

# O nowem urządzeniu kalorymetrycznym

Un nouveau dispositif calorimétrique

KAZIMIERZ KLING i JERZY PFANHAUSER

Chemiczny Instytut Badawczy. — Dział Analityczny

Komunikat 56

Nadeszło 1 lipca 1934

Z pomiędzy licznych urządzeń kalorymetrycznych, które przyjęły się w przemyśle paliw organicznych, zwłaszcza węgla kopalnego, od kilkudziesięciu lat najpospolitsze jest urządzenie wprowadzone przez Berthelota, znane pod nazwą bomby kalorymetrycznej. Po wprowadzeniu niektórych ulepszeń przez Mahlera i Kroekera, ustalil się typ bomby stosowany powszechnie tak w pracowniach technologicznych, jak fabrycznych i hutniczych.

Mając na terenie Chemicznego Instytutu Badawczego stale do czynienia z masowymi analizami węgla i innych paliw, tak dla celów badawczych, jak również dla przemysłu, zauważyliśmy brak przyrządu chociażby mniej dokładnego, byle nie skomplikowanego, z którego mógłby korzystać nawet mniej wykwalifikowany pracownik.

Celem zadośćuczynienia potrzebie stworzenia takiego przyrządu, próbowaliśmy użyć dawnej zasady kalorymetru lodowego Bunsena, wychodząc z tego założenia, że omińnięcie potrzeby oznaczania wartości wodnej kalorymetru, omińnięcie potrzeby użycia precyzyjnego i kosztownego termometru i urządzeń mechanicznych do mieszania, wprowadził już duże uproszczenie do techniki kalorymetrycznej.

Opierając się częściowo na dotychczasowej, choć szczupłej literaturze, odnoszącej się do kalorymetru lodowego<sup>1)</sup>, częściowo na własnym doświadczeniu, przekonaliśmy się właściwą bombę kalorymetryczną, zmniejszając trzykrotnie jej objętość i nadając specjalnie wydłużony, cylindryczny kształt.

Pomimo tego, że podczas wielomiesięcznej pracy nad tym tematem, udało nam się uzyskać wystarczającą precyzję aparatury i opanować technikę jej używania, przekonaliśmy się, że sama zasada kalorymetru lodowego nie nadaje się do celów szybkiego i wygodnego oznaczania wartości opałowej paliw w przemyśle.

Główną przeszkodą stosowania zasady była wielka powolność ustalania się równowagi

termicznej, pozostająca w związku z powolnością przewodzenia ciepła z fazy ciekłej do stałej. Niekorzystnie odbijały się także takie czynniki jak: trudności otrzymywania chemicznie czystego lodu, trudności usuwania pęcherzyków rozpuszczonego powietrza i t. p.<sup>2)</sup>.

Nie chcąc rezygnować z postawionego sobie zadania uproszczonego oznaczania ciepła spalania paliw w technice sięgnęliśmy do innej zasady, stosowanej dotychczas w kalorymetri gazów palnych w formie t. zw. kaloryskopu, który jeden z nas wprowadził do techniki wspólnie z Prof. Dr. H. Strache<sup>3)</sup>.

Zasada nowej bomby „kaloryskopowej”<sup>4)</sup> polega na umieszczeniu zmodyfikowanej przez nas bomby kalorymetrycznej w przestrzeni izolowanej próżnią dewarowską. Ciepło spalania paliwa przenosi się przez ścianki bomby do warstwy otaczającej ją gazu (np. powietrza) zawartego w przestrzeni kaloryskopowej, przyczem w myśl prawa Gay-Lussac'a zwyżka prężności gazu w stałej objętości przejawia się podniesieniem się cieczy na manometrze, przyczem gaz zawarty w przestrzeni kaloryskopowej spełnia rolę substancji termometru gazowego.

Zastosowana zasada zgóry wykluczała większą dokładność, nie może zatem rywalizować w żadnym wypadku z dokładnością osiąganą w bombie Berthelota, ma jednak duże zalety i wobec tego w niektórych wypadkach, w laboratorjach przemysłowych może oddać usługi.

