

## ÜBER DIE TRÄGHEITSMESSFEHLER DER THERMOMETRISCHEN METHODE VON REAKTIONSKINETISCHEN UNTERSUCHUNGEN

J. POLACZEK und Z. LISICKI\*

*Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska, Polen*

(Eingegangen am 26. Januar, in revidierter Form am 30. Juli 1970)

The authors made an analysis of inertia error in thermokinetic measurements and found that, in the case of diffusion controlled chemical reactions, this error is an exponential function of time, and depends on the time constants of heat exchange of the reaction mixture with the reactor wall and with the thermometer, as well as on the heat capacities of the reaction mixture and reactor. The closer the ratio of the above time constants to that of the heat capacities and the smaller the harmonic mean of the time constants, the smaller is the error of measurement. The theoretical studies were used by way of example to analyse the measuring system employed in one of our recent works concerning investigations on the cationic polymerization process in a two-phase system.

In den letzten Jahren kann man feststellen, daß das Interesse für die thermometrischen Methoden der kinetischen Untersuchungen der Reaktionen, die in der flüssigen Phase verlaufen und eine Veränderung der Enthalpie des Reaktionssystems hervorrufen, bedeutend zugenommen hat. Dieser Tatsache verdanken die thermometrischen Methoden ihre zahlreichen Vorteile, wie insbesondere die Einfachheit und Schnelligkeit der Experimente, die Möglichkeit der automatischen Registrierung der Meßresultate und schließlich ihren ausgedehnten Anwendungsbereich hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Die thermometrische Methode, erstmals von Tschelinzew zur Untersuchung der Bildungskinetik von Etheroxoniumdibromiden angewandt [1–5], wurde in den letzten Jahren zur Verfolgung der Hydrolyse- und Neutralisationsreaktionen [6–12] einiger biochemischer Prozesse [13, 14], der Oligomerisation und Polymerisation von ungesättigten Verbindungen [15–25] und anderer chemischer Reaktionen [26, 27] verwendet.

Die richtige Anwendung der thermometrischen Methode sowohl bezüglich der Wahl der Forschungs- und Meßapparatur sowie der Meßtechnik als auch der mathematischen Interpretation der erzielten Resultate bedarf jedoch einer vollkommenen Kenntnis der dynamischen Systemcharakteristik und einer gründlichen Analyse aller systematischen Meßfehler, insbesondere jener, die durch die Annahme von Verkürzungsvoraussetzungen bedingt sind. Wenn man sich auf eine intuitive Wahl der optimalen Apparatur- und Meßsysteme beschränkt,

\* Anschrift des Verfassers: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa, Polen

so folgt daraus entweder die gewöhnlich unbegründete Verwendung einer sehr komplizierten Forschungsapparatur oder die Möglichkeit großer systematischer Fehler, die mit der unberücksichtigten Wärmeflußträgheit im Reaktionssystem verbunden sind.

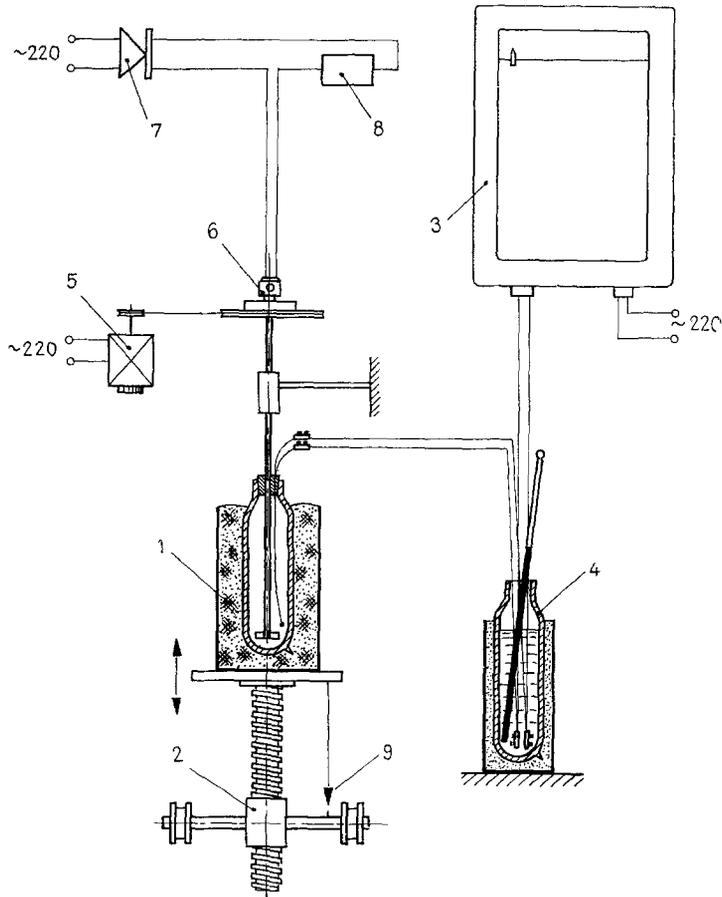


Abb. 1. Schema der verwendeten Apparatur zu thermokinetischen Untersuchungen: 1 – Reaktor mit Ausrüstung, 2 – Gelenkschraubenaufzug, 3 – Automatischer Kompensator mit Registrierung, 4 – Glycerinbad für kalte Lötstelle des Thermoelements, 5 – Rührwerkantriebmotor, 6 – Komutator zur Messung der Rührgeschwindigkeit, 7 – Selengleichrichter, 8 – Impulsrechner, 9 – Senklot

