

Über ein Rotations-Metallblock-Kalorimeter hoher Empfindlichkeit

Von G. GEISELER und M. RÄTZSCH *

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig
und der Organischen Abteilung der Leuna-Werke
(Z. Naturforsch. 18 a, 473—481 [1963]; eingegangen am 11. Dezember 1962)

A rotatable metal-block-calorimeter with thermoelectrical measurement of temperature is described. The platinum-lined combustion block is made of electrolytic copper. The zero-blocks, set up symmetrically on both sides of it, are of pure aluminum. Eight thermo-piles, with 50 elements each, are used for measuring. The small combustion-shell, also of platinum, is freely suspended so that its contents are never spilled during rotation. The whole calorimeter, is mounted on bearings, and is housed in a high-vacuum container, which can be evacuated down to a pressure of 10^{-5} mm Hg. A multi-jacket thermostat is used for thermal isolation. In the outer jacket the temperature constancy is better than 10^{-3} °C. The sensitivity of the calorimeter has been tested by the burning of some typical substances.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Abhängigkeit der Bildungswärmen stellungsisomerer geradkettiger Alkanderivate von der Stellung der funktionellen Gruppe in der Kohlenstoffkette sowie über den Einfluß von Substituenten auf die Resonanzstabilisierungsenergie nichtbenzoïder Aromaten war ein hochempfindliches, vielseitig verwendbares Verbrennungskalorimeter erforderlich. Dem zur höchsten Präzision entwickelten klassischen Verbrennungskalorimeter¹ hat sich zwar das in seiner Leistungsfähigkeit nunmehr ebenwertige Metallblockkalorimeter^{2—6} zur Seite gestellt, jedoch sind beide im allgemeinen nur für solche Substanzen verwendbar, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen. Von Schwefel, Halogene, Silizium, Phosphor oder andere Elemente enthaltenden Verbindungen können die Verbrennungswärmen oft nur recht ungenau oder überhaupt nicht bestimmt werden, da der Gesamtprozeß zu keinen eindeutigen Endprodukten führt. Wesentlich besser lassen sich derartige Substanzen in den sogenannten Rotationskalorimetern verbrennen, von denen in der Literatur bereits eine ganze Reihe mehr oder weniger empfindliche beschrieben worden sind⁷. Unter Ausschöpfung aller, eigener und aus der Literatur zu-

gänglicher Erfahrungen haben wir ein Rotations-Metallblock-Kalorimeter sehr hoher Empfindlichkeit entwickelt, das nicht nur den gestellten Anforderungen vollauf gerecht wird, sondern auch von geschulten Hilfskräften ohne besondere Schwierigkeiten gehandhabt werden kann. Nachfolgend sei über seinen Aufbau sowie über seine Arbeitsweise und Leistungsfähigkeit berichtet.

I. Aufbau des Kalorimeters

a) Kalorimeterblock mit Thermosäulen

Die um eine horizontale Achse schwenkbare Verbrennungsbombe besteht aus einem kugeligen, an zwei gegenüberliegenden Seiten abgeflachten Elektrolytkupferblock von ca. 40 kg Gewicht (Abb. 1). Sie hat einen Inhalt von 300 cm³ und ihre Innenwände sind mit 0,1 mm starkem, fest anliegendem Platinblech ausgekleidet. Der ebenfalls aus Kupfer gefertigte und auf der Innenseite mit Platinblech geschützte Deckel trägt die isolierte Durchführung sowie das Ein- und Abläßventil für den Sauerstoff. Auch das Verbrennungsschälchen und seine Aufhängung sind aus Platin gefertigt. Letztere ist drehbar gelagert, so daß der Bombenkörper während des ganzen Meßvorganges, also auch vor der Verbrennung rotieren kann, ohne daß die Substanz aus dem Schälchen herausfällt. Etwa 4 cm oberhalb und

* Teil der Dissertation von M. RÄTZSCH, Universität Leipzig 1963.

¹ E. J. PROSEN u. F. D. ROSSINI, J. Res. Nat. Bur. Stand. **27**, 289 [1941]. — F. D. ROSSINI, Experimental Thermochemistry, Interscience Publishers Inc. New York Ltd., London 1956.

² A. MAGNUS u. F. BECKER, Z. phys. Chem. **196**, 378 [1951]. — A. MAGNUS u. G. WITWER, Z. phys. Chem., N. F. **9**, 141 [1956].

³ G. PILCHER u. L. E. SUTTON, Phil. Trans. Roy Soc., Lond. A **248**, 23 [1955].

⁴ K. SCHWABE, Z. Elektrochem. **60**, 151 [1956]. — K. SCHWABE u. W. WAGNER, Chem. Ber. **91**, 686 [1958]. — W. WAGNER, Z. phys. Chem. **218**, 392 [1961].

⁵ W. A. KEITH u. H. MACKLE, Trans. Faraday Soc. **54**, 353 [1958].

⁶ A. R. MEETHAM, JUPAC Symp. 1959, Wattens (Österr.).

⁷ W. N. HUBBARD, C. KATZ u. G. WADDINGTON, J. Phys. Chem. **58**, 142 [1954], vgl. auch Anm. ⁵. — W. D. GOOD, D. W. SCOTT u. G. WADDINGTON, J. Phys. Chem. **60**, 1080 [1956]. — W. D. GOOD, D. R. DOUSLIN, D. W. SCOTT, A. GEORGE, J. L. LACINA, J. P. DAWSON u. G. WADDINGTON, J. Phys. Chem. **63**, 1133 [1959].



unterhalb des Schälchens angebrachte 0,5 mm starke Siebplatten aus Platin schützen den Bombendeckel bzw. -boden gegen die Verbrennungsflamme und gewährleisten weiterhin eine bessere Verteilung der Bombenflüssigkeit bei der Rotation. Auf den beiden abgeflachten Seiten des Kalorimeterblocks befinden sich im Ab-

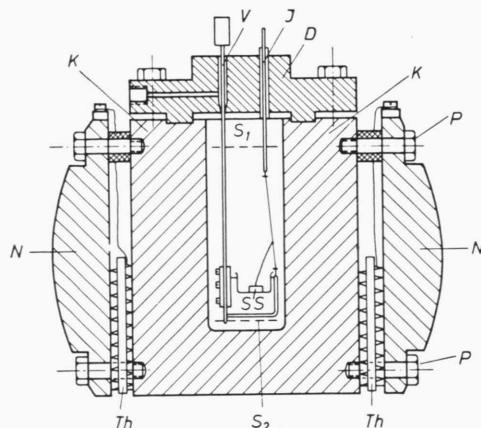


Abb. 1. Kalorimeterblock. K Verbrennungsblock, N Nullblöcke, D Deckel, I isolierte Durchführung, V Ventil, P Polyamidschrauben, Th Thermosäulen, S₁, S₂ Schutzschilder, SS Substanzschälchen.

stand von 15 mm die thermischen Nullblöcke. Sie bestehen aus Reinstaluminium und sind auf der der Bombe zugekehrten Seite ebenfalls abgeflacht. Der Abstand wird durch zwei geschliffene Glasstückchen gleicher Stärke und kleiner Grundfläche gewährleistet. Befestigt sind die Aluminiumblöcke mittels Polyamidschrauben. Auf diese Weise ergibt sich eine starre, aber doch gut wärmeisolierende Verbindung zwischen Verbrennungs- und Nullblock. Zur Aufnahme der aus je 50 Elementen (Kupfer-Konstantan) bestehenden Thermosäulen sind die Blöcke mit spiegelbildlich einander zugekehrten 3 mm tiefen Schlitten versehen. Die Säulen wurden zunächst nach Isolation durch dünnes Papier mit Epoxydharz fest in die Nullblöcke und danach in entsprechender Weise, jedoch jetzt mit Lithelen (Hochvakuumfett der Fa. Leybolds Nachf.), in den Bombenkörper eingegossen. Hierdurch ist eine leichte Demontage des Systems und bequemes Auswechseln der Thermosäulen möglich. Am günstigsten erwiesen sich vier Säulen auf jeder Seite. Bombe und Nullkörper sind auch am Boden abgeflacht, so daß die gesamte Anordnung gefahrlos auf eine geeignete Unterlage gesetzt werden kann. Um 90° zur Thermomeßfläche versetzt, befinden sich auf beiden Seiten des Bombenkörpers die aus Polyamid bestehenden Achsschenkel für die Aufhängung und Rotation des gesamten Kalorimeterblockes. An deren äußersten Enden sind Kugellager aufgesteckt, die genau in die Halterung an der Wand des Hochvakuumgefäßes passen. Die eine Halterung besitzt eine Kerbe, in die ein Dorn eingreift, dessen Verlängerung dicht durch das Hochvakuumgefäß und den Thermostaten führt.

b) Hochvakuumgefäß und Pumpenaggregat

Das zylindrische, aus Edelstahl gefertigte Hochvakuumgefäß (Abb. 2) ist beiderseitig poliert und innen noch zusätzlich mit Aluminiumglanzfolie ausgelegt. Im Deckel befindet sich eine aus dem Thermostaten herausragende Schleuse, die bei Anwendung des RUMFORDSchen Kunstgriffes zum Einbringen eines Kühlgefäßes dient. Dieses zylindrische, aus Kupfer bestehende Gefäß hat einen Querschnitt von 80 mm, ist

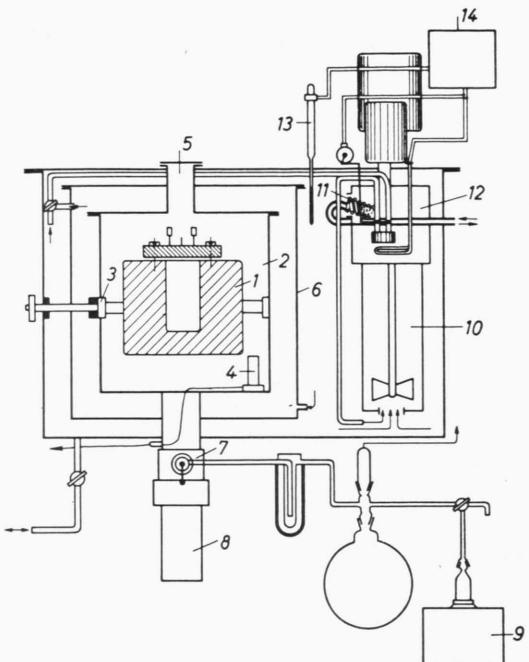


Abb. 2. Mehrfachmantelthermostat mit Kalorimeterblock. 1 Kalorimeterblock, 2 Vakuumbehälter, 3 Rotationsvorrichtung, 4 Meßstelle für Ionisationsvakuummeter, 5 Schleuse, 6 Doppelmantelgefäß, 7 Ventilblock, 8 Öldiffusionspumpe, 9 Vorpunktpumpe, 10 Umwälzpumpe, 11 Kühlslange, 12 Hilfsthermostat, 13 Kontaktthermometer, 14 Elektronenrelais.

20 mm hoch und besitzt innen Kupferlamellen zur Erzielung eines besseren Wärmeüberganges. An seiner glanzvernickelten Oberfläche befindet sich eine dicht verschließbare Öffnung, durch die eine ganz bestimmte geeignete Wassermenge einpipettiert werden kann. Durch Abkühlen des Gefäßes unterhalb 0 °C läßt sich somit die Schmelzwärme des Eises ausnutzen. Der nicht vernickelte Unterteil paßt genau in eine entsprechende Aussparung am Unterteil des Bombenkörpers. Nach Drehung der Bombe um 180° wird das Kühlgefäß mit Hilfe eines Führungsstabes aus seiner Schutzhülle durch die Schleuse in die Aussparung am Bombenkörper eingeführt und unmittelbar vor der Messung durch erneutes Drehen um 180° wieder abgeworfen. Die Schutzhülle des Kühlgefäßes ist eine luftdichte Blechummantelung. Sie soll eine ungünstige Beeinträchtigung des Endvakuums infolge Kondensation der Luftfeuchtigkeit auf dem Kühlgefäß verhindern.

An einer Öffnung am Boden des Vakuumgefäßes ist die Vakuumsaugleitung und an diese dicht unterhalb des Thermostaten der Ventilblock mit dem Pumpenaggregat angeschlossen. Auf diese Weise kann die Verbindungsleitung zwischen Hochvakuumpumpe und Gefäß auf ein Mindestmaß verkürzt werden. Der Leitungsquerschnitt braucht außerdem keine Verengung zu erfahren. Durch den Hochvakumsaugstutzen sind gleichzeitig die Zuleitungen für die elektrische Zündvorrichtung, die thermoelektrische Temperaturmessung, die Hochvakuummeßzelle und den elektrischen Heizer zum Ausheizen des Vakuumgefäßes geführt. Zur genauen Messung des Endvakuums befindet sich die Glühkathode des Ionisationsvakuummeters direkt im Hochvakuumgefäß. Mittels des Ventilblockes kann eine direkte Verbindung zwischen der Vorpumpe und dem Hochvakuumbehälter hergestellt werden. Die Zuleitungen zur Öldiffusionspumpe bleiben dabei geschlossen. In dieser Stellung erfolgt nach dem Einbau des Kalorimeterblocks das Auspumpen des Hochvakuumbehälters auf 0,1 bis 0,01 Torr. Danach wird die Verbindung zur Vorpumpe geschlossen und zur Öldiffusionspumpe geöffnet. Zwischen Vor- und Hochvakumpumpe befinden sich ein Puffergefäß von 10 l, zur Druckmessung ein drehbares McLEOD- und die Meßzelle eines PIRANI-Manometers sowie zur Verbesserung des Vorpunkts eine Kühlafalle, die während des Betriebes der Vakumanlage mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Im Vorpunktbereich werden im Mittel 10^{-2} und im Hochvakuumgefäß 10^{-5} bis 10^{-6} Torr erreicht.

c) Mehrfachmantelthermostat

Die Temperaturkonstanz wird mit einem speziell hierfür entwickelten Mehrfachmantelthermostaten erreicht. In einem großen Edelmetallbehälter sind zwei dünnwandige ineinander gesetzte V2A-Behälter, in denen sich das Hochvakuumgefäß befindet, eine Flüssigkeitsumwälzpumpe, ein Hilfsthermostat und ein Kontaktthermometer untergebracht. Das im äußeren Thermostatenmantel befindliche destillierte Wasser wird umgewälzt, gekühlt und geheizt. Zur Umwälzung dient eine Pumpe, deren Rührer in einem Metallrohr läuft. Das Wasser wird dabei von unten eingesaugt und verlässt oben die Pumpe, so daß sich im gesamten Kalorimetergefäß eine gerichtete Strömung ergibt. Der Antriebsmotor liegt außerhalb des Thermostaten. Im Wasseraustrittsstutzen der Pumpe befindet sich als Kühler eine von einer konstanten Wassermenge durchflossene ca. 3 m lange, spiralförmig aufgewickelte Kupferkapillare. Um einen gleichmäßigen Heiz- und Kühlhythmus zu erreichen, sind die Heizleistungen des Hilfsthermostaten dieser Kühlung angepaßt. Der Hilfsthermostat arbeitet nach der verbesserten Doppeltrichtermethode von SWIETOSLAWSKY⁸ (Einzelheiten sind der Abb. 3 zu entnehmen). Als Ummantelung des Hilfsthermostaten dient ein gut isolierend wirkender, allseitig geschlossener Kunststoffbehälter, in dessen Oberteil der Rührer mit dem Heizelement sowie die Förder- und Ansaugpumpe eines handelsüblichen Thermostaten hineinragen. Die Pumpe wird mit einer Feder geschlossen gehalten und nur bei Schaltung des elektronischen Relais durch einen Elektromagneten für die Dauer der Heizung geöffnet. Gleichzeitig schaltet sich das Heiz-

element ein. Für die Inbetriebnahme steht zusätzlich ein weiterer Heizer zur Verfügung. Durch diese Anordnung wird eine vollkommen trägeheitslose Heizung erreicht, da jedes Nachheizen des Tauchsieders im Hilfsthermostaten verbleibt. Das den Hilfsthermostaten verlassende Wasser wird in die Saugleitung der Umwälzpumpe des Thermostaten geleitet, um eine weitgehende und sofortige Vermischung mit der Thermostatenflüssigkeit zu erreichen. Nach Passieren der Kühlslange gelangt es zu einem eigens hierfür angefertigten Spezialkontaktthermometer (Thermometerwerk Geraberg/Thür.). Bei einem Meßbereich von 1 Grad ermöglicht es mit Hilfe eines Kathetometers eine Ablesegenauigkeit von $1/1000$ Grad. Wird die Temperatur im Arbeitsraum auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant gehalten, läßt sich im äußeren Mantel eine Temperaturkonstanz von $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ Grad erzielen. Unterhalb der Arbeitstemperatur ist der Kontakt geöffnet und das Relais schaltet auf Heizung, d. h. der Magnet öffnet die Förderpumpe des Hilfsthermostaten, während gleichzeitig der Heizer eingeschaltet wird. Ist die Arbeitstemperatur erreicht, schließt der Kontakt, Magnet und Heizer werden vom Relais ausgeschaltet und die Förderpumpe des Hilfsthermostaten wird dabei außer Betrieb gesetzt. Im äußeren Thermostatenmantel befindet sich ein von der Thermostatenflüssigkeit bedecktes dünnwandiges Doppelmantelgefäß. Seine Wände haben einen Abstand von 5–8 mm und sind voneinander isoliert. Der Raum auf der Innenseite des Gefäßes ist gegen den äußeren Thermostatenmantel dicht abgeschlossen und bis auf das Hochvakuumgefäß vollkommen mit Thermostatenwasser gefüllt. Mit dieser Anordnung wird eine Dämpfung der Temperaturschwankungen im äußeren Thermostatenmantel erzielt. Der Nachteil eines solchen Mehrfachmantelthermostaten ist seine thermische Trägheit. Zur schnelleren Erreichung der konstanten Arbeitstemperatur kann das Wasser aus dem Doppelmantelgefäß aus einem Stutzen am

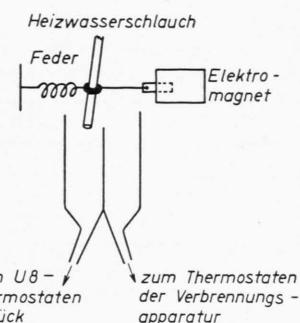


Abb. 3. Doppeltrichtermethode von SWIETOSLAWSKY.

element, ein 300 W-Tauchsieder, ein. Für die Inbetriebnahme steht zusätzlich ein weiterer Heizer zur Verfügung. Durch diese Anordnung wird eine vollkommen trägeheitslose Heizung erreicht, da jedes Nachheizen des Tauchsieders im Hilfsthermostaten verbleibt. Das den Hilfsthermostaten verlassende Wasser wird in die Saugleitung der Umwälzpumpe des Thermostaten geleitet, um eine weitgehende und sofortige Vermischung mit der Thermostatenflüssigkeit zu erreichen. Nach Passieren der Kühlslange gelangt es zu einem eigens hierfür angefertigten Spezialkontaktthermometer (Thermometerwerk Geraberg/Thür.). Bei einem Meßbereich von 1 Grad ermöglicht es mit Hilfe eines Kathetometers eine Ablesegenauigkeit von $1/1000$ Grad. Wird die Temperatur im Arbeitsraum auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant gehalten, läßt sich im äußeren Mantel eine Temperaturkonstanz von $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ Grad erzielen. Unterhalb der Arbeitstemperatur ist der Kontakt geöffnet und das Relais schaltet auf Heizung, d. h. der Magnet öffnet die Förderpumpe des Hilfsthermostaten, während gleichzeitig der Heizer eingeschaltet wird. Ist die Arbeitstemperatur erreicht, schließt der Kontakt, Magnet und Heizer werden vom Relais ausgeschaltet und die Förderpumpe des Hilfsthermostaten wird dabei außer Betrieb gesetzt. Im äußeren Thermostatenmantel befindet sich ein von der Thermostatenflüssigkeit bedecktes dünnwandiges Doppelmantelgefäß. Seine Wände haben einen Abstand von 5–8 mm und sind voneinander isoliert. Der Raum auf der Innenseite des Gefäßes ist gegen den äußeren Thermostatenmantel dicht abgeschlossen und bis auf das Hochvakuumgefäß vollkommen mit Thermostatenwasser gefüllt. Mit dieser Anordnung wird eine Dämpfung der Temperaturschwankungen im äußeren Thermostatenmantel erzielt. Der Nachteil eines solchen Mehrfachmantelthermostaten ist seine thermische Trägheit. Zur schnelleren Erreichung der konstanten Arbeitstemperatur kann das Wasser aus dem Doppelmantelgefäß aus einem Stutzen am

⁸ W. SWIETOSLAWSKY, Thermochemie, in Handbuch der allg. Chemie, Bd. VII, Akad. Verlagsges. m. b. H., Leipzig 1928.

oberen Rand direkt von der Förderpumpe abgezogen werden. Der Zulauf erfolgt über eine zweite Öffnung am Boden des Gefäßes. Auf diese Weise kommt es in diesem Gefäß zur Umwälzung des Wassers. Nach Erreichen der Arbeitstemperatur wird die Verbindung zwischen der Saugseite der Förderpumpe und dem äußeren Thermostatenmantel wieder hergestellt. Damit auch zwischen Kalorimeter und äußerem Thermostatenmantel ein möglichst guter Temperaturausgleich stattfindet, wird während der Aufheizung auf Thermostatentemperatur Wasserstoff (etwa 0,8 atü) durch den Lufteinlaßstutzen am Ventilblock in das Vakuumgefäß eingebracht.

Zum Ausbau des Kalorimeters nach der Verbrennung wird $\frac{1}{4}$ der Menge des Thermostatenwassers in einen zweiten, tiefer liegenden Behälter abgelassen. Es kann mit Luft wieder in den Thermostaten zurückgedrückt werden.

d) Temperaturmeßeinrichtung

Die Messung der bei dem Verbrennungsprozeß durch die Temperaturdifferenz zwischen dem Kalorimeter und den Nullblöcken auftretenden Thermospannung erfolgt mit einem handelsüblichen DIESSELHORST-Kompensator (Fa. M ö h r e r, Mellenbach/Thür.). Das dazugehörige Spiegelgalvanometer hat bei 1 m Skalenabstand eine Empfindlichkeit von $1,5 \cdot 10^{-6}$ Volt/mm. Zur Eliminierung etwa noch vorhandener kleiner Thermospannungen innerhalb des Kompensators ist ein in Paraffin getauchter thermokraftfreier Umschalter vorgesehen, mit dem die Stromrichtung von Meßpunkt zu Meßpunkt umgepolzt werden kann. Als Stromquelle dient ein 4 V-Akku, dem ein Präzisionskurbelwiderstand vorgeschaltet ist. Geeicht und kontrolliert wird sie durch ein handelsübliches WESTON-Normal-Element.

Alle Zu- und Ableitungsdrähte besitzen zum Schutz gegen elektromagnetische Störungen aus der Umgebung einen geerdeten Mantel. Aus dem gleichen Grunde befinden sich alle Meßinstrumente und Umschalter auf geerdeten Bleiplatten. Das Spiegelgalvanometer steht auf einer 115 kg schweren Stahlplatte, die nach JULIUS an 3 Stahldrähten von 10 m Länge aufgehängt ist. Die Streckgrenze der Drähte ist nahezu erreicht. An der Unterseite sind mehrere senkrecht zueinander stehende, mehrfach durchbohrte Bleche geeigneter Länge angebracht, die zur Dämpfung des Schwingungstisches in horizontaler Richtung in ein Becken mit Heißdampfzylinderöl eintauchen.

e) Zündvorrichtung und Substanzvorbereitung

Die Zündung erfolgt elektrisch mit einem Platin draht von 0,03 mm Stärke. Beim Anlegen einer Spannung von 6 Volt brennt er nach 0,1 sec durch. Die zugeführte Energie ist vernachlässigbar klein; da die Zündbedingungen sowohl bei der Eichung als auch bei den Messungen gleichbleiben, erübrigen sich Korrekturen. Das Gewicht des Drahtes beträgt nur 1 mg. Um ihn auf die Schmelztemperatur zu erwärmen, werden, wenn man von der Wärmeabgabe an die Umgebung absieht, weniger als 0,02 cal benötigt. Mit dem glühen-

den Platindraht wird ein Baumwollfaden zur Entzündung gebracht, der seinerseits die Substanz zur Entflammung bringt. Benötigt werden für die Verbrennung 400 bis 600 mg. Bei der Verbrennung von Festsubstanzen wird der Baumwollfaden zweckmäßig gleich mit in die Pastille eingepreßt. Flüssige Substanzen, auch solche mit relativ hohem Dampfdruck oder ausgesprochener Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff, lassen sich unter geeigneten Voraussetzungen mit Hilfe von Glasampullen gut verbrennen. Hierzu dienen dünnwandige Ampullen mit etwa 5 cm langer Füllkapillare. Nach dem Einfüllen der Substanz muß diese mindestens zu 50% ausgefüllt sein. Nach Abkühlen der Ampulle auf -10°C (die Flüssigkeit zieht sich aus der Kapillare zurück) wird die Kapillare nicht weit entfernt vom Ampullenkörper zu einer feinen Haarkapillare ausgezogen, nach dem Temperieren die sich im oberen Ende der Feinkapillare befindliche Flüssigkeit mit einem kleinen Flämmchen herausgetrieben und die Ampulle erneut, und zwar soweit abgekühlt, bis die Flüssigkeit aus der Feinkapillare zurückgezogen ist; schließlich wird abgeschmolzen. Eine so vorbereitete, nahezu völlig gefüllte dünnwandige Glasampulle hält Außendrücke bis zu 40 Atm. aus, ohne zu zerplatzen und zerfällt bzw. zer schmilzt bei der Zündung mit einer Hilfssubstanz so vollständig, daß kein Zerspringen erfolgt. Als Hilfssubstanz ist Piacryl (Polymethacrylnitril) gut geeignet. Auf die zugeschmolzene und gewogene Ampulle werden 1 – 2 Tropfen einer konzentrierten Lösung von Piacryl in Aceton aufgebracht. Nach dem Verdunsten des Acetons verbleibt ein gut haftender Piacrylüberzug zurück. Er braucht nur einen Teil der Oberfläche zu bedecken. Vor dem restlosen Verdampfen des Acetons wird der Baumwollfaden mit an der Oberfläche festgeklebt. Etwa 3 – 4 mg Piacryl als Hilfssubstanz reichen aus. Das entspricht 1% des Gesamttemperaturanstieges. Für die genaue Gewichtsbestimmung von Verbrennungssubstanz und Hilfsstoffen dient eine Mikrowage (Sartorius, Göttingen) mit einer Empfindlichkeit von 10^{-5} g. Sie befindet sich im temperaturkonstanten Kalorimeterraum und ist auf einem schwingungsfreien Tisch aufgestellt.

II. Versuchsablauf

Die zur Verbrennung vorbereitete Substanz wird in das Platinschälchen eingebracht, der Platinhaarddraht an den beiden Zündpolen befestigt und daran der Baumwollfaden geknüpft. Nachdem 1 cm^3 dest. Wasser einpipettiert worden ist, wird die Bombe verschlossen, durch zweimaliges Aufpressen von 20 atü Sauerstoff und anschließendes Entspannen gespült und schließlich auf einen Arbeitsdruck von 30 atü gebracht. Es wurde reinster Sauerstoff (Sauerstoffwerk Oster nienburg) verwendet und seine Reinheit durch Verbrennung von Benzoesäure bei 20, 30 und 40 atü ermittelt; innerhalb der Meßgenauigkeit ergaben sich stets dieselben Werte. Der Arbeitsdruck von 30 atü wurde deshalb gewählt, weil bei diesem Druck bei allen bisher verbrannten Substanzen keine Rußabscheidung mehr auftrat.

Nachdem die Bombe in den Hochvakuumbehälter eingehängt ist und die elektrischen Zuleitungen für die Temperaturmessung und die Zündung angeklemmt sind, werden der Vakuumbehälter, das Doppelmantelgefäß und der äußere Thermostat geschlossen. Darauf wird das Doppelmantelgefäß mit der Saugseite des Hilfsthermostaten verbunden und nach Füllung des Systems mit Wasser die Temperaturregeleinrichtung in Betrieb gesetzt. Zur Entfernung jeglicher Feuchtigkeit an der Oberfläche des Bombenkörpers, der Nullblöcke und an der Innenwand des Hochvakuumbehälters werden die Vakuumpumpen für ca. 2 Stunden in Betrieb genommen. Diese Zeit ist auch erforderlich zur Einstellung des völligen Gleichgewichtes des Thermostaten. Jetzt wird der Flüssigkeitsumlauf im Thermostaten zwischen Hochvakuumbehälter und Doppelmantelgefäß durch Umstellen der Saugseite des Hilfsthermostaten auf den äußeren Thermostatenmantel unterbrochen, die Vakuumpumpen abgestellt und der Hochvakuumbehälter zur Verbesserung des Wärmeaustausches mit 1 atü Elektrolytwasserstoff gefüllt. Dann bleibt der Thermostat zweckmäßig über Nacht sich selbst überlassen. Auf diese Weise läßt sich erreichen, daß die Thermosäulen praktisch keine Temperaturdifferenz mehr anzeigen.

Nach der Kontrolle der Thermospannung wird der Wasserstoff abgelassen und entweder sofort die Vakuumpumpen in Betrieb genommen oder bei Anwendung des RUMFORDSchen Kunstgriffes zuvor die Schleuse am Deckel des Hochvakuumbehälters geöffnet und nach Drehung der Bombe um 180° das Kühlgefäß aufgesetzt. In beiden Fällen wird 5 min nach dem Einschalten der Oldiffusionspumpe die Thermospannung gemessen. Nach Erreichung der vorausberechneten negativen Thermospannung durch die Abkühlung wird das Kühlgefäß durch Zurückdrehen des Bombenkörpers in die Ausgangsstellung abgeworfen. Zwei Stunden werden benötigt, um das erforderliche Endvakuum (10^{-5} Torr oder besser) zu erreichen.

Nach Aufnahme der Vorperiode wird die Substanz gezündet. Die Hauptperiode dauert 50 min, wobei die Messungen in den ersten 10 min im Abstand von 15 sec und dann alle 30 sec erfolgen.

Danach beginnt die Nachperiode. Vor- und Nachperiode erstrecken sich über 10 oder 20 min, je nachdem ob zwischen zwei Messungen 15 oder 30 sec liegen. Die Zeitdauer der Hauptperiode ist größer als bei den gewöhnlichen Flüssigkeitskalorimetern, einmal weil die Geschwindigkeit des Wärmeaustausches infolge der konstanten Wärmeleitfähigkeit des Kalorimeterblockes unbeeinflußbar ist und zum anderen die große Empfindlichkeit der Temperaturmessung auch noch die kleinste Abweichung vom linearen Abfall erfaßt. Zur Kompensation geringfügiger im Kompensator bzw. in den Zuleitungen auftretender sekundärer Thermokräfte wird die Stromrichtung bei den Messungen der Vor- und Nachperiode von Meßpunkt zu Meßpunkt umgekehrt (Doppelumschalter am DIESSELHORST-Kompensator).

Zwischen allen Messungen erfolgt außerdem Überprüfung der Spannungskonstanz der Hilfsstromquelle.

Nach Beendigung der Messung wird der Druck in der Bombe kontrolliert und erst dann werden der Restsauerstoff und die Verbrennungsgase abgelassen. Zur Überprüfung, ob der Prozeß vollständig verlaufen ist, schließen sich qualitative und quantitative Analysen an (gaschromatographischer Nachweis unverbrannter Ausgangssubstanz, CO_2 -Bestimmung⁹). Die Bombenflüssigkeit wird stets mit der gleichen Menge bidestillierten Wassers herausgespült und durch Titration mit 1/13,82-n. Sodalösung der Gehalt an gebildeter Salpetersäure ermittelt (1 cm³ einer 1/13,83-n. Salpetersäure entspricht 1 cal¹⁰).

Bei einer vollständigen Verbrennung muß der Platinriegel völlig frei von Ruß sein und das Glas der verwendeten Ampullen als farblose oder höchstens schwach gelblich gefärbte Perle zurückbleiben. Umfassende Untersuchungen über die Rußbildung ergaben, daß neben dem Sauerstoffdruck die Substanzmenge und das Substanzschälchen eine besonders wichtige Rolle spielen. Substanzen, die bei 20 und 30 atü Sauerstoffdruck noch zu Rußabscheidungen neigen, verbrennen in den meisten Fällen bei 50 atü restlos. Eine Mindestmenge an Substanz darf nicht unterschritten werden, da sonst das Substanzschälchen zu kalt bleibt, was die Rußabscheidung begünstigt. Quarzschälchen sind weniger gut geeignet als solche aus Platin. Offensichtlich spielt neben der katalytischen Wirkung des Platins die Wärmeleitfähigkeit eine nicht unwesentliche Rolle. Die Schälchen dürfen nicht zu tief sein. Am besten bewährt haben sich bei Einwaagen von 500 bis 600 mg Platintiegelchen von 20 mm Durchmesser und 10 mm Tiefe.

III. Auswertung der Meßergebnisse

a) Korrektion des Wärmeaustausches mit der Umgebung

Die Korrektion für den Wärmeaustausch beruht auf dem NEWTONSchen Abkühlungsgesetz:

$$\frac{dU}{dt} = -k(U(t) - U_\infty); \quad (1)$$

dU/dt ist die zeitliche Änderung der gemessenen Thermospannung $U(t)$, U_∞ die sogenannte Konvergenzspannung, also jene, auf die das System zukonvergiert, und k die Abkühlungskonstante. Der Gang der Vorperiode ist bei Anwendung des RUMFORDSchen Kunstgriffes, d. h. bei Abkühlung des Kalorimeterblockes vor der Verbrennung stets positiv und der Gang der Nachperiode stets negativ. Der Temperaturgang des Kalorimeters wird bedingt durch die Wärmeleitfähigkeit der umgebenden Luft, die jedoch durch Evakuieren des Luftzwischenraumes

⁹ E. J. PROSEN u. F. D. ROSSINI, J. Res. Nat. Bur. Stand. **33**, 255 [1944].

¹⁰ W. A. ROTH u. F. BECKER, Z. Elektrochem. **40**, 836 [1934].

auf besser als 10^{-5} Torr sehr stark vermindert wird, ferner durch die Wärmeleitfähigkeit der Thermoelemente, der Polyamidbolzen zwischen den Blöcken und der Polyamidachsen. Da Kalorimeterblock und -mantel auf Hochglanz poliert sind, kann bei den kleinen Temperaturdifferenzen die Wärmeabgabe durch Strahlung vernachlässigt werden. Wäre die Hauptperiode unendlich klein und die Trägheit des Kalorimeters verschwindend gering, so würde kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden und die Temperatur- bzw. Spannungs-Zeit-Kurve dem idealisierten gestrichelten Verlauf in Abb. 4 folgen.

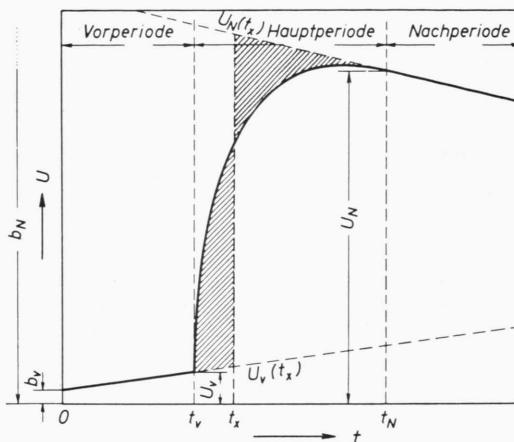


Abb. 4. Charakteristischer Verlauf der Spannung-Zeit-Kurve.

Die Differenz $U_N(t_x) - U_V(t_x)$ wäre unmittelbar proportional der gesamten frei gewordenen Wärme menge. Es muß somit aus dem wirklichen Kurvenverlauf die zugehörige ideale Hilfskurve ermittelt werden, die die tatsächliche Temperatur- bzw. Spannungsdifferenz abzulesen gestattet. Dazu werden die Geraden der Vor- und Nachperiode in den Bereich der Hauptperiode hineinextrapoliert bis zur Zeit t_x , die der gesuchten Spannungsdifferenz entspricht. Unter der Voraussetzung, daß Vor- und Nachperiode linear verlaufen und somit

$$(dU/dt)_V = g_V \quad \text{und} \quad (dU/dt)_N = g_N \quad (2 \text{ a, b})$$

konstante Größen sind, ergeben sich nach Integration die Konstanten zu:

$$g_V = \frac{U_V(t) - U_V}{t - t_V}, \quad (3 \text{ a})$$

$$g_N = \frac{U_N(t) - U_N}{t - t_N}. \quad (3 \text{ b})$$

$U_V(t)$ und $U_N(t)$ sind die während der Vor- und Nachperiode zu den Zeiten t abgelesenen Thermo-

spannungen, U_V der Endpunkt der Vorperiode und U_N der Anfangspunkt der Nachperiode. Da der Gang der Vor- und Nachperiode konstant ist und beide gleich lang sind, können an Stelle der Größen $U_V(t)$ und $U_N(t)$ die Mittelwerte

$$\bar{U}_V = \frac{1}{2}(U_A + U_V) \quad (4 \text{ a})$$

$$\text{und} \quad \bar{U}_N = \frac{1}{2}(U_N + U_E) \quad (4 \text{ b})$$

eingesetzt werden. U_A und U_E sind der erste und letzte Meßwert des gesamten Versuches.

Wegen der Konstanz der Größen $(dU/dt)_V$ und $(dU/dt)_N$ gilt weiterhin:

$$g_V = -k(\bar{U}_V - U_\infty), \quad (5 \text{ a})$$

$$g_N = -k(\bar{U}_N - U_\infty). \quad (5 \text{ b})$$

Somit ergibt sich die Abkühlungskonstante k zu:

$$k = \frac{g_N - g_V}{\bar{U}_V - \bar{U}_N}. \quad (6)$$

MAGNUS und BECKER geben für k Werte an, die bei $0,0024 \text{ min}^{-1}$ liegen. SCHWABE und WAGNER erreichten mit ihrem unlängst beschriebenen Kalorimeter einen Wert von etwa $0,0010 \text{ min}^{-1}$. Für unser Rotationskalorimeter ergab sich k zu $0,0022 \text{ min}^{-1}$.

Für den korrigierten Temperaturanstieg gilt:

$$\Delta U_x = U_N(t_x) - U_V(t_x). \quad (7)$$

Unter Berücksichtigung der Gln. (3 a) und (3 b) folgt

$$\Delta U_x = U_N - U_V + g_N(t_x - t_N) + g_V(t_x - t_V). \quad (8)$$

Zur Ermittlung der Unbekannten t_x aus dem Kurvenverlauf der Hauptperiode eignen sich nur die von MAGNUS und BECKER² sowie von SCHWABE und WAGNER⁴ angegebenen Methoden. Da sich die erstere nur für Verbrennungsvorgänge mit einem bestimmten Kurvenverlauf anwenden läßt, wurde der zweiten, die auf einer schrittweisen Integration von Meßpunkt zu Meßpunkt beruht, der Vorzug gegeben.

Der Zeitpunkt t_x muß so liegen, daß die beiden schraffiert gezeichneten Teilflächen in Abb. 4 gleich groß sind. Die Bedingungsgleichung lautet dann:

$$\int_{t_V}^{t_x} [U(t) - U_V(t)] dt = \int_{t_x}^{t_N} [U_N(t) - U(t)] dt. \quad (9)$$

Unter der Annahme, daß zwischen zwei Meßpunkten die Spannungsänderung linear verläuft, kann die Integration leicht auf numerischem Wege vorgenommen werden. Sie ist jedoch äußerst zeitaufwendig und erfordert selbst unter Benutzung einer üblichen

elektrischen Tischrechenmaschine 6 bis 8 Stunden; das Verhältnis von experimentellem zu rechnerischem Aufwand ist somit sehr ungünstig. Wir haben daher die Auswertung mit Hilfe des Rechenautomaten ZRA I der Firma Carl Zeiss, Jena, vorgenommen. Da das hierfür aufgestellte Programm auch für andere thermochemische Präzisionsmessungen anwendbar ist, sei es kurz erläutert:

Die Meßwerte der Vor- und Nachperiode werden doppelt gemittelt, indem der zweifache Wert des Meßpunktes und jeweils der des vorangegangenen und des folgenden addiert werden und die Summe durch 4 dividiert wird.

Die Koeffizienten der Geradengleichung $U = a t + b$ der Vor- und Nachperiode ergeben sich zu

$$a = \frac{n[t_r U_r] - [t_r] [U_r]}{n[t_r^2] - [t_r]^2}, \quad (10\text{ a})$$

$$b = \frac{[U_r] [t_r^2] - [t_r] [U_r]}{n[t_r^2] - [t_r]^2}. \quad (10\text{ b})$$

Hierin bedeutet die Klammer \sum_1^n und n die Anzahl der Meßpunkte ($r = 1, 2, 3, \dots, n$).

Zur Ermittlung der Größe ΔU_x wird auf beiden Seiten der Bedingungsgleichung das Integral

$$\int_{t_V}^{t_x} [U_N(t) - U(t)] dt \quad \text{addiert:}$$

$$\int_{t_V}^{t_x} [U(t) - U_V(t)] dt + \int_{t_V}^{t_x} [U_N(t) - U(t)] dt \quad (11)$$

$$= \int_{t_x}^{t_N} [U_N(t) - U(t)] dt + \int_{t_V}^{t_x} [U_N(t) - U(t)] dt.$$

Hieraus folgt:

$$\int_{t_V}^{t_x} [U_N(t) - U_V(t)] dt = \int_{t_V}^{t_N} [U_N(t) - U(t)] dt. \quad (12)$$

Aus den Geradengleichungen ergibt sich:

$$U_N(t) - U_V(t) = (a_N - a_V) t + b_N - b_V. \quad (13)$$

Durch Einführung von Gl. (13) in Gl. (12) erhält man:

$$\int_{t_V}^{t_x} [(a_N - a_V) t + b_N - b_V] dt \quad (14)$$

$$= \int_{t_V}^{t_N} U_N(t) dt - \int_{t_V}^{t_x} U(t) dt.$$

Wird integriert und nach Potenzen von t_x geordnet, so ergibt sich:

$$\frac{1}{2} (a_N - a_V) t_x^2 + (b_N - b_V) t_x + \frac{1}{2} (a_V t_V^2 - a_N t_N^2) \\ + b_V t_V - b_N t_N + \int_{t_V}^{t_N} U(t) dt = 0. \quad (15)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen

$$\bar{U}_V = a_V t_V + b_V \quad \text{und} \quad \bar{U}_N = a_N t_N + b_N$$

folgt für das Absolutglied der quadratischen Gleichung (15):

$$\frac{1}{2} [\bar{U}_V + b_V] t_V - \frac{1}{2} [\bar{U}_N - b_N] t_N + \int_{t_V}^{t_N} U(t) dt = A. \quad (16)$$

Die Lösung des Integrals $\int_{t_V}^{t_N} U(t) dt$ geschieht durch Summierung der Flächenstücke $\frac{1}{2} \Delta t [U_r + U_{r+1}]$ über den Meßzeiten t_r, t_{r+1}, \dots im Gebiet zwischen U_V und U_N :

$$\int_{t_V}^{t_N} U(t) dt \approx \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{n-1} (U_{r+1} + U_r) (t_{r+1} - t_r). \quad (17)$$

Das Absolutglied A ist negativ; da aber $(a_N - a_V)$ im quadratischen Glied der Gl. (15) ebenfalls negativ ist, werden die Lösungen entweder beide positiv oder beide negativ. Da nach der Voraussetzung die eine Lösung positiv sein muß, liegt auch die zweite im positiven Bereich, jedoch, wie leicht einzusehen ist, außerhalb des Schnittpunktes der Geraden von Vor- und Nachperiode, kann daher nicht die gesuchte Lösung sein.

b) Korrektion auf das Standard-Kalorimetersystem

Wird bei der Eichung eines Kalorimeters die Energiemenge Q von außen zugeführt, so resultiert eine Temperaturerhöhung

$$\Delta T = \Delta U_x = U_N + U_{\text{korr}} - U_V \quad (18)$$

und das Energieäquivalent E des Systems ergibt sich zu

$$E = Q / \Delta U_x. \quad (19)$$

Wird eine Eichsubstanz verwendet, so ist das Energieäquivalent während des Meßvorganges nicht konstant, außerdem geht zum Unterschied zur elektrischen Eichung der Verbrennungsprozeß über einen gewissen Temperaturbereich vor sich. Konstant dagegen ist die Änderung der inneren Energie des Gesamtkalorimetersystems, da der Energieaustausch mit der Umgebung durch die Größe U_{korr} korrigiert wird.

Läßt man einen hypothetischen Verbrennungsvorgang so ablaufen, daß das Kalorimeter durch Zuführung einer bestimmten Wärmemenge von U_V auf $U_N + U_{\text{korr}}$ erwärmt wird, löst darauf bei dieser Temperatur den Verbrennungsprozeß aus und entzieht anschließend dem System eine so große Wärmemenge, daß die Endtemperatur wieder $U_N + U_{\text{korr}}$ ist, so muß die dem System anfangs zugeführte Ener-

gie zur Temperaturerhöhung um ΔU_x gleich der Wärmemenge Q sein, die ihm nach dem Prozeß bei der Temperatur $U_N + U_{\text{korr}}$ wieder entzogen wurde. Es gelten somit folgende Beziehungen:

$$Q_{(U_N + U_{\text{korr}})} = E_a \Delta U_x, \quad (20 \text{ a})$$

$$Q_{(U_V)} = E_e \Delta U_x. \quad (20 \text{ b})$$

E_a ist das Energieäquivalent des Systems vor der Verbrennung und E_e das des Endsystems. Beide Größen ergeben sich aus den Versuchsbedingungen zu:

$$E_a = \frac{m_{\text{ES}}(\Delta H_{\text{ES}(U_{\text{korr}})}) + q_B + q_{\text{HNO}_3} - q_C}{U_N + U_{\text{korr}} - U_V}, \quad (21 \text{ a})$$

$$E_e = \frac{m_{\text{ES}}(\Delta H_{\text{ES}(U_N)}) + q_B + q_{\text{HNO}_3} - q_C}{U_N + U_{\text{korr}} - U_V}. \quad (21 \text{ b})$$

Hierin bedeuten: m_{ES} die Menge der eingewogenen Eichsubstanz, $\Delta H_{\text{ES}(U)}$ die Verbrennungswärme der Eichsubstanz bei der Temperatur U unter den tatsächlichen Reaktionsbedingungen, ferner q_B , q_{HNO_3} und q_C die Korrekturgrößen durch die Verbrennung des Baumwollfadens, die HNO_3 -Bildung und die Rußbildung.

Zur Bestimmung unbekannter Verbrennungswärmen können jedoch weder E_a noch E_e verwendet werden, da hierbei auch andere und in der Zusammensetzung unterschiedliche Reaktionsprodukte entstehen können. Aus diesem Grunde muß das gemessene Energieäquivalent auf ein „Standard“-Kalorimetersystem bezogen werden, das nicht mehr von der Eichsubstanz oder deren Reaktionsprodukten abhängig ist. Dieses Standardenergieäquivalent E_s kann bei den Messungen so korrigiert werden, daß den Abweichungen vom tatsächlichen System Rechnung getragen wird. Am zweckmäßigsten ist es, das System ohne Verbrennungssubstanz auf U_V festzulegen, also auf das Energieäquivalent des Ausgangssystems E_a zu beziehen. Es gilt:

$$E_{sa} = E_a - \Delta E_a \quad (22)$$

$$\text{mit } \Delta E_a = D(c_{v\text{ES}} \cdot m_{\text{ES}} + c_{v\text{B}} \cdot m_{\text{B}}). \quad (23)$$

Hierin bedeuten $c_{v\text{ES}}$ und $c_{v\text{B}}$ die spezifische Wärme der Eichsubstanz und des Baumwollfadens, m_{B} das Gewicht des letzteren und D einen Umrechnungsfaktor zwischen Temperatur und Thermospannung.

IV. Versuchsbeispiele

Da für die genaue Eichung des Kalorimeters die erforderliche Standard Acid des National Bureau of Standards, Washington, bisher nicht zur Verfügung stand, sei seine Empfindlichkeit an der Verbrennung handelsüblicher hochgereinigter Benzoesäure und Hippursäure demonstriert.

Meßbeispiel

Substanz:

Benzoesäure [Verbrennungswärme $(6317,0 \pm 0,7) \text{ cal/g}$] Vakuumgewicht der Probe: $0,665104 \text{ g} \triangleq 4204,66 \text{ cal}$, Gewicht des Zündfadens: $4,548 \text{ mg} \triangleq 17,65 \text{ cal}$, Titration der geb. HNO_3 : $1,40 \text{ cal}$.

Die Messung ergab einen Gesamtanstieg von

$$\Delta U_x = 21067,03 \mu\text{V}.$$

Somit ergibt sich E_a zu

$$E_a = \frac{4223,71}{21067,03} = 0,200489 \text{ cal}/\mu\text{V}.$$

Das entspricht einer Temperaturerhöhung von etwa $0,88^\circ$. Rechnerisch ergibt sich aus der Masse der Bauenteile der Bombe und deren spezifischen Wärmehalten ein Kalorienbedarf von $4240,56 \text{ cal}$, um diesen Temperaturanstieg zu erreichen.

ΔE_a errechnet sich zu

$$\begin{aligned} \Delta E_a &= D(c_{\text{Be}} \cdot m_{\text{Be}} + c_{\text{B}} \cdot m_{\text{B}}), \\ \Delta E_a &= 0,000042 (0,1928 + 0,0012), \\ \Delta E_a &= 0,000008 \text{ cal}/\mu\text{V}. \end{aligned}$$

Und schließlich folgt für ΔE_{sa} :

$$E_{sa} = 0,200481 \text{ cal}/\mu\text{V}.$$

In den nachfolgenden Tabellen sind die mit beiden Substanzen erzielten Ergebnisse zusammengestellt.

Probe	Gew. in g	BW in mg	HNO_3 in cal	E_a cal/ μV	ΔE_a cal/ μV	E_{sa} cal/ μV
1	0,382743	4,303	0,15	0,200519	0,000005	0,200514
2	0,677946	4,236	1,54	0,200826	0,000008	0,200818
3	0,668514	4,561	1,50	0,200986	0,000008	0,200778
4	0,679420	4,029	1,42	0,200481	0,000008	0,200673
5	0,679850	3,997	1,58	0,200611	0,000008	0,200603
6	0,665104	3,548	1,40	0,200689	0,000008	0,200481
7	0,619833	4,268	1,55	0,200748	0,000008	0,200740
8	0,682571	4,459	1,55	0,200766	0,000008	0,200758

Mittel: $0,200708 \pm 0,000035 \text{ cal}/\mu\text{V}$; mittlerer Fehler des Mittels: $m = \pm 0,015\%$.

Tab. 1. Benzoesäure.

Probe	Gew. in g	BW in mg	HNO ₃ in cal	E _a cal/μV	ΔE _a cal/μV	E _{sa} cal/μV
1	0,431418	4,461	4,32	0,199316	0,000006	0,199310
2	0,408193	4,474	4,55	0,199376	0,000006	0,199370
3	0,401650	4,360	3,40	0,199375	0,000006	0,199319
4	0,417216	4,419	3,63	0,199370	0,000006	0,199364
5	0,465822	4,736	4,47	0,199292	0,000006	0,199286
Mittel: $0,199330 \pm 0,000015$ cal/μV; mittlerer Fehler des Mittels: $m = \pm 0,008\%$.						

Tab. 2. Hippursäure.

Die Differenz zwischen den Durchschnittswerten bei der Versuchsreihen beruht auf der nicht ausreichenden Reinheit und der damit willkürlich festgelegten Verbrennungswärmen der beiden Substanzen. Beide Werte, insbesondere jedoch der aus den Verbrennungsversuchen mit Hippursäure, lassen die Empfindlichkeit des

Kalorimeters anschaulich erkennen. Weitere Messungen¹¹ haben gezeigt, daß ein mittlerer Fehler unter $\pm 0,01\%$ gut zu erreichen ist.

¹¹ Hierüber wird in späteren Mitteilungen berichtet.

Kryopumpversuche mit Wasserstoff unter Ultrahochvakuum-Bedingungen im Bereich zwischen 4,2 °K und 2,5 °K (I)

Von J. HENGEVOSS und E. A. TRENDELENBURG

Balzers AG, Balzers, Fürstentum Liechtenstein
(Z. Naturforsch. 18 a, 481—489 [1963]; eingegangen am 20. Januar 1963)

In einer speziell für Meßzwecke gebauten Kryopump-Anordnung wird die Sauggeschwindigkeit, die eine mit flüssigem Helium gekühlte Oberfläche auf Wasserstoff ausübt, gemessen. Durch Abpumpen des verdampfenden Heliums gelingt es, die Temperatur des Heliumbades bis auf 2,5 °K zu erniedrigen. Aus den bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Sauggeschwindigkeitskurven läßt sich die Dampfdruckkurve des Wasserstoffs konstruieren. Weiterhin wird der Cryotrapping-Effekt an Gemischen von Argon und Wasserstoff untersucht. Es wird gefunden, daß eine mit unter Atmosphärendruck siedendem Helium gekühlte Oberfläche (4,2 °K) in Gegenwart von Argon auch unterhalb von 10^{-6} Torr eine kräftige Pumpwirkung ausübt, während reiner Wasserstoff nur oberhalb 10^{-6} Torr kondensiert.

Bei Kryopumpen mit flüssigem Helium besteht die Schwierigkeit, den Wasserstoff, einen wesentlichen Bestandteil der Restgasatmosphäre, aus dem System zu entfernen. Eine Kryopumpe übt nämlich nur auf solche Gase eine Saugwirkung auf, deren Partialdruck größer ist als ihr Sättigungsdampfdruck bei Kondensatortemperatur (4,2 °K). Nun ergibt eine Extrapolation der Dampfdruckkurve von hohen Temperaturwerten ausgehend, daß der Sättigungsdampfdruck des Wasserstoffs bei 4,2 °K größer als 10^{-7} Torr sein muß. Man kann daher bei alleiniger Verwendung von Kryopumpen prinzipiell kein Ultrahochvakuum erzeugen.

Die Extrapolation der Dampfdruckkurve erfolgt über mehr als 6 Zehnerpotenzen und ist daher sehr unsicher. Genauere Messungen über ihren Verlauf wurden von BOROVIK und Mitarbeitern¹, GEISSLER², SCHULZE³ sowie KLIPPING u. MASCHER⁴ durchgeführt. Die von den genannten Autoren bei 4,2 °K gemessenen Werte des Sättigungsdampfdruckes streuen zwischen $2,5 \cdot 10^{-7}$ und $1,4 \cdot 10^{-6}$ Torr. Diese starken Unterschiede zwischen den einzelnen Ergebnissen sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Messungen zum Teil in Apparaturen durchgeführt worden sind, die für den Zweck praktischer Anwendungen gebaut worden waren, sich jedoch nicht für

¹ E. S. BOROVIK, S. F. GRISHIN u. E. YA. GRISHINA, Zhur. Tekhn. Fiz. 30, 539 [1960].

² W. GEISSLER, Interner Laborbericht des Instituts für Plasmaphysik, München-Garching, unveröffentlicht.

³ H. SCHULZE, Interner Laborbericht des Instituts für Plasmaphysik, München-Garching, unveröffentlicht.

⁴ G. KLIPPING u. W. MASCHER, Sauggeschwindigkeiten einer tiefgekühlten Fläche für Stickstoff und Wasserstoff, vorgelesen auf der deutschen Physikertagung in Stuttgart 1962.