

Świętosławski, Wojciech

Doroczne Zebranie Uroczyste : 23 listopada 1947 r. : Pomiarvery bardzo małych ilości ciepła

Rocznik Towarzystwa Naukowego Warszawskiego 40, 119-139

1947

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych oraz w kolekcji mazowieckich czasopism regionalnych mazowsze.hist.pl.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

Wojciech Świątosławski

POMIARY BARDZO MAŁYCH ILOŚCI CIEPŁA

Dział fizyki, zawierający opis metod mierzenia ciepła wydzielanego lub pobieranego podczas różnych przemian materii, nosi nazwę kalorymetrii. Do r. 1905 uważano, że z powodu trudności zabezpieczenia badanego obiektu, zwanego kalorymetrem, przed utratą ciepła wskutek promieniowania, przemiany trwające dłużej, aniżeli piętnaście minut, nie nadają się do dokładnego oznaczania ilości wydzielanego ciepła. Ponieważ jednak istniały liczne procesy cieplne, których czas trwania był dłuższy, aniżeli piętnaście minut, musiano często rezygnować z pożądanej dokładności pomiarów tego rodzaju.

Rozwój wiedzy uniemożliwiał utrzymywanie takiego nieomyślnego stanu rzeczy, zwłaszcza że istniały obiekty, których własności cieplne wymagały dokładnego pomiaru, trwały zaś często nieograniczenie długo. Jednym z odkryć, które wymagało zdecydowanie szukania nowych dróg w kalorymetrii, było wielkopomne odkrycie pierwiastków promieniotwórczych z radem i polonem na czele. Chodziło tu jednocześnie o przemiany, które nie tylko trwają bardzo długo, ale nawet nieskończenie długo, również o czynnik niemałej wagi, mianowicie o znikomo małe ilości ciepła wytwarzane przez również bardzo małe ilości preparatów promieniotwórczych. Już w siedem lat po odkryciu radu przez małżonków Curie — Pierre Curie i Laborde¹ opracowują metodę mierzenia ciepła wytwarzanego przez rad. Wkrótce inni autorowie stosują różne znane i nowo-pomyślane metody mierzenia efektów cieplnych. W szczególności tych pomiarów wchodzić nie będziemy, odsyłając czytelników do literatury¹. Wspomnimy jednak o szczególe dość istotnym. We wszystkich pracach z tego okresu nie posługiwano się jeszcze żadnymi nowymi metodami istotnie zabezpieczającymi układ kalorymetryczny przed utratą ciepła przez promieniowanie. Aby ominąć jednak możliwości popełnienia błędu, stosowano niemal powszech-

¹ Cyfry odnoszą się do „Wykazu literatury“, zamieszczonego po referacie (str. 137—139).

nie metodą porównawczą, polegającą na tym, że używano dwóch kalorymetrów bliźniaczych, z których jeden zawierał preparat promieniotwórczy, drugi zaś ogrzewacz elektryczny. Dobierano przy tym taki prąd elektryczny, aby kompensował ciepło wytwarzane przez substancję promieniotwórczą. Zakładano przy tym, że przez utrzymanie jednakowych warunków i jednakowych wymiarów kalorymetrów bliźniaczych, można było zachować tożsamość strat cieplnych w obu układach. Tą drogą eliminowano błędy, stosując tzw. metodę porównawczą pomiarów.

Dopiero w r. 1905 znany fizyko-chemik amerykański Th. W. Richards³ wprowadził bardzo istotne ulepszenie do metodyki pomiarów kalorymetrycznych. Polegało ono na tym, że kalorymetr, w którym zachodziła przemiana cieplna, otoczony został płaszczem ogrzewanym przez cały czas pomiaru z taką samą prędkością i według tej samej krzywej przyrostu temperatury, co i proces zachodzący w kalorymetrze. Wskutek tego kalorymetr nie mógł ani tracić, ani też zyskiwać ciepła, gdyż ciała posiadające jednakową temperaturę nie wymieniają ze sobą ciepła. Ponieważ wszystkie przemiany, w których nie zachodzi wymiana cieplna z otoczeniem, nazywamy adiabatycznymi, kalorymetr Richardsa został nazwany również adiabatycznym. Aczkolwiek po ogłoszeniu pracy Richardsa wprowadzono szereg dość istotnych ulepszeń do prototypu jego kalorymetru adiabatycznego⁴, to jednak do 1925 roku nie stosowano go do badań ciepła wydzielanego przez pierwiastki promieniotwórcze. W tym to roku pojawiła się pierwsza praca ogłoszona przez prof. dr A. Dorabialską i przeze mnie⁵. Opisany wówczas przyrząd nadawał się szczególnie do badania pierwiastków promieniotwórczych i został wkrótce zastosowany przez dr Dorabialską w Instytucie Curie w Paryżu, a po jej powrocie do kraju również w Zakładzie Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej, a następnie Lwowskiej⁶.

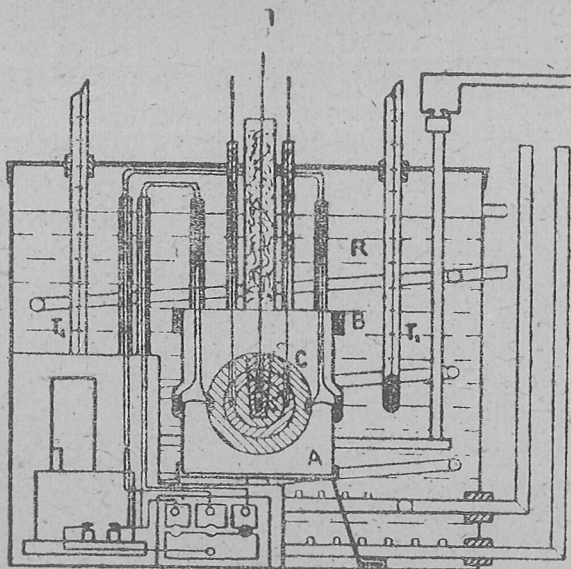
Od r. 1925 do r. 1935 prototyp mikrokalorymetru adiabatycznego ulegał nieustannym modyfikacjom i ulepszeniom. Pobudką do tego było rozszerzenie zastosowań tego przyrządu, zwłaszcza zaś zainteresowanie się nim p. Skłodowskiej-Curie. Doprowadziło ono do porozumienia, na którego podstawie miały być zbudowane w Warszawie dwa mikrokalorymetry adiabatyczne,

jeden do dokładnego oznaczenia ciepła wydzielanego przez wszystkie promienie wydzielane przez rad wzorcowy przechowywany w Instytucie Curie w Paryżu, drugi miał być użyty do zmierzenia niezmiernie małych ilości ciepła wydzielanego wyłącznie przez promienie gamma. Uzgodniono, że wstępne prace wykonane zostaną przez dr I. Złotowskiego w Instytucie Skłodowskiej-Curie w Warszawie, a po stwierdzeniu, że przyrządy pracują należycie, podstawowe pomiary wykonane będą przez dra Złotowskiego w Paryżu. Pomiary Złotowskiego należą do najdokładniejszych w dziedzinie badań cieplnych przeprowadzanych dotychczas w radiologii⁷. Stwierdził on, że jeden gram radu łącznie ze wszystkimi produktami, które z niego powstają do RaC włącznie, wydziela 139.6 kalorii na godzinę. Z tej ilości 9.1 przypada na promieniowanie gamma, a 130.5 kalorii na gram i godzinę przypada na ciepło absorpcji promieni alfa i beta. Niezależnie od tego Złotowski zbadał krzywą wzrostu ciepła, wydzielanego przez pochłaniane promienie gamma w miarę wzrostu grubości ekranu ołowianego. W parę lat później Złotowski zmodyfikował nieco kształt mikrokalorymetru i dostosował go do pomiarów niezmiernie małych efektów cieplnych wytwarzanych przez cząstki beta RaE⁷.