In dieser Mitteilung haben wir die Trägheitsmeßfehler analysiert, die bei Anwendung einer früher beschriebenen Apparatur [28, 29] zur Untersuchung der Kinetik der kationischen Polymerisation im Zweiphasensystem: Flüssigkeit–Flüssigkeit auftreten. Das Fließbild der verwendeten Apparatur (Abb. 1) ist in

Abb. 2 dargestellt. Das Ursignal, welches eine Veränderung der Molkonzentration von Doppelbindungen darstellt, ist hier etappenweise in eine Veränderung der Enthalpie des Reaktionssystems, in einen Temperaturwechsel des Systems und des Temperaturfühlers, sowie schließlich in eine automatisch registrierte Thermospannungsveränderung transformiert.

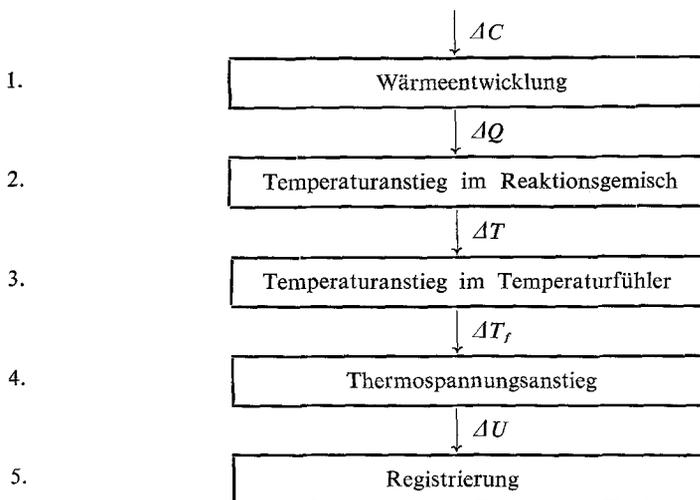


Abb. 2. Fließschema des Signalverlaufes in der thermometrischen Methode von kinetischen Untersuchungen

Das erste Glied des auf Abb. 2 dargestellten Fließbildes weist keine Trägheit auf, denn man kann annehmen, daß die Bildung der Reaktionswärme gleichzeitig mit dem Reaktionsverlauf erfolgt und mit folgender Gleichung angegeben werden kann:

$$d(\Delta Q) = -qVd(\Delta c), \quad (1)$$

die sich nach der  $\mathcal{L}$ -Transformation\* als Bildgleichung folgendermaßen schreiben läßt:

\* Die Laplace-Transformation (siehe ausführlicher in [30]) stellt ein bequemes Mittel dar, eine mathematische Analyse von vielen physikalischen Vorgängen zu ermöglichen, die durch komplizierte, manchmal auch inhomogene Differentialgleichungen beschrieben werden.

Jeder Zeitfunktion  $f(t)$  kann eine Bildfunktion  $F(s) \equiv \int_0^{\infty} e^{-st}f(t)dt$  zugeordnet werden [in verkürzter Form  $F(s) \equiv \{\mathcal{L} f(t)\}$ ] und auf Grund dessen können die meisten der auftretenden Zeitfunktionen (die die erforderlichen Kriterien hinsichtlich der Stetigkeit erfüllen) mit Hilfe von Korrespondenztabelle [30] in Bildfunktionen transformiert z. B.:

$$\mathcal{L}\{t\} = \frac{1}{s^2}, \quad \mathcal{L}\{\text{const}\} = \frac{\text{const}}{s}, \quad \mathcal{L}\left\{\frac{df(t)}{dt}\right\} = sF(s) - f(+0) \text{ usw.},$$

$$\Delta Q(s) = -qV \Delta c(s) \quad (2)$$

- $Q$  = Wärme (cal)  
 $q$  = spezifische Reaktionswärme (cal Mol<sup>-1</sup>)  
 $V$  = Volumen des Reaktionsgemisches (l)  
 $c$  = Konzentration (Mol l<sup>-1</sup>)  
 $s$  = Operator der  $\mathcal{L}$ -Transformation