W przeciwstawieniu do kalorymetru wodnego Berthelota, w naszym kalorymetrze odpadają takie urządzenia skomplikowane jak: precyzyjny termometr, mieszadło mechaniczne i wodny płaszcz izolujący.

Urządzenie kalorymetryczne składa się

<sup>2)</sup> Równocześnie Prof. Dr. W. Świętosławski sięgnął do użycia zasady kalorymetru lodowego przy swoich precyzyjnych fizyko-chemicznych pracach nad małymi efektami cieplnymi, przyczem również stwierdził podniesione wyżej właściwości kalorymetru lodowego. *Compt. rend.* **196.** 1970 (1933). *Roczniki chem.* **14,** 250 (1934).

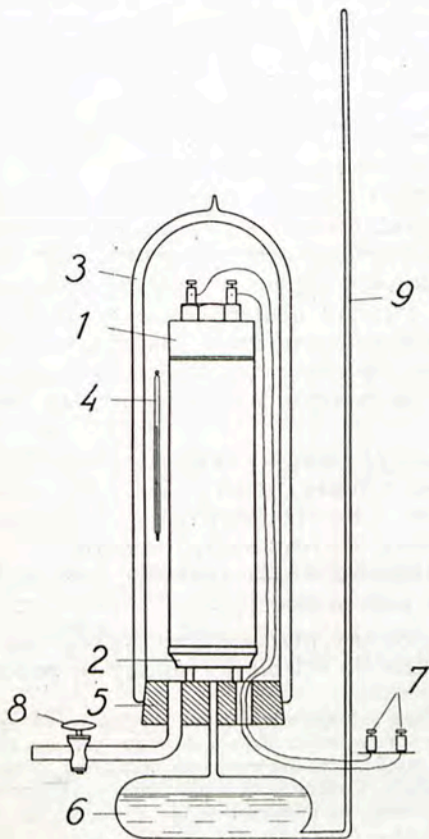
<sup>3)</sup> Pat. niem. 312832 z 18 czerwca 1919. — Strache-Lant, *Kohlenchemie* str. 534.

<sup>4)</sup> Zgłoszono do ochrony patentowej. Aparaturę dostarcza Centrala Dostaw Aparatury Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie.

<sup>1)</sup> Krótki referat w tej sprawie p. t. „O nowych modyfikacjach bomby kalorymetrycznej” wygłoszono na III Zjeździe Chemików we Lwowie w dn. 25 czerwca 1933 r.



(ryc. 1 i 2) z bomby kalorymetrycznej 1 kształtu cylindrycznego, wydłużonego, osadzonej na podstawie metalowej 2, z płaszczu izolacyjnego, posrebrzonego 3 z próżnią Dewar'a, zaopatrzonego w szczelinę przezroczystą do obserwowania temperatury wewnątrz płaszczu na termometrze 4 i z korka z najlepszej para-gumy 5 dokładnie dopasowanego do dolnej części płaszczu<sup>5</sup>). Przez korek ten przechodzą trzy otwory: jeden komunikuje ze zbiornikiem manometru hydrostatycznego 6, drugi służy do przeprowadzenia przewodów elektrycznych 7 dla uskutecznienia zapłonu w bombie, trzeci łączy się z otoczeniem przy pomocy zgiętej rurki z kranem 8. Zbiornik manometryczny wydłuża się w kalibrowaną kapilarną rurkę manometryczną 9<sup>6</sup>). Jako cieczy manometrycznej użyto zabarwionego bromku etylenowego.



Rycina 1.

Ogólny widok przyrządu przedstawia rycina 3.

Manometr kalibruje się empirycznie, używając jako wzorca termochemicznego standardowego kwasu benzoowego ( $6324 \text{ kal/15}^\circ\text{C}$ )<sup>7</sup>) i wyznaczając szereg punktów na

<sup>5</sup>) Zastosowanie korka szklanego, izolowanego również próżnią dewarowską podniosłoby zdolność izolacyjną, a tem samem dokładność wyników. Prace w tym kierunku są w toku.

