

# Vorstudie zu Calo 2000

## Kombinierte Wärmefluss- und Wärmebilanz-Kalorimetrie für Kristallisationsuntersuchungen

Von Peter E. Meier, SYSTAG System Technik AG, CH-8803 Rüslikon/Schweiz  
<http://www.SYSTAG.ch> peter\_meier@SYSTAG.ch

<b>1</b>	<b>Zielsetzung .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Ausgangslage.....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Messprinzip .....</b>	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>Einflüsse bei der Wärmebilanz-Kalorimetrie im Mantel.....</b>	<b>3</b>
4.1	Temperaturdifferenzmessung am Mantel .....	3
4.2	Kontrolle des Durchflusses im Mantel.....	3
4.3	Thermostat-Einsatz .....	4
4.4	Weiterentwicklung der MSR .....	4
4.5	Probleme der Umgebungstemperatur auf Messsignale.....	5
4.6	Grenzen der Messtechnik .....	6
<b>5</b>	<b>Auswertungen .....</b>	<b>6</b>
5.1	Was brauchen wir, damit wir überhaupt so genau kalibrieren können?.....	6
<b>6</b>	<b>Restriktionen zum Realisieren irgend eines Kalorimeters.....</b>	<b>7</b>
<b>7</b>	<b>Messbeispiele.....</b>	<b>7</b>
7.1	Testlauf mit Wasser und Eichheizung, auch in Rampe .....	7
7.2	Abkühlen einer Lösung aus Kaliumnitrat in Wasser, -5 K/h .....	7
7.3	Aufwärmen einer Lösung aus Kaliumnitrat in Wasser, +5 K/h .....	8
7.4	Abkühlen einer <i>ungerührten</i> Lösung von Kaliumnitrat in Wasser, Temperaturrampe -5 K/h.....	8
7.5	Aufwärmen der vorher ohne Rührer abgekühlten Lösung mit KNO <sub>3</sub> - "Kuchen" am Boden um Rührer herum (+5 K/h).....	8
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung betreffend Vor- und Nachteile .....</b>	<b>10</b>
8.1	Wärembilanz- gegenüber Wärmefluss-Kalorimetrie.....	10



## 1 Zielsetzung

**Das Verhalten einer Kristallisation soll kalorimetrisch möglichst on-line dargestellt werden können, um weitere Informationen zur Steuerung des Prozesses zu erhalten.**

Diese Forderung ist alles andere als einfach zu erfüllen und soll stufenweise entwickelt werden: zuerst off-line, erst später on-line.

Die nachfolgende Zusammenstellung zeigt den ersten Teil dieses dornenvollen Weges und die dabei erzielten Resultate.

## 2 Ausgangslage

SYSTAG beschäftigt sich schon lange mit Wärme-fluss-Kalorimetrie, vor allem der isothermen Wärme-flusskalorimetrie. Diese hat die angenehme Eigen-schaft, dass mit fast allen Reaktoren sehr gute Mess-ergebnisse erzielt werden, da viele variablen Faktoren sich nicht oder nur kaum ändern.

Anders hingegen beim Kristallisieren, da dies nur in einer *Temperaturrampe* erfolgen kann und die *Energien* erst noch *sehr gering* sind.

Es soll mit einem zylindrischen 1 Liter Mantelreaktor gestartet werden mit der Zielsetzung, ca. 0.1 Watt oder weniger mit Wärmefluss- und Wärmebilanz-messung zu detektieren. Es soll ein handelsüblicher Thermostat verwendet werden, damit in der Praxis später alle möglichen Fälle abgedeckt werden können.

## 3 Messprinzip

Wieso muss ein neues Verfahren gesucht werden, da doch schon etliche Kalorimeter auf dem Markt sind?

Bei Kristallisationen, und auch bei anderen Prozessen (Polymerisationen), können an der Wand, die ja den "Messwiderstand" für den Wärmefluss darstellt, Dickenänderungen durch Beschläge stattfinden, die die Messung unbrauchbar machen. Das perfide an dieser Situation ist, dass dies schleichend passieren kann, so dass der Anwender unter Umständen gar nichts davon bemerkt. Dann können schlimme Fehl-interpretationen stattfinden.