Die Übertragungsfunktion dieses Gliedes  $G_1(s)$  hat einen konstanten Wert und beträgt

$$G_1(s) = \frac{\Delta Q(s)}{\Delta c(s)} = -qV \quad (3)$$

Das zweite Glied weist die Wärmeflußträgheit auf, die auf ungleichmäßiger Erwärmung der Reaktorwände\* und des Reaktionsgemisches zurückzuführen ist; die Temperatur dieses Gemisches ist in Wirklichkeit höher als die Durchschnittstemperatur des ganzen Systems, die aus der Wärmebilanz bei der Annahme einer gleichmäßigen Erwärmung des reagierenden Gemisches und der Reaktorwände berechnet wird. Wenn wir annehmen, daß der Hauptwiderstand der Wärmeleitung in der Grenzschicht (bei den Reaktorwänden) lokalisiert ist und die Temperatur der Wände überall (Abb. 3a) konstant ist, kann man die Wärmeleichungen des nicht stationären Zustandes in folgender Form schreiben:

$$-\frac{d(\Delta Q)}{dt} = C_1 \frac{d(\Delta T)}{dt} + C_2 \frac{d(\Delta T_w)}{dt} \quad (4)$$

$$C_2 \frac{d(\Delta T_w)}{dt} = \alpha_2 F_2 (\Delta T - \Delta T_w) \quad (5)$$

oder nach  $\mathcal{L}$ -Transformation

$$-s\Delta Q(s) = C_1 s \Delta T(s) + C_2 s \Delta T_w(s) \quad (6)$$

$$C_2 s \Delta T_w(s) = \alpha_2 F_2 \Delta T(s) - \alpha_2 F_2 \Delta T_w(s) \quad (7)$$

nach der Lösung der erhaltenen algebraischen Gleichungen (und deren Umformung in eine Summe durch Partialbruchzerlegung) rücktransformiert und schließlich die Ergebnisse in Form von Zeitfunktionen vorgestellt werden. An Stelle der direkten Lösung der Differentialgleichungen wählt man also durch die Verwendung der  $\mathcal{L}$ -Transformation einen Weg über Bildraum, wodurch die Lösung zur Lösung einer algebraischen Gleichung vereinfacht wird, die dann nur in den Originalraum rücktransformiert werden muß.

\* Zur Vereinfachung der Erwägungen setzen wir voraus, daß alle übrigen Apparaturelemente, die mit dem Reaktionsgemisch in Kontakt treten und gewöhnlich nicht mehr als ein Viertel der Apparaturwärmekapazität ausmachen, sich in demselben Maße erwärmen wie die Reaktorwände.

- $t$  = Zeit (sec)  
 $C_1$  = Wärmekapazität des Reaktionsgemisches ( $\text{cal } ^\circ\text{C}^{-1}$ )  
 $C_2$  = Wärmekapazität des Reaktors ( $\text{cal } ^\circ\text{C}^{-1}$ )  
 $T$  = Temperatur des Reaktionsgemisches ( $^\circ\text{C}$ )  
 $T_w$  = Temperatur der Reaktorwände ( $^\circ\text{C}$ )  
 $\alpha_2$  = Wärmeaustauschzahl für Reaktorwände ( $\text{cal } ^\circ\text{C}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ )  
 $F_2$  = Wärmeaustauschoberfläche der Reaktorwände ( $\text{cm}^2$ )

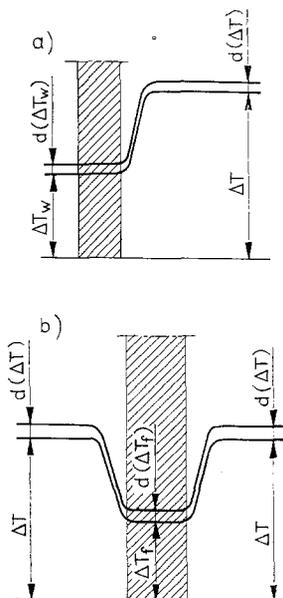


Abb. 3. Temperaturverteilung in den Reaktorwänden (a) und im Temperaturfühler (b)

Wenn wir aus der Gleichung (6) den Wert  $\Delta T_w(s)$  bestimmen und diesen in die Gleichung (7) einsetzen, erhalten wir

$$\Delta T(s) = \frac{-(C_2 s + \alpha_2 F_2)}{(C_1 + C_2) \alpha_2 F_2 + C_1 C_2 s} \Delta Q(s) \quad (8)$$

und die Übertragungsfunktion für das Glied 2  $G_2(s)$  kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$G_2(s) = \frac{\Delta T(s)}{\Delta Q(s)} = - \frac{C_2 s + \alpha_2 F_2}{(C_1 + C_2) \alpha_2 F_2 + C_1 C_2 s} \quad (9)$$

oder nach entsprechenden Umbildungen

$$G_2(s) = - \frac{1}{\frac{C_1 + C_2}{1 + Z_2 s} + \frac{Z_2}{C_1}} \quad (10)$$

wobei

$$Z_2 = \frac{C_1 C_2}{(C_1 + C_2) \alpha_2 F_2} \quad (11)$$

ist.

