

2 Experimenteller Teil

2.1 Allgemeiner Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau für die Durchführung der Experimente besteht aus zwei Grundbausteinen: dem Strömungsrohr für den Ablauf der Reaktionen und einem Rezipienten aus V_2A -Stahl, der ein Quadrupol-Massenspektrometer für die Analyse des Reaktionsgemisches trägt. Der Strömungsreaktor ist in Abb. 1 dargestellt und wird im Kap. 2. 2 näher beschrieben.

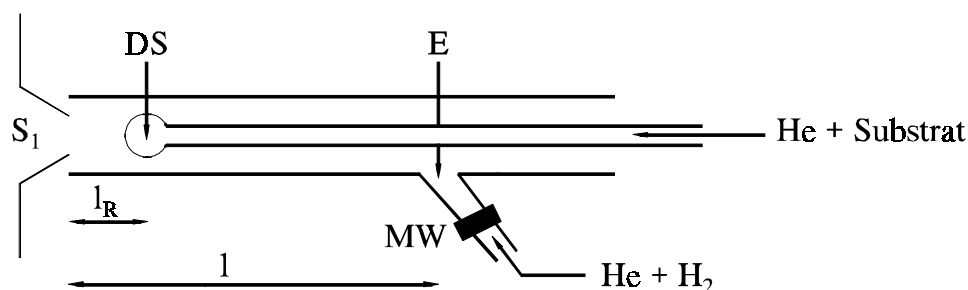


Abb. 1. Strömungsreaktor mit axial verschiebbarem Innenrohr.

MW - luftgekühlter Mikrowellenresonator

E - Einlaßstelle für He und H_2 (H)

DS - Dosierstelle für die Reaktanten

S_1 - Skimmer (siehe Abb. 2)

l - Rohrgesamtlänge

l_R - Reaktionsstrecke

Der aus zwei Kammern bestehende und differentiell pumpbare Ultrahochvakuum-Rezipient zur Ausbildung des Molekularstrahls einschließlich der Analytik wurde durch MEINKE und TRIEBERT aufgebaut, getestet und in Betrieb genommen und ist in /8/ und /20/ in allen Einzelheiten beschrieben. Deshalb soll auf die spezielle Dimensionierung und Formgebung (Düsen zur Molekularstrahlerzeugung, Anordnung des Chopperfährchens usw.) des Rezipienten, die technischen Daten der Analytik (z. B. Spannungen für die Ionenquelle des Massenspektrometers) und auf periphere Geräte (z. B. Druckmeß- und

anzeigegeräte, Mikrowellengenerator) nicht näher eingegangen werden. Lediglich zum allgemeinen Verständnis sowie zur Erklärung auftretender Begriffe und jeweils gewählter Bedingungen wird die Versuchsanordnung mit ihren Einrichtungen zur Realisierung und Überprüfung der Reaktionsbedingungen, mit der Analytik und dem Strömungsreaktor kurz anhand von Abb. 2 erläutert. Auf spezielle Modifikationen der Anlage oder des Reaktionsrohres für Messungen zu dieser Arbeit wird ggf. an den entsprechenden Stellen hingewiesen. Ebenso werden ins Detail gehende Reaktions- und Analysebedingungen, die nur für die Durchführung und Auswertung einzelner Reaktionen von Bedeutung sind, ebendort beschrieben.

