

# Berechnung von Reaktionen mit statistischem Gleichgewicht<sup>1)</sup>

Von JOH. BOESLER und REINHOLD BUDRUSS

Mit 1 Abbildung

## Inhaltsübersicht

Es wird eine Methode entwickelt, welche gestattet, die Produktzusammensetzung bei Reaktionen mit statistischer Verteilung vorauszubestimmen, andererseits bei Vorliegen von gemessenen Werten die Reaktionsgeschwindigkeiten zu ermitteln.

### 1. Einleitung

Eine typische Reaktion, die nach einem statistischen Gleichgewicht verläuft, ist die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen. Der einfachste Fall, an dem die Berechnung der Produktverteilung hier erläutert wird, ist die Chlorierung von Methan, jedoch läßt sich, nachdem das Grundsätzliche der Methode entwickelt worden ist, das Berechnungsverfahren sinngemäß auf alle ähnlich verlaufenden Reaktionen übertragen.

Der Reaktionsverlauf ist folgender:

1.  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
2.  $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$
3.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CHCl}_3 + \text{HCl}$
4.  $\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + \text{HCl}$

Wird die Reaktion von reinem  $\text{CH}_4$  ausgehend eingeleitet, so erscheinen mit der Bildung des ersten Substitutionsproduktes auch alle anderen. Wenn also eine bestimmte Menge  $\text{Cl}_2$  zur Reaktion gebracht worden ist, werden alle vier Substitutionsprodukte und das Ausgangsprodukt, hier  $\text{CH}_4$ , in einer bestimmten Verteilung vorliegen. Maßgebend für die Verteilung ist die von jedem Produkt vor der Reaktion vorliegende Menge und die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Reaktionsteilnehmer. (Ausgenommen hiervon ist der Fall, in dem  $\text{CHCl}_3$  als einziges Produkt vor der Reaktion vorliegt; hier kann nur noch  $\text{CCl}_4$  gebildet werden.)

$\text{HCl}$  ist nicht als Reaktionsteilnehmer zu werten und scheidet daher bei den weiteren Betrachtungen aus.

<sup>1)</sup> Die Arbeiten wurden im Jahre 1947 durchgeführt.

Es gibt verschiedene Methoden, um die statistische Verteilung der Reaktionsprodukte vorauszubestimmen. Sie gehen alle, soweit bekannt, von der Reihenentwicklung aus, was naheliegend ist; die Reihenentwicklung, ausgehend von  $\text{Cl}_2$ , gibt aber nur einen verhältnismäßig kleinen Reaktionsabschnitt genau wieder und krankt daran, daß eine Reihe sich nicht „anhalten läßt“. Das soll heißen, daß bei dem vierten Substitutionsprodukt die Reaktion endgültig zu Ende ist, ein fünftes Produkt gibt es nicht mehr.

Es wurde daher diese Methode grundsätzlich verlassen; damit kann nicht mehr von der zur Reaktion gebrachten  $\text{Cl}_2$ -Menge ausgegangen werden, sondern es muß mit der durch Reaktion verschwundenen oder gebildeten Menge irgend eines der Reaktionsteilnehmer begonnen und die erforderliche  $\text{Cl}_2$ -Menge hinterher bestimmt werden.

Außerdem muß von einer ganz allgemein gültigen Methode zur Berechnung der Produktverteilung verlangt werden, daß außer etwa nur einem Anfangsprodukt — vielleicht  $\text{CH}_4$  — alle anderen Substitutionsprodukte schon in bestimmter Verteilung vorliegen und dabei die Zusammensetzung nach der Reaktion richtig wiedergegeben wird.

## 2. Das Reaktionsgemisch bei Gleichberechtigung aller Reaktionsteilnehmer

Der rechnerisch am einfachsten zu behandelnde Fall liegt vor, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit bei allen Reaktionsteilnehmern gleich groß ist.

Die einzelnen Reaktionsteilnehmer seien bei laufender Reaktion:

Das Ausgangsprodukt — hier $\text{CH}_4$ —	= $m_0$
das erste Substitutionsprodukt	= $m_1$
das zweite Substitutionsprodukt	= $m_2$
das dritte Substitutionsprodukt	= $m_3$ usw.,

außerdem soll

$$m_0 + m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n = 1$$

sein.

Das bei Beginn der Reaktion vorliegende Produkt sei

$M_0$ , bzw.  $M_1$ , bzw.  $M_2$  usw., die Indizes wie oben,

außerdem

$$M_0 + M_1 + M_2 + M_3 + \dots = 1.$$

Die Änderung der einzelnen Produkte sei absolut

$$|dm_0|, |dm_1|, |dm_2|, \dots \text{ usw.}$$

Dann ist bei gleicher Reaktionsgeschwindigkeit für alle Teilnehmer

$$\frac{|dm_0|}{m_0} = \frac{|dm_1|}{m_1} = \frac{|dm_2|}{m_2} = \dots = dK,$$

wobei  $K$  eine Hilfsgröße ist, welche lediglich den Verhältniswert ausdrückt.

