

Феноловий ізотермічний калориметр (для потреб фізіології).

Проф. О. М. Шукарев, проф. Т. В. Асс., М. І. Путілін.

Лабораторія фізичної хемії (зав.— проф. Т. В. Асс) Українського інституту експериментальної медицини (директор — проф. Я. І. Ліфшиц).

1933-34 року на вимоги техніки (завдання знайти спосіб визначення тепла тверднення цементу) О. М. Шукаревим спільно з І. П. Кривобабком і Л. О. Шукаревою сконструйовано ізотермічний дифенілметановий калориметр, який дав змогу визначати ці теплоти, величини взагалі невеличкі, не обмежуючи себе тривалістю реакції тверднення цементу. Прилад цей було описано 1934 р. у V томі „Physik. Zeitschrift der Sowjetunion“, і з того часу він широко застосовується як в різних лабораторіях м. Харкова, так і поза ним. Його принцип той самий, що й принцип льодового калориметра Бунзена (з якого і почато працювати з цементом, але який виявився для цього непридатним, бо цемент при 0° не твердне зовсім).

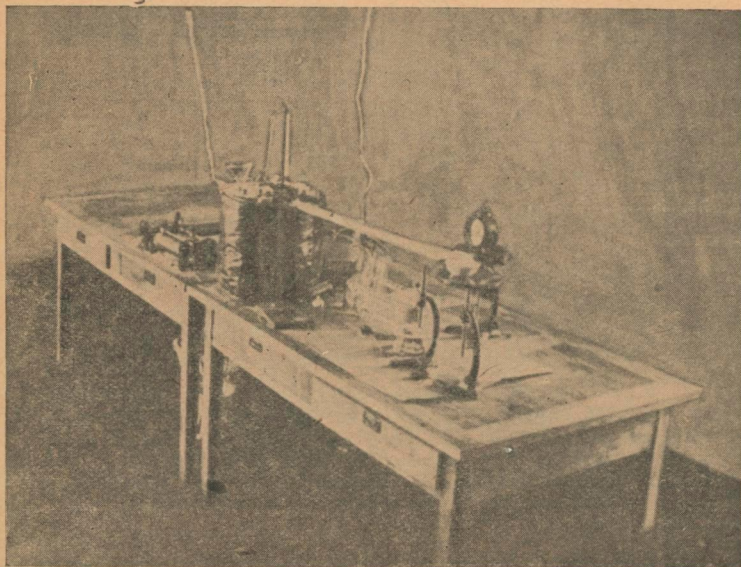
Ми маємо рівноважну двофазну систему: твердий — рідкий дифенілметан, який заповнюється простір того самого вигляду, що й в калориметрі Бунзена. У внутрішню пробірку наливається вода, в якій або безпосередньо відбувається термічна реакція, яку треба виміряти, або вставляється особлива пробірка, де цю реакцію створюють. Віддаване цією реакцією тепло передається суміші рідкого й твердого дифенілметану, і цей дифенілметан почасти топиться, що спричиняє, як і в калориметрі Бунзена, пересушення ртуті, яка затуляє знизу двофазну систему дифенілметану і пересушується в горизонтально поставлений бічний капіляр.

Уся відмінність з калориметром Бунзена полягає ось в чому: дифенілметан топиться при температурі вище від кімнатної (приблизно $24,68^{\circ}\text{C}$), а тому весь прилад треба тримати в дуже добре регульованому термостаті, температура якого точно підтримується при температурі топлення дифенілметану. Цього досягають системою підогрівання води термостата з допомогою нікелінового дроту. Дріт нагрівається струмом через відповідне реле, сполучене з терморегулятором і регульоване за термометром Бекмана. Щоб вимірювання температури термостата якомога менше позначались на самому калориметрі, первісний калориметр Бунзена заправлено в додаткову скляну оболонку, наповнену повітрям, яке, на бажання (і тільки тоді, коли температура всієї системи буде досить стала), може бути висмоктане.

Такий — дифенілметановий калориметр, з яким працюють, як вгадувалося, по багатьох містах (між іншим в лабораторії проф. П. П. Бурнікова в Харківському хемічно-технологічному інституті, який працює з ним вже численні дослідження як в галузі цементів, так і для вивчення інших проблем термохімії силікатів).

