

Zur Chlorierung von Alkanen II

## Über die Reaktionsgeschwindigkeiten von Alkanen und Chloralkanen bei der thermischen Chlorierung

Von H.-G. KÖNNECKE, C. SCHUHLER und P. HAHN

Mit 3 Abbildungen

*Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 65. Geburtstage gewidmet*

### Inhaltsübersicht

Bei der Auswertung der Verteilungskurve der Paraffin-Chlorierung wurde bereits darauf hingewiesen, daß eine direkte Schlußfolgerung über die Reaktionsfähigkeit und die damit verbundene Reaktionsgeschwindigkeit des Paraffins und seiner Chlor-substitutionsprodukte mit Chlor aus den einzelnen Messungen nicht möglich ist<sup>1)</sup>. Aber die Frage, ob z. B. ein Mono-chlorparaffin durch das eingetretene Chloratom eine erhöhte Reaktionsfähigkeit (Reaktionsgeschwindigkeit) gegenüber dem noch vorhandenen Paraffin aufweist oder ob Di-, Tri-, Tetrachlorparaffine usw. eine unterschiedliche Reaktionsbereitschaft zum angebotenen Chlor besitzen, ist von allgemeinem Interesse, so daß im folgenden der Versuch unternommen wird, hierüber eine Aussage zu machen.

Der Differential-Ansatz zur Lösung dieser Aufgabe lautet

$$\boxed{y' = k \cdot y},$$

wobei  $y$  die Paraffinmenge und  $y'$  die Abnahme des Paraffins mit zunehmender Chlorierungszeit darstellen, während  $k$  eine Konstante ist, die den Wert  $k = -1$  annimmt, wenn von der Reaktion die folgenden Voraussetzungen erfüllt werden:

1. Das Chlor ersetzt mit gleicher Wahrscheinlichkeit ein Wasserstoffatom am Kohlenwasserstoff, wie auch am Mono-, Di-, Tri-substitutionsprodukt usw., d. h. das Paraffin und die einzelnen Chlorparaffine besitzen die gleiche Reaktionsfähigkeit, die ihrerseits wiederum an die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit aller vorhandenen Komponenten gebunden ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> H.-G. KÖNNECKE u. P. HAHN, J. prakt. Chem. (im Druck).

<sup>2)</sup> F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 668 (1942).

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Chlorierungsreaktion ist unendlich groß, so daß das angebotene Chlor momentan umgesetzt wird<sup>3)</sup>.

Da die unter 1 und 2 gestellten Forderungen von der Reaktion nur zum Teil erfüllt werden – das eingeleitete Chlor wird sofort verbraucht – und über die Reaktionsfähigkeit bzw. -geschwindigkeit keine genaue Kenntnis vorhanden ist, wurde ein allgemeinerer Ansatz gemacht, der nicht mehr von den oben aufgeführten Voraussetzungen abhängig ist.

Der neue Differential-Ansatz

$$y' = k \cdot y^\lambda \quad (1)$$

enthält  $k$  und  $\lambda$  als willkürliche Konstanten, die so bestimmt werden sollen, daß die zur gegebenen Anfangsbedingung gehörige Lösung dieser Differentialgleichung von der gemessenen Paraffinkurve möglichst wenig abweicht<sup>4)</sup>. Nehmen in dieser Gleichung die Konstanten  $k$  und  $\lambda$  die Werte  $k = -1$  und  $\lambda = 1$  an, so sind die Voraussetzungen 1 und 2 voll erfüllt, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffs und der einzelnen Chlorparaffine unterschiedlichen Chlorierungsgrades mit Chlor ist gleich.

Die Lösung der Differentialgleichung (1) ergibt sich mit

$$\lambda = 1 - \frac{1}{\gamma} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \text{ zu } y = \left( \frac{kx + c}{\gamma} \right)^\gamma. \quad c = \text{Integrationskonstante} \quad (2)$$

Da die Differentialgleichung die auftretenden Konzentrationen berücksichtigt, d. h. in Mol/Mol angesetzt ist, macht es sich erforderlich, die