Es ist daher das Ziel, **beide Messmethoden parallel** zur Verfügung zu haben, um die Sicherheit der Beurteilung markant zu steigern.

Beide Prinzipien sind hinlänglich bekannt:

1. **Wärmefluss (oder HF für Heat Flow):** Temperatur-Differenzmessung zwischen Reaktor und Mantelaustritt bei bekannter benetzter Oberfläche und Wandstärke mit Leitfähigkeit.

2. **Wärmebilanz (oder HB für Heat Balance):** Temperatur-Differenzmessung zwischen Manteleintritt und Mantelaustritt bei bekanntem Volumenstrom, Dichte und spez. Wärme des Wärmeträgers.

Die Wärmebilanzierung im Mantel bietet den grossen Vorteil, dass sie weitgehend unabhängig von der Wanddicke und auch deren benetzten Oberfläche ist. Daher sind auch Zudosierungen viel einfacher mess- und berechenbar. Bei der Wärmeflusskalorimetrie ist die Messung jedoch direkt abhängig von der benetzten Oberfläche und der Wanddicke: also zwei Parameter, die von Versuch zu Versuch immer ändern können.

Wieso nun doch beide Methoden, wenn doch die Wärmebilanzierung im Mantel viel sicherer ist? Dies hat seinen Grund in der Qualität der Messsignale. Die Wärmeflussmessung liefert Signale, die ca. 5..10 mal grösser sind und daher mit einfacheren Mittel ausgewertet werden können. Ebenfalls ist der appa-rative Aufwand für ein Wärmeflusskalorimeter aus eben diesem Grunde sehr viel einfacher. Ebenso sind die Störeinflüsse markant geringer, da der äussere Mantel gewissermassen einen Schirm darstellt.

Daher kann mit der Kenntnis beider Signale immer das bessere gewählt - oder mindestens auf Grund des Wärmebilanzsignals der Fehler des Wärmefluss-signals zuverlässig abgeschätzt werden.

## 4 Einflüsse bei der Wärmebilanz-Kalorimetrie im Mantel

### 4.1 Temperaturdifferenzmessung am Mantel

Temperaturdifferenzmessung zwischen Ein- und Austritt, nichts einfacher als das! - wird sich jeder denken. Wir müssen nur den Durchfluss des Wärme-trägers im Mantel genügend reduzieren, dann wird die Temperaturdifferenz genügend gross, so dass sie hinreichend genau und stabil gemessen werden kann. Stimmt - nur kann die Regelung der Reaktor-temperatur im Inneren nicht mehr genügend schnell erfolgen, so dass das System extrem träge wird und sofort zu schwingen beginnt. Es sind daher der Durchflussgeschwindigkeit gewisse untere Grenzen gesetzt.

### 4.2 Kontrolle des Durchflusses im Mantel

Das Ziel ist es, genau zu wissen, wie gross die Wärmebilanz ist. Dazu sind verschiedene Wege offen:

- a) Messung des Volumendurchflusses, Kenntnisse der Dichte und des cp über den gemessenen Temperaturbereich
- b) Messung des Massendurchflusses, "nur noch" Kenntnisse des cp über den gemessenen Temperaturbereich
- c) Stabilhalten des Durchflusses und Eichen mittels Kalibrierheizung am Anfang und am Ende des Messbereiches und des Experimentes. Weitere Kenntnisse sind dann nur noch bedingt erforderlich.

Es leuchtet ein, dass c) das einfachste, billigste und zudem noch genaueste (Kalibrierung) darstellt. Daher wurde dieser Weg von Anfang an gewählt.

### 4.3 Thermostat-Einsatz

Da ein universeller Thermostat gefragt war, wurde der Huber UNISTAT TANGO vorerst gewählt. Mit dieser UNISTAT Modellreihe kann später praktisch der ganze Temperaturbereich abgedeckt werden.

Zuerst wurde ein Kaskadenregler eingesetzt. Der Führungsregler wurde vom TR und der Sollwerttrampe angesteuert, der TANGO wurde als externer Folgeregler eingesetzt. Dessen Sollwert war der Führungsreglerausgang.