Geht ein Betrag  $|dm_0|$  in Reaktion, so erhalten wir den verbleibenden Betrag

$$\overline{m}_0' = m_0 - |dm_0|$$

oder

$$\overline{m}_0 - m_0 = - |dm_0|$$

oder

$$\overline{m}_0 - m_0 = - m_0 dK.$$

Die Differentialgleichung lautet:

$$dm_0 = - m_0 dK$$

und das allgemeine Integral

$$m_0 = e^{-K+C}.$$

Wenn wir die Konstante bei Beginn der Reaktion einführen, folgt

$$m_0 = M_0 e^{-K}. \quad (1)$$

Für den Beginn des Prozesses wird  $M_0$  mit seinem tatsächlichen zu diesem Zeitpunkt vorhandenen Wert eingesetzt. Der Wert von  $m_0$  ist frei wählbar, d. h. es wird hier bewußt von dem Wert  $M_0 - m_0$  ausgegangen, also dem bei der Reaktion verschwindenden Teil des ursprünglichen Produktes, und nicht von der  $Cl_2$ -Zugabe.

Für das erste Substitutionsprodukt liegen nun die Verhältnisse so, daß es gleichzeitig um den Betrag  $|dm_0|$  zunimmt und um den Betrag  $|dm_1|$  abnimmt.

Es wird also der verbleibende Betrag

$$\begin{aligned} \overline{m}_1 &= m_1 + |dm_0| - |dm_1| \\ \overline{m}_1 - m_1 &= (m_0 - m_1) dK. \end{aligned}$$

Die Differentialgleichung lautet:

$$dm_1 = (m_0 - m_1) dK$$

und das allgemeine Integral

$$m_1 = [M_0 K + C] e^{-K}.$$

oder nach Bestimmung der Konstanten

$$m_1 = [M_0 K + M_1] e^{-K}. \quad (2)$$

Für das zweite Substitutionsprodukt wird analog

$$\overline{m}_2 - m_2 = |dm_1| - |dm_2|,$$

woraus die Differentialgleichung folgt

$$dm_2 = (m_1 - m_2) dK$$

und das allgemeine Integral

$$m_2 = [\frac{1}{2} M_0 K^2 + M_1 K + C] e^{-K}.$$

Nach Bestimmung der Konstanten ist

$$m_2 = \left(\frac{1}{2} M_0 K^2 + M_1 K + M_2\right) e^{-K}. \quad (3)$$

Für das dritte Substitutionsprodukt folgt

$$m_3 = \left(\frac{1}{3!} M_0 K^3 + \frac{1}{2} M_1 K^2 + M_2 K + M_3\right) e^{-K}. \quad (4)$$

Das Endprodukt  $m_4$  ist einfach zu berechnen aus der Tatsache, daß am Anfang der Reaktion

$$M_0 + M_1 + M_2 + M_3 + \dots = 1$$

war, also

$$m_4 = 1 - m_0 - m_1 - m_2 - m_3$$

sein muß.

Aus den vorstehenden Gln. (1) bis (4) ist das Bildungsgesetz klar zu erkennen, so daß die Methode ohne neuerliche Berechnungen auf beliebig viele Reaktionsteilnehmer ausgedehnt werden kann.

Ist etwa das Endprodukt  $m_n$ , also das letzte reaktionsfähige Produkt  $m_{n-1}$ , so würde für dieses die Gleichung lauten:

$$m_{n-1} = \left(\frac{1}{(n-1)!} M_0 K^{n-1} + \frac{1}{(n-2)!} M_1 K^{n-2} + \dots + M_{n-2} K + M_{n-1}\right) e^{-K}.$$

Man kann sich auch die Gleichungen sozusagen in vertikaler Richtung betrachten und man sieht, daß für jedes Produkt dieselbe Reihe entwickelt worden ist, welche jeweils soviel später beginnt, als der Stellung des Produktes im Reaktionsprozeß entspricht.

### 3. Das Reaktionsgemisch bei verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Teilnehmer

Die Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit aller Teilnehmer gleich groß ist, stellt eine unzulässige Einschränkung dar. Die Behandlung des Problems im Hinblick auf die verschiedene Größe der Reaktionsgeschwindigkeiten ist ungleich schwieriger als bei gleicher Größe. Sie führt zu unübersichtlichen Ausdrücken. Durch eine entsprechende Anordnung konnte allerdings erreicht werden, daß zumindest das Bildungsgesetz der einzelnen Glieder zu erkennen ist, so daß eine Ausdehnung der Berechnungsmethode auf eine größere Zahl von Reaktionsteilnehmern durchaus möglich ist, ohne neue Ableitungen vornehmen zu müssen.