Zaznaczyć należy, że Złotowski przeprowadzał swoje podstawowe badania w okresie, kiedy p. Skłodowska-Curie zapadała z miesiąca na miesiąc coraz bardziej na zdrowiu. Mimo zły stan zdrowia dawała mu często swoje preparaty do zbadania w mikrokalorymetrze. Wkrótce jednak choroba przybrała groźny obrót i doprowadziła do zgonu. Prace z tego okresu życia p. Curie, jak też pomiary Złotowskiego wykonane dla niej, nie zostały ogłoszone drukiem.

Na rys. 1 przedstawiony jest schematycznie mikrokalorymetr adiabatyczny skonstruowany dla badań wykonanych przez dra I. Złotowskiego w Instytucie Radowym Curie w Paryżu. Aby zrozumieć jego działanie, należy przedstawić sobie, że środkowa część przyrządu umieszczona jest w wielkim zbiorniku napełnionym wodą, zaopatrzonym w mieszadło i termometr do mierzenia z dokładnością do tysięcznej części stopnia temperatury wody w tym zbiorniku. Badany obiekt, np. wzorcowy preparat radowy, umieszczony jest w zatopionej ampulce

w środku kuli ołowianej C, otoczonej kilku półkulami ołowianymi, których grubość i liczba może być dowolnie zmieniana. Na zewnętrznej powierzchni kuli ołowianej największej umieszczone są końce termopar. Na rys. 1-ym mamy dwie termopary. Spojenia uzupełniające każdą z tych termopar wtopione są do odpowiednich wgłębień wmontowanych w ścianki we-

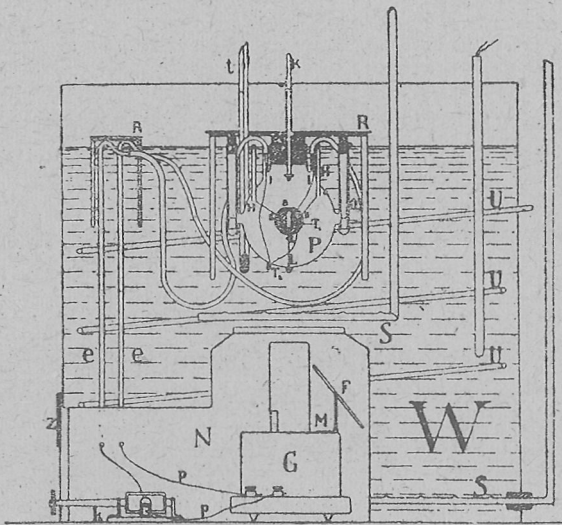


Rys. 1.

Kalorymetr adiabatyczny do badania ciepła wydzielanego przez rad.

wewnętrzne naczynia A. Zewnętrzna kula ołowiana zawieszona jest od spodu na stalowych drutach. Przed umieszczeniem preparatu radowego w kuli wewnętrznej oznaczamy za pomocą galwanometru różnicę temperatur powierzchni kuli zewnętrznej i termostatu, względnie jego naczynia wewnętrznego A. Przypuśćmy, że różnica ta wynosiła $+ 0.1^{\circ} \text{C}$, przy tym kula posiadała temperaturę wyższą. Korzystamy wówczas z ogrzewacza elektrycznego, znajdującego się w termostacie i ogrzewamy w nim wodę tak, aby galwanometr wskazał brak prądu. Znaczyłoby to, że termostat posiada taką samą temperaturę, co i zewnętrzna powierzchnia ołowianej kuli. W chwili osiągnięcia tego stanu wprowadzamy preparat radowy za pomocą nitki przewleczonej

przez grubościenną rurkę I. Od tej chwili mamy uważać, aby przez cały czas doświadczenia wskazówka galwanometru nie zmieniała swego położenia zerowego. Znaczyć to będzie, że temperatura termostatu otaczającego kalorymetr z preparatem radowym zmieniać się będzie z taką samą prędkością, co i kule ołowiane ogrzewane promieniami wydzielanymi przez rad i pierwiastki (które z niego powstały i które dalej ulegają rozkładowi promieniotwórczemu do czasu, aż się utworzy niepromieniotwórczy ołów, jako ostatni w szeregu przemian radu). Mierząc temperaturę termostatu oznaczyć możemy prędkość, z jaką się zmienia jego temperatura, a z rozważań, o których była mowa powyżej, wynika, że z tą samą prędkością zmienia się również temperatura powierzchni zewnętrznej kuli ołowianej. Znając masę kuli, jej ciepło właściwe oraz przyrost temperatury w jednostce czasu, można bez trudu obliczyć ciepło wydzielane przez preparat radowy.



Rys. 2.

Mikrokalorymetr adiabatyczny do mierzenia ciepła parowania i adsorpcji par.

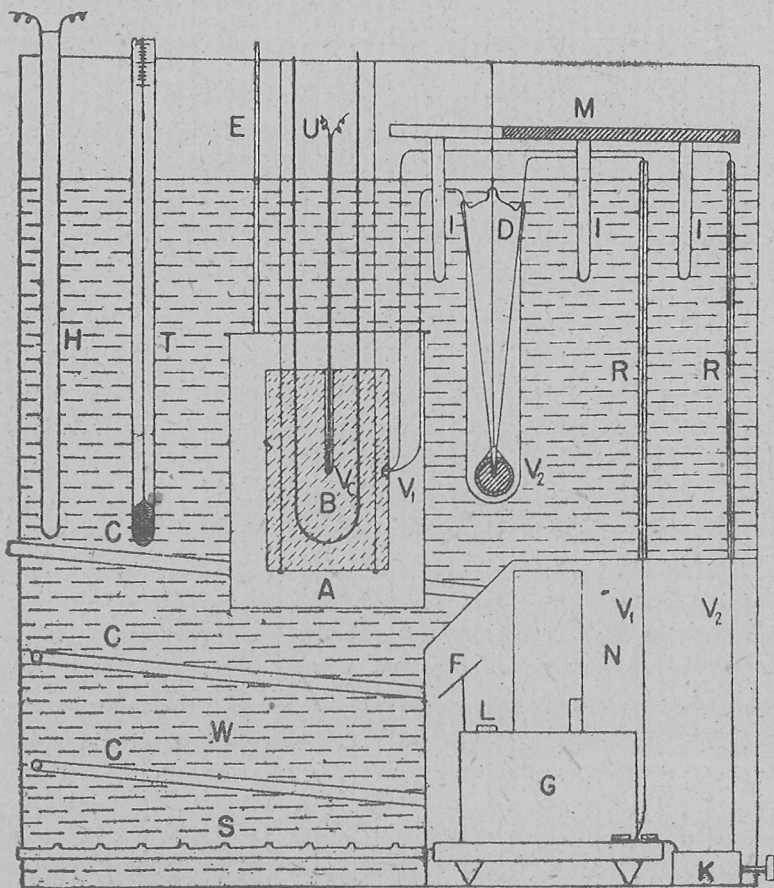
Na rys. 2-gim podany jest przekrój mikrokalorymetru adiabatycznego, służącego do badania ciepła parowania lub adsorpcji par ciecży. Należy zaznaczyć, że istotnym szczegółem, zwięk-