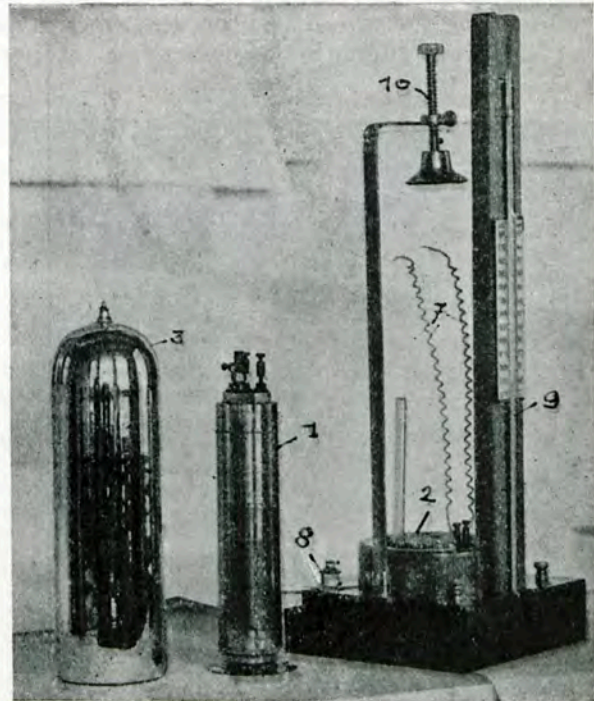
<sup>6</sup>) Wobec kapilarności rurki manometrycznej poprawkę na zmianę objętości przestrzeni gazowej celowo zaniedbuje się.

<sup>7</sup>)  $6319 \text{ kal}_{15}$  dla kwasu ważonego w próżni.

skali manometru. Czynność tę wykonuje się jednorazowo dla każdego aparatu.

Poprawkę na stan barometryczny można eliminować, wciskając kurkiem 8 przy pomocy balonika gumowego tyle gazu (powietrza), ile potrzeba do uzyskania stałego początkowego ciśnienia, najwygodniej normalnego, wysokości  $760 \text{ mm Hg}$  przy  $0^\circ$ .

Poprawkę na temperaturę uwzględnąć można podług tablic, po odczytaniu temperatury wewnątrz płaszczu termometru 4.



Rycina 2.

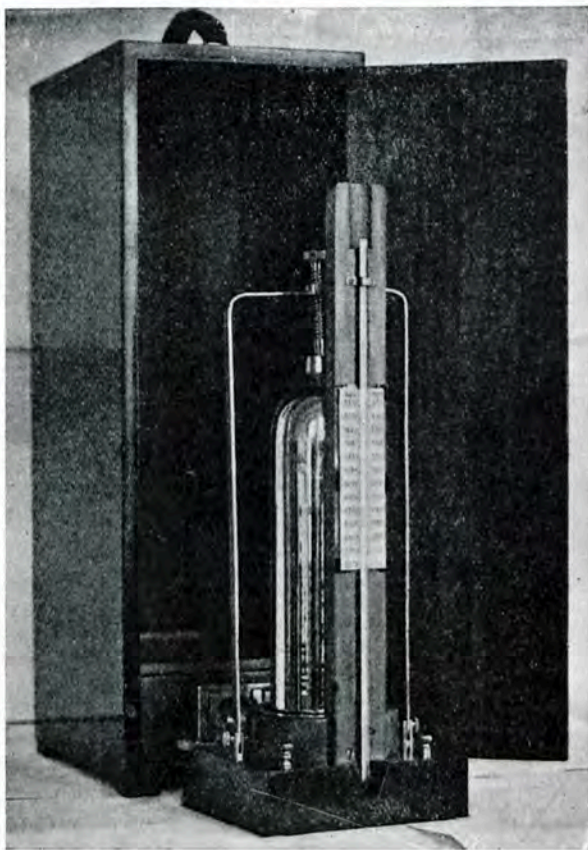
Przebieg oznaczania ciepła spalania w nowym kalorymetrze jest następujący:

Odważone  $0,5 \text{ g}$  (dokładnie) paliwa wsuwa się do uprzednio zważonego woreczka kolodjonowego (ciężar woreczka nie powinien przekraczać  $15 \text{ mg}$ ), przewiązuje drucikiem platynowym ( $\varnothing 0,03 - 0,05 \text{ mm}$ ) i umocowuje na oczyszczonych końcówkach biegunów bomby kaloryskopowej. (Końcówki biegunów najlepiej dają się oczyścić przez pocieranie delikatnym papierem szmerglowym. W razie zaniedbania po każdym pomiarze tej czynności — mogą się łatwo zdarzyć trudności z wywołaniem zapłonu). Po dokręceniu nakrywy bomby i naładowaniu tlenem ( $20 \text{ atm}$ ) umieszcza się bombę w pochwie metalowej, znajdującej się w płaszczu blaszanym z wodą nastawioną na określoną temperaturę (np.  $+15^\circ$ ); bezpośrednio potem wsuwa się do naczynia Dewar'a dopasowany cylinder z blachy cynkowej, napełniony wodą o tej samej temperaturze co w płaszczu (a więc  $+15^\circ$ )



i pozostawia do wyrównania temperatur. Po wyrównaniu temperatur wyjmuje się bombę, wyciera irchą, umieszcza (trzymając przez irchę) na podstawie kaloryskopu, utwierdza druty przewodzące prąd zapłonowy, nakrywa naczyniem Dewar'a (którego brzegi poprzednio nasmarowano zlekką gliceryną), wciska śrubowym skrętem aż do podstawy drewnianej, co warunkuje stałą objętość gazowej przestrzeni kaloryskopowej i przyśrubowuje od góry strzeżniakiem 10, porównaj rycinę 2.

Przystępuje się do obserwowania okresu wstępnego. Odczytuje się wysokość słupa na manometrze w *mm* (dziesiątne *mm* szacuje się na oko) uruchamiając równocześnie stoper.



Rycina 3.

<sup>9)</sup> Skorygowany ewentualnie poprawką wynikającą z prowadzenia doświadczenia w innej temperaturze niż 15° według następującej tablicy:

Tablica korekcyjna poprawki ciśnienia słupa bromku etylenowego w granicach od 12 do 22°

°C	mm bież. bromku etylenowego												
	150,9	160,0	170,0	180,0	190,0	200,0	210,0	220,0	230,0	240,0	250,0	260,0	270,0
12	+1,6	+1,8	+1,9	+2,0	+2,1	+2,2	+2,3	+2,4	+2,5	+2,7	+2,7	+2,9	+2,9
13	+1,1	+1,2	+1,2	+1,4	+1,4	+1,4	+1,6	+1,6	+1,7	+1,8	+1,9	+1,9	+1,9
14	+0,5	+0,6	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,8	+0,8	+0,9	+0,8	+0,9	+0,9	+0,9
15	+0,0	+0,0	+0,0	+0,0	+0,0	+0,0	+0,0	+0,0	+0,0	+0,0	+0,0	+0,0	+0,0
16	-0,6	-0,6	-0,6	-0,7	-0,7	-0,7	-0,8	-0,8	-0,8	-0,8	-0,9	-1,0	-1,0
17	-1,1	-1,2	-1,2	-1,3	-1,4	-1,4	-1,4	-1,6	-1,6	-1,7	-1,8	-1,9	-2,0
18	-1,7	-1,8	-1,8	-2,0	-2,1	-2,1	-2,2	-2,4	-2,5	-2,6	-2,7	-2,8	-3,0
19	-2,3	-2,4	-2,5	-2,6	-2,8	-2,9	-3,0	-3,2	-3,3	-3,5	-3,6	-3,8	-3,9
20	-2,8	-2,9	-3,1	-3,2	-3,5	-3,6	-3,8	-4,0	-4,2	-4,3	-4,5	-4,7	-4,9
21	-3,3	-3,5	-3,7	-3,9	-4,2	-4,4	-4,6	-4,8	-5,1	-5,2	-5,5	-5,7	-5,9
22	-3,9	-4,1	-4,4	-4,6	-4,9	-5,1	-5,4	-5,6	-5,9	-6,1	-6,4	-6,7	-7,0