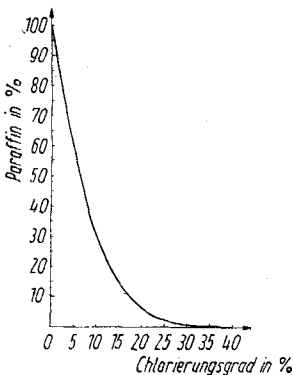


Abb. 1. Abhängigkeit des Alkangehaltes ( $C_{26}$ ) vom Chlorierungsgrad

bisherigen  $\bar{x}$ - und  $\bar{y}$ -Koordinaten der Paraffinkurve umzurechnen. Durch diese Umrechnung wird die Chlorierungszeit  $t$  durch die eingeleitete Chlormenge ersetzt. Während in der Abb. 1 die Paraffinabnahme ( $y$ -Achse) mit steigendem Chlorierungsgrad ( $x$ -Achse) in Prozent aufgetragen ist, wird bei der graphischen Darstellung in Mol/Mol auf der Ordinate  $M_a/M_e$  dargestellt, wobei  $M_a$  gleich die Mole des abgetrennten Paraffins und  $M_e$  die Mole des eingesetzten Paraffins sind. Auf der Abszisse wird  $M_{Cl}/M_e$  aufgetragen. Dabei ist  $M_{Cl}$  die Anzahl der vom Kohlenwasserstoff aufgenommenen  $g$ -Äquivalente Chlor, und  $M_e$

<sup>3)</sup> J. STAUFF, Z. Elektrochem. 48, 550 (1942).

<sup>4)</sup> P. HAHN, Dipl.-Arbeit, Universität Leipzig, 1961.

stellt wiederum die Mole an eingesetztem Paraffin dar. Auf diese Weise erhält man neue Werte für die ursprünglichen Koordinaten  $\bar{x}$  und  $\bar{y}$ , die mit  $x$  und  $y$  bezeichnet werden.

Bei der Umrechnung der  $\bar{x}$ -Werte ( $x$ -Achse) mußte zunächst die durch das eingetretene Chlor zwangsläufig vom Paraffin abgegebene Menge an Wasserstoff (in g) ermittelt werden, um daraus die entsprechende Menge an Chlor (in g), die das Chlorierungsprodukt enthält, berechnen zu können. Gleichzeitig wurde damit auch die Gesamtausbeute an Chlorparaffin der verschiedenen Ansätze erhalten.

Es gilt:

$$\frac{\text{Cl}}{\text{P} + \text{Cl} - \text{H}} = \alpha \quad (\alpha = \text{Chlorierungsgrad}) \quad (3)$$

Cl = aufgenommenes Chlor in g	$\alpha_1 = \frac{\bar{x}_1}{100}$
P = eingesetztes Paraffin in g (10 g)	$\bar{x}_1 = 17,2\%$
H = abgespaltener Wasserstoff in g	$\alpha_1 = 0,172$

Erweitert man (3) mit  $\text{H}^{-1}$  ergibt sich:

$$\frac{\frac{\text{Cl}}{\text{H}}}{\frac{\text{P}}{\text{H}} + \frac{\text{Cl}}{\text{H}} - 1} = \alpha$$

Das Verhältnis Cl:H kann aus den Atomgewichten erhalten werden, da

$$\frac{\text{Cl}}{\text{H}} = \frac{35,457}{1,008} = 35,1756$$

ist und demzufolge 1 Cl = 35,1756 H sind. Durch Einsetzen der jeweiligen Zahlenwerte in (4) erhält man schließlich:

$$\begin{aligned} \text{H} &= 0,058708 \text{ g} \\ \text{Cl} &= 2,06509 \text{ g} \end{aligned}$$

Damit beträgt die Gesamtausbeute an Chlorierungsprodukt 12,06509 g. Der erhaltene Chlorwert sowie die eingesetzte Paraffinmenge müssen nun in die ihnen entsprechenden Mole umgerechnet werden, damit auf der Abszisse

$$x_1 = \frac{\text{g-Äquivalente aufgenommenes Chlor}}{\text{Mole eingesetztes Paraffin}}$$

aufgetragen werden kann.

Bei der Umrechnung der eingesetzten bzw. abgetrennten Paraffinmenge wurde das experimentell ermittelte Molekulargewicht des Paraffins  $\text{C}_{26} = 365$  zugrunde gelegt (theoret. MG: 366,5).

