



Gesellschaft für
Thermische Analyse e.V.



Technische Universität
Bergakademie Freiberg



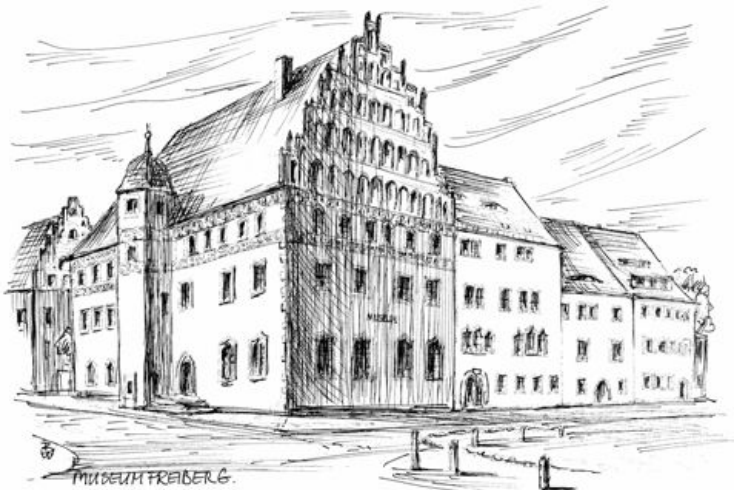
Institut für
Physikalische Chemie



Deutsch-Brasilianisches Jahr
der Wissenschaft, Technologie und Innovation 2010/11
Ano Brasil-Alemanha
da Ciência, Tecnologia e Inovação 2010/11

19. Ulm-Freiburger Kalorimetrietage

16. März bis 18. März 2011 in Freiberg/Sa.



Veranstalter

Technische Universität Bergakademie Freiberg
Institut für Physikalische Chemie
Gesellschaft für Thermische Analyse e.V.

Programmkomitee

Dr. S. Neuenfeld, Darmstadt
Prof. M. Epple, Essen
Prof. I. Lamprecht, Berlin
Dr. J. Lerchner, Freiberg
Prof. F. Mertens, Freiberg
Dr. S. Sarge, Braunschweig
Prof. C. Schick, Rostock
Dr. J. Seidel, Freiberg
Prof. D. Singer, Hamburg
Prof. G. Wolf, Freiberg

Lokale Organisation

Dr. C. Günther
Dipl.-Ing.(FH) M. Jobst
TU Bergakademie Freiberg
Institut für Physikalische Chemie
Leipziger Straße 29
09596 Freiberg
Tagungsbüro: 03731-39-2300
Fax: 03731-39-3588
E-Mail: 19.UFK@chemie.tu-freiberg.de
Internet: <http://kalorimetrietage.phych.tu-freiberg.de>



19. Ulm-Freiberger Kalorimetrietage vom 16. März bis 18. März 2011 in Freiberg

Inhaltsverzeichnis

Grußwort	2
Tagungsprogramm	3
Rahmenprogramm	9
Liste der Vorträge	11
Kurzfassung der Vorträge	16
Standplan – Poster	58
Liste der Posterbeiträge	59
Kurzfassung der Posterbeiträge	62
Autorenliste	90
Standplan – Firmen	97
Firmenverzeichnis	98

19. Ulm-Freiberger Kalorimetrietage vom 16. März bis 18. März 2011

Mit den 19. Ulm-Freiberger-Kalorimetrietagen stellt sich langsam aber sicher die Parität zwischen Ulm und Freiberg ein: 10 mal Ulm und 9 mal Freiberg. Der Vorausblick auf die Jubiläumsveranstaltung im Jahre 2013 sei erlaubt. Die untrügerische Zunahme des Durchschnittsalters der Vortragenden und Organisatoren initiiert sicherlich die Frage, was kommt danach.

Die experimentelle Ermittlung von Stoff- und Reaktionsdaten wird auch in Zukunft eine Aufgabe bleiben, wenn nicht sogar im verstärktem Maße. Allem Optimismus, diese mühevollen Aufgabe theoretisch mit Hilfe von komplexer Software am Schreibtisch zu lösen, muss ein mahnender Dämpfer verpasst werden. Die notwendige Verfügbarkeit von Werten mit Unsicherheiten besser als $\pm 3\%$ zur sinnvollen Berechnung von komplexen Gleichgewichten und Energiebilanzen führt immer noch zum anspruchsvollen kalorimetrischen Experiment einschließlich einer entsprechend genauen Probencharakterisierung. Der Vorrang des Experiments gilt auch für die aufstrebende Biokalorimetrie. Das sollte der kalorimetrischen Familie, die sich augenscheinlich in den 19 Jahren gebildet hat, Mut machen und Ausdauer einflößen.

Eine Kraftquelle für die Kalorimetrietage kann mit der weiteren Öffnung von einer nationalen zur einer internationalen Veranstaltung erschlossen werden. Richtungsweisende Anfänge sind sichtbar. Vor zwei Jahren wurden haltbare Bande zu Ungarn geknüpft. In diesem Jahr begrüßen wir u.a. sehr herzlich Gäste aus dem Wachstumsland Brasilien. Ein Deutsch-Brasilianischer Workshop „Biokalorimetrie“, gefördert durch das BMBF, wird ein Bestandteil der Kalorimetrietage sein. Wir hoffen auf eine Fortsetzung dieser Kooperation. Nicht zuletzt existiert eine nicht unerhebliche Anforderung an kalorimetrisch erzeugten Stoff- und Reaktionsdaten, wenn in diesem Jahrhundert das umfassende und globale Problem der Energieversorgung der Menschheit gelöst werden muss. Ein aktuelles durch die Politik gefördertes Problem ist die elektrochemische Energiespeicherung, in deren Mittelpunkt ganz konkret die Lithium-Ionen-Batterie gerückt ist. Die Beschäftigung mit diesem Problem führt schnell zu der Erkenntnis, dass ohne kalorimetrische Experimente verschiedenster Art und Zielrichtungen eine solide Lösung nicht möglich ist.

Diese Argumente mögen die Teilnehmer der Tagung beflügeln, weitere Anstrengungen zu unternehmen und die gewichtige Bedeutung der Kalorimetrie zu erhalten und zu stärken sowie bedeutenden Ergebnisse in dem 2-jährigen Rhythmus der Kalorimetrietage vorzutragen. Freiberg als ausgesprochene wissenschaftliche und wirtschaftliche Wachstumszone liefert weiterhin das entsprechende Umfeld.

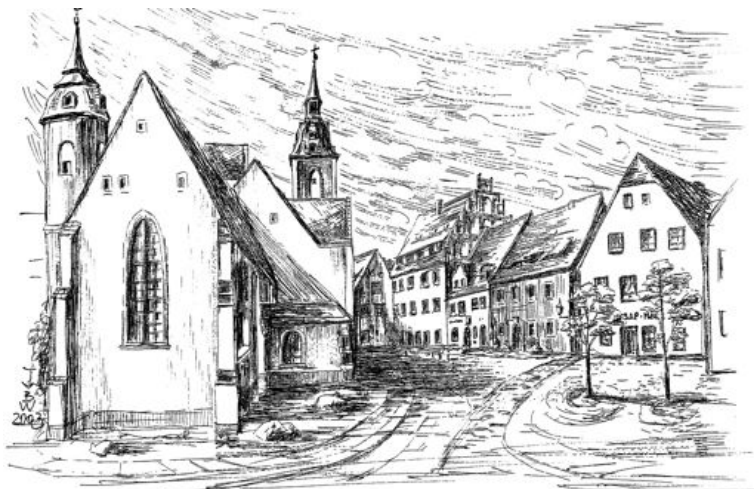
In diesem Sinne wünschen der Oberbürgermeister der Stadt Freiberg, der Rektor der TU Bergakademie Freiberg, der Vorstand der GEFTA und das Organisationskomitee der diesjährigen Veranstaltung einen erfolgreichen Verlauf und begrüßen mit einem herzlichen Willkommen und traditionellem „Glück Auf“ alle Teilnehmer in der Universitätsstadt Freiberg.

K. B. & F. M.

Tagungsprogramm

Mittwoch, 16. März 2011

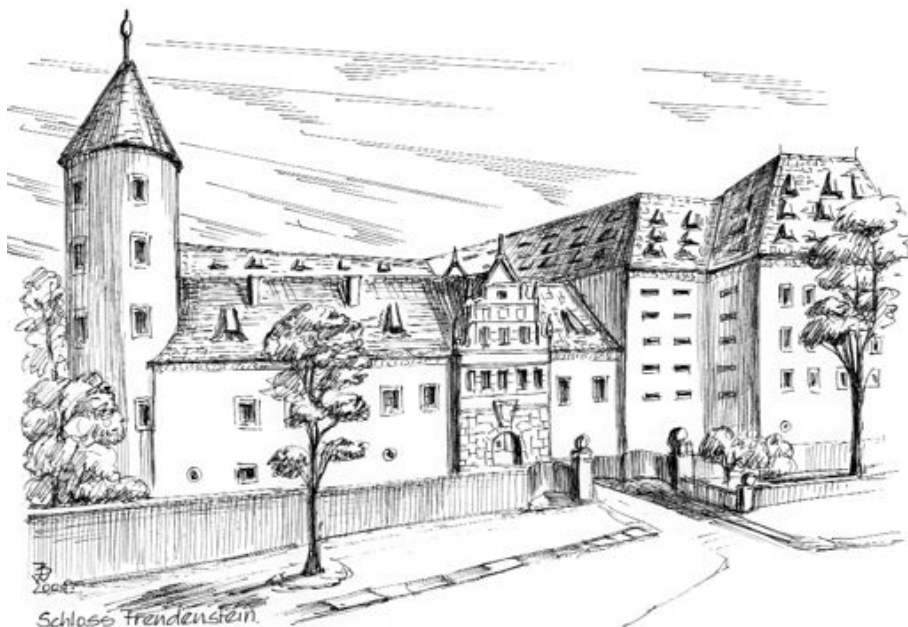
- 13:00 Begrüßung
Hörsaal Chemie I (über Haupteingang), Chairman: F. Mertens
- 13.15 - 14:00 **Winter, M.** – „Materialien in Lithium-Ionen-Batterien: Stand der Technik, Entwicklungstendenzen und Sicherheitsfragen“
- 14:00 - 14.30 **Roduit, B.** – „Estimation of Time to Maximum Rate under adiabatic conditions (TMRad) and Self Accelerating Decomposition Temperature (SADT) using kinetic parameters derived from DSC“
(B. Roduit, P. Folly, A. Sarbach, B. Berger, F. Brogli, F. Mascarello, M. Schwaninger, T. Glarner, E. Irle, F. Tobler, J. Wiss, M. Luginbühl, C. Williams, P. Reuse, F. Stoessel)
- 14:30 - 15:30 Eröffnung Firmenpräsentation / Poster
Hörsaal Chemie I (über Haupteingang), Chairman: S. Sarge
- 15:30 - 16:00 **Bohn, M.** – „Zuverlässigkeitsanalyse eines Treibmittels für Gurtstrafferanwendungen im PKW-Insassenschutz mit Wärmeentwicklungsrate“
- 16:00 - 16:30 **Schick, Ch.** – „Fast scanning calorimetry - A tool to separate nucleation and crystallization kinetics“
(Ch. Schick, E. Zhuravlev, A. Wurm)
- 16:30 - 17:00 **Marti, E.** – „Multicycle Differential Scanning Calorimetry“
(E. Marti, E. Kaisersberger, E. Füglein)
- 17:00 - 17:15 Kaffeepause (Foyer)



An der Petri-Kirche

17:15 - 17:35	<i>Hörsaal Chemie I, Ch. Schick</i> Wurm, A. – „Crystallization kinetics in polymer composites studied by the new fast scanning Mettler Flash 1 DSC“ (<i>A. Wurm, Ch. Schick</i>)	<i>Hörsaal Chemie II, T. Maskow</i> Silvano de Camargo, M. – „Real-Time Monitoring of the Heat of Transfer of a Homologous Series of m-Alkoxy Phenols from Isotonic Aqueous Solution to Bacterial Cells“ (<i>M.S. de Camargo, P. L. O.Volpe</i>)
17:35 - 17:55	Koch, J. – „This new sensor provides better DSC results“ (<i>J. Koch, W. Zang, K. Nagasawa</i>)	Weingart, R. – „Schnelle Entwicklung pharmazeutischer Synthese durch Einsatz von Reaktionskalorimetrie“
17:55 - 18:15	Schawe, J.E.K. – „DSC measurements of the phase behavior of metastable materials at technical relevant heating and cooling rates“	Zhang, Z. – „Thermodynamic analysis of the Al-Cu-Er ternary system“ (<i>L. Zhang, P. J. Masset</i>)

- 18:15 Veranstaltungsschluss
- 18:30 Mitgliederversammlung GEFTA
- 19:30 Räume im Ratskeller reserviert



Donnerstag, 17. März 2011

- 09:00 Veranstaltungsbeginn
Hörsaal Chemie I (über Haupteingang), Chairman: G. Wolf
- 09:00 - 09:30 **Singer, D.** – „Kalorimetrische Diagnostik von Katheterinfektionen in der Kinderintensivmedizin: Methodische Untersuchungen und erste klinische Erfahrungen“ (*J. Weiser, M. Christner, H. Rohde, D. Singer*)
- 09:30 - 10:00 **Maskow, T.** – „Kalorimetrie für photosynthetische Prozesse: Vergleich von Wärmeproduktion, Sauerstofffreisetzung und Fluoreszenz“ (*T. Maskow, S. Oroszi, T. Jakob, H. Harms, Ch. Wilhelm*)
- 10:00 - 10:20 **Volpe, P.L.O.** – „Calorimetric Study of the Bioreduction of Ethyl Acetoacetate by Yeast“ (*P.O.L. Volpe, C.E. Perles*)
- 10:20 - 10:40 **Mariana, F.** – „Quantitative Analyse des biologischen Schadstoffabbaues in Spurenkonzentrationen mittels isothermer Titrationskalorimetrie (ITC)“ (*F. Mariana, F.Buchholz, I.Wick, H.Harms, T.Maskow*)
- 10:40 - 11:00 Kaffeepause (Foyer)



Deutsch-Brasilianisches Jahr
der Wissenschaft, Technologie und Innovation 2010/11
Ano Brasil-Alemanha
da Ciência, Tecnologia e Inovação 2010/11

11:00 - 11:20	<i>Hörsaal Chemie I, J. Lerchner</i> «Workshop Biokalorimetrie» Hartmann, T. – „Chip-Kalorimetrie mit mikrosegmentierten Proben“ (<i>T. Hartmann, A. Wolf, J. Schemberg, J. Greulich, K. Lemke, J. Lerchner</i>)	<i>Hörsaal Chemie II, E. Marti</i> Schmetterer, C. – „Wärmekapazitätsmessungen von Calciumsilikatphasen“
11:20 - 11:40	Wolf, A. – „Biomagnetische Separation und chip-kalorimetrischer Nachweis mikrobieller Keime“ (<i>A. Wolf, S. Friedrich, E. Boschke, J. Lerchner</i>)	Masset, P. J. – „Experimental determination of the LiH-LiCl-KCl ternary phase diagram“
11:40 - 12:00	Curti, G.J. – „Isothermal Calorimetry and Soil Science: Evaluation of the Metabolism In Soils“ (<i>J.A. Simoni, C. Airoldi, Z.M. Souza, S.S. Freitas, A.C. Bertelli, G.J. Curti</i>)	Wilhelm, E. – „Excess Enthalpies and Excess Heat Capacities of Liquid Nonelectrolyte Solutions: Selected Aspects“

12:00 - 13:45 Mittagspause / Poster

13:45 - 14:05	<i>Hörsaal Chemie I, D. Singer</i> «Workshop Biokalorimetrie» Torres, A. – „Combustion calorimetric investigations of waxes of neotropical bees“ (<i>E. Tovar, A. Torres, I. Lamprecht</i>)	<i>Hörsaal Chemie II, J. Seidel</i> Wrabetz, S. – „Adsorption Microcalorimetry in Heterogeneous Catalysis“
14:05 - 14:25	Ortmann, Ch. – „Metabolismus großer und kleiner Tiere - Von der Beobachtung zur Anwendung“	Füglein, E. – „Adiabatische Kalorimetrie - Messtechnik für die Sicherheitsuntersuchung von Lithium-Ionenakkumulatoren“ (<i>E. Füglein, S. Eichholz</i>)
14:25 - 14:45	Frank, N. – „Kalorimetrische Untersuchungen im System Mikroorganismus - (Bio-) Tensid“ (<i>N. Frank, D. Thomas, R. Hüttl, F. Mertens</i>)	Lemke, T. – „Calorimetry and EV Power Sources“ (<i>T. Lemke, D. Montgomery, M. Ottaway</i>)

14:45 - 15:30 Pause / Firmen / Poster

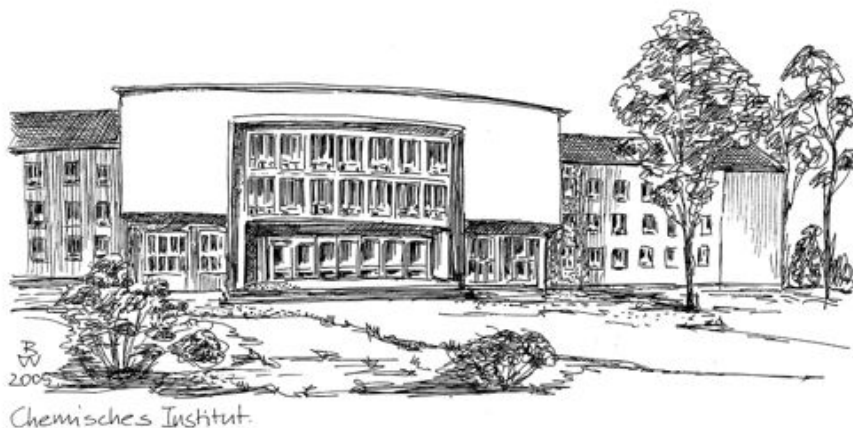
15:30 - 15:50	<i>Hörsaal Chemie I, R. Hüttl</i> «Workshop Biokalorimetrie» Regestein, L. – „Online-Erfassung von Produktbildung in Fermentationsprozessen mittels Kalorimetrie“ (<i>L. Regestein, A. Tack, A. Wilming, J. Lerchner, T. Maskow, J. Büchs</i>)	<i>Hörsaal Chemie II, E. Wilhelm</i> Verevkin, S. P. – „Metrology of Biodiesel. New Calorimetric Data for the Model Compounds“ (<i>S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emelyanenko</i>)
15:50 - 16:10	Przybylski, D. – „Simple ampoule calorimetric measurements for quantification of bacterial growth rates: Pitfalls and their overcoming“ (<i>D. Przybylski, R.H. Müller, H. Harms, T. Maskow</i>)	André, R. – „Carbon dioxide: technologies for its capture, sequestration, and use as a green solvent studied by calorimetry“ (<i>R. André, E. Wirth, P. Leparlouër</i>)

18:00 Schloss Freudenstein (Vortrag "Historie der Schenkung") oder Orgelkonzert

20:00 Begrüßung durch Oberbürgermeister im Städtischen Festsaal Gemeinsames Abendessen

Freitag, 18. März 2011

09:00 Veranstaltungsbeginn



09:00 - 09:20	<p><i>Hörsaal Chemie I, H. Cammenga</i> Dragan, M. – „Assessment of the thermal decomposition kinetics of pyrite FeS₂ in gasification simulated environments using non isothermal thermogravimetric analysis“ (<i>M. A. Dragan, P. J. Masset</i>)</p>	<p><i>Hörsaal Chemie II, S. Neuenfeld</i> Krause, G. – „Physikalische und kinetische Kennwerte für chemisch reaktive Stoffe mit Warmlagerungsversuchen“</p>
09:20 - 09:40	<p>Hoffmann, S. – „Synthesis, Crystal Structure and Thermochemical Properties of a Li-filled Langbeinite Variant: Li(H₂O)_{2-x}[Zr₂(PO₄)₃] (0 ≤ x ≤ 2)“ (<i>S. Hoffmann, S. Chen, Yu. Prots, R. Kniep</i>)</p>	<p>Krüger, S. – „Kalorimetrische Untersuchungen zur Brandursachenermittlung“ (<i>S. Krüger, J. Deubel, M. Werrel, Ch. Piechotta, I. Fettig</i>)</p>
09:40 - 10:00	<p>Flandorfer, H. – „Calorimetric investigation of intermetallic systems relevant for HT lead-free soldering“ (<i>H. Flandorfer, A. Elmahfoudi, D. Jendzejczyk-Handzlik, H. Ipser</i>)</p>	<p>Rauch, J. – „Messunsicherheitsanalyse eines isoperibolen Referenz-Gaskalorimeters“ (<i>J. Rauch, W. Hässelbarth, S. M. Sarge</i>)</p>

- 10:00 - 10:15 Kaffeepause
Hörsaal Chemie I (über Haupteingang), Chairman: S. Neuenfeld
- 10:15 - 10:45 **Cammenga, H.K.** – „Was passiert im Steinsalz bei der Einlagerung radioaktiv strahlender Abfälle? Kalorimetrische und andere Befunde“
- 10:45 - 11:15 **Wehrstedt, K.-D.** – „Anwendung von Screening-Verfahren und Prüfmethode zur Charakterisierung gefährlich exotherm zersetzlicher Stoffe“
- 11:15 - 11:45 **Strehlow, P.** – „Zur Bestimmung der Wärmekapazität von Festkörpern bei tiefen Temperaturen“
- 11:45 - 12:15 Pause
Hörsaal Chemie I (über Haupteingang), Chairman: M. Feist
- 12:15 - 12:45 **Schmidt, P.** – „Die Hochtemperatur-Gasphasenwaage - Thermische Analyse unter Gleichgewichtsbedingungen“ (*P. Schmidt, M. Schöneich, T. Lorenz*)
- 12:45 - 13:15 **Knorr, A.** – „Orts- und zeitaufgelöste Wärmestrommessung in einem mikrostrukturierten Fallfilmreaktor“ (*A.Knorr, R.Wirker, J.Antes*)
- 13:15 - 13:45 **Lamprecht, I.** – „*Amorphophallus titanum* - Thermographische und andere Untersuchungen an der größten Infloreszenz des Pflanzenreiches“
- 13:45 Schlusswort
- 14:00 Rahmenprogramme



Rahmenprogramm

Mittwoch, 16. 03. 2011

Individuelles Rahmenprogramm

- 14:00** Führung durch die Geowissenschaftlichen Sammlungen der TU Bergakademie (Öffnungszeiten: Mi.-Fr. 9:00-12:00; 13:00-16:00)
Treffpunkt: Institut für Mineralogie, Brennhausgasse 14 (nur bei Bedarf, vorher bitte bei der Tagungsleitung melden)
- 14:00** Führung durch die Winklergedenkstätte der TU Bergakademie Freiberg
Treffpunkt: Brennhausgasse 5 (nur bei Bedarf, vorher bitte bei der Tagungsleitung melden)
- 19:30** Zwangloses Treffen in der Gaststätte „Ratskeller“, Obermarkt 16

Donnerstag, 17. 03. 2011



- 18:00** Terra Mineralia „Vom Mineral zum Edelstein“ Sachkundige Führung
Treffpunkt: Schloß Freudenstein

oder

- 18:00** Domführung mit Orgelspiel
Treffpunkt: Dom, Untermarkt

- 20:00** Geselliges Beisammensein aller Tagungsteilnehmer und Begleitpersonen im Städtischen Festsaal

Treffpunkt: Ratskeller, 1.Etage
Obermarkt 16

Die Kosten für diese Abendveranstaltungen sind im Teilnehmerbeitrag enthalten

Freitag, 18. 03. 2011, jeweils 14:00

Interessierte Teilnehmer können zwischen folgenden Führungen auswählen, die jeweils ca. 14:00 beginnen. Eine Voranmeldung wird erbeten, um einen Überblick über die Nachfrage zu erhalten. Genaue Informationen erhalten Sie im Tagungsbüro.

Führung durch die Geowissenschaftlichen Sammlungen der TU Bergakademie Freiberg

Treffpunkt: Institut für Mineralogie, Brennhausgasse 14 (kostenlos)

Führung durch die Winkler-Gedenkstätte der TU Bergakademie Freiberg

Treffpunkt: Winkler-Gedenkstätte, Brennhausgasse 5 (kostenlos)

Führung durch den Dom zu Freiberg

(Führungen: 14:00 Uhr und 15:00 Uhr)

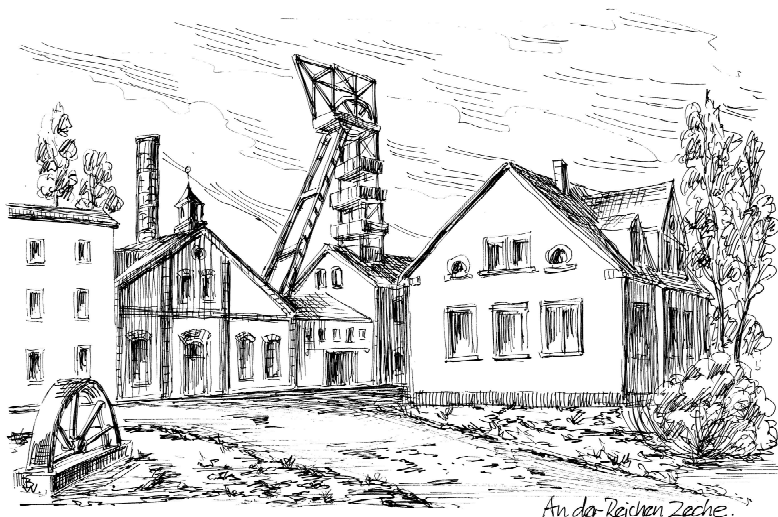
Preis: 2,50 € (Bitte bezahlen Sie an der Domkasse)

Treffpunkt: Dom (Domkasse)

Untertageführung im Schacht „Reiche Zeche“

Preis: 10,00 €/Person, Führung Dauer ca.2 h
bei einer Teilnehmerzahl von 15-25 Personen

Treffpunkt: Schacht „Reiche Zeche“ Fuchsmühlenweg



Organisationshinweise:

Der Hörsaal Chemie I befindet sich über dem Haupteingang der Chemischen Institute, der Hörsaal Chemie II im Südflügel III. Stock.

Das Mittagessen kann in der Mensa, unweit der Tagungsstätte, eingenommen werden. Ein kleiner Imbiss ist außerdem in den Chemie-Instituten eingerichtet.