Odczyty skutecznia się w równych odstępach czasu (np. co 3 *min*). Czas potrzebny do dostatecznego wyrównania temperatury w kaloryskopie wynosi kilka minut — jest on tem krótszy, im bardziej temperatura bomby i naczynia dewarowskiego są bliskie temperatury otoczenia; (z tego też względu pomieszczenie, w którym odbywa się pomiar, powinno wykazywać o ile możności stałą temperaturę).

Po odczytaniu stanu barometru i temperatury pokojowej wylicza się różnicę *mm Hg*, brakujących do 760 *mm* 0° i przeliczuje się ją na *mm* bromku etylenowego (*d* dla *Hg* = 13,55; *d* dla  $(\text{CH}_2)_2\text{Br}_2$  = 2,18); znaną wysokość uważa się za punkt wyjściowy pomiaru<sup>8)</sup>.

Po odczekaniu 1—2 *min* wywołuje się eksplozję w bombie przez równoczesne, krótkotrwałe przyciśnięcie stopera i guziczka kontaktowego, od prądu z sieci, sprowadzonego przez opornicę lampkową do odpowiednio niskiego napięcia, lub prądem akumulatorowym, przez szeregowę spięcie 4—5 akumulatorów. Podobny efekt uzyskać można przez zastosowanie suchych baterij do kieszonkowych latarek elektrycznych.

Bezpośrednio po zapłonie następuje gwałtowne podniesienie się cieczy na manometrze.

Na przeciąg pewnego czasu (dla naszego aparatu około 25 *min*) można, po skutecznieniu zapłonu zaniechać odczytów, a rozpocząć je dopiero później, kiedy poziom cieczy zaczyna się zbliżać do maksymalnego wznieśnienia (w naszym aparacie między 30 a 35 *min*).

Odczyt najwyższego stanu manometru, zmniejszony o liczbę *mm* cieczy w chwili zapłonu, odpowiada efektowi kaloryskopowemu.

Obliczenie ciepła spalania badanego materiału jest proste:

Odczytany przejaw kaloryskopowy (z dokładnością do 0,1 *mm*)<sup>9)</sup> mnoży się przez stałą

<sup>8)</sup> Doświadczenie wykazało, że błąd wynikający z zaniechania sprowadzania układu do stanu 760 *mm Hg* 0° nie jest zbyt wielki, i że dla zwykłych pomiarów może nie być uwzględniany. W takim razie pomiar można rozpoczynać z dowolnego punktu na manometrze np. 0, 10, 20 *mm* i t. p.



kaloryskopu. Stała kaloryskopu jest to ilość kaloryj, odpowiadających 1 mm wzniesienia cieczy manometru, przy nawadze 0,5 g substancji i temp. 15°. Od uzyskanej wielkości należy odjąć poprawkę na ciepło powstałe ze spalania woreczka kolodjonowego (ciepło spalania kolodjum = 2500 kal). W ten sposób uzyskana wielkość pomnożona przez 2 daje ciepło spalania badanego materiału w 15°.

Stałą kaloryskopu wyznacza się przy pomocy wzorcowego kwasu benzoowego, przy czem bierze się pod uwagę ciśnienie barometryczne (b), temperaturę pokojową (t), poprawkę w mm bromku etylenowego (760—b) i poprawkę na ciepło spalania woreczka kolodjonowego.



Rycina 4.

Przebieg jednego z doświadczeń w czasie ilustruje załączony wykres (rycina 4), z którego wynika, że okres główny trwał 31,5 min i że po pierwszej minucie od chwili zapłonu, wzniesienie słupa bromku etylenowego na manometrze wyniosło 49,5% całkowitego wzniesienia.