10 g Paraffin  $\text{C}_{26} = 0,027397$  Mol  $\text{C}_{26}$  und 2,06509 g Cl = 0,0582419 g-Äquivalente Cl.

$$x_1 = \frac{0,0582419}{0,027397} = 2,12585$$

Tabelle I  
Experimentelle Werte für die Chlorierung von 10 g Hexakontan

Prod.	$\bar{x}$ (Chlor-grad)	$\bar{y}$ (,Rück- paraffin %)	H <sub>abgesp.</sub> (in g)	Cl <sub>ausgen.</sub> (in g)	(in g- Äquival.)	x	y bez. a. ein- ges. KW (10g)	Rückparaffin bez. auf Gesamtausb. (in g)	Gesamtausb. (in g)
1	17,2	10,60	0,058708	2,065092	0,058242	2,125853	0,127269	1,272680	12,006384
2	18,8	8,01	0,065390	2,300132	0,064870	2,367777	0,097999	0,980003	12,234742
3	22,6	3,64	0,082326	2,895866	0,081673	2,981093	0,046640	0,466413	12,813540
4	24,0	2,69	0,088976	3,129784	0,088270	3,221886	0,035080	0,350798	13,040808
5	27,2	1,37	0,105101	3,696995	0,104267	3,803878	0,018621	0,186209	13,591894
6	29,2	0,65	0,115890	4,076500	0,114970	4,196444	0,009074	0,090744	13,960610
7	32,9	0,34	0,137474	4,835730	0,136382	4,977990	0,004998	0,049974	14,698256
8	36,0	0,20	0,157395	5,536464	0,156146	5,699383	0,003076	0,030758	15,379069
9	39,4	0,08	0,181480	6,383668	0,180040	6,571522	0,001296	0,012962	16,202188
10	42,8	0,009*	0,208288	7,326655	0,206636	7,542285	0,000154	0,001541	17,118367
11	46,8	—	0,243986	8,582354	0,242050	8,834908	—	—	18,338368

\* geschätzter Wert.

Die so für die einzelnen  $x_1$  erhaltenen Werte geben direkt die Zahl der Chloratome pro Paraffinmolekül an, d. h. daß z. B. bei  $x_1 = 2,12585$  durchschnittlich 2 Chloratome pro Paraffinmolekül im Chlorparaffin mit einem Chlorierungsgrad von 17,2% enthalten sind (theoret. Di-chlorid: 16,3% bei C<sub>26</sub>). Diese Angabe kann natürlich nur eine Durchschnittszahl sein, da das Chlorierungsprodukt neben noch unverändertem Kohlenwasserstoff bereits höherchlorierte Anteile enthält<sup>5)</sup>.

Die einzelnen  $x_1$ -Werte der Chlorprodukte 1–11 sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Da auf der Ordinate

$$y_1 = \frac{\text{Mole abgetrenntes Paraffin}}{\text{Mole eingesetztes Paraffin}}$$

aufgetragen werden soll, mußte der prozentuale Paraffingehalt der verschiedenen Chlorprodukte in die entsprechenden Grammengen umgerechnet werden, um daraus die jeweiligen Mole zu erhalten.

<sup>5)</sup> H. GRÜNERT, mdl. Mitteilung; F. ASINGER u. H. J. NAGGATZ, J. prakt. Chem. [4] 2, 37 (1955).

Es gilt:

$$\frac{P^*}{P + Cl - H} = \beta \quad (\beta = \text{Paraffingehalt}) \quad (5)$$

$$\beta_1 = \frac{\bar{y}_1}{100} \quad \bar{y}_1 = 10,6\% \quad \beta_1 = 0,106$$

$$P = 10 \text{ g} \quad Cl = 2,06509 \text{ g} \quad H = 0,058708 \text{ g} \quad P^* = \text{„Rückparaffin“}$$

Setzt man die Zahlenwerte für P, Cl und H in die Beziehung (5) ein und löst nach P\* auf, ergibt sich für P\* = 1,27268 g = 0,0034868 Mol. Somit wird

$$y_1 = \frac{0,0034868}{0,027397} = 0,127269.$$

Die 1,27268 g „Rückparaffin“ beziehen sich auf die Gesamtausbeute an Chlorierungsprodukt (12,06509 g).