Das Bild 78dn\_5chNT zeigt das erste Resultat eines solchen Reglers mit 0.7 l Füllung von H<sub>2</sub>O + KNO<sub>3</sub> Mischung. Die Regelung konnte wegen dem geringeren Durchfluss nur isotherm stabil gehalten werden (mit den beiden Eichimpulsen von rund 6.2 Watt). In der Rampe und bei tieferen Temperaturen schwingt der Regler aus den vorerwähnten Gründen, an eine stabile Messung ist nicht zu denken.

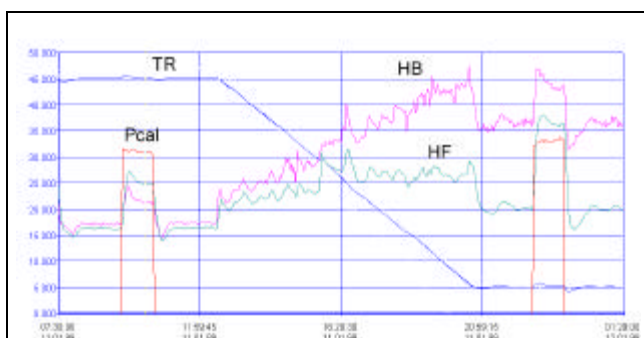


Bild 78dn\_5chNT

Das dabei entstehende Nutzsignal der Wärmebilanz HB betrug ca. 100 mK. Das Wärmeflussssignal HF betrug ca. 700 mK. Bei tiefen Temperaturen erhöhen sich beide Messsignale markant bei praktisch gleicher Kalibrierleistung.

Auf Grund dieser schlechten Ausgangslage wurde die Regelung komplett nach extern verlegt (freie

Strukturwahl) und der UNISTAT vom Hersteller auf eine externe Steuerung als reines Heiz-/Kühl-Stellglied umgebaut.

Der Erfolg war durchschlagend. Jetzt konnte die Regelstruktur und -charakteristik extern separat so realisiert werden, dass Schwingneigungen stark reduziert werden konnten. Natürlich kann keine so schnelle Impulsantwort mehr erwartet werden bei einer geringeren Durchströmung des Mantels. Diese etwas trägere Regelung ist der Preis, den man für ein kombiniertes HF/HB-Kalorimeter bezahlen muss.

### 4.4 Weiterentwicklung der MSR

Das Bild A12er5dn zeigt ein bereits markant besseres Ergebnis mit sehr starken Spitzen beim spontanen Kristallisieren der übersättigten Lösung. Wärmebilanz HB und Wärmefluss HF.

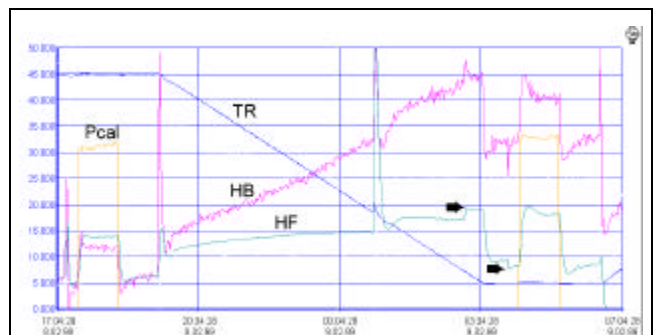


Bild A12er5dn

Hier wird auch ein gefürchtetes Phänomen der plötzlichen Wandverdickung eindrucklich vor Augen geführt (s. Pfeile): Im Bereich von ca. 8°C steigt das Wärmeflussssignal ganz plötzlich an und wird erst nach längerer Zeit bei konstanten 5°C wieder rückgängig gemacht (lösen). Beim - zwar noch stark verrauschten - Wärmefluss ist nur je eine Spitze zu sehen, die sich wieder ausreguliert.

Es zeigte sich, dass die Messauflösung und -stabilität mittels Präzisionsmodulen mit eingeschränktem Messbereich verbessert werden musste, um das grosse Grundrauschen zu verringern. Der Erfolg ist eindrucklich, siehe Bild Nr03dn.