szającym sprawność działania kalorymetrów adiabatycznych, było umieszczenie galwanometru G wraz z wyłącznikiem k i przewodami e i e wewnątrz płaszcza adiabatycznego W.

Już po wprowadzeniu tego ulepszenia w r. 1931 E. Bartoszewiczówna⁸ stosuje tę metodę do oznaczania ciepła parowania cieczy w temperaturze pokojowej oraz mierzy ciepło adsorpcji par przez węgiel aktywny. Wykazuje, że wystarcza użyć siedmiu miligramów wody, aby wykonać pomiar z dokładnością 0.3% do 0.5%. W. Sołdkowska⁹ opracowuje metodę oznaczania ciepła właściwego ciał stałych i ciekłych, mierzy ciepło właściwe szeregu minerałów promieniotwórczych, wreszcie dostosowuje tę metodę do oznaczania ciepła kiełkowania roślin. S. Rosiński¹⁰ posługuje się kalorymetrem adiabatycznym, aby zbadać przebieg cieplny krzepnięcia cementów. Prof. A. Dorabalska rozszerza zakres swych badań mikrokalorymetrycznych, badając ciepło wydzielane przez minerały promieniotwórcze⁶ oraz przez substancje niepromieniotwórcze.

Ponieważ napotykaliliśmy coraz częściej na efekty cieplne leżące na granicy ich wykrywalności za pomocą mikrokalorymetru adiabatycznego, podjęliśmy pracę nad wynalezieniem innych, bardziej dokładnych metod pomiarów mikrokalorymetrycznych. Pierwszą pracę w tym kierunku ogłosiliśmy wspólnie z J. Salcewiczem¹¹. W parę lat później (1937) podjęliśmy dalsze badania z L. Kefflerem¹², ówczesnym wykładowcą na Uniwersytecie Liverpoolskim w Anglii. Metody wówczas stosowane zaproponowałem nazwać, jedną — statyczną, drugą zaś — kinetyczną. Obie polegają na badaniu przebiegu krzywych oziębiania lub ogrzewania badanych obiektów zawieszonych w przestrzeni, utrzymywanej w stałej temperaturze. Obiektami tymi mogły być masywne bloki badanego materiału lub sproszkowane substancje umieszczone w blaszanych naczyniach. W jednym z takich doświadczeń blokiem takim był masyw ołowiany ważący 18 kilogramów. W innym przypadku użyliśmy naczynia, zawierającego ponad pięć kilogramów sproszkowanej blendy uranowej. Należy wspomnieć, że blendę tę dostarczyło nam Ministerstwo Pracy Republiki Czechosłowackiej wprost z wytwórni w Jachimowie, przerabiającej tę blendę na sole uranowe i wydzielającej z niej rad.

Pokrótce scharakteryzujemy te metody. Wyobraźmy sobie, że w wielkim termostacie, utrzymywanym w stałej temperaturze z dokładnością do 0.001°C , zawieszony został jeden ze wspomnianych wyżej obiektów. Przypuśćmy, że w przestrzeni pomiędzy termostatem a obiektem zostało wytworzone wysokie rozrzedzenie. Tą drogą zredukowaliśmy do minimum wymianę ciepła pomiędzy obiektem a termostatem. Po całkowitym zestawieniu przyrządu ogrzewamy badany obiekt za pomocą prą-



Rys. 3.

Urządzenie do mierzenia za pomocą metody statycznej lub kinetycznej bardzo małych ilości ciepła wydzielanego przez obiekt B.

du elektrycznego lub oziębiamy za pomocą strumienia chłodnego powietrza. W tym celu blok czy też naczynie zawierające obiekt badany zaopatrujemy w ogrzewacz elektryczny oraz w cienką rurkę, umożliwiającą przepuszczanie chłodnego powietrza. Dwukontaktowa termopara lub wielokontaktowy termostos wmontowujemy tak, aby mierzyć co pewien czas różnice temperatur istniejące pomiędzy powierzchnią obiektu i wewnętrzną powierzchnią termostatu. Doświadczenie wykazuje, że jeżeli blok zawiera co najmniej kilkaset gramów materiału badanego, wówczas wystarcza jedna termopara. W warunkach, gdy efekty cieplne są wyjątkowo małe, należy posługiwać się większymi ilościami substancji badanej i w tym przypadku należy używać termostatu wielokontaktowego.

Rys. 3 przedstawia schematycznie zestawienie przyrządów. Substancją badana **B** znajduje się w termostacie **W**. Galwanometr **G** umieszczony jest w tym samym termostacie. Przewody elektryczne przechodzą przez termostat, a w górnej części są zabezpieczone przed wymianą cieplną za pomocą masywnej płyty **M** zaopatrzonej w masywne odnogi **I**, służące do doprowadzania ciepła z termostatu. Szczegóły dotyczące funkcjonowania termoregulatora i dodatkowego urządzenia **V₂**, służącego do mierzenia tak zwanej średniej temperatury termostatu, znajdzie czytelnik w literaturze².

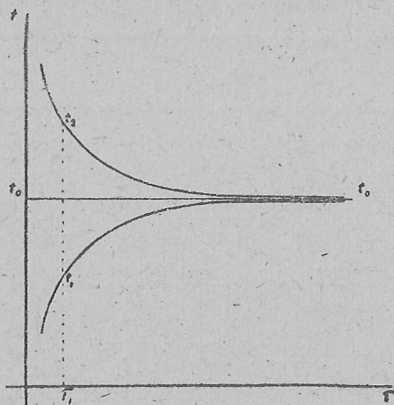
Założmy, że rozpoczęliśmy badanie od obiektu termicznie biernego. Skoro obiekt taki ani nie wydziela, ani też nie pochłania ciepła, stwierdzimy, że krzywe oziębiania i ogrzewania będą leżały symetrycznie do siebie po obu stronach linii poziomej t_0 przeprowadzonej przez punkt odpowiadający temperaturze termostatu (rys. 4).