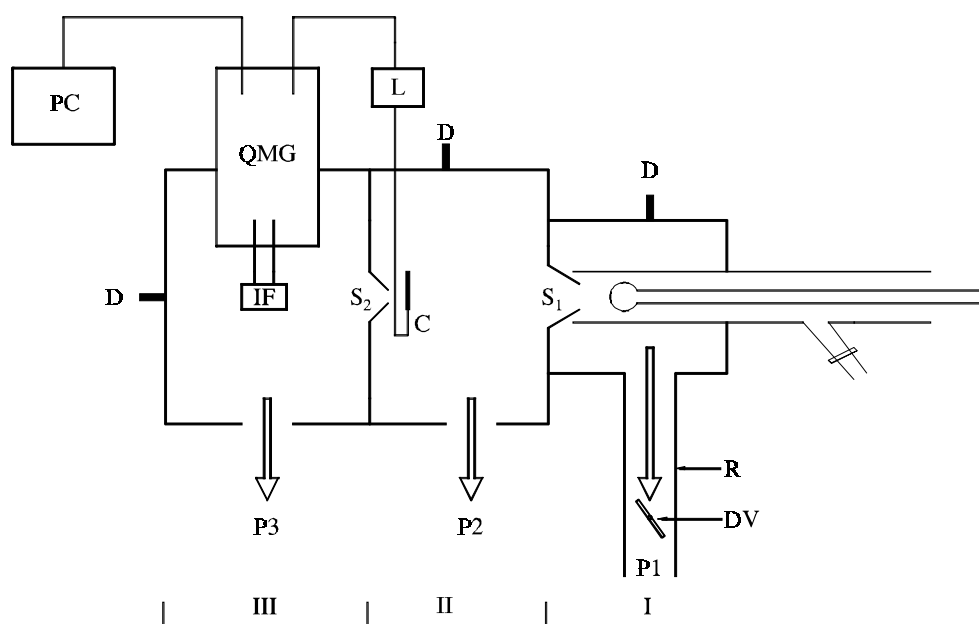


Abb. 2. Prinzipskizze der Versuchsanordnung mit Reaktionsrohr und UHV-Rezipienten (II+III).

- R - Verbindungsrohr zu P1
- DV - Schmetterlings-Drosselventil
- D - Druckmeßröhren
- S₁, S₂ - Skimmerkegel
- P1 - Drehschieber-Vakuumpumpe (Balzers Duo 120A; Saugvermögen für He: 35 l s⁻¹)
- P2 - Turbomolekularpumpe (Balzers TPU 450H; Saugvermögen für He: 390 l s⁻¹)
- P3 - Turbomolekularpumpe (Balzers TPU 180H; Saugvermögen für He: 170 l s⁻¹)
- C - Piezzo-Chopper

- L - Lock-In-Verstärker (Balzers CLA 421)
- QMG - Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG 421)
- IF - Ionenformationsraum
- PC - Personalcomputer

Durch zwei Massendurchflußregler werden Helium als Trägergas und Wasserstoff im Volumenverhältnis 10:1 gemischt und durch den Seitenarm in den Strömungsreaktor gefördert. Bestimmungen der Wasserstoffatom-Konzentration (Kap 2. 3. 1) haben gezeigt, daß bei Einwirkung einer elektrodenlosen Mikrowellenentladung auf dieses Gemisch weniger als 10 % des Wasserstoffes dissoziieren. Die Ausgangsleistung für die Mikrowellenentladung lag immer zwischen 75 und 80 W, bei einem Minimum an reflektierter Leistung (typischerweise ≈ 7 W). Über einen dritten Massendurchflußregler wird das Substrat durch das Innenrohr zudosiert. Flüssige Substanzen müssen vorher in die Gasphase übergeführt werden (siehe Kap. 2. 3. 2).

Im Reaktionsrohr wurden Drücke zwischen 1 und 10 mbar über Variation der Trägergasströmung eingestellt. Dies wird vor allem durch das Drosselventil im Verbindungsrohr ermöglicht. Durch dieses Ventil kann der für die Strömung wirksame Querschnitt des Rohres, über das der größte Teil der Gasmischung aus dem Reaktionsraum gelangt, verändert werden. In geringerem Maß läßt sich der Druck auch über die Menge des geförderten Substrates variieren.

Sowohl durch Reaktionsstreckenänderung bei konstantem Druck als auch durch Druckänderung bei konstanter Reaktionsstrecke ist es möglich, unterschiedliche Reaktionszeiten zu realisieren. Andererseits kann man, in gewissen Grenzen, durch Vergrößern von l_R bei sinkendem Druck eine konstante Reaktionszeit einstellen.

Durch einen Skimmerkegel (S_1), der den Reaktionsraum von der ersten Kammer des Rezipienten trennt, gelangt ein Bruchteil der Reaktionsmischung als Molekularstrahl in den Hochvakuumbereich (Teil II in Abb. 2). Ohne Gasfluß liegt der Druck hier üblicherweise bei $\approx 1 \times 10^{-7}$ mbar. Unter Reaktionsbedingungen steigt er auf Werte zwischen 1×10^{-6} und 1×10^{-5} mbar. Durch diesen großen Druckabfall in der ersten Kammer

expandiert das Gemisch so stark, daß Wechselwirkungen zwischen den Teilchen untereinander oder mit Oberflächen weitgehend zurückgedrängt werden. Somit finden Folgereaktionen im Nachweissystem und auf dem Weg dorthin nicht mehr statt.