Die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten können dadurch zum Ausdruck gebracht werden, daß die einzelnen Reaktionsteilnehmer ein „Gewicht“ erhalten. Wenn also ein Teilnehmer  $p$ -mal so schnell als ein anderer reagiert, so würde dieses einer Erhöhung seines Betrages im Gemisch auf den  $p$ -fachen Wert entsprechen.

Analog der oben entwickelten Verhältnisgleichung

$$\frac{|dm_0|}{m_0} = \frac{|dm_1|}{m_1} = \frac{|dm_2|}{m_2} = \dots = dK$$

wäre zu setzen

$$\frac{|dm_0|}{p_0 m_0} = \frac{|dm_1|}{p_1 m_1} = \frac{|dm_2|}{p_2 m_2} = \dots = dK.$$

Man kann dann einen der Werte  $p$ , am besten  $p_0$ , gleich 1 setzen und alle anderen mit dem entsprechenden auf  $p_0 = 1$  reduzierten Wert.

Wir setzen genau wie oben für den Reaktionsteilnehmer  $m_0$  die Differentialgleichung an

$$dm_0 = -p_0 m_0 dK,$$

woraus nach Ermittlung der Konstanten das allgemeine Integral folgt

$$m_0 = M_0 e^{-p_0 K}. \quad (5)$$

Für das erste Substitutionsprodukt ist die Differentialgleichung

$$dm_1 = (p_0 m_0 - p_1 m_1) dK,$$

woraus das allgemeine Integral hervorgeht

$$m_1 = \frac{p_0 M_0}{-p_0 + p_1} (e^{-p_0 K} - e^{-p_1 K}) + M_1 e^{-p_1 K},$$

welches besser in der Form geschrieben wird

$$m_1 = p_0 M_0 \left( \frac{e^{-p_0 K}}{p_1 - p_0} + \frac{e^{-p_1 K}}{p_0 - p_1} \right) + M_1 e^{-p_1 K} \quad (6)$$

Es folgt für das zweite Substitutionsprodukt die Differentialgleichung

$$dm_2 = (p_1 m_1 - p_2 m_2) dK$$

und allgemein

$$m_2 = p_0 p_1 M_0 \left( \frac{e^{-p_0 K}}{(p_1 - p_0)(p_2 - p_0)} + \frac{e^{-p_1 K}}{(p_0 - p_1)(p_2 - p_1)} + \frac{e^{-p_2 K}}{(p_0 - p_2)(p_1 - p_2)} \right) + p_1 M_1 \left( \frac{e^{-p_1 K}}{p_2 - p_1} + \frac{e^{-p_2 K}}{p_1 - p_2} \right) + M_2 e^{-p_2 K}. \quad (7)$$

Für das dritte Substitutionsprodukt wird

$$dm_3 = (p_2 m_2 - p_3 m_3) dK$$

und allgemein

$$m_3 = p_0 p_1 p_2 M_0 \left\{ \frac{e^{-p_0 K}}{(p_1 - p_0)(p_2 - p_0)(p_3 - p_0)} + \frac{e^{-p_1 K}}{(p_0 - p_1)(p_2 - p_1)(p_3 - p_1)} + \frac{e^{-p_2 K}}{(p_0 - p_2)(p_1 - p_2)(p_3 - p_2)} \right\} + p_1 p_2 M_1 \left\{ \frac{e^{-p_1 K}}{(p_2 - p_1)(p_3 - p_1)} + \frac{e^{-p_2 K}}{(p_1 - p_2)(p_3 - p_2)} + \frac{e^{-p_3 K}}{(p_1 - p_3)(p_2 - p_3)} \right\} + p_2 M_2 \left\{ \frac{e^{-p_2 K}}{p_3 - p_2} + \frac{e^{-p_3 K}}{p_2 - p_3} \right\} + M_3 e^{-p_3 K} \quad (8)$$

Danach dürfte das mathematische Bildungsgesetz derart klar sein, daß es ohne Schwierigkeit auf eine beliebige Anzahl von Reaktionsteilnehmern erweitert werden kann. Die scheinbare Unübersichtlichkeit verschwindet im Augenblick der zahlenmäßigen Auswertung.

Eine Einschränkung schwerwiegender Art muß allerdings vorgenommen werden. Die obigen Entwicklungen (5) bis (8) stimmen in allen den Fällen, in welchen nicht irgend zwei Reaktionsteilnehmer die gleiche oder nahezu gleiche Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. Sollte dieses irgendwo eintreten, so würde die Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten nahezu oder gleich Null werden. Da die Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. deren Masse im Nenner stehen, würden die betreffenden Glieder unzulässig groß oder gleich  $\infty$  werden, womit eine zahlenmäßige Auswertung unmöglich wird.