Прилад виявився дуже зручним не тільки тим, що він дає змогу виміряти теплоти повільних реакцій, які супроводжуються до того ж

невеличкими тепловими ефектами, а й переважно тим, що порівняно з льодовим калориметром ним порівняно легко керувати. Тоді як льодовий калориметр, на що скаржились майже всі дослідники, які працювали з ним, будучи оточений тією чи іншою сумішшю льоду з водою, дуже часто (майже завжди) має власний рух, що залежить від забруднення навкружного льоду і від інших умов, які майже нема змоги змінити, — дифенілметановий калориметр знаходиться в термостаті, температуру якого легко регулювати, і майже завжди вдається установити її так (відповідним підгвинчуванням терморегулятора), щоб ртуть в капілярі або зовсім не мала руху, або мала мінімальний рух. Слід зауважити, що ртуть при



Мал. 1. Загальний вигляд фенолового калориметра.

Fig. 1. Calorimètre au phénol. Vue d'ensemble.

топленні дифенілметану рухається в капілярі не назад, як це спостерігається в льодовому калориметрі, а вперед.

Хоч дифенілметановий калориметр, який працює при $24,68^{\circ}$, і може бути застосований для вимірювань багатьох фізіологічних процесів, проте температура $24,68^{\circ}$ для основних питань фізіології теплових тварин трохи низька. Цілком ясно, що можна добрати замість дифенілметану і якусь іншу речовину, температура топлення якої буде ближче підходити до 37°C .

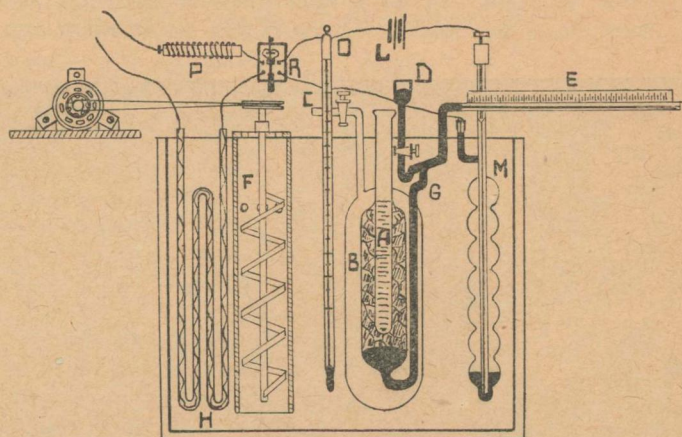
Такою речовиною може бути паракрезол, який за літературними даними топиться при 37° . Проте, нам не удалось поки дістати паракрезолу, і ми вирішили випробувати на перших часах звичайний фенол, який топиться (залежно від чистоти) при $38-40^{\circ}\text{C}$.

Взятий нами фенол після двократної перегонки топився при $39,9^{\circ}$. Загальний вигляд цієї установки показано на мал. 1. На мал. 2 подано те саме, тільки в розрізі. Мал. 3 подає вигляд ртутно-толуолового терморегулятора, який живився при наших експериментах.

Техніка роботи з цим приладом така.

Наповнюють калориметр фенолом так. Готовий фенол підігрівається до температури значно вищої від температури топлення. Склаця посу-

дина так само розогрівається до $60-70^{\circ}$ (у сушильній шафі). Через бічну трубку G всередину простору B вводиться тонкий каучук. Калориметр опускається трубкою G у чашку з розтопленим фенолом і через каучук висмоктується з B повітря з допомогою водоструминного насоса, який повільно працює. Тоді калориметр наповнюється рідким фенолом. Дуже часто буває при цьому так, що фенол, потрапивши до тонкої каучукової трубки, швидко в ній твердне і наповнення приладу спиняється. Тоді треба витягнути каучук і замінити його новим.



Мал. 2. Феноловий калориметр (схема). А—внутрішня пробірка калориметра, В—простір, заповнений фенолом; С—трубка для відкачування повітря; D—початкова частина капіляра з лійкою; Е—капіляр; F—мішалка; G—трубка для ртуті, яка затуляє фенол; Н—нагрівник; L—акумулятор; М—терморегулятор; О—термометр Бекмана; Р—реостат; R—реле.

Fig. 2. Calorimètre au phénol (schéma). А—eprouvette intérieure du calorimètre; В—espace rempli de phénol; С—tube pour le pompage d'air; D—partie initiale du tube capillaire avec entonnoir; Е—tube capillaire; F—mulateur; G—tube à mercure; Н—appareil de chauffage; L—accumulateur; М—thermorégulateur; О—thermomètre Berkman; r—rheostat; R—relai.

Коли прилад наповнений рідким фенолом (звичайно не цілком каучук виймається і, не змінюючи положення, калориметр залишається до затверднення. Після затверднення фенолу бічна трубка G заповнюється ртуттю, яку корисно попередньо прогріти і навіть продержати під вакуумом для видалення з неї повітря. При заповненні калориметра теплою ртуттю частина фенолу в нижній частині калориметра топиться, утворюється при цьому значний пухирець повітря, яке виводиться бічною нахилом усієї псудини.