Po pewnym czasie, który może być z łatwością obliczony lub wyznaczony graficznie z przebiegu obu krzywych, temperatura bloku zrówna się z utrzymywaną w termostacie. Od tego czasu w układzie zapanuje równowaga termiczna, gdyż blok posiadać będzie tę samą temperaturę, co i termostat.

Inny jest przebieg doświadczenia, gdy substancja badana wydziela w sposób ciągły ciepło. Założmy, że badać będziemy ciepło wydzielane przez blendę uranową, np. tę, którą mieliśmy z Jachimowa. W tym przypadku obie krzywe, oziębiania i ogrze-

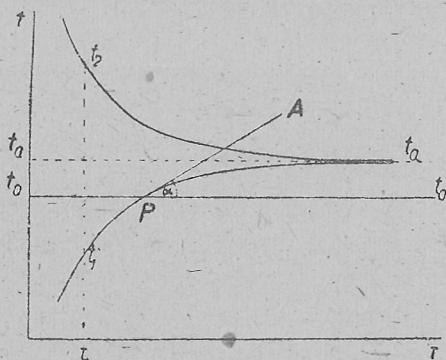
wania, zleją się ze sobą również po jakimś czasie, ale nastąpi to wzdłuż linii poziomej położonej nieco wyżej, aniżeli linia t_0 .

Rys. 5 podaje graficznie przebieg zjawiska. Z chwilą złączenia się ze sobą obu wspomnianych krzywych ustali się również termiczna równowaga, innej jednak natury, aniżeli w przypadku bloku termicznie biernego. Obecnie ilość wytwarzanego ciepła



Rys. 4.

Krzywe oziębiania i ogrzewania bloku termicznie biernego.



Rys. 5.

Krzywe oziębiania i ogrzewania bloku termicznie czynnego.

będzie równa ilości ciepła wypromienicowanego dzięki temu, że obiekt badany będzie posiadał nieco wyższą temperaturę, aniżeli termostat. Notując zatem dalej wskazania galwanometru stwierdzimy stałość różnicy temperatur pomiędzy obiektem i termostatem. Znając tak zwaną wartość cieplną obiektu (bloku) oraz tak zwaną jego stałą oziębiania, z łatwością obliczymy ilość ciepła wytwarzanego przez obiekt. (Sposób przeprowadzania tych obliczeń podany jest w odnośnej literaturze²⁾).

Metodę powyżej opisaną nazwaliśmy metodą statyczną. Posługując się jednak tym samym przyrządem i prowadząc w zasadzie te same doświadczenia, możemy posługiwać się dwiema innymi metodami, umożliwiającymi pomiar ilości wydzielanego ciepła. Obie nazwaliśmy metodami kinetycznymi, gdyż opierają się na badaniu układu w czasie, gdy równowaga termiczna nie została jeszcze osiągnięta. Jedna z metod kinetycznych opiera

się na poznaniu przebiegu krzywych ogrzewania i oziębiania, druga — na oznaczeniu tangensa kąta utworzonego pomiędzy linią t_0t_0 oraz styczną przeprowadzoną w punkcie przecięcia krzywej ogrzewania z linią poziomą t_0t_0 . W tym drugim przypadku oznaczamy właściwie prędkość ogrzewania się obiektu w chwili, gdy temperatura jego powierzchni zewnętrznej jest równa temperaturze termostatu, a więc w warunkach adiabatycznych. Wszystkie trzy metody, a więc jedna statyczna i dwie kinetyczne, mogą być stosowane z powodzeniem, zwłaszcza jeżeli chodzi o substancje, które wydzielają bardzo małe, ale stałe lub prawie stałe efekty cieplne. Zdarza się jednak, że metoda oznaczania tangensa kąta, o którym wspominaliśmy, jest dogodniejsza od innych. Bywa to wówczas, gdy obiekt wydziela niejednakowe ilości ciepła w czasie i w pewnych okresach efekty te zmieniają się dość prędko. Takim było zjawisko odhartowywania stopów aluminiowych, które badali R. Smoluchowski i H. Całus¹³. Doświadczenie wykazało, że przemiana trwa zazwyczaj około 250 godzin. W początkowym, jednak stadium efekty cieplne zmieniają się stosunkowo dość znacznie w zależności od czasu i dlatego ani statyczna metoda, ani badanie kształtu krzywych ogrzewania i oziębiania nie nadają się do tego typu pomiarów. Dobre wyniki natomiast daje metoda oznaczania prędkości ogrzewania się bloku w momencie, gdy temperatura obiektu zrównana jest z temperaturą termostatu. Pomiar więc kąta pochYLENIA stycznej w danym punkcie krzywej daje dokładne oznaczenia pożądaných wielkości.

Badania Czochralskiego, Smoluchowskiego i Całusa¹³ wykazały, że opisane metody mikrokalorymetryczne mogą dać ciekawe wyniki w dziedzinie metaloznawstwa. Zwłaszcza, gdy chodzi o zjawiska występujące po tzw. termicznej obróbce metalicznych stopów. Dodać też należy, że eksperymentator nie jest tutaj ograniczony ilością badanego materiału, a więc i dokładność pomiarów może być znacznie powiększona, gdy użyć obiektów ważących kilkanaście kilogramów.

Niżej przytoczone są wyniki pomiarów ciepła wytwarzanego przez blendę uranową, oznaczone kilkoma metodami przez J. Salcewicza:

Metoda	przyrost temperatury w °C na godzinę
Adiabatyczna	0.00207 ± 10 ⁰ / _o
Statyczna	0.00210 ± 2.5 ⁰ / _o
Kinetyczna (ozn. tangensa (kąta))	0.00207 ± 3.0 ⁰ / _o
Kinetyczna (analiza krzywych)	0.00207 ± 4.0 ⁰ / _o

Szczegółowe badania nad stosowaniem opisanych metod przeprowadził M. Łaźniewski¹⁴. Między innymi oznaczył on ciepło wytwarzane przez blendę uranową i otrzymał wartości mniejsze od wyżej wspomnianych. Zagadnienie zatem powinno być poddane dalszym badaniom ze szczegółowym uwzględnieniem warunków ogólnych, a nawet miejsca, w którym pomiary są wykonywane. Łaźniewski zbadał także zachowanie się dwóch substancji niepromieniotwórczych: siarczku antymonu oraz antymonu metalicznego zmieszanego z glinem. Obie substancje wykazały termiczną aktywność, ujawniając przyrosty ciepłe rzędu 0.0015° C na godz. dla substancji pierwszej, a 0.0073° C dla drugiej. Zagadnienie więc poruszone w pracach prof. Dorabialskiej pozostaje otwarte do dalszego zbadania. To zaś, co dawniej wydawało się mało prawdopodobne, może w związku z nowymi zdobyczami nauki znaleźć teoretyczne uzasadnienie. Dzieli nas jeszcze długa droga do wyjaśnienia tego zagadnienia.