#### 4. Die allgemeinste Lösung des Problems

Wenn man die Möglichkeit verschiedener Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionsteilnehmer als nicht ausgeschlossen ansieht, sondern als die wahrscheinlichste Gegebenheit, so muß auch die Möglichkeit als wahrscheinlich vorausgesetzt werden, daß zwei Teilnehmer die gleiche oder annähernd gleiche Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. Die Ermittlung der Gleichungen für diese Fälle war eine erhebliche Arbeit.

Die Grundgleichung ist bereits gegeben

$$m_0 = M_0 \cdot e^{-p_0 K}.$$

Für das erste Substitutionsprodukt wird die Differentialgleichung angesetzt

$$m_1'' + (p_0 + p_1) m_1' + p_0 \cdot p_1 m_1 = 0.$$

Es sind hier zwei mögliche Lösungsfälle zu unterscheiden:

$$1. \quad p_0 \neq p_1 \\ m_1 = C_0 e^{-p_0 K} + C_1 e^{-p_1 K},$$

wobei

$$C_0 = \frac{p_0 M_0}{p_1 - p_0}, \\ C_1 = \frac{p_0 M_0}{p_0 - p_1} + M_1.$$

$$2. \quad p_0 = p_1 \\ m_1 = (C_0 + C_1 K) e^{-p_0 K},$$

wobei

$$C_0 = M_1 \\ C_1 = p_0 M_0.$$

Für das zweite Substitutionsprodukt würde die Differentialgleichung lauten

$$m_2''' + (p_0 + p_1 + p_2) m_2'' + (p_0 p_1 + p_0 p_2 + p_1 p_2) m_2' + (p_0 p_1 p_2) m_2 = 0.$$

Hier ergeben sich bereits fünf verschiedene Lösungsfälle, welche in der Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Für das dritte Substitutionsprodukt würde die Differentialgleichung lauten

$$m_3^{IV} + (p_0 + p_1 + p_2 + p_3) m_3''' + (p_0 p_1 + p_0 p_2 + p_0 p_3 + p_1 p_2 + p_1 p_3 + p_2 p_3) m_3'' + (p_0 p_1 p_2 + p_0 p_1 p_3 + p_0 p_2 p_3 + p_1 p_2 p_3) m_3' + (p_0 p_1 p_2 p_3) m_3 = 0.$$

Die möglichen Lösungsfälle sind in der Tabelle 2 zusammengestellt, bis auf die Fälle:  $p_0, p_0, p_2, p_2$ ;  $p_0, p_1, p_0, p_1$  und  $p_0, p_1, p_1, p_0$  (siehe Tabelle 2a).

Diese Entwicklungen wurden hier nur aufgenommen, um einen Abschluß des gesamten Problems zu erreichen. Für die praktische Rechnung werden wohl immer die Gln. (5) bis (8) ausreichen.

Tabelle 1

	Reaktionsgeschwindigkeit für			Lösung für $m_2$
	$m_0$	$m_1$	$m_2$	
1	$p_0$	$p_1$	$p_2$	$C_0 e^{-p_0 K} + C_1 e^{-p_1 K} + C_2 e^{-p_2 K}$
2	$p_0$	$p_0$	$p_2$	$(C_0 + K C_1) e^{-p_0 K} + C_2 e^{-p_2 K}$
3	$p_0$	$p_1$	$p_0$	$(C_0 + K C_2) e^{-p_0 K} + C_1 e^{-p_1 K}$
4	$p_0$	$p_1$	$p_1$	$C_0 e^{-p_0 K} + (C_1 + K C_2) e^{-p_1 K}$
5	$p_0$	$p_0$	$p_0$	$(C_0 + K C_1 + K^2 C_2) e^{-p_0 K}$
Die Werte der Konstanten sind:				
	$C_0 =$	$C_1 =$	$C_2 =$	
1	$\frac{p_0 p_1 M_0}{(p_1 - p_0)(p_2 - p_0)}$	$\frac{p_0 p_1 M_0}{(p_0 - p_1)(p_2 - p_1)} + \frac{p_1 M_1}{(p_2 - p_1)}$	$\frac{p_0 p_1 M_0}{(p_0 - p_2)(p_1 - p_2)} + \frac{p_1 M_1}{(p_1 - p_2)} + M_2$	
2	$\frac{-p_0^2 M_0}{(p_2 - p_0)^2} + \frac{p_0 M_1}{(p_2 - p_0)}$	$\frac{p_0^2 M_0}{(p_2 - p_0)}$	$\frac{p_0^2 M_0}{(p_0 - p_2)^2} + \frac{p_0 M_1}{(p_0 - p_2)} + M_2$	
3	$\frac{-p_0 p_1 M_0}{(p_1 - p_0)^2} + \frac{p_1 M_1}{(p_1 - p_0)} + M_2$	$\frac{p_0 p_1 M_0}{(p_0 - p_1)^2} + \frac{p_1 M_1}{(p_0 - p_1)}$	$\frac{p_0 p_1 M_0}{(p_1 - p_0)}$	
4	$\frac{p_0 p_1 M_0}{(p_1 - p_0)^2}$	$\frac{-p_0 p_1 M_0}{(p_1 - p_0)^2} + M_2$	$\frac{p_0 p_1 M_0}{(p_0 - p_1)} + p_1 M_1$	
5	$M_2$	$p_0 M_1$	$\frac{p_0^2 M_0}{2}$	