Слід зауважити, що майже завжди зараз же після приготування в скорому часі у проміжках між кристаликами фенолу появляється повітря. Воно, звичайно, надалі буде шкідливе і його слід видалити. Для цього роблять так.

Ставлять увесь прилад до сушильної шафи і розтоплюють увесь фенол (звичайно, відібравши попередню ртуть з трубки) або краще заповнюючи напочатку ртуттю усієї трубки G . Після цього перевертаннями калориметра виводять усе повітря. Треба сказати, що дуже часто цю неприємну операцію доводиться повторювати не один раз. Кінець-кінцем повітря в калориметрі не буде, і тоді його можна поставити в термостаті.

Здебільшого увесь калориметр легший від води, а тому корисно установити на дні термостата свинцеві обійми (пофарбовані, бо інакше вода калориметра швидко скаламутиться), в які будуть входити нижні частини калориметрів. Можливо й корисно в одному й тому ж термостаті установлювати не один, а два калориметри цілком однакових, наповнених одним і тим самим фенолом. При цих умовах можна один калориметр вживати як контрольний або працювати обома зразу.

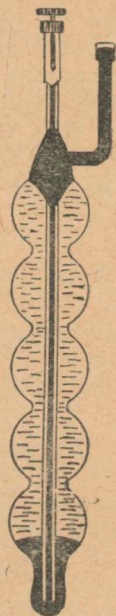
Між обома калориметрами приміщується толуоловий терморегулятор, який складається з кількох вертикально розташованих кульок (7 штук), діаметром 3 см. По осі крізь усі кульки проходить капіляр, наповнений ртуттю. У верхній частині цей капіляр має бічний паросток з впаєм платиновим дротом для контакту. У пряму ж частину капіляра вставляється другий з контактуючих дротів (мал. 3).

Нагрівання термостату робиться з допомогою тонкого нікелінового дроту (0, 2 мм), ізольованого японським лаком і зверху ще вкритого шаром шелаку. Дріт цей намотується на скляну трубку, розташовану близько від дна термостата, безпосередньо під гвинтовою мішалкою. Зовні термостат закритий у нашій установці повстю, одягненою зовні клейонкою. У двох місцях, одне проти одного, вирізано закривані віконця для того, щоб час від часу стежити за станом калориметрів.

В одному термостаті у нас стоїть два калориметри.

Кілька слів треба сказати про виведення капілярів з термостату. Зважаючи на те, що температура термостата (приблизно 40°) значно вища від температури кімнати, то, як показала практика, треба як ту частину лійки, яка підводить ртуть і яка нормально повинна була б стояти вище від трубки G (мал. 2), так і деяку початкову частину трубки, яка відводить ртуть, тримати при тій самій температурі термостату. Для цього ми робили так: 1) капіляр разом з лійкою, яка підводить ртуть, закріплюється у втулці трубки G не з допомогою шліфа (який нічим було закріпити, бо більшість замазок при 40° уже топяться або розм'якшуються), а з допомогою добре припасованої гумової пробки, яка зверху міцно прив'язується до втулки трубки G з допомогою мідного дроту. Увесь капіляр з лійкою для підливання ртуті має вигляд, показаний на мал. 2, при чому частина занурена у воду термостата. На повітря виходить тільки капіляр, який розташовується на особливий горизонтальний дощечці, на якій наклеєний міліметровий папір (можна, звичайно, зробити міліметрові ділення і на самому капілярі). Капіляр в нашій установці має просвіт 0,5 мм і 1 мм його довжини відповідає за нашою калібрацією 0,21 мал. калорій. Це найвідповідніший просвіт капіляра. Для більших теплових ефектів можна брати капіляри більших просвітів.

Калібрацію капіляра ми досі робили за методом Бунзена, тобто кидали у внутрішню трубку калориметра скляну кульку, наповнену відваженою кількістю води і нагріту в огрівнику типу Бунзена до 100° . Останніми часами (грунтуючись на практиці дифенілметанових калориметрів, з якими працюють в інших інститутах) ми перейшли на калібрацію методом нейтралізації кислоти основою. Для цього виготовляється два розчини кислоти і лугу приблизно нормальних титрів. У внутрішню пробірку калориметра (після відповідного відняття води в ній, яка завжди повинна стояти на рівні впайки внутрішньої трубки) вставляється скляна



Мал. 3. Ртутно-толуоловий терморегулятор.

Fig. 3. Thermorégulateur à mercure et phénol.

