

THERMOANALYTISCHE METHODEN IN DER CHEMISCHEN VERFAHRENTWICKLUNG*

W. REGENASS

Ciba-Geigy AG, Chemie-Ingenieur-Technik, Basel (Schweiz)

ABSTRACT

Thermal analysis methods are used in process development for the investigation of chemical kinetics, for the evaluation of thermal hazards and for the determination of caloric design data. For these applications heat-flow methods are preferably used.

This paper gives a survey of methods and instruments, and then presents a new "bench scale heat-flow calorimeter". The use of this new instrument is illustrated by investigations on the formation of a Grignard compound and on the isomerisation of trimethyl-phosphite.

ZUSAMMENFASSUNG

Thermoanalytische Methoden werden in der Verfahrensentwicklung eingesetzt zur Ermittlung kinetischer Reaktionsmodelle für Optimierungen, zur Festlegung von Sicherheitskriterien für technische Reaktionen und zur Bestimmung von kalorischen Daten für die Dimensionierung von Anlagen. Für diese Applikationen werden bevorzugt Wärmefluss-Methoden eingesetzt.

Nach einer Uebersicht über Messmethoden und Instrumente wird ein neues "präparatives Wärmeflusskalorimeter" vorgestellt, das thermische Messungen im Rahmen synthetisch präparativer Arbeiten ermöglicht. Der Einsatz dieses neuen Instrumentes wird gezeigt an Untersuchungen zur Herstellung von Grignard Reagens und zur Isomerisierung von Trimethylphosphit.

EINLEITUNG

Unter chemischer Verfahrensentwicklung versteht man die Ausarbeitung von Produktionsverfahren für bekannte chemische Substanzen, wobei entweder die Produktionsanlage vorgegeben ist (also das Verfahren einer bestehenden Anlage anzupassen ist) oder eine Neuanlage zu spezifizieren ist.

Solche Produktionsverfahren müssen hohen Anforderungen bezüglich Sicher-

* Vorgelesen am 2. Symposium der Gesellschaft für Thermische Analysten an der Universität Konstanz am 5.-6. Juli, 1976.

heit genügen (wobei Toxizität und thermische Gefahren beim Reaktionsablauf besonders zu beachten sind) und sie müssen ökologisch sauber sein. Sie sollen auch möglichst wirtschaftlich sein, d.h. die Ausbeute soll hoch und der Durchsatz der Anlage soll gross sein. Für beides, die Selektivitätsoptimierung und die Optimierung der Raum-Zeit-Ausbeute ist die Kenntnis kinetischer Daten nützlich.

Thermoanalytische Methoden haben in der Verfahrensentwicklung vor allem 3 Einsatzbereiche:

- Die Festlegung von Sicherheitskriterien für die Reaktionsführung;
- Die Ermittlung kinetischer Reaktionsmodelle für Optimierungen;
- Die Bestimmung kalorischer Daten für Anlagedimensionierungen.

Dabei interessieren kalorische Daten wie:

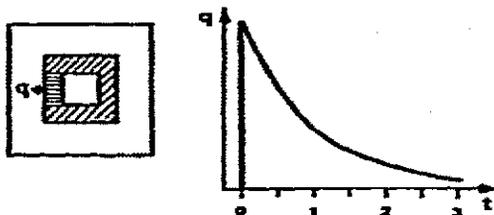
- Die Reaktionswärme, die spezifische Wärme des Reaktionsgemischs und — daraus berechenbar — der adiabatische Temperaturanstieg der Reaktion;
- Die momentane Wärmeleistung der Reaktion, also: wie rasch wird die Reaktionswärme freigesetzt;
- Die Wärmedurchgangszahl von Reaktorwänden — zur Abschätzung der Wärmeübertragungskapazität eines technischen Reaktors.

MESS-METHODEN UND INSTRUMENTE

Unter *Wärmefluss-* oder *Wärmestrom-Kalorimetrie* versteht man ein Messprinzip, bei welchem die in einer Probe umgesetzte Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird. Der gemessene Wärmefluss von der Probe zur Umgebung entspricht

Wärmefluss-Kalorimetrie

Wärmefluss proportional Reaktionsgeschwindigkeit



adiabatische Kalorimetrie

Temperatur-Anstieg proportional Umsatz

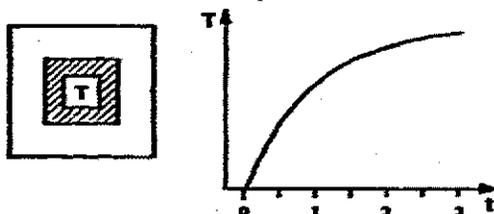


Fig. 1. Kalorimetrische Methoden. Links, Prinzip; rechts, zeitlicher Signalverlauf für eine Reaktion 1. Ordnung.