Tabelle 2

Reaktionsgeschwindigkeiten für					Allgemeines Integral $m_3 =$	
	$m_0$	$m_1$	$m_2$	$m_3$		
I	1	$p_0$	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$C_0 e^{-p_0 K} + C_1 e^{-p_1 K} + C_2 e^{-p_2 K} + C_3 e^{-p_3 K}$
II	2	$p_0$	$p_0$	$p_2$	$p_3$	$(C_0 + K C_1) e^{-p_0 K} + C_2 e^{-p_2 K} + C_3 e^{-p_3 K}$
	3	$p_0$	$p_1$	$p_0$	$p_3$	$(C_0 + K C_2) e^{-p_0 K} + C_1 e^{-p_1 K} + C_3 e^{-p_3 K}$
	4	$p_0$	$p_1$	$p_2$	$p_0$	$(C_0 + K C_3) e^{-p_0 K} + C_1 e^{-p_1 K} + C_2 e^{-p_2 K}$
	5	$p_0$	$p_1$	$p_1$	$p_3$	$C_0 e^{-p_0 K} + (C_1 + K C_2) e^{-p_1 K} + C_3 e^{-p_3 K}$
	6	$p_0$	$p_1$	$p_2$	$p_1$	$C_0 e^{-p_0 K} + (C_1 + K C_3) e^{-p_1 K} + C_2 e^{-p_2 K}$
	7	$p_0$	$p_1$	$p_2$	$p_2$	$C_0 e^{-p_0 K} + C_1 e^{-p_1 K} + (C_2 + K C_3) e^{-p_2 K}$
III	8	$p_0$	$p_0$	$p_0$	$p_3$	$(C_0 + C_1 K + K^2 C_2) e^{-p_0 K} + C_3 e^{-p_3 K}$
	9	$p_0$	$p_0$	$p_2$	$p_0$	$(C_0 + K C_1 + K^2 C_3) e^{-p_0 K} + C_2 e^{-p_2 K}$
	10	$p_0$	$p_1$	$p_0$	$p_0$	$(C_0 + K C_2 + K^2 C_3) e^{-p_0 K} + C_1 e^{-p_1 K}$
	11	$p_0$	$p_1$	$p_1$	$p_1$	$C_0 e^{-p_0 K} + (C_1 + K C_2 + K_2 C_3) e^{-p_1 K}$
IV	12	$p_0$	$p_0$	$p_0$	$p_0$	$(C_0 + K C_1 + K^2 C_2 + K^3 C_3) e^{-p_0 K}$
Die Werte der Konstanten sind						
$C_0$						
I	1	$\frac{p_0 p_1 p_2 M_0}{(p_1 - p_0)(p_2 - p_0)(p_3 - p_0)}$				
II	2	$\frac{p_0^2 p_2 (2 p_0 - p_2 - p_3) M_0}{(p_2 - p_0)^2 (p_3 - p_0)^2} + \frac{p_0 p_2 M_1}{(p_2 - p_0)(p_3 - p_0)}$				
	3	$\frac{p_0^2 p_1 (2 p_0 - p_1 - p_3) M_0}{(p_1 - p_0)^2 (p_3 - p_0)^2} + \frac{p_0 p_1 M_1}{(p_1 - p_0)(p_3 - p_0)} + \frac{p_0 M_2}{(p_3 - p_0)}$				
	4	$\frac{p_0 p_1 p_2 (2 p_0 - p_1 - p_2) M_0}{(p_1 - p_0)^2 (p_2 - p_0)^2} + \frac{p_1 p_2 M_1}{(p_1 - p_0)(p_2 - p_0)} + \frac{p_2 M_2}{(p_2 - p_0)} + M_3$				
	5	$\frac{p_0 p_1^2 M_0}{(p_1 - p_0)^2 (p_3 - p_0)}$				
	6	$\frac{p_0 p_1 p_2 M_0}{(p_1 - p_0)^2 (p_2 - p_0)}$				
	7	$\frac{p_0 p_1 p_2 M_0}{(p_1 - p_0)(p_2 - p_0)^2}$				
	III	8	$\frac{p_0^3 M_0}{(p_3 - p_0)^3} - \frac{p_0^2 M_1}{(p_3 - p_0)^2} + \frac{p_0 M_2}{(p_3 - p_0)}$			
9		$\frac{p_0^2 p_2 M_0}{(p_2 - p_0)^3} - \frac{p_0 p_2 M_1}{(p_2 - p_0)^2} + \frac{p_2 M_2}{(p_2 - p_0)} + M_3$				
10		$\frac{p_0^2 p_1 M_0}{(p_1 - p_0)^3} - \frac{p_0 p_1 M_1}{(p_1 - p_0)^2} + M_3$				
11		$\frac{p_0 p_1^2 M_0}{(p_1 - p_0)^3}$				
IV	12	$M_3$				

