

Der Deckel des Autoklaven wurde durch acht Schrauben hoher Zugfestigkeit gehalten. Zur Dichtung wurden O-Ringe aus Perbunan (90<sup>o</sup>Shore) und ein sehr genau eingeschliffener Stahlstützring verwendet.

Das Prinzip der elektrischen Durchführungen für die Elektroden und das Thermoelement geht aus Abb. 3 hervor. Eine Bohrung von 1.2 mm  $\varnothing$  erweitert sich konisch an der Druckseite des Autoklavendeckels. Bohrung und Konus wurden mit Epoxidharz gefüllt und die isolierten Zuleitungen vor Erhärten des Harzes durchgezogen. Ein Knoten in den Zuleitungsdrähten vergrößerte die Haftfläche im Konus. Zur Ableitung der Elektrodenzuführungen dienten abgeschirmte BNC-Hochfrequenzbuchsen.

### 3.1.3. Temperaturmessung

Der Hochdruckautoklav nahm wegen seiner großen Wärmekapazität die mittlere Raumtemperatur von etwa 23<sup>o</sup>C an, so daß eine besondere Thermostatierung nicht notwendig war. Bei dieser mittleren Temperatur wurden alle Messungen dieser Arbeit ausgeführt. Die Meßgenauigkeit hing entscheidend davon ab, daß die Druckabhängigkeiten jeweils bei genau gleicher Temperatur gemessen wurden. Andererseits waren die Reaktions- und Aktivierungsvolumina im Bereich von 20<sup>o</sup>C bis 25<sup>o</sup>C innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der gewählten mittleren Temperatur. Bei einigen Versuchen, insbesondere bei den thermodynamischen Messungen, wurden langfristige Schwankungen der Zimmertemperatur durch eine einfache Anordnung ausgeglichen. Diese bestand aus einem mit Thermostatenflüssigkeit durchströmten PVC-Schlauch, mit dem der Autoklav vollständig umwickelt war.

Die Temperatur wurde im Innern des Autoklaven mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen. Die zweite Lötstelle wurde außerhalb des Autoklaven bei  $0^{\circ}\text{C}$  konstant gehalten. Die Temperaturabhängigkeit der Thermospannung im Temperaturbereich zwischen  $15$  und  $30^{\circ}\text{C}$  betrug  $40.0 \mu\text{V}$  pro Grad Celsius. Da die Thermospannung durch Kompensation mit einem Spiegelgalvanometer als Nullpunktinstrument auf  $2 - 4 \mu\text{V}$  genau gemessen werden konnte, lag die Genauigkeit der Temperaturmessung bei  $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ . Es bestand die Möglichkeit, die Temperaturänderungen mit einem Kompensationsschreiber aufzuzeichnen. Die Druckänderungen im Autoklaven verursachten teilweise Temperatursprünge bis zu einigen Graden Celsius. Die Messungen wurden ausgeführt, sobald sich die Temperatur um  $\leq 0.1^{\circ}\text{C}$  von der Ausgangstemperatur unterschied.

Die Druckabhängigkeit der Thermospannung des Kupfer-Konstantan-Elements ist bis  $2.5 \text{ kbar}$  zu vernachlässigen. Nach Bundy<sup>37)</sup> beträgt der Druckkoeffizient der Thermospannung  $5 \cdot 10^{-4} \text{ kbar}^{-1}$ . Der Druckkoeffizient wird von Bundy als linear bis  $70 \text{ kbar}$  angegeben.

#### 3.1.4. Meßzelle

Die Konstruktion der Meßzelle, die den Elektrolyten und die Elektroden aufnahm, geht aus Abb. 3 hervor. Bis auf den Stahling an der Außenwand, der ein festes Einpressen des konischen Deckels ermöglichte, bestand die Zelle vollkommen aus Teflon. Zur Druckübertragung auf den Elektrolyten war der untere Teil der Meßzelle als Faltenbalg ausgebildet. Die Kraft, die zum vollständigen Komprimieren des flexiblen Balgs notwendig war, betrug etwa  $5 - 10 \text{ kp}$ . Bei einer Grundfläche der Zelle von  $12 \text{ cm}^2$  war demnach die Druck-