Von dem Molekularstrahl wird durch einen weiteren Skimmerkegel (S_2) der Kern abgeschält. Der so verbleibende Gasstrahl gelangt in die zweite Kammer, den Ultrahochvakuum-Bereich (Teil III in Abb. 2). In diese ragt der Analysator eines Quadrupol-Massenspektrometers, dessen Ionenformationsraum der Molekularstrahl passiert und dessen Bestandteile hier durch Elektronenstoß mit Energien von 30 oder 70 eV ionisiert werden. Eine Justage der beiden Skimmer zueinander erlaubt die genaue Ausrichtung des Molekularstrahls auf den Ionenformationsraum. Dafür ist der Skimmerkegel S_2 auf einer beweglich auf der Trennwand angebrachten Platte befestigt, die durch zwei UHV-Dreh-schieberdurchführungen der Firma Balzers vertikal und horizontal verschoben werden kann. Der Druck in der Analysenkammer beträgt ohne Gasfluß weniger als 5×10^{-9} mbar. Bei Strömungsbedingungen liegt er zwischen 1×10^{-8} und 1×10^{-7} mbar.

Vor dem zweiten Skimmer unterbricht die Fahne eines Piezzo-Choppers mit einer Frequenz von ca. 50 Hz den Molekularstrahl. Durch diese Modulation ist es mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers möglich, das Nutzsignal vom Untergrundsignal zu trennen. Angaben zur Molekularstrahlmodulation (Tastverhältnis, Modulationstiefe usw.) und zum Quadrupol-Massenspektrometer mit seinen Bestandteilen sowie zu möglichen Meßmodi und der weiteren Signalverarbeitung sind detailliert in /20/ zu finden.

2. 2 Der Strömungsreaktor

Strömungsrohre sind für kinetische Untersuchungen schneller Reaktionen nahe 300 K häufig benutzte Reaktoren. Bei Drücken bis ≈ 20 mbar können mit ihnen Geschwindigkeitskonstanten von $\approx 10^5$ bis $\approx 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in einem Temperaturbereich von 200 bis 600 K relativ bequem bestimmt werden /21/.

Einer der größten Vorteile der Strömungsreaktoren ist die Möglichkeit, zwei unterschiedlich stabile Reaktanten unter kontrollierten Bedingungen reagieren zu lassen. In

diesem Zusammenhang sei auf Titrationsreaktionen zur Konzentrationsbestimmung von kurzlebigen Spezies hingewiesen. Einen weiteren Vorteil stellt die Vielfalt der Detektionsmethoden für Reaktanten und Produkte dar, mit denen Strömungssysteme gekoppelt werden können.

Für die Beschreibung strömender Gase ist das Verhältnis ihrer mittleren freien Weglänge zur Weite des Strömungskanals, die sogenannte Knudsenzahl Kn, eine wichtige Größe. Sie nimmt in den verschiedenen Druckbereichen charakteristische Werte an. Je nach Höhe des Druckes kann man Grobvakuum ($10^{13} - 1$ mbar, $\text{Kn} < 10^{-2}$), Feinvakuum ($1 - 10^{-3}$ mbar, $10^{-2} < \text{Kn} < 0.5$), sowie Hoch- ($10^{-3} - 10^{-7}$ mbar) und Ultrahochvakuum ($< 10^{-7}$ mbar, $\text{Kn} > 0.5$) unterscheiden.

Die Drücke für Untersuchungen in Strömungsrohren liegen im Bereich des Grobvakuums. Aufgrund der hier vorliegenden Teilchenzahldichten zwischen 10^{19} und 10^{16} cm^{-3} kann ein Gasmolekül im Mittel nur eine Strecke zwischen etwa 10^{-5} und 10^{-2} cm zurücklegen, ohne mit anderen Gasmolekülen zusammenzustoßen. Strömungsvorgänge bei diesen Teilchendichten können deshalb als Bewegung eines Kontinuums aufgefaßt werden. Anders als bei diesen Kontinuumsströmungen führen die Teilchen in molekularen Strömungen des Hoch- und Ultrahochvakuum nur Zusammenstöße mit den Wänden aus.