Tabelle 2 (Fortsetzung)

		$C_1$
I	1	$\frac{p_0 p_1 p_2 M_0}{(p_0 - p_1)(p_2 - p_1)(p_3 - p_1)} + \frac{p_1 p_2 M_1}{(p_2 - p_1)(p_3 - p_1)}$
II	2	$\frac{p_0^2 p_2 M_0}{(p_2 - p_0)(p_3 - p_0)}$
	3	$\frac{p_0^2 p_1 M_0}{(p_0 - p_1)^2 (p_3 - p_1)} + \frac{p_0 p_1 M_1}{(p_0 - p_1)(p_3 - p_1)}$
	4	$\frac{p_0 p_1 p_2 M_0}{(p_0 - p_1)^2 (p_2 - p_1)} + \frac{p_1 p_2 M_1}{(p_0 - p_1)(p_2 - p_1)}$
	5	$\frac{p_0 p_1^2 (2 p_1 - p_0 - p_3) M_0}{(p_0 - p_1)^2 (p_3 - p_1)^2} - \frac{p_1^2 M_1}{(p_3 - p_1)^2} + \frac{p_1 M_2}{(p_3 - p_1)}$
	6	$\frac{p_0 p_1 p_2 (2 p_1 - p_0 - p_2) M_0}{(p_0 - p_1)^2 (p_2 - p_1)^2} - \frac{p_1 p_2 M_1}{(p_2 - p_1)^2} + \frac{p_2 M_2}{(p_2 - p_1)} + M_3$
	7	$\frac{p_0 p_1 p_2 M_0}{(p_0 - p_1)(p_2 - p_1)^2} + \frac{p_1 p_2 M_1}{(p_2 - p_1)^2}$
	III	8
9		$\frac{p_0^2 p_2 M_0}{(p_2 - p_0)^2} - \frac{p_0 p_2 M_1}{(p_2 - p_0)}$
10		$\frac{p_0^2 p_1 M_0}{(p_0 - p_1)^3} + \frac{p_0 p_1 M_1}{(p_0 - p_1)^2}$
11		$\frac{p_0 p_1^2 M_0}{(p_0 - p_1)^3} + M_3$
IV	12	$p_0 M_2$
		$C_2$
I	1	$\frac{p_0 p_1 p_2 M_0}{(p_0 - p_2)(p_1 - p_2)(p_3 - p_2)} + \frac{p_1 p_2 M_1}{(p_1 - p_2)(p_3 - p_2)} + \frac{p_2 M_2}{(p_3 - p_2)}$
II	2	$\frac{p_0^2 p_2 M_0}{(p_0 - p_2)^2 (p_3 - p_2)} + \frac{p_0 p_2 M_1}{(p_0 - p_2)(p_3 - p_2)} + \frac{p_2 M_2}{(p_3 - p_2)}$
	3	$\frac{p_0^2 p_1 M_0}{(p_1 - p_0)(p_3 - p_0)}$
	4	$\frac{p_0 p_1 p_2 M_0}{(p_0 - p_2)^2 (p_1 - p_2)} + \frac{p_1 p_2 M_1}{(p_0 - p_2)(p_1 - p_2)} + \frac{p_2 M_2}{(p_0 - p_2)}$
	5	$\frac{p_0 p_1^2 M_0}{(p_0 - p_1)(p_3 - p_1)} + \frac{p_1^2 M_1}{(p_3 - p_1)}$
	6	$\frac{p_0 p_1 p_2 M_0}{(p_0 - p_2)(p_1 - p_2)^2} + \frac{p_1 p_2 M_1}{(p_1 - p_2)^2} + \frac{p_2 M_2}{(p_1 - p_2)}$
	7	$\frac{p_0 p_1 p_2 (2 p_2 - p_0 - p_1) M_0}{(p_0 - p_2)^2 (p_1 - p_2)^2} - \frac{p_1 p_2 M_1}{(p_1 - p_2)^2} + M_3$

Tabelle 2 (Fortsetzung)

		$C_2$
III	8	$\frac{p_0^3 M_0}{2(p_3 - p_0)}$
	9	$\frac{p_0^2 p_2 M_0}{(p_0 - p_2)^3} + \frac{p_0 p_2 M_1}{(p_0 - p_2)^2} + \frac{p_2 M_2}{(p_0 - p_2)}$
	10	$-\frac{p_0^2 p_1 M_0}{(p_1 - p_0)^2} + \frac{p_0 p_1 M_1}{(p_1 - p_0)} + p_0 M_2$
	11	$-\frac{p_0 p_1^2 M_0}{(p_1 - p_0)^2} + p_1 M_2$
IV	12	$\frac{p_0^3}{2!} M_1$
		$C_3$
I	1	$\frac{p_0 p_1 p_2 M_0}{(p_0 - p_3)(p_1 - p_3)(p_2 - p_3)} + \frac{p_1 p_2 M_1}{(p_1 - p_3)(p_2 - p_3)} + \frac{p_2 M_2}{(p_2 - p_3)} + M_3$
II	2	$\frac{p_0^2 p_2 M_0}{(p_0 - p_3)^2(p_2 - p_3)} + \frac{p_0 p_2 M_1}{(p_0 - p_3)(p_2 - p_3)} + \frac{p_2 M_2}{(p_2 - p_3)} + M_3$
	3	$\frac{p_0^2 p_1 M_0}{(p_0 - p_3)^2(p_1 - p_3)} + \frac{p_0 p_1 M_1}{(p_0 - p_3)(p_1 - p_3)} + \frac{p_0 M_2}{(p_0 - p_3)} + M_3$
	4	$\frac{p_0 p_1 p_2 M_0}{(p_1 - p_0)(p_2 - p_0)}$
	5	$\frac{p_0 p_1^2 M_0}{(p_0 - p_3)(p_1 - p_3)^2} + \frac{p_1^2 M_1}{(p_1 - p_3)^2} + \frac{p_1 M_2}{(p_1 - p_3)} + M_3$
	6	$\frac{p_0 p_1 p_2 M_0}{(p_0 - p_1)(p_2 - p_1)} + \frac{p_1 p_2 M_1}{(p_2 - p_1)}$
	7	$\frac{p_0 p_1 p_2 M_0}{(p_0 - p_2)(p_1 - p_2)} + \frac{p_1 p_2 M_1}{(p_1 - p_2)} + p_2 M_2$
	III	8
9		$\frac{p_0^2 p_2 M_0}{2(p_2 - p_0)}$
10		$\frac{p_0^2 p_1 M_0}{2(p_1 - p_0)}$
11		$\frac{p_0 p_1^2 M_0}{2(p_0 - p_1)} + \frac{p_1^2 M_1}{2}$
IV	12	$\frac{p_0^3}{3!} M_0$

Tabelle 2 a

Reaktionsgeschwindigkeiten für						Allgemeines Integral $m_3 =$
	$m_0$	$m_1$	$m_2$	$m_3$		
IIa	13	$p_0$	$p_0$	$p_2$	$p_2$	$(C_0 + K C_2) e^{-p_0 K} + (C_2 + K C_0) e^{-p_2 K}$
	14	$p_0$	$p_1$	$p_0$	$p_1$	$(C_0 + K C_2) e^{-p_0 K} + (C_1 + K C_0) e^{-p_1 K}$
	15	$p_0$	$p_1$	$p_1$	$p_0$	$(C_0 + K C_3) e^{-p_0 K} + (C_1 + K C_2) e^{-p_1 K}$
		$C_0$			$C_1$	
IIa	13	$\frac{2 p_0^2 p_2 M_0}{(p_0 - p_2)^3} + \frac{p_0 p_2 M_1}{(p_0 - p_2)^2}$			$\frac{p_0^2 p_2 M_0}{(p_0 - p_2)^2}$	
	14	$\frac{2 p_0^2 p_1 M_0}{(p_0 - p_1)^3} + \frac{p_0 p_1 M_1}{(p_0 - p_1)^2} - \frac{p_0 M_2}{(p_0 - p_1)}$			$\frac{-2 p_0^2 p_1 M_0}{(p_0 - p_1)^3} - \frac{p_0 p_1 M_1}{(p_0 - p_1)^2} + \frac{p_0 M_2}{(p_0 - p_1)} + M_3$	
	15	$\frac{2 p_0 p_1^2 M_0}{(p_0 - p_1)^3} + \frac{p_1^2 M_1}{(p_0 - p_1)^2} - \frac{p_1 M_2}{(p_0 - p_1)} + M_3$			$\frac{-2 p_0 p_1^2 M_0}{(p_0 - p_1)^3} - \frac{p_1^2 M_1}{(p_0 - p_1)^2} + \frac{p_1 M_2}{(p_0 - p_1)}$	
		$C_2$			$C_3$	
IIa	13	$\frac{-2 p_0^2 p_2 M_0}{(p_0 - p_2)^3} - \frac{p_0 p_2 M_1}{(p_0 - p_2)^2} + M_3$			$\frac{p_0^2 p_2 M_0}{(p_0 - p_2)^2} + \frac{p_0 p_2 M_1}{(p_0 - p_2)} + p_2 M_2$	
	14	$\frac{p_0^2 p_1 M_0}{(p_0 - p_1)^2}$			$\frac{p_0^2 p_1 M_0}{(p_0 - p_1)^2} + \frac{p_0 p_1 M_1}{(p_0 - p_1)}$	
	15	$\frac{p_0 p_1^2 M_0}{(p_0 - p_1)^2} + \frac{p_1^2 M_1}{(p_0 - p_1)}$			$\frac{p_0 p_1^2 M_0}{(p_0 - p_1)^2}$	