Die weiteren Werte für  $y_i$  sind in Tab. 1 angegeben.

Die graphische Darstellung in Mol/Mol mit den neuen Koordinaten x und y, die in Tab. 1 aufgeführt sind, ist in Abb. 2 zu sehen.

Der Maximalfehler für die x- und y-Werte, bezogen auf die Menge an abgetrenntem Paraffin, beträgt bei den hohen Werten für y (niedriger Chlorierungsgrad) 8 mg und sinkt bis auf 2 mg bei den niederen Werten für y (hoher Chlorierungsgrad).

Setzt man die Anfangsbedingung in die Lösung der Differentialgleichung (2), so ergibt sich:

Anfangsbedingung: wenn  $x = 0$ , wird  $y = 1$

$$\text{d. h. } y(0) = \frac{0,027397}{0,027397} = 1$$

$$y = \left( \frac{kx + c}{\gamma} \right)^\gamma \quad 1 = \left( \frac{c}{\gamma} \right)^\gamma \quad \sqrt[\gamma]{1} = \frac{c}{\gamma} \quad c = \gamma$$

daraus folgt

$$f(x) = y = \left( \frac{kx + \gamma}{\gamma} \right)^\gamma \quad (6)$$

In dieser Lösung, die den Anfangsbedingungen  $y(0) = 1$  genügt, müssen die beiden Konstanten k und  $\gamma$  bestimmt werden. Und zwar sollen k und  $\gamma$  so bestimmt werden, daß die Summe der Quadrate der Abweichungen

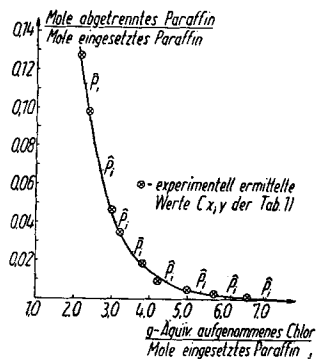


Abb. 2. Molare Abhängigkeit des nichtchlorierten Hexakotans vom umgesetzten Chlor

von den Meßpunkten  $x$  und  $y$  der experimentell ermittelten Kurve ein Minimum wird, d. h.

$$\sum_1^{10} \left( y_1 - \left( \frac{kx_1 + \gamma}{\gamma} \right)^\gamma \right)^2 = \text{Min.}$$

Allgemein gesehen lautet die Aufgabe:  $k$  und  $\gamma$  sind so zu bestimmen, daß

$$\Phi(k, \gamma) = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i, k, \gamma))^2 = \text{Min.}$$

wird, was gleichbedeutend mit

$$-\frac{\Phi}{2} \frac{k}{k} = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i, k, \gamma)) \frac{\partial f}{\partial k}(x_i, k, \gamma) = 0$$

und

$$-\frac{\Phi}{2} \frac{\gamma}{\gamma} = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i, k, \gamma)) \frac{\partial f}{\partial \gamma}(x_i, k, \gamma) = 0 \quad (7)$$

ist.

Es handelt sich hierbei um ein Gleichungssystem von zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten  $k$  und  $\gamma$ .

Um das Gleichungssystem

$$F(x, y) = 0$$

$$G(x, y) = 0$$

allgemein auflösen zu können, ist es erforderlich, daß beide Funktionen in eine Potenzreihe mit einem geschätzten nullten Näherungslösungspaar  $x_0, y_0$  als Mittelpunkt entwickelt werden. Die erhaltene Potenzreihe wird nach den linearen Gliedern abgebrochen und gleich 0 gesetzt. Das lineare System der Form

$$\begin{aligned} F(x_0, y_0) + (x - x_0) F_x + (y - y_0) F_y &= 0 = F(x, y) \\ G(x_0, y_0) + (x - x_0) G_x + (y - y_0) G_y &= 0 = G(x, y) \end{aligned}$$

liefert neue Näherungswerte

$$\begin{aligned} x &= x_0 + \frac{-F G_y + G F_y}{F_x G_y - F_y G_x} \\ y &= y_0 + \frac{-F_x G + G_x F}{F_x G_y - F_y G_x}, \end{aligned} \quad (8)$$

die man nun mit  $x_1, y_1$  bezeichnet. Setzt man die so erhaltenen Werte  $x_1, y_1$  nochmals in (8) ein, bekommt man neue Näherungswerte  $x_2, y_2$ , d. h. durch Wiederholung des Verfahrens ist es möglich, beliebig genaue Lösungen zu erhalten.