Badanie przeprowadzone wspólnie z L. Kefflerem w r. 1937¹² posiada znaczenie dla mikrokalorymetrycznych badań w radiologii. W doświadczeniach naszych chodziło o wyjaśnienie, czy bloki ołowiane ważące kilkanaście kilogramów i zawieszane na drutach przytwierdzonych do górnej części bloku ulegają deformacji mechanicznej, wskutek której wydzielać mogą drobne ilości ciepła. Gdyby tak było, należałoby w badaniach ciepła wydzielanego przez pierwiastki promieniotwórcze unikać takiego sposobu umocowywania naczyń kalorymetrycznych zrobionych z ołowiu, gdyż obok efektów cieplnych spowodowanych zjawiskami promieniotwórczości mielibyśmy efekty związane z procesami zachodzącymi w ołowiu, użytym do pochłaniania cząsteczek alfa i beta oraz promieni gamma. Zazwyczaj posługujemy się w tym celu ołowiem ze względu na wysoki współczynnik pochłaniania promieni gamma.

Badania nasze dały wynik dodatni, to znaczy, że masyw ołowiu zawieszony w sposób wyżej wspomniany wytwarzał w ciągu tygodni ciepło rzędu dziesięciotysięcznych części stopnia na gram i godzinę. Efekt ten jest dostatecznie duży, aby uczynić pomiary radiologiczne błędnymi. Doświadczenia jednak wykazały, że dość jest umieścić masyw ołowiu na płytce stalowej, a płytkę tę zawiesić na drutach, aby ciepło przestało się wydzielać.

Przed ogłoszeniem wspomnianej pracy istniało przypuszczenie, że niektóre rodzaje ołowiu zawierają pewne ilości pierwiastków promieniotwórczych i powodować mogą błędy w oznaczeniach kalorymetrycznych ciepła, które ich promieniowanie wytwarza. Faktem jest jednak, że ilości substancji promieniotwórczych w ołowiu są zazwyczaj tak małe, że promieniotwórczość ta nie może zniekształcić wyników pomiarów. Zauważone zaś efekty związane z mechanicznymi odkształceniami ołowiu nieodpowiednio zawieszono w kalorymetrze — mogą stać się przyczyną poważnych błędów. Względ ten był brany pod uwagę w pracach Złotowskiego wykonanych w Paryżu⁷.

Dokładność tylko co opisanych metod mierzenia bardzo małych efektów cieplnych może być znacznie powiększona, jeżeli się użyje wielkich instalacji termostatowych oraz obiektów wających nie dziesiątki kilogramów, lecz kilka ton. Posługując się takimi wielkimi urządzeniami można by spróbować mierzenia efektów cieplnych powodowanych przez promieniowanie kosmiczne. Mówiąc o tak wielkich urządzeniach należałoby oczywiście posługiwać się zmienioną terminologią i używać wyrazu mikrotermiczny, a nie mikrokalorymetryczny dla charakterystyki procesu, który się bada.

Chcąc rozszerzyć zakres badań mikrotermicznych przeprowadziliśmy wspólnie z prof. T. Urbańskim, H. Całusem i S. Rościńskim¹⁵ badania nad zjawiskami, zachodzącymi w starych i świeżo otrzymanych prochach artyleryjskich. Doświadczenia te są ciekawe, gdyż wykazały, że stare prochy zachowują się pod względem cieplnym biernie. Dopiero po uprzednim ogrzaniu do 75° C i utrzymaniu w tej temperaturze przez kilka godzin prochy te wykazują nietrwałość. Wydzielane wówczas efekty cieplne wzrastały z czasem z taką prędkością, że musieliśmy

doświadczenia przerwać, aby uniknąć niebezpieczeństwa wybuchu.

Świeże prochy artyleryjskie posiadały odrębne własności. Wskutek bowiem wyparowywania pewnej ilości lotnych rozpuszczalników temperatura ich ulegała obniżeniu. Nie bacząc na te ciekawe osobliwości, byliśmy jednomyślni co do tego, że metoda mikrokalorymetryczna nie nadaje się do kontroli trwałości prochu, gdyż technologia materiałów wybuchowych zna tańsze i prostsze metody badania. Cel główny badań został jednak osiągnięty. Przekonaliśmy się bowiem, że tak nietrwały materiał jak proch nie ujawnia żadnych przemian, które by były związane z wydzielaniem ciepła rzędu stutysięcznej części kalorii na gram i godzinę.

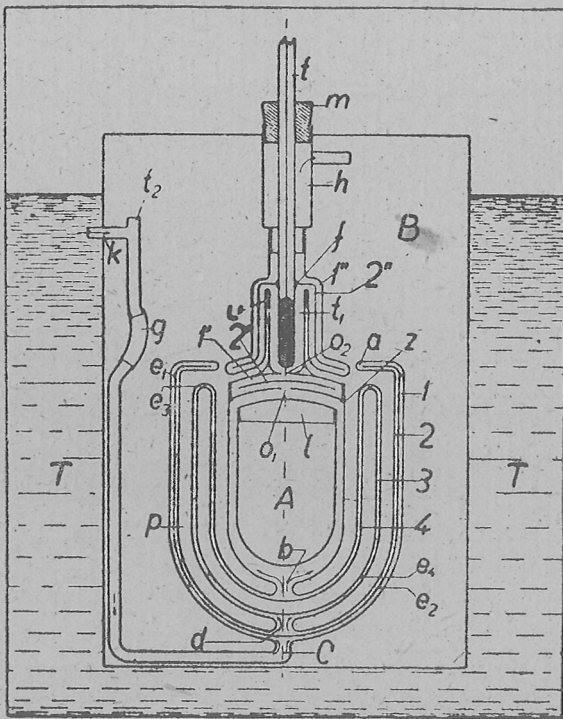
Wspomnimy tu tylko pobieżnie o pracy wykonanej w r. 1934 wspólnie z J. Salcewiczem, A. Zmaczyńskim, I. Złotowskim i J. Usakiewiczem¹⁶. Miała ona na celu zastosowanie zmodyfikowanego kalorymetru lodowego Bunzена. Trudny ten w obsłudze i delikatny w działaniu przyrząd umożliwił nam wykrywanie efektów cieplnych rzędu 0.7 kalorii na godzinę z dokładnością do 0.003 kalorii. Dokładny opis działania tego przyrządu oraz analiza procesów wtórnych w nim zachodzących opisane zostały dość szczegółowo w monografii „Microcalorimetry“ wydanej w Ameryce w r. 1946.

Wspominamy tu o tym przyrządzie i tych badaniach, gdyż pośrednio przyczyniły się one do skonstruowania szeregu przyrządów i do opracowania tak zwanej statycznej metody oznaczania temperatur współistnienia ze sobą jednej lub kilku faz ciekłych z jedną lub kilkoma fazami stałymi¹⁶. W konsekwencji opracowana została nowa technika pomiarów fizykochemicznych nazwana „Kriometrią“¹⁷.