Das dritte Glied weist eine typische Trägheit erster Ordnung auf, wo der Hauptwiderstand in der Grenzschicht zwischen der Reaktionsmischung und dem Temperaturfühler lokalisiert ist und die Hauptwärmekapazität die Kapazität des Temperaturfühlers ist (Abb. 3b). Die Wärmeleitungsgleichung des nicht stationären Zustandes könnte hier (bei denselben Voraussetzungen wie beim zweiten Glied) in folgender Form geschrieben werden:

$$C_3 \frac{d(\Delta T_f)}{dt} = \alpha_3 F_3 (\Delta T - \Delta T_f) \quad (12)$$

oder nach  $\mathcal{L}$ -Transformation

$$C_3 s \Delta T_f(s) = \alpha_3 F_3 \Delta T(s) - \alpha_3 F_3 \Delta T_f(s) \quad (13)$$

$T_f$  = Temperatur des Temperaturfühlers ( $^{\circ}\text{C}$ )

$C_3$  = Wärmekapazität des Temperaturfühlers ( $\text{cal } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ )

$\alpha_3$  = Wärmeaustauschzahl für Temperaturfühler ( $\text{cal } ^{\circ}\text{C}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ )

$F_3$  = Wärmeaustauschoberfläche des Temperaturfühlers ( $\text{cm}^2$ )

Aus der Gleichung (13) ergibt sich nach einigen Umwandlungen

$$\Delta T_f(s) = \frac{\alpha_3 F_3}{\alpha_3 F_3 + s C_3} \Delta T(s) \quad (14)$$

und die Übertragungsfunktion des dritten Gliedes  $G_3(s)$  kann folgendermaßen aufgezeichnet werden:

$$G_3(s) = \frac{\Delta T_f(s)}{\Delta T(s)} = \frac{\alpha_3 F_3}{\alpha_3 F_3 + s C_3} \quad (15)$$

oder nach entsprechenden Umwandlungen

$$G_3(s) = \frac{1}{1 + Z_3 s}, \quad (16)$$

wobei

$$Z_3 = \frac{C_3}{\alpha_3 F_3} \quad (17)$$

ist.

Die Erhöhung der Thermospannung, durch die Temperaturzunahme der warmen Lötstellen verursacht, folgt trägheitslos und kann mit der Abhängigkeit

$$U = A\Delta T_f \quad (18)$$

$U$  = Thermospannung (mV)

$A$  = Konstante (mV °C<sup>-1</sup>)

ausgedrückt werden, wobei die Konstante  $A$  einfach auf experimentellem Wege für den gewünschten Temperaturbereich ermittelt oder in geeigneten Tabellen gefunden werden kann. Die Übertragungsfunktion des vierten Gliedes  $G_4(s)$  hat also die Form

$$G_4(s) = \frac{U(s)}{\Delta T_f(s)} = A \quad (19)$$

Abgesehen von der Trägheit der Registriereinrichtung (Glieder 5) ergibt sich die Übertragungsfunktion der reihengeschalteten Glieder 1–4  $G(s)$  in der Form

$$G(s) = \frac{\Delta U(s)}{\Delta c(s)} = \prod_{i=1}^{i=4} G_i(s) \quad (20)$$

oder nach Substitution der Übertragungsfunktionen für die einzelnen Glieder

$$G(s) = qVA \frac{1}{C_1 + C_2} + \frac{Z_2}{C_1} s}{(1 + Z_2 s)(1 + Z_3 s)} \quad (21)$$

In Hinblick auf die in der Gleichung (21) dargestellte Übertragungsfunktion des ganzen Systems können die Kriterien zur Wahl der optimalen Funktionsbedingungen gefunden werden. Im Falle einer diffusionskontrollierten Reaktion (wie z. B. die Polymerisation im Zweiphasensystem [29]) kann man mit geringer Ungenauigkeit einen gleichmäßig variablen Charakter der Verminderung der Molkonzentration mit Proportionalitätsfaktor  $B$  (Mol<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>) voraussetzen,

$$\Delta c = Bt, \quad (22)$$

was nach der  $\mathcal{L}$ -Transformation folgendermaßen darstellbar ist:

$$\Delta c(s) = \frac{B}{s^2} \quad (23)$$

Nach Substitution des auf diese Weise ausgedrückten Wertes  $\Delta c(s)$  in die Gleichungen (20) und (21) erhalten wir

$$s\Delta U(s) = qVAB \frac{1}{C_1 + C_2} + \frac{Z_2}{C_1} s}{s(1 + Z_2 s)(1 + Z_3 s)} \quad (24)$$

Mit Hilfe der Tabellen zur  $\mathcal{L}$ -Transformation kann man die Gleichung (24) in

der Form der folgenden Zeitfunktion der Geschwindigkeit der Änderung der Thermospannung  $W_u$  (mV sec<sup>-1</sup>) angeben:

$$W_u = \frac{d(\Delta U)}{dt} = qVAB \left[ \frac{1}{C_1 + C_2} + \frac{1}{C_1 + C_2} \cdot \frac{Z_2 e^{-\frac{t}{Z_2}} - Z_3 e^{-\frac{t}{Z_3}}}{Z_3 - Z_2} + \frac{Z_2}{C_1} \cdot \frac{e^{-\frac{t}{Z_2}} - e^{-\frac{t}{Z_3}}}{Z_2 - Z_3} \right] \quad (25)$$