Gasströmungen im Grobvakuum können laminar oder turbulent sein. Mit Hilfe der sogenannten Reynoldszahl

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot \langle \dot{v} \rangle \cdot d}{\eta} \quad (1)$$

- ρ - Dichte des strömenden Gases
- $\langle \dot{v} \rangle$ - mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit
- d - Durchmesser des Reaktionsrohres
- η - dynamische Viskosität

kann angegeben werden, ob laminare oder turbulente Strömung vorherrscht. Für glatte, kreisrunde Rohre ist die kritische Reynoldszahl für den Übergang von laminarer in turbulente Strömung $\text{Re}_{\text{krit}} \approx 2300$. Demnach sind Strömungen mit $\text{Re} < 2300$ laminar und solche mit $\text{Re} > 4000$ turbulent [22]. Eine definierte Grenze für den Übergang kann aber

nicht angegeben werden, weil z. B. Wandrauigkeiten und Einlaufstörungen den Umschlag stark beeinflussen können. Rechnungen in /8/ und /20/ mit Bedingungen, die auch für Messungen zu dieser Arbeit gelten, ergeben für Helium als Trägergas mit $Re \approx 10$ sicher eine laminare Strömung. Nach einer Einlauflänge /23, 24/

$$L_e = 0.116 \cdot r \cdot Re \quad (2)$$

r - Radius des Reaktionsrohres

kann im Strömungsreaktor mit dem für laminare Strömungen typischen Poiseuille-Profil gerechnet werden, das sich, mit Reaktionsbedingungen, wie sie in dieser Arbeit typisch sind, nach ≈ 1.3 cm ausgebildet hat /20/.

Für zeitaufgelöste Messungen in Strömungssystemen ist die mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit eine zentrale Größe. Sie kann über die Beziehung

$$\langle \dot{v} \rangle = \frac{p_0 \cdot \dot{V}_{\text{Ges}} \cdot T}{p \cdot \pi \cdot r^2 \cdot T_0} \quad (3)$$

- Gesamtvolumenstrom bei p_0 und T_0
- T - Reaktionstemperatur
- p - Gesamtdruck im Reaktionsrohr

berechnet werden. Aus Gleichung (3) kann man ableiten, daß bei konstanter Reaktionsstrecke die Reaktionszeit mit steigendem Druck anwächst. Um für schnelle Reaktionen auch bei hohen Drücken kurze Reaktionszeiten zu erreichen, und damit den Umsatz zu begrenzen, müßte der Reaktionsweg so kurz wie möglich gehalten werden. Dem steht aber entgegen, daß die Edukte eine endliche Strecke benötigen, um sich zu vermischen.

Mit dem Ausdruck /z. B. 25/

$$z_{\text{min}} = \frac{\langle \dot{v} \rangle \cdot r^2}{2D} \quad (4)$$

ist man in der Lage, diese Strecke zu berechnen. Der binäre Diffusionskoeffizient D läßt sich mit verschiedenen Methoden abschätzen. Eine Abschätzung mit Hilfe der Lennard-

Jones-Parameter ergibt $D \cdot p \approx 310 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mbar}$ für Styrol in Helium /26/. Damit liegen die Mindestreaktionsstrecken für Untersuchungen zum chemisch aktivierten Ethylbenzol (siehe Kap. 3. 2) zwischen ≈ 13 (44.5 m s^{-1}) und $\approx 11 \text{ cm}$ (6.9 m s^{-1}) (vgl. Tabelle A7).

Im Laufe der Untersuchungen wurden zwei Reaktionsrohre verwendet. Sie waren aus Duranglas gefertigt und hatten einen Innendurchmesser von 2.2 cm. Die Rohre waren 46.0 und 48.5 cm lang (Rohrgesamtlänge l in Abb. 1). Der Außendurchmesser der Innenrohre betrug 0.8 und ihr Innendurchmesser 0.6 cm. Ihre Enden waren zu Kugeln mit Durchmessern von 1.3 cm ausgeformt, die mit zahlreichen Bohrungen versehen waren. Dadurch konnte das Substrat radial aus dem Innenrohr ausströmen. Da Gleichung (4) für eine radiale Diffusion bei axialer Ausströmung des Substrates gilt, führen die Bohrungen, wegen der schnelleren Durchmischung, zu einer Verringerung von z_{\min} .