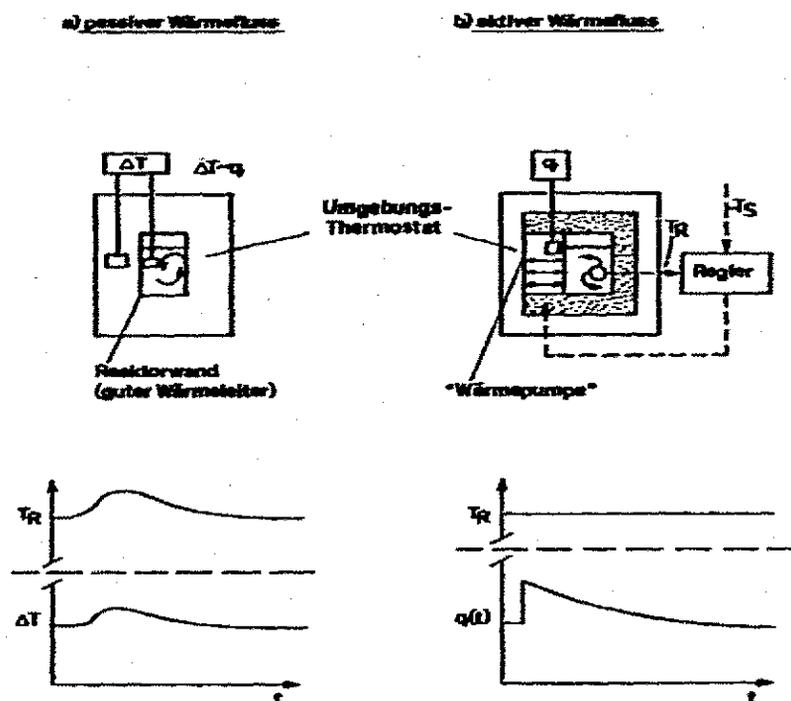


Fig. 2. Passiver und aktiver Wärmefluss. Oben, Mess-Prinzip; unten, "typische" Thermogramme.

der momentanen thermischen Leistung der Probe; die Temperatur der Probe bleibt annähernd auf dem Sollwert (Fig. 1a). Im Gegensatz dazu wird bei der *adiabatischen Kalorimetrie* die Probe thermisch so gut wie möglich von der Umgebung isoliert und ihre Temperaturänderung als Folge der Wärmeentwicklung gemessen (Fig. 1b). Alle für die Verfahrensentwicklung praktisch bedeutsamen Methoden sind Wärmeflussmethoden.

Man kann die Wärmefluss-Methoden klassieren in Direkt-Methoden und Differential-Methoden. Bei den letzteren wird das Verhalten der Reaktionsprobe mit dem einer inerten (nicht reagierenden) Probe verglichen. Die Differential-Methoden haben den Vorteil, dass Dreckeffekte, die auf beide Proben gleichermassen einwirken, weitgehend eliminiert werden.

Ein ebenso wichtiges Charakteristikum ist die Art der Steuerung des Wärmeflusses (Fig. 2). Bei den älteren Methoden, der klassischen Differential-Thermoanalyse und auch beim Calvet-Kalorimeter, ist die treibende Kraft für den Wärmefluss die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer auf Sollwert gehaltenen Umgebung. Für dieses Prinzip ist die Bezeichnung *passiver Wärmefluss* vorgeschlagen worden¹. Bevor im Reaktionsraum umgesetzte Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird, wird sie dort zunächst in beträchtlichem Masse akkumuliert. Beim *aktiven Wärmefluss*, der in neueren Mess-Anordnungen realisiert ist, wird die Temperatur der Probe kontrolliert und bei kleinsten Abweichungen von Temperatur-Sollwert ein Wärmefluss zur Umgebung erzwungen.

Folgende Regelprinzipien werden in aktiven Wärmeflusskalorimetern angewandt (Fig. 3):

Die Peltierzelle².

Die Kompensationsheizung³ (hier ist die Umgebung kälter als die Probe und es fließt ständig ein Wärmestrom von der Probe zur Umgebung. Die Reaktionstemperatur wird durch eine Heizung im Probenraum gehalten, deren Leistung komplementär ist zur Reaktionsleistung).

Die rasche Umsteuerung der Umgebungstemperatur^{1, 4}.

Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht über existierende Wärmefluss-Kalorimeter. Sie ist horizontal gegliedert nach Arbeitsprinzip, vertikal nach Probengröße.

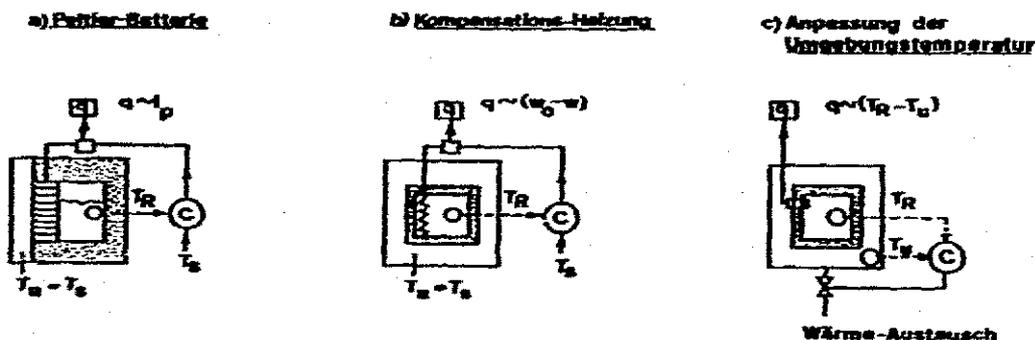


Fig. 3. Möglichkeiten der Wärmefluss-Regelung. C = Temperatur-Regler; I_p = Peltierstrom; w = elektr. Leistung; T_s = Temperatur-Sollwert; T_R = Temperatur des Reaktionsgemisches; T_u = Temperatur des Umgebungsthermostaten.

TABELLE 1

IN DER LITERATUR BESCHRIEBENE WÄRMEFLUSSKALORIMETER

Proben- größe (ml)	Passiv		Aktiv		
	Einzelzelle	Differenz- Methode	Einzelzelle	Art der Temp. Regelung	Differenz- Methode
<1	—	DTA	—	Kompensations- Heizung	"DSC" ⁸
1-200	—	Calvet ⁹	Becker ²	Peltierbatterie	—
	—	Benzinger ⁹	Köhler	Kompensations- Heizung	—
	—	—	Christensen ¹⁰	Peltierbatterie + Kompensations- Heizung	—
> 200	—	Baumgartner ⁷	präparatives Wärmefluss- Kalorimeter ⁶	Umgebungs- temperatur steuern	—

Die Mikromethoden sind rasch und erfordern wenig Arbeitsaufwand, sie geben jedoch keine Möglichkeit, während der Messung Reaktanden zusammen zu bringen oder heterogene Gemische zu rühren. Ferner werden wegen des grossen Oberflächen-zu -Volumenverhältnisses oft Oberflächeneffekte erfasst, die im technischen Massstab bedeutungslos sind.