Im Falle der Annahme, daß die Meßträgheit im betrachteten System nicht auftritt, wird die Geschwindigkeit der Thermospannungsveränderungen  $(W_u)_v$  (mV sec<sup>-1</sup>) nach folgender verkürzter Formel berechnet

$$(W_u)_v = \frac{qVAB}{C_1 + C_2} \quad (26)$$

und es wird hier als Folge der Verkürzungsvoraussetzung der Trägheitsmeßfehler

$$\sigma_T = \frac{W_u - (W_u)_v}{(W_u)_v} \quad (27)$$

begangen, der auch eine Zeitfunktion ist und nach den entsprechenden Umwandlungen folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$\sigma_T(t) = \frac{Z_2 \frac{C_2}{C_1} e^{-t/Z_2} + \left( Z_3 - Z_2 \frac{C_1 + C_2}{C_1} \right) e^{-t/Z_3}}{Z_2 - Z_3} \quad (28)$$

Es ist festzustellen, daß der in Gleichung (28) zum Vorschein tretende Trägheitsmeßfehler (bei der Voraussetzung  $Z_2 \neq Z_3$ ) den Wert  $\sigma_T = -1$  bei  $t = 0$  hat und sein Grenzwert bei  $t \rightarrow \infty$  gleich Null ist

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \sigma_T = 0 \quad (29)$$

Der Nullwert der  $\sigma_T$ -Funktion ist auch nach der Zeit

$$t_n = \frac{Z_3 Z_2}{Z_2 - Z_3} \ln \left[ 1 + \frac{C_1}{C_2} \left( 1 - \frac{Z_3}{Z_2} \right) \right] \quad (30)$$

erreichbar.

Wenn man die Gleichung (30) analysiert, kann man feststellen, daß der Zeitwert, nach welchem die in der Gleichung (28) dargestellte Funktion  $\sigma_T(t)$  gleich Null ist, im Bereich  $(0, \infty)$  liegt, wenn die Bedingung

$$\frac{Z_3}{Z_2} < \frac{C_2}{C_1} + 1 \quad (31)$$

erfüllt ist (mit Ausnahme des Falles

$$\frac{Z_3}{Z_2} = 1 \quad (32)$$

bei welchem die Funktion in Gleichung (28) unbestimmt ist). Die typischen Kurven, die den Verlauf der Funktion  $\sigma_T(t)$  darstellen, sind in Abb. 4 gezeigt.

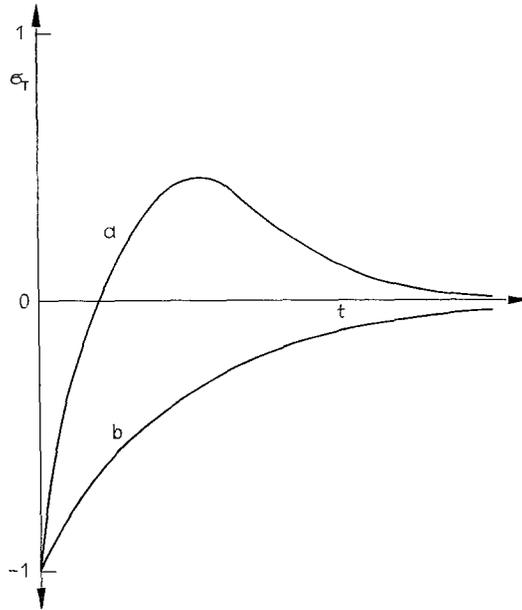


Abb. 4. Typische Kurven des Verlaufes der Funktion  $\sigma_T(t)$ .

$$a) \frac{Z_3}{Z_2} < \frac{C_2}{C_1} + 1; \quad b) \frac{Z_3}{Z_2} \geq \frac{C_2}{C_1} + 1$$

Die obigen Erwägungen erlauben es aber nicht, jene Bedingungen festzusetzen, die im Bereich der Wahl der Zeitkonstanten der einzelnen Meßsystemglieder erfüllt werden müssen, um den Inertionsfehler zu minimieren. Dies ist erst zu erreichen, nachdem man die Minimumbedingungen für die Funktion

$$Y = \int_0^{\infty} \sigma_T^2(t) dt \quad (33)$$

analysiert hat. In Anlehnung an Gleichung (28) kann man auch die Integration im angeführten Bereich und die entsprechenden algebraischen Umwandlungen finden, so daß

$$2Y = \frac{Z_2 Z_3}{Z_2 + Z_3} + \frac{\left( Z_2 \frac{C_2}{C_1} - Z_3 \right)^2}{Z_2 + Z_3} \quad (34)$$

Diese Funktion nimmt nach der Definition (33) nur positive Werte an, wobei ihr zweiter Summand ein Minimum gleich Null bei

$$\frac{Z_3}{Z_2} = \frac{C_2}{C_1} \quad (35)$$

aufweist. Wie beim Fall

$$\left| \frac{Z_3}{Z_2} = \frac{C_2}{C_1} \right| \gg 0 \quad (36)$$

leicht festzustellen ist, übt dieser Summand einen ausschlaggebenden Einfluß auf den in Gleichung (34) angegebenen Funktionswert  $Y$  aus und darum scheint die Erfüllung der Bedingung (35) besonders wesentlich zu sein.