W celu wypróbowania sprawności aparatu i określenia w przybliżeniu jego dokładności, przeprowadzono na nim szereg oznaczeń ciepła spalania z różnymi typami węgla polskich, których ciepło spalania ustalono przy pomocy bomby kalorymetrycznej. Do prób użyto pięć różnych gatunków węgla z zagłębia polskiego. Uzyskano następujące wyniki, zamieszczone w tablicach I — V.

Stała kaloryskopu użytego do oznaczeń wynosiła 14,52 kal.

Z przytoczonych wyżej dat eksperymentalnych w aparacie dotychczasowej konstrukcji wynika, że różnice pomiędzy najwyższymi i najniższymi datami dochodzą do kilkudziesięciu kaloryj, tak, że charakterystyka

TABLICA I.

Węgiel A (groszek, o zawartości 8,4% popiołu).

L. p.	Średnie ciepło spalania oznaczone w bombie Berthelot'a kal	Bromek etylenowy na manometrze w mm	Ciepło spalania oznaczone w bombie kaloryskopowej kal	Różnica w kalorjach
1	6557	226,6	6536	— 21
2		228,6	6596	+ 39
3		228,3	6583	+ 26
4		226,8	6538	— 19
5		228,5	6594	+ 37
6		227,6	6543	— 14
7		227,1	6547	— 10
8		225,8	6538	— 19
9		226,3	6531	— 26
10		228,1	6570	+ 13
11		228,4	6588	+ 31
średnio	6557		6560	

TABLICA II.

Węgiel B (gruby, o zawartości 4,0% popiołu).

L. p.	Średnie ciepło spalania oznaczone w bombie Berthelot'a kal	Bromek etylenowy na manometrze w mm	Ciepło spalania oznaczone w bombie kaloryskopowej kal	Różnica w kalorjach
1	6996	240,6	6939	— 57
2		242,2	6984	— 12
3		241,2	6956	— 40
4		240,7	6941	— 55
średnio	6996		6955	

TABLICA III.

Węgiel C (groszek, o zawartości 7,9% popiołu).

L. p.	Średnie ciepło spalania oznaczone w bombie Berthelot'a kal	Bromek etylenowy na manometrze w mm	Ciepło spalania oznaczone w bombie kaloryskopowej kal	Różnica w kalorjach
1	6893	242,7	6984	+ 91
2		241,3	6948	+ 55
3		241,2	6929	+ 36
4		242,2	6976	+ 83
5		241,7	6960	+ 67
6		241,0	6902	+ 9
średnio	6893		6950	

TABLICA IV.

Węgiel D (o zawartości 3,8% popiołu).

L. p.	Średnie ciepło spalania oznaczone w bombie Berthelot'a kal	Bromek etylenowy na manometrze w mm	Ciepło spalania oznaczone w bombie kaloryskopowej kal	Różnica w kalorjach
1	7503	260,7	7514	+ 11
2		258,2	7453	— 50
3		257,2	7418	— 85
4		258,1	7449	— 54
5		258,4	7451	— 52
6		260,5	7512	+ 9
7		258,7	7490	— 13
8		259,2	7483	— 20
średnio	7503		7471	



TABLICA V.

Węgiel E (o zawartości 4,0% popiołu).

L. p.	Średnie ciepło spalania oznaczo- ne w bombie Berthelot'a	Bromek ety- lenowy na manometrze w	Ciepło spalania oznaczone w bombie kalory- skopowej	Różnica w kalorjach
	kal	mm	kal	
1	7434	258,1	7438	+ 4
2		256,2	7389	+ 45
3		255,7	7379	+ 55
4		256,2	7384	+ 50
5		256,1	7381	+ 53
6		256,9	7406	- 28
7		259,1	7478	+ 44
8		256,3	7401	- 33
9		257,7	7432	- 2
10		257,2	7427	- 7
11		259,3	7476	+ 42
12		260,0	7492	+ 58
13		258,2	7444	+ 10
średnio	7434		7425	

paliwa w granicach stu kaloryj jest ścisła, co w wielu wypadkach, zwłaszcza dla oceny handlowej jest przydatne.