2. 3 Substanzen und Dosierung

2. 3. 1 H-Atome

Grundlage kinetischer Auswertungen von Reaktionen und deren Modellierungen ist die zeitabhängige Ermittlung von Edukt- und Produktkonzentrationen. Bei gasförmigen Ausgangsstoffen ist dies für den Zeitpunkt $t = 0$ problemlos über ihre geförderten Volumina möglich. Auch für ein flüssiges Edukt läßt sich die Anfangskonzentration über den Volumenfluß eines mit seinem Dampf gesättigten Trägergases noch relativ gut berechnen (siehe Kap. 2. 3. 2).

Da Wasserstoff durch die Mikrowellenentladung nicht vollständig dissoziiert, ist die direkte Bestimmung der H-Atom-Konzentration auf die oben beschriebene Weise nicht möglich. Wenn H-Atome aber durch eine Reaktion mit einem Substrat in sehr kurzer Zeit praktisch vollständig verbraucht werden, ist es möglich, aus der Konzentration des Reaktionspartners oder aus den Produktkonzentrationen dieser Reaktionen, die Wasserstoffatom-Konzentration zu ermitteln. Wegen der Ähnlichkeit dieser Vorgehensweise mit Verfahren aus der analytischen Chemie, wird diese Art der Konzentrationsbestimmung als H-Titration bezeichnet.

Als Partner bei diesen H-Titrations sind Stickstoffdioxid /27/ oder Ethylen /28/ geeignet. Bei 298 K verlaufen die Reaktionen $\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$ ($k = 7.7 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ /29/) und $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{Produkte}$ ($k = 2.0 \times 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ /30/) ausreichend schnell.

Nach einer Beschreibung von MULCAHY und SMITH /31/ sowie WESTENBERG und deHAAS /32/ wird bei der Titration mit NO_2 die Titrator-Konzentration schrittweise erhöht und massenspektrometrisch verfolgt. Der Äquivalenzpunkt ist erreicht, wenn im Massenspektrum auf $m/e = 46$ der Molpeak des NO_2 erscheint. Mit dem stöchiometrischen Verhältnis der Ausgangsstoffe ($[\text{NO}_2]/[\text{H}] = 1.49$ /33/ bzw. 1.4 /20/) kann die H-Atomkonzentration berechnet werden.

Für die Bestimmung der Wasserstoffatom-Konzentration in dieser Arbeit wurde die Titration mit Ethylen benutzt. Als Produkte dieser Reaktion entstehen Methan, Ethan, Propan und Butan /28/, das mit einem Anteil von $< 1 \%$ nahe der Nachweisgrenze lag /8/. Die Ethylenzugabe muß solange gesteigert werden, bis die Summe aus der Methan-, Ethan- und Propankonzentration konstant bleibt. Für wiederholende Messungen reicht es aus, einen genügend großen Ethylenüberschuß vorzulegen und die Konzentrationen der drei genannten Produkte zu bestimmen. Aus der Stöchiometrie ergibt sich für die Ausgangskonzentration der Wasserstoffatome:

$$[\text{H}]_0 = 2 \cdot ([\text{CH}_4] + [\text{C}_2\text{H}_6] + [\text{C}_3\text{H}_8]) \quad (5)$$

Wiederholt durchgeführte Bestimmungen der H-Atom-Konzentration haben gezeigt, daß diese über einen langen Zeitraum reproduzierbar sind (Abb. A3). Das bestätigen auch Untersuchungen von MEINKE /8/ und TRIEBERT /20/. Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten H-Titrations wurde Ethylen mit 120 bzw. 50 ml min^{-1} zu dem Helium-Wasserstoff-Gemisch dosiert. Die Ethylen-Ausgangskonzentrationen lagen zwischen $\approx 7.9 \times 10^{-6}$ (1.97 mbar) und $\approx 3.2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (8.00 mbar) bzw. $\approx 3.6 \times 10^{-6}$ (2.03 mbar) und $\approx 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (8.13 mbar). Diese Konzentrationen gewährleisteten einen ausreichenden Überschuß an Ethylen, so daß praktisch alle Wasserstoffatome verbraucht wurden.