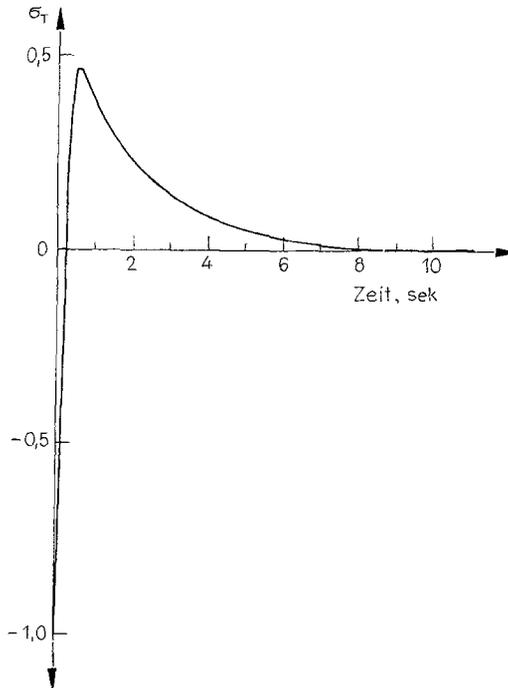


Abb. 5. Verlauf der mit Gleichung (37) bestimmten Funktion  $\sigma_T(t)$

Allgemein kann gesagt werden, der Trägheitsmeßfehler im betrachteten System wird um so kleiner, je mehr sich das Verhältnis der Zeitkonstanten des Wärmeflusses vom Reaktionsgemisch zum Temperaturfühler und zu den Reaktorwänden dem Verhältnis der Wärmekapazitäten des Reaktors und Reaktionsgemisches nähert und je geringer der harmonische Mittelwert der beiden oben angeführten Zeitkonstanten ist.

Tabelle 1

Die für die Berechnungen angenommenen Reaktorparameter und physikalisch-chemische Eigenschaften des Reaktionssystems

Parameter	Zahlwert
Reaktorquerschnitt ( $D$ )	5.0 cm
Rührerquerschnitt ( $d$ )	3.3 cm
Rührergeschwindigkeit ( $n$ )	16.7 sec <sup>-1</sup>
Spezifische Dichte ( $\rho$ )	0.874 g cm <sup>-3</sup>
Spezifische Wärme ( $c$ )	0.413 cal g <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>
Spezifische Wärmeleitung ( $\lambda$ )	0.00037 cal cm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>
Viskosität ( $\eta$ )	0.0060 g sec <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>

Tabelle 2

Parameter der empirischen Gleichungen, die zur Berechnung der Wärmeaustauschzahlen angewandt wurden [31, 32]

$$\alpha = K \frac{\lambda}{D} \left( \frac{d^2 n}{\mu} \right)^a \left( \frac{c\mu}{\lambda} \right)^b$$

Parameter	$\alpha_2$	$\alpha_3$
$K$	0.36	1.01
$a$	0.67	0.62
$b$	0.33	0.33

Tabelle 3

Zusammenstellung von Parametern der dynamischen Charakteristik des angewandten Meßsystems [29]

Kennwert	Zahlwert
Wärmeaustauschzahl für Reaktorwände ( $\alpha_2$ )	0.044 cal cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>
Wärmeaustauschzahl für Temperaturfühler ( $\alpha_3$ )	0.077 cal cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>
Wärmeaustauschoberfläche der Reaktorwände ( $F_2$ )	140 cm <sup>2</sup>
Wärmeaustauschoberfläche des Temperaturfühlers ( $F_3$ )	0.030 cm <sup>2</sup>
Wärmekapazität des Reaktionsgemisches ( $C_1$ )	22.5 cal °C <sup>-1</sup>
Wärmekapazität des Reaktors ( $C_2$ )	15.0 cal °C <sup>-1</sup>
Wärmekapazität des Temperaturfühlers ( $C_3$ )	0.00045 cal °C <sup>-1</sup>
Zeitkonstante des Wärmeaustausches zu den Reaktorwänden ( $Z_2$ )	1.5 sec
Zeitkonstante des Wärmeaustausches zum Temperaturfühler ( $Z_3$ )	0.20 sec

Es ist hier jedoch zu bemerken, daß sofern die Wärmekapazitäten  $C_1$  und  $C_2$  mit ausreichender Genauigkeit berechnet oder experimentell bestimmt werden können, eine genaue Feststellung der Zeitkonstanten  $Z_2$  und  $Z_3$  doch auf erhebliche Schwierigkeiten stößt, weil die Wärmeaustauschzahlen sowohl für die Reaktorwände als auch für den Temperaturfühler nur annähernd auf Grund der angenäherten empirischen Abhängigkeiten geschätzt werden können. Abgesehen davon ist die Analyse der Gleichung (28) bedeutungsvoll, denn sie ermöglicht es, die Größenordnung des Fehlers zu berechnen, der infolge der Meßträgheit begangen wird.