Wspomnieliśmy poprzednio, że S. Rosiński posługiwał się kalorymetrem adiabatycznym do mierzenia ciepła krzepnięcia cementu. Poznaliśmy nie tylko strony dodatnie, ale też i ujemne stosowania tej metody. Rozpoczęliśmy więc próby zbudowania przyrządu, który by się nadawał lepiej do badania tej przemiany cieplnej. W wyniku prac trwających lat kilka, zwłaszcza zaś dzięki wysiłkom kilku pracowników z J. Pomorskim na czele, doszliśmy do skonstruowania przyrządu zwanego przepływo-

wym kalorymetrem labiryntowym. Typ ten nadawał się dobrze nie tylko do badania ciepła krzepnięcia cementu, ale zwłaszcza do oznaczania ciepła wydzielanego przez żywe stworzenia żyjące zarówno na ziemi, jak też i w wodzie¹⁸.

Zasada działania tego przyrządu jest podobna do tej, jaką się posługiwał Junkers²⁰, budując swój kalorymetr do badania ciepła spalania gazów, par i cieczy. W naszych przyrządach jednak uzyskiwaliśmy o wiele większy stopień pochłaniania ciepła oraz znacznie większe możliwości ich stosowania do badania bardzo różnorodnych obiektów.



Rys. 6.
Kalorymetr przepływowy labiryntowy.

Rys. 6 przedstawia przekrój kalorymetru labiryntowego przepływowego. Zasada jego jest prosta. Naczynie A zawierające badany obiekt, np. krzepnący cement lub żywe stworzenie, otoczone jest dwoma labiryntami, dolnym i górnym, z których

każdy posiada szereg przejść labiryntowych. Przez te przejścia płynie strumień wody lub innej cieczy, kolejno przechodząc od części zewnętrznej do wewnętrznych, aby w końcu dotrzeć do przestrzeni, w której się styka bezpośrednio z naczyniem A. W razie potrzeby zamiast cieczy użyte być może powietrze. Budowa przyrządu ulega wówczas pewnym zmianom, które nie są jednak istotne, jeżeli chodzi o samą zasadę działania przyrządu. Użycie powietrza, jako czynnika unoszącego ciepło z komory środkowej, jest szczególnie wskazane, gdy się bada obiekty duże, zwłaszcza istoty ludzkie lub duże zwierzęta.

Wróćmy jednak do małego kalorymetru (rys. 6), przez który płynie strumień wody. Wchodzi ona z termostatu do kalorymetru przez dolny otwór C i posiada stałą temperaturę utrzymywaną z dokładnością do 0.001° C. Opuszcza kalorymetr po przejściu początkowo przez dolny, a następnie przez górny labirynt. Mierząc temperaturę wody wchodzącej i opuszczającej kalorymetr i oznaczając jednocześnie ilość wody przepływającej w jednostce czasu, obliczyć możemy bez trudu ilość wytworzonego ciepła w ciągu danego odcinka czasu².

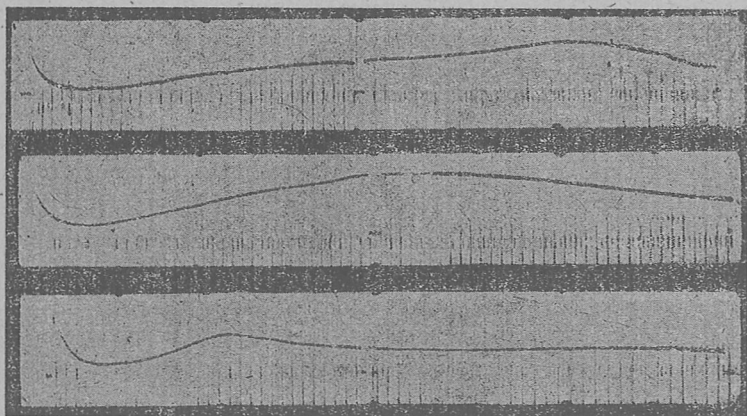
Do przemian długotrwałych, do których należy proces krzepnięcia cementu, zastosowaliśmy automatyczną rejestrację czasu, każdorazowej różnicy temperatury wody wchodzącej i opuszczającej labirynty oraz ilości wody przepływającej w jednostce czasu.

Budowę tego przyrządu poprzedziły szczegółowe badania, częściowo przeprowadzone przez Malawskiego, który w pierwszych swych pomiarach używał kalorymetru szklanego. Wstępne te badania miały na celu ustalenie liczby przejść labiryntowych oraz szczegóły konstrukcji całego przyrządu z tym, aby straty ciepłne doprowadzić do minimum. Poza tym chodziło o ustalenie metody dokładnego oznaczania poprawek niezbędnych do wyeliminowania błędu uzależnionego od strat ciepłnych, które, mimo wszystkie ostrożności i najlepsze zabezpieczenie, nie mogą być sprowadzone do zera. We wszystkich przypadkach posługiwano się tu metodą pomiarów porównawczych, która okazała się wielce pożyteczna nie tylko w kalorymetrii, ale również i w innych działach techniki pomiarowej²⁴.

Inż. J. Pomorski¹⁹ przeprowadził liczny szereg obserwacji nad ciepłem krzepnięcia różnych rodzajów cementu wytwarza-

nego w Polsce przed drugą wojną światową. Posługiwał się on przyrządem zaopatrzonem w urządzenie do automatycznego pomiaru czasu, przepływu wody i różnic temperatur wody opuszczającej i wchodzącej do labiryntu. Doświadczenia z cementem trwały często po trzydzieści sześć godzin, chociaż najciekawsza część uzyskiwanej krzywej otrzymywana była w czasie pierwszych dwudziestu czterech godzin. Krzywą taką można nazwać termochemiczną charakterystyką cementu, gdyż oddaje ona wszystkie termiczne zmiany, związane z reakcją cementu z wodą.

Cementownie krajowe nadsyłały wówczas do badania nie tylko cementy produkowane w dużej skali, ale również takie, które były otrzymywane w niewielkich ilościach, celem wyjaśnienia, jakie z nich nadają się najlepiej do budowy wielkich masywów cementowych. W tym bowiem czasie budowała się zapora wodna w Rożnowie i dane te były bardzo potrzebne.



Rys. 7.

Fotografie krzywych charakteryzujących termiczne własności cementów.

Na załączonej fotografii (rys. 7) podane są trzy zdjęcia otrzymane przez Pomorskiego dla cementów najbardziej różniących się od siebie pod względem swych termicznych własności. Z przebiegu krzywych widać, że procesowi krzepnięcia towarzyszyły maksima wydzielania ciepła, jednakże czas, w którym owe maksima się pojawiały, zmieniał się w zależności od natury ce-

mentu. Poza tym szybkość, z jaką narastała ilość wydzielanego ciepła, a następnie z jaką ponownie spadała, zależała w znacznym stopniu od rodzaju cementu.