пробірка висоти трохи більшої, ніж ця перша. Верхня частина цієї пробірки для кращої теплоізоляції складається з щільно припасованої до неї і сполученої каучуковою широкою трубкою довшої пробірки з целулоїду. У нижню частину скляної пробірки, приблизно до її половини, наливається деяка кількість лугу. Над цим лугом підвішується на тонких нитках особлива пробірка, внизу трохи звужена, дно якої заклеєне дуже тонким склом. Ця пробірка наповнюється трохи меншою кількістю кислоти, ніж це потрібно для повної нейтралізації лугу, який знаходиться у згаданій пробірці. Титр та кількість кислоти точно відомі. Коли після введення всіх цих частин у калориметр цей калориметр заспокоїться (що буває через кілька годин), то тонкою скляною паличкою, яка знаходиться в тій самій підвішеній пробірці і яка не торкається дна, бо верхня її частина рухомо укріплена в пробірці, пробивають дно висячої пробірки, вміст її виливається в луг нижньої пробірки і відбувається нейтралізація. Для прискорення її цією ж самою тонкою скляною паличкою вміст нижньої пробірки перемішують.

Так калібрують капіляр.

Певна річ, установка повинна працювати безперервно. Раз зібраний і нагрітий термостат повинен підтримувати температуру $39,9^{\circ}$ без перерв, для чого перемішують воду і роблять автоматичне вмикання і вимикання нагрівача струму. Усякі перерви і навіть значні коливання нагрівача струму вже позначаються на приладі, який починає або топиться або зворотно замерзати. Проф. П. П. Будніков при своїй установці дифенілметанового калориметра має змінні нічні чергування (він часто робить вимірювання теплових реакцій, які тривають до двох днів). Ми залишаємо наш прилад на ніч без догляду.

За нашими спостереженнями наш прилад працює дуже задовільно. У величезній більшості випадків нам вдається мати в робочий період власний рух приладу, який дорівнює 0, при чому обидва суміжні калориметри не мають власного ходу, у рідких випадках один відрізняється від другого в рухові не більш як на 0,5 мм за 5 хвилин.

Тепер до остаточних експериментів з цим приладом в галузі фізіології та біології ми ще не бралися. Але ми накреслили собі таку програму.

Згідно з працями Бауера („Теоретична біологія“), які спираються на дані Гілла, існує деяка енергетична відмінність між „живим“ і „мертвим“ білком. Розрахунки Бауера спираються також на наявність відмінностей у спектрах вбирання обох білків. Ми вирішили перевірити це припущення, і в цьому напрямі вже поставили кілька експериментів.

Крім цієї першої теми, прилад дасть нам змогу поставити кілька інших досліджень, дуже цікавих для фізіології і біології.

Феноловый изотермический калориметр (применительно к целям физиологии).

Проф. А. Н. Щукарев, проф. Т. В. Асс, Н. И. Путилин.

Лаборатория физико-химии (зав.— проф. Т. В. Асс) Украинского института экспериментальной медицины (директор — проф. Я. И. Лифшиц).

Впервые калориметр, подобный феноловому, был предложен проф. А. Н. Щукаревым в виде дифенілметанового изотермического калориметра, который описан в 5 томе „Physik. Zeitschr. der Sowjetunion“, 1934 г. Этот калориметр был создан по запросам техники для измерения тепла

затвердевания цемента. Он работает при температуре $24,68^{\circ}\text{C}$. В данное время дифенилметановый калориметр нашел себе применение в ряде лабораторий Союза.

Дифенилметановый калориметр может быть использован для ряда работ в области физиологии, но температура в $24,68^{\circ}\text{C}$ для физиологических исследований тепловых слишком низка. Поэтому решено было для этой цели подыскать другое вещество, температура плавления которого была бы ближе к 37°C .

Таким веществом является паракрезол, температура плавления которого 37°C . Однако нам не удалось достать паракрезол, и мы вынуждены были использовать для заполнения калориметра фенол, который в зависимости от чистоты плавится при $38-40^{\circ}\text{C}$.

Взятый нами фенол после двухкратной перегонки плавился при $t^{\circ} 39,9^{\circ}\text{C}$.

Наша установка состоит из водяного термостата с электрическим нагревателем в виде никелиновой спирали. Температура термостата регулируется ртутно-толуоловым термолегулятором, показанным на рис. 3, с точностью до $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Для меньшей теплоотдачи термостат покрыт снаружи войлочным кожухом с окнами, чтобы следить за состоянием калориметра. В термостате у нас находится два калориметра, заполненных одним и тем же фенолом. Общий вид установки показан на рис. 1. Во время опытов обычно один из калориметров служит контролем. Показания калориметра отсчитываются по движению мениска ртути в капилляре. Капилляр находится на миллиметровой шкале. Просвет капилляра 0,5 мм. Передвижение ртути на 1 мм соответствует изменению тепла на 0,21 мал. кал. Градуировка производилась двумя методами: методом Бунзена и по теплоте нейтрализации соляной кислоты едким натром. В огромном большинстве случаев, в рабочий период, собственный ход калориметров равен нулю.