Liste der Vorträge

André, Rémi (Caluire)

- V1 Carbon dioxide: technologies for its capture, sequestration, and use as a green solvent studied by calorimetry**

(R. André, E. Wirth, P. Leparlouër)

Bohn, Manfred (Pfinztal-Berghausen)

- V3 Zuverlässigkeitsanalyse eines Treibmittels für Gurtstrafferanwendungen im PKW-Insassenschutz mit Wärmeentwicklungsrate**

Cammenga, Heiko (Braunschweig)

- V66 Was passiert im Steinsalz bei der Einlagerung radioaktiv strahlender Abfälle? Kalorimetrische und andere Befunde**

Curti, Gabriel (Campinas)

- V69 Isothermal Calorimetry and Soil Science: Evaluation of the Metabolism In Soils**

(J.A. Simoni, C. Airoidi, Z.M. Souza, S.S. Freitas, A.C. Bertelli, G.J. Curti)

Dragan, Mirela (Freiberg)

- V4 Assessment of the thermal decomposition kinetics of pyrite FeS_2 in gasification simulated environments using non isothermal thermogravimetric analysis**

(M. A. Dragan, P. J. Masset)

Flandorfer, Hans (Wien)

- V6 Calorimetric investigation of intermetallic systems relevant for HT lead-free soldering**

(H. Flandorfer, A. Elmahfoudi, D. Jendrzeczyk-Handzlik, H. Ipser)

Frank, Nicole (Freiberg)

- V64 Kalorimetrische Untersuchungen im System Mikroorganismus - (Bio-) Tensid**

(N. Frank, D. Thomas, R. Hüttl, F. Mertens)

Füglein, Ekkehard (Selb)

- V7 Adiabatische Kalorimetrie - Messtechnik für die
Sicherheitsuntersuchung von Lithium-Ionenakkumulatoren**
(E. Füglein, S. Eichholz)
-

Hartmann, Tom (Freiberg)

- V11 Chip-Kalorimetrie mit mikrosegmentierten Proben**
(T. Hartmann, A. Wolf, J. Schemberg, J. Greulich, K. Lemke, J.
Lerchner)
-

Hoffmann, Stefan (Dresden)

- V12 Synthesis, Crystal Structure and Thermochemical Properties of a
Li-filled Langbeinite Variant: $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_{2-x}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ ($0 \leq x \leq 2$)**
(S. Hoffmann, S. Chen, Yu. Prots, R. Kniep)
-

Knorr, Annett (Berlin)

- V14 Orts- und zeitaufgelöste Wärmestrommessung in einem
mikrostrukturierten Fallfilmreaktor**
(A.Knorr, R.Wirker, J.Antes)
-

Koch, Jürgen (Friedberg)

- V15 This new sensor provides better DSC results**
(J. Koch, W. Zang, K. Nagasawa)
-

Krause, G. (Potsdam)

- V17 Physikalische und kinetische Kennwerte für chemisch reaktive
Stoffe mit Warmlagerungsversuchen**
-

Krüger, Simone (Berlin)

- V18 Kalorimetrische Untersuchungen zur
Brandursachenermittlung**
(S. Krüger, J. Deubel, M. Werrel, Ch. Piechotta, I. Fettig)
-

Lamprecht, Ingolf (Berlin)

- V21 *Amorphophallus titanum* - Thermographische und andere
Untersuchungen an der größten Infloreszenz des Pflanzenreiches**
-

Lemke, Thomas (Schildow)

- V22 Calorimetry and EV Power Sources**
(T. Lemke, D. Montgomery, M. Ottaway)
-

Mariana, Frida (Leipzig)

V28 Quantitative Analyse des biologischen Schadstoffabbaues in Spurenkonzentrationen mittels isothermer Titrationskalorimetrie (ITC)

(F. Mariana, F. Buchholz, I. Wick, H. Harms, T. Maskow)

Marti, Erwin (Basel)

V29 Multicycle Differential Scanning Calorimetry

(E. Marti, E. Kaisersberger, E. Füglein)

Maskow, Thomas (Leipzig)

V30 Kalorimetrie für photosynthetische Prozesse: Vergleich von Wärmeproduktion, Sauerstofffreisetzung und Fluoreszenz

(T. Maskow, S. Oroszi, T. Jakob, H. Harms, Ch. Wilhelm)

Masset, Patrick J. (Freiberg)

V31 Experimental determination of the LiH-LiCl-KCl ternary phase diagram

Ortmann, Christian (Eschborn)

V32 Metabolismus großer und kleiner Tiere - Von der Beobachtung zur Anwendung

Przybylski, Denise (Leipzig)

V59 Simple ampoule calorimetric measurements for quantification of bacterial growth rates: Pitfalls and their overcoming

(D. Przybylski, R.H. Müller, H. Harms, T. Maskow)

Rauch, Jürgen (Braunschweig)

V34 Messunsicherheitsanalyse eines isoperibolen Referenz-Gaskalorimeters

(J. Rauch, W. Hässelbarth, S. M. Sarge)

Regestein, Lars (Aachen)

V35 Online-Erfassung von Produktbildung in Fermentationsprozessen mittels Kalorimetrie

(L. Regestein, A. Tack, A. Wilming, J. Lerchner, T. Maskow, J. Büchs)

Roduit, Bertrand (Siders)

V36 Estimation of Time to Maximum Rate under adiabatic conditions (TMRad) and Self Accelerating Decomposition Temperature (SADT) using kinetic parameters derived from DSC

(B. Roduit, P. Folly, A. Sarbach, B. Berger, F. Brogli, F. Mascarello, M. Schwaninger, T. Glarner, E. Irle, F. Tobler, J. Wiss, M. Luginbühl, C. Williams, P. Reuse, F. Stoessel)

Schawe, Jürgen (Schwerzenbach)

V65 DSC measurements of the phase behavior of metastable materials at technical relevant heating and cooling rates

Schick, Christoph (Rostock)

V38 Fast scanning calorimetry - A tool to separate nucleation and crystallization kinetics

(Ch. Schick, E. Zhuravlev, A. Wurm)

Schmetterer, Clemens (Freiberg)

V39 Wärmekapazitätsmessungen von Calciumsilikatphasen

Schmidt, Peer (Senftenberg)

V40 Die Hochtemperatur-Gasphasenwaage - Thermische Analyse unter Gleichgewichtsbedingungen

(P. Schmidt, M. Schöneich, T. Lorenz)

Silvano de Camargo, Marcelo (Campinas)

V73 Real-Time Monitoring of the Heat of Transfer of a Homologous Series of m-Alkoxy Phenols from Isotonic Aqueous Solution to Bacterial Cells

(M.S. de Camargo, P. L. O.Volpe)

Singer, Dominique (Hamburg)

V43 Kalorimetrische Diagnostik von Katheterinfektionen in der Kinderintensivmedizin: Methodische Untersuchungen und erste klinische Erfahrungen

(J. Weiser, M. Christner, H. Rohde, D. Singer)

Strehlow, Peter (Berlin)

V44 Zur Bestimmung der Wärmekapazität von Festkörpern bei tiefen Temperaturen

Torres, Alexandra (Pamplona)

V45 Combustion calorimetric investigations of waxes of neotropical bees

(E. Tovar, A. Torres, I. Lamprecht)

Verevkin, Sergey P. (Rostock)

V47 Metrology of Biodiesel. New Calorimetric Data for the Model Compounds

(S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emelyanenko)

Volpe, Pedro (Campinas)

V68 Calorimetric Study of the Bioreduction of Ethyl Acetoacetate by Yeast

(P.O.L. Volpe, C.E. Perles)

Wehrstedt, Klaus-Dieter (Berlin)

V49 Anwendung von Screening-Verfahren und Prüfmethode zur Charakterisierung gefährlich exotherm zersetzlicher Stoffe

Weingart, Ralf (Singen)

V61 Schnelle Entwicklung pharmazeutischer Synthese durch Einsatz von Reaktionskalorimetrie

Wilhelm, Emmerich (Wien)

V50 Excess Enthalpies and Excess Heat Capacities of Liquid Nonelectrolyte Solutions: Selected Aspects

Winter, Martin (Münster)

V51 Materialien in Lithium-Ionen-Batterien: Stand der Technik, Entwicklungstendenzen und Sicherheitsfragen

Wolf, Antje (Freiberg)

V58 Biomagnetische Separation und chip-kalorimetrischer Nachweis mikrobieller Keime

(A. Wolf, S. Friedrich, E. Boschke, J. Lerchner)

Wrabetz, Sabine (Berlin)

V52 Adsorption Microcalorimetry in Heterogeneous Catalysis

Wurm, Andreas (Rostock)

V53 Crystallization kinetics in polymer composites studied by the new fast scanning Mettler Flash 1 DSC

(A. Wurm, Ch. Schick)

Zhang, Ligang (Freiberg)

V56 Thermodynamic analysis of the Al-Cu-Er ternary system

(L. Zhang, P. J. Masset)

Carbon dioxide: technologies for its capture, sequestration, and use as a green solvent studied by calorimetry

Rémi ANDRE*, Emmanuel WIRTH*, Pierre LE PARLOUER*

SETARAM Instrumentation
Application Laboratory
7, rue de l'Oratoire, 69300 CALUIRE, FRANCE

In addition with the research for alternative energies to reduce hydrocarbons use, every realistic scenario confirms a slowly decreasing but continuous use of fossil fuel and thus the release of carbon dioxide in the atmosphere. Therefore high research effort is placed in efficient CO₂ storage technologies. Carbon capture and sequestration (CCS) is an important option to reduce the atmospheric carbon dioxide content. Characterization of CO₂ sorption on different media is crucial for the understanding of the mechanisms of safe, stable, and reliable storage.

There are currently three primary methods for CO₂ capture: post-combustion, pre-combustion and oxy-fuel. Post-combustion involves scrubbing the CO₂ out of flue gases from combustion process, through the use of chemical sorbents like monoethanolamine. The set-up of such a process requires determining two types of thermodynamic parameters: gas solubility and enthalpy of adsorption. High pressure flow mixing calorimetry is the ideal technique for measuring enthalpies of adsorption.

CO₂ sequestration may involve the injection of the gas into geologic formations such as formations, oil or gas reservoirs, and deep unminable coal seams. Other possibilities include the injection of CO₂ in large amounts of natural methane hydrate in ocean sediments. In that case, formation of carbon dioxide hydrates is expected together with a dissociation of methane hydrates. High pressure calorimetry has proved to be a very interesting technique in the investigation of formation and dissociation of gas hydrates.

Reprocessing of CO₂ for its eventual use as a green solvent is also of a great industrial interest. Under its liquid or supercritical state, it has very high solubilizing power and selectivity, and thus can be used for the extraction of aroma, fragrances, active principles, or oils, leading to almost no residual solvents. Solutes can subsequently be deposited at the surface of different supports for fields as varied as polymer coating, textile dyeing, cosmetics formulation... High pressure calorimetry allows understanding and optimizing these processes.

Zuverlässigkeitsanalyse eines Treibmittels für Gurtstrafferanwendungen im PKW- Insassenschutz mit Wärmeentwicklungsrate

Manfred A. Bohn

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, ICT
D-76318 Pfinztal-Berghausen

Kurzfassung

Thermische Analyse ist eine der Hauptmethoden in der Bewertung von pyrotechnischen und energetischen Materialien, welche für alle Arten von Gaserzeugern und Aktionseinheiten in passiven Automobilsicherheitssystemen eingesetzt werden. Diese Daten werden benötigt (i) zur Bewertung der thermischen Stabilität, (ii) zur Auswahl der am besten geeigneten Substanzen (iii) zur Voraussage der zuverlässigen Einsatzdauer. Zur Interpretation thermoanalytischer Daten werden oft standardisierte kinetische Modelle benutzt, welche in Normungen oder Textbüchern beschrieben sind. Zur Bewertung der thermischen Stabilität wird oft die sog. Kissinger-Methode benutzt, insbesondere zur Auswertung von DSC-Daten. Trotz Standardisierung solcher Methoden und der weiten Verfügbarkeit in angebotener Auswertesoftware sind sie nicht immer geeignet das vorgegebene Ziel zu erreichen.

Mit neuen experimentellen Daten eines Treibmittels für Gurtstrafferanwendungen, erhalten mit TAM-Mikrokalorimeter und DSC wird die Auswertung mit kinetischen Modellen sowie mit der differentiellen iso-konversionellen Analyse (Friedman-Analyse) gezeigt. Die Ergebnisse werden diskutiert. Es wird betont, immer die gesamten Daten zu verwenden, um Bewertungsfehler zu minimieren. Ein weiterer Aspekt ist der Vergleich der Wärmeentwicklungsraten erhalten mit Mikrokalorimeter und DSC. Das Resultat zeigt die Überlegenheit der Mikrokalorimetrie, denn sie ermöglicht die Bestimmung der Bewertungsdaten nahe den Einsatztemperaturen. Typische DSC-Daten liefern unterhalb 130°C keine brauchbaren Daten mehr von den zum Einsatz kommenden Materialien.

Stichworte

Einbasige Treibmittel, thermische Analyse, Mikrokalorimetrie, Voraussage der Einsatzzeit, kinetische Datenmodellierung, Friedman-Analyse, Zeit-Temperatur-Profilbelastungen

Was passiert im Steinsalz
bei der Einlagerung radioaktiv strahlender Abfälle?
Kalorimetrische und andere Befunde

Heiko K. Cammenga

Technische Universität Braunschweig

Noch immer ist über Art und Ort der Endlagerung lang strahlender hochradioaktiver Abfälle nicht endgültig entschieden worden. Eine Entscheidung in dieser Sache wird jedoch immer dringender. Die Endlagerung in einer Salzformation („Salzstock“) scheint durch eine bereits vor Jahrzehnten erfolgte, vorher ungenügend überlegte Einlagerung im ausgebeuteten und danach zunächst aufgegebenen Salzbergwerk „ASSE II“ bei Wolfenbüttel diskreditiert, da dort u.a. infolge der Vornutzung mittlerweile große Probleme auftreten. Diese werden voraussichtlich zu einer Rückholung der Abfälle führen.

Bei der Einlagerung radioaktiver Abfälle in Steinsalz (Halit, NaCl) wird von diesen Wärme abgegeben, die das umgebende Salzgestein erwärmt, und die durch Wärmeleitung dissipiert werden muss. Die Erwärmung führt zu einem plastischen „Fließen“ des Halits, wodurch die Abfälle letztendlich besser vom Salz umschlossen werden können.

Tritt durch die Ummantelung der Abfälle deren radioaktive Strahlung teilweise aus, kommt es dadurch bedingt zu Schädigungsprozessen im zuvor intakten Halit. Der Halit verfärbt sich von weiß über hell- und dunkelblau bis schwarz. Über eine komplizierte Folge von Einzelschritten entstehen letztendlich molekulares Chlor (Cl_2), das auf Zwischengitterplätzen eingelagert wird, sowie kolloidales Natrium in Clustern (Na_x), das die Verfärbung des Halits verursacht („Farbzentren“). Diese Farbzentren wurden von uns UV-spektrometrisch vermessen. Die Temperaturerhöhung im Halit aufgrund der Wärmeabsorption wirkt den Prozessen der Aufspaltung des Halits in seine Elemente entgegen (Rekombination), so dass es zu einem stationären Zustand kommt.

Wir haben uns vor geraumer Zeit in Zusammenarbeit mit Geochemikern experimentell mit der Frage beschäftigt, wie weit die Radiolyse in Halit fortschreiten kann (Strahlungsausbeute), wie die Strahlungsleistungs- und die Temperaturabhängigkeit dieser Prozesse sind und wie groß die maximale Energiespeicherung aufgrund der radiochemischen Einwirkung sein kann. Die pro Masseneinheit gespeicherte Energie haben wir mittels eines dynamischen Zwillingskalorimeters vom CALVET-Typ gemessen. Die erhaltenen Werte lassen sich in Relation setzen zu den mikrochemisch ermittelten Mengen von Natrium und Chlor. Die maximale im Halit gespeicherte Energie würde freigesetzt, falls es (durch welche Ereignisse auch immer) zu einem Wasserdurchbruch bis zum Einlagerungsbereich der radioaktiven Abfälle kommen sollte. Daneben käme es auch zu einer Reihe weiterer unerwünschter chemischer Reaktionen aufgrund der vorhandenen Radiolyseprodukte.

Isothermal Calorimetry and Soil Science: Evaluation of the Metabolism In Soils.

Simoni, J. A.¹, Airoldi C.¹, Souza, Z. M.², Freitas, S. S.³, Bertelli, A. C.¹, Curti, G. J.¹

¹ Institute of Chemistry, University of Campinas, UNICAMP, P.O. Box 6154, 13084-971 Campinas, SP, Brazil.

² Faculty of Agricultural Engineering, University of Campinas, UNICAMP, P. O. Box 6011, 13083-875, Campinas, São Paulo, Brazil.

³ Campinas Agronomical Institute, IAC, Department of Soil Microbiology, P.O. Box 28, 13001-970, Campinas, SP, Brazil.

Isothermal calorimetry is a technique appropriated to investigate microbial growth and therefore, to study many areas of cell biology. A great deal of work has been conducted to evaluate the microbial activity in different soils [1], which is related to the microbial respiration and has also a central role in discussions relating the global warming [2]. The microbial activity monitored in soils samples can indicate the degree of fertility and the soil quality for agricultural management [3]. In this presentation it will be discussed two different applications of isothermal calorimetry on the study of soils: the study of the microbial activity in soils subjected to different tilling practices and the study of the degradation of phenol. In both cases, glucose was the substrate used to investigate the changes on the soil conditions. In the first case, soil samples from canebrakes of Brazil and two main tilling conditions were considered: soil subjected to fire and soil unburnt. The second case is the study a soil after 7 harvests. The results of these studies showed that the soil subject to the fire presented the slower microbial growth [$\mu = (2.15 \pm 0.07) \times 10^{-3}$] compared to the condition of 7 harvests [$\mu = (2.62 \pm 0.16) \times 10^{-3}$]. In other studies, microbial activity was evaluated in soils tilled with different crops: orange, sugarcane and forest. The results showed that in these three conditions there was the metabolization of phenol, occurring also an increase in the amount of energy released by the soils samples when compared with the glucose metabolism. Consequently, there was a decrease of the formed biomass and an increase on CO₂ emissions.

[1] Barja, I., Barros, N., Nuñez, L.; *Thermochim. Acta*, 237 (1994) 73-81.

[2] Wadsö, I.; *J. Therm. Anal. Calorim.*, 95 (2009) 843-850.

[3] Airoldi, C., Critter, S. A. M., Freitas, S. S.; *Thermchim. Acta*, 410 (2004) 35-46.

Assessment of the thermal decomposition kinetics of pyrite FeS_2 in gasification simulated environments using non isothermal thermogravimetric analysis

Mirela A. Dragan*, Patrick J. Masset

TU Bergakademie Freiberg,
Centre for Innovation Competence Virtuhcon, Group „Multiphase Systems“
Fuchsmühlenweg 9, Reiche Zeche, D-09596 Freiberg

*E-mail: Mirela.Dragan@vtc.tu-freiberg.de

Pyrite FeS_2 is one of major sulphur based impurities in coals and iron ores. The pyrite concentration in the raw coals ranges from a few hundreds of ppm to a few percents. The thermal decomposition of pyrite leads to the formation of pyrrhotite/troilite and sulphur gas which may react with its environment. In addition, sulphur may lead to corrosion issues at high temperature. The thermal decomposition of pyrite has been widely investigated under inert atmosphere but less information is available under gasification conditions.

The stability of pyrite was investigated up to 1000 °C by non isothermal thermogravimetry for heating rates between 5 and 100 °C/min. From the DTA/TG signal recorded for different heating rates in partial oxidation conditions, the thermal decomposition kinetics was assessed using the Miura's method. This method allows to determine the activation energy of reactions as a function of the reaction progress. The kinetic constants were defined as a function of the environmental conditions (gas nature and pressure). In addition, high temperature X-ray diffraction was used to identify the decomposition products of pyrite in the considered environments and SEM analysis was carried out to understand the morphology changes during the decomposition reaction.

Calorimetric investigation of intermetallic systems relevant for HT lead-free soldering

H. Flandorfer, A. Elmahfoudi, D. Jendrzeczyk-Handzlik, H. Ipser

Universität Wien,
Institut für Anorganische Chemie / Materialchemie,
Währinger Str. 42, 1090 Wien, Austria

In order to obtain solder joints, for e.g. Die-Attach and Ball Grid Array solder spheres, Chip Scale Package and Multi-Chip Modelling, solder materials with a higher melting regime (> 230 °C) are necessary. The hitherto used high Pb solders (up to 85 % Pb) need to be substituted by lead-free materials. Promising basic alloy systems are e.g. Sn-Zn, Sb-Sn, Al-Sn, with additions of Cu, Ag, Au, Ni, Co and others. All resulting intermetallic systems are relevant for HT lead-free soldering. Phase diagrams of these systems provide important information for solidification processes and interfacial reactions. Thermodynamic calculations (CALPHAD) have to be applied on such multi-component systems for the full description of phase relations. However, experimental thermodynamic data are necessary for the constituent binary and ternary systems.

We performed drop calorimetry for the determination of the enthalpy of mixing on alloy systems like Cu-Al-Sn, Co-Sb-Sn, Cu-Sb-Sn and Ni-Sb-Sn. The results have been described by a least square fit to the Redlich-Kister-Muggianu polynomial. The binary systems Al-Sn and Cu-Al have been reinvestigated. Especially for the first system ambiguous results have been published in literature. Liquid alloys of Co-Sn were investigated at various different temperatures (400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 and 1300 °C) in order to clarify a possible temperature dependence. Literature results are widely scattering but no systematic change of the enthalpy of mixing with temperature could be observed. Our own experiments, however, indeed showed a significant variation with temperature.

Kalorimetrische Untersuchungen im System Mikroorganismus – (Bio-)Tensid

N. Frank, D. Thomas, R. Hüttl, F. Mertens

TU Bergakademie Freiberg, Institut für Physikalische Chemie, Leipziger Str. 29, 09596 Freiberg
nicole.frank@chemie.tu-freiberg.de

Neben dem Vorhandensein degradativer Enzymsysteme und der Anwesenheit von essentiellen Nährstoffen ist die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen für deren mikrobiellen Abbau von großer Bedeutung. Eine Limitierung, wie sie insbesondere bei hydrophoben, schwer wasserlöslichen Schadstoffen (langkettige Alkane, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe PAKs) gegeben ist, manifestiert sich im Rahmen biologischer Sanierungsmaßnahmen durch sehr lange Behandlungszeiträume. Zu den mikrobiellen Strategien zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit von hydrophoben Schadstoffen zählen hierbei u. a. die Hydrophobisierung der Zelloberfläche sowie die Synthese so genannter Biotenside. Auf Grund ihres biologischen Ursprungs werden den Biotensiden geringere Toxizität und bessere biologische Abbaubarkeit im Vergleich zu synthetisch hergestellten Tensiden zugeschrieben. Tatsache ist aber, dass Untersuchungen zur Umweltverträglichkeit, besonders unter dem Aspekt der bekannten antibakteriellen Eigenschaften dieser Stoffe, nur sehr eingeschränkt zur Verfügung stehen.

Unsere Untersuchungen sollen einen Beitrag zum Nachweis des umweltverträglichen und effektiven Einsatzes von Biotensiden zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen leisten. Dabei sind sowohl Grundlagenuntersuchungen zur Thermodynamik der tensidischen Wechselwirkung durchzuführen als auch mikrobielle und toxikologische Fragestellungen zu beantworten. In der Präsentation werden aktuelle Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit mittels Tensiden vorgestellt. Für die Messungen wurde sowohl die isotherme Titrationskalorimetrie als auch sequentielle Zugaben im Thermal Activity Monitor (TAM 2277) eingesetzt. Als Grundlage für die Untersuchungen stand zunächst die Ermittlung der kritischen Micellbildungskonzentration (cmc) und der Micellbildungsenthalpie der verwendeten (Bio-)Tenside, dem kommerziell erhältlichen Biotensid Rhamnolipid, dem im Institut für Biowissenschaften selbst produzierten Biotensid Trehalotetraester sowie dem synthetischen Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) im Mittelpunkt. Für die weiterführenden Messungen wurde der direkte Einfluss der (Bio-)Tenside auf den mikrobiellen Abbau der Schadstoffe *n*-Hexadecan und Pristan untersucht. Im Rahmen der Präsentation soll dies am Beispiel des Mikroorganismus *Rhodococcus opacus* 1CP bei Zugabe des Biotensids Trehalotetraester vorgestellt werden.

Adiabatische Kalorimetrie -

Messtechnik für die Sicherheitsuntersuchung von Lithium-Ionenakkumulatoren

E. Füglein, S. Eichholz

NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstraße 42, 95100 Selb

Die Anstrengungen im Bereich „Grüner Energie“ haben sich durch das Bewusstsein der Verknappung fossiler Brennstoffe in den vergangenen Jahren enorm verstärkt. Viele Regierungen unterstützen zudem mit Förderprogrammen die technische Entwicklung zur Nutzung von regenerativen Energiequellen. Die Verwendung der wichtigsten Energiequellen wie Sonne, Wind, Wasser, Erdwärme oder Biomasse wird in Zukunft auch zu einer verstärkten Abkehr von Großkraftwerken hin zu einer dezentralen Energieerzeugung führen. Mit dieser Entwicklung eng verbunden ist auch die Frage des Energietransports und der Speicherung von elektrischer Energie. Den wieder aufladbaren Batterien oder Akkumulatoren kommt in diesem Punkt eine Schlüsselfunktion zu, weshalb große Anstrengungen zur deren Weiterentwicklung unternommen werden. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei der Sicherheit im Zusammenhang mit der Nutzung solcher Energiespeicher. In jüngster Vergangenheit haben Videos für Aufsehen gesorgt, in denen die Auswirkungen von brennenden oder explodierenden Notebooks, portablen Navigationssystemen oder Mobiltelefonen gezeigt werden. In den meisten Fällen geht solchen Szenarien eine unsachgemäße Lagerung in Bezug auf Temperatur oder Ladezustand voraus.

Die Fragen, bei welcher Temperatur die Verwendung oder Lagerung beispielsweise von Lithiumionenzellen oder deren Komponenten zu einer stark exothermen Reaktion führt, wie viel Energie bei dieser Reaktion frei wird, wie schnell die Reaktion abläuft und welcher Druck durch die gebildeten Zersetzungsgase entsteht, können mit Hilfe der adiabatischen Kalorimetrie im Rahmen eines „worst-case-scenarios“ beantwortet werden.

Adiabatische Kalorimeter oder „Accelerating Rate Calorimeter“ sind so konstruiert, dass sie den oben beschriebenen Szenarien bei der Untersuchung von Standardakkumulatoren, sogenannten „18650“-Zellen, Stand halten. Die wichtigsten Messgrößen sind neben dem Temperatur- und dem Druckanstieg die Geschwindigkeit, mit der die Temperatur- und Druckerhöhung stattfindet, also die entsprechenden Raten. Aus dem adiabatischen Temperaturanstieg lassen sich die Reaktionsenthalpie und die Zeit ermitteln, die bis zum Erreichen der maximalen Temperaturanstiegsrate, der sogenannten „time-to-maximum-rate“, vergeht. Solche Informationen lassen sich für die Entwicklung und Konzeption von einzelnen Zellen ebenso nutzen wie für die Untersuchung der für Anode, Kathode, Elektrolyt und Separator benötigten Materialien.

Chip-Kalorimetrie mit mikrosegmentierten Proben

T. Hartmann¹, A. Wolf¹, J. Schemberg², J. Greulich², K. Lemke², J. Lerchner¹

¹TU Bergakademie Freiberg, Institut für Physikalische Chemie, Leipziger Straße 29, 09596 Freiberg

²Institut f. Bioprozess- und Analysenmesstechnik e.V., Rosenhof, 37308 Heilbad Heiligenstadt

Die Chip-Kalorimetrie bietet ein großes Potenzial im Bereich der medizinischen Diagnostik. So kann beispielsweise die Antibiotikaresistenz von Bakterien auf Grund der Detektion der wachstumsbedingten, metabolischen Wärmeleistung schneller als mit klassischen Methoden (z. B. Agar-Diffusionstestmethode) festgestellt werden. Zurzeit ist deren Anwendung jedoch noch durch einen vergleichsweise geringen Probendurchsatz eingeschränkt. So muss bei den ansonsten für eine Automatisierung gut geeigneten Durchfluss-Chip-Kalorimetern mit Biofilmbildung an den Kanalwänden gerechnet werden, wodurch zusätzliche Desinfektionsschritte notwendig werden. Weiterhin wird eine dichte Probenfolge durch Dispersion infolge laminarer Strömung behindert. Andererseits ist die zuverlässige Realisierung hochparallelisierter Chip-Kalorimeter (Arrays) bisher an technischen Problemen gescheitert.

Der Einsatz mikrosegmentierter Proben steigert den Probendurchsatz und reduziert Kontaminationen, insbesondere beim Arbeiten mit Bakteriensuspensionen. Die entsprechende Technik zur Erzeugung mikrosegmentierter Proben wird in der Literatur als *Segmented-Flow*-Technik bezeichnet. Bei der Kopplung der Chip-Kalorimetrie mit der *Segmented-Flow*-Technik bestand die wesentliche Herausforderung darin, diese für die Generierung von Probensegmenten im Mikrolitermaßstab zu modifizieren und die Fluidkomponenten des Chip-Kalorimeters an die Anforderungen der *Segmented-Flow*-Technik bezüglich Hydrophobie und Kanalgeometrie anzupassen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die bei der Generierung von Nanolitersegmenten übliche parallele, kontinuierliche Dosierung von Trägerflüssigkeit und Probe keine Segmentgrößen im erforderlichen Bereich ermöglicht. Die *Stopped-Flow*-Methode, d.h. die alternierende Dosierung von Trägerflüssigkeit und Probe erwies sich dagegen als geeignet und wurde auf ihre Anwendbarkeit hin positiv überprüft.

Zum Nachweis der erfolgreichen Kopplung der Chip-Kalorimetrie mit der *Segmented-Flow*-Technik wurde ein Fluidsystem konstruiert, das die Segmentgenerierung im *Stopped-Flow*-Betrieb erlaubt. Damit wurden Messungen mit einfachen wässrigen Proben durchgeführt. Die Analyse der Signalgenerierung ergab, dass grundlegende Schwierigkeiten, wie z. B. durch den Phasenwechsel bedingte Wärmekapazitätsänderungen, im Bereich moderater Strömungsgeschwindigkeiten (20 l/min) überwindbar sind. Dies erlaubte das testweise Bestimmen der Zelleistung von *E. coli* K12-Bakterien sowie die Untersuchung einer Enzymreaktion.