Jak widać z tego, bomba kaloryskopowa pod względem dokładności w żadnym wypadku nie może dorównać bombie kalorymetrycznej Berthelot'a.

Szereg jednak na wstępie artykułu podniesionych zalet aparatu, powodujących znaczne uproszczenie manipulacji i sposobu wyliczania wyników w porównaniu do bomby Berthelot'a, umożliwia oddanie aparatu do rąk mniej wykwalifikowanego pracownika, a temsamem może w laboratoriach technicznych oddać usługi.

Do zalet aparatu zaliczyć też należy i tę okoliczność, że po skutecznieniu zapłonu, pracownik może w ciągu około 25 minut wykonywać inne czynności, bez potrzeby pilnowania aparatury.

Z opisu aparatury wynika, że większą dokładność oznaczeń możnaby uzyskać przez sporządzenie korka szklanego 5 z próżnią dewarowską, czemu narazie stoi na przeszkodzie trudność techniczna taniego sporządzenia takiego zamknięcia.

#### Streszczenie.

Autorzy opisują nowe, uproszczone urządzenie kalorymetryczne do technicznego określania ciepła spalania, polegające na tem, że efekt kaloryczny oznacza się z przyrostu objętości gazu (powietrza) zamkniętego w przestrzeni izolowanej próżnią dewarowską, w której umieszczona jest bomba kalorymetryczna, specjalnej konstrukcji, kształtu wydłużonego. Dokładność oznaczeń jest niższa niż przy użyciu bomby Berthelot'a i leży w granicach 50 do 100 kal.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Neue Einrichtung für kalorimetrische Heizwertbestimmungen.

Verfasser beschreiben eine neue vereinfachte kalorimetrische Einrichtung zur Bestimmung des technischen Heizwertes der Brennstoffe, welche dadurch gekennzeichnet ist dass der kalorische Effekt beim Verbrennen aus dem Volumenzuwachs einer, mit devarschem Vacuum isolierten Gasmenge, bestimmt wird.

Die Bestimmungen sind nicht so genau wie bei der Anwendung der Berthelot'schen Bombe und variieren innerhalb 50 bis 100 Kalorien.

## Badania chemiczne gazów ziemnych IV<sup>1)</sup>. O frakcjonowaniu mieszanin niskowrzących węglowodorów skroplonego gazu ziemnego

Études chimiques des gaz naturels IV. Fractionnement des mélanges d'hydrocarbures à bas point d'ébullition contenus dans le gaz naturel liquéfié

KAZIMIERZ KLING i BONIFACY WIĘCŁAWEK  
Zakład Chemji Ogólnej Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 1 czerwca 1934

### Wstęp.

Jeszcze w roku 1920 podjął jeden z nas myśl izolowania indywiduów węglowodorowych, drogą dystalacji frakcjonowanej, z gazo-  
liny otrzymywanej z polskich gazów ziemnych, będąc przekonany, że temat musi się powieść, zwłaszcza, o ile się sięgnie do niskich członów szeregu homologicznego i zastosuje konstrukcję aparatury, odpowiednią do użycia niskich temperatur.

Przez dłuższy okres czasu próbowano wówczas pokonać trudności eksperymentalne tego zagadnienia<sup>2)</sup>. Mimo dużych wysiłków nie udało się wówczas rozwiązać pomyslnie

<sup>1)</sup> Cz. I. K. Kling i Z. Dobijanka; *Metan* 2, 25, 37, 49, (1918). Cz. II. K. Kling i L. Suchowiak, *Przemysł Chem.*, 11, 209, (1927). Cz. III. K. Kling, E. Beckówna i K. Kirschbaum; *Przemysł Chem.*, 16, 97, (1932).

<sup>2)</sup> Wspólnie z dr. Lechem Suchowiakiem na terenie II Instytutu Chemicznego Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie.