

**EUR 3278 . d**

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT — EURATOM

**EIN STRÖMUNGSKALORIMETER ZUR BESTIMMUNG  
DER MOLWÄRMEN VON DÄMPFEN  
HOCHSIEDENDER FLÜSSIGKEITEN**

von

**F. W. REITER**

**1967**



ORGEL Programm

Gemeinsame Kernforschungsstelle  
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Hauptabteilung Engineering - Wärmeübertragung

## HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Euratomkommission, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von DM 3.20

FF 4.—

FB 40

Lit. 500

Fl. 3.—

verkauft.

**Es wird gebeten, bei Bestellungen die EUR-Nummer und den Titel anzugeben, die auf dem Umschlag jedes Berichts aufgeführt sind.**

Gedruckt von Van Muysewinkel,  
Brüssel, März 1967

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

## EUR 3278.d

EIN STRÖMUNGSKALORIMETER ZUR BESTIMMUNG DER MOLWÄRMEN VON DÄMPFEN HOCHSIEDENDER FLÜSSIGKEITEN von F.W. REITER

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM

ORGEL Programm

Gemeinsame Kernforschungsstelle - Forschungsanstalt Ispra (Italien)

Hauptabteilung Engineering - Wärmeübertragung

Brüssel, März 1967 - 28 Seiten - 10 Abbildungen - FB 40

Es wird berichtet über ein Strömungskalorimeter, in dem die Molwärmen von Dämpfen hochsiedender Flüssigkeiten mit Siedepunkten bis 400°C untersucht werden können.

Die Molwärmen von Benzol, Diphenyl, o- und m-Terphenyl wurden in einem Temperaturbereich gemessen, der Sättigungsdampfdrücken von 0,05 - 2 atm entspricht. Der experimentelle Fehler wird auf 2-3 % geschätzt.

## EUR 3278.d

A FLOW CALORIMETER FOR DETERMINING THE MOLECULAR HEAT OF HIGH-BOILER LIQUID VAPORS by F.W. REITER

European Atomic Energy Community - EURATOM

ORGEL Program

Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy)

Engineering Department - Heat Transfer

Brussels, March 1967 - 28 Pages - 10 Figures - FB 40

A streaming method is described in which the molar heats of vapors of liquids with high boiling points up to 400°C can be measured.

The molar heats of benzene, diphenyl, o- and m-terphenyl were determined in a temperature range corresponding to vapor pressures from 0.05 - 2 atm. The experimental error is estimated at 2-3 %.

## EUR 3278.d

A FLOW CALORIMETER FOR DETERMINING THE MOLECULAR HEAT OF HIGH-BOILER LIQUID VAPORS by F.W. REITER

European Atomic Energy Community - EURATOM

ORGEL Program

Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy)

Engineering Department - Heat Transfer

Brussels, March 1967 - 28 Pages - 10 Figures - FB 40

A streaming method is described in which the molar heats of vapors of liquids with high boiling points up to 400°C can be measured.

The molar heats of benzene, diphenyl, o- and m-terphenyl were determined in a temperature range corresponding to vapor pressures from 0.05 - 2 atm. The experimental error is estimated at 2-3 %.

## EUR 3278.d

A FLOW CALORIMETER FOR DETERMINING THE MOLECULAR HEAT OF HIGH-BOILER LIQUID VAPORS by F.W. REITER

European Atomic Energy Community - EURATOM

ORGEL Program

Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy)

Engineering Department - Heat Transfer

Brussels, March 1967 - 28 Pages - 10 Figures - FB 40

A streaming method is described in which the molar heats of vapors of liquids with high boiling points up to 400°C can be measured.

The molar heats of benzene, diphenyl, o- and m-terphenyl were determined in a temperature range corresponding to vapor pressures from 0.05 - 2 atm. The experimental error is estimated at 2-3 %.



# EUR 3278 . d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT — EURATOM

## EIN STRÖMUNGSKALORIMETER ZUR BESTIMMUNG DER MOLWÄRMEN VON DÄMPFEN HOCHSIEDENDER FLÜSSIGKEITEN

von

F. W. REITER

1967



ORGEL Programm

Gemeinsame Kernforschungsstelle  
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Hauptabteilung Engineering - Wärmeübertragung

## **Zusammenfassung**

Es wird berichtet über ein Strömungskalorimeter, in dem die Molwärmen von Dämpfen hochsiedender Flüssigkeiten mit Siedepunkten bis 400°C untersucht werden können.

Die Molwärmen von Benzol, Diphenyl, o- und m-Terphenyl wurden in einem Temperaturbereich gemessen, der Sättigungsdampfdrücken von 0,05 - 2 atm entspricht. Der experimentelle Fehler wird auf 2-3 % geschätzt.

INHALTSVERZEICHNIS

	Page
1. Einleitung	5
2. Experimenteller Teil	7
2.1. Messverfahren	7
2.2. Aufbau der Apparatur	8
2.3. Durchführung der Messungen	13
3. Auswertung und Ergebnisse	15
4. Literaturverzeichnis	21



## 1. - EINLEITUNG

Aus verschiedenen Gründen schien es uns wünschenswert, die Molwärme von Diphenyl und den Terphenylisomeren in der Dampfphase zu untersuchen.

- 1) Zur Berechnung von zwischenmolekularen Kräften in einem mehratomigen Gas oder Dampf ist die Kenntnis von einem der drei Transportphänomene - Viskosität, Wärmeleitfähigkeit oder Selbstdiffusion - notwendig. Für die Dämpfe von Diphenyl und den Terphenylisomeren ist bisher nur die Wärmeleitfähigkeit (R. 1) bekannt. Dann muss wegen der ungleichen Beteiligung der Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade am Wärmetransport zusätzlich die Molwärme des Gases oder Dampfes bekannt sein. Wenn dann die zwischenmolekularen Kräfte bekannt sind, lassen sich die anderen Transportphänomene Viskosität und Selbstdiffusion und das Abweichen vom idealen Gasgesetz - ausgedrückt etwa durch den 2. Virialkoeffizienten - berechnen.
- 2) Für die theoretische Behandlung des Wärmeüberganges in siedenden Flüssigkeiten wird u. a. auch die Molwärme des Dampfes benötigt.
- 3) Schliesslich ist ihre Kenntnis notwendig für die Auswertung von Messungen mit einem Präzisionskalorimeter, in dem die flüssige Phase untersucht werden soll. Da ein Teil der eingefüllten Substanz verdampft, muss eine Korrektur für den Anteil der verdampften Menge gemacht werden, wozu wiederum die Molwärme des Dampfes notwendig ist.

Von den hier untersuchten Substanzen ist die Molwärme von Benzol aus früheren kalorimetrischen und spektrometrischen Untersuchungen (R.2, R.3) und die von Diphenyl nur aus spektrometrischen Messungen (R. 4) bekannt, während die Terphenylisomere bisher noch nicht untersucht wurden.

Kalorimetrische Untersuchungen von Gasen und Dämpfen werden meistens in Strömungskalorimetern durchgeführt. Hier wurde die Methode von Blackett, Henry and Rideal (R. 5) angewandt, die von diesen Autoren zunächst nur zur Untersuchung von Gasen verwendet wurde. Messungen von höher siedenden Dämpfen mit Siedepunkten um  $300 - 400^{\circ}\text{C}$  und Untersuchungen in der Nähe der Sättigungskurve machten erhebliche Änderungen des experimentellen Aufbaus notwendig.

## 2. - EXPERIMENTELLER TEIL

### 2.1. - Messverfahren

In Abb. 1 ist die Messmethode dargestellt. Ein dünnes Metallröhrchen R (Abb. 1 a) wird im Mittelteil mit Wechselstrom beheizt. Die Punkte D und E werden auf gleicher und konstanter Temperatur gehalten. Dann stellt sich im Mittelteil des Röhrchens ein zur Mitte C symmetrischer Temperaturverlauf ein, der durch die ausgezogene Kurve der Abb. 1b dargestellt wird. In den gleichfalls zur Mitte symmetrischen Punkten A und B sind die Schenkel eines Differentialthermoelements angeschweisst. Die Wechselspannung zwischen A und B wird weggesiebt und die verbleibende Thermospannung kann entweder direkt am Ausschlag eines Galvanometers abgelesen oder mit Kompensator und Nullinstrument gemessen werden. Zunächst ist die Thermospannung zwischen A und B Null. Lässt man nun durch das Röhrchen ein Gas oder einen Dampf der Molwärme  $C_p$  mit einer Strömungsgeschwindigkeit  $\dot{n}$  strömen, so erhält man als Temperaturverlauf die gestrichelte Kurve der Abb. 1 b. Die linke Hälfte des Röhrchens wird abgekühlt und die rechte erwärmt. Es resultiert eine Thermospannung  $\Delta U$  zwischen A und B, und für kleine Strömungsgeschwindigkeiten  $\dot{n}$  gilt:

$$\Delta U = \frac{\dot{n} C_p}{K_0}$$

Die Konstante  $K_0$  ist, wie experimentell gezeigt werden kann, eine Apparatekonstante, die nicht mehr von der Gasart abhängt. Sie kann durch Relativmessungen eines Gases mit bekannter Molwärme bestimmt werden. Eine Berechnung der Apparatekonstanten könnte aus der Bilanz

der in das Röhrchen hineingestreckten und vom Röhrchen abgeflossenen Wärme geschehen. Hierzu wäre allerdings ein komplizierterer experimenteller Aufbau notwendig.

Die Messung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgt bei Gasen durch Messung des Druckanstiegs pro Zeiteinheit in einem bekannten Volumen und bei Dämpfen durch Wägung der in einer bestimmten Zeit kondensierten Menge.

## 2.2. - Aufbau der Apparatur

Abb. 2. zeigt den Gesamtaufbau der Apparatur, Abb. 3 das Strömungskalorimeter und Abb. 4 a und 4 b zwei Aufnahmen des Strömungskalorimeters in geöffnetem und zusammengebautem Zustand.

In einem horizontal angeordneten Ofen von 150 cm Länge und 6 cm Innendurchmesser befindet sich ein Aluminiumrohr von 120 cm Länge. Mit Hilfe dieses Rohres und durch eine entsprechende Bewicklung des Ofens und Stopfung an dessen Enden wird ein geringer positiver Temperaturgradient in der Strömungsrichtung des Gases oder Dampfes eingestellt. Das eigentliche Strömungskalorimeter ist im Zentrum des Alu-Rohres angeordnet. Es besteht - siehe auch Abb. 4 a - aus dem Röhrchen R aus CrNi-Stahl mit drei in den Punkten A, B und C durch Punktschweissung befestigten Ni-Drähten von 0,2 mm Durchmesser und einem Alu-Block, der für gleiche Temperatur am Anfang und Ende des Strömungsrohres sorgt. R hat einen inneren Durchmesser von

2,5 mm, einen äusseren Durchmesser von 3 mm und eine beheizte Länge von 16 cm. Die Punktschweissungen A und B sind so angebracht, daß das Differentialthermoelement bei strömendem Gas eine maximale Thermospannung anzeigt.

Um das Strömungsrohr bei D und E auf gleicher Temperatur zu halten, ist es umgeben von einem dickwandigen Alu-Rohr AR, das an seinen Enden je einen Stahlkonus K aufnimmt, in denen die beiden Stahlzylinder D und E verschiebbar angeordnet sind. Der linke Zylinder D umschliesst das Strömungsrohr fest, während der rechte E verschiebbar ist, sodaß mittels zweier Justierschrauben gleiche Abstände AD und BE eingestellt werden können. Die Zuleitungsdrähte für die Wechselstromheizung des Strömungsrohres sind in den Zylindern hart verlötet. Glimmerfolien zwischen K und AR sorgen für eine elektrische Isolation zwischen R und AR. Der Hohlraum zwischen R und AR ist zur Vermeidung von Konvektion mit Quarzwolle ausgefüllt.

An die Enden des Strömungsrohres sind Kovar-Rohre angeschweisst, die sich mit Pyrexrohren vakuumdicht verschmelzen lassen. Auf der Eingangsseite des Strömungsrohres befindet sich das Verdampfungsgefäß  $V_1$ . Da dieses Gefäß infolge Verdampfung etwas unter seine Umgebung abgekühlt wird, ist zwischen  $V_1$  und R eine Aufheizspirale geschaltet, in der der Dampfstrom sich wieder auf die seiner Umgebung entsprechende Temperatur aufheizen soll. Gefüllt wird  $V_1$  durch den Einfüllstutzen F bis zum beheizten Hahn  $H_1$ , geleert durch Abpumpen in das Gefäß  $V_2$ .

Auf der Ausgangsseite des Strömungsrohres befindet sich ein Satz von 6 Kapillaren  $K_a$ , von denen je nach der gewünschten

Strömungsgeschwindigkeit eine oder mehrere durch die nachgeschalteten beheizten Hähne  $H_2$  bis  $H_7$  freigegeben werden können. Es mussten 2 Kapillarsätze mit je 6 Kapillaren verwendet werden, da einerseits zu den verschiedenen Temperaturen sehr unterschiedliche treibende Drucke - nämlich Dampfdrucke - gehören und andererseits für eine bestimmte Temperatur jeweils 4 - 5 Messungen mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten notwendig waren. Der Durchlass der größten Kapillare verhält sich zu dem der kleinsten wie 1200 : 1 und der Satz ist so abgestimmt, daß die nächst kleinere Kapillare etwa den halben Durchlass hat wie die nächst grössere. Die Verbindungsrohre von den Kapillaren zu den entsprechenden Hähnen befinden sich teilweise ausserhalb des Ofens und werden durch eine Zusatzheizung auf eine mit Sicherheit höhere Temperatur gebracht als die des Verdampfungsgefässes, um Kondensation in diesem Teil der Apparatur zu verhindern. Von  $H_2$  bis  $H_7$  führen beheizte Leitungen über einen gleichfalls beheizten Verteilerhahn  $H_8$  zu drei Kondensationsgefässen  $G_1$  bis  $G_3$ , in denen die Dämpfe mit flüssigem  $N_2$  ausgefroren werden. Eines dieser Kondensationsgefässe dient als Vorlauf, die beiden anderen zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit.

Zur Bestimmung und zur laufenden Kontrolle der Apparatekonstante  $K_0$  wurde Argon verwendet. Dies machte eine Erweiterung der bisher beschriebenen Apparatur notwendig. Hochreines Argon wird durch das Blubberventil BV in die Apparatur eingelassen.

Die durch das Blubberventil hervorgerufenen Druckstöße werden durch 2 nachgeschaltete Volumina  $V_3$  und  $V_4$  von je 1 l herabgesetzt, die durch eine Kapillare von 2 mm Innendurchmesser und 20 cm Länge verbunden sind. Das Gas wird nach Passieren der Apparatur im Behälter V aufgefangen, der mit Zuleitungsrohren ein Volumen von ca. 2 l hat. Der zeitliche Druckanstieg  $\frac{dp}{dt}$  in V wird durch ein Hg - Manometer M mit Kathetometerablesung und Stoppuhr und die Temperatur T ( $^{\circ}\text{K}$ ) mit einem  $1/10^{\circ}$ - Thermometer gemessen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases erhält man dann aus:

$$\dot{n} = \frac{V}{RT} \frac{dp}{dt} \quad \text{in Mol/sec.}$$

Für die Beheizung des Strömungsrohres wurde 50 Hz- Wechselstrom aus einem Spannungskonstanthalter (0,3%) verwendet. Der Heizstrom wurde ungefähr konstant gehalten durch Vorschalten eines mit Wasser gekühlten Widerstandes von  $2,2 \Omega$  und betrug ca. 3 A. Der Widerstand des Röhrchens änderte sich von  $0 - 400^{\circ}\text{C}$  von  $0,21$  auf  $0,28 \Omega$ , die Leistungsaufnahme betrug also etwa 2 bis  $2,5$  W. Die Mitte des Röhrchens wurde geerdet.

Die drei Thermoelementschenkel A, B und C sowie ein weiterer, der am Zylinder D befestigt ist (Abb. 1), werden isoliert und abgeschirmt aus dem Ofen geführt. In einem  $0^{\circ}\text{C}$ -Dewargefäß wird auf Cu-Leitungen übergegangen, die zu einem thermokraftfreien Umschalter U führen. Es folgen zwei hintereinandergeschaltete Tiefpässe  $T_1$  und  $T_2$ , in denen alle Frequenzen  $< 20$  Hz weggesiebt werden. Dierun allein verbleibende Thermospannung wird mit Hilfe eines Wolff-Kompensators WK abgeglichen. Als Nullinstrument

dient ein Kipp-Galvanometer G, das in dieser Anordnung Able-  
sungen auf  $0,01 \mu\text{V}$  genau gestattet. Durch Umschalten können  
die Thermospannungen AB, AC und DC gemessen werden.

Über die Länge des Ofens und die beheizten Zulei-  
tungsrohre sind insgesamt 12 Thermoelemente 1 - 12 (Abb. 2)  
verteilt, die Thermospannungen werden mit einem Polycomp-Schrei-  
ber registriert. Sie dienen im wesentlichen zur Kontrolle, daß  
im Ofen und bis zu den Hähnen  $H_2$  bis  $H_7$  in Strömungsrichtung  
ein positiver Temperaturgradient herrscht und daß die Temperatur hinter  
 $H_2$  bis  $H_7$  hinreichend hoch ist, daß kein Dampf auf dem Wege vom  
Verdampfungs- zu den Kondensationsgefäßen kondensiert. Das  
Thermoelement 4 ist geeicht, sodaß die Temperaturverteilung am  
Strömungsrohr auch absolut bekannt ist.

### 2.3. - Durchführung der Messungen

Die  $C_p$ -Messungen an Gasen und Dämpfen unterscheiden sich in der Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit.

Argon wurde zur Bestimmung der Apparatekonstanten  $K_0$  in folgender Weise gemessen: Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts in der gesamten Apparatur wird zunächst  $\Delta U_{01}$  gemessen, das ist die Thermospannung vor Beginn der Gasströmung. Nach dem Öffnen von einem oder mehreren der Hähne  $H_2$  bis  $H_7$  beginnt die Strömung. Um den treibenden Druck und damit die Strömungsgeschwindigkeit konstant zu halten, wird bei P abgepumpt. Nach 20 min ist der stationäre Zustand erreicht.  $\Delta U_s$ , die Thermospannung bei Gasströmung, wird gemessen. Danach wird die Strömung durch Schliessen der zuvor geöffneten Hähne beendet und, nachdem nach ca. 20 Minuten wieder der stationäre Zustand erreicht ist,  $\Delta U_{02}$ , das ist die Thermospannung nach Ende der Gasströmung, gemessen. Danach lässt man zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit das Gas in das Volumen V strömen und misst den Druckanstieg in V als Funktion der Zeit. Hierbei stellte sich heraus, daß die Strömungsgeschwindigkeit in weiten Grenzen vom treibenden Druck, d.i. Eingangsdruck am Blubbertventil minus Druck in V, unabhängig war, da in den Strömungskapillaren Schallgeschwindigkeit erreicht wurde.

Die Dampfmessungen unterschieden sich dadurch, daß nach Messung von  $\Delta U_{01}$  und Erreichen des stationären Zustandes

mit strömendem Dampf vom Vorlaufgefäss auf eines der Messgefässe umgeschaltet wurde. Man lässt 20 - 30 min strömen, liest minütlich  $\Delta U_s$  ab und bringt anschliessend das Messgefäss zur Wägung. Zum Schluss wird, nachdem wieder der stationäre Zustand ohne Strömung erreicht ist,  $\Delta U_{O_2}$  gemessen.

Zu jeder Temperatur wird eine Serie von 4 - 5 Messungen mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten gemacht. Die verwendeten Strömungsgeschwindigkeiten waren in der Grössenordnung von  $10^{-6}$  -  $10^{-4}$  Mol/sec.

Die Thermospannung der verwendeten Differentialthermoelemente Ni/CrNi-Stahl/Ni wurde gesondert gemessen. Es ergab sich bis  $250^\circ\text{C}$  der konstante Wert  $17,5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ .

Als Messtemperatur wurde die Temperatur im Punkt A bzw. B verwendet, die sich aus der Temperatur des Thermoelements 4 und den Thermospannungen  $\Delta U_{DC}$  und  $\Delta U_{AC}$  errechnen lässt.

Von den untersuchten Stoffen enthielt Argon weniger als  $0,1^\circ/\text{oo}$  Verunreinigungen, Tetrachlorkohlenstoff, n-Octan, n-Decan, und Benzol wurden in p.A.-Reinheit verwendet und Diphenyl, o- und m-Terphenyl durch mehrfache Umkristallisation in Methanol gereinigt.

### 3. - AUSWERTUNG UND ERGEBNISSE

Aus einer Messreihe mit Argon wurde die Apparatekonstante bestimmt:

$$K = \frac{\dot{n} \cdot c_p}{\Delta U_r}$$

mit

$$\Delta U_r = \frac{\Delta U}{\Delta U_{CD}} = \frac{1}{\Delta U_{CD}} \left( \Delta U_s - \frac{1}{2} [\Delta U_{01} + \Delta U_{02}] \right)$$

Durch die Verwendung von  $\Delta U_r$  an Stelle von  $\Delta U$  wird eine Fehlerquelle, die durch einen unterschiedlichen Temperaturverlauf am Strömungsrohr entstehen kann, verringert.

Es zeigte sich, daß K in geringem Masse von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt, wie Abb. 5 für Argon bei 23°C zeigt. Der Verlauf von K ist linear bis etwa  $5 - 6 \cdot 10^{-5}$  Mol/sec., dem entspricht hier  $\Delta U_r \approx 0,15$ .  $K_0$  wurde daher aus dem linearen Ansatz:

$$K = K_0 + K_1 \cdot \dot{n}$$

errechnet, wobei nur Messwerte mit  $\Delta U_r < 0,15$  verwendet wurden. Für die Grösse  $K_1/K_0$  wurde eine lineare Abnahme mit der Temperatur gefunden. Für die endgültige Berechnung von  $K_0$  bei höheren Temperaturen wurden daher ausgeglichene  $K_1/K_0$  - Werte vorgegeben. Abb 6 zeigt den Verlauf von  $K_0$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Man erhält sehr genau eine lineare Abhängigkeit, die sich darstellen lässt durch:

$$K_0 = 1,509 \cdot 10^{-4} + 1,016 \cdot 10^{-6} \vartheta \left[ \text{cal} / \text{sec}^\circ\text{C} \right]$$

$\vartheta$  ist die Celsius-Temperatur.

Diese Eichmessungen wurden mehrfach wiederholt und ergaben innerhalb der Messgenauigkeit keine Änderungen.

Zur Berechnung der Molwärmen der Dämpfe nach:

$$c_p = K_o \left( \frac{\Delta U_r}{\dot{n}} \right)_o$$

aus einer Reihe von Messwerten:

$$\left( \frac{\Delta U_r}{\dot{n}} \right)_o = \frac{\Delta U_r}{\dot{n}} \left[ 1 + \frac{K_1}{K_o} \dot{n} \right]$$

wurden die  $K_1/K_o$ -Werte der Argon-Messungen vorgegeben. Hierdurch wurden die grösseren Streuungen der Dampfmessungen zum Teil ausgeglichen.

Um zu zeigen, daß die Apparatkonstante nicht abhängig ist von der Art des Gases oder Dampfes, wurden noch einige Messungen an Dämpfen mit bekannten Molwärmen gemacht. Tabelle 1 zeigt die Messergebnisse, die mit Literaturwerten verglichen sind.

Tabelle 1. - Kontrollmessungen

		gemessener Wert [ cal / Mol °C ]	Literaturwert	
C Cl <sub>4</sub>	46,7°C	20,52	20,38	[ R. 6 ]
n - C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	78,4°C	52,3	52,8	[ R. 7 ]
n - C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	122,8°C	71,4	72,4	[ R. 8 ]

Die Abweichungen sind in der Grössenordnung von 1%. Der Literaturwert von n-Decan könnte ungenauer sein als die anderen, da er einer Extrapolation der Kohlenwasserstoffe bis Oktan entstammt.

In den Tabellen 7 - 10 sind die Messwerte für Benzol, Diphenyl, o- und m- Terphenyl aufgeführt. Die Messungen wurden nicht im Sättigungszustand durchgeführt, da der zunächst gesättigte Dampfstrom im Strömungsrohr aufgeheizt wird. Die Messwerte liegen daher zwischen den Werten für den idealen und gesättigten Zustand. Aus den Messwerten wurden mit:

$$C_p(\text{real}) = C_{po} - T \frac{d^2 B}{dT^2} P$$

Werte für den idealen Zustand  $C_{po}$  und den gesättigten Zustand  $C_{ps}$  berechnet. Im Rahmen der hier erzielten Genauigkeit dürfte es genügen, für den 2. Virialkoeffizienten  $B$  den von der Waals'schen Wert:

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

zu verwenden. Mit

$$\frac{d^2 B}{d T^2} = \frac{a}{R T^3}$$

und

$$a = 3p_k V_k^2$$

ergibt dies :

$$C_P (\text{real}) = C_{Po} + \frac{3p_k V_k^2}{R T^2} p$$

$p_k$  und  $V_k$  wurden einer früheren Arbeit (R. 9) entnommen. Ausgegliche-  
chene Kurven für  $C_{Po}$  und  $C_{Ps}$  sind in den Abb. 7 - 10 eingetragen.  
In Tabelle 2 sind ausgeglichene Werte angegeben.

Tabelle 2. - Molwärme

t (°C)	Benzol		Diphenyl		o-Terphenyl		m-(p-)-Terphenyl	
	C <sub>Po</sub>	C <sub>Ps</sub>	C <sub>Po</sub>	C <sub>Ps</sub>	C <sub>Po</sub>	C <sub>Ps</sub>	C <sub>Po</sub>	C <sub>Ps</sub>
	( C a l		/ M o l		° C )			
25	(19,2)	(19,2)						
50	21,1	21,1						
75	23,0	23,2						
100	24,9	25,3						
125	26,7	27,6	(51,0)	(51,0)				
150	(28,5)	(30,2)	54,9	54,9				
175			58,6	58,6				
200			62,0	62,1	90,7	90,7	(91,2)	(91,2)
225			65,2	65,3	94,9	94,9	(95,5)	(95,5)
250			68,1	68,4	98,9	98,9	99,7	99,7
275			70,8	71,2	102,7	102,8	103,8	103,8
300			73,3	73,9	106,4	106,6	107,7	107,8
325			(75,6)	(76,5)	109,8	110,1	111,4	111,6
350					113,0	113,5	114,8	115,1
375					116,1	116,7	118,1	118,4
400					119,0	119,7	121,2	121,6
425					(121,8)	(122,7)	(124,2)	(124,8)

Ein Vergleich der ausgeglichenen Werte für Benzol, Diphenyl und die Terphenylisomere zeigt, daß diese sich bei gleichen Tempera-

turen etwa wie 1: 2 : 3 verhalten. Die Werte von m-Terphenyl sind 1 - 2 % größer als die von o-Terphenyl. Obwohl dies noch innerhalb der Fehlergrenzen liegt, könnte der Grund hierfür in der Behinderung der inneren Rotation beim o-Terphenyl liegen.

p-Terphenyl wurde nicht untersucht, da sein hoher Schmelzpunkt von 212°C besondere experimentelle Schwierigkeiten bereitete. Die Werte von p-Terphenyl dürften gleich denen von m-Terphenyl sein, da bei beiden keine Behinderung der inneren Rotation vorliegt.

4. - LITERATURVERZEICHNIS

- R. 1 F.W. Reiter und W. Link, EUR 2282 d.
- R. 2 A. Eucken und B. Barstedt,  
Z. Phys. Chem. Abt. B 50, (1941), 143
- R. 3 G. D. Oliver, M. Eaton and H. M. Huffman,  
J. Am. Chem. Soc. 70, (1948), 1502
- R. 4 J. E. Katon and E. R. Lippincott,  
Spectrochim. Acta (1959), 627
- R. 5 P. M. S. Blackett, P.S.H. Henry and E. K. Rideal,  
Proc. Roy.-Soc. London (A), 126, (1930), 319
- R. 6 J. R. Madigan and F.F. Cleveland,  
J. Chem. Phys. 19, (1951), 119
- R. 7 G. M. Barrow, J. Am. Chem. Soc. 73, (1951), 1824
- R. 8 K. S. Pitzer, Ind. Eng. Chem. 36, (1944), 829
- R. 9 F. W. Reiter, EUR 302 d.

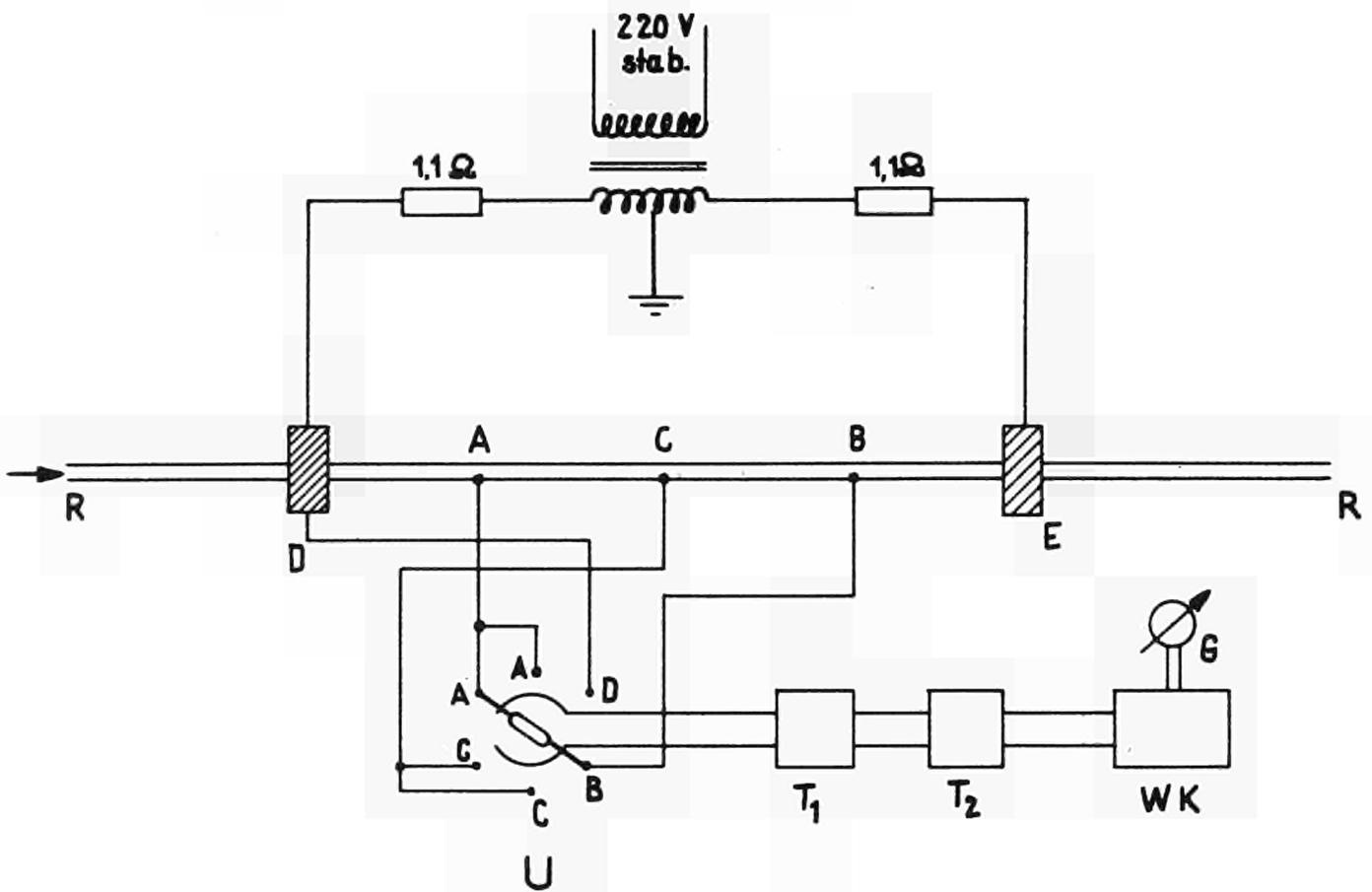


Abb. 1a Meßverfahren

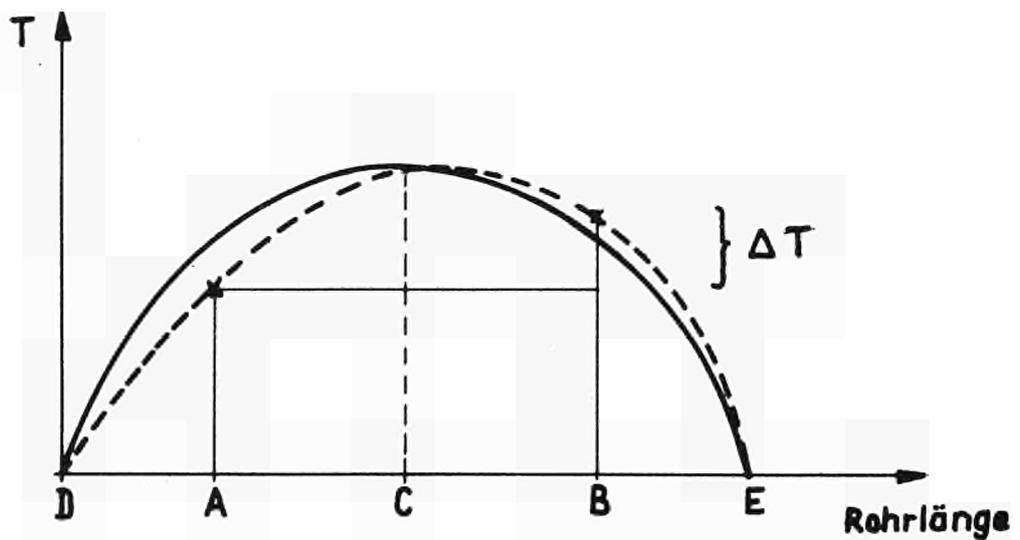
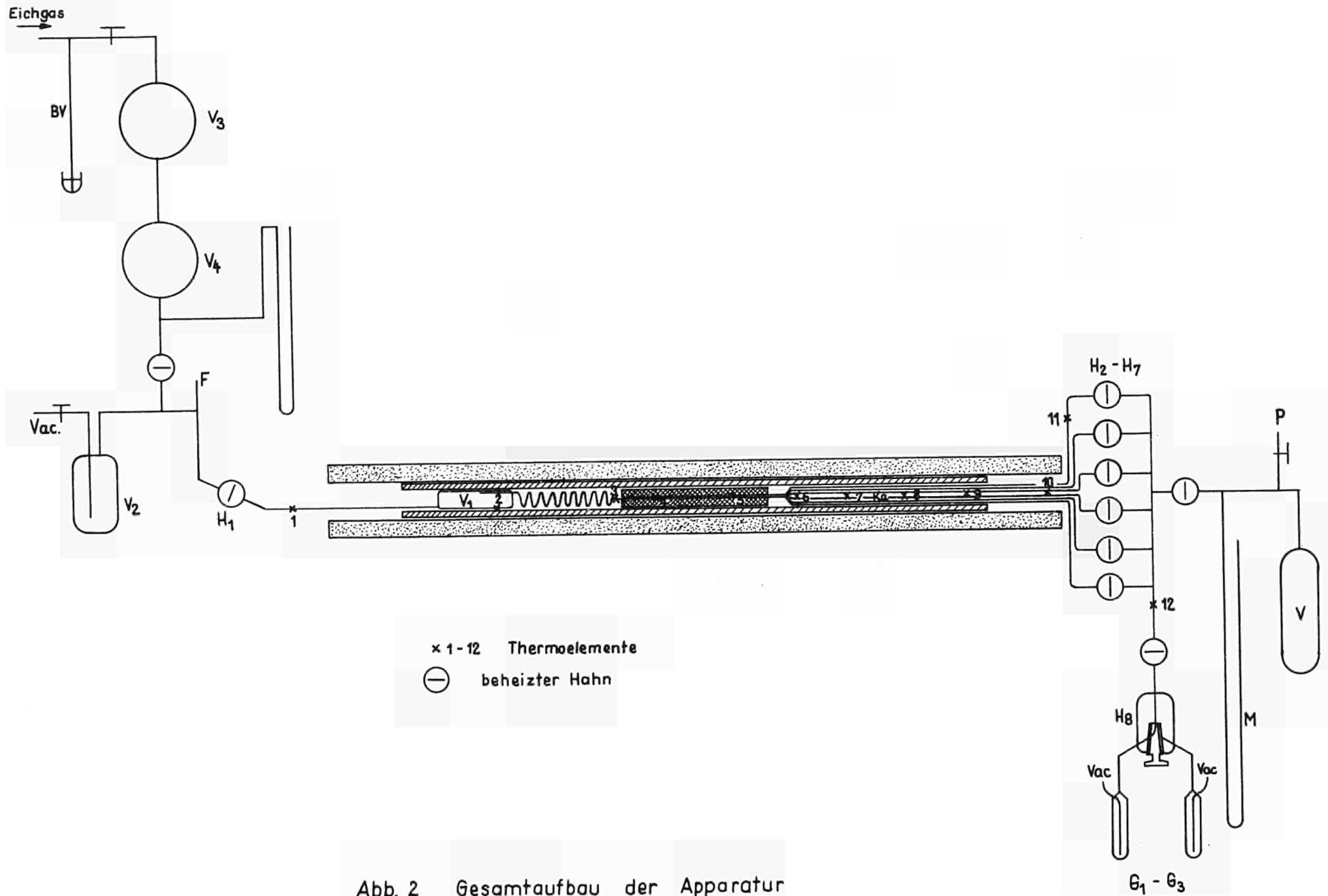


Abb. 1b Temperaturverteilung am Strömungsrohr



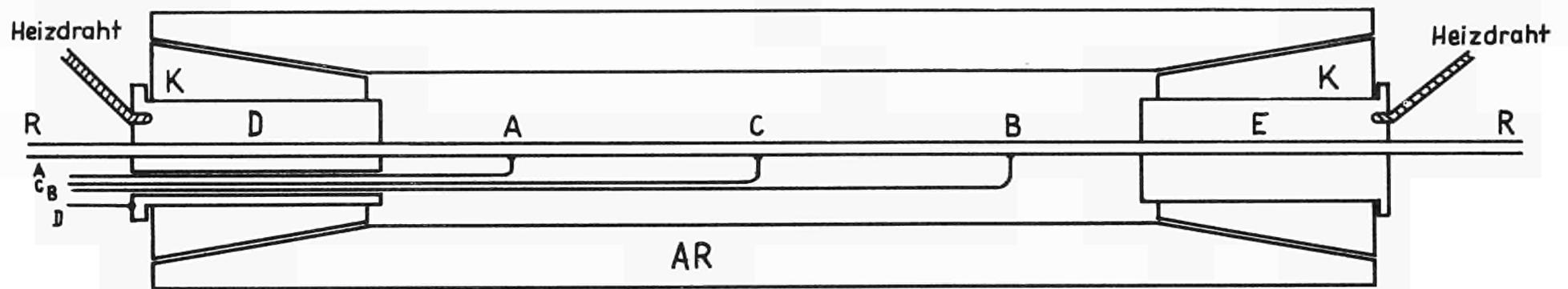


Abb.3 Strömungskalorimeter



Abb. 4a Strömungskalorimeter in geöffnetem Zustand

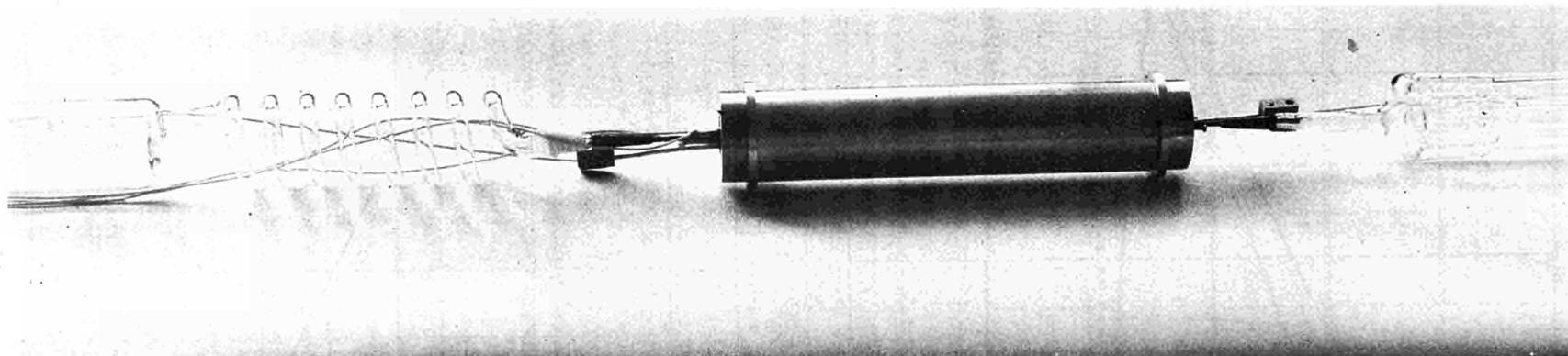


Abb. 4b Strömungskalorimeter mit Verdampfungsgefäß, Aufheizspirale  
und Strömungskapillaren

$K \cdot 10^4$  [cal/sec °C]

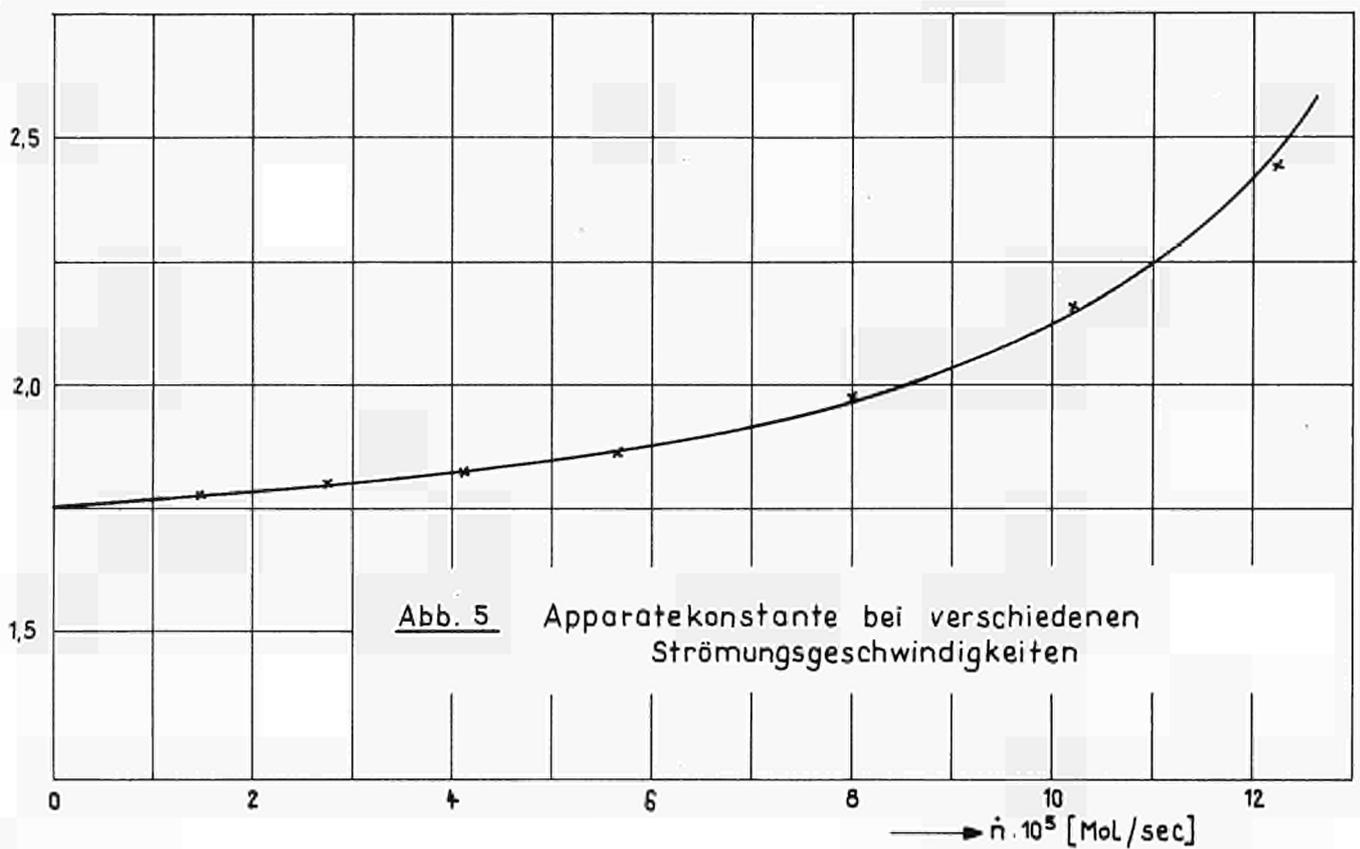


Abb. 5 Apparatekonstante bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten

$K_a \cdot 10^4$  [cal/sec °C]

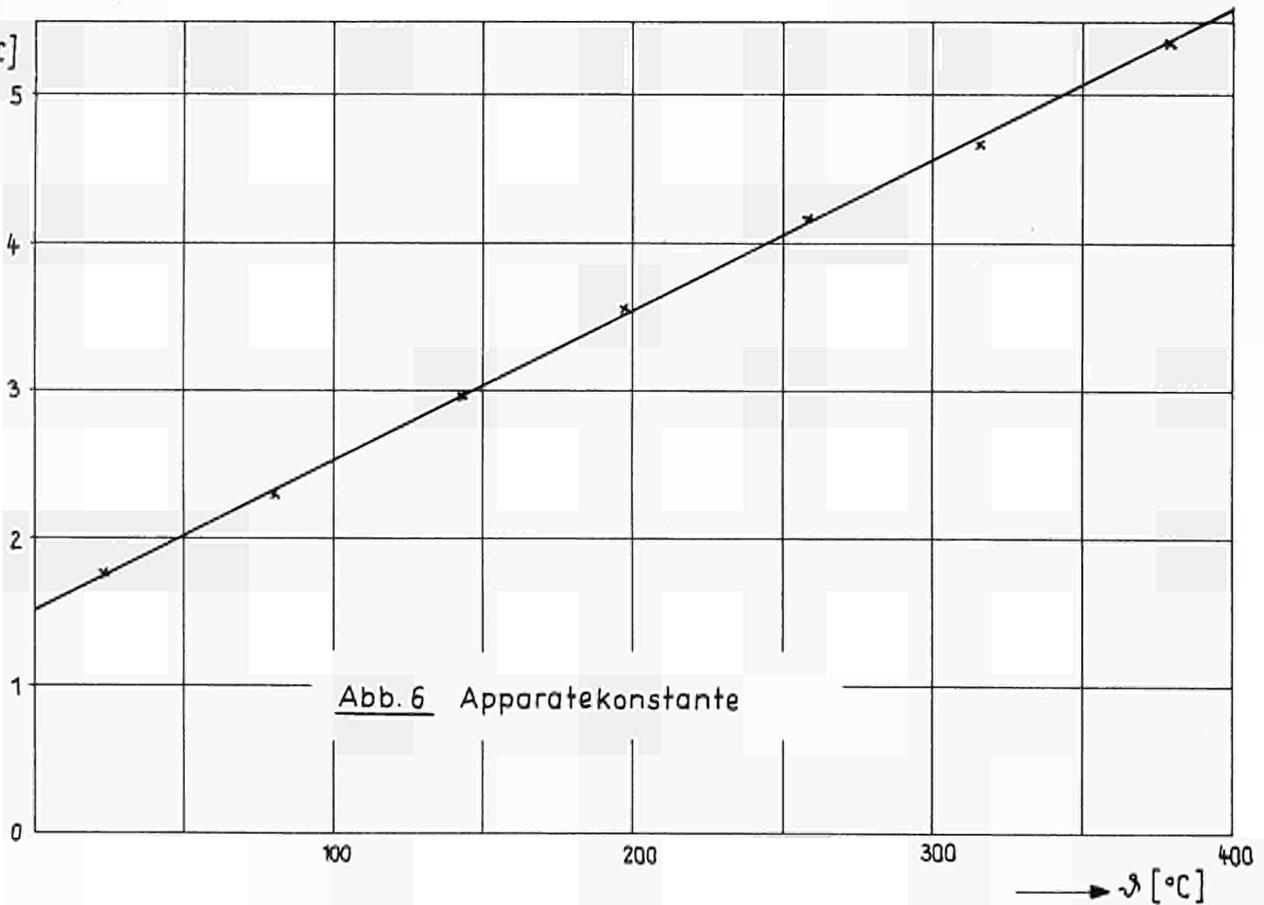


Abb. 6 Apparatekonstante

$C_p$  [cal/Mol °C]

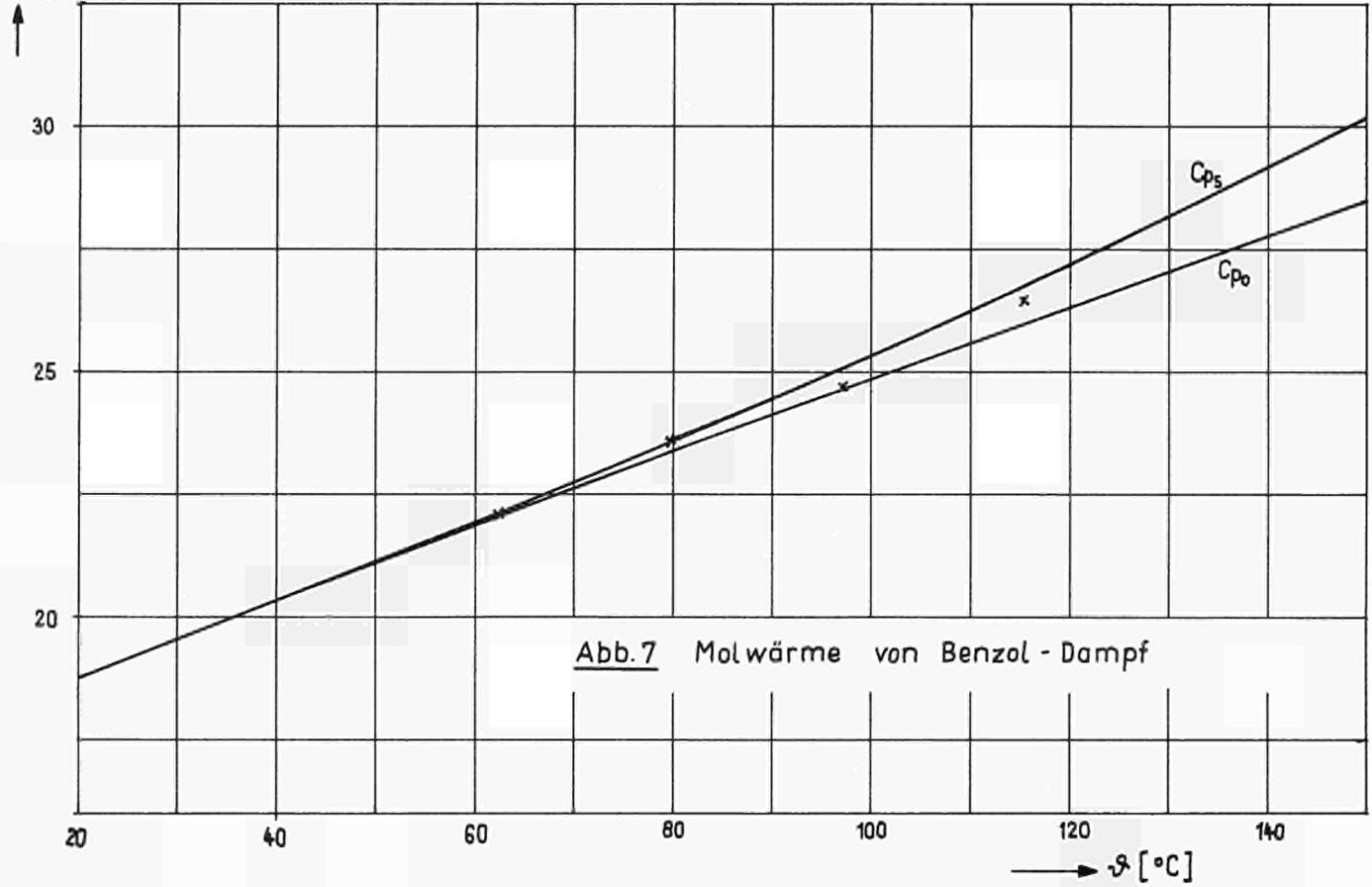


Abb.7 Molwärme von Benzol - Dampf

$C_p$  [cal/Mol °C]

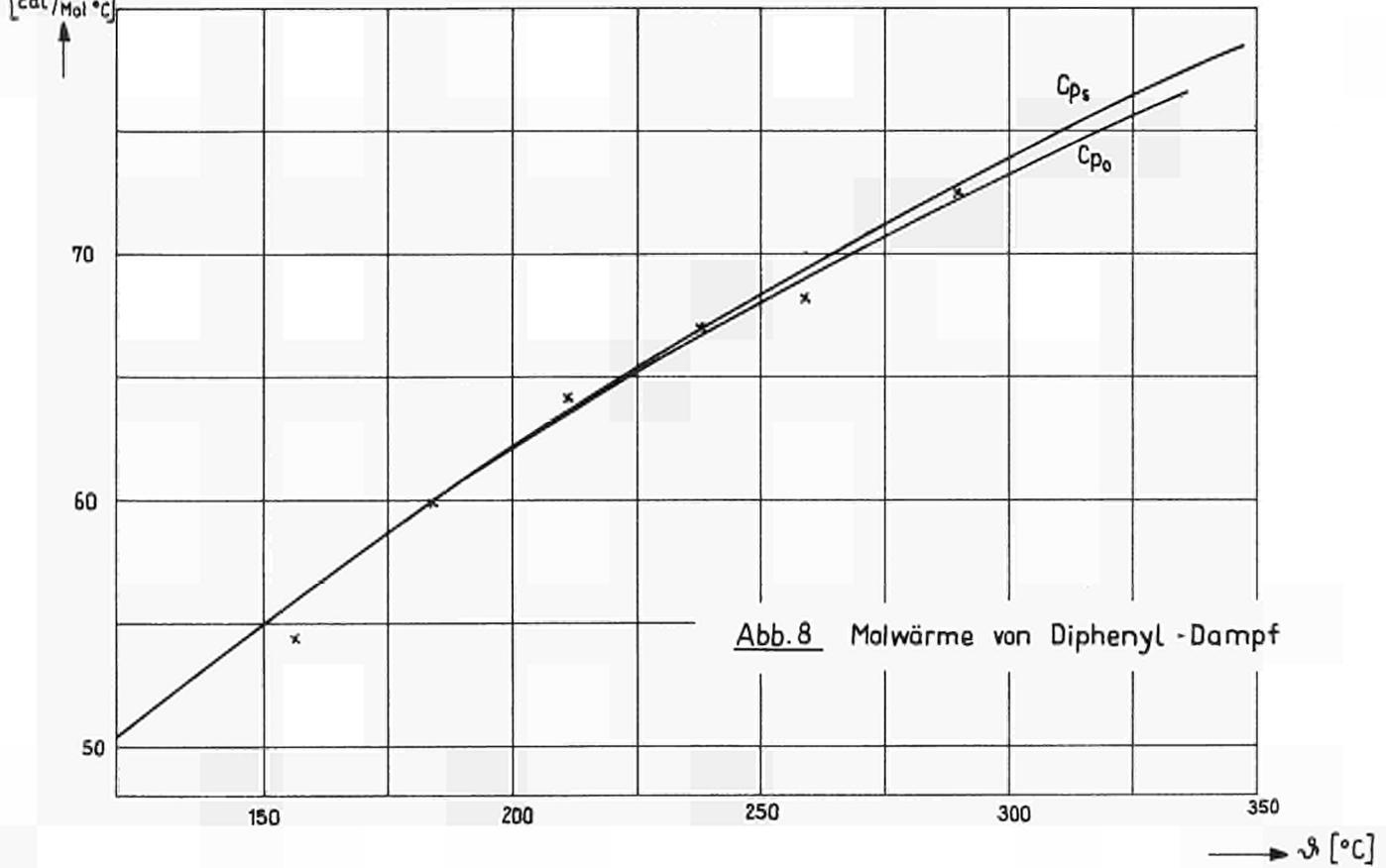


Abb.8 Molwärme von Diphenyl - Dampf

$C_p$  [cal/Mol °C]

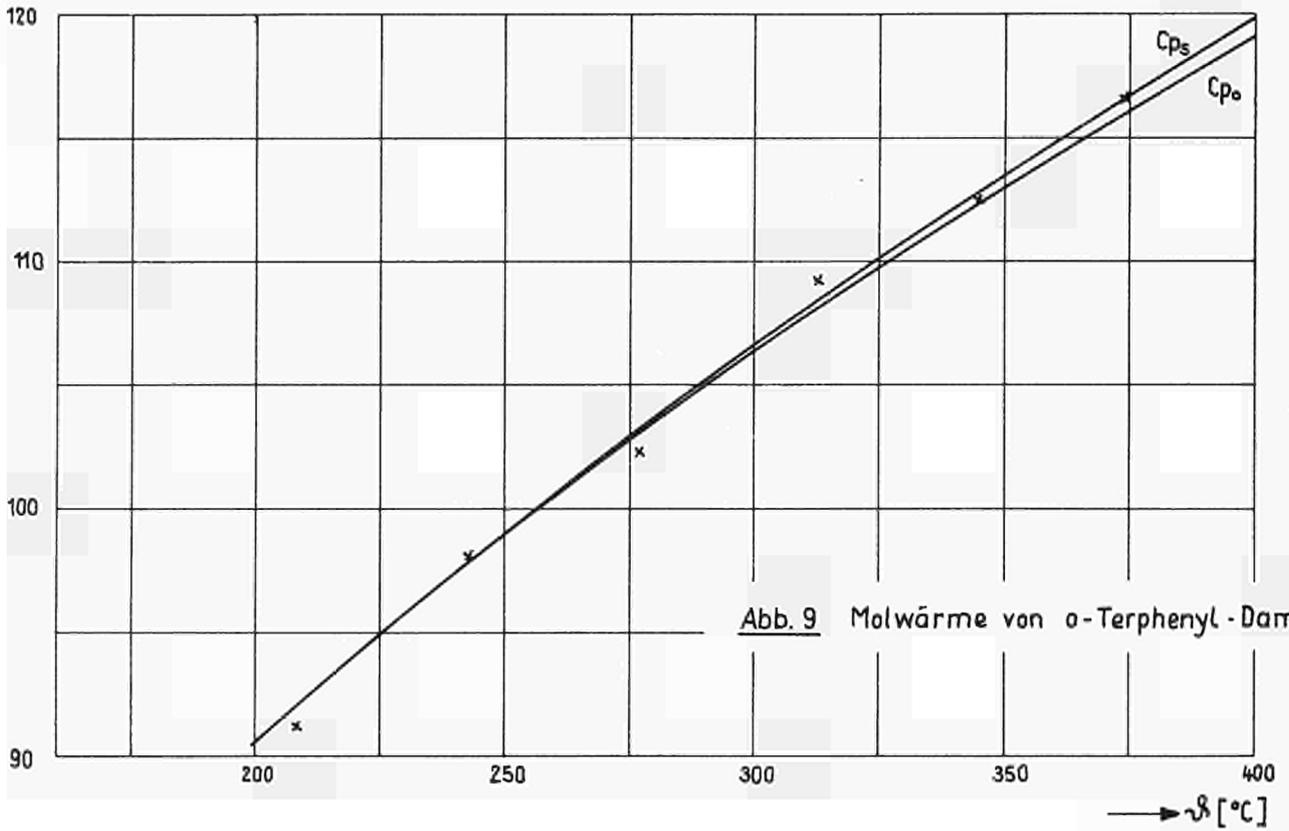


Abb. 9 Molwärme von o-Terphenyl-Dampf

$C_p$  [cal/Mol °C]

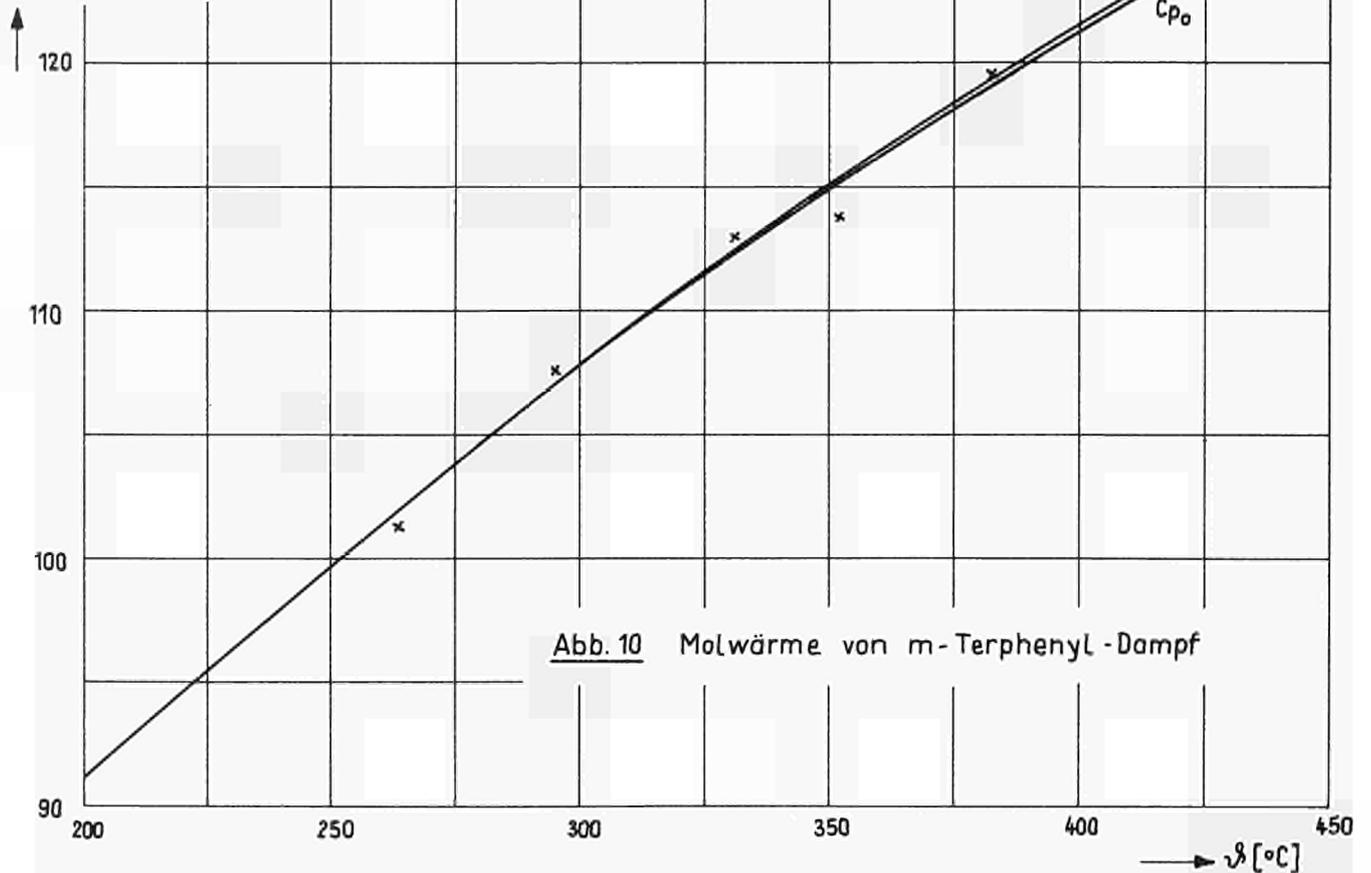


Abb. 10 Molwärme von m-Terphenyl-Dampf

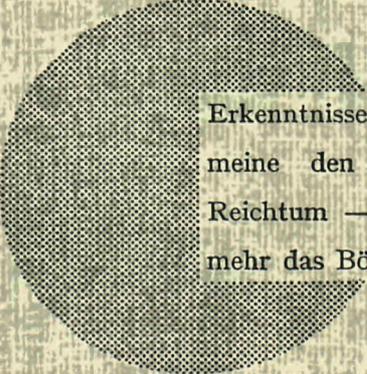
**AN UNSERE LESER**

Alle Euratom-Berichte werden nach Erscheinen in der von der Zentralstelle für Information und Dokumentation (CID) herausgegebenen Monatszeitschrift **EURATOM INFORMATION** angezeigt. Abonnements (1 Jahr : DM 60) und Probehefte sind erhältlich bei :

**Handelsblatt GmbH**  
**"Euratom Information"**  
**Postfach 1102**  
**D-4 Düsseldorf (Deutschland)**

oder

**Office central de vente des publications**  
**des Communautés européennes**  
**2, Place de Metz**  
**Luxembourg**



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

## VERTRIEBSSTELLEN

Alle Euratom-Berichte sind bei folgenden Stellen zu den auf der ersten Rückseite des Umschlags angegebenen Preisen erhältlich (bei schriftlicher Bestellung bitte die EUR-Nummer und den Titel, die beide auf der ersten Umschlagsseite jedes Bericht stehen, deutlich angeben).

### OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

#### BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE  
40-42, rue de Louvain - Bruxelles  
BELGISCH STAATSBLAD  
Leuvenseweg 40-42 - Brussel

#### LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE  
DES PUBLICATIONS DES  
COMMUNAUTES EUROPEENNES  
9, rue Goethe - Luxembourg

#### DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER  
Postfach - Köln 1

#### NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ  
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

#### FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE  
DES PUBLICATIONS DES  
COMMUNAUTES EUROPEENNES  
26, rue Desaix - Paris 15<sup>e</sup>

#### ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO  
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

#### UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE  
P. O. Box 569 - London S.E.1

EURATOM — C.I.D.  
51-53, rue Belliard  
Bruxelles (Belgique)