Synthesis, Crystal Structure and Thermochemical Properties of A Li-filled
Langbeinite Variant: $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_{2-x}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ ($0 \leq x \leq 2$)

S. Hoffmann, S. Chen, Yu. Prots, R. Kniep

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe,
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden

$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_{2-x}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ ($x = 0$) was synthesized under mild hydrothermal conditions. The crystal structure (single-crystal X-ray diffraction data: cubic, space group $P2_13$ (No.198), $a = 10.2417(1) \text{ \AA}$, $V = 1074.28(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$) contains a framework built up by ZrO_6 octahedra and PO_4 tetrahedra. The linkage of polyhedra is similar to that of the mineral langbeinite ($\text{K}_2[\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3]$). H_2O molecules (crystal water) occupy the large cages extending along the three-fold axes, thereby completing the langbeinite-type structural arrangement: $\{(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]\}$ - vs. $\text{K}_2[\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3]$. The filled langbeinite variant is completed by additional Li^+ ions taking positions between two neighbouring water molecules under the formation of linear arrangements $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Li}^+ \cdots \text{OH}_2$.

The thermochemical properties of $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_{2-x}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ ($0 \leq x \leq 2$) were studied by TG-DTA as well as isothermal annealing experiments. All products were characterized by powder X-ray diffraction. Above $200 \text{ }^\circ\text{C}$ the crystal water of the cubic hydrate is irreversibly released and the dehydrated phase keeps the cubic host structure. The dehydrated phase is metastable and transforms exothermally to a stable phase (probably the α -phase; NASICON-type structure) during heating (dynamic, 10 K/min.) at around $970 \text{ }^\circ\text{C}$. Depending on the maximum temperatures chosen for long-time annealing procedures ($1180 \text{ }^\circ\text{C}$ and $800 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively) the α - and β - high-temperature phases (rhombohedral and orthorhombic crystal system, respectively) are formed, which undergo reversible phase transitions to the α' - ($\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$) and the β' - low-temperature phases ($\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$), respectively.

Orts- und zeitaufgelöste Wärmestrommessung in einem mikrostrukturierten Fallfilmreaktor

A. Knorr¹, R. Wirker², J. Antes³

¹ BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

² TU Chemnitz, Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz

³ Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, Josef-von-Fraunhofer-Str. 7
76327 Pfinztal

Im Vorfeld der Übertragung einer Synthese in den Technikums- oder industriellen Maßstab werden zur Bestimmung sicherheitstechnischer Kenngrößen wie z. B. des maximalen Wärmestromes und der Bruttoreaktionswärme reaktionskalorimetrische Versuche im Labor mit Volumina von 0,5 l bis 2 l durchgeführt.

Typischerweise wird dabei meist in einem Rührkessel gearbeitet, zeitlich kontinuierlich und örtlich punktuell die Temperatur gemessen und unter Zuhilfenahme von Bilanzgleichungen der Wärmestrom der Reaktion berechnet. Kontinuierlich geführte Reaktionen sind damit nur indirekt zu charakterisieren bzw. bedürfen eines anderen Messaufbaus. In den letzten Jahren werden dafür immer öfter thermoelektrische Module als Temperatur- respektive Wärmestromsensoren eingesetzt.

Diese Technik wurde nun erstmalig bei einem mikrostrukturierten Fallfilmreaktor (FFR) angewandt. Fallfilmreaktoren werden kontinuierlich betrieben und kommen bei Gas/Flüssigreaktionen zum Einsatz. Die Bauweise des FFR ermöglicht eine große Phasengrenzfläche, reduziert limitierende Transportprozesse und fördert damit eine schnelle Umsetzung. Durch die Mikrostrukturierung der Kanäle des Reaktionsbleches wird das Verhältnis von Wärmeaustauschfläche zu Reaktionsvolumen im Vergleich zu konventionellen Reaktoren um Größenordnungen erhöht, so dass der Reaktor für die Durchführung von stark exothermen Reaktionen geeignet ist. Wie hoch die unter den Versuchsbedingungen auftretende Wärmefreisetzung ist, kann mit dem entwickelten Aufbau online gemessen und dargestellt werden.

Die Anordnung von 40 Seebeck-Elementen auf der Rückseite des Reaktionsbleches erlaubt die orts- und zeitaufgelöste Messung des Wärmestromes und ermöglicht es damit sicherheitsrelevante Daten für die Reaktionsführung zu generieren. Zeitaufwendige Kalibrierschritte sind nicht notwendig.

Schnell und effizient können Parametervariationen verfolgt und z. B. für die Optimierung des Umsatzes oder zur Bestimmung kinetischer Parameter verwendet werden.

Am Beispiel der exotherm ablaufenden Ozonolyse eines Cycloalkens wird gezeigt, wie sich örtlich und zeitlich der Wärmestrom in Abhängigkeit verschiedener Parametervariationen, z.B. bei Änderung der Fließgeschwindigkeit eines Reaktanden, ändert.

Es werden die Möglichkeiten der vollständigen Erfassung der Bruttoreaktionswärme und eventuell auftretende Wärmeverluste diskutiert.

THIS NEW SENSOR PROVIDES BETTER DSC RESULTS

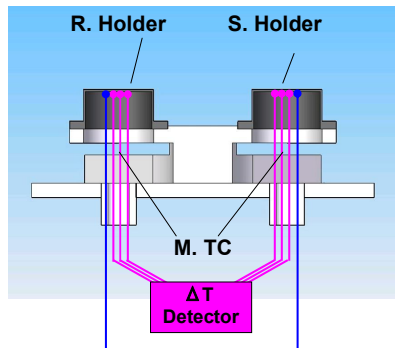
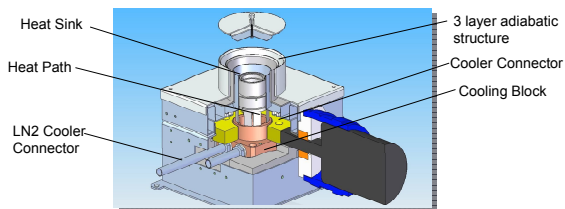
Juergen Koch, Thass GmbH, Pfingstweide 21, 61169 Friedberg, Germany

Wei Zang, SIINT, Seiko Instruments Nano Technologies, Japan

Kanji Nagasawa, SIINT, Seiko Instruments Nano Technologies, Japan

Oral Presentation and Poster, both

The new developed DSC furnace design will be introduced; the difference to existing DSC furnace and sensor systems will be explained in detail. Data showing the performance in the given temperature range will be presented as well as a selection of application data showing the performance of the DSC furnace.



Physikalische und kinetische Kennwerte für chemisch reaktive Stoffe mit Warmlagerungsversuchen

G. Krause

Dr. Krause GmbH
Ahornstr. 28-32, 14482 Potsdam
Dr.Krause.Software@t-online.de

Die Warmlagerungsversuche gehören zu den Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz oder eines Substanzgemisches als Funktion der Temperatur und der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird. Es handelt sich um

- Abkühlversuch zur Bestimmung der thermischen Zeitkonstanten β
- adiabatische Warmlagerungsversuche
- isoperibole Warmlagerungsversuche
- Warmlagerungsversuche mit konstanter Heizrate

Alle oben erwähnten Versuche erfüllen die Definition der „Thermischen Analyse“ nach DIN 51 005. Die Versuchsauswertung ist theoretisch fundiert und beruht auf physikalischer Grundlage.

Die Versuchsprogramme dienen der Ermittlung von kinetischen und physikalischen Stoffwerten einer Substanz oder eines Gemisches, das auch inerte Komponenten beinhalten kann. Die kinetischen Stoffwerte sind die Aktivierungsenergie E_a und die Arrheniusrate Q_0 . Die o.e. Versuche gestatten, die Temperaturleitfähigkeit a zu bestimmen. Durch Abgleich der Versuchsdaten mit der Wärmequelle nach Arrhenius werden weitere Informationen über den Reaktionstyp, den präexponentiellen Faktor k_0 und die Reaktionsordnung n gewonnen. Autokatalytisches Verhalten kann ggf. identifiziert werden. Der isoperibole Versuch liefert zusätzlich die Reaktionswärme H_0 und die Reaktionsleistung. Mit Kenntnis der Temperaturleitfähigkeit a und der thermischen Zeitkonstanten β werden die spez. Wärmekapazität c_p , die Wärmeleitfähigkeit λ und die Biotzahl Bi bestimmt. Dazu muss die Schüttdichte ρ durch Wägung bekannt sein.

Die Versuchsführung wird ergänzt durch simultane Messung des Probengewichts. Durch die direkte Korrelation von Temperatur und Masse der Probe werde weitere Informationen über die Zersetzung - chemische Stabilität - gewonnen.

Kalorimetrische Untersuchungen zur Brandursachenermittlung

S. Krüger, J. Deubel, M. Werrel, Ch. Piechotta, I. Fettig

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, BAM
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Um Rückschlüsse auf Brandverlauf und -ursache ziehen zu können, müssen feste, flüssige und gasförmige Brandprodukten mit Hilfe von geeigneten Analysetechniken vor dem Hintergrund des Nachweises von charakteristischen chemischen Brandmarker-Verbindungen und Brandbeschleunigern untersucht werden.

Um Realbrände möglichst im Labormaßstab simulieren zu können, wurde das Cone-Calorimeter zur Realisierung verschiedener Brandszenarien genutzt. In einer speziellen Kammer zur Atmosphärenkontrolle des Cone-Calorimeters wurden die abgrenzbaren Brandszenarien Schwelbrand, Entstehungsbrand und Vollbrand durch Variation der Parameter Bestrahlungsstärke, Bestrahlungsdauer, Zündung durch Zündflamme und Sauerstoffgehalt der Verbrennungsumgebung im Probenkleinmaßstab realisiert. Die genannten Versuchsparameter wurden darüber hinaus um den Aspekt unterschiedlicher, applizierter Brandbeschleuniger ergänzt, um neben dem messtechnischen Nachweis der reinen Brandprodukte auch den Einfluss und die Nachweisbarkeit von Brandbeschleunigern untersuchen zu können.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen die kalorimetrischen Untersuchungen verschiedener wohnungstypischen Materialien, wie Span und Holz. Aus dem während des Brandversuches gemessenen Sauerstoffverbrauches wird die Wärmefreisetzungsrate ermittelt. Es zeigte sich, dass die Wärmefreisetzung entscheidend von den o.g. Brandbedingungen abhängig ist. Der Einfluss von zusätzlichen Brandbeschleunigern auf die Wärmefreisetzung der entsprechenden Materialien wird vorgestellt und diskutiert.

In den qualitativen und quantitativen Analysen der Brandgase zeigten sich ebenfalls deutliche Abhängigkeiten zu den realisierten Brandszenarien. Der Zusatz von Brandbeschleunigern hatte im Wesentlichen Einfluss auf die zeitliche Abfolge der Branderscheinungen, nicht jedoch auf die qualitative und quantitative Rauchgasentwicklung.

Die Analyse der verbliebenen festen Brandrückstände sowie der Nachweis von Brandbeschleunigern erfolgten mittels ausgewählten Extraktionsverfahren sowie Headspace-Probenahme und SPME (Festphasenmikroextraktion) in Kombination mit der GC-MS-Analyse werden aber im Rahmen des Vortrages nicht weiter ausgeführt.

Amorphophallus titanum
**Thermographische und andere Untersuchungen
an der größten Infloreszenz des Pflanzenreiches**

Ingolf Lamprecht

Freie Universität Berlin
Institut für Zoologie
Königin-Luise-Straße 1-3, 14195 Berlin

Es ist immer eine Sensation für Presse, Funk und Fernsehen, wenn ein *Amorphophallus titanum* seinen mächtigen Appendix entwickelt und sich nach mehr als zwei Monaten für einen Nachmittag und Abend öffnet, faszinierend und abscheulich stinkend. Die Faszination liegt darin, dass *A. titanum* mit maximalen 260 cm Höhe und einem Blütendurchmesser von etwa 180 cm die größte Infloreszenz* des Pflanzenreiches besitzt und ein breites Spektrum thermogener Effekte zeigt. In Berlin konnte diese Blüte im Mai 2009 zum ersten Mal beobachtet und gemessen werden. Das Berliner Exemplar war deutlich kleiner als die maximalen Werte, aber immer noch eindrucksvoll genug, um 15.000 Besucher in den Botanischen Garten zu locken.

Die Blüte besteht aus einem Hüllblatt, das voll geöffnet einen Durchmesser von 84 cm und einen Umfang von 265 cm hat, und einem zentralen Appendix mit einer Höhe von 131 cm. Die Pflanze wurde insgesamt IR-thermometrisch, mit Thermodatenloggern und einer Infrarotkamera beobachtet. Bei einer Umgebungstemperatur von etwa 24 °C im Gewächshaus erwärmte sich die Spitze des Appendix am Abend auf ein Maximum von 36,6 °C, um am Morgen wieder auf Raumtemperatur zu sein. Nach einem weiteren Tag knickt der Appendix traurig nach unten.

Die abendliche Erwärmung wurde von einem „abscheulichen, Ekel erregenden oder bestialischen“ Gestank begleitet, der von Methyloligosulfiden geprägt war und mit dem Temperaturmaximum wieder verschwand.

Abschätzungen der geometrischen Daten und des Gewichtes des Appendix zeigen, dass er überwiegend aus Luftgewebe (Aerenchym) besteht und nur eine sehr dünne, stärker strukturierte Rinde aktiven Gewebes besitzt, die für die Thermogenese verantwortlich ist. Aus den gefundenen thermischen Daten ergeben sich eine Wärmeproduktion von 74,3 W insgesamt und eine spezifische Produktion von 120 mW g⁻¹, 120 mal mehr als die eines Menschen.

Literatur

Ingolf Lamprecht, Roger S. Seymour
Thermologic investigations of three species of *Amorphophallus*.
J Therm Anal Calorim DOI 10.1007/s10973-010-0891-9

*Die größte **Blüte** im eigentlichen Sinne besitzt die ebenfalls in Indonesien zu findende *Rafflesia arnoldii*. Eine **Infloreszenz** dagegen besteht aus vielen kleinen männlichen, weiblichen und sterilen Blütchen, die im unteren Teil des Appendix drei von einander getrennte Ringe um den Appendix bilden.

Calorimetry and EV Power Sources

Thomas Lemke*, Daniel Montgomery** and Martyn Ottaway**

* C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH, Peter-Henlein-Straße 20, 85540 Haar b. München, Germany and **Thermal Hazard Technology, 1 North House, Bond Avenue, Bletchley MK1 1SW, England.

Electric vehicles were in use many years before Karl Benz patented the petrol driven internal combustion engine. This ushered in the era of petrol and diesel. However there are ever more acute pollution and oil supply issues and there are new technologies.... together this has led to the current focus on electric or electrically assisted vehicles.

The most active area for propulsion by new technology is use of a power plant consisting of large format lithium batteries. As each generation of lithium battery development reduced thermal hazard and so the battery size has increased and the application become more demanding – until in the past few years implementation of this technology in vehicles has been considered to be a reality. But fundamentally safety must be assured. For this calorimetry of large format/high power EV cells is a must.

Thermal hazard is not simply subjecting the battery to heat, it arises also from overcharge and battery deformation. But in EV applications there are two specific areas; namely the exceptional demand that is placed on the power pack and the potential for the power pack to be subjected to physical abuse in a collision. There are also requirements such as measurement of heat capacity and variation heat release over the surface of the cell. This calorimetry application has been addressed by THT and today very large format calorimeters are in daily use in the largest global vehicle companies.

Focus of this presentation will be the application of calorimetry to and EV cells and small modules and the data that is produced. Modules are built from a number of cells that are themselves the building block of the EV power pack. Cells individually are of the size and shape of an A4 Notebook. The data given will show their thermal stability and heat release from various scenarios; when EV batteries are shorted, subject to overvoltage and physically abused. The heat release profile over the area of the battery has been studied and the heat release when the battery is subjected to extreme load and to a defined 'driving cycle scenario'.

Quantitative Analyse des biologischen Schadstoffabbaues in Spurenkonzentrationen mittels isothermer Titrationskalorimetrie (ITC)

F. Mariana, F. Buchholz, L. Wick, H. Harms, T. Maskow

UFZ - Helmholtz Zentrum für Umweltforschung; Department Umweltmikrobiologie,
Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, E-mail: Thomas.maskow@ufz.de

Viele Schadstoffe in der Umwelt sind hydrophob (hydrophobic organic compounds - HOC) und deshalb nur in Spuren im Wasser löslich und damit bioverfügbar. Trotzdem geht von HOC eine erhebliche Gefahr für die menschliche Gesundheit und Ökosysteme aus [1]. Die konventionelle Analyse des Bioabbaues dieser Verbindungen mittels chromatographischer Methoden stößt im Spurenbereich auf zwei prinzipielle Probleme. Das sind die Nachweisgrenze der analytischen Methode sowie die Tendenz der hydrophoben Stoffe an Oberflächen anzulagern. Der zweite Punkt kann zu teilweise erheblichen systematischen Fehlern führen.

Wir entwickelten ITC zur einen Methode, die die Einschränkung des konventionellen Ansatzes überwindet [2]. Dazu wurde einerseits die extreme Genauigkeit moderner Kalorimeter ausgenutzt und andererseits Reaktion und Analytik in einem Gefäß vereint. So wird der systematische Fehler überwunden [3]. Der Test der Methode erfolgte mit unterschiedlichen Mikroorganismen (Prokaryoten und Eukaryoten) und Stoffen unterschiedlicher Hydrophobizität. Ausgehend von den Wärmeleistungskurven wurden kinetische Abbauparameter, basierend auf Michaelis Menten Gleichung, abgeleitet und mit konventionell ermittelten Parametern verglichen.

Wo dieser Vergleich zu kontroversen Ergebnissen führte wurden weitere Analysen wie die Respirometrie hinzugezogen. Über das oxykalarische Äquivalent (- 460 kJ/mol-O₂) kann auf die Wärmeleistung geschlossen werden. Diskrepanzen zwischen der Enthalpiebilanz und der gemessenen Reaktionswärme erlauben Rückschlüsse auf das metabolische Schicksal der Schadstoffe. Die dann erwarteten Konzentrationen sind zwar zu klein, um diese Thesen experimentell zu verifizieren. Die Daten stehen aber in Übereinstimmung mit bekannten Stoffwechselwegen, thermodynamischen Ertragsvorhersagen und durchflusszytometrischen Messungen.

- [1] Semple, K. T., Doick, K. J., Jones, K. C., Burauel, P., *et al.*, Peer Reviewed: Defining Bioavailability and Bioaccessibility of Contaminated Soil and Sediment is Complicated. *Environmental science & technology* 2004, 38, 228-231.
- [2] Buchholz, F., Wick, L. Y., Harms, H., Maskow, T., The kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) biodegradation assessed by isothermal titration calorimetry (ITC). *Thermochim. Acta* 2007, 458, 47-53.
- [3] Mariana, F., Buchholz, F., Harms, H., Yong, Z., *et al.*, Isothermal titration calorimetry -- A new method for the quantification of microbial degradation of trace pollutants. *Journal of Microbiological Methods* 2010, 82, 42.

Multicycle Differential Scanning Calorimetry

E. Marti¹, E. Kaisersberger², E. Füglein²¹APCh Marti Consulting, CH-4054 Basel, Switzerland²Netzsch-Gerätebau GmbH, D-95100 Selb, Bayern, Germany

The procedures named as Multicycle Differential Scanning (MCDSC) are an approach to increase the signal-to-noise ratio (SNR) as well as the statistical base of DSC measurements. Two basic procedures were developed, one MCDSC_s using a single sample for all identical cycles executed and the second one MCDSC_m using a new sample of a rather equal mass for any new cycle. The application areas of these procedures are rather vast and cover research, development, and quality control of substances and materials. The MCDSC_s is also a valuable prove of the reversibility and stability of substances. MCDSC_m, however, can be used for instable or evaporating substances, as an example also for thermogravimetry.

An additional task could be the discovery of phenomena for a substance which were hitherto not observed with a single scan using a DSC instrument. All the benefits of the MCDSC gain importance with a decreasing enthalpy change of the sample. The presentation covers some of the basic features of the procedures: the proof of the functionality and the efficiency compared to a single measurement. The efficiency of a multicycle procedure is defined as the comparison of the experimentally improved SNR with the theoretical value according to Gauss.

We used for the outlined investigations a heat flow DSC 204 F1 Phoenix[®] from Netzsch-Gerätebau. Substances were selected for our investigations showing transitions with low enthalpy changes. In addition, sample masses were chosen in up to three orders of magnitude lower than used normally in DSC measurements. Enthalpy changes were observed down to 6 J. Among other aims, this study should reveal the functionality of DSC instruments by the existing constraints, especially in experimental conditions with SNR values around unity. There are no quantitative studies in TA and Calorimetry reported for such low values of SNR. The following substances, transitions and sample weights have been selected for our experiments:

- Transition from the nematic into the isotropic liquid phase at 135 °C for 4, 4'-azoxyanisole with 13.6 and 3.0 g
- The melting point of n-hexatriacontane at 76°C, 1.7 g
- The glass transition of polystyrene NIST SRM 705a at about 100°C, 462 g.

Such MCDSC_s experiments have been performed for the first time in the area of Thermal Analysis. In addition, our evaluation of the SNR for all measured single curves with calculation of a statistical mean in comparison with the SNR obtained from the superimposed curve of a MCDSC_s experiment is a novelty for any instrumental area [1-9].

References:

- 1 E. Marti, E. Kaisersberger, E. Kaiser, and W-Y Ma, Netzsch Annual 2000 Netzsch-Gerätebau GmbH, D-95100 Selb/Bavaria.
- 2 R. R. Ernst in Waught J.S., ed. "Advances in Magnetic Resonance", vol. 2, Acad. Press Inc., New York, 1966.
- 3 H.S. Johnston et al., J. Americ. Chem Soc. 7712 (1969) 91(27)
- 4 G. Höhne, W. Hemminger, H. Flammersheim, Differential Scanning Calorimetry, 2nd ed., Springer, Berlin 2003.
- 5 S. Neuenfeld, and C. Schick, Thermochim. Acta 446 (2006) 1-2, 55
- 6 E. Marti, E. Kaisersberger, and W.-D. Emmerich, J. Therm. Anal. Cal. 77 (2004) 905-934.
- 7 E. Marti, E. Kaisersberger, E. Moukhina, J. Therm. Anal. Cal. 85 (2006) 505-525.
- 8 E. Marti, E. Kaisersberger, E. Füglein, J Therm Anal Calorim (2010) 101: 1189-1197
- 9 Gleick J. (1988-02-17), Richard Feynman Dead at 69, Leading Theoretical Physicist, New York Times, Retrieved on 2007-01-08.

Kalorimetrie für photosynthetische Prozesse: Vergleich von Wärmeproduktion, Sauerstofffreisetzung und Fluoreszenz.

Thomas Maskow¹, Steffen Oroszi^{1,2}, Torsten Jakob², Hauke Harms¹, Christian Wilhelm²

¹ UFZ – Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, Dept. Umweltmikrobiologie, Leipzig, Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig, **E-mail:** Thomas.maskow@ufz.de

² Universität Leipzig, Institut für Biologie I, Abteilung Pflanzenphysiologie, Johannisallee 21-23, D-04103 Leipzig

Photosynthetische Prozesse sind nicht nur die Hauptsenke für das Treibhausgas CO₂, sie repräsentieren auch die wesentliche Primärproduktion organischer Materie und damit eine Quelle für eine Vielzahl klassischer Wertstoffe (bio- und pharmazeutisch aktive Substanzen, Treibstoffe, Wasserstoff etc.). Es ist erstaunlich, dass trotz dieser Bedeutung Licht als Energiequelle für Lebensprozesse von der biokalorimetrischen Forschung bisher weitgehend ignoriert wurde [1]. Dabei konnten Magee und Mitarbeiter [2] bereits 1939 zeigen, dass Kalorimetrie wesentliche Informationen über die Quanteneffizienz der Alge *Chlorella vulgaris* liefern kann. Die Hauptprobleme kalorimetrischer Messungen der Photosyntheseleistung resultieren aus schwankenden Intensitäten der Strahlungsenergie und aus der Nutzung eines kleinen Bruchteiles der Strahlungsenergie für die Photosynthese. Gelänge es diese Schwierigkeiten zu überwinden, könnte durch die Kombination kalorimetrischer Messtechniken mit Strahlungsenergie- und Stoffbilanzen nicht nur wissenschaftliche Instrumente für das Design photosynthetischer Bioprozesse geschaffen, sondern auch neuartige Analyse- und Regeltechniken für technische Photobioreaktoren entwickelt werden. In einem ersten Schritt wurden Kieselalgen photokalorimetrisch in einem adaptierten Mikrokalorimeter vermessen und diese Daten mit etablierten Verfahren zur Quantifizierung der Energieausbeute (Sauerstoffproduktion und Puls-Amplituden modulierte Fluoreszenz - PAM) verglichen. Dabei stand der Einfluss der nicht-photochemischen Auslöschung (engl. NPQ) von Chlorophyllfluoreszenz auf die metabolische Energieverteilung im Fokus der Untersuchungen. Die NPQ ist der Hauptschutzmechanismus der Kieselalge *Phaeodactylum tricornutum* gegen zu hohe Lichtintensitäten und kann durch Variation der Strahlungsintensität und chemische Inhibitoren variiert werden. Überraschenderweise bewirkte die Inhibition der NPQ das Aktivieren alternativer Schutzmechanismen, die den Ausfall von NPQ komplett kompensieren können [3].

Diese ersten Schritte zur Etablierung der Photobiokalorimetrie wurde freundlicherweise vom „Helmholtz Impulse and Networking Fund through Helmholtz Interdisciplinary Graduate School for Environmental Research“ (HIGRADE) unterstützt.

- [1] V. S. Mukhanov VS. Kemp RB (2009) Design and experience of using light-emitting diodes (LEDs) as the inbuilt light source for a customised differential photomicrocalorimeter. *J. Therm. Anal. Cal.* 93 (3), 731 - 736
- [2] Magee JL, DeWitt TW, Smith EC, Daniels F (1939) A Photocalorimeter. The Quantum Efficiency of Photosynthesis in Algae. *J. Am. Chem. Soc.* 61 (12), 3529-3533
- [3] Oroszi S, Jakob T, Wilhelm C, Harms H, Maskow T (2011) Photosynthetic energy conversion in the diatom *Phaeodactylum tricornutum*: measured by calorimetry, oxygen evolution and pulse-amplitude modulated fluorescence. *J. Therm. Anal. Cal.* (in press)

Experimental determination of the LiH-LiCl-KCl ternary phase diagram

Patrick J. Masset

TU Bergakademie Freiberg,
Centre for Innovation Competence Virtuhcon, Group „Multiphase Systems“
Fuchsmühlenweg 9, Reiche Zeche, D-09596 Freiberg

E-mail: Patrick.Masset@vtc.tu-freiberg.de

Lithium hydride LiH is considered as an attractive material for industrial applications due to its highly reducing character and its low molecular weight. Several applications were envisaged using LiH as raw material: electrical energy production, hydrogen storage, metallic hydride formation in molten salts. LiH was used as inactive material to stimulate the reprocessing by means of electrolysis in molten chlorides as surrogate of lithium triitate. The solubility of LiH in the LiCl-KCl eutectic was measured by Plambeck et al. [1] using transient electrochemical techniques at 375 °C. At this temperature the solubility of LiH in the LiCl-KCl eutectic is close to 5 mol%. In order to increase the electrolysis current the lithium hydride concentration in the molten salt has to be increased. Therefore the knowledge of the ternary phase diagram LiH-LiCl-KCl is needed.

The ternary phase diagram LiH-LiCl-KCl was investigated by differential thermal analysis (DTA) up to 700 °C. Due to the high reactivity of lithium hydride with moisture, 18 compositions in the LiH-LiCl-KCl system were prepared in glove box under Ar atmosphere. The compositions were selected to obtain representative point in the ternary system. For the DTA experiments tight pans made of nickel were used.