Doświadczenia nasze wykazały, że kalorymetr labiryntowy nadaje się do bardzo znacznych zmian konstrukcyjnych tak, że łatwo się dostosowuje do obiektu badanego i do ilości wydzielanego przezeń ciepła. Zastosowania więc tego kalorymetru mogą być bardzo różnorodne. Dotychczas zbadane zostało jego funkcjonowanie, gdy zamiast obiektów martwych w komorze zaopatrzonej w przepływ powietrza umieszczone były białe myszy, szczury i świnki morskie. Wydaje się, że nic nie stoi na przeszkodzie, aby używać go do pomiaru ciepła wydzielanego przez ryby i inne stworzenia zamieszkujące w wodzie słodkiej lub słonej.

Wspomnieliśmy też o tym, że w przypadku stosowania go do badania ciepła wydzielanego przez ludzi i duże zwierzęta, istnieje możliwość zastąpienia wody w labiryncie przez powietrze. Wojna światowa przerwała badania zmierzające w tym kierunku; nie zdołaliśmy wobec tego przeprowadzić dostatecznie ścisłych badań nad działaniem przyrządów labiryntowych z użyciem strumienia powietrza.

Opis metod opracowanych w Polsce wykazuje, że osiągnięcie pozytywnych wyników było możliwe jedynie dzięki pracy zespołowej liczego grona entuzjastów, którzy poświęcili swój czas i zdolności, aby wytrwale iść wspólnie do jednego celu: do opracowania metody badań mikrokalorymetrycznych i mikrotermicznych.

W zakresie badań kalorymetrycznych procesów długotrwałych oryginalną metodę, różniącą się dość znacznie od naszych, opracował we Francji A. Tian²¹. Przyrządów Tiana używali z powodzeniem E. Calvet i jego współpracownicy, ogłaszając nawet w czasie wojny szereg prac²³. Z pomysłów wprowadzonych przez Tiana na szczególną uwagę zasługuje jego termostat wielodziałowy²². Zapewnia on taką stałość temperatury w naczyniu środkowym, o jakiej dawniej nie można było myśleć. Tak więc np. A. F. H. Ward²³ zastosował wielodziałowy termostat Tiana do badania procesu trwającego zresztą bardzo krótko i mógł utrzymać stałość temperatury termostatu z dokładnością $\pm 0.000002^{\circ}\text{C}$.

Byłoby błędem sądzić, że inni badacze ograniczali się jedynie do badania bardzo małych efektów wydzielanych przez procesy ciągłe lub długotrwałe. W istocie tak nie jest. Zajęliśmy się bardziej szczegółowym opisem tego działu badań mikrokalorymetrycznych, gdyż w porównaniu z kalorymetrią dawną poczyniono na tej drodze znaczne postępy, opanowując trudności związane z techniką zabezpieczania układu przed stratami cieplnymi. Równorzędnie jednak z rozwojem metodyki badania procesów długotrwałych opracowywana była metodyka badań mikrotermicznych procesów krótkotrwałych. Pracowali na tym polu E. W. Lange i jego współpracownicy²⁵, A. L. Robinson i jego współtowarzysze²⁵, F. T. Gucker z dwoma swymi współpracownikami²⁶, fizjolog i fizyk zarazem A. V. Hill²⁷, wreszcie A. F. H. Ward²⁸, o którym wspomnieliśmy wyżej w związku z zastosowaniem przez niego termostatu wielodziałowego Tiana. Badania te związane są z zastosowaniem oryginalnej aparatury i pomysłowych metod prowadzenia samych pomiarów.

Tak więc prace Langego, Robinsona i Guckera i ich współpracowników miały na celu doświadczalne potwierdzenie teorii dysocjacji elektrolitycznej, podanej przez Debye'a i Hückela, według której dalsze rozcieńczanie rozcieńczonych uprzednio roztworów elektrolitów powinno być związane z wydzielaniem, a nie pochłanianiem ciepła. Otrzymano w większości przypadków potwierdzenie tego przypuszczenia.

Hill²⁷ opisał przyrząd, w którym oznaczył ciepło wydzielane przez pobudzenie nerwów. Ward²⁸ dał piękny opis metody oznaczania ciepła adsorpcji wodoru przez gładkie powierzchnie metali.

Można więc stwierdzić, że w ciągu trzech dziesiątków lat stworzono nową gałąź techniki pomiarowej, noszącej nazwę „Mikrokalorymetrii“. Zbiorowy wysiłek uczonych polskich zaważył w pewnym stopniu na rozwoju tej dziedziny pomiarów fizykochemicznych, zwłaszcza jeżeli chodzi o dział procesów długotrwałych lub ciągłych.

Barbarzyńskie metody niszczenia stosowane przez Niemców sprawiły, że w chwili obecnej w Polsce nie mamy ani jednego przyrządu mikrokalorymetrycznego. Ocalały natomiast dwa

mikrokalorymetry zbudowane w r. 1933 dla badań radiologicznych i wypożyczone Instytutowi Radowemu Curie w Paryżu.

Przyszłość pokaże, czy mikrokalorymetria będzie się mogła dalej rozwijać w Polsce, czy też zginie śmiercią naturalną, jak ginęły w przeszłości niemal wszystkie indywidualne osiągnięcia polskie z powodu braku środków materialnych lub też dla braku entuzjastów, którzy by się podjęli dalszego rozwijania pracy rozpoczętej przez ich poprzedników.

Jest jednak rzeczą pewną, że z techniki pomiarów cieplnych korzystać będzie nie tylko fizyka i fizyka jądrowa, ale chemia fizyczna, fizjologia i biologia. Technika i wiedza stosowana będzie musiała niejednokrotnie szukać odpowiedzi na pytania, wysuwane przez wytwórnice, uciekając się do badań zjawisk cieplnych zachodzących bądź to w tworzywach, bądź też półproduktach lub w produktach końcowych. Z tego powodu kalorymetria i mikrokalorymetria mają szanse dalszego rozwoju, zwłaszcza w epoce, kiedy zrozumiano wreszcie znaczenie praktyczne badań naukowych w najszerszym tego słowa znaczeniu.

Wykaz literatury

- 1) Curie P., Laborde A., Com. rend., 136, 673 (1903).
- 2) Świętosławski W., Microcalorimetry, §§ 28—34, Reinhold Publ. Corp., New York (1946).
- 3) Richards Th. W., Henderson L. J., Forbes G. S., Proc. Am. Acad. Sci., 41, 11 (1905); Zeit. Phys. Chem., 52, 560 (1905).
- 4) Świętosławski W., Pakowicz I., Żurn. Russ. Fiz. Chim. Obszcz., 46, 1284 (1914); Świętosławski W., Roczniki Chem., 1, 157 (1921); Świętosławski W., Błaszkwskie H. i Z., ibid., 1, 166 (1921).
- 5) Świętosławski W., Dorabialska A. Com. rend., 185, 763 (1927); Roczniki Chem., 7, 559 (1927).
- 6) Dorabialska A., Roczniki Chem., 8, 475 (1928); ibid., 9, 494 (1929), 9, 615 (1929), ibid., 10, 304 (1930), ibid., 11, 35, 467, 727 (1931), ibid., 14, 24 (1934); Bull. Acad. Polon. Sci., 1934 A, 352; Dorabialska A., Niwiński T., Turska E., Roczniki Chem., 11, 727 (1931); Bull. Acad. Polon. Sci., 1931 A, 512; Dorabialska A., Störba-Böhm I. S., Roczniki Chem., 12, 879 (1933); Collection Czechoslov. Chem. Communications, 5, 233 (1933); Dorabialska A., Turska E., J. Chim. Phys., 34, 21 (1937).
- 7) Złotowski I., Świętosławski W., Comp. rend., 200, 660 (1935); Złotowski I., Comp. rend., 199, 284 (1934); J. Phys. Radium (7), 6, 242 (1935); Phys. Rev., 60, 483 (1941).