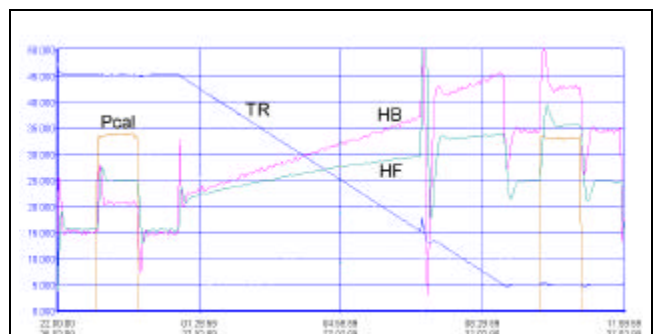


Bild Nr03dn

Mit weiteren Massnahmen musste nun die Eintrittstemperatur beim Mantleinlass stabilisiert werden, damit das Messsignal ruhiger wurde, was im nächsten Bild Nr06dn erfolgreich demonstriert wird.

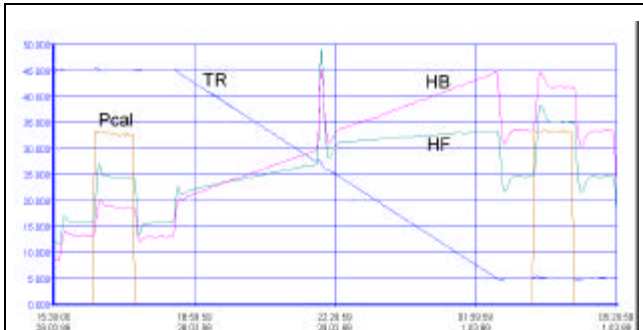


Bild Nr06dn

Auf diesem Bild sehen wir sehr schön, wie sich das Wärmebilanzsignal HB sehr stark verändert mit der Temperatur, das Wärmefluss HF zwar auch, aber dieses ist mehr gekrümmt. Generell lassen sich für das Legen von genauen Basislinien zum Auswerten bereits einige Schwierigkeiten erahnen.

### 4.5 Probleme der Umgebungstemperatur auf Messsignale

Im Laufe der Zeit zeigte sich sehr eindrücklich (siehe Bild Filt5du1), dass die geringste Änderung der Umgebungstemperatur grossen Einfluss auf das Messsignal hat. Der Versuch mit reinem Wasser zeigt zudem deutlich die extreme Krümmung der Messlinie für die Wärmeflusskalorimetrie (HF) und ebenso die stark ansteigende, resp. abfallende Messlinie der Wärmebilanzkalorimetrie (HB). Typische Versuchsbedingungen: 0.5 l Wasser und 5K/h.

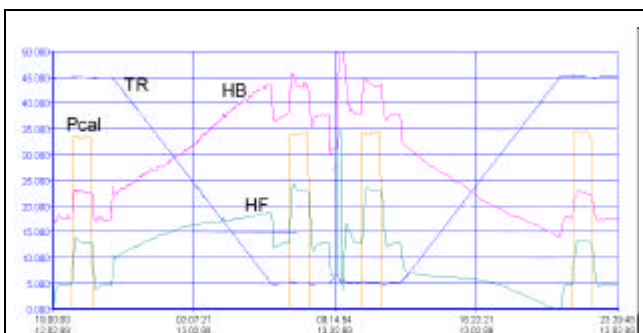


Bild Filt5du1

Aus diesem Grunde blieb nichts anderes übrig, als das System zu isolieren, um solche Einflüsse unter Kontrolle zu halten, so dass sie auch rechnerisch korrigiert werden können. Daher wurde das System in einen Isolierschrank eingebaut. Das Bild SR11c\_Teil4 zeigt ein stufenweises Kalibrieren bei einer Schrank-

Innentemperatur von rund 48°C. Das Resultat des HF Nullpunkt-Signales ist sehr gut, das des HB hat in den mittleren Temperaturen Abweichungen bis zu 1.8 Watt. Also ist eine markante Nichtlinearität noch vorhanden, die ausgemerzt werden musste.