For each chosen composition two thermal cycles were carried out. Reproducible measurements within ± 5 °C were obtained. The results obtained for the binary system LiH-LiCl system was in agreement with previous determinations. For the first time, the binary LiH-KCl was investigated and exhibits an eutectic composition for $X_{\text{KCl}}=0.6$ at 510 °C. The shape of the liquidus curve was determined for the whole range of compositions in the ternary system. The LiH-LiCl-KCl system forms a simple ternary eutectic and the eutectic temperature is close to (345 ± 3) °C (mean value of 10 measurements).

[1] J.A. Plambeck, J. P. Elder, and H. A. Laitinen, J. Electrochem. Soc. 113, 931 (1966).

Metabolismus großer und kleiner Tiere – Von der Beobachtung zur Anwendung

Christian Ortmann

TA Instruments

ein Unternehmensbereich der Waters GmbH

Helfmann Park 10, 65760 Eschborn

Die genaue Kenntnis des Energiebedarfs lebender Organismen ist von grundlegender Bedeutung in einer Vielzahl von wissenschaftlichen Fragestellungen. Sie reichen von ökologischen Fragen zur Anpassung an Umweltbedingungen (Klimawandel) über biologische Themen (artspezifische Leistungsmerkmale) bis hin zu medizinisch klinisch relevanten Untersuchungen zur Toxikologie und Diagnostik von Protozoen oder Bakterien. Seit Lavoisier und Laplace (1780) werden v.a. Wärmeflusskalorimeter verwendet, um den aktuellen Energieumsatz lebender Organismen direkt zu messen. Aufgrund der technischen Fortschritte sind heute allerdings Wärmemengen detektierbar, die es auch erlauben die sehr geringen Wärmemengen von Mikroorganismen sowie Zellverbänden zu messen. Wegen ihrer hervorragenden Temperaturkonstanz und minimalen Drift erlauben moderne Kalorimeter zudem sehr langfristige Messungen, so dass auch der Nachweis von sehr langsam wachsenden Mycobakterien (z.B. Tuberkulose) oder Borrelien gelingt. Damit dringt die Kalorimetrie immer mehr auch in klinisch relevante Fragestellungen vor, deren Potential bei weitem noch nicht ausgeschöpft ist.

In diesem Vortrag soll mit einigen aktuellen Fallbeispielen aufgezeigt werden, wie mit wenigen, einfachen Anpassungen von Instrumenten und Methoden der Zugang zu eher angewandten Themen erreicht werden kann. Stoffwechselraten bei unterschiedlichen Temperaturen geben Hinweise welche Tiere mit den Folgen der Klimaerwärmung besser zurecht kommen werden. Damit können frühzeitig spezifische Maßnahmen gegen Parasiten, bzw. Vektoren (u.a. Mücken, Wanzen) eingeleitet werden, die in Folge der zunehmend milden Winter auch in Mitteleuropa ganzjährig überleben werden. Die spezifische Wirkung bestimmter Pestizide oder Wirkstoffe, Antibiotika, etc. kann wiederum in toxikologischen Tests mit Hilfe der Kalorimetrie einfach u.v.a. schnell getestet werden. Angesichts stetig zunehmender Multiresistenzen (Mycobakterien, Streptococci) bei vielen Erregern wird die Bedeutung solcher Tests weiter steigen. Sowohl unterschiedliche Wirkstoffe als auch deren notwendige Dosierung können mit der Kalorimetrie effizient getestet werden. Zuletzt sei darauf hingewiesen, dass in speziellen Fällen bereits heute sogar diagnostische Anwendungen der Kalorimetrie umsetzbar sind, wie z.B. der rasche Nachweis einer Blutvergiftung und zwar deutlich schneller als in herkömmliche Verfahren. Mit zunehmender Datenmenge und Standardisierung wird in diesem Bereich zukünftig noch vieles mehr realisiert werden können.

Simple ampoule calorimetric measurements for quantification of bacterial growth rates: Pitfalls and their overcoming.

D. Przybylski, R.H. Müller, H. Harms, T. Maskow

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ,
Department Umweltmikrobiologie,
Permoserstr. 15, 04318 Leipzig

E-mail: Thomas.maskow@ufz.de

Calorimetry has been applied to study not only chemical reactions and binding assays, but also to determine microbial growth parameters as total cellular activity. Thus, calorimetric measurements have proved to be valuable to assess inhibitory effects of antibiotics, biocides, metal ions or solvents on growth of different bacterial strains. Nevertheless, in most cases, measurements focused mainly on aerobically growing cultures thereby competing with plenty of conventional methods to monitor microbial growth such as turbidity measurements, determination of CFU, respirometry or substrate consumption. However, in soil, waste water, aquatic ecosystems and even in biotechnology microorganisms are often growing under strict anaerobic conditions. Even traces of oxygen during sampling such cultures could bias the conventionally determined growth rates. Therefore, especially for anaerobically growing cultures calorimetry is a particularly promising monitoring tool taking into account impeded conditions when examining the effect of different impact factors on growth, e.g. acid production in different acetogenic clostridial strains, with common methods.

However, conventional data evaluation methods applied to extract the information contained within the calorimetric signal, like determining the specific growth rate μ_{max} by plotting the natural logarithm of heat flow versus time, contain a few weaknesses. Herein we want to explain and show shortcomings of conventional methods thereby indicating biases occurring when determining the growth rate by means of linear data fitting. Possible flaws produced by e.g. baseline shifts, varying offsets and differing lag phases can be overcome by an improved exponential model applying non-linear data fitting and at the same time aiming at developing autonomous criteria allowing the clear fixation of the range of parameter fitting. Secondly, we developed a statistical approach with the same intension. Both newly designed data evaluation methods compared to the commonly applied method of linear data fitting will be tested and verified using an artificial data set as well as experimental data.

Messunsicherheitsanalyse eines isoperibolen Referenz-Gaskalorimeters

Jürgen Rauch^{1,3}, Werner Hässelbarth², Stefan M. Sarge¹

¹Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig, Germany

²Charlottenstr. 17 a, 12247 Berlin, Germany

In der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt wurde ein isoperiboles Verbrennungskalorimeter für Gase (Rossini-Typ [1]) als Normal-Messeinrichtung entwickelt. Die geplante Messaufgabe ist Referenzmessung des Brennwertes (Energie pro Masse) technisch/wirtschaftlich wichtiger reiner Gase und Gasgemische, z. B. Methan und anderer Kohlenwasserstoffe, Erdgas und Biogas, mit Unsicherheiten von kleiner als 0,05% [2].

Zur Bestimmung des Brennwertes wird eine abgewogene Portion Gas verbrannt und der dadurch hervorgerufene Temperaturanstieg gemessen. Bei isoperiboler Versuchsführung wird der adiabatische Temperaturanstieg von zusätzlichen Temperaturänderungen (z. B. durch den Wärmeaustausch zwischen Kalorimeter und Umgebung) überlagert. Aus der gemessenen Temperatur erhält man durch eine entsprechende Korrektur den adiabatischen Temperaturanstieg und berechnet daraus den Energiegehalt der verbrannten Gasportion.

Für die Bestimmung der Messunsicherheit des Brennwertes ist die Messunsicherheitsanalyse für den adiabatischen Temperaturanstieg wesentlich. Diese Aufgabe lässt sich nicht auf die Fortpflanzung der Unsicherheit einer Handvoll Eingangsgrößen der Messgröße zurückführen und routinemäßig z.B. mit der GUM-Workbench [3] erledigen. Stattdessen werden die Auswirkungen der den Unsicherheitsquellen zugeordneten systematischen und zufälligen Effekte auf die Temperaturmesswerte quantifiziert und daraus die Beiträge zur Unsicherheit des adiabatischen Temperaturanstiegs abgeleitet. Je nach Unsicherheitsquelle kommen dabei höchst unterschiedliche Auswertungsmethoden zum Einsatz [4].

[1] F. D. Rossini, "The Heat of Formation of Water", Bur. Stand. J. Res. 6 (1931) 1-35

[2] P. Schley, M. Beck, M. Uhrig, S.M. Sarge, J. Rauch, F. Haloua, J.-R. Filtz, B. Hay, M. Yakoubi, J. Excande, A. Benito, P. L. Cremonesi, "Measurements of the Calorific Value of Methane with the New GERG Reference Calorimeter", Int. J. Thermophys. 31 (2010), 665-679

[3] GUM-Workbench, MetrodataGmbH, Im Winkel 15-1, D79576 Weil am Rhein

[4] Werner Hässelbarth, Jürgen Rauch, Stefan M. Sarge, "Uncertainty evaluation for the adiabatic temperature rise in isoperibol calorimetry", to be published

³ Juergen.Rauch@ptb.de

Online - Erfassung von Produktbildung in Fermentationsprozessen mittels Kalorimetrie

L. Regestein¹, A. Tack¹, A. Wilming¹, J. Lerchner², T. Maskow³, J. Büchs¹

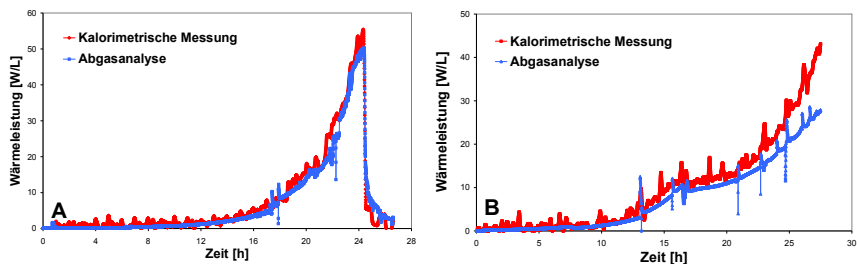
¹ RWTH Aachen, Aachener Verfahrenstechnik

² TU Bergakademie Freiberg

³ Helmholtz Zentrum für Umweltforschung – UFZ Leipzig

Die Entwicklung robuster Messtechniken zur *online* – Untersuchung und Überwachung von Fermentationsprozessen ist stets von Interesse, insbesondere für industrielle Anwendungen. Da der Rührreaktor immer noch das bedeutendste Kultivierungssystem der biotechnologischen Industrie darstellt, wurde von der Aachener Verfahrenstechnik ein 50 L Rührreaktor modifiziert und zum Reaktorkalorimeter erweitert, mit dem Ziel, die Anwendungsmöglichkeiten des Wärmesignals zur *online* – Untersuchung und Überwachung näher zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurden *batch* und *fed-Batch* Experimente mit *Escherichia coli* VH33 und *Corynebacterium glutamicum* DM1730 durchgeführt. Der *E. coli*-Stamm verfügt über keine Anlagen zur Produktbildung und aufgrund genetischer Modifikationen über keinen *overflow* Metabolismus. Das Wachstum dieses Organismus sollte daher der Thornton-Regel folgen, nach der Wärmeproduktionsrate und O₂-Verbrauchsrate miteinander korrelieren (460 kJ mol⁻¹ O₂⁻¹). Vergleicht man für diese Experimente die Ergebnisse der Abgasanalyse und des Reaktorkalorimeters wird die Korrelation ersichtlich (Abb. A).



(A) Vergleich von kalorimetrischer Messung und Abgasanalyse einer *batch* Fermentation von *E. coli* VH33

(B) Vergleich von kalorimetrischer Messung und Abgasanalyse einer *fed-batch* Fermentation von *C. glutamicum* DM1730

Anders verhält es sich bei der Kultivierung von *Corynebacterium glutamicum* DM1730, welcher neben Biomasse die industriell relevante Aminosäure Lysin produziert. Aufgrund dieser Produktbildung kommt es zu einer Abweichung von der Thornton-Regel, so dass Wärmeproduktionsrate und O₂-Verbrauchsrate nicht mehr miteinander korrelieren (Abb. B).

Aus dem Vergleich der beiden *online*-Messungen von O₂ und Wärme können für diesen Prozess zu jedem Zeitpunkt sowohl die absolut gebildete Lysinmenge als auch die aktuelle Lysinbildungsrate bestimmt werden. Es ist somit erstmalig möglich, die Produktbildung für diesen Prozess *online* zu Überwachen bzw. durch Änderungen der Prozessführung zu optimieren.

Estimation of Time to Maximum Rate under adiabatic conditions (TMR_{ad}) and Self Accelerating Decomposition Temperature (SADT) using kinetic parameters derived from DSC

B. Roduit¹, P. Folly², A. Sarbach², B. Berger², F. Brogli³, F. Mascarello⁴, M. Schwaninger⁴, T. Glarner⁵, E. Irle⁶, F. Tobler⁶, J. Wiss⁷, M. Luginbühl⁸, C. Williams⁸, P. Reuse⁹, F. Stoessel⁹

¹AKTS AG, TECHNOArk 1, 3960 Siders, Switzerland, <http://www.akts.com>

²armasuisse, Science and Technology Centre, 3602 Thun, Switzerland

³Ciba Schweizerhalle AG, P.O. Box, 4002 Basel, Switzerland

⁴DSM Nutritional Products Ltd., Safety laboratory, 4334 Sisseln, Switzerland

⁵F. Hoffmann-La Roche Ltd, Safety laboratories, 4070 Basel, Switzerland

⁶Lonza AG, Safety Laboratory Visp, Rottenstr. 6, 3930 Visp, Switzerland

⁷Novartis Pharma AG, Novartis Campus, WSJ-145.8.54, 4002 Basel, Switzerland

⁸Syngenta Crop Protection Mönchwilten AG, WMU 3120.1.54, 4333 Mönchwilten, Switzerland

⁹Swiss Safety Institute, Schwarzwaldallee 215, WRO-1055.5.02, 4002 Basel, Switzerland

The runaway reactions are generally investigated by Accelerating Rate Calorimetry (ARC) in isothermal (ISO-ARC) or heat-wait-search (HWS) modes. In present study we present the method of simulation of the course of ARC experiments performed in both temperature programmes. Additionally we discuss the possibility of the application of another technique, the Differential Scanning Calorimetry (DSC), for the determination of the Time to Maximum Rate under adiabatic conditions (TMR_{ad}) and Self Accelerating Decomposition Temperature (SADT). We propose an advanced elaboration of the DSC data leading to the determination of the kinetic parameters of investigated reactions which, in turn, allows the simulation of the reaction course. These kinetic parameters obtained in mg-scale considered simultaneously with a heat balance in the system give a powerful tool for the prediction of the thermal behaviour of the substance in kg-scale (pseudo-adiabatic conditions: SADT, cook-off) or in tone-scale (adiabatic conditions: TMR_{ad}).

Applied procedure is illustrated by the prediction of TMR_{ad} for 3-methyl-4-nitrophenol (MN) using the results collected in a round robin test done by the participants with different MN batches, on different calorimeters, and using company specific setups. Decomposition of MN was investigated in non-isothermal experiments in the range 20-350°C at heating rates between 0.25-8 K/min and isothermally between 200-260°C. Kinetic parameters were calculated using AKTS-Thermokinetics Software [1-2] based on differential isoconversional approach. The calculated TMR_{ad} values from all experimental data delivered by the participants of the round robin test, despite the variety of the experimental setups applied and different origins of the sample, gave the mean value of 151.3±3°C as the initial temperature at which TMR_{ad} =24h. The experimental results together with simulations will be presented.

1. AKTS-Thermokinetics and AKTS-Thermal Safety software, <http://www.akts.com>, AKTS AG - Advanced Kinetics and Technology Solutions.

2. B. Roduit, P. Folly, B. Berger, J. Mathieu, A. Sarbach, H. Andres, M. Ramin and B. Vogelsanger, Evaluating SADT by Advanced Kinetics-Based Simulation Approach, J. Therm. Anal. Cal. 93 (2008) 153-161.

DSC measurements of the phase behavior of metastable materials at technical relevant heating and cooling rates

Jürgen E. K. Schawe

Mettler-Toledo AG,
Sonnenbergstrasse 74, CH-8603 Schwerzenbach

Most technically used materials like polymers, mixtures, alloys, composites and polymorphic substances can form metastable structures as a consequence of the production and processing conditions. The physical and chemical behaviors of such materials are strongly influenced by the actual metastable structure and its tendency toward phase transformation.

In the case of polymers this means that the behavior depends on structural parameters such as crystallinity, size of the crystallites, structure of the crystals, etc. For technical products these structures are formed at the technically used cooling conditions between 1 K/s and 1000 K/s. In the scanning rate range of conventional DSC, the related structures cannot be totally analyzed because of the limitation of the cooling rate and the tendency toward reorganization at subsequent heating.

Since the introduction of the Flash DSC 1 a commercial calorimeter for measurements in the typical scanning rate range between 0.1 K/s and 40000 K/s is available. This instrument is used in combination with a conventional DSC for measurements of the crystallization behavior and reorganization in different metastable materials. The influence of the cooling rate of the crystallinity, the formation of the mesophase and the crystallization kinetics are studied.

Fast scanning calorimetry – A tool to separate nucleation and crystallization kinetics

Evgeny Zhuravlev, Christoph Schick

Universität Rostock, Institut für Physik, christoph.schick@uni-rostock.de

Crystallization is commonly considered as nucleation followed by a growth process. Nevertheless, a complete description of polymer crystallization is far from being achieved. Here we apply the recently developed technique, differential fast scanning calorimetry (DFSC), for a unique, new look at the crystal growth of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) from 185 K, below the glass transition temperature, to 330 K, close to the equilibrium melting temperature. The DFSC allows temperature control of the sample and determination of its heat capacity during temperature treatments by employing cooling and heating rates from 50 to 50,000 K/s. First, the crystal nucleation and overall crystallization half times were determined simultaneously in the range of temperatures where crystallization of PCL occurs. The obtained time constants cover a range from $3 \cdot 10^{-2}$ s (nucleation at 215 K) to $3 \cdot 10^9$ s (crystallization at 185 K). After attempting to analyze the experiments with the classical nucleation and growth model, developed on the basis of small molecules, a new methodology is described which addresses the specific problems of crystallization of flexible linear macromolecules. The key problems which are attempted to be resolved concern the differences between the structures of the various entities identified and their mechanisms of growth. The structures seem to range from having practically unmeasurable latent heats of ordering (nuclei) to being clearly-recognizable, ordered species with rather sharp disordering endotherms at temperatures from the glass transition to equilibrium melting (increasingly perfect and larger crystals). The mechanisms and kinetics of growth (if any) involve a detailed understanding of the interaction with the surrounding rigid amorphous fraction (RAF) in dependence of crystal size and perfection.

Wärmekapazitätsmessungen von Calciumsilikatphasen

Clemens Schmetterer ^(a), Přemysl Vanek ^(b), Patrick J. Masset ^(a)

^(a)TU Bergakademie Freiberg,
ZIK Virtuhcon, Forschungsgruppe „Multiphasige Stoffsysteme“
Fuchsmühlenweg 9, Reiche Zeche
D-09596 Freiberg, Deutschland

^(b)Akademie der Wissenschaften
Institut für Physik
Na Slovance 2
CZ-18221 Praha 8, Tschechische Republik

In technischen Prozessen erfüllt Schlacke eine Vielzahl von Funktionen, sei es als Medium zur Feinabstimmung der Produkteigenschaften, als Schutz für die Reaktorauskleidung oder einfach als Abfall. Zudem wird die Bedeutung von Schlacke als Rohstoff in Zukunft zunehmen, sodass bereits im Prozess die späteren Eigenschaften der Schlacke zu berücksichtigen sind.

Ein der vielsprechenden Ziele von VIRTUHCON^{*} ist die Abbildung solcher Prozesse in Simulationen. Dafür müssen die Stoffeigenschaften aber genau bekannt sein. Daher werden im Rahmen dieses Projektes als Grundlage auch die Stoffgleichgewichte untersucht und die entsprechenden thermodynamischen Größen gemessen. In weiterer Folge können davon ausgehend auch thermochemische und thermophysikalische Eigenschaften modelliert werden.

Die Wärmekapazität C_p ist eine der zentralen thermodynamischen Eigenschaften. In der vorliegenden Arbeit wurde daher eine umfassende Literatursuche zur Wärmekapazität der verschiedenen quasibinären Verbindungen im System CaO-SiO₂ durchgeführt. Während für die Verbindungsgruppe der Stöchiometrie CaSiO₃, welche auch in den Geowissenschaften bedeutend ist, eine Fülle an Literatur zur Verfügung steht, ist dies für die anderen Calciumsilikate nicht der Fall. Für Ca₂Si₃O₇ beispielsweise stehen experimentelle Daten nur für den Tieftemperaturbereich zur Verfügung.

Neben dieser Literatursuche wurden auch eigene Messungen der Wärmekapazität durchgeführt. Die Verbindungen wurden entweder mittels Sol-Gel-Verfahren aus CaCO₃ und TEOS (Tetraethylsilan) oder durch Aufschmelzen direkt aus den Oxiden hergestellt. Die Messungen wurden an verschiedenen Geräten durchgeführt, von Raumtemperatur bis 1100 °C an einer Netzsch DSC / TG 449 (Platten-DSC), von 400 bis 1500 °C an einem Setaram MHTC 96 Kalorimeter (Einwurfkalorimetrie) und unterhalb von Raumtemperatur an -40 °C bis 400 °C. Im vorliegenden Beitrag werden die Ergebnisse der Literatursuche sowie die eigenen Messungen an denhergestellten Verbindungen CaSiO₃, Ca₂SiO₄ und Ca₂Si₃O₇ vorgestellt und untereinander verglichen.

* www.virtuhcon.de

Die Hochtemperatur-Gasphasenwaage – Thermische Analyse unter Gleichgewichtsbedingungen

P. Schmidt¹, M. Schöneich², T. Lorenz²,

¹HS Lausitz, FB Bio-, Chemie-, Verfahrenstechnik,
Anorganische Festkörper und Materialien
Großenhainer Str. 57, 01968 Senftenberg

²TU Dresden, Institut für Anorganische Chemie,
Bergstrasse 66, 01062 Dresden

In der Thermischen Analyse gibt es etablierte Methoden, Prozesse wie Phasenbildung, Phasenumwandlung oder Zersetzung in Abhängigkeit von der Temperatur zu beobachten. Als charakteristische physikalische Größen werden dabei im Wesentlichen der Wärmestrom Q (DSC) und/oder die Änderung der Masse m (TG) detektiert. Probleme bereitet dagegen die Analyse der Phasenbildung, wenn flüchtige Komponenten im Ausgangsgemenge enthalten sind: Man kann zwar zunächst über thermogravimetrische Messungen die Temperatur der Verdampfung und den daraus resultierenden Masseverlust bestimmen, die flüchtige Komponente ist aber für weitere Reaktionen im Gemenge „verloren“.

Der Verlauf von Festkörperreaktionen unter Beteiligung von Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichten kann dagegen gezielt untersucht werden, wenn die Gleichgewichtsgasphase im Reaktionsraum eingeschlossen wird. Nach dem Prinzip der HOCHTEMPERATUR-GASPHASENWAAGE [1, 2] wurde von uns eine Messmethode entwickelt, bei der Thermogravimetrische Messungen unter quasistatischem Gleichgewicht möglich sind. Daraus ergeben sich gegenüber der konventionellen TG erweiterte Messregimes:

- Untersuchungen zur Reversibilität von Verdampfung – Kondensation bzw. von Zersetzung – Rückbildung
 - Auswertung von Verdampfungs-, Zersetzungskurven unter der Annahme des statischen Gleichgewichts und Berechnung von Gleichgewichtsdrücken
 - Untersuchung von Phasenbildungsreaktionen mit flüchtigen Komponenten
- Verdampfung – Phasenbildung unter Kondensation der flüchtigen Komponente

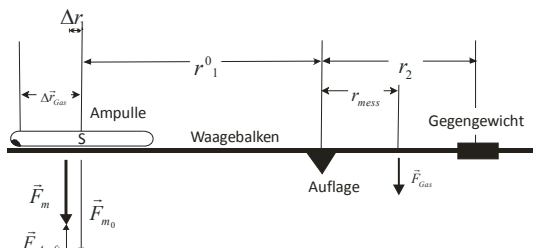


Abb. 1: Schematischer Aufbau der Hochtemperatur-Gasphasenwaage nach *Commerscheidt*[2]

Referenzen:

- [1] A. Hackert, V. Plies, *Z. Anorg. Allg. Chemie.*, **1998**, 624, 74-80
 [2] B. Commerscheidt, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chemie.*, **2001**, 627, 465-471

Real-Time Monitoring of the Heat of Transfer of a Homologous Series of *m*-Alkoxy Phenols from Isotonic Aqueous Solution to Bacterial Cells.

M.S. de Camargo , P. L. O. Volpe

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-970 Campinas-SP, Brazil.

Heats of dissolution of a homologous series of *m*-alkoxy phenols in an osmotically stable isotonic solution and in the same media containing a suspension of *Escherichia coli* cells were obtained by a differential heat conduction batch calorimeter at 298 K. The calorimetric curves show an initial rapid endothermic dissolution of the solute, followed by an exothermic process. From the heats of solution, the heat of transfer (Q_{trs}) of these compounds from the aqueous solution to the cells was calculated. The heat of transfer is exothermic and increases with the hydrophobicity of the compounds due to the biological consequences of the interaction process with the lipidic phase [1,2].

1. Volpe, P. L. O.; *J. Braz. Chem. Soc.* 1997, *8*, 343.
2. Oliveira, A. D.; Lisboa, C. P.; Volpe, P. L. O.; *Thermochim. Acta* 2005, *436*, 26.

Kalorimetrische Diagnostik von Katheterinfektionen in der Kinderintensivmedizin: Methodische Untersuchungen und erste klinische Erfahrungen

J. Weiser, M. Christner*), H. Rohde*), D. Singer

Sektion Neonatologie und Pädiatrische Intensivmedizin, *)Institut für Med. Mikrobiologie, Virologie und Hygiene, Universitätsklinikum Eppendorf, Martinistraße 52, 20246 Hamburg

Hintergrund und Fragestellung: Die nosokomiale Sepsis (im Krankenhaus erworbene „Blutvergiftung“) ist ein Problem der Intensivmedizin, speziell im besonders infektionsanfälligen Kindesalter. Eine Eintrittspforte für Bakterien sind die zur Blutentnahme und Medikamentengabe dienenden Gefäßkatheter. Bei Infektionsverdacht werden sie entfernt und zur mikrobiologischen Untersuchung eingeschickt, jedoch ist das Resultat der Bebrütung oft erst nach Tagen verfügbar. Deshalb werden gegenwärtig Methoden zur rascheren Diagnostik gesucht. Nachdem schon früher der Nachweis von Bakterien anhand ihrer Wärmeabgabe beschrieben worden war, hat sich auch in neueren Studien aus der Erwachsenenmedizin die Kalorimetrie als schnelles Verfahren zum Erregernachweis in Körperflüssigkeiten oder auf Fremdmaterialien erwiesen. Darum sollte nun geprüft werden, inwieweit sie sich auch zur Diagnostik von Katheterinfektionen in der Neugeborenen- und Kinderintensivmedizin eignen würde. **Material und Methoden:** Hierzu wurden 1 cm lange Stücke von pädiatrischen Doppellumenkathetern (5,5 F Pediatric Multi-Lumen Blue Flex Tip Catheter, Arrow-Howes) in Kulturen des nicht zur Biofilmbildung befähigten *S. epidermidis* 1457-M10 bebrütet und in 3,5 ml TSB-Medium über 10 Stunden bei 37°C in einem Mikrokalorimeter (2277 TAM, ThermoMetric, Schweden) inkubiert. Aufgrund einer Vorstudie zur Relation von Bakteriendichte und Wärmeproduktion wurden zur Vorbebrütung der Katheter Keimzahlen von 10^2 bis 10^8 CFU (Colony Forming Units)/ml verwandt. Zur Quantifizierung der adhärenenten Bakterien wurden bei einzelnen bebrüteten Kathetern die Keime mittels Ultraschall abgelöst, die entstandene Suspension auf Blutagarplatten ausgestrichen und die resultierenden CFU ausgezählt. Ferner wurden von den Bakterienspecies *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* und *S. marcescens* Kulturen mit einer Keimzahl von 10^5 CFU/ml hergestellt und diese parallel als mikrokolorimetrische „batch“- (3,5 ml, 37°C, 10 h) und als mikrobiologische Schüttelkultur (37 °C, 200 rpm, 10 h) inkubiert. **Ergebnisse und Diskussion:** Die bewachsenen Katheter zeigten einen mit zunehmender Keimzahl rascher ansteigenden und höhere Maxima erreichenden Wärmefluss, wobei die Nachweisgrenze bei 10 Katheter-adhärenenten Keimen (in der 10^4 CFU/ml-Gruppe) lag. Aus den definierten Kulturen ergaben sich hochreproduzierbare Wärmeflusskurven, die sich zwischen den Bakterienspecies nicht nur in der Höhe der Wärmeabgabe, sondern auch im Kurvenverlauf so deutlich unterschieden, dass sie eine „Blickdiagnose“ erlaubten. Dabei erbrachten die mikrokolorimetrischen „batch“- geringere Keimzahlen als die mikrobiologischen Schüttelkulturen, sodass die charakteristischen Kurvenverläufe u.a. auf artspezifischen Stoffwechsellumstellungen bei der zunehmenden Sedimentation bzw. Substratverarmung in den kalorimetrischen Messampullen beruhen dürften. Erste Erfahrungen mit klinischen Proben scheinen die Ergebnisse der methodischen Untersuchungen zu bestätigen, weisen aber auch auf die Notwendigkeit geeigneter präparativer Schritte zur Standardisierung der Diagnostik hin. **Schlussfolgerungen:** Die Kalorimetrie erlaubt nicht nur eine empfindliche Detektion, sondern offenbar auch eine näherungsweise Identifikation von Bakterien und kann damit – standardisiertes Vorgehen vorausgesetzt – eine raschere Diagnostik von Katheterinfektionen in der Kinderintensivmedizin ermöglichen.