### 5. Prüfung der Methode an Versuchsergebnissen

Es interessiert am meisten, wie weit die Theorie mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Wir haben die von MCBEE und HASS veröffentlichten Daten der Methanchlorierung zu diesem Zweck herangezogen (Ind. Engng. Chem. März 1942). Die Ergebnisse sind im Schaubild dargestellt; dazu muß allerdings bemerkt werden, daß die Verfasser die Analysenwerte bis zum Molverhältnis 3 als einwandfrei angeben, darüber hinaus wurden sie schwankend, infolge des Zerfalls in C und H<sub>2</sub>.

Die Versuchsergebnisse:

$\frac{Cl_2}{CH_4}$	Endprodukt				
	% CH <sub>4</sub>	% CH <sub>3</sub> Cl	% CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	% CHCl <sub>3</sub>	% CCl <sub>4</sub>
0,5	66,0	21,1	10,2	2,4	0,3
1,1	41,0	22,1	24,2	11,2	1,6
1,68	24,7	14,3	32,5	25,2	3,3
1,98	21,8	8,4	27,2	35,6	7,1
2,28	16,7	4,4	24,3	43,1	11,4
3,02	7,1	2,6	14,8	51,8	28,6

Gerechnet wurden mit Hilfe der Gln. (5) bis (8) an Hand der Versuchsergebnisse zunächst die Reaktionsgeschwindigkeiten. Es handelt sich dabei nicht um die momentanen Geschwindigkeiten, sondern die-

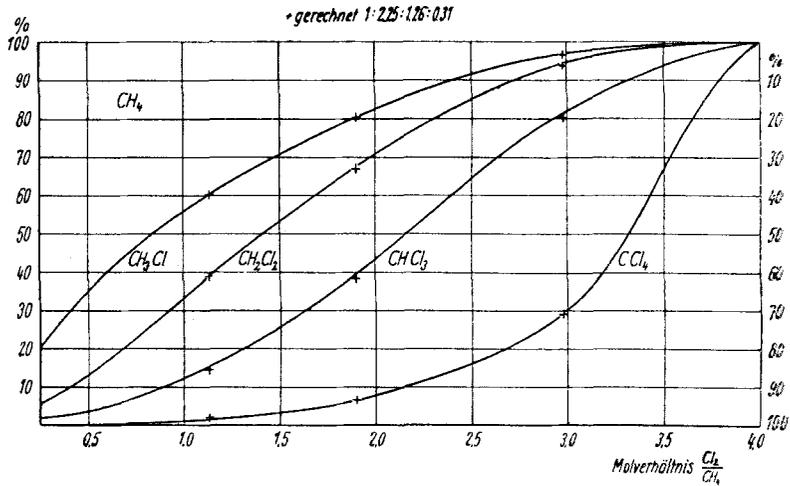


Abb. 1. Chlorierung von  $CH_4$ . McBEE und HASS, Ind. Engng. Chem. März 1942

jenigen, welche als Mittelwerte von 0 bis zum Molverhältnis 1, von 0 bis zum Molverhältnis 2 usw. auf Grund der an diesen Punkten vorliegenden Zusammensetzungen resultieren. Es ergaben sich

Mol- verhältnis $\frac{Cl_2}{CH_4}$	$P_0$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
0 bis 1	1	2,07	1,47	0,4
0 bis 2	1	2,31	1,24	0,3
0 bis 3	1	2,18	1,12	0,29

Es wurde dann mit einem über den ganzen Bereich einheitlichen Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten

$$P_0 : P_1 : P_2 : P_3 = 1 : 2,25 : 1,26 : 0,31$$

für verschiedene Molverhältnisse die Produktzusammensetzung bestimmt.

Die eingetragenen Punkte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Die hier entwickelte Berechnungsmethode ist als durchaus brauchbar anzusehen. Man kann mit einem geringen Zeitaufwand sowohl aus Experimenten die Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmen, wie auch eine ziemlich sichere Voraussage über die Endprodukte geben.

*Leipzig.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1954.