In Anlehnung an die in den Tabellen 1–3 für die in einer anderen Abhandlung [29] eingehend beschriebene Apparatur zusammengestellten Zahlenwerte der Parameter des Reaktionssystems, der Wärmekapazitäten und der auf Grund der Literaturdaten berechneten Wärmeaustauschzahlen kann man feststellen, daß der mit Gleichung (34) bestimmte  $Y$ -Funktionswert für die in Abb. 1 dargestellte angewandte Apparatur  $2Y = 0.55$  beträgt, der Trägheitsfehler dagegen mit der Funktion

$$\sigma_T(t) = 0.77 e^{-0.67t} - 1.77 e^{-5t} \quad (37)$$

angegeben werden kann. Aus der Analyse des in Abb. 5 dargestellten Verlaufes dieser Funktion folgt, daß der Trägheitsmeßfehler schon nach Ablauf von 0.19 Sek. vom Versuchsbeginn den Maximalwert (fast 0.5!) erreicht. Nachher ist eine mäßige Senkung des  $\sigma_T$ -Wertes zu beobachten und nach dem Ablauf von 4–5 Sek. fällt der Trägheitsmeßfehler bis zum zulässigen Bereich, in dem die Anwendung der thermometrischen Methode in Forschungsarbeiten erlaubt ist.\* Natürlich macht diese Tatsache die Anwendung dieser Methode im Falle sehr schneller Reaktionen unmöglich, wobei auch die Trägheit der Registriereinrichtung berücksichtigt werden muß. Im untersuchten Falle der kationischen Polymerisation im Zweiphasensystem [29], wo eine gewöhnlich 1–5 Sek. lange Induktionsperiode zusätzlich auftritt, weist die Anwendung der thermometrischen Methode keine grundsätzlichen Begrenzungen auf.

Obwohl die durchgeführten Betrachtungen nur einen herausgegriffenen Fall der diffusionskontrollierten Reaktionen betreffen, stellen sie ein ausgeprägtes Beispiel der aus der bei physikalisch-chemischen Messungen unüberlegten Vernachlässigung der Meßträgheit folgenden Gefahr dar und lassen die Anwendungsmöglichkeiten einer mathematischen Behandlungsmethodik bewerten. Analoge Betrachtungen können auch für andere beliebige Fälle von chemischen Reaktionen durchgeführt werden.

\*

Für viele wertvolle Bemerkungen und Hinweise schulden wir Herrn Prof. Dr. Ing. Andrzej Országh von der Warschauer Universität herzlichsten Dank.

\* Im angewandten System wurde diese Senkung noch schneller erreicht, weil die Zeitkonstante  $Z_3$  infolge der Bedeckung des Thermoelementes mit Polyäthylen etwas zugenommen hat und zugleich auch der  $Y$ -Funktionswert kleiner geworden ist [29].