Zur Bestimmung der Wärmekapazität von Festkörpern bei tiefen Temperaturen

Peter Strehlow

Physikalisch-Technische Bundesanstalt,

Institut Berlin



Die Kenntnis der Wärmekapazität einer Substanz bis in den Bereich tiefster Temperaturen ermöglicht die Berechnung ihrer absoluten Entropie. Die experimentelle Bestimmung der Wärmekapazität ergibt sich durch Anwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik für quasistatische Prozesse aus dem Quotienten der einem Körper zugeführten Wärmemenge und der dadurch hervorgerufenen Temperaturerhöhung. Nach diesem Prinzip arbeitende adiabatische Kalorimeter wurden speziell für die Untersuchung kondensierter Materie bei tiefen Temperaturen von Nernst und Eucken entwickelt und sind noch heute zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Festkörpern in Gebrauch. Allerdings ist die adiabatische Methode in ihrer Anwendbarkeit insbesondere bei Temperaturen $T < 1$ K und kleinen Proben begrenzt. Nichtadiabatische Methoden hingegen können auch bei kleinen Proben bis in den Millikelvinbereich eingesetzt werden. Die Auswertung der in Relaxationskalorimetern oder Wärmepulsexperimenten gemessenen Temperaturprofile erfordert jedoch die Lösung eines geeigneten thermodynamischen Feldgleichungssystems für die im Experiment kontrollierbaren Anfangs- und Randbedingungen.

Die thermodynamisch konsistente Bestimmung der Wärmekapazität aus den in einem Relaxationskalorimeter gemessenen Temperaturprofilen für Temperaturen $100 \mu\text{K} < T < 10$ K und in Magnetfeldern bis zu 15 Tesla wird am Beispiel von Metallen (^{195}Pt , ^{105}Pd , Cu, Au), metallischen Gläsern ($\text{Cu}_{80}\text{P}_{20}$, $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$) und Spinglassystemen ($\text{Pt}_x\text{Fe}_{1-x}$, $\text{Pd}_x\text{Fe}_{1-x}$) demonstriert. Aus der thermodynamischen Auswertung der Relaxationsexperimente ergeben sich neben den spezifischen Wärmen zusätzliche Informationen über die Verteilung der unterschiedlichen thermischen Anregungsmoden des Systems sowie ihrer Dynamik.

Vorgestellte Wärmepulsexperimente am Spin-Eis $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sowie ihre thermodynamische Beschreibung sind Gegenstand neuester Forschungsaktivitäten zur Identifikation magnetischer Monopole in geometrisch frustrierten Systemen.

Combustion calorimetric investigations of waxes of neotropical bees

E. Tovar², A. Torres^{1*}, I. Lamprecht³¹ Universidad de Pamplona, Departamento de Biología y Química, Grupo de Biocalorimetría, km 1 Vía Bucaramanga-Pamplona, Pamplona, Colombia² Universidad de Pamplona, Grupo de Biocalorimetría, km 1 Vía Bucaramanga-Pamplona, Pamplona, Colombia.³ Free University of Berlin, Institute for Biology, Königin-Luise-Straße 1-3, D-14195 Berlin, Germany**Abstract**

Energetic investigations of wax used by bees for building different parts of their nests like involucrum, brood combs as well as honey and pollen pots were performed by means of combustion calorimetry.

During nest construction, bumblebee and stingless bee waxes are typically mixed with other substances, such as plant resins and pupal silk, and structures formed from these wax mixtures typically do not bear substantial weight. In contrast, honeybee wax is formed into one or more free-hanging, heavily weighted combs and is not mixed with foreign substances.

We examined waxes from pollen pots, honey pots, brood cells and involucrum of different species native to South America: *Bombus (Fervidobombus) atratus*, *Bombus (Fervidobombus) pullatus*, *Trigona (Tetragonisca) angustula*, *Trigona (Frieseomelitta) nigra paupera*, *Melipona favosa* and *Melipona fuscipes*.

A customer built modification of the Phillipson microbomb calorimeter was used for the energy content determination. Combustion experiments were run at room temperature and a pressure of 2.5 MPa. Ignition was obtained by an ohmic discharge of a 5000 F capacitor and a nickelin fuse wire of 0.1 mm diameter.

Samples for combustion calorimetry were burnt in gelatine capsules that were kept till use above silica gel in an exsiccator. The thermal signal of the calorimeter was registered with a datalogger UNIDAN^{PLUS} (ESYS, Berlin, Germany) and graphically analysed for the heat of combustion.

Heats of combustion of different parts of the nest

	Pollen pots J/mg	Honey pots J/mg	Brood cells J/mg	Involucrum J/mg
<i>M. favosa</i>	28.1±1.9	24.4±2.5	24.1±0.9	18.7±3.6
<i>T. angustula</i>	38.0±0.4	34.2±0.5	23.7±0.8	26.8±2.7
<i>B. atratus</i>	24.1±1.1	23.6±2.4	24.7±0.2	19.0±0.4
<i>B. pullatus</i>	23.6±3.6	-----	-----	40.8±2.5
<i>M. fuscipes</i>	27.9±5.0	22.2±3.4	24.9±1.7	34.1±0.5
<i>T. frieseomelitta</i>	33.1±0.2	27.8±1.0	26.7±5.0	32.0±2.8

***Corresponding author:**

Dr. Alexandra Torres

¹ Universidad de Pamplona,
Departamento de Biología y Química
Grupo de Biocalorimetría.
Km 1 Vía Bucaramanga-Pamplona.

Pamplona, Colombia

Phone - Fax: 57 7 5682750

e-mail: datorres@gmx.net

Metrology of Biodiesel. New Calorimetric Data for the Model Compounds

S.P. Verevkin, Dz.H. Zaitsau, V.N. Emelyanenko

Department of Physical Chemistry,
University of Rostock,
Dr-Lorenz-Weg 1, 18059 Rostock, Germany

Precise knowledge of the thermochemical properties of biodiesel and its precursors is not only desirable for the modeling of the synthesis process but even more so for getting better insight into the combustion process within combustion engines. This would allow, together with kinetic information, the optimization of the combustion process with respect to efficiency and completeness of the reaction, i.e. reduction of environmentally relevant combustion products, including carbon dioxide. These data are necessary to bridge the next 20 years in which fossil diesel will be increasingly replaced by biodiesel. The determination of thermochemical data for biodiesel and related compounds shall serve to alleviate and to accelerate this transition process considerably. So far, only heats of combustion and some other physical data of normal saturated fatty acids and their methyl esters have been determined in the 1960s. In our recent work [1] we collected and analyze the available data for compounds relevant to biodiesel. It has turned out that most of the data published in the literature was of the very low quality due to ill-defined purity of the samples used for the studies in the past. In the on-going work we intend to explore the thermochemistry of the compounds which are models for the biodiesel relevant compounds: long-chained fatty acid esters and 1,2,3-propanetriol alkanooates including vapour pressure measurements, the vaporization enthalpies and the standard enthalpies of formation in the liquid state, using experimental methods (combustion calorimetry and vapor pressure measurements). For a validation of the experimental data on these compounds, high-level *ab initio* calculations of these molecules will be performed using the GAUSSIAN-03 program package. With help of the new experimental results, a group contribution methodology for predicting the thermodynamic properties of compounds relevant to biodiesel will be developed. Combination of the reliable experimental data with the validated calculations will serve for understanding the energetics and chemistry of biofuels and it will helpful for standardization and metrology of biofuels.

[1]. S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, A. Leolko, J. Duwensee, U. Kragl, S. M. Sarge. Thermochemical and Ab Initio Studies of Biodiesel Fuel Surrogates: 1,2,3-Propanetriol Triacetate, 1,2-Ethanediol Diacetate, and 1,2-Ethanediol Monoacetate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 7388-7399.

Calorimetric Study of the Bioreduction of Ethyl Acetoacetate by Yeast

Pedro L.O. Volpe, Carlos E. Perles,
*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP),
CEP 13083-970, CP 6154, Campinas, São Paulo, Brazil*

A systematic study of the bioreduction of ethyl 3-oxobutyrate by *Saccharomyces cerevisiae* under aerobic and anaerobic conditions was performed by using flow isothermal microcalorimetry. In association with this technique, other properties directly related to the metabolism of *S. cerevisiae* such as consumption of O₂, glucose and pH were also studied. The metabolic aspects of the bioreduction, such as compartmentalization and preferential use of the cofactors (NADH or NADPH), are discussed based on heat and ethanol production, and oxygen and glucose consumption data obtained during a period of 20 h. These data allows us to suggest the compartment in the microorganism cell where the bioreduction can occur for each experimental condition. The obtained results indicate that under aerobic conditions, the process occurs preferentially in the mitochondrial matrix and is associated with the consumption of the cofactor NADH which is regenerated by the respiratory pathway. However, under anaerobic conditions, the bioreduction occurs in the cytosol and is associated with the consumption of the cofactor NADPH, which is regenerated by the pentose phosphate pathway.

Anwendung von Screening-Verfahren und Prüfmethode zur Charakterisierung gefährlich exotherm zersetzlicher Stoffe

K.-D. Wehrstedt

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,
Fachgruppe 2.2 „Reaktionsfähige Stoffe und Stoffsysteme“,
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Exotherme und unter Gasentwicklung ungewollt ablaufende Zersetzungen von festen oder flüssigen Stoffen sind häufig die Ursache von Schadensfällen oder Unfällen im Bereich der chemischen Industrie. Aus der Palette der möglichen Maßnahmen zu ihrer Vermeidung können für den jeweiligen Fall nur dann die "richtigen", d. h. die erfolgversprechenden Maßnahmen ausgewählt werden, wenn die relevanten gefährlichen Eigenschaften der involvierten Stoffe möglichst genau bekannt sind.

Besonders schadensintensiv sind exotherme Zersetzungen wenn sie in explosiver Weise verlaufen, d. h. wenn die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion hoch ist. Die experimentellen Möglichkeiten, Stoffe, die zu einer gefährlichen exothermen Zersetzung befähigt sind, zu identifizieren und sie bezüglich ihrer gefährlichen Einzeleigenschaften zu charakterisieren werden beispielhaft beschrieben, wobei sowohl Screening-Verfahren als auch international anerkannte Prüfmethode vorgestellt werden.

Explosionen in der kondensierten Phase können nach drei Mechanismen ablaufen (Wärmeexplosion, Deflagration und Detonation) und unterschiedlich ausgelöst werden. Zu beachten ist dabei, dass beispielsweise eine Wärmeexplosion in eine Deflagration und schließlich in eine Detonation übergehen kann. Die Empfindlichkeit eines Stoffes gegenüber Schlag, Stoss und Funken gibt Hinweise sowohl auf die Auslösewahrscheinlichkeit als auch auf zu vermeidende Zündquellen. Ergebnisse der BAM an Stoffen der chemischen Industrie verdeutlichen die Notwendigkeit solcher Untersuchungen.

Screening-Verfahren werden angewendet, um das exotherme Zersetzungspotential eines Stoffes zu ermitteln und um ggf. auf aufwendige Prüfverfahren verzichten zu können. Dabei wird auch die chemische Struktur des Stoffes, das Vorhandensein von reaktiven Gruppen im Molekül und die so genannte Sauerstoffbilanz betrachtet. Wichtig ist dabei, dass die Screening-Verfahren nur einen Hinweis auf die Gefährlichkeit eines Stoffes geben können. Bei Überschreitung festgelegter Grenzwerte müssen weitere Untersuchungen z. B. auf explosive Eigenschaften und auf die Fähigkeit eines Stoffes zur Weiterleitung einer deflagrativen oder detonativen Reaktion durchgeführt werden.

Jedes Untersuchungsergebnis wird unter festgelegten Bedingungen erhalten. Die Übertragbarkeit auf konkrete Prozessbedingungen muss sorgfältig überprüft werden. Besondere Vorsicht ist geboten, wenn ein Prozess durchgeführt werden soll obwohl ein Stoff oder ein Stoffgemisch zur Weiterleitung einer detonativen Reaktion befähigt ist. Effektive Schutzmaßnahmen müssen getroffen werden, um die Initiierung einer solchen Reaktion in der chemischen Industrie zu vermeiden.

Schnelle Entwicklung pharmazeutischer Synthese durch Einsatz von Reaktionskalorimetrie

R. Weingart

Nycomed GmbH,
Robert-Bosch-Str.8, 78224 Singen

Vor welchen Herausforderungen steht man im Scale-Up Labor bei der Entwicklung von Synthesen von pharmazeutischen Wirkstoffen und Zwischenstufen vom Labor zum Produktionsmaßstab?

Manche gängige Laborverfahren sind im technischen Maßstab aus sicherheitstechnischen Gründen nicht umsetzbar, so z. B. wenn eine sehr starke Akkumulation der Reaktionswärme vorliegt und die Maximaltemperatur der Synthese durch Onset-Temperaturen der Zersetzung des Produkts begrenzt ist. Manche Laborverfahren müssen so modifiziert werden, dass diese sicher werden. Dazu sind auch kinetische und mechanistische Kenntnisse erforderlich.

In unserem Beispiel wird gezeigt, dass durch Messungen der Reaktion mit dem Reaktionskalorimeter C2310 von SYSTAG aus dem Verlauf der Wärmentwicklung die Kinetik der Reaktion ermittelbar ist. Aus der Reaktionskinetik wurde der stufenweise Ablauf der Reaktion sichtbar und somit die reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Parameter ermittelt werden. Durch Modifikation der entscheidenden Parameter konnte mit wenigen Versuchen ein Prozess entwickelt werden, der nur noch eine kleine Wärmeakkumulation hat und somit sicher in einen großtechnischen Prozess übertragen werden kann.

Excess Enthalpies and Excess Heat Capacities of Liquid Nonelectrolyte Solutions: Selected Aspects

Emmerich Wilhelm

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Währinger Straße 42, A-1090 Wien, and Department of Materials Research and Physics, Universität Salzburg, Hellbrunnerstr. 34, A-5020 Salzburg, Österreich
emmerich.wilhelm@univie.ac.at

An overview of my current research activities [1 - 7] will be presented, the focus being on caloric properties, *i.e.* excess molar enthalpies H^E and excess molar heat capacities at constant pressure C_p^E . This will include discussion of $H^E(x)$ and $C_p^E(x)$ curves in general, where x denotes the mole fraction, and “pathological” curves, for instance curves with *two* minima and *one* maximum (*W*-shaped curves) or with *two* maxima and *one* minimum (*M*-shaped curves) in particular, in terms of fairly simple molecular thermodynamics models.

Since the excess molar Gibbs energy G^E , the excess molar entropy S^E , H^E and C_p^E are related to each other by exact equations, excess heat capacities are pivotal for the *global* description of the thermodynamic behavior of bulk liquid mixtures. If time permits, some problems related to the correlation of solution quantities at infinite dilution, for instance the Henry fugacity $\hat{h}_{2,1}(T, P_{o1})$ of solute 1 dissolved in solvent 2, where T denotes the temperature and P_{o1} the vapor pressure of the solvent, will also be touched upon.

1. E. Wilhelm: The Fascinating World of Pure and Mixed Nonelectrolytes. *Pure Appl. Chem.* **77**, 1317-1330 (2005).
2. E. Wilhelm: Low-Pressure Solubility of Gases in Liquids. In *Experimental Thermodynamics, Vol. VII: Measurement of the Thermodynamic Properties of Multiple Phases*, Eds.: R.D. Weir and Th.W. de Loos; Elsevier/IUPAC, Amsterdam, The Netherlands, **2005**, pp. 137-176.
3. E. Wilhelm: Thermodynamics of Nonelectrolyte Solubility. In *Development and Applications in Solubility*, Ed.: T.M. Letcher; The Royal Society of Chemistry/IUPAC, Cambridge, UK, **2007**, pp. 3-18.
4. E. Wilhelm and T.M. Letcher, Eds.: *Heat Capacities: Liquids, Solutions and Vapours*; The Royal Society of Chemistry/IUPAC & IACT, Cambridge, UK, **2010**, 516 pages.
5. E. Wilhelm: What You Always Wanted to Know about Heat Capacities, but Were Afraid to Ask. *J. Solution Chem.* **39**, 1777-1818 (2010).
6. M. Chorazewski, P. Goralski, M. Hrynyk, J.-P.E. Grolier and E. Wilhelm: Thermodynamic and Acoustic Properties of Mixtures of 1,6-Dichlorohexane with Heptane from (293 to 313) K. *J. Chem. Eng. Data* **55**, 5471-5477 (2010).
7. E. Wilhelm, Ch. Pruner, B. Kezic and A. Asenbaum: Thermodynamics, Ultrasonics and Hypersonics of Liquid Mixtures {Ethanol + Water}. Presented at the 21st International Conference on Chemical Thermodynamics/IUPAC (ICCT-2010) in Tsukuba, Japan, July 31 – August 6, **2010**, as oral contribution FF-5300-1200, p. 72 of Book of Abstracts.

Biomagnetische Separation und chip-kalorimetrischer Nachweis mikrobieller Keime

A. Wolf¹, S. Friedrich², E. Boschke², J. Lerchner¹

¹TU Bergakademie Freiberg, Institut für Physikalische Chemie, 09596 Freiberg

²TU Dresden, Institut für Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik, 01069 Dresden

Bakterielle Kontaminationen in Körperflüssigkeiten, Lebensmitteln und diversen technischen Produkten sollten sich mittels Kalorimetrie elegant nachweisen lassen, liefert doch die Wärmeleistung zerstörungsfrei und in Echtzeit ein Maß der metabolischen Aktivität lebender Zellen. Dass zudem die Kalorimetrie hinreichend empfindlich ist für die Detektion relevanter bakterieller Infektionen, haben unlängst die Arbeiten von Trampuz und Mitarbeitern [1] gezeigt, bei denen die Nachweiszeiten von Bakterien in Blut um einige Stunden im Vergleich zum derzeit gebräuchlichen Standardverfahren verkürzt werden konnte. Problematisch ist der hohe technische Aufwand bei der Verwendung konventioneller Wärmeflusskalorimeter, der einer weiten Verbreitung der Methode in medizinisch-mikrobiologischen Labors entgegensteht.

Deshalb wurde frühzeitig die Eignung von Chip-Kalorimetern für die Messung der metabolischen Aktivität von Mikroorganismen untersucht. Diese relativ neue Technik verspricht einen erhöhten Probendurchsatz, erfordert geringere Probenmengen und ist mit deutlich geringeren Investitionen verbunden. Trotz optimierter Konstruktion können Chip-kalorimeter mit den volumenspezifischen Detektionsgrenzen konventioneller Wärmeflusskalorimeter nicht konkurrieren. Die bisher mit einem Chip-Kalorimeter erreichte Nachweisgrenze liegt bei ca. 10^6 Bakterien pro Milliliter [2]. Eine Möglichkeit, konventionelle Wärmeflusskalorimeter auch in Bezug auf die Nachweisgrenze zu schlagen, liegt in der Kombination mit der Methode der "Biomagnetischen Separation", einer Technik, bei der Mikroorganismen an geeignet funktionalisierte magnetische Beads gebunden werden und durch Abtrennung der Beads im Magnetfeld eine Anreicherung der Mikroorganismen bewirkt wird [3].

Anhand erster Ergebnisse wird die Anwendung unterschiedlicher Koppelverfahren verglichen. Bei den mit *E.coli* K12 durchgeführten Experimenten wurde die Kopplung an Magnetbeads sowohl über Antikörper-Antigen-Wechselwirkungen als auch über unspezifische, elektrostatische Wechselwirkungen getestet. In beiden Fällen konnten die separierten Zellen kalorimetrisch nachgewiesen werden, wobei sich die Kopplung an mit Polyethylenimin funktionalisierte (PEI-)Magnetbeads als die robustere und einen deutlichen Anreicherungseffekt versprechende Variante gezeigt hat.

- [1] A. Trampuz, A. Steinhuber, M. Wittwer, S. L. Leib, Rapid diagnosis of experimental meningitis by bacterial heat production in cerebrospinal fluid. BMC infectious diseases (2007), 7, 116.
- [2] J. Lerchner, A. Wolf, H.-J. Schneider, F. Mertens, E. Kessler, V. Baier, A. Funfak, M. Nietzsche, M. Kruegel. Nano-calorimetry of small-sized biological samples. Thermochimica Acta 477 (2008), 48-53.
- [3] S. Deponte, J. Steingroewer, C. Löser, E. Boschke, T. Bley. Biomagnetic separation of Escherichia coli by use of anion-exchange beads: measurement and modeling of kinetics of cell-bead interactions. Anal. Bioanal. Chem. 379 (2004) 419-426.

Adsorption Microcalorimetry in Heterogeneous Catalysis

Sabine Wrabetz

Fritz-Haber-Institut of the Max Planck Society, Department of Inorganic Chemistry,

14195 Berlin, Germany, wrabetz@fhi-berlin.mpg.de

Heterogeneous catalysis involves specific chemical interactions between the surface of a solid and the reacting gas molecules. The catalytic cycle is generally composed of adsorption steps, surface reaction processes, and desorption steps. The energetics of these surface chemical events play an important role in the determination of the catalytic properties of the surface.

Adsorption microcalorimetry is a direct method to determine number, strength and energy distribution of adsorption sites on a catalyst. It allows calculation of the differential heats evolving when known amounts of gas probe molecules are adsorbed on the catalyst surface. The released heat is related to the energy of the bonds formed between the adsorbed species and the adsorbent and hence to the nature of the bonds and to the chemical reactivity of the surface. The key to the effective utilization of adsorptive microcalorimetry in heterogeneous catalysis is the judicious choice of gas-phase molecules for study. Reactants and products of the catalytic reaction can be employed when adsorption of these gases leads to well-defined adsorption species.

The adsorptive microcalorimetry was broadly used in several projects yielding a surprising spread of energetic data for the same molecule on different surfaces. In addition, we observed significant differences of the energetic data for the same molecule on slightly modified surfaces.

Selected calorimetric measurements on supported metals (Pd/N-CNF, Pt/H-Mordenite), supported metal oxides ($\text{FeO}_x/\text{N-CNF}$, $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$, $\text{MoO}_x/\text{SBA-15}$) and mixed metal oxides (MoVTeNb oxide (M1)) will be presented, such as:

Molybdenum containing oxide catalysts - active in direct oxidation of propane to acrylic acid (aa) - have shown that the prepared state of the surface is different to the post-reaction state of the surface that means dynamic surface during reaction. Structure-selectivity relationship: a remarkable selective (53%) phase-pure M1 surface is characterized by high density of energetically homogeneous propane adsorption sites with a weak acid-base character. Small changes in compositional and structural characteristics of a modified oxidized M1 leads to a loss of selectivity to acrylic acid by 37 %, which is associated with a reduced density and enhanced energetic heterogeneity of the propane adsorption site, and also an increased interaction of the propane with the still noticeable active M1 surface (Fig. 1).

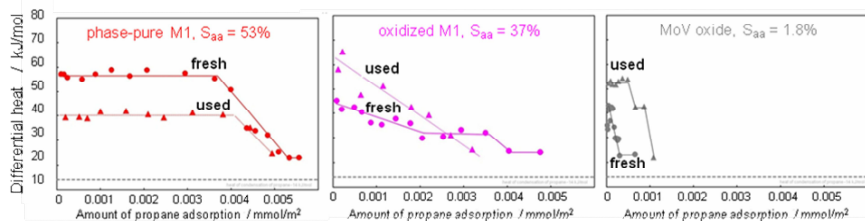


Figure 1: Differential heats as a function of coverage of propane at 313 K on
 fresh (red dots) and used M1 (red triangle) fresh (magenta dots) and used oxidized M1 (magenta triangle) grey dots) and used MoV (grey triangle) oxide

Thermodynamic analysis of the Al-Cu-Er ternary system

Ligang Zhang*, Patrick J. Masset

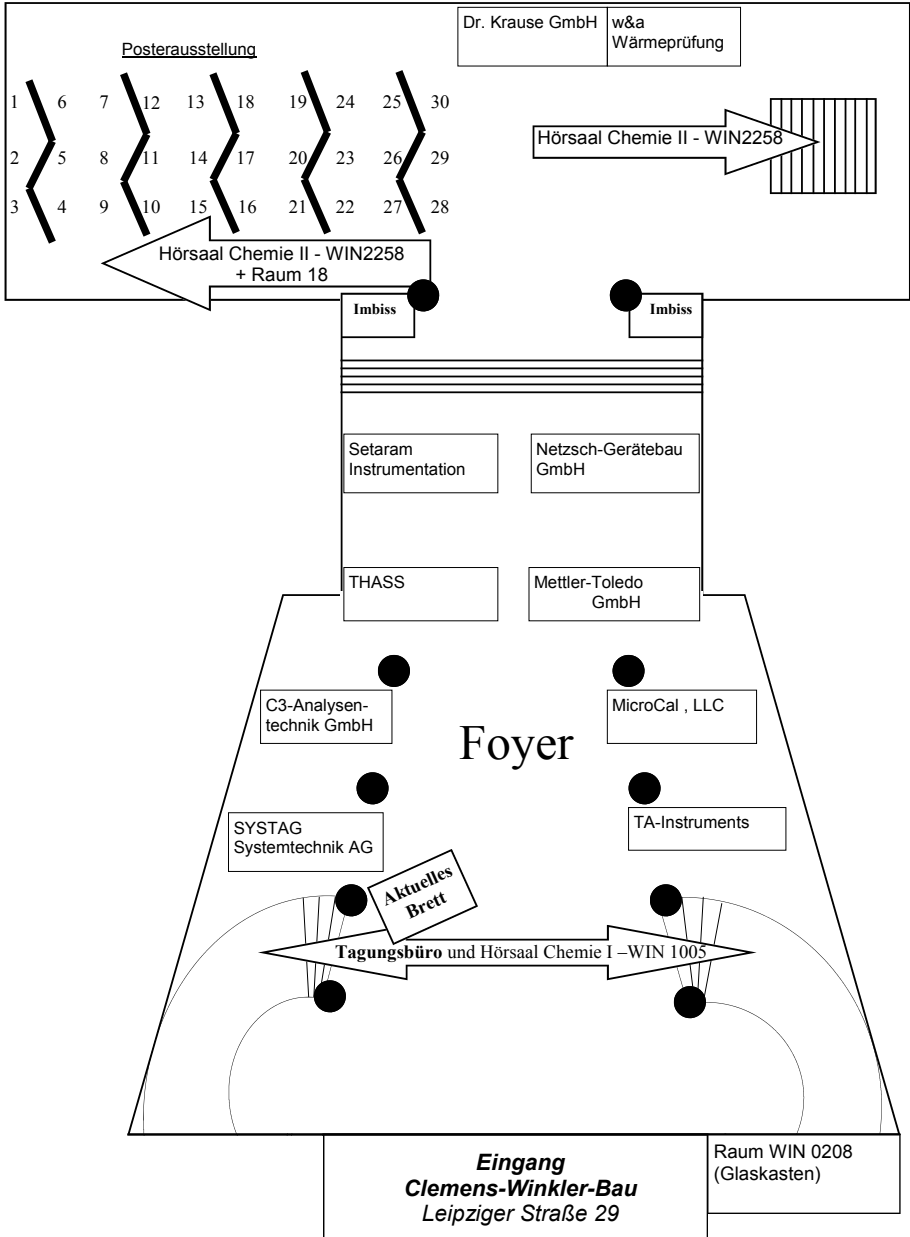
Freiberg University of Mining and Technology
Centre for Innovation Competence Virtuhcon, Group "Multiphase Systems"
Fuchsmühlenweg 9, Reiche Zeche, D-09596, Freiberg, Germany

* E-mail: Ligang.Zhang@vtc.tu-freiberg.de

The Al-rich side of the Al-Cu-Er ternary system has been experimentally reinvestigated using the differential scanning calorimetry (DSC) method as well as microscope and X-ray diffraction (XRD) analyses. Combining the experimental results from DSC, XRD and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) analyses, several invariant reactions have been determined. Meanwhile the sequences of phase formation in this region are also investigated which can be analyzed by thermodynamic calculation based on the CALPHAD methods. And the experimental data of energy transformation (thermo effect) during the phase transformation are also simulated by our thermodynamic calculation. The calculated energy transformation and solidification paths of these alloys were found in agreement with the experimental results.