Die Konzentrationen der in Gleichung (5) enthaltenen Reaktionsprodukte wurden massenspektrometrisch über druckabhängig kalibrierte Intensitäts–Konzentrations–Verläufe der reinen Substanzen auf $m/e = 16$ (Methan), $m/e = 30$ (Ethan) und $m/e = 44$ (Propan) mit den gleichen Detektionsparametern, die zuvor bei der Reaktion $H + \text{Ethylen}$ eingestellt waren, bestimmt. In Abb. A1 und A2 sind die druckabhängigen Verläufe der Kalibrierfaktoren für die Kalibrierfunktionen

$$I^{m/e} = a^{m/e}(p) \cdot [\text{Subst}] \quad (6)$$

$I^{m/e}$ - Intensität des Signals bei m/e
 $a^{m/e}$ - Kalibrierfaktor in Abhängigkeit vom Gesamtdruck
 $[\text{Subst}]$ - Konzentration der kalibrierten Substanz

wiedergegeben. Die Substanzen wurden bei 30 eV ionisiert und die durch eine SEV-Spannung von 2400 V erzeugten Signalintensitäten über einen Zeitraum von 2400 s gemittelt (40 Zyklen à 60 s). Auf die Detektion des Signals bei $m/e = 58$ für Butan wurde aus den schon erwähnten Gründen verzichtet.

Das kugelförmige Ende des Innenrohres befand sich bei den H-Titrationsen immer an der Einlaßstelle ($[H]^E$) des Helium–Wasserstoff–Gemisches. In einem Fall (Kap. 3. 2. 2) wurde zusätzlich auch an der späteren Reaktionsstelle ($[H]^R$) titriert. Wegen kurzzeitig parallel laufender Untersuchungen zu /20/ wurde die dort bestimmte Kalibriergerade für H–Atome auch für Messungen in Kap 3. 1. 1 verwendet. Als Kalibriergeraden ergaben sich:

$$[H]^E = 3.338 \times 10^{-7} \cdot p/\text{mbar} - 1.622 \times 10^{-7} /20/ \quad (7)$$

$$[H]^E = 1.615 \times 10^{-7} \cdot p/\text{mbar} + 2.313 \times 10^{-7} \text{ (Abb. A3)} \quad (8)$$

$$[H]^E = 1.315 \times 10^{-7} \cdot p/\text{mbar} + 2.346 \times 10^{-7} \text{ (Abb. A3)} \quad (9)$$

$$[H]^R = 7.191 \times 10^{-8} \cdot p/\text{mbar} + 2.593 \times 10^{-7} \text{ (Abb. A3)}. \quad (10)$$

Durch Reaktionen der H–Atome an der Innenwand des Reaktors verringert sich ihre Konzentration. An Glasoberflächen sind die Verluste besonders hoch. Nach einer Passivierung der Reaktorinnenseite durch Beschichten mit einem Wachs auf der Basis von Polytrifluorchlorethylen (Halocarbon-Wachs 1500; Halocarbon Products Corp.) konnten die Wandverluste der Wasserstoffatome stark reduziert werden.

Die Abnahme der Wasserstoffatom-Konzentration an der Innenwand des Reaktors folgt einer Reaktion erster Ordnung.

$$[H]^R = [H]^E \cdot \exp[-k_w \cdot t_w] \quad (11)$$

k_w - Wandkonstante

t_w - Wandreaktionszeit bis zur Dosierstelle der Reaktanten

$[H]^R$ - H-Atom-Konzentration bei l_R (0.123 m)

$[H]^E$ - H-Atom-Konzentration bei l (0.485 m)

Da $[H]^E$ und $[H]^R$ druckabhängig bestimmt wurden (Gleichungen (9), (10)), muß man für eine lineare Regression zur Bestimmung von k_w das Verhältnis beider Konzentrationen gegen die Wandreaktionszeit auftragen. Diese ist, wegen $[H]^R / [H]^E = f(p)$, bei jedem Druck unterschiedlich und läßt sich mit Hilfe von Gleichung (3) durch

$$t_w = \frac{(1 - l_R) \cdot \pi \cdot r^2 \cdot T_0}{p_0 \cdot \dot{V}_{Ges} \cdot T} \cdot p \quad (12)$$

berechnen. Für die Ethyldosierung mit 50 ml min^{-1} erhält man bei einer Rohrgesamtlänge von 48.5 cm, einer Reaktionsstrecke von 12.3 cm, $p_0 = 1013 \text{ mbar}$, $T_0 = 273 \text{ K}$, $T = 296 \text{ K}$ und $\dot{V}_{Ges} = 1.92 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

$$t_w = 6.53 \times 10^{-3} \text{ s} \cdot p/\text{mbar} \quad (13)$$

und kommt durch Verknüpfung mit Gleichung (11) zu dem Ausdruck:

$$\ln \frac{[H]^E}{[H]^R} = 6.53 \times 10^{-3} \text{ s} \cdot k_w \cdot p/\text{mbar} \quad (14)$$