### Literatur

1. V. V. TSCHELINZEV und V. K. KONOVALOVA, Zhurn. Russ. Chim. Obschtsch., 41 (1909) 131.
2. V. V. TSCHELINZEV und V. K. KONOVALOVA, Zhurn. Russ. Chim. Obschtsch., 42 (1910) 1610.
3. V. V. TSCHELINZEV und V. K. KONOVALOVA, Zhurn. Russ. Chim. Obschtsch., 43 (1911) 620.
4. V. V. TSCHELINZEV und V. K. KONOVALOVA, Zhurn. Russ. Chim. Obschtsch., 43 (1911) 633.
5. V. V. TSCHELINZEV, Zhurn. Russ. Chim. Obschtsch., 43 (1911) 865.
6. R. P. KING und D. GLASER, S. African Ind. Chemist., 19 (1965) 12.
7. F. BECKER und A. MAELICHE, Z. Phys. Chem. N. F., 55 (1967) 180.
8. F. BECKER, Chemie Ing. Techn., 40 (1968) 933.
9. F. BECKER und F. SPALINK, Z. Phys. Chem. N. F., 26 (1960) 1.
10. F. BECKER und H. HOFFMANN, Z. Phys. Chem. N. F. 50 (1966) 162.
11. C. H. LUECK, L. G. BESTE und H. K. HALL JR., J. Am. Chem. Soc., 67 (1963) 972
12. P. BAUMGARTNER und P. DUHANT, Bull. Chem. Soc. France, 1960 1887.
13. P. MONK und I. WADSÖ, Acta Chim. Scand., 23 (1969) 29.
14. R. L. BERGER und L. CH. STODDART, Ref. Sci. Instr., 36 (1965) 78.
15. G. M. TSCHIL-GEVORGIAN, A. K. BONECKAJA und S. M. SKURATOV, Zh. Fiz. Khim., 38 (1964) 1895.
16. A. G. MERZHANOV, W. G. ABRAMOV und L. T. ABRAMOVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 171 (1966) 901.
17. R. H. BIDDULPH, P. H. PLESCH und P. P. RUTHEFORD, J. Chem. Soc. (London), (1965) 275.
18. J. M. BEARD, P. H. PLESCH und P. P. RUTHEFORD, J. Chem. Soc. (London), (1964) 2566.
19. J. S. NAWORSKI und P. HARRIOT, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 8 (1969) 397.
20. H. M. ANDERSEN, J. Polymer Sci. A-1, 4 (1966) 783.
21. H. M. ANDERSEN, J. Polymer Sci. A-1, 7 (1969) 2889.
22. K. HORIE, I. MITA und H. KAMBE, J. Polymer Sci. A-1 6 (1968) 2663.
23. K. HORIE, I. MITA und H. KAMBE, J. Polymer Sci. A-1, 7 (1969) 2561.
24. M. CHMELIŘ, M. MAREK und O. WICHTERLE, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Praha 1965, p. 110.
25. I. M. BARKALOV, I. GOLDANSKIJ und V. B. RAPOPORT, Dokl. Akad. Nauk SSSR 161 (1965) 1368.
26. W. C. KOHEN und I. L. SPENCER, Chem. Eng. Progr., 58 (1962) 40.
27. S. BRETSZNAJDER und R. MARCINKOWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim., 13 (1965) 171.
28. J. POLACZEK, International Symposium on Hydrocarbon Resins, Blachownia Śląska (Poland), 1968; Prob. Synt. Org., 14 (1968) 356.
29. J. POLACZEK, Zesz. Nauk. ICSO, 6, (1970) 3.
30. G. DOETSCH, Anleitung zum Gebrauch der Laplace-Transformation, Oldenburg, München, 1961.
31. P. HARRIOT, Process Control, McGraw-Hill, New York, 1964.
32. V. W. UHL und J. B. GRAY, Mixing Theory and Practice, Academic Press, New York, 1966.

RÉSUMÉ — Les auteurs présentent une analyse des erreurs sur les mesures d'inertie dans les études thermocinétiques. Dans le cas d'une réaction avec diffusion contrôlée l'erreur sur les mesures d'inertie peut être représentée par une fonction exponentielle du temps. Elle dépend des constantes de temps de l'échange thermique entre le mélange réactionnel, les parois du réacteur et le sondeur de température. Elle dépend également des capacités calorifiques du

mélange réactionnel et du réacteur. L'erreur de mesure est d'autant plus faible que le rapport des constantes de temps mentionnées ci-dessus se rapproche du rapport des capacités calorifiques indiquées et que la valeur moyenne harmonique des constantes de temps est plus petite. Ces considérations théoriques ont été appliquées au cas de recherches thermocinétiques particulières sur la polymérisation cationique de systèmes biphasés.

ZUSAMMENFASSUNG — Verfasser haben eine Analyse von Trägheitsmeßfehlern in thermokinetischen Untersuchungen durchgeführt und festgestellt, daß der Trägheitsmeßfehler (im Falle einer diffusionskontrollierten Reaktion) mit einer exponentialen Zeitfunktion dargestellt werden kann und von den Zeitkonstanten des Wärmeaustausches vom Reaktionsgemisch zu den Reaktorwänden und zum Temperaturfühler sowie von der Wärmekapazität des Reaktionsgemisches und Reaktors abhängt. Der Meßfehler ist desto geringer, je mehr sich das Verhältnis der obenerwähnten Zeitkonstanten dem Verhältnis der genannten Wärmekapazitäten nähert und je geringer der harmonische Mittelwert der Zeitkonstanten ist. Die theoretischen Betrachtungen wurden beispielsweise zu einer Analyse des Meßsystems in eigenen thermokinetischen Untersuchungen der kationischen Polymerisation im Zweiphasensystem verwendet.

Резюме — Исследована ошибка измерений, связанных с инерцией термокинетических проверок. Установлено, что эта ошибка (при реакциях, определяемых диффузией) выражается экспоненциальной функцией времени и зависит от постоянной времени теплообмена между реакционной смесью и стенкой реактора с одной стороны, и между реакционной смесью и детектором температуры — с другой, а также от теплоемкости реакционной смеси и реактора. Ошибка измерений тем меньше, чем более приближается соотношение вышеуказанных постоянных времени к соотношению теплосмкостей и чем меньше средняя гармоническая величина постоянных времени. Теоретические соображения использованы для анализа результатов термокинетических опытов, проведенных в двухфазовой системе в ходе катионной полимеризации.