Die käuflichen Laborkalorimeter (mit Probengrössen von 20 bis 200 ml) erfordern eine gute thermische Abschirmung der Messzelle. Die mir bekannten Typen sind deshalb unhandlich und für reaktionstechnische Untersuchungen wenig geeignet.

EIN PRÄPARATIVES WÄRMEFLUSSKALORIMETER

Das hier beschriebene Instrument⁵ ermöglicht die Messung kalorischer Daten im Rahmen synthetisch präparativer Arbeiten; daher die Bezeichnung "präparativ". Das Mess-System (Fig. 4) besteht aus einem Rührkesselreaktor mit einem Mantel, in welchem ein Wärmeträgeröl rasch zirkuliert. Die Temperatur des Mantels wird durch einen Regler so eingestellt, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches genau auf Sollwert gehalten wird, dass also im Reaktor eingesetzte Wärme in dem Masse an die Umgebung abfliesst wie sie entsteht. Als Mass für den Wärmefluss dient die sich einstellende Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsraum und Mantel, entsprechend der Wärmeleitgleichung

$$q = K \cdot F \cdot \Delta T$$

mit K = Wärmedurchgangskoeffizient; F = wirksame Austauschfläche.

Der Eichfaktor $K \cdot F$ wird bestimmt durch Zuschalten einer elektrischen Heizung bekannter Leistung, die im Reaktionsraum untergebracht ist.

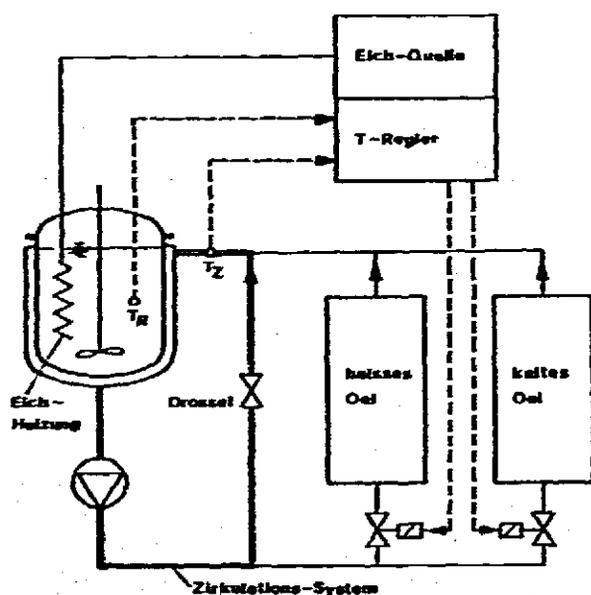


Fig. 4. Präparatives Wärmefluss-Kalorimeter. Prinzip-Schema.

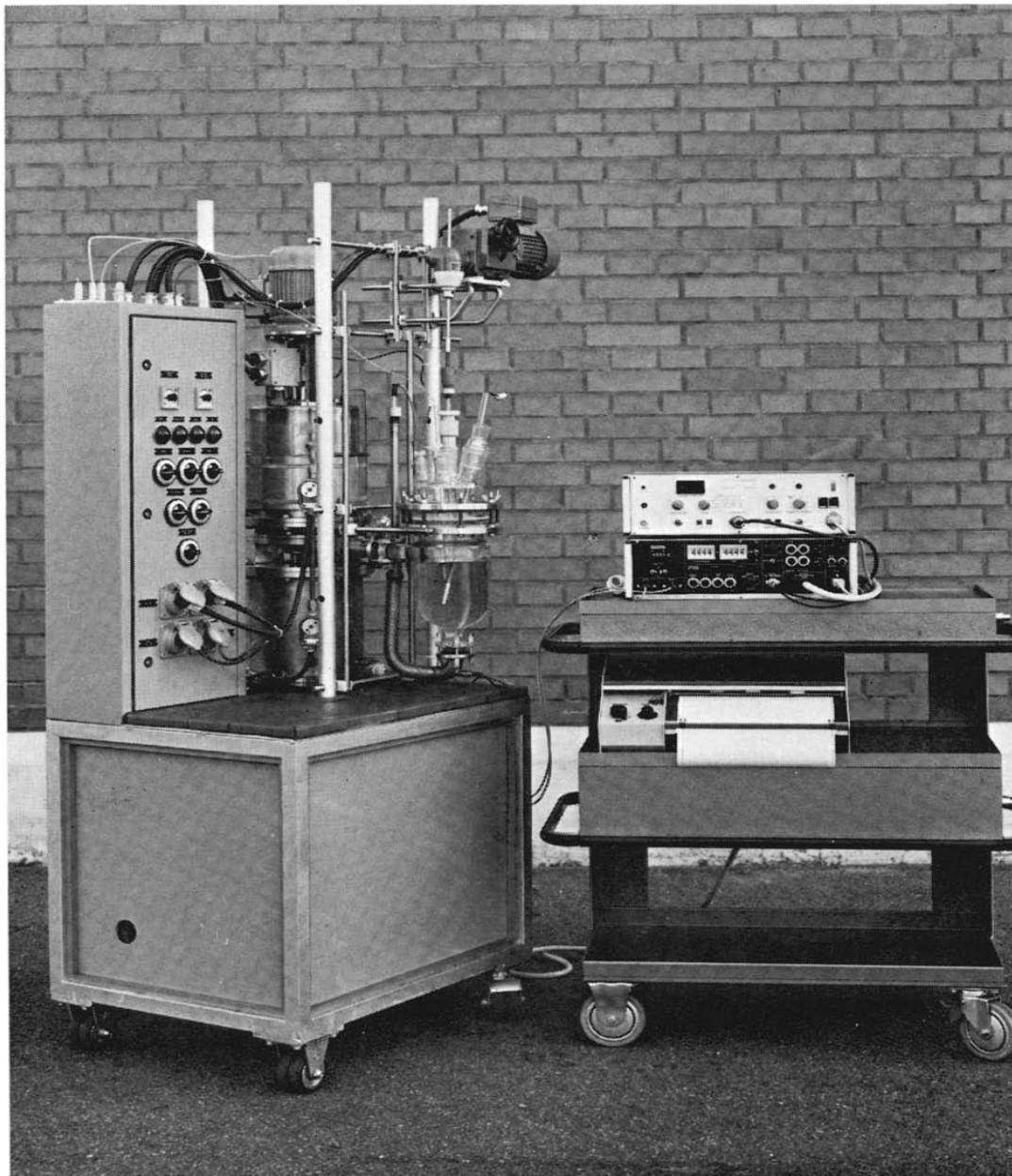


Fig. 5. Präparatives Wärmefluss-Kalorimeter.

Figur 5 zeigt eine Ansicht des Gerätes. Das fahrbare Hauptaggregat links enthält im Sockel eine Kühlmaschine, darüber links die Energieversorgung, rechts den Thermostaten, der den Reaktor trägt. Die Tatsache, dass dieser Reaktor nicht isoliert werden muss, dass also simultan mit den thermischen Messungen visuelle Beobachtungen möglich sind, ist ein besonderer Vorteil des gewählten Messprinzips.

Auf dem Tisch rechts befinden sich die Steuerelektronik für Temperatur-Regelung und Programmierung und für die Eichung, ferner das Registriergerät.

Im Reaktor lassen sich Temperaturen zwischen -20 und 200°C einstellen. Die Temperatur ist auf- und ab-steigend programmierbar mit 1 bis 200°C pro Stunde. Der zulässige Arbeitsdruck beträgt im Glasreaktor 3 bar; in Metallreaktoren, die in den Werkstoffen V4A, Titan und Email zur Verfügung stehen, bis 50 bar. Die Reaktorfüllung muss für thermische Messungen zwischen 1 und 2 l betragen. Die Ansprechempfindlichkeit des Mess-Systems liegt für niedrig-viskose Flüssigkeiten bei 0,5 W.

Das Thermogramm der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid (Fig. 6) zeigt die Funktion des Instrumentes. Aufgezeichnet ist die Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsgemisch und Reaktormantel. Die Wärmeentwicklung beginnt nach Zugabe

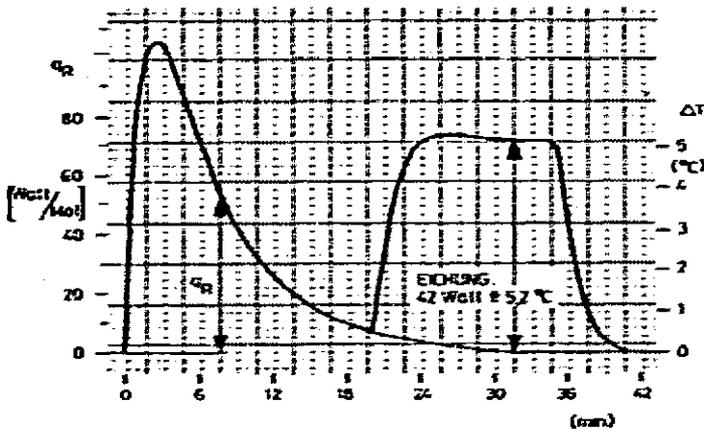


Fig. 6. Thermogramm der Hydrolyse von Acetanhydrid bei 25°C .

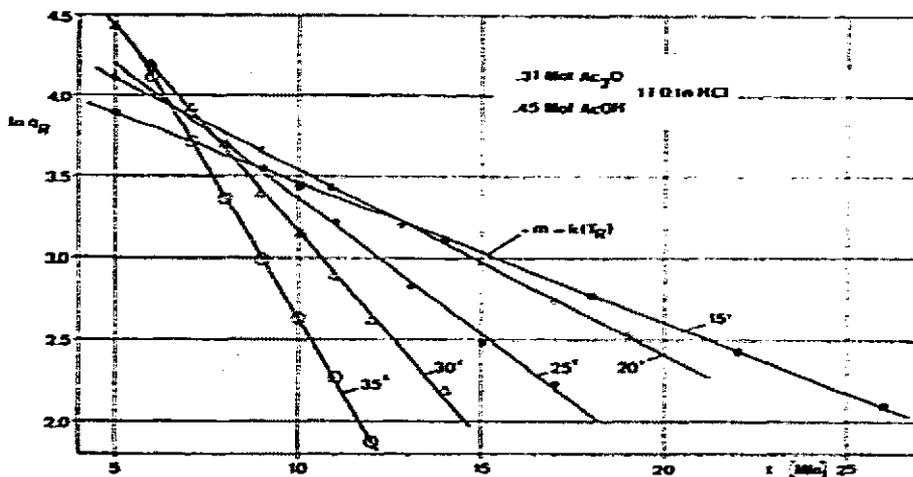


Fig. 7. Logarithmierte Wärmefluss-Kurven (Acetanhydrid-Hydrolyse).

des Anhydrids in das im Reaktor vorgelegte Wasser. Nach einer Einschwingzeit von ca. 2 Min zeichnet das Gerät die Reaktionsleistung auf.

Diese *Wärmeleistung* ist ein Mass für die momentane *Reaktionsgeschwindigkeit*, daraus kann man die chemische Kinetik ableiten. Aus der Fläche unter der Kurve erhält man die *Reaktionswärme*. Die *Eichung* dient der Bestimmung des Kalibrierfaktors (zwischen der gemessenen Temperaturdifferenz und der interessierenden thermischen Leistung); man erhält daraus auch den *Wärmedurchgangskoeffizienten*.

Bei der kinetischen Auswertung der Thermogramme ist zu beachten, das primär Geschwindigkeits-Information erhalten wird (während bei klassisch-kinetischen Methoden in der Regel Konzentrationen zu bestimmten Zeiten gemessen werden). Die Auswertung isothermer Messungen ist in der Regel einfach. Die gezeigte Essigsäureanhydrid-Hydrolyse z.B. ist unter den gewählten Bedingungen erster Ordnung bezüglich Anhydrid. Die Gleichung für den Konzentrationsverlauf lautet

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}$$

Durch Differentiation erhält man die Geschwindigkeitsgleichung

$$\dot{c} = -k \cdot c_0 \cdot e^{-kt}$$

und den zeitlichen Leistungsverlauf

$$q = -n \cdot \Delta H \cdot \dot{c} = n \cdot \Delta H \cdot k \cdot c_0 \cdot e^{-kt}$$

Durch Logarithmieren folgt

$$\ln(q) = -kt + \text{const.}, \text{ resp. } \frac{d(\ln q)}{dt} = -k$$

Man erhält also in diesem Fall aus der Steigung der logarithmierten Leistungskurve direkt die Geschwindigkeitskonstante. Fig. 7 zeigt solche logarithmierte Leistungsverläufe für verschiedene Temperaturen.

Bei Temperatur-programmierten Experimenten erhält man als zusätzliche Information die Wärmekapazität der Reaktionsmasse und im Prinzip in einem einzelnen Lauf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergie.

Über die Auswertung von nicht isothermen Thermogrammen existiert eine umfangreiche Literatur (für diesbezügliche Übersichten siehe z.B. Lit. 1 und 11). Wir verwenden einerseits graphische Methoden, andererseits ein Rechnerprogramm, welches das Wärmeflussexperiment simuliert und die Modellparameter iterativ variiert, bis eine spezifizierte Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Wärmeflusskurve erreicht ist¹².

SICHERHEITSKRITERIEN FÜR DIE TECHNISCHE REAKTIONSFÜHRUNG

Exotherme Reaktionen können gefährlich werden, weil nicht abgeführte Wärme die Temperatur steigert, was die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Wärme-

erzeugungs-Geschwindigkeit beschleunigt. Eine adiabatisch ablaufende Reaktion mit hohem potentielltem Temperaturanstieg nimmt grundsätzlich einen explosionsartigen Verlauf (wie z.B. in Fig. 10 gezeigt ist). Die Folgen der hohen Temperaturen sind hoher Dampfdruck des Reaktionsgemisches und in der Regel die Bildung gasförmiger Nebenprodukte.

Viele Reaktionsgemische sind thermisch nicht stabil (das gilt z.B. für fast alle Nitroverbindungen); sie zersetzen sich oberhalb einer kritischen Temperatur unter Wärmeentwicklung. Ein grosser Teil der schweren Unfallereignisse der letzten Jahre gehört in diese Klasse. Die thermische Instabilität einer Substanz und auch das kritische Temperaturgebiet können mit einfachen thermoanalytischen Mitteln erkannt werden. Neben den klassischen thermoanalytischen Mikro-Methoden (DTA, DSC) ist hier vor allem ein von Lütolf ausgearbeiteter Thermostabilitätstest¹³ zu nennen.

Wenn die Gefahr erkannt ist, gilt es sicherzustellen, dass die gefährliche Temperatur nicht erreicht werden kann, wobei insbesondere Erwärmung durch die Exothermie einer erwünschten Reaktion oder durch Rührwärme oder durch versehentliches Heizen ausgeschlossen werden muss.

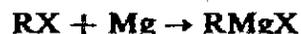
Viele im technischen Masstab durchgeführte Reaktionen sind so stark exotherm dass sie bei unkontrolliertem Ablauf einen gefährlichen Verlauf nehmen würden. Wenn immer möglich führt man solche Reaktionen kontinuierlich oder (falls absatzweise) dosierungskontrolliert durch, unter Bedingungen, bei welchen die Komponenten in dem Masse durch Reaktion verbraucht werden, wie sie zugeführt werden. Gefährlich ist bei dieser Reaktionsführung die Akkumulation, die Ansammlung von nicht-reagiertem Material im Reaktor.

Akkumulationsursachen können zum Beispiel sein: nicht anspringen (eine Grignard-Reaktion muss initialisiert werden, wobei es gar nicht leicht ist, festzustellen ob die Reaktion "läuft"); ungenügendes Mischen der Reaktanden; und unterkühlen (für Reaktionen, die relativ langsam ablaufen, sind untere Temperaturgrenzen ebenso bedeutungsvoll wie obere Temperaturgrenzen für zersetzliche Gemische).

In manchen Fällen ist die dosierungskontrollierte Reaktionsführung nicht möglich oder nicht wirtschaftlich. Die alternativen Arbeitsweisen, bei welchen die Reaktionskomponenten unter Bedingungen, bei welchen die Reaktion nicht oder sehr langsam abläuft, gemischt werden und dann temperaturprogrammiert, adiabatisch oder durch Katalysatorzugabe zur Reaktion gebracht werden, erfordert eine besonders sorgfältige Abklärung der Sicherheitskriterien.

ANWENDUNGEN

Herstellung von Grignard-Reagens



Diese Reaktion ist im Labor und erst recht im technischen Masstab nicht sehr beliebt. Sie ist stark exotherm und springt schlecht an, verläuft aber nach dem Anspringen

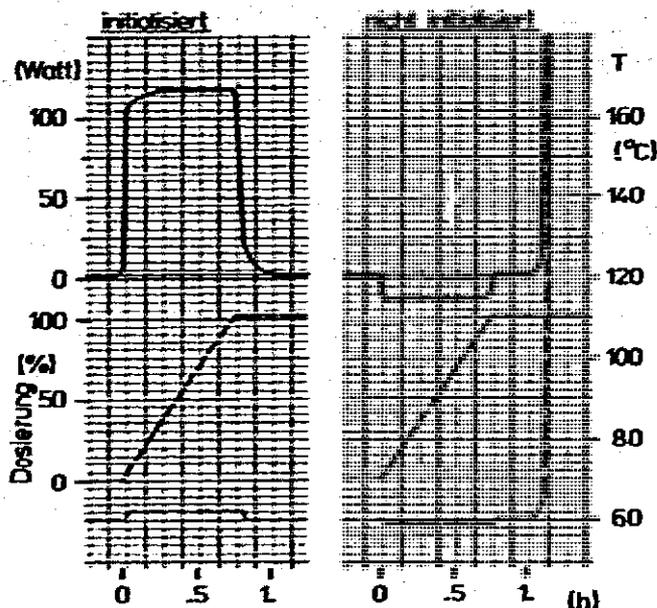
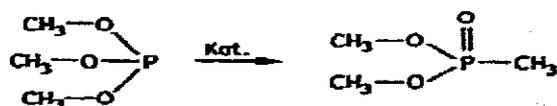


Fig. 8. Grignard-Reaktion. Einfluss der Initialisierung. Gestrichelt, dosierte Menge an Alkylhalogenid; ausgezogen, Wärmefluss; strichpunktiert, Temperatur.

sehr rasch. Im Labor führt man sie gewöhnlich so durch, dass man das Magnesium im Lösungsmittel vorlegt, einen kleinen Anteil des Halogenids zugibt, zum Sieden erwärmt, wartet bis die Reaktion anspringt und dann den Rest des Halogenids langsam zufließen lässt. Im technischen Masstab ist man auf sichere Initialisierungsprozeduren angewiesen (auf die hier nicht eingegangen werden kann); denn ein Anlaufen der Reaktion nach dem Zulauf des gesamten Halogenids hätte katastrophale Folgen. Unsere Untersuchung galt also der Beurteilung von Initialisierungsprozeduren.

Die Thermogramme (Fig. 8) zeigen, dass die Reaktion bei korrekter Initialisierung (links) praktisch verzögerungsfrei abläuft. Ohne Initialisierung (rechts) wird während der Dosierung keine Wärme freigesetzt, es muss im Gegenteil Wärme zugeführt werden zur Aufwärmung des kalt zulaufenden Halogenids. Nach dem Start läuft die Reaktion so rasch, dass das Gemisch übersiedet; im technischen Masstab wäre eine Kesselexplosion die Folge.

Isomerisierung von Trimethylphosphit (I)



Diese stark exotherme Isomerisierung, die zu Dimethylmethanphosphonat führt, ist eine unerwünschte Nebenreaktion bei Phosphonierungen mit Trimethylphosphit und

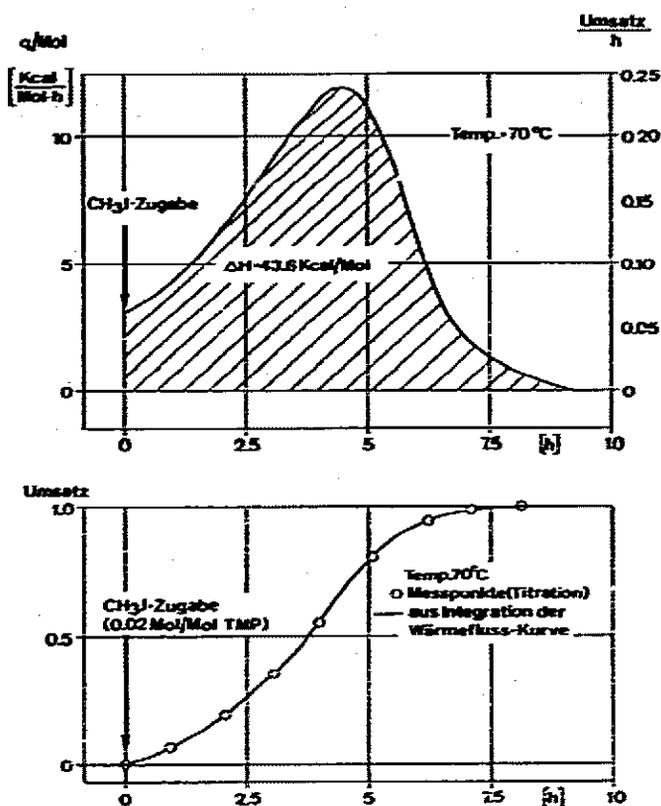


Fig. 9. Isomerisierung von Trimethylphosphit. (a) Oben, Wärmefluss-Kurve; (b) unten, Umsatzkurve.

eine potentielle Gefahr beim Umgang mit Trimethylphosphit. (Der adiabatische Temperaturanstieg dieser Reaktion beträgt ca. 600°C .) Die Isomerisierung hat aber auch technisches Interesse, da Dimethylmethanphosphonat ein nützliches Lösungsmittel und Zwischenprodukt ist.

Die Reaktion läuft nur in Gegenwart von Katalysatoren. Mit Methyljodid als Katalysator nimmt sie den in Bild 9 gezeigten Verlauf: Vor Katalysatorzugabe keine Reaktion, nach Katalysatorzugabe eine bei konstanter Temperatur zunächst stark ansteigende Reaktionsgeschwindigkeit, bedingt durch die mit steigendem Umsatzgrad wachsende Polarität des Reaktionsgemisches. Die richtige Arbeitsweise für den technischen Masstab ist hier das Zudosieren von Trimethylphosphit in vorgelegtes Dimethylmethanphosphonat. Im Labormasstab läuft die in Fig. 9a gezeigte Reaktionsweise harmlos; im technischen Reaktor (z.B. einem 1000 l Kessel) reicht die Kühlkapazität nicht aus, sodass die Reaktion bald einen quasi-adiabatischen Verlauf nimmt. Der Temperatur- und Dampfdruck-Anstieg erfolgt dabei so rasch, dass eine Stabilisierung der Temperatur am Siedepunkt nicht zu erwarten ist und die Dampfbildung ist so gross, dass ein drucklos betriebener Reaktor wie ein geschlossenes Gefäß wirkt. Figur 10 zeigt den für diese Bedingungen berechneten Temperatur-

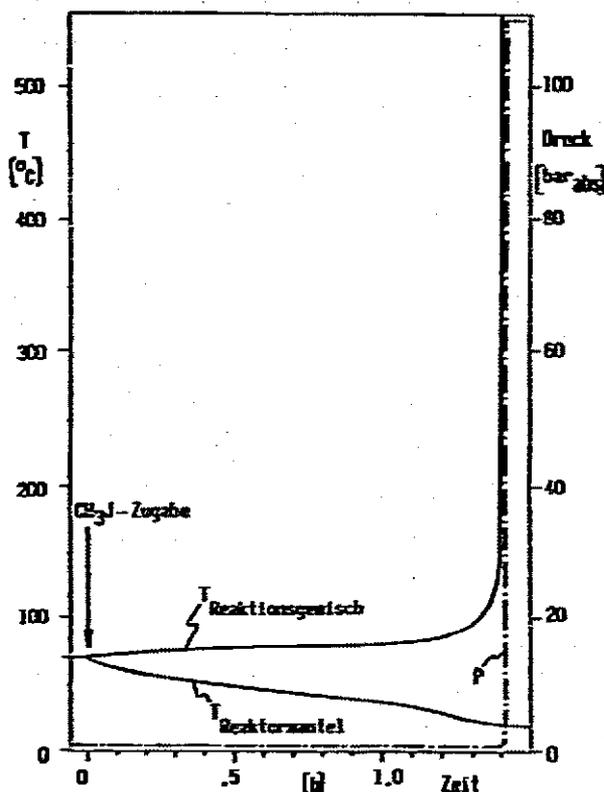


Fig. 10. Isomerisierung von Trimethylphosphit. Simulation eines durchgehenden Ansatzes.

verlauf, basierend auf den im Wärmeflusskalorimeter ermittelten thermischen Daten*.

Da Trimethylphosphit in grossen Quantitäten gehandhabt wird, war abzuklären, ob zufällige Verunreinigungen die Isomerisierung katalysieren können und wie die Isomerisierung inhibiert werden kann.

Figur 11 zeigt einen Versuch zu Katalyse und Inhibition, der auch die Einfachheit des Arbeitens im Kalorimeter zeigt. Folgende Eingriffe sind bezeichnet:

- (a) Start der Isomerisierung durch eine erste CH_3J -Portion.
- (b) Beschleunigung der Reaktion durch eine zweite gleich grosse CH_3J -Portion.
- (c) Bremsung der Reaktion durch eine erste Triäthylamin-Portion.
- (d) Zugabe einer zweiten Triäthylamin-Portion.
- (e) Zugabe einer dritten Triäthylamin-Portion (völliger Stillstand der Reaktion).
- (f) erneuter Start der Isomerisierung durch CH_3J -Zugabe.

Man erkennt, dass Verdoppelung der CH_3J -Menge die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt und dass Triäthylamin das Methyljodid sehr rasch in exothermer Reaktion bindet.

* Annahme für die Simulation: 1000 l Kessel, $K = 300 \text{ kcal m}^{-2}\text{h}^{-1}$, Wasserzirkulation in Mantel, Kühlwassertemperatur 20°C ; proportional wirkende Kaskadenregelung (Sollwertabweichung der Innentemperatur bestimmt den Sollwert der Manteltemperatur) mit einem Verstärkungsverhältnis von 5; kinetische und kalorische Daten nach Lit. 1.

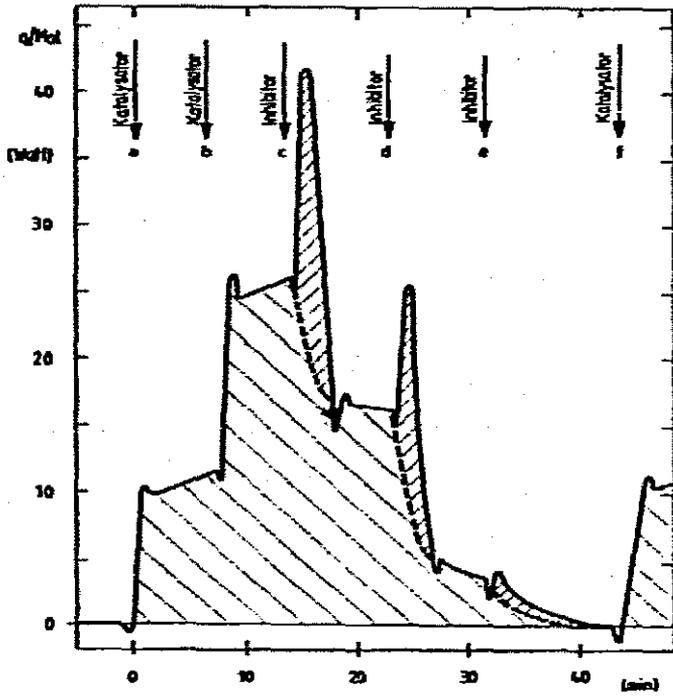


Fig. 11. Isomerisierung von Trimethylphosphit. Katalyse und Inhibition (Erklärungen im Text).

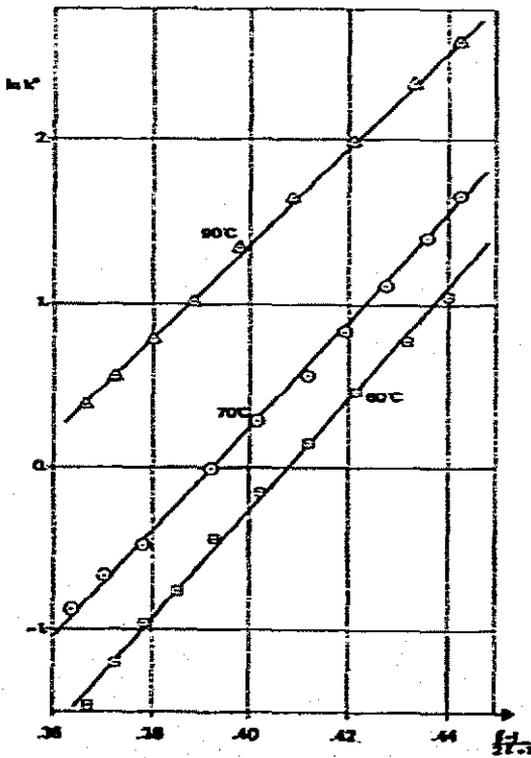


Fig. 12. Isomerisierung von Trimethylphosphit. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k^* von der Dielektrizitätskonstanten ϵ .

Die systematische Suche nach Isomerisierungskatalysatoren hat ergeben, dass Metallhalogenide ebenfalls katalytisch wirken; aber so schwach, dass eine Auslösung der Isomerisierung durch zufällige Verunreinigungen nicht zu befürchten ist.

Von methodischem Interesse ist der Vergleich des thermisch (durch Integration der Leistungskurve) ermittelten Umsatzverlaufs mit dem chemisch (durch Jodometrische Titration von Trimethylphosphit) bestimmten Umsatz (Fig. 9b). Die thermische Umsatzkurve liegt innerhalb des Streubereichs der chemisch bestimmten Umsatzdaten. Bei der thermischen Analyse (Fig. 9a) wird aber der zeitliche Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit, also die eigentliche kinetische Information, viel genauer erfasst, als er durch Differentiation einer chemisch bestimmten Umsatzkurve erhalten werden kann.

Ebenfalls erwähnenswert ist die Interpretation der überraschenden Isomerisierungskinetik. Zu erwarten wäre eine Kinetik erster Ordnung, also isotherm eine monoton abfallende Reaktionsgeschwindigkeit. Die starke Beschleunigung der Reaktion nach der Katalysator-Zugabe hat ihre Ursache in der Polaritätsänderung des Reaktionsgemisches als Folge der Umwandlung. Macht man den Ansatz erster Ordnung

$$\dot{x} = k^*(T, \epsilon) \cdot (1 - x) \cdot c_{\text{CH}_3\text{J}}$$

mit x = Umsatzgrad; ϵ = Dielektrizitätskonstante

und trägt den so ermittelten k^* -Wert logarithmisch gegen das Polaritätsmass $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ auf, so erhält man die von der Theorie geforderte Gerade (Fig. 12).

DANK

Der vorliegende Beitrag berichtet über Erfahrungen und Entwicklungen einer grösseren Arbeitsgruppe. Der Autor ist deshalb vielen Mitarbeitern und Kollegen zu Dank verpflichtet; insbesondere den Herren H. P. Gfrörer, W. Kanert, Dr. H. Martin und A. Runser für wesentliche Beiträge zu Konzept und Konstruktion des beschriebenen präparativen Wärmeflusskalorimeters. An dieser Stelle sei auch den Herren Prof. M. Brenner, Universität Basel, und Prof. D. W. T. Rippin, ETH-Zürich, dafür gedankt, dass sie im Rahmen von Dissertationen grundlegende Untersuchungen zur Applikation thermoanalytischer Methoden und zur Auswertung von Thermogrammen möglich machten.

LITERATUR

- 1 H. Martin, *Dissertation*, Basel, 1973.
- 2 F. Becker und W. Walisch: *Z. Phys. Chem. NF*, 46 (1965) 279.
- 3 W. Köhler, O. Riedel und H. Scherer, *Chem.-Ing.-Tech.*, 45 (1973) 1289.
- 4 W. Regenass, W. Gautschi, H. Martin und M. Brenner, *Therm. Anal.*, 3 (1975) 834.
- 5 DOS 2332135, DOS 2354997.
- 6 E. S. Watson, M. J. O'Neale, J. Justin und N. Brenner, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1233.
- 7 P. Baumgartner und P. Duhaut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (1960) 1187.
- 8 E. Calvet und H. Prat, *Microcalorimetrie*, Masson, Paris, 1956.

- 9 T. H. Benzinger and Ch. Kitzinger: *Microcalorimetry*, in: *Temperature, its Measurement and Control*, Vol. 3, Reinhold, New York, 1963.
- 10 J. J. Christensen, J. W. Gardner, D. J. Eatough und R. J. Izatt, *Rev. Sci. Instr.* 44, 4 (1973) 481.
- 11 J. Šesták, V. Šatava and W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta*, 7 (1973) 335.
- 12 W. Gautschi, *Dissertation*, ETH, Zürich, 1975.
- 13 J. Lütolf, *Staub-Reinhalt. Luft*, 31 (1971) 3, 94.