Wenn $\ln([H]^E/[H]^R)$ gegen p aufgetragen wird, ergibt der Anstieg/ 6.53×10^{-3} die Konstante für die H-Atom-Verluste an der Reaktorinnenwand in s^{-1} (siehe Abb. 3).

Der Anstieg der Ausgleichsgerade in Abb. 3 beträgt 0.034. Das ergibt bei beschichteter Reaktorinnenwand eine Wandkonstante von $k_w = 5 \text{ s}^{-1}$. Die Geschwindigkeitskonstanten

für die Verluste der Wasserstoffatome an der Wand in unserem Strömungssystem mit unbeschichteter Reaktorinnenseite liegen im Bereich von 10 bis 110 s^{-1} /8, 20/.

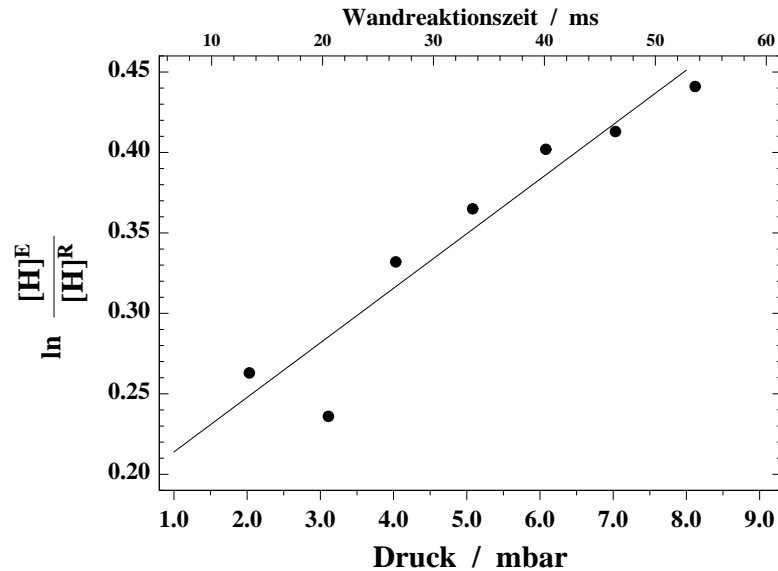


Abb. 3. Bestimmung der Wandkonstante bei beschichteter Reaktorinnenwand.

2. 3. 2 Die Reaktionspartner

Die gasförmigen Substanzen wurden aus Stahlflaschen unterschiedlicher Größe ohne weitere Reinigung oder Trocknung entnommen und gelangten über Leitungen aus Edelstahl in den Reaktor. Während ihre Konzentrationen durch die Gleichung

$$c = \frac{p \cdot \dot{V}_{\text{Gas}}}{R \cdot T \cdot \dot{V}_{\text{Ges}}} \quad (15)$$

\dot{V}_{Ges} - Volumenstrom des Probegases

berechnet werden können, müssen flüssige Substanzen in die Gasphase übergeführt werden. Dazu wurde ein Teil des Trägergases durch einen dreistufigen Sättiger, der die flüssige Substanz enthielt, geleitet. Jede Sättigerstufe besteht aus einem zylinderförmigen Glasgefäß mit 2.9 cm Außendurchmesser, in dem immer eine wenigstens 10 cm hohe Flüssigkeitssäule stand. In jedes Glasgefäß ragt ein Gaseinleitungsrohr, an dessen Ende sich ein Frittentopf mit einer Keramikfritte der Porengröße 1 befindet, bis 2.5 cm über den Boden.