Keywords: Thermo analysis, Al-Cu-Er; Phase diagram, CALPHAD

**Standplan der Firmen- und Posterpräsentation
„19. Ulm-Freiberger Kalorimetrietage“ 16. bis 18. März 2011**



Liste der Posterbeiträge

André, Rémi (Caluire)

P5 Thermally induced hydrogen release from ammonia-borane studied by coupled calorimetric, volumetric, spectrometric and thermokinetics analysis techniques

(R. André, E. Wirth, P. Leparlouër)

Berendts, Stefan (Gießen)

P9 Preparation and characterization of single crystals in the system Y-Ce-Zr-O

(S. Berendts, G. Ulbrich, J.-P. Eufinger, M. Lerch, J. Janek)

Berger, Anka (Berlin)

P21 Untersuchungen zur thermischen Stabilität von Nitrozellulosefilmen

(A. Berger, H. Michael-Schulz)

Eggersdorfer, Birgit (Rodgau)

P4 Quality Control of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells by Thermogravimetric Analysis

Emelyanenko, Vladimir (Rostock)

P15 Structure-Property Relationships in Imidazolium Based Ionic Liquids: Alkyl-Methyl-Imidazolium Halides - Differential Scanning Calorimetry and Computations

(R. Ralys, S. P. Verevkin, V. N. Emelyanenko, Ch. Schick)

Füglein, Ekkehard (Selb)

P6 Über den Zusammenhang zwischen Heizrate, Freisetzungsrate und Empfindlichkeit der TG-FTIR-Kopplung

Fürtauer, Siegfried (Wien)

P22 New calorimetric and phase diagram investigations of Cu-Sn

(S. Fürtauer, H. Flandorfer, H. Ipser)

Haibel, Elena (Gießen)

P3 Charakterisierung von Kaolin zur Evaluierung eines MAK-Wertes

Koch, Jürgen (Friedberg)

P7 This new sensor provides better DSC results

(J. Koch, W. Zang, K. Nagasawa)

Krüger, Simone (Berlin)

P19 Cone Calorimeter-Daten als Eingabeparameter für die numerische Simulation von Brandvorgängen

(S. Krüger, M. Plagge, M. Werrel, J. Deubel, Ch. Piechotta, I. Fettig)

Krüger, Simone (Berlin)

P20 STA-FTIR Untersuchungen als Eingabeparameter für die numerische Simulation von Brandverläufen

(S. Krüger, A. Berger, M. Plagge, J. Deubel)

Lemke, Thomas (Schildow)

P8 Calorimetry and Lithium Batteries

Lerchner, Johannes (Freiberg)

P28 A Low-volume, Flow-based Approach to Biocalorimetry

(J. Lerchner, R. Pardoe, G. Lewis, W. Bowen)

Lörinczy, Dénes (Pécs)

P10 Differential scanning calorimetric examination of the human hyaline cartilage of the femoral head after femoral neck fracture

(I. Naumov, N. Wiegand, L. Vámhidy, B. Patczai, Cs. Knausz, D. Lörinczy)

Lörinczy, Dénes (Pécs)

P11 DSC Examination of Kidney Tissue Following Warm Ischemia and Reperfusion Injury

(A. Ferencz, K. Nedvig, E. Laszlo, D. Lörinczy)

Lörinczy, Dénes (Pécs)

P12 DSC Analysis of Human Plasma in Melanoma Patients with or without Regional Lymph Node Metastases

(T. Fekecs, A. Ferencz, D. Lörinczy)

Lörinczy, Dénes (Pécs)

P13 Examination of the Calcium-Enriching Additive-Food by the Isoperibolic Method

(B. Schäffer, B. Keller, D. Lörinczy)

Paufler, Sven (Leipzig)

P25 Kalorimetrie und Abgasanalysen ermöglichen die Echtzeiterfassung der Aceton Butanol Fermentation von *Clostridium Acetobutylicum*

(S.Paufler, H.Sträuber, H.Harms, T.Maskow)

Paulus, Kerstin (Lübeck)

P26 Das 'Poor Man Calorimeter' in der Neuroendokrinologie: Regulation der Thermogenese durch Nesfatin-1 und Leptin bei Ratten

(K. Paulus, C. Schulz, I. Lamprecht, H. Lehnert)

Przybylski, Denise (Leipzig)

P30 Simple ampoule calorimetric measurements for quantification of bacterial growth rates: Influence of inhibitors on growth of clostridia

(D. Przybylski, R.H. Müller, H. Harms, T. Maskow)

Sazama, Uta (Hamburg)

P23 Methodenentwicklung: Gravimetrische Wasserstoff-Physisorptionsmessungen im Hochdruckbereich mit Hilfe einer Magnetschwebewaage an $\text{Cu}_3(\text{benzol-1,3,5-tricarboxylat})_2$ und UHM-3

(U. Sazama, S. Maracke, S.E. Wenzel, M. Fröba)

Schemberg, Jörg (Heilbad)

P29 Implementation of 'segmented flow technique' into Chip-Calorimetry - A modular tool for medical diagnostic and biochemical applications

(J. Schemberg, T. Hartmann, A. Wolf, J. Greulich, K. Lemke, J. Lerchner)

Schmidt, Peer (Senftenberg)

P18 Zum Gasphasentransport von ZnO

(P. Schmidt, B. Grunert, T. Lorenz)

Schöneich, Michael (Dresden)

P17 Neue Anwendungsmöglichkeiten für die Hochtemperatur-Gasphasenwaage

(M.Schöneich, T.Lorenz, P.Schmidt)

Torres, Alexandra (Pamplona)

P27 Combustion calorimetric investigations of development of workers of neotropical bees

(K. Diez, A. Torres, W. Hoffmann, I. Lamprecht)

Walter, Dirk (Gießen)

P24 Elektrochemische Intercalation von Mg^{2+} -Ionen in V_2O_5

Yermalayeu, Andrei (Rostock)

P14 Extraction of enthalpies of formation of organic molecules from the total energies calculated by first principle methods

(A. Yermalayeu, V. N. Emelyanenko, S. P. Verevkin)

Zaitsau, Dzmitry (Rostock)

P16 Enthalpies of vaporization of ionic liquids. New methods Quartz Crystal Microbalance and Thermogravimetry

(D. H. Zaitsau, V. N. Emelyanenko, R. Ralys, S. P. Verevkin, Ch. Schick)

Thermally induced hydrogen release from ammonia-borane studied by coupled calorimetric, volumetric, spectrometric and thermokinetics analysis techniques

R. André, E. Wirth, P. Leparlouër

SETARAM Instrumentation
Application Laboratory
7, rue de l'Oratoire, 69300 CALUIRE, FRANCE

One of the biggest challenges for the hydrogen economy is the development of hydrogen storage materials for fuel cell powered vehicles. They must store both high volumetric and gravimetric densities of hydrogen. Moreover, these materials should release hydrogen at appropriate rates near 85°C, temperature resulting from the heat release in a PEM fuel cell, thus enhancing efficiencies for use in transportation applications. Solid hydrogen storage research has experienced a wide development and promising new materials candidates such as chemical hydrides have been attracting a considerable amount of interest because of their extremely high hydrogen storage capacities.

Ammonia-borane is a particularly exciting example because its hydrogen storage capacity approaches a very high value of ca. 15 percent hydrogen by weight. It is thus of key interest to understand the thermal behavior of ammonia-borane, for performance evaluation but also for safety assessment.

The mechanism of thermally induced hydrogen release from solid ammonia-borane has been investigated by heat flow calorimetry, differential isoconversional thermokinetics involving peak separation and base line correction and an innovative calorimetry-volumetry-mass spectrometry technique. Activation energy of diamoniato of diborane (DADB) formation was found to be higher than the activation energy of its polymerization, what resulted in hydrogen evolution immediately after DADB formation. Experimental separation of both hydrogen releasing steps, achieved by applying step-isothermal temperature profile, was confirmed by isothermal simulations data. The total amount of released hydrogen was approximately equal to 2 moles H₂ per mole of ammonia-borane, however a hydrogen-consuming step during polymer decomposition was found that may affect this ratio when working under high pressures of H₂.

Preparation and characterization of single crystals in the system Y-Ce-Zr-O

S. Berendts,^[1] G. Ulbrich,^[2] Jens-Peter Eufinger,^[1] Martin Lerch,^[2] Jürgen Janek^[1]¹ Justus-Liebig-Universität Gießen, Physikalisch-Chemisches Institut, Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen² Technische Universität Berlin, Institut für Chemie, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Solid electrolytes are commonly used in a large variety of applications such as sensors, fuel cells, ion pumps, oxygen storage materials or membranes. Ceria-based electrolytes are known for combining high oxygen ion mobility, electronic conductivity and catalytic activity for redox reactions.

The defect chemistry of ceria is well investigated and can explain the high-surface activity in reversible oxygen storage and redox reactions. However, many of the studies were carried out on polycrystalline samples focusing on surface properties. To gain more insight into ceria defect chemistry related to the crystal structure investigations should be preferable carried out on single crystals to avoid predominantly detectable effects from grain boundaries.

The aim of the present study was to prepare cubic fluorite-type single crystals in the system Y-Ce-Zr-O with various compositions $Y_{0.2}(Ce_{1.0-x}Zr_x)_{0.8}O_{1.9}$ ($x = 0.00; 0.25; 0.50; 0.75; 1.00$) by means of skull melting. The obtained crystals were subsequently characterized with respect to their chemical composition (RFA), crystal structure (X-ray and electron backscattering diffraction; EBSD), thermal (TG/DTA) and electrochemical (impedance spectroscopy) behavior focusing on temperature and oxygen partial pressure. All results are discussed in the context of ideal crystal structure and related physical properties.

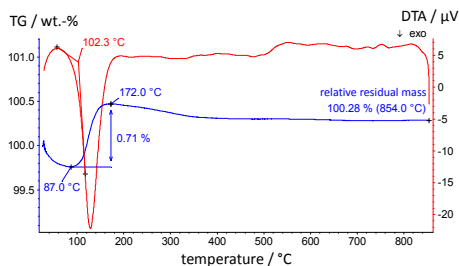


Fig. 1: Thermal behavior of $Y_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (TG/DTA, synthetic air, 10 K/min).

X-ray diffraction (Siemens D5000, Oxford Xcalibur S) of the as prepared single crystals from skull melting revealed that all crystals, independent of their composition as analyzed by RFA, crystallize in the cubic fluorite-type structure. Despite this fact, lattice parameters are not in agreement with published ones regarding proper compositions. Therefore, reoxidation experiments were carried out using Simultaneous Thermal Analysis (Linseis L81/II, synthetic air, Fig. 1) to determine the obviously high degree of reduction. As a reference, ceramic samples with appropriate compositions were prepared, clearly indicating a high degree of reduction for single crystalline samples. Temperature and oxygen partial pressure dependent impedance spectroscopy shows different behavior for the overall electric conductivity as a function of the cerium/zirconium ratio. Therefore, different defect models will be discussed for explanation.

Untersuchungen zur thermischen Stabilität von Nitrozellulosefilmen

A. Berger, H. Michael-Schulz

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, BAM
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Nitrozellulose ist bekannt als ein vielseitiges, breit verwendetes Polymer mit unterschiedlichsten Anwendungen. Es ist ein Salpetersäureester der Zellulose und wurde zum Beispiel bis in die 50er Jahre hinein in chemischer Verbindung mit dem Weichmacher Kampfer und Füll- oder Farbstoffen als Trägermaterial für die Emulsion von Film- oder Bildnegativen verwendet. Ab 1952 wurde der Zelluloidfilm aus Nitrozellulose durch den Sicherheitsfilm aus Zelluloseacetat ersetzt. Da Nitrozellulose explosionsgefährlich ist, zur Selbstzersetzung und zur Selbstentzündung neigt, gelten Filmmaterialien auf Nitratbasis als akute Gefahr für Filmarchive. Nicht selten kam es zu Bränden in Kinos und Filmarchiven. Hierbei sei der Brand im Jahre 1988, in den damaligen Filmmagazinen des Bundesarchivs auf der Festung Ehrenbreitstein in Koblenz erwähnt.

Aufgrund dieser Gefährdung durch Nitrozellulose wurden Regelungen im Umgang mit diesem Stoff getroffen. Diese widerspiegelten sich in Verordnungen und Gesetzen - zum Beispiel im Sicherheitsfilmgesetz von 1957. Um der Selbstzersetzung der Filmmaterialien entgegenzuwirken, werden aufwändige Umkopierungsarbeiten auf neues Trägermaterial durchgeführt.

Unser Ziel bestand darin, die thermische Stabilität einiger Nitrozellulosefilme zu untersuchen. Mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC) und der Simultanen Thermischen Analyse, gekoppelt mit einem Infrarot Spektrometer (STA - FTIR) wurde das Filmmaterial chemisch - analytisch untersucht. Die Proben wurden bei unterschiedlichen Heizraten (0,2 K/min bis 40 K /min) in einem Temperaturbereich von 20°C bis 300°C thermisch belastet. Weiterhin wurden Warmlagerungsversuche durchgeführt, sowie die dabei entstehenden Gase analysiert.

Um Vorhersagen bzgl. der Langzeitstabilität der Filmrollen unter bestimmten Lagerungsbedingungen treffen zu können, dienten die experimentell ermittelten Daten (Massenverluste, Reaktionsenthalpien, Gaszusammensetzung) als Grundlage für Simulationsrechnungen. Diese Ergebnisse der Untersuchungen zur thermischen Stabilität von Nitrozellulosefilmen werden vorgestellt und diskutiert.

Quality Control of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells by Thermogravimetric Analysis

B. Eggersdorfer

PerkinElmer Instruments Germany

Ferdinand-Porsche-Ring 17, 63110 Rodgau

Abstract:

Fuel cells are electrochemical devices that convert chemical energy into electricity. They offer cleaner and more-efficient energy than the internal-combustion engine. They have been used to power vehicles, for stationary power generation and portable applications. Hydrogen or hydrogen-rich gas (such as natural gas) or liquid methanol can be used as fuels depending on the fuel-cell type. Many types of fuel cells are now available based on the electrolyte used, including polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC), direct methanol fuel cells (DMFC), solid oxide fuel cells (SOFC), molten carbonate fuel cells (MCFC) and alkaline fuel cells (AFC). Each has its own electrolyte, cathode and anode as well as fuel type, typically operates in different temperature ranges and caters to different applications – among these, the polymer electrolyte membrane fuel cell is the most widely used.

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC), also known as proton exchange membrane fuel cells, give very high power density. They have the advantage of low weight and volume, compared with other fuel cells.

Different catalyst systems or different operating conditions have been developed to increase the system's resistance to CO. PEMFC are used primarily for transportation applications and some stationary applications.

During the manufacturing of polymer electrolyte membrane fuel cells, one of the most important parts is the membrane electrode assembly (MEA). One method to make an MEA is to print the catalyst containing ink over the gas diffusion layers – for example, carbon cloth. The carbon cloth is treated to remove solvent, which results in the gas diffusion electrode (GDE).

During this process, thermogravimetric analysis (TGA) can be used to check the ink formulation for qualitycontrol purposes and also to study the heat-treatment process of carbon cloth.

Structure-Property Relationships in Imidazolium Based Ionic Liquids:
Alkyl-Methyl-Imidazolium Halides – Differential Scanning
Calorimetry and Computations

R. Ralys, S.P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko

Department of Physical Chemistry,
University of Rostock,
Dr-Lorenz-Weg. 1, 18059 Rostock, Germany

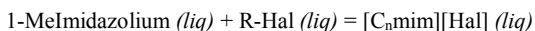
Ch. Schick

Department of Physics,
University of Rostock,
Wissmarsche Str. 43-45, 18057 Rostock Germany

Ionic liquids (ILs) exhibit unique physico-chemical properties such as negligibly low vapor pressure at ambient temperatures and thermal stability at elevated temperatures. ILs might be useful as environmentally benign solvents that could replace volatile organic compounds. ILs have also widespread potential for practical applications such as heat transfer and storage medium in solar thermal energy systems as well as for many areas such as fuel cells and rechargeable batteries.

Currently, the most widely used starting material for imidazolium-based ionic liquids are imidazolium halides (mostly bromides and chlorides) that are generally produced in batches as it is typically the case for ionic liquid synthesis. In most cases the IL synthesis reactions are highly exothermic and the kinetics was shown to be fast. The heat management for the reactor design and operation is a crucial point leading to high quality of the resulting product and preventing of thermal runaway. Thus, a systematic accumulation of the data on enthalpies of ILs synthesis reactions is apparently required and differential scanning calorimetry (DSC) is a suitable experimental tool for this purpose.

We have measured the enthalpy of reaction



where R-Hal is alkyl halide (chloride or bromide) with the R= alkyl C₄ – C₈. The thermodynamic characteristics for the ionic liquids [C_nmim][Hal] and their reactions were derived from DSC. Structure-property relationships in alkyl-methyl-imidazolium halides have been discussed in respect to the alkyl chain length.

Über den Zusammenhang zwischen Heizrate, Freisetzungsrate und Empfindlichkeit des IR-Signals der TG-FTIR-Kopplung

E. Füglein,

NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstraße 42, 95100 Selb

Das Gebiet der *Thermischen Analyse* umfasst Methoden zur Charakterisierung von physikalischen und chemischen Eigenschaften oder Eigenschaftsänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Thermogravimetrie erlaubt die Quantifizierung von Massenänderungen wie beispielsweise der Freisetzung von Reaktions- oder Zersetzungsgasen. Leitet man diese Gase über beheizte Transferleitungen in eine Durchfluss-Gasmesszelle, so ist auch die Identifizierung der freigesetzten Gase möglich. Die sogenannte TG-FTIR-Kopplung ist eine in der Praxis bewährte Kombination einer thermoanalytischen und einer spektroskopischen Analysenmethode.

Die jüngste Erweiterung der etablierten STA 449 *FI Jupiter*[®] ist ein Ofen, der mit Heizraten von bis zu 1000 K/min betrieben werden kann. Damit stehen nunmehr 9 Ofensysteme für die verschiedensten Anwendungen und für einen Temperaturbereich von -150°C bis zu 2400°C zur Verfügung. Im vorliegenden Beitrag wird der Einfluss der Heizrate und der damit verbundenen Freisetzungsrate der Reaktionsgase auf die thermogravimetrischen und spektroskopischen Messergebnisse diskutiert.

Variiert man bei thermoanalytischen Experimenten die Heizrate, so werden die detektierten Effekte mit steigenden Raten zu höheren Temperaturen verschoben. Dieser Sachverhalt ist hinreichend bekannt und kann für kinetische Auswertungen herangezogen werden. Mit steigender Freisetzungstemperatur nimmt auch die Freisetzungsrate erheblich zu. Die Massenverluststufen selbst sind hingegen heizratenunabhängig. Diese Beobachtungen werden für die Pyrolyse von Polypropylen und den thermischen Abbau von Calciumcarbonat zu Calciumoxid und Kohlendioxid beschrieben.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass der Transport der freigesetzten Probengase in die IR-Gasmesszelle durch die schnellen Heizraten kaum verzögert wird. So ist die thermische Freisetzung von weniger als 1 % Wasser aus einer Mischung von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in einer inerten Matrix aus SiO_2 mit einer Heizrate von 20 K/min nicht, mit einer Heizrate von 200 K/min jedoch gut nachweisbar.

New calorimetric and phase diagram investigations of Cu-Sn

S. Fürtauer, H. Flandorfer, H. Ipser

Universität Wien,
Institut für Anorganische Chemie / Materialchemie,
Währinger Str. 42, 1090 Wien, Austria

The binary system Cu-Sn is the key system for lead-free soldering, because tin is the main component of most of such solder materials and Cu is the most frequently used contact material. Because of its high importance for other applications, e.g. bronze alloys, it has been investigated first more than 100 years ago. Extensive experimental research has been applied to the Cu-Sn system since that time. Several experimental and calculated phase diagrams have been hitherto published. Also thermochemical data like enthalpy of formation of solid and liquid alloys have been performed repeatedly. However, most of the experimental work dates back to the 50ties or earlier and thus new experiments with improved modern techniques were highly indicated.

One main issue in our work was to investigate the high temperature phases beta (W-type) and gamma (BiF₃-type) and to check the relationship between them. Several samples with higher Cu-contents were examined using PXRD, SEM-EDX, EPMA, DTA and high temperature PXRD. In the latter experiments the presence of the two-phase-field between the beta- and the gamma-phase could not be confirmed.

We measured the enthalpy of formation of solid phases in Cu-Sn by solution calorimetry in liquid tin. The results agree well with most of the literature data. The enthalpy of mixing of liquid alloys was determined by drop calorimetry at 500, 700, 900, 1000, 1100 and 1200 °C. The results show clear temperature dependence, most pronounced at lower temperatures. The enthalpy values have been described by a Redlich-Kister fit and alternatively applying an association model. A liquid associate with the composition Cu₃Sn was assumed.

Charakterisierung von Kaolin zur Evaluierung eines MAK-Wertes

Elena Haibel¹, Sonja Eichholz² und D. Walter¹

¹Gefährstofflaboratorien Chemie und Physik am Institut für Arbeits- und Sozialmedizin der Justus-Liebig-Universität, Aulweg 129, 35392 Gießen

² NETZSCH Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstr. 42, 95100 Selb

Fragestellung

Kaolin ist ein wichtiger mineralischer Rohstoff beispielsweise für die Porzellan-Herstellung. Als Kaolin wird ein Gemenge aus dem Mineral Kaolinit mit unterschiedlichen Anteilen Quarz (je nach Lagerstätte bis 50%!) und Titandioxid bezeichnet.

Im Rahmen der Festlegung eines MAK-Wertes von Kaolinit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) sind die tierexperimentellen Studien des „19 Stäube-Versuchs“ zu bewerten. In den entsprechenden Publikationen von Pott und Roller sowie Mohr et al. fanden sich zum Teil widersprüchliche Angaben zur Partikelgröße (ultrafeiner Staub?) sowie zum Quarz- und Titandioxid-Gehalt des eingesetzten Kaolin-Staubes, was eine entsprechende Bewertung nicht zuließ [1].

Zu klären war, ob es sich bei dem Kaolin-Staub um ultrafeine Partikel, deren Agglomerate und Aggregate handelt. Ferner sollte der Quarz – und Titandioxidgehalt des Kaolin-Staubes bestimmt werden.

Material und Methoden

Der archivierte Kaolin-Staub aus dem „19 Stäube-Versuch“ von *Pott und Roller* wurde durch Röntgenpulverbeugung (XRD), Elektronenmikroskopie (REM, TEM, EDX) und Thermische Analyse (DTA/TG, TG-IR) charakterisiert.

Ergebnisse

XRD- und REM/EDX-Untersuchungen zeigten, dass der in dem „19 Stäube-Versuch“ eingesetzte Kaolin-Staub neben ~2% Titandioxid ausschließlich aus Kaolinit $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ besteht. Als Ergebnis einer Kombination aus Thermoanalyse und Röntgenpulverbeugung werden Reflexe der Titandioxid-Modifikation Anatas nachgewiesen, jedoch keine Reflexe der zu erwartenden thermodynamisch stabilsten TiO_2 -Modifikation Rutil. Dies bedeutet, die im Elektronenmikroskop detektierten ~2% TiO_2 liegen nicht als Begleitmaterial des Kaolinitis vor, sondern Ti^{4+} -Ionen ersetzen Si^{4+} -Kationengitterplätze im Kristallgitter des Kaolinitis. Beimengungen an Quarz konnten ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

TEM-Präparate zeigen bei Vergrößerungen bis 40000-fach ~0,5 bis mehrere Mikrometer große Aggregate und Agglomerate aus Aggregaten. Die den Aggregaten zugrundeliegenden Primärpartikel sind überwiegend größer als 100 nm (kein ultrafeiner Anteil).

Schlussfolgerung

Der von Pott und Roller im „19 Stäube-Versuch“ verwendete Kaolin-Staub besteht aus quarzfreiem nicht ultrafeinem kristallinen Kaolinit. Die Ergebnisse des „19 Stäube-Versuchs“ können daher zur Evaluierung des MAK-Wertes für Kaolinit herangezogen werden.

[1] Pott, F.; Roller, M.: Untersuchungen zur Kanzerogenität granulärer Stäube an Ratten – Ergebnisse und Interpretationen. Kurzbericht über das Projekt F1843 der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Dortmund (2003).

THIS NEW SENSOR PROVIDES BETTER DSC RESULTS

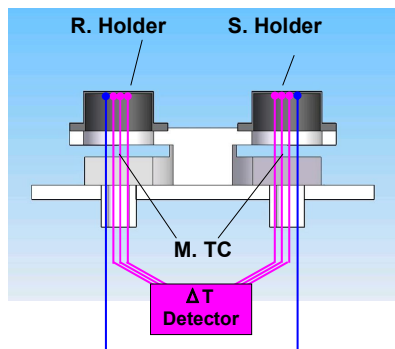
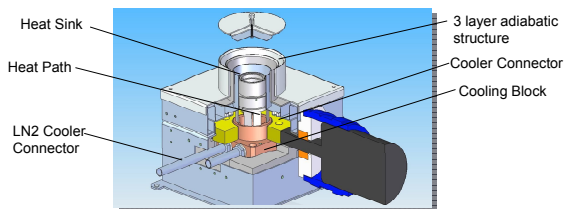
Juergen Koch, Thass GmbH, Pfingstweide 21, 61169 Friedberg, Germany

Wei Zang, SIINT, Seiko Instruments Nano Technologies, Japan

Kanji Nagasawa, SIINT, Seiko Instruments Nano Technologies, Japan

Oral Presentation and Poster, both

The new developed DSC furnace design will be introduced; the difference to existing DSC furnace and sensor systems will be explained in detail. Data showing the performance in the given temperature range will be presented as well as a selection of application data showing the performance of the DSC furnace.



Cone Calorimeter-Daten als Eingabeparameter
für die numerische Simulation von Brandvorgängen

S. Krüger, M. Plagge, M. Werrel, J. Deubel, Ch. Piechotta, I. Fettig

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, BAM
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Die Ermittlung von Wärmefreisetzungsraten ist für die Sicherheit in Technik und Chemie von entscheidender Bedeutung besonders in Hinblick auf die Beurteilung von möglichen Brandvorgängen. Kalorimetrische Untersuchungen unter Abbrandbedingungen können in der Prüfeinrichtung nach ISO 5660-1 -dem Cone Calorimeter- realisiert werden. Dazu werden die Proben in horizontaler Ausrichtung durch einen oberhalb angeordneten Wärmestrahler mit konstanter Bestrahlungsstärke thermisch beansprucht und die dabei entstehenden resultierenden Wärmefreisetzungsraten über den Sauerstoffverbrauch, der während des Brandversuchs kontinuierlich ermittelt wird, berechnet.

Neben den Wärmefreisetzungsraten werden auch Massenverluste sowie die Konzentrationen entstehender Rauchgase, wie CO₂ und CO kontinuierlich ermittelt. Es können zusätzliche 16 weitere Gase, wie Stickoxide, Schwefeldioxid, Formaldehyd, etc. über eine Kopplung mit einem FTIR(Fourier Transformations Infrarot)-Spektrometer sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmt werden. Durch den zusätzlichen Einsatz einer Atmosphärenbox rund um Probe und Wärmestrahler können im Cone Calorimeter verschiedene Sauerstoffkonzentrationen eingestellt werden. Die eingestellten Sauerstoffkonzentrationen entsprechen den Brandszenarien der anaeroben Pyrolyse (0%), dem unterventilierten Brand (15%), dem Post-flashover (10%) und dem gut ventilierten Brand (21%). Die verschiedenen Brandversuche wurden im Cone Calorimeter in Abhängigkeit verschiedener Brandbedingungen, wie Bestrahlungsstärke, Bestrahlungszeit etc. durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen aus den verschiedenen Brandversuchen vorgestellt und diskutiert.