In (7) liegt nun ein solches System zweier Gleichungen mit zwei Unbekannten vor, nur mit dem Unterschied, daß an Stelle von  $x$  und  $y$  die

Konstanten  $k$  und  $\gamma$  auftreten, während  $x_i$  und  $y_i$  gemessene Konstanten (Tab. 1) darstellen.

Dabei ist

$$F = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i, k, \gamma)) f_k = -\frac{\Phi k}{2} \tag{9}$$

und

$$G = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i, k, \gamma)) f_\gamma = -\frac{\Phi k}{2}, \tag{9}$$

also wird mit  $f(x_i, k = \gamma) = f^i$

$$\begin{aligned} F_k &= \sum_{i=1}^n (-f_k^i f_k^i + (y_i - f^i) f_{kk}^i) \\ F_\gamma &= \sum_{i=1}^n (-f_k^i f_\gamma^i + (y_i - f^i) f_{k\gamma}^i) \\ G_k &= \sum_{i=1}^n (-f_k^i f_\gamma^i + (y_i - f^i) f_{k\gamma}^i) \\ G_\gamma &= \sum_{i=1}^n (-f_\gamma^i f_\gamma^i + (y_i - f^i) f_{\gamma\gamma}^i). \end{aligned} \tag{10}$$

Für unseren Fall ergibt sich nun:

$$\begin{aligned} f^i &= \left(\frac{k x_i + \gamma}{\gamma}\right)^\gamma = \vartheta_i^\gamma \quad \text{mit} \quad \vartheta_i = \frac{k x_i + \gamma}{\gamma} = \frac{k}{\gamma} x_i + 1 \\ f_k^i &= \gamma \vartheta_i^{\gamma-1} \vartheta_{ik} \\ f_\gamma^i &= f^i \ln \vartheta_i + \gamma \vartheta_i^{\gamma-1} \vartheta_{i\gamma} \\ f_{kk}^i &= \gamma(\gamma-1) \vartheta_i^{\gamma-2} \vartheta_{ik} \vartheta_{ik} + \gamma \vartheta_i^{\gamma-1} \vartheta_{ikk} \\ f_{\gamma\gamma}^i &= f_\gamma^i \ln \vartheta_i + f^i \frac{\vartheta_{i\gamma}}{\vartheta_i} + \vartheta_i^{\gamma-1} \vartheta_{i\gamma} + \gamma \vartheta_{i\gamma} (\vartheta_i^{\gamma-1} \ln \vartheta_i + (\gamma-1) \vartheta_{i\gamma} \vartheta_i^{\gamma-2}) \\ &\quad + \gamma \vartheta_i^{\gamma-1} \vartheta_{i\gamma\gamma} \\ f_{k\gamma}^i &= f_k^i \ln \vartheta_i + f^i \frac{\vartheta_{ik}}{\vartheta_i} + \gamma ((\gamma-1) \vartheta_i^{\gamma-2} \vartheta_{ik} \vartheta_{i\gamma} + \vartheta_i^{\gamma-1} \vartheta_{i\gamma k}) \end{aligned} \tag{11}$$

und

$$\begin{aligned} \vartheta_{ik} &= \frac{x_i}{\gamma} \\ \vartheta_{i\gamma} &= -\frac{k x_i}{\gamma^2} \\ \vartheta_{ikk} &= -\frac{x_i}{\gamma^2} \\ \vartheta_{i\gamma\gamma} &= 2 \frac{k x_i}{\gamma^3} \\ \vartheta_{ikk} &= 0. \end{aligned} \tag{12}$$

Die nullte Näherung wurde graphisch mit Hilfe des sog. „Mittelwertsatzes“ aus der Paraffinkurve (siehe Abb. 2) erhalten. Der „Mittelwertsatz“ besagt, daß die Richtung der Sekante durch zwei benachbarte Meßpunkte gleich der Ableitung in einem dazwischenliegenden Punkt ist.

Aus den 9 Meßpunkten  $x_i, y_i$  (vgl. Tab. 1; der unter Prod. 6 aufgeführte Meßpunkt wurde zur Bestimmung der nullten Näherung nicht berücksichtigt, da er nicht auf der Kurve liegt) der Kurve wird  $\Delta_i x = x_{i+1} - x_i$  und  $\Delta_i y = y_{i+1} - y_i$  ermittelt und darauf  $\frac{\Delta_i y}{\Delta_i x}$  gebildet.

In unserem Falle wurde als Zwischenpunkt jeweils die Mitte zwischen den Werten  $x_i$  und  $x_{i+1}$  gewählt, d. h.  $\frac{x_i + x_{i+1}}{2} = \hat{x}_i$  und der dazugehörige  $\hat{y}_i$ -Wert aus der Kurve abgelesen. Man erhält somit 8 Punkte  $\hat{P}_i$  mit ihren Koordinaten  $\hat{x}_i, \hat{y}_i$ . Nach dem „Mittelwertsatz“ kann man nun näherungsweise

$$\hat{y}'_i = y'(\hat{P}_i) = \frac{\Delta_i y}{\Delta_i x}$$

setzen.

Von diesen neuen Punkten  $\hat{P}_i$  werden erneut zwei nebeneinanderliegende Punkte, also  $\hat{P}_i$  und  $\hat{P}_{i+1}$ , betrachtet und der Quotient der Ableitungen gebildet, logarithmiert und nach  $\lambda$  aufgelöst.

$$\frac{\hat{y}'_i}{\hat{y}'_{i+1}} = \frac{k y_i^\lambda}{k y_{i+1}^\lambda} = \left( \frac{y_i}{y_{i+1}} \right)^\lambda$$

$$\frac{\ln \left( \frac{\hat{y}'_i}{\hat{y}'_{i+1}} \right)}{\ln \left( \frac{y_i}{y_{i+1}} \right)} = \lambda_i.$$

Man erhält so aus den 8 Punkten  $\hat{P}_i$  7 Werte für  $\lambda_i$ . Aus diesen ergibt sich durch

$$\frac{\sum_{i=1}^7 \lambda_i}{7} = \bar{\lambda} = 0,89192$$

ein mittleres  $\lambda (= \bar{\lambda})$ , welches als  $\lambda_0$  für das Iterationsverfahren geeignet ist.

Da weiterhin  $\lambda = \frac{\gamma - 1}{\gamma}$  und demzufolge  $\gamma = \frac{1}{1 - \lambda}$  ist, erhält man auch ein  $\bar{\gamma} = \gamma_0 = 9,2524$ .

Um neben  $\gamma_0$  und  $\lambda_0$  auch ein für das Iterationsverfahren geeignetes  $k_0$  zu erhalten, wurden die Ableitungen desjenigen  $\lambda_i$ , welches dem  $\bar{\lambda}$  am



nächsten liegt, und der entsprechende  $y_i$ -Wert in die Differentialgleichung  $y' = ky^2$  eingesetzt und nach  $k$  aufgelöst. Man erhält so 2 Werte für  $k$  und daraus ein  $\bar{K} = k_0 = -0,69489$ .

Damit sind  $k$ ,  $\gamma$  und  $\lambda$  in nullter Näherung bekannt, und man kann durch Einsetzen in (12) die Werte für  $\vartheta$ , daraus mit Hilfe von (11) die Werte für  $f$  und dann nach (10), (9) und (8) eine neue, bessere Näherung berechnen.

Das Iterationsverfahren ergab für  $\lambda$  den Wert 1,00963. Berücksichtigt man die Meßgenauigkeit, die nicht ohne Einfluß auf die Genauigkeit des Ergebnisses ist, so kann man für die Konstante  $\lambda$  den Wert 1 annehmen. Da nun  $\lambda$  deutlich dem Wert 1 zustrebt, geht die Konstante  $\gamma$  nach  $\infty$ , und es ist mit Hilfe der Differentialgleichung  $y' = k \cdot y^2$  nicht möglich, gleichzeitig die Konstante  $k$  zu berechnen, denn für  $\gamma = \infty$  hängt die Funktion  $f$  nicht mehr von  $k$  ab. Zur Berechnung von  $k$  wurde deshalb in der Gleichung  $y' = k \cdot y^2$  die Konstante  $\lambda = 1$  gesetzt, d. h. die schon erwähnte Differentialgleichung  $y' = k \cdot y$  benutzt.