В настоящее время к окончательным опытам в области физиологии мы еще не приступили, но нами намечен такой план. Согласно работам Бауэра (Теоретическая биология), опирающегося на калориметрические исследования Гилла, существует некоторая энергетическая разность между „живым“ и „мертвым белком“.

Расчеты Бауэра опираются также на наличие разности в спектрах поглощения обоих белков.

Мы решили проверить это предположение и в этом направлении уже поставили ряд ориентировочных опытов.

Кроме этой первой темы прибор конечно позволит поставить ряд других исследований, весьма интересных для физиологии и биологии тепловых.

Calorimètre isothermique au phénol (pouvant servir aux fins de la physiologie).

[*Prof. A. N. Stschoukarev,*] *prof. T. V. Ass, N. I. Poutiline.*

Laboratoire de chimie physique (chef—prof. T. V. Ass) de l'Institut de médecine expérimentale d'Ukraine (directeur—prof. J. I. Lifshitz).

Un calorimètre, analogue à celui au phénol, a été proposé par le *prof. A. N. Stschoukarev* sous forme d'un calorimètre isothermique au diphenylméthane, dont la description se trouve au 5-me tome de la *Physik. Zeitschrift der Sowjetunion*.

Ce calorimètre fut créé pour mesurer la chaleur de durcissement du ciment; il travaille à la température de $24,68^{\circ}\text{C}$. A l'heure actuelle ce calorimètre est employé dans un certain nombre de laboratoires de l'Union.

Le calorimètre au diphénolméthane peut être utilisé dans certains travaux dans le domaine de la physiologie, mais la température de $24,68^{\circ}\text{C}$ est trop basse pour les recherches physiologiques, faites sur les animaux à sang chaud.

Pour cette raison il a été décidé de rechercher une autre substance, dont la température de fusion fût plus proche de 37°C .

Le paracrésol satisfait à ces conditions, car son point de fusion est de 37°C , mais, n'ayant pas réussi à nous en procurer, nous avons été obligés de le remplacer par le phénol, dont la température de fusion est, suivant le degré de pureté, entre 38°C et 40°C .

Le phénol, dont nous nous sommes servis, fondait après une double distillation à $39,9^{\circ}\text{C}$.

Notre dispositif se compose d'un thermostat à eau vec un appareil de chauffage électrique sous forme de spirale en nickel. La température de ce thermostat peut être réglée à $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ près à l'aide d'un thermorégulateur au mercure et au toluol (fig. 3). Le thermostat est isolé extérieurement au moyen d'une couche de feutre, dans lequel des ouvertures ont été pratiquées, pour permettre de surveiller le calorimètre. Deux calorimètres remplis du même phénol se trouvent dans le thermostat. La fig. 1 représente la vue d'ensemble du dispositif. Pendant les expériences un des calorimètres sert habituellement de contrôle. Les indications du calorimètre sont lues sur une échelle à millimètres au moyen du déplacement d'un ménisque de mercure dans un tube capillaire. Ce tube a une lumière de 2,5 m/m. Le déplacement du mercure d'un millimètre équivaut à une variation de température de 0,21 de petite calorie. La graduation était faite suivant deux méthodes: d'après celle de Bunsen et d'après la chaleur de neutralisation de l'acide chlorhydrique par la soude caustique. Dans la plupart des cas la marche du calorimètre même pendant l'expérience est égale à zéro.

A l'heure actuelle nous n'avons pas encore fait d'expériences définitives en physiologie, mais nous nous sommes proposé le plan suivant: d'après les travaux de Bauer (Biologie théorique) qui se basent sur les recherches calorimétriques de Hill, une certaine différence énergétique existerait entre l'albumen vivant et l'albumen mort. Les suppositions de Bauer sont également basées sur la différence des spectres d'absorption des deux albumens. Nous avons décidé de vérifier cette supposition et dans ce but nous avons déjà fait quelques expériences d'essai.

En dehors de ce thème l'appareil permettra de faire d'autres recherches non moins importantes pour la physiologie des animaux à sang chaud.

~~К-4489~~
П48783

Экспериментальная Медицина

Шестьдесятый журнал



№ 6

Червень
juin

1936

La médecine
expérimentale

Держмедгизав