Des Weiteren wurden Materialkennwerte für die Berechnung der Feststoffpyrolyse mit einem an der Universität Berkeley neu entwickelten Programm *gpyro* (Generalized Pyrolysis Model) berechnet. Mit Hilfe von generischen Algorithmen werden dabei aus den experimentellen Cone Calorimeter Daten -insbesondere aus den Wärmefreisetzungsraten- die für die Simulation benötigten Materialkennwerte errechnet. In Kombination mit dem CFD-(Computational Fluid Dynamics)-Programm FDS können dann zukünftig Brandverläufe modelliert und mit den realen Brandexperimenten validiert werden. Das Procedere -aus experimentellen Cone Calorimeter Daten Material- und Stoffkennwerte und Eigenschaften zu berechnen- sowie erste Berechnungen werden vorgestellt und diskutiert.

STA-FTIR Untersuchungen als Eingabeparameter für die numerische Simulation von Brandverläufen

S. Krüger, A. Berger, M. Plagge, J. Deubel

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, BAM
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Für die Beurteilung von möglichen Brandverläufen, die im Nachhinein oft nur schwer zu rekonstruieren sind, können numerische Simulationen eingesetzt werden, mit denen eine Vielzahl an verschiedenen möglichen Brandszenarien nachgerechnet und Parameter im Gegensatz zu Großbrandversuchen relativ einfach variiert werden können. Mit Hilfe dieser Berechnungen kann beispielsweise beurteilt werden, welche Brandverläufe wahrscheinlich sind und welche nicht aufgetreten sein können.

Um Simulationen durchführen zu können, muss eine Vielzahl von Materialkennwerten ermittelt werden. Diese müssen zum Teil experimentell bestimmt bzw. durch weitere numerische Programme berechnet werden. Eine dieser Anwendungen ist das an der Universität Berkeley neu entwickelte Programm *gpyro* (Generalized Pyrolysis Model) für die Berechnung der Feststoffpyrolyse. Darin werden generische Algorithmen genutzt, um aus experimentellen Daten (DSC, TG, etc.) für die Simulation benötigte Materialkennwerte zu errechnen. Dabei besonders interessant ist die Möglichkeit auch Eigenschaften sonst kaum oder nur schlecht messbarer Stoffe wie z. B. Produkte einzelner Reaktionsschritte (Char) zu ermitteln. Bei den berechneten Eigenschaften handelt es sich sowohl um übliche Stoffgrößen wie Enthalpie, Aktivierungsenergie, Wärmekapazität u. a. als auch um stöchiometrische Koeffizienten und Ordnungszahlen für verschiedene kinetische Modelle. In Kombination mit dem CFD-(Computational Fluid Dynamics)-Programm FDS können dann Brandverläufe modelliert und mit den Brandexperimenten verglichen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Simultanen Thermischen Analyse (STA PC 409) gekoppelt mit der FTIR-(Fourier Transformierte Infrarot)Spektroskopie, die für die Simulation der Feststoffpyrolyse benötigten experimentellen Daten (TG, DSC, FTIR) in Hinblick auf die Berechnung von Wohnungsbränden ermittelt. Untersucht wurden wohnungstypische Materialien, wie Holz, Span und Polyethylen. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 5 K/min im Temperaturbereich von 30-600°C unter verschiedenen Atmosphären (Stickstoff, Luft, 6% Luft) aufgeheizt. Die verschiedenen Atmosphären entsprechen den unterschiedlichen Brandszenarien, anaerobe Pyrolyse, Verschwelung und oxidative Pyrolyse. Es werden sowohl die ermittelten experimentellen Daten, wie Massenverluste, Wärmeströme sowie charakteristische IR-Spektren als auch die numerische Ermittlung von verschiedenen Materialkennwerten vorgestellt, diskutiert und ausgewertet.

Calorimetry and Lithium Batteries

Thomas Lemke*, Daniel Montgomery** and Martyn Ottaway**

* C3 Prozess- und Analysentechnik GmbH, Peter-Henlein-Straße 20, 85540 Haar b. München, Germany and **Thermal Hazard Technology, 1 North House, Bond Avenue, Bletchley MK1 1SW, England

Portable power has taken a major step forward with development of lithium batteries. Lithium batteries may be primary or secondary, have various chemistries and today come in all shapes and sizes, with ever increasing capacity and utility. The application areas have spread from specific military use to camcorders, cell phone and laptop computers and more recently to aerospace, storage and electric vehicle use.

Lithium batteries have hazard associated with their chemistry and the high density of energy storage. The effect of heat on lithium batteries, their thermal instability, is the first area of concern. Potential to thermal runaway when overcharged, short circuited or physically abused is another area of concern. Even the temperature increase of the battery in normal use can cause a thermal event. Battery disintegration results in fire and minor explosion. There are many scenarios where measurement of heat is required.

The calorimetry technology required deviates from that typically used as battery size and mass has increased dramatically over the past decade. Whereas most thermal analysers have developed to focus on mg samples, here the need is for rugged equipment that can accommodate gram and kilogram samples.

From the earliest studies, 20 years ago, the Accelerating Rate Calorimeter (ARC™) has been the calorimeter of choice. The ARC is a adiabatic calorimeter and therefore simulates a worst-case scenario and it is versatile and rugged and able to hold large samples. Aside from thermal measurement there is gas collecting and pressure measurement. However as the battery technology has developed, so ARC technology and “battery options” development have been needed to keep pace. Thermal Hazard Technology has pioneered such development over this time and today battery studies are possible from coin cells to large format high power EV cells and modules; with tests for stability, thermal effects and use and abuse, performance, lifecycle and efficiency in large or very large calorimeters.

This presentation will present data from the full range of tests that are possible with calorimetry in the area of Lithium batteries; from considering new materials and improved battery chemistry to battery stability and affect of heat on batteries. Further results will show the heat release from the batteries as they are subjected to cycling (‘use’ scenarios) and shorting, overvoltage, nail penetration (‘abuse’ scenarios).

A Low-volume, Flow-based Approach to Biocalorimetry

Gillian Lewis¹, Reuben Pardoe¹, Johannes Lerchner², Wayne Bowen¹

² TTP LabTech Limited, Melbourn Science Park, Melbourn, Herts, UK

¹ TU Bergakademie Freiberg, Inst. Physical Chemistry, D-09596 Freiberg/Sa, Germany

High-sensitivity microcalorimetry has developed from a specialist tool used mainly by dedicated experts to a major, commercially available method for studying the thermodynamics of biomolecular processes at the molecular and cellular level. So called biocalorimetry can be used to characterise a wide range of biological processes, however, for numerous applications classical calorimeters are not suitable because of their high material and time consumption. These problems can be addressed by applying miniaturised calorimeters containing microfabricated thermopile chips. Such devices have many significant advantages when applied to biochemical and clinical diagnostic applications including low cost, small sample consumption and fast response times.

Here, we present a flow-through, chip-based microcalorimeter which is ideally suited for the study of enzyme-based catalysis and microbial metabolism. Key features are the application of microfluidics and miniaturised flow cells typically of 6 – 24 μL capacity. These allow thermodynamic measurements on sample volumes of $< 20 \mu\text{L}$, an order of magnitude less than most classical calorimeters. Such low sample requirements coupled with high sensitivity expands the field of use of biocalorimetry significantly. This development supports the drive towards high-throughput technology for use in both academia and the pharmaceutical industry.

Differential scanning calorimetric examination of the human hyaline cartilage of the femoral head after femoral neck fracture

¹Naumov I., ¹Wiegand N., ¹Vámhidy L., ¹Patczai B., ^{1,2}Knausz Cs., ²Lőrinczy D.

¹Dept. of Traumatology, ²Dept. of Biophysics, University of Pécs, Faculty of Medicine. H-7624 Pécs, Szigeti str. 12, Hungary

The femoral neck fracture continues to be unsolved fractures and the guidelines for management are still evolving. The primary and most important complications arising from femoral neck fractures are nonunion and avascular necrosis. The various methods currently available for predicting the vascularity of the head at the time of fracture are not sufficiently quantitative to be used on a routine clinical basis.

Our hypothesis was that in post-traumatic avascular necrosis of the femoral head there is a clear pathological abnormality in the tissue elements building up the hyaline cartilage, which is responsible for the different stages of the disease. Besides examining healthy cartilage with differential scanning calorimetry we planned to carry out investigations of cartilage destruction caused by avascular necrosis after femoral neck fractures. A calorimetric examination of this type has not yet been carried out on international level.

Our aim was to prove with the examinations that there is a definitive difference in the structure of the healthy and pathological cartilage, and to present differences in the sample of different stage of the disease. With our measurement we wanted to confirm significances between the changes of calorimetric results and the elapsed time from the primary femoral neck fractures to the surgical treatment.

The pathologic human samples serving as a basis for research were derived from tissue fragments taken during operations and considered to be waste material. Such were the femoral head pieces removed during hip hemi-prosthesis implantations in the cases of fresh Garden III and IV type femoral neck fractures and post-traumatic avascular necrosis of the femoral head. The healthy cartilage samples were of cadaver origin.

The pieces of different samples have been prepared and measured within 6 hours of removal. The thermal denaturation of different parts of human samples was monitored by a SETARAM Micro DSC-II calorimeter. All the experiments were performed between 0 and 100 °C. The heating rate was 0.3 K/min. Conventional Hastelloy batch vessels were used during the denaturation experiments. The sample and reference vessels were equilibrated with a precision of ± 0.1 mg and there was no need to do any correction from the point of view of heat capacity between the sample and reference vessels. The data treatment after ASCII conversion was done by Origin 6.0.

With our investigations we could demonstrate that DSC is a useful and well applicable method for the investigation of the cartilage tissue of the femoral head after the fracture of the femoral neck. DSC scans clearly demonstrated significant differences between the different types and conditions of samples (control: $T_m = 62.7$ °C and $\Delta H_{cal} = 2.6$ J/g, fresh fracture: $T_m = 69$ °C and $\Delta H_{cal} = 2.87$ J/g, avascular necrosis: $T_m = 71.2$ °C and $\Delta H_{cal} = 4.3$ J/g.). We proved statistical significances between the changes of enthalpy and the elapsed time from the primary femoral neck fracture. These investigations could help to make a correct diagnosis of the femoral heads avascular necrosis during a minimal invasive biopsy of the femoral head.

DSC EXAMINATION OF KIDNEY TISSUE FOLLOWING WARM ISCHEMIA AND REPERFUSION INJURY

¹A. Ferencz, ²K. Nedvig, ³E. Laszlo, ⁴D. Lőrinczy

¹University of Pecs, Medical School, Department of Surgical Research and Techniques, Kodaly Z str. 20. Pecs, Hungary H-7624.

²Surgical Clinic, Zala County Hospital, Zrinyi M. str. 1. Zalaegerszeg, Hungary H-8900.

³University of Pecs, Medical School, Department of Anatomy, Szigeti str. 12. Pecs, Hungary H-7624.

⁴University of Pecs, Medical School, Institute of Biophysics, Szigeti str. 12. Pecs, Hungary H-7624.
denes.lorinczy@aok.pte.hu

The precise effect of warm ischemia and reperfusion (I/R) on renal allograft function remains unclear and leads to variable warm ischemic time (WIT) limits advocated by transplant programs. The most commonly employed method used for estimating tissue injury is conventional histology determined by grading system. We aimed to compare the conventional histological and differential scanning calorimetry (DSC) methods by measuring structural changes in renal tissue using different WIT in animal kidney model.

Warm I/R groups were established, where ischemia was induced by occlusion of renal artery. Animals were divided into groups (n=5 in each group) and subjected to 1, 3, and 6 hours WIT and 3 hours reperfusion in each kidneys. Renal biopsies were collected after laparotomy (control), at the end of the ischemia and the reperfusion periods. On haematoxylin-eosin and PAS-hematoxylin-stained sections tissue damage were graded. Thermal consequences of structural changes of renal tissue were detected by DSC.

Qualitative and quantitative histological results showed tissue destruction in WIT groups compared to controls. These processes correlated with the WIT and the degree of injury was more serious after reperfusion periods. Six hours WIT resulted significant changes in the degree of tubular and Bowman's capsule dilation, on the lymphocyte and macrophage infiltration, on the thyroidization and the disappearance of the PAS-positive glycocalyx ($p < 0.05$).

The thermodynamic parameters of denaturated kidneys were: **control sample** melting temperatures (T_{ms}) 60.7 and 73 °C, calorimetric enthalpy change (ΔH) 3.23 J/g (normalised for wet mass); **1 hour ischemia** T_{ms} =62 and 77 °C, ΔH =3.56 J/g; after 3 hours reperfusion T_{ms} =61 and 78 °C, ΔH =3.13 J/g; **3 hours ischemia** T_{ms} =55 and 76.6 °C, ΔH =2.62 J/g; after 3 hours reperfusion T_{ms} =61 and 74.7 °C, ΔH =2.5 J/g; **6 hours ischemia** T_{ms} =66.3 and 81 °C, ΔH =4.65 J/g; after 3 hours reperfusion T_{ms} =65.8 and 81.7 °C, ΔH =6.2 J/g.

This is the first report demonstrating renal structural changes with both conventional histological and DSC methods following kidney warm I/R. The thermal parameters indicate the thermodynamic consequences of structural destruction, which provides basis for further investigation in different kidney stress models. (Supported by OTKA Grants (C272, PD77474) and PTE AOK Research Grant 114-603/2009)

DSC ANALYSIS OF HUMAN PLASMA IN MELANOMA PATIENTS WITH OR WITHOUT REGIONAL Lymph NODE METASTASES

¹T. Fekecs, ²A. Ferencz, ³D. Lőrinczy

¹University of Pécs, Medical School, Department of Dermatology, Venereology and Oncodermatology, Kodaly Z str. 20. Pécs, Hungary H-7624.

²University of Pécs, Medical School, Department of Surgical Research and Techniques, Kodaly Z str. 20. Pécs, Hungary H-7624.

³University of Pécs, Medical School, Institute of Biophysics, Szigei str. 12. Pécs, Hungary H-7624
denes.lorinczy@aok.pte.hu

Melanoma is common type of skin cancer, and its incidence is increasing in the general population. Recently, there is a need for new methods to detect and diagnose these tumors in their early stages. The application of a Differential Scanning Calorimetry (DSC) should be as a new diagnostic method for cancer detection and monitoring using human plasma. We aimed to detect liquid plasma components with DSC in melanoma patients with or without regional lymph node metastases.

The study included 15 white adult patients (12 men and 3 women; median age 58.6 years) who had histopathologically diagnosed, operable malignant cutaneous melanoma without any distant metastases. Following operation the histopathological parameters of the tumors were evaluated for cell type and tumor thickness (Breslow depth changed from 0.5-8.3 mm, median thickness 3.03 mm), invasion (the Clark level was II, III, and IV), pigmentation, and regional lymphocytic infiltration. The sentinel lymph node was positive in 7 cases and adjuvant therapy was started (interferon and radiotherapy). Preoperatively peripheral blood samples were collected from these patient and from healthy controls. Human blood plasma components were analysed by DSC technique.

DSC measurements showed two different thermal domains during the denaturation. The first T_m was not influenced by the Breslow depth and the Clark level (it was around 56 °C, similarly to the control samples). The second T_m and the calorimetric enthalpy change exhibited a melanoma depth dependence in 0.95-8 mm range. The same effect was demonstrated in Clark levels of II-IV (the thermal parameters of control samples were T_m s: 56 and 63 °C, ΔH -1.5 J/g).

In this preliminary study we observed that thermic changes (second T_m , calorimetric enthalpy) in blood plasma showed closed correlation with tumor thickness and the extent of regional invasion on patients with melanoma malignum. Further studies are needed to elucidate these relationships, but our application of the DSC method has provided a potential tool for the early diagnosis and monitoring of skin cancer patients.

(Supported by OTKA Grants (C272, PD77474) and PTE AOK Research Grant 114-603/2009)

EXAMINATION OF THE CALCIUM-ENRICHING ADDITIVE-FOOD BY THE ISOPERIBOLIC METHOD

Schäffer, B.¹, Keller, B.¹, Lőrinczy, D.²

¹Pécsi Milker Food Science Co.Ltd.

H-7622 Pécs, Nyírfa u. 2/a.

²Institute of Biophysics, Faculty of Medicine, University Pécs

H-7624 Pécs, Szigeti út 12.

The main reason of osteoporosis, the most often occurring civilization disease, is the nutrition characterized by lack of calcium and excess of phosphorus. One of the possibilities of prevention is completing foodstuffs having surplus phosphorus with Ca at least up to Ca:P ratio of 1:1. Today, to complete foods with Ca organic Ca-salts (e.g. Ca-malate, -lactate, -citrate) are first of all used, the absorption of which is clinically approved. These Ca-enriching agents are food-additives and having E-numbers.

Lately, a Ca-enricher has been developed by us, the raw material of which is the Ca-rich whey of fermented fresh cheese indigenous to Carpathian-basin, which is further enriched in Ca (mainly with Ca-malate) during the technology. This product being under EU-patentization contains the most important adjuvants (milk protein, lactose, oligosaccharide, micro elements) of absorption and utilization of Ca in bones (bioavailability), and due to its technology seems to be an additive-food. Its bioavailability has been approved by clinical examinations. Another advantage of this additive-food is that it can be made instant as a consequence of its colloid-chemical structure.

In our investigation the solution of this additive-food of Ca:P ratio 20:1 having been increased in Ca-content first of all with Ca-malate (QC) has been studied compared to its instant version (QCi) and Ca-malate (CaM).

In our experiments 20 mg was measured from each powder sample of CaM, QC and QCi to the bottom of Mixing batch vessels and 180 mg distilled water to the upper part. The samples were put together with reference distilled water in SETARAM Micro DSC-II ultra sensitive scanning calorimeter, in fifth minute after attaining heat balance two parts of the cells were mixed and isothermic curves were plotted at 20 °C. By integration of curves the enthalpies, i.e. heat amounts liberating during solution were measured.

Based on our experiments the following conclusion can be made.

- There is no significant difference in heat amounts liberating during solution of three powder samples. The average value of enthalpies is -28 J/g.
- At CaM one (in the range of 700-800 s after mixing), at QC two peaks (the first maximum is in the range of 700-800 s after mixing, the second is in the range of 2000-4000 s) are shown during solution.. The whole solution at both samples is above 6000 s.
- At the instant sample (QCi) one maximum can be detected at 100 s, and solution is over at about 700 s.

The study was done in the framework of the project BAROSS-DD07-DD-KKV-07-2008-0005 supplied by the Hungarian State.

Kalorimetrie und Abgasanalysen ermöglichen die Echtzeiterfassung der Aceton-Butanol Fermentation von *Clostridium Acetobutylicum*

Sven Paufler¹, Heike Sträuber², Hauke Harms¹, Thomas Maskow¹

¹ Helmholtz Zentrum für Umweltforschung - UFZ, Department Umweltmikrobiologie,
Permoserstr. 15, 04318 Leipzig

² Helmholtz Zentrum für Umweltforschung - UFZ, Department Bioenergie,
Permoserstr. 15, 04347 Leipzig

Email: thomas.maskow@ufz.de

Clostridium acetobutylicum wird bereits seit Jahrzehnten erfolgreich zur industriellen Produktion von Bio-Butanol eingesetzt. Obwohl dieser Organismus bereits Gegenstand vielzähliger wissenschaftlicher Untersuchungen war, sind einige metabolische Vorgänge des Fermentationsprozesses bis heute unzureichend verstanden. Kalorimetrische Untersuchungen können hier einen wertvollen Beitrag leisten und wichtige zusätzliche Informationen liefern.

Die hier vorgestellten Versuche wurden durchgeführt um eine Verbindung zwischen Wärmeproduktion und Gasbildung während der Aceton-Butanol Fermentation zu untersuchen. Basierend auf diesen Untersuchungen soll evaluiert werden, ob Temperaturmessungen geeignet sind, um einzelne charakteristische Prozessstufen in Echtzeit zu detektieren und so eine effektive Prozesssteuerung zu ermöglichen. *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 wurde in einem bench-scale Reaktionskalorimeter, *Mettler Toledo BioRC1*, bei 37°C in einem synthetischen Minimal-Nährmedium unter strikt anaeroben Bedingungen kultiviert. Die Wärmeproduktion der Kulturen wurde analysiert und mit Wachstumsparametern und Produktbildungsrate während acetogener und solventogener Wachstumsphase in Verbindung gesetzt. Die Messdatenerfassung für pH-Wert, Redox-Potential und Abgasmenge erfolgte online. Zusätzlich entnommene Proben der Kulturflüssigkeit und des Abgases dienten zur offline-Bestimmung von Substratverbräuchen und Produktbildungen. Die Versuchsdaten zeigen einen deutlichen Zusammenhang zwischen Abgasvolumen und mikrobieller Wärmeproduktion. Insbesondere im Bereich der solventogenen Phase der Fermentation ist dieser Zusammenhang besonders stark ausgeprägt. Indizien für weitere Zusammenhänge zwischen Wärmeproduktion und Wachstumsparametern werden momentan detaillierter untersucht und in dem Beitrag diskutiert.

Das ‘Poor Man Calorimeter’ in der Neuroendokrinologie:
Regulation der Thermogenese durch Nesfatin-1 und Leptin bei Ratten

K. Paulus, C. Schulz, I. Lamprecht, H. Lehnert

Medizinische Klinik I
Universität zu Lübeck
Ratzeburger Allee 160, 23538 Lübeck

Leptin, ein Hormon aus dem weißen Fettgewebe, spielt eine zentrale Rolle in der Homöostase des Körpergewichtes. Vermittelt über Neurone in Hypothalamus und Hirnstamm übt es eine anorexigene sowie die Thermogenese steigernde Wirkung aus. Für das im Jahr 2006 beschriebene Peptid Nesfatin-1, das ebenfalls im Fettgewebe, aber auch im zentralen Nervensystem exprimiert wird, wurde ebenfalls eine anorexigene (appetithemmende) Wirkung nachgewiesen. Über eine Beteiligung an der Regulation der Thermogenese liegen bisher noch keine Daten vor.

Um diese Fragestellung zu bearbeiten, untersuchten wir in einer tierexperimentellen Studie, ob Nesfatin-1 ebenso wie Leptin die Thermogenese beeinflusst. Um eine zentralnervöse Gabe von Substanzen zu ermöglichen, wurde männlichen Wistar-Ratten (280g) jeweils eine Mikroinjektionseinheit in den lateralen Ventrikel implantiert. Nachdem die Tiere sich von der Operation erholt hatten, wurde den Versuchstieren zunächst für 24 h die Nahrung entzogen und am folgenden Tag um 8 Uhr Leptin (5pmol/Tier), Nesfatin (25pmol/Tier) oder physiologische Kochsalzlösung (Kontrolle) im wachen Zustand in den lateralen Ventrikel injiziert. Danach wurden die Tiere für acht Stunden in ein ‘Poor Man Calorimeter’ (PMC) eingebracht, um die Wärmeproduktion zu messen.

Die statistische Analyse (Varianzanalyse mit Messwiederholungen) ergab, dass sich die Wärmeproduktion (in $W/kg^{0,75}$) zwischen den Gruppen über den Versuchszeitraum signifikant unterschied ($p=0,008$). Die anschließende post-hoc Analyse zeigte, dass die Applikation von Leptin zu einer signifikant erhöhten Wärmeproduktion von der dritten bis fünften Stunde im Vergleich zu den Kontrolltieren geführt hat. Die Gabe von Nesfatin-1 führte ebenfalls zu einer Steigerung der Wärmeproduktion; dies war während der dritten und vierten Stunde nach Applikation signifikant.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung zeigen erstmalig, dass Nesfatin-1 nicht nur durch seine anorexigene Wirkung, sondern auch durch eine Erhöhung der Thermogenese in die Homöostase des Körpergewichtes eingreift. Die Wirkung von Nesfatin-1 ist hierbei vergleichbar mit der von Leptin.

Simple ampoule calorimetric measurements for quantification of bacterial growth rates: Influence of inhibitors on growth of clostridia

D. Przybylski, R.H. Müller, H. Harms, T. Maskow

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ,
Department Umweltmikrobiologie,
Permoserstr. 15, 04318 Leipzig

E-mail: Thomas.maskow@ufz.de

Calorimetric toxicity measurements have been done for decades to examine for example the inhibitory effects of antibiotics and metal ions on growth of different bacteria in fluid cultures as well as in biofilms. As biotechnology is taking large interest in the microbiological production of valuable products more and more “special activities” of microorganisms are taken advantage of. For example taking into account the rising interest and demand in green biofuels such as ethanol but also butanol more and more anaerobic processes come into focus.

Especially solvent-forming clostridia have attracted interest. Due to their particular metabolism and physiology leading to end products such as acetic and butyric acid, butanol and ethanol, but also acetone clostridia are regarded as convenient producers. Still the accumulation of either end product within the fermentation course as for all chemical production processes is a critical factor since the end products are likely to inhibit cell growth and therefore also product formation.

Therefore, we aim to take a deeper look into the influence of organic acids on growth behavior and the inhibition physiology to determine the influence of main products of acetogenesis on growth of different clostridial strains to reach a better understanding of end product inhibition. Besides acetic acid, one of the predominant products, typical C4-acids like butyric acid but also solvents using the example of butanol are applied. Thereby, calorimetry is especially suited since simple ampoule calorimetric measurements provide precise information about activity and inhibition under acetogenic or solventogenic conditions. Also ampoule measurements offer simplified sample handling in terms of effectiveness, distinctiveness as well as time consumption compared to e.g. plate counting methods.

Methodenentwicklung: Gravimetrische Wasserstoff-Physisorptionsmessungen im Hochdruckbereich mit Hilfe einer Magnetschwebewaage an $\text{Cu}_3(\text{benzol-1,3,5-tricarboxylat})_2$ und UHM-3

U. Sazama, S. Maracke, S.E.Wenzel, M. Fröba

Universität Hamburg
 Institut für Anorganische u. Angewandte Chemie,
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg

Um diskontinuierliche Energiequellen wie Wind-, Wasser- oder Solarkraft ertragreich nutzen zu können, ist es unabdingbar, ein geeignetes Speichersystem zu entwickeln, sodass eine Ungleichheit zwischen Stromversorgung und -bedarf überbrückt werden kann. Neben Lithium-Ionen-Batterien wird Wasserstoff als sekundärer Energieträger in Kombination mit Brennstoffzellen bereits erprobt. Voraussetzung für dessen Einsatz als Treibstoff im mobilen Sektor ist die Entwicklung eines geeigneten Tanksystems.

Im Rahmen unserer Forschungsarbeiten entwickeln wir nanoporöse Materialien, deren Wasserstoff-Speicherkapazität auf Physisorption basiert. Für die Ermittlung von gravimetrischen Adsorptionsisothermen im Tieftemperaturbereich bei hohen Drücken fehlt es bislang an vergleichender Fachliteratur beziehungsweise an gerätespezifischen Mess- und Auswertanlagen. Notwendigerweise haben wir deshalb unser Augenmerk sehr detailliert

auf die Durchführung von gravimetrischen Physisorptionsmessungen unter Verwendung einer Magnetschwebewaage bei tiefen Temperaturen gelegt. Bedingt durch den Aufbau des Messgeräts (Abb. 1) kommt es zu extremen Temperaturunterschieden zwischen Schwebekopplung (298 K) und Probe (77 K). Da die Dichten der eingesetzten Gase und damit auch der Auftrieb innerhalb der Messzelle bei hohen Drücken sehr stark mit der Temperatur variieren, stellt sich der enorme Temperaturgradient als größtes Hindernis für die korrekte Ermittlung der Gasspeichermenge heraus.

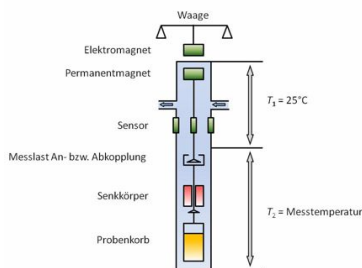


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Magnetschwebewaage

Um verlässliche Isothermen für Wasserstoff als Analytgas zu erhalten, wurde eine Messroutine entwickelt, die dem Aufbau des Messgeräts und dem hier auftretenden Temperaturgradienten Rechnung trägt.

Wir berichten im ersten Schritt über die Methodenentwicklung am ausgewählten, nanoporösen Referenzmaterial $\text{Cu}_3(\text{benzol-1,3,5-tricarboxylat})_2$ ^[1]. Weiterführend wird die Anwendung der so entstandenen Messroutine bei der Ermittlung der Wasserstoff-Aufnahmekapazität der metallorganischen Gerüstverbindung UHM-3^[2] bei 77 K und Drücken bis 130 bar vorgestellt.

[1] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, 283, 1148–1150.

[2] S. E. Wenzel, M. Fischer, F. Hoffmann, M. Fröba, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6559–6565.

Zum Gasphasentransport von ZnO

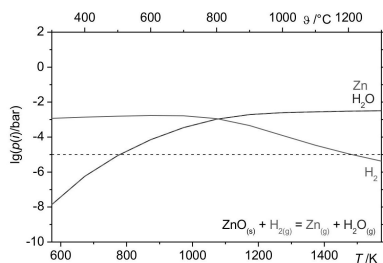
P. Schmidt¹, B. Grunert¹, T. Lorenz²,¹HS Lausitz, FB Bio-, Chemie-, Verfahrenstechnik,
Anorganische Festkörper und Materialien
Großenhainer Str. 57, 01968 Senftenberg²TU Dresden, Institut für Anorganische Chemie,
Bergstrasse 66, 01062 Dresden

Das Anwendungspotential von ZnO als optischer Halbleiter fordert physikalische Messungen an hochreinen ZnO-Einkristallen heraus. Zu deren Darstellung sind gegenwärtig verschiedene Methoden etabliert: Schmelzkristallisation^[1], Hydrothermalsynthesen^[2] und Gasphasentransporte unter Zusatz der Halogene oder von Halogenwasserstoffverbindungen^[3]. Jede der genannten Methoden birgt derzeit Nachteile hinsichtlich der Dimensionen und der Reinheit der gewonnenen Kristalle in sich.

Unter Anwendung detaillierter thermodynamischer Modellierungen wurden weitere Möglichkeiten zum Gasphasentransport von ZnO bei niedrigen Temperaturen untersucht: So ergibt sich grundsätzlich die Möglichkeit zum Transport unter Zusatz flüchtiger *und* reduzierender Elemente, deren Oxide selbst ausreichend flüchtig sind, wie H, P, As, Sb sowie S, Se und Te. Auch der Transport unter Zusatz von Kohlenstoff gelingt^[4], allerdings wird dabei CO(g) als Transportmittel wirksam.



Die Ergebnisse der Modellierung wurden durch Experimente zum Transportverhalten überprüft; die Transportraten mithilfe einer Transportwaage ermittelt.

Abb. 1) Gasphasenzusammensetzung: ZnO + H₂

Referenzen:

- [1] D. Klimm, S. Ganschow, D. Schulz, R. Fornari, *J. Cryst. Growth* **2008**, 310, 3009.
- [2] C. Zhang, W.-N. Zhou, Y. Hang, Z. Lu, H.-D. Hou, Y.-B. Zuo, S.-J. Qin, F.-H. Lu, S.-L. Gu, *J. Crystal Growth* **2008**, 310, 1819.
- [3] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, De Gruyter Berlin, **2011**.
- [4] X. Wei, Y. Zhao, Zh. Dong, J. Li, *J. Crystal Growth* **2008**, 310, 639.

Neue Anwendungsmöglichkeiten für die Hochtemperatur-Gasphasenwaage

M. Schöneich¹, T. Lorenz¹, P. Schmidt²¹TU Dresden, Institut für Anorganische Chemie,
Bergstrasse 66, 01062 Dresden²HS Lausitz, Anorganische Festkörper und Materialien
Großenhainer Str. 57, 01968 Senftenberg

Festkörperreaktionen verlaufen oft unter Beteiligung von Festkörper-Gas Gleichgewichte ab. Da nicht selten nur einzelne Komponenten in die Gasphase übergehen ändert sich im Laufe der Reaktion die Zusammensetzung des Bodenkörpers, was aus syntheses technischer Sicht ein unerwünschtes Verhalten darstellt. Andererseits kann die Messung des damit verbundenen Dampfdruckes mittels *in-situ* Methoden verschiedene Stufen während der Phasenbildung aufzeigen. In unseren Arbeiten versuchen wir diesen temperaturabhängigen Druckverlauf von Festkörper-Gas Gleichgewichten bei der Phasenbildung mittels Anwendung einer Hochtemperaturgasphasenwaage^[1,2] zu analysieren. Erste Messungen in geeigneten Systemen mit mindestens einer flüchtigen Komponente zeigen, dass der *in-situ* bestimmte Druckverlauf thermodynamische als auch kinetische Effekte signalisieren kann, z.B.:

- Phasenübergänge im Phosphorsystem unter erhöhten Drücke (bis ca. 10 bar)
- Temperatur- und druckabhängige Bildung von As_xP_{1-x} Mischkristallen mit einer dem schwarzen Phosphor analogen Struktur
- Temperatur- und druckabhängige Bildung diskreter Phasen im System Hg/I/P

Zusätzlich ermöglicht die Verfolgung des Dampfdruckverlaufes eine Analyse von Reaktionspfaden durch Bestimmung von (metastabilen) Zwischenschritten (AB^* oder $A + AB_x$) während der Bildung der gewünschten Zielphase (AB).

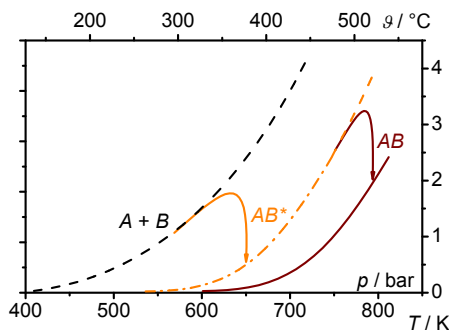


Abbildung 1: Theoretischer Druckverlauf einer Phasenbildung mit metastabilen Zwischenschritt.

References:

- [1] A. Hackert, V. Plies, *Z. Anorg. Allg. Chemie.*, **1998**, 624, 74-80
 [2] B. Commerscheidt, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, **2001**, 627, 465-471

Combustion calorimetric investigations of development of workers of neotropical bees

K. Diez², A. Torres^{1*}, W. Hoffmann², I. Lamprecht³

¹ Universidad de Pamplona, Departamento de Biología y Química, Grupo de Biocalorimetría. km 1 Vía Bucaramanga-Pamplona. Pamplona, Colombia

² Universidad de Pamplona, Grupo de Biocalorimetría. km 1 Vía Bucaramanga-Pamplona. Pamplona, Colombia.

³ Free University of Berlin, Institute for Biology, Königin-Luise-Straße 1-3, D-14195 Berlin, Germany

Abstract

The energy content of stingless bee and bumblebee workers during their development was evaluated by combustion calorimetry.

During the development, bees show distinct differences between larvae, pupae and adults (holometabolous insects). Larvae have to accumulate mass and store energy for the following stages. Pupae perform the metamorphosis of the larval mass to the final adult structure without any energy take-up, and adults are mainly interested about reproduction with mating, laying eggs or supporting and nursing the brood.

Experiments described in this study were carried out with bumble- and stingless bee workers of *Bombus (Fervidobombus) atratus*, *Bombus (Fervidobombus) pullatus*, *Trigona (Tetragonisca) angustula*, *Trigona (Frieseomelitta) nigra paupera*, *Melipona favosa* and *Melipona fuscipe* all native in South America.

A customer built modification of the Phillipson microbomb calorimeter was used for the energy content determination. Combustion experiments were run at room temperature and a pressure of 2.5 MPa. Ignition was obtained by an Ohmic discharge of a 5000 F capacitor through a nickelin fuse wire of 0.1 mm diameter.

Samples for combustion were carefully dried to weight constancy by lyophilisation. The dried samples (10 – 20 mg) were homogenized in an agate mortar, pressed to pills or burnt in gelatine capsules that were kept till use above silica gel in an exsiccator. The thermal signal of the calorimeter was registered with datalogger UNIDAN^{PLUS} (ESYS, Berlin, Germany) and graphically analysed for the heat of combustion.

*Corresponding author:

Dr. Alexandra Torres

¹ Universidad de Pamplona,
Departamento de Biología y Química
Grupo de Biocalorimetría.

Km 1 Vía Bucaramanga-Pamplona.

Pamplona, Colombia

Phone - Fax: 57 7 5682750

e-mail: datorres@gmx.net

Elektrochemische Intercalation von Mg^{2+} -Ionen in V_2O_5 Walter, D.¹ und Nakhal, S.²¹Gefahrstofflaboratorien Chemie und Physik am Institut für Arbeits- und Sozialmedizin der Justus-Liebig-Universität, Aulweg 129, 35392 Gießen²Institut für Chemie der Technischen Universität, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin

Untersuchungen zur elektrochemischen Intercalation am Divanadiumpentoxid zeigen, dass es mit Hilfe der Galvanostatik, einer präparativen elektrochemischen Methode, möglich ist Mg^{2+} -Ionen in die Kristallstruktur einzubauen.

Aus dem bei der elektrochemischen Reaktion erhaltenen Potenzial-Ladungstransfer-Diagramm ergibt sich für das Reaktionsprodukt eine näherungsweise stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Mg}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$. Bestätigt wird der Magnesium-Einbau durch das Auftreten der Magnesium *K*-Kante bei EELS-Untersuchungen [1].

Die Auswertung von Synchrotron-Pulverbeugungs-Untersuchungen mit anschließender Rietveld-Verfeinerung führen zu einer dem V_2O_5 verwandten orthorhombischen Struktur (*Pmn2*₁). Die Gitterparameter ergeben sich zu $a = 1151,94(1)$ pm, $b = 435,630(6)$ pm und $c = 356,235(4)$ pm. Das Zellvolumen beträgt $V = 178,766(4) 10^6$ pm. Im Vergleich zur Struktur des reinen Divanadiumpentoxides ist eine Aufweitung der kristallographischen *a*-Achse einhergehend mit einer Stauchung der *b*-Achse festzustellen. Die in der Literatur beschriebenen Positionen der eingelagerten Magnesium-Ionen konnten nicht bestätigt werden [2]. Stattdessen zeigten die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung, dass die Lage der Mg-Positionen gegenüber den Literaturdaten um $\frac{1}{2}$ in Richtung der *a*-Achse verschoben ist. Die durch elektrochemische Intercalation erhaltene Verbindung $\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_5$ unterscheidet sich in Struktur und thermischen Verhalten von herkömmlich präpariertem MgV_2O_5 [3].

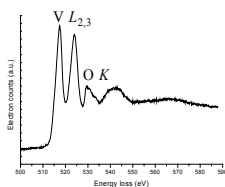


Abb. 1: EEL-Spektrum einer elektrochemisch dargestellten $\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Probe

Die EEL-Spektroskopie (Abbildung 1) gibt weiterhin Aufschluss über den Valenzzustand der Vanadium-Ionen in der Verbindung $\text{Mg}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$. So wurde neben der Oxidationszahl +5 auch die Oxidationszahl +4 anhand der Vanadium L_3/L_2 -Kanten nachgewiesen. Kalkulationen der Zustandsdichte geben Aufschluss über den elektronischen Zustand der elektrochemisch dargestellten Verbindung. Im Gegensatz zu reinem V_2O_5 wird bei der magnesiumhaltigen Verbindung keine Bandlücke beobachtet.

- [1] D. Walter, S. Nakhal, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2004**, 21, 112
 [2] V. Shklover, T. Haibach, F. Ried, R. Nesper, P. Novak, *J. Solid State Chem.* **1996**, 123, 317
 [3] B. C. Cornislen, X. Shan, P. L. Loysell, *J. Power Sources* **1990**, 29, 453

Extraction of enthalpies of formation of organic molecules from the total energies calculated by first principle methods

A. Yermalayeu, V. N. Emel'yanenko, S.P. Verevkin

Department of Physical Chemistry,
University of Rostock,
Dr-Lorenz-Weg. 1, 18059 Rostock, Germany

The calculation of enthalpies of formation, $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$, of organic compounds, with thermochemical accuracy, i.e., with the errors below 4-5 kJ/mol, by ab initio methods is a long standing goal of quantum chemistry. However, there are some ambiguities in respect to procedures of converting results from first-principles calculations (total energies E_0 at $T = 0$ K and enthalpies H_{298} at $T = 298.15$ K) into the desired value of $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$. It is well established that in standard Gaussian-n theories, theoretical standard enthalpies of formation, $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$, are calculated through atomization reactions,isodesmic and bond separation reactions.

However, it has turned out that gaseous enthalpies of formation calculated from the standard atomization procedure deviate very often systematically from the available experimental results. The deviation could be positive or negative, depending on the homologous series under study. It is also often discussed, that the enthalpies of formation obtained from the first-principle calculations are very sensitive for the choice of the bond separation or isodesmic reactions used for this purpose. The possible reasons are usually explained for different quality of the experimental data, involved in estimation, as well as a disbalance of electronic energies calculated for the reaction participants. We are looking for a solution of the aforementioned problem and we have suggested a combined procedure, where the results from first principles calculations are approximated using group additivity methods.

Ab initio calculations of the total energy of molecules can be converted to enthalpies of formation by various new parametrization schemes. Three schemes following the hierarchy of atom, bond, and group contributions have been tested. The lower level parametrizations could fit more compounds but had lower precision. To compare the schemes a standard set of 180 compounds was treated by all methods.

Enthalpies of vaporization of ionic liquids.
New methods Quartz Crystal Microbalance and Thermogravimetry

Dz.H. Zaitsau, V.N. Emel'yanenko, R. Ralys, S.P. Verevkin

Department of Physical Chemistry,
University of Rostock,
Dr-Lorenz-Weg 1, 18059 Rostock, Germany

Ch. Schick
Department of Physics,
University of Rostock,
Wissmarsche Str. 43-45, 18057 Rostock Germany

Experimental measurements of vapor pressures in the range < 1 Pa is a challenging task. Ionic liquids (ILs) as a neoteric solvents and environmentally friendly solvents have extremely low vapor pressures ($\sim 10^{-10}$ Pa at 298 K). This fact significantly decreases the number of possible experimental methods suitable for the determination their enthalpies of vaporization. Development of two new experimental methods Quartz Crystal Microbalance (QCM) and Thermogravimetry (TGA) have been performed in our laboratory.

The comprehensive investigation of the enthalpy of vaporization for the 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides was carried out using Langmuir equation for the vaporization from the open surface. The reliability of Langmuir method coupled with the quartz microbalance mass uptake determination was proved by the experiments with the data for $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, where reliable results are available from the traditional Knudsen method. TGA method was extensively tested with the low-volatile molecular compounds. It was found that the enthalpy of vaporization for $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ homologues series additively increases from $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ to $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ with the increment value of $3.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for CH_2 group at 380 K. This value is 0.5 to $1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ lower than that those found for the molecular compounds: n-alkyl benzenes, n-alkyl nitriles, and n-alkanols.

Autorenliste

André, Rémi (andre@setaram.com)
SETARAM Instrumentation
69300 Caluire, 7, rue de l'Oratoire
Frankreich

Berendts, Stefan (stefan.berendts@phys.chemie.uni-giessen.de)
Justus-Liebig-Universität Gießen
35392 Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58

Berger, Anka (anka.berger@bam.de)
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
12205 Berlin, Unter den Eichen 87

Bohn, Manfred (manfred.bohn@ict.fraunhofer.de)
Fraunhofer Institut für Chemische Technologie
76327 Pfinztal-Berghausen, Postfach 1240

Cammenga, Heiko (h.cammenga@tu-braunschweig.de)
Technische Universität Braunschweig
38106 Braunschweig, Hans-Sommer-Straße 10

Curti, Gabriel (curti@iqm.unicamp.br)
Universidade Estadual de Campinas
13083 Campinas, UNICAMP
Brasilien

Dragan, Mirela (Mirela.Dragan@vtc.tu-freiberg.de)
TU Bergakademie Freiberg, ZIK Virtuhcon
09599 Freiberg, Fuchsmühlenweg 9

Eggersdorfer, Birgit (Birgit.Eggersdorfer@perkinelmer.com)
PerkinElmer Instruments Germany
63110 Rodgau, Ferdinand-Porsche-Ring 17

Emelyanenko, Vladzimir (vladzimir.yemelyanenko@uni-rostock.de)
Universität Rostock
18059 Rostock, Dr.-Lorenz-Weg 1

Flandorfer, Hans (hans.flandorfer@univie.ac.at)
Universität Wien
1090 Wien, Währinger Straße 42
Österreich

Frank, Nicole (nicole.Frank@chemie.tu-freiberg.de)
TU Bergakademie Freiberg
09596 Freiberg, Leipziger Str. 29

Füglein, Ekkehard (ekkehard.fueglein@netzs.ch.com)
NETZSCH-Gerätebau GmbH
95100 Selb, Wittelsbacherstraße 42

Fürtauer, Siegfried (siegfried.fuertauer@univie.ac.at)
Universität Wien
1090 Wien, Währinger Straße 42
Österreich

Haibel, Elena (Elena.Haibel@chemie.uni-giessen.de)
Justus-Liebig-Universität
35392 Gießen, Aulweg 129

Hartmann, Tom (tom_hartmann1@web.de)
TU Bergakademie Freiberg
09596 Freiberg, Leipziger Str. 29

Hoffmann, Stefan (Stefan.Hoffmann@cpfs.mpg.de)
Max-Planck-Institut (CPFS)
01187 Dresden, Nöthnitzer Str. 40

Knorr, Annett (annett.knorr@bam.de)
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
12205 Berlin, Unter den Eichen 87

Koch, Jürgen (info@thass.net)
THASS
61169 Friedberg, Pfingstweide 21

Krause, G. (Dr.Krause.Software@t-online.de)
Dr. Krause GmbH
14482 Potsdam, Ahornstrasse 28-32, Haus 55

Krüger, Simone (simone.krueger@bam.de)
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
12205 Berlin, Unter den Eichen 87

Lamprecht, Ingolf (Ingolf.lamprecht@t-online.de)
14169 Berlin, Irmgardstraße 20A

Lemke, Thomas (t.lemke@c3-analysentechnik.de)
C3-Prozess- und Analysentechnik GmbH
16552 Schildow, Meyerbeerstrasse 21

Lerchner, Johannes (Johannes.Lerchner@chemie.tu-freiberg.de)
TU Bergakademie Freiberg
09596 Freiberg, Leipziger Str. 29

Lörinczy, Dénes (denes.lorinczy@aok.pte.hu)
University Pécs, Faculty of Medicine
H-7624 Pécs, Szigeti str. 12.
Ungarn

Mariana, Frida (frida.mariana@ufz.de)
UFZ Leipzig
04318 Leipzig, Permoserstraße 15

Marti, Erwin (erwin.marti@apch.ch)
APCh Marti Consulting
CH-4054 Basel, Im Langen Loh 181
Schweiz

Maskow, Thomas (Thomas.maskow@ufz.de)
UFZ Leipzig
04318 Leipzig, Permoserstraße 15

Masset, Patrick J. (Patrick.Masset@vtc.tu-freiberg.de)
TU Bergakademie Freiberg, ZIK Virtuhcon
09599 Freiberg, Fuchsmühlenweg 9

Ortmann, Christian (COrtmann@tainstruments.com)
Waters GmbH, TA Instruments
65760 Eschborn, Helfmann-Park 10

Paufler, Sven (sven.paufler@ufz.de)
UFZ Leipzig
04318 Leipzig, Permoserstraße 15

Paulus, Kerstin (kerstin.paulus@yahoo.de)
Universitätsklinikum Schleswig-Holstein
23538 Lübeck, Ratzeburger Allee 160

Przybylski, Denise (denise.schumer@ufz.de)
UFZ Leipzig
04318 Leipzig, Permoserstraße 15

Rauch, Jürgen (juergen.rauch@ptb.de)
Physikalisch-Technische Bundesanstalt
38116 Braunschweig, Bundesallee 100

Regestein, Lars (lars.regestein@avt.rwth-aachen.de)
RWTH Aachen
52074 Aachen, Worringer Weg 1

Roduit, Bertrand (b.rodut@akts.com)
AKTS AG
3960 Siders, TECHNOArk 1
Schweiz

Sazama, Uta (sazama@chemie.uni-hamburg.de)
Universität Hamburg, Fachbereich Chemie
20146 Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6

Schawe, Jürgen (juergen.schawe@mt.com)
Mettler-Toledo AG Analytical
CH-8603 Schwerzenbach, Sonnenbergstrasse 74
Schweiz

Schemberg, Jörg (joerg.schemberg@iba-heiligenstadt.de)
IBA - Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik e.V.
37308 Heilbad, Am Rosenhof

Schick, Christoph (christoph.schick@uni-rostock.de)
Universität Rostock
18051 Rostock, Wismarsche Str 43-45

Schmetterer, Clemens (Clemens.Schmetterer@vtc.tu-freiberg.de)
TU Bergakademie Freiberg, ZIK Virtuhcon
09599 Freiberg, Fuchsmühlenweg 9

Schmidt, Peer (peer.schmidt@hs-lausitz.de)
Hochschule Lausitz (FH)
01968 Senftenberg, Großenhainer Str. 57

Schöneich, Michael (michael.schoeneich@chemie.tu-dresden.de)
Technische Universität Dresden
01062 Dresden, Bergstrasse 66

Silvano de Camargo, Marcelo (camargo@iqm.unicamp.br)
Universidade Estadual de Campinas
13083 Campinas, UNICAMP
Brasilien

Singer, Dominique (dsinger@uke.de)
Universitätsklinikum Eppendorf
20246 Hamburg, Martinstraße 52

Strehlow, Peter (peter.strehlow@ptb.de)
Physikalisch-Technische Bundesanstalt
10587 Berlin, Abbestrasse 2-12

Torres, Alexandra (datorres@gmx.net)
Universidad de Pamplona
Pamplona, Colombia, km 1 vía Bucaramanga-Pamplona
Kolumbien

Verevkin, Sergey P. (sergey.verevkin@uni-rostock.de)
Universität Rostock
18059 Rostock, Dr.-Lorenz-Weg 1

Volpe, Pedro (volpe@iqm.unicamp.br)
Universidade Estadual de Campinas
13083 Campinas, UNICAMP
Brasilien

Walter, Dirk (dirk.walter@arbmed.med.uni-giessen.de)
Justus-Liebig-Universität
35392 Gießen, Aulweg 129

Wehrstedt, Klaus-Dieter (klaus-dieter.wehrstedt@bam.de)
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
12205 Berlin, Unter den Eichen 87

Weingart, Ralf (ralf.weingart@nycomed.com)
Nycomed GmbH
78224 Singen, Robert-Bosch-Str. 8

Wilhelm, Emmerich (emmerich.wilhelm@univie.ac.at)
Universität Wien
1090 Wien, Währinger Straße 42
Österreich

Winter, Martin (martin.winter@uni-muenster.de)
Universität Münster
48149 Münster, Corrensstr. 28/30

Wolf, Antje (antje.wolf@chemie.tu-freiberg.de)
TU Bergakademie Freiberg
09596 Freiberg, Leipziger Str. 29

Wrabetz, Sabine (sabine@FHI-Berlin.mpg.de)
Fritz-Haber-Institut
14195 Berlin, Faradayweg 4-6

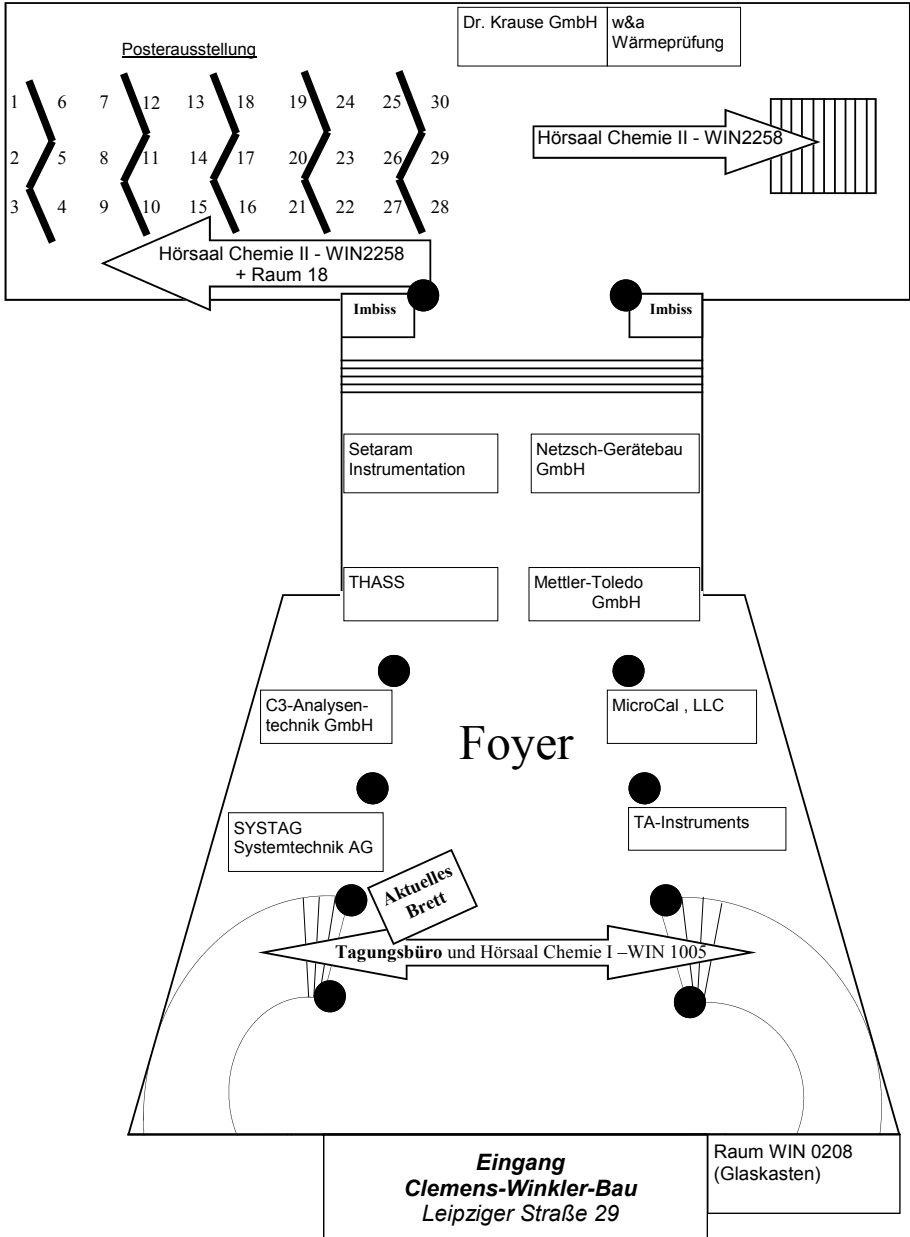
Wurm, Andreas (andreas.wurm@uni-rostock.de)
Universität Rostock
18051 Rostock, Wismarsche Str 43-45

Yermalayeu, Andrei (andrei.yermalayeu@gmail.com)
Universität Rostock
18059 Rostock, Dr.-Lorenz-Weg 1

Zaitsau, Dzmitry (zaitsaudz@gmail.com)
Universität Rostock
18059 Rostock, Dr.-Lorenz-Weg 1

Zhang, Ligang (Ligang.Zhang@vtc.tu-freiberg.de)
TU Bergakademie Freiberg, ZIK Virtuhcon
09599 Freiberg, Fuchsmühlenweg 9

**Standplan der Firmen- und Posterpräsentation
„19. Ulm-Freiberger Kalorimetrietage“ 16. bis 18. März 2011**



Die **19. Ulm-Freiberger Kalorimetrietage**
vom 16. bis 18. März 2009 in Freiberg/Sachsen werden unterstützt von:

C3

C3-Prozess- und Analysetechnik GmbH

Dr. Krause GmbH

dr.krause.software@isafem.de

GE Healthcare Europe GmbH

Microcal LLC

Mettler-Toledo

Mettler-Toledo AG Analytical

NETZSCH

NETZSCH-Gerätebau GmbH

SETARAM

SETARAM Instrumentation

SYSTAG

Systemtechnik Deutschland GmbH

THASS

Thermal Analysis & Surfaces Solutions GmbH

TA Instruments

Unternehmensbereich der Waters GmbH

W & A

Wärme- und anwendungstechnische Prüfungen