Es gilt:

$$\boxed{y' = k \cdot y} \tag{13}$$

Setzt man in die Lösung dieser Differentialgleichung

$$y = c \cdot e^{kx} \qquad c = \text{Integrationskonstante}$$

die Anfangsbedingung  $y(0) = 1$  ein, so erhält man  $1 = c$  und daraus folgt für die Funktion  $f$ :

$$f(x) = y = e^{kx}.$$

In dieser Lösung ist die Konstante  $k$  so zu bestimmen, daß die Summe der Quadrate der Abweichungen von den Meßpunkten  $x$  und  $y$  der Paraffinkurve ein Minimum wird, d. h. allgemein:

$$\Phi(k) = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i, k))^2 = \text{Min.}$$

bzw.

$$-\frac{\Phi}{2} \frac{dk}{k} = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i, k)) \frac{\partial f^i}{\partial k} = 0.$$

Allgemein gilt:

$$0 = F(x) = F(x_0) + (x - x_0) F'(x_0) \\ x = x_0 - \frac{F}{F'} \qquad F' = F_k. \tag{14}$$

Auch hier kann durch mehrmalige Wiederholung des Verfahrens eine beliebig genaue Lösung für  $x$  erhalten werden. Setzt man für  $x$  die Konstante  $k$  und

$$F = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i, k)) f_k^i = -\frac{\Phi}{2} k, \tag{15}$$

erhält man für

$$F_k = \sum_{i=1}^n (-f_k^i f_k^i + (y_i - f^i) f_{kk}^i). \quad (16)$$

Weiterhin ist:

$$\begin{aligned} f_k^i &= x_1 f^i \\ f_{kk}^i &= x_1^2 f^i. \end{aligned} \quad (17)$$

Als nullte Näherung wurde für  $k = -0,69489$  angenommen. Durch Einsetzen der Werte für  $x_i$  in (17) erhält man die Werte für  $f_k$  und  $f_{kk}$ ; aus diesen können mit Hilfe von (16) und (15)  $F_k$  und  $F$  bestimmt werden, und durch Einsetzen in (14) bekommt man eine bessere Näherung für die Konstante  $k$ .

Durch mehrmalige Wiederholung wurde für  $k$  der Wert  $-0,99445$  erhalten.

Zusammenfassend kann über die Bestimmung der Konstanten  $k$  und  $\lambda$  gesagt werden, daß die zu Beginn unter 1 und 2 gemachten Voraussetzungen von der Reaktion voll erfüllt werden. Dadurch, daß  $k = -0,99445$  und  $\lambda = 1,00963$  sind, kann man unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit feststellen, daß  $k$  und  $\lambda$  den Werten  $-1$  und  $1$  zustreben und somit die Reaktionsgeschwindigkeit aller im Chlorierungsgemisch vorhandenen Komponenten gleich ist, d. h. sowohl der noch nicht chlorierte Paraffinkohlenwasserstoff als auch die daraus entstandenen Chlorkohlenwasserstoffe unterschiedlichen Chlorierungsgrades haben alle die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit bzw. -fähigkeit beim weiteren Reaktionsverlauf.

Auf Grund dieses Ergebnisses konnte die Verteilungskurve für den Paraffinkohlenwasserstoff und die einzelnen Chlor-substitutionsprodukte berechnet werden<sup>6)</sup> (Abb. 3). Ein Vergleich der Werte der experimentell ermittelten Paraffinkurve mit der theoretischen Kurve zeigte eine gute Übereinstimmung.

Des weiteren kann durch die Feststellung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit aller Komponenten des Chlorierungsgemisches gleich ist, die von GRÜNERT<sup>5)</sup> bei der Berechnung der molaren Verteilung von Kohlenwasserstoff, Mono-, Di- und Poly-substitutionsprodukten bei der Substitution höhermolekularer aliphatischer Kohlenwasserstoffe gemachte Voraussetzung für die Paraffinchlorierung bestätigt werden. GRÜNERT nahm als „Arbeitshypothese“ an, daß die Substitution eines

<sup>6)</sup> Die Berechnung der theoretischen Paraffinkurve wurde von Herrn Dr. SCHÜHLER durchgeführt.