Für die Konzentrationsbestimmung der bei Zimmertemperatur flüssigen Substanzen im Reaktionsrohr wurde Gleichung (15) modifiziert und hat die Gestalt:

$$c = \frac{p \cdot p_D(T) \cdot \dot{V}_S}{R \cdot T \cdot p_S \cdot \dot{V}_{Ges}} \quad (16)$$

$p_D(T)$ - Dampfdruck bei T
 \dot{V}_S - Volumenstrom durch den Sättiger
 p_S - Druck im Sättiger

Der Druck im Sättiger entspricht dem Druck am Druckminderventil bei Entnahme des Trägergases aus der Gasflasche. Der Dampfdruck wurde über folgende, aus Literaturdaten erhaltene und in /34/ aufgeführte, Korrelation berechnet: (Die Parameter stammen ebenfalls aus /34/ und sind in Tabelle A3 aufgelistet.)

$$p_D(T) = \exp [A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T^E] \quad (17)$$

$p_D(T)$ - Dampfdruck in Pa
 T - Temperatur in K

Gleichung (16) gilt unter der Annahme, daß die Sättigung des Heliumstromes mit flüssiger Komponente entsprechend ihrem Dampfdruck vollständig ist. Erfahrungen bestätigen diese Annahme jedoch nicht. In /8/ z. B. wird ein Sättigungsgrad von 0.3 bis 0.35 beim Durchströmen von Helium durch Brom- und Iodalkane angegeben und in /20/ wird bei Vorlage von Benzol bzw. Styrol im Sättiger eine 21 bzw. 25 %ige Sättigung ermittelt. Die Bestimmung des Sättigungsgrades erfolgte in /8/ durch Bilanzierung des in den Produkten gefundenen Kohlenstoffes in bezug auf die für vollständige Sättigung angenommene Anfangskonzentration. In /20/ wurde die Sättigung durch Ausfrieren der Substanzen aus dem Heliumstrom bestimmt. In dieser Arbeit wurde der Sättigungsgrad S, wie ebenfalls u.a. in /35/, über den Masseverlust des Sättigers berechnet.

$$S = \frac{m \cdot R \cdot T}{p_D(T) \cdot M \cdot V} \quad (18)$$

m - Masseverlust
 M - molare Masse
 V - während der gesamten Sättigungsbestimmung durch den Sättiger gefördertes Volumen

Durch die Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes wurde der Gesamtfehler des Sättigungsgrades bestimmt (Gleichung A1 in Abb. A4). Die Masse konnte auf 0.1 g und die Temperatur auf 1 K genau bestimmt werden. Der mittlere Fehler der geförderten Volumina betrug $\approx 2.4\%$. Für die Dampfdruckbestimmung liegt er für Toluol und Ethylbenzol im Bereich $1\% \leq \Delta p_D \leq 3\%$ und für Styrol im Bereich $0.2\% \leq \Delta p_D \leq 1\%$ /34/. In diesen Fehlern sind sowohl die mittleren Fehler aus der experimentellen Datenbestimmung als auch die Fehler der Regression der Datenpunkte enthalten. Damit liegt der Gesamtfehler des Sättigungsgrades, je nach Größe des Masseverlustes, zwischen ≈ 4 und $\approx 34\%$ (siehe Abb. A4).

Um für Messungen, die unterschiedliche Förderraten des Substrates erfordern (z. B. Kalibrierung flüssiger Substanzen), sicherzustellen, daß die Trägergassättigung nicht volumenstromabhängig ist, wurde sie mit Toluol, Ethylbenzol und Styrol bei unterschiedlichen Volumenströmen bestimmt. Als mittlerer Sättigungsgrad für alle drei Substanzen ergab sich 0.34 (siehe Tabelle A2 und Abb. A4). Die Sättigung mit den anderen Substanzen wurde nur einmal bei den Volumenströmen bestimmt, mit denen sie in das Reaktionsrohr dosiert wurden.

Für die Modellierung der Geschwindigkeitskonstanten und der in Kap. 3. 2 bestimmten Verhältnisse aus Zerfalls- und Stabilisierungskonstante (D/S) des schwingungsangeregten Ethylbenzols haben die absoluten Konzentrationen einen sehr geringen Einfluß. Für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten durch Modellierungsrechnungen sind vielmehr die *Umsatzänderungen* und für die Werte des D/S die *Konzentrationsverhältnisse* des Ausgangsstoffes und der Reaktionsprodukte untereinander bedeutsam.