- 8) Bartoszewicz E., Świętosławski W., Bull. Acad. Polon. Sci., 1931 A, 336; 1934 A, 69; Bartoszewicz E., Bull. Acad. Polon. Sci., 1931 A, 348.
- 9) Sołodkowska W., Świętosławski W., Rybicka S., Bull. Acad. Polon. Sci., 1931 A, 322; Rocznik Chem., 11, 65 (1931).
- 10) Rosiński S., Świętosławski W., Przemysł Chem., 18, 590 (1934).
- 11) Świętosławski W., Salcewicz J., Comp. rend., 199, 935 (1935); Roczniki Chem., 14, 621 (1934).
- 12) Świętosławski W., Keffler L., Bull. Acad. Polon. Sci., 1937 A, 546.
- 13) Całus H., Smoluchowski R., Phys. Rev., 58, 205 (1940); Roczniki Chem., 18, 411 (1938); Wiad. Inst. Met., 4, 112 (1937); Czochralski J., Wiad. Inst. Met., 4, 45 (1937).
- 14) Łaźniewski M., Roczniki Chem., 18, 691 (1938).
- 15) Świętosławski W., Urbański T., Całus H., Rosiński S., Roczniki Chem., 17, 144 (1937).
- 16) Świętosławski W., Salcewicz J., Usakiewicz J., Złotowski I., Zmaczyński A., Comp. rend., 196, 1970 (1933); Roczniki Chem., 14, 250, 301, 1474 (1934); *ibid.*, 15, 12 (1935).
- 17) Świętosławski W., J. Phys. Chem., 47, 590 (1943).
- 18) Monografia przygotowana do druku.
- 19) Świętosławski W., Roczniki Chem., 15, 343 (1935); Przemysł Chem., 19, 183 (1935); Pomorski J., *ibid.*, 17, 254 (1937); Ann. Acad. Sci. Techn. Vars., 4, 168 (1937); *ibid.*, 4, 173 (1937). „Microcalorimetry“ §§ 88—101 (1946).
- 20) Junkers H., J. Gasbel, 50, 520 (1907).
- 21) Tian A., J. Chim. Phys., 20, 132 (1923); Comp. rend., 178, 705 (1924); J. Chim. Phys., 30, 665 (1933).
- 22) Tian A., Bul. Soc. Chim., France (4), 31, 535 (1922).
- 23) Berenger, Calvet, Mme., J. Chim. Phys., 24, 325 (1927); Comp. rend., 180, 1907 (1925); Calvet E., Comp. rend., 189, 536 (1929); *ibid.*, 192, 1569 (1931); *ibid.*, 194, 610 (1932); These de Doctorat (Paris 1932); J. Chim. Phys., 35, 69 (1938); Bull. Soc. Chim., (5), 4, 1987 (1937); J. Chim. Phys., 35, 286 (1938); Bull. Soc. Chim., 5, 830 (1938); Calvet E. i Izac H., Comp. rend., 212, 542 (1941); Comp. rend. Trav. Fac. Sci. de Marseille, I série, 1, 1 (1941); Calvet E., Comp. rend., 213, 126 (1941); Ann. Fac. Sci. Marseille, II sér., 15, 13 (1941); *ibid.*, 16, 6 (1942); Comp. rend., 214, 716 (1942); *ibid.*, 215, 138 (1942); Ann. Fac. Sci. Marseille, sér. II, 16 (1943); Comp. rend., 216, 51 (1943); Soc. Franc. de Physique, sect. Méditerranée, 11 (1943); Bull. Soc. Chim. France, 10, 413 (1943); J. de Physique (13), 6, 39 (1945); Bull. Soc. Chim. France (5), 12, 553 (1945); *ibid.*, 13 (1947); Prat H., Calvet E., Comp. rend. 220, 117 (1945); Calvet E., Prat H., Comp. rend., 220, 226 (1945); Calvet E., Chambost L., Comp. rend., 223, 51 (1946); Calvet M., Calvet E., Information des Sciences Physiques, 9 (1946), 42 (1946); Calvet E., Mémorial des Services Chim. de l'Etat., 32, 158 (1946); Calvet E., Dalbert R., Chedin J., Mémorial des Services Chim. de l'Etat, 32, 200 (1946); Calvet E., Comp. rend., 222, 84 (1946).

24) Świątosławski W. „General Principles relating to the Application of Comp. Phys. Chem. Meas.“ Comp. rend. de la Reprise de Contact, Union Internat. de Chimie, Londres (1946) 46; „Ebulliometric Measurement“, 57—71, Reinhold Publ. Corp. New York 1945; „Microcalorimetry“, 28—41, Reinhold Publ. Corp. New York 1946.

25) Lange E. W., Messner G., Naturwiss., 33, 521 (1927); Lange E. W., Rounsefell E. O., Z. Phys. Chem., 142 A, 351 (1929); Lange E. W., Robinson A. L., Z. Phys. Chem., 148 A, 97 (1930), Chem. Rev., 9, 89 (1931), J. Am. Chem. Soc., 52, 2811 (1930); Z. Elektrochem., 36, 772 (1930); see also Robinson A. L., Guldbransen E. A., J. Am. Chem. Soc., 56, 2638 (1934); Robinson A. L., Wallace W. E., Chem. Rev., 30, 195 (1942), J. Am. Chem. Soc., 63, 958 (1941); Offnut W. F., J. Am. Chem. Soc., 65, 347 (1943); and Mason L. S., J. Am. Chem. Soc., 66, 362 (1944); Lange E. W., Monheim J., Z. Phys. Chem., 149 A, 51 (1931); 150 A, 349 (1931); Lange E. W., Streeck H., Z. Phys. Chem., 151 A, 1 (1931); Naturwiss., 19, 359 (1931); Lange E. W., Wust J., Z. Phys. Chem., 116, 161 (1925); Z. Elektrochem., 30, 523 (1924).

26) Gucker F. T., Pickard H. B., Planck R. W., J. Am. Chem. Soc., 61, 459 (1939).

27) Hill A. V., Proc. Roy. Soc., London, 111 B, 106 (1932); 113 B, 356 (1933); 113 B, 345, 346, 366, 367, 386 (1933).

28) Ward A. F. H., Proc. Cambridge Phil. Soc., 26, 278 (1930); Proc. Royal Soc. A 133, 511 (1931).