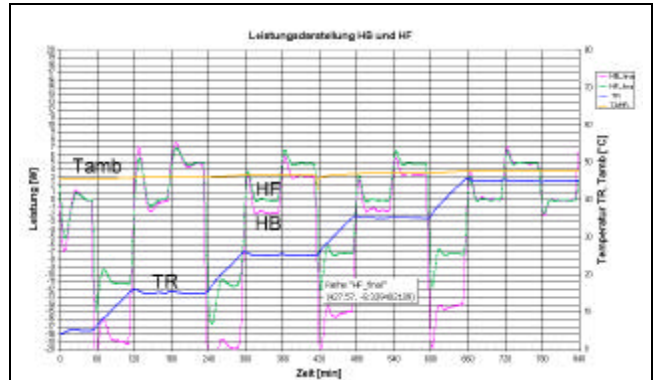


Bild SR11c\_Teil4

Mittels Wärmetauscher wurde die Schranktemperatur der Reaktortemperatur einigermassen nachgeführt. Siehe dazu Bild SR21c\_TeilWT1. Nun sind die Abweichungen vom HF und HB Signal nur noch marginal und können rechnerisch wegkompensiert werden.

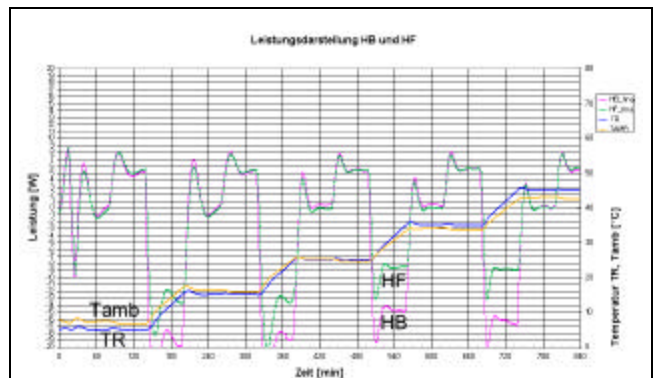


Bild SR21c\_TeilWT1

Leider zeigte sich beim genauen Auswerten wiederum ein neuer Effekt: das Verdunsten und das fortwährende Kondensieren bei Schrank-Innentemperaturen über der äusseren Raumtemperatur verfälschte die Energiebilanz der eigentlichen Reaktion stark. Grund: die Temperatur des Innenraums liegt immer etwas unter der des Reaktors. Dieser Energieverlust kann nicht vernachlässigt werden. Zudem lässt er sich äusserst schlecht rechnen und nimmt alle +10 K um rund das Doppelte zu.

Es blieb daher nichts anderes übrig, als die innere Schranktemperatur genügend über der Reaktortemperatur nachzuführen, damit ein laufendes Kondensieren am Deckel nicht mehr möglich ist. Siehe dazu Bild FH37cdc\_015

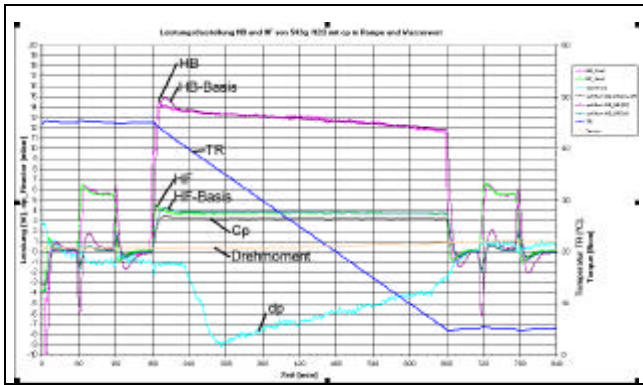


Bild FH37cdc\_015.tif

Es ist zu beachten, dass wir zudem das System mit einem Ballon abgedichtet haben, so dass der Druck einigermaßen stabil bleibt und vor allem dass kein Lösungsmittel (hier Wasser) verloren geht! Beim Start des Abkühlens fiel der Druck jedoch zusammen (Gründe noch nicht ganz klar, vermutlich über die Wellendichtung des Rührers, da keine Magnetkuppelung verwendet wurde), was sich auch in einer leicht verminderten Kühlleistung des HF- (ca. 0.1 Watt) und HB- (ca. 0.2...0.3 Watt) Signales bemerkbar macht gegenüber den berechneten Basislinien.

**4.6 Grenzen der Messtechnik**

Das vorherige Bild FH37cdc\_015 zeigt die momentan erreichte Grenze sehr schön auf: Über alles können wir noch rund 0.05 bis 0.1 Watt detektieren, was vor allem beim Abgleichen offensichtlich wird. Ebenso sind die restlichen Messfehler und auch Schwankungen (Rauschen) bereits in dieser Grössenordnung feststellbar.

Es ist möglich, die Grenzen noch etwas nach unten zu schieben, wir erwarten ca. 10..20 mW, was aber wiederum einen noch etwas höheren Aufwand nach sich zieht. In dieser Grössenordnung kommen natürlich nun alle übrigen Randeffekte auch voll zur Auswirkung, wie Tropfenbildungen, Drehmomentänderungen von 1..3 Ncm, kleinste Druckänderungen von wenigen mbar, etc. Dies wohlverstanden für einen recht grossen Reaktor mit bis zu 1 Liter Inhalt (Wasser in unseren Versuchen)!

**5 Auswertungen**

In den vorhin beschriebenen Messmethoden liegt der erste Teil des Know-how von SYSTAG, in der entsprechenden mathematischen Verarbeitung der zweite Teil, der nicht publiziert wird.

Was wir jedoch kennen müssen, um eine möglichst exakte Basislinie aus dem Experiment selber zu rechnen, sind die cp Werte des Lösungsmittels. In kleinen Grenzen ist es möglich, schwache Änderungen über den Temperaturbereich mit Hilfe des Wasserwertes zu kompensieren.

**5.1 Was brauchen wir, damit wir überhaupt so genau kalibrieren können?**

**Während dem Experiment benötigen wir**

- a) Eine reaktionsfreie, isotherme Tieftemperatur Kalibrierphase mit sehr stabiler Kalibrierheizleistung (ca. 5 Watt).
- b) Eine gleiche, isotherme Hochtemperatur Kalibrierphase.
- c) Kenntnis der exakten Einwaage des Lösungsmittels und aller Edukte mit deren cp Werten. Wenn die cp Werte stark temperaturabhängig über den untersuchten Temperaturbereich sind, müssen diese Änderungen bekannt sein. Wenn nicht, dann korrigieren wir sie mittels eines "Verziehens" des Wasserwertes, was aber erst als zweiter Schritt in Frage kommen soll.
- d) Mindestens eine stabile, reaktionsfreie Phase innerhalb der Temperaturrampe zum feinen Angleichen des laufend berechneten Wasserwertes.

**Nach dem Experiment brauchen wir**

- a) Pro Wert HF und HB je 6 Messpunkte zur rechnerischen Korrektur und Skalierung für die Darstellung in Watt Reaktionsleistung.
- b) Für die Basislinienberechnung alle Massen und cp Werte sowie die empirischen Wasserwert-Parameter, die noch einem Feinabgleich unterliegen für die reaktionsfreie Rampenphase.
- c) Für die Reaktions-Leistung und -Energie kann nun mittels Differenzrechnung und Integration über die Zeit in der interessierten, bereits in Watt kalibrierten Zone die restliche Auswertung gerechnet werden.

**→ Damit haben wir das Ziel der ursprünglichen Forderung erfolgreich erreicht!**



Die HB und HF Leistungskurven ab dem Einsatz der Kristallisation bis zu 5°C hinunter zeigen eine im Wärmefluss weniger stark abfallende Leistung als im Wärmebilanzsignal.

Die Integration im Bereich des Kristallisationsstartes bis zu 5°C ist durch die Q-HF-Kurve für den Wärmefluss und durch die Q-HB für die Wärmebilanz dargestellt. Die Messung zeigt, dass die Bilanz etwas mehr Energie anzeigt. Die Ursache ist noch nicht erklärt, auch kleine Messfehler könnten noch eine Rolle spielen.

### 7.3 Aufwärmen einer Lösung aus Kaliumnitrat in Wasser, +5 K/h

**Versuchsbedingungen:** 240 g KNO<sub>3</sub> und 545 g H<sub>2</sub>O. Reaktor mit Ballon gedichtet, der zwar wieder undicht wurde. Siehe Bild FH40cuck.

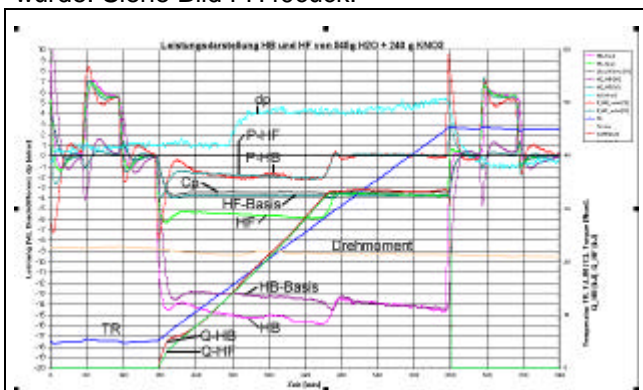


Bild FH40cuck

Die P-HB und P-HF Leistungskurve ab 5°C bis zum Erreichen der vollen Löslichkeit geben das Verhalten wieder.

Die Integration im Bereich des Rampenstartes bei 5°C bis zum Ende bei ca. 30°C ist durch die Q-HF Kurve für den Wärmefluss und durch die Q-HB für die Wärmebilanz dargestellt. Die Messung zeigt, dass die Bilanz etwas mehr Energie anzeigt (aber weniger als vorher).

### 7.4 Abkühlen einer ungerührten Lösung von Kaliumnitrat in Wasser, Temperaturrampe -5 K/h

**Versuchsbedingungen:** 240 g KNO<sub>3</sub> und 545 g H<sub>2</sub>O. Reaktor mit Ballon gedichtet, der wiederum nicht dicht war. Ankerrührer mit 0 rpm, d.h. **vollkommen ruhende Lösung**. Apparatur aus Glas. Resultate siehe Bild FH41dor.

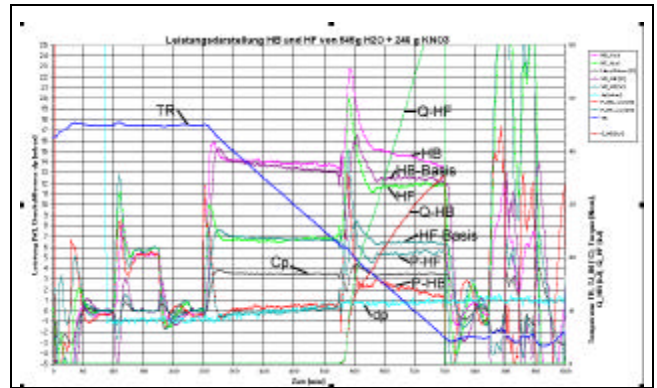


Bild FH41dor

Diese Kurven zeigen sehr schön, dass sich einiges verändert hat. Der Wasserwert beider Versuchsarten hat geändert: bei der Wärmebilanz um ca. -22%, beim Wärmefluss um ca. -15%. Ausser dieser Korrektur wurde gar nichts vom vorherigen Experiment FH39cdck unter 7.2 bei der Auswertung verändert, da ja die Kalibrierung bei 5°C nicht mehr zu gebrauchen war, der Regler konnte nicht mehr richtig arbeiten, da ein ganzer "KNO<sub>3</sub>-Kuchen" am Boden des Reaktors entstanden ist.

**Fazit:**

- ⇒ Überzeugend ist, dass die Wärmebilanzmessung, trotz anderem Verhalten des Wasserwertes, einigermaßen vernünftige Resultate liefert, was vom Wärmefluss nicht mehr behauptet werden kann!
- ⇒ Gerade für solch kritische Situationen müssen Eichfaktoren von vorherigen Versuchen übernommen werden können, eine automatische Kalibrierung ist daher nicht zweckmässig!
- ⇒
- ⇒

### 7.5 Aufwärmen der vorher ohne Rührer abgekühlten Lösung mit KNO<sub>3</sub>- "Kuchen" am Boden um Rührer herum (+5 K/h)

**Versuchsbedingungen:** 240 g KNO<sub>3</sub> und 545 g H<sub>2</sub>O. Reaktor schwach gedichtet, am Boden ein ganzer Klumpen Kaliumnitrat um Ankerrührer herum, dann Rührer sorgfältig in Betrieb genommen mit 40 rpm und Kalibrieren mit Aufheizen gestartet. Siehe Bild FH42cusr.

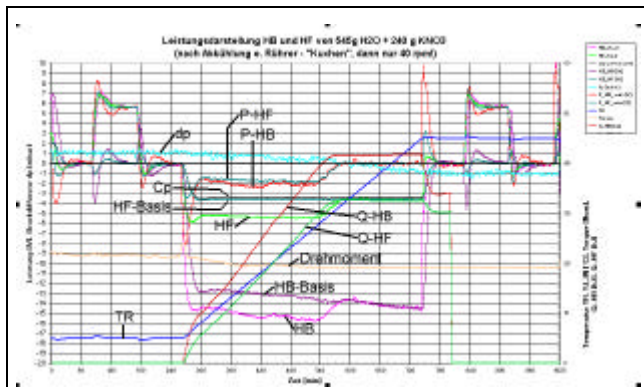


Bild FH42cusr

Die P-HB und P-HF Leistungskurven ab 5°C bis zum Erreichen der vollen Löslichkeit zeigen das Verhalten.

Die Integration im Bereich des Rampenstartes bei 5°C bis zum Ende bei ca. 30°C ist durch die Q-HF Kurve für den Wärmefluss und durch Q-HB für die Wärmebilanz dargestellt. Die Messung zeigt, dass die Bilanz einiges mehr an Energie anzeigt, wie wenn dieser Kristall-Klumpen eine spezielle Auswirkung hat (vor allem beim Start des Aufheizens). Hingegen gibt die Wärmefluss-Integration in etwa die gleichen Werte wie vorher. Wir haben das Phänomen noch nicht weiter untersucht und müssen im Moment die Antwort schuldig bleiben.

## 8 Zusammenfassung betreffend Vor- und Nachteile

### 8.1 Wärembilanz- gegenüber Wärmefluss-Kalorimetrie

+/-	Wärembilanz-Kalorimetrie	+/-	Wärmefluss-Kalorimetrie
+	Ermittelte Eichparameter können als erste Grobinformation für <b>on-line Informationen</b> ohne weiteres herangezogen werden, da die Abhängigkeit vom Füllgrad, der Wandstärke und der Nullpunkts-verschiebung extrem gering ist. Jedoch ist immer die totale Leistung dargestellt. Man kann jedoch bereits einen Richtwert des Wasserwertes und auch des Reaktorinhalts on-line verrechnen. Die daraus verbleibende Leistung der Reaktion sind aber nur noch als Richtwerte anzusehen. Erst nach exakter Kalibrierung und Korrektur sind die genauen Werte greifbar.	-	Der <b>Nullpunkt und die Empfindlichkeit schwanken</b> dermassen stark, dass eine vernünftige on-line Anzeige unmöglich ist.
-	Der Wasserwert ist sehr gross, da die gesamte Mantelaussenwand dazu kommt	+	Der Wasserwert ist recht klein, da nur ein Teil der Innenwand und die Einbauten, die benetzt werden, zählen.
-	Die Signalstärke ist gering; in der Grössenordnung von ca. 20 mK/Watt	+	Grosses Signal (ca. 200 mK/W), das abhängig ist von der Innen-Wandstärke und dem Material
+	Sehr wenig abhängig vom Füllgrad, der Benetzung (auch Thrombenbildung beim starken Rühren), der Rührergeschwindigkeit und der Wandstärke	-	Starke Abhängigkeit von $U \cdot A$ , der Thrombenbildung (Vergrösserung von A) und der Rührergeschwindigkeit bei höher viskosen Medien (Wandbelag)
+	Ideal für Kristallisationen und höher viskose Medien	-	Teilweise unbrauchbar bei Kristallisationen und hohen Viskositäten
+	Messungen auch im ungerührten Zustand möglich (z.B. sehr langsame Rampen)	-	Im ungerührten Zustand keine zuverlässigen Messungen mehr möglich
-	Sehr starke Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur	+	Sehr gute Abschirmung von der Umgebungstemperatur
-	Wegen reduziertem Wärmeträgerfluss leicht reduzierte Ansprechgeschwindigkeit	+	Dank hohen Umwälzgeschwindigkeiten des Wärmeträgers schnelle Impulsantwort
-	Nicht jeder Thermostat ist für die Regelung geeignet, da nur kleine Schwankungen am Manteleintritt zulässig sind.	+	Thermostat ist nicht mehr so kritisch, da am Mantelauslass gemessen wird, wo das Signal bereits gut gefiltert ist

CH-8803 Rüschlikon, den 25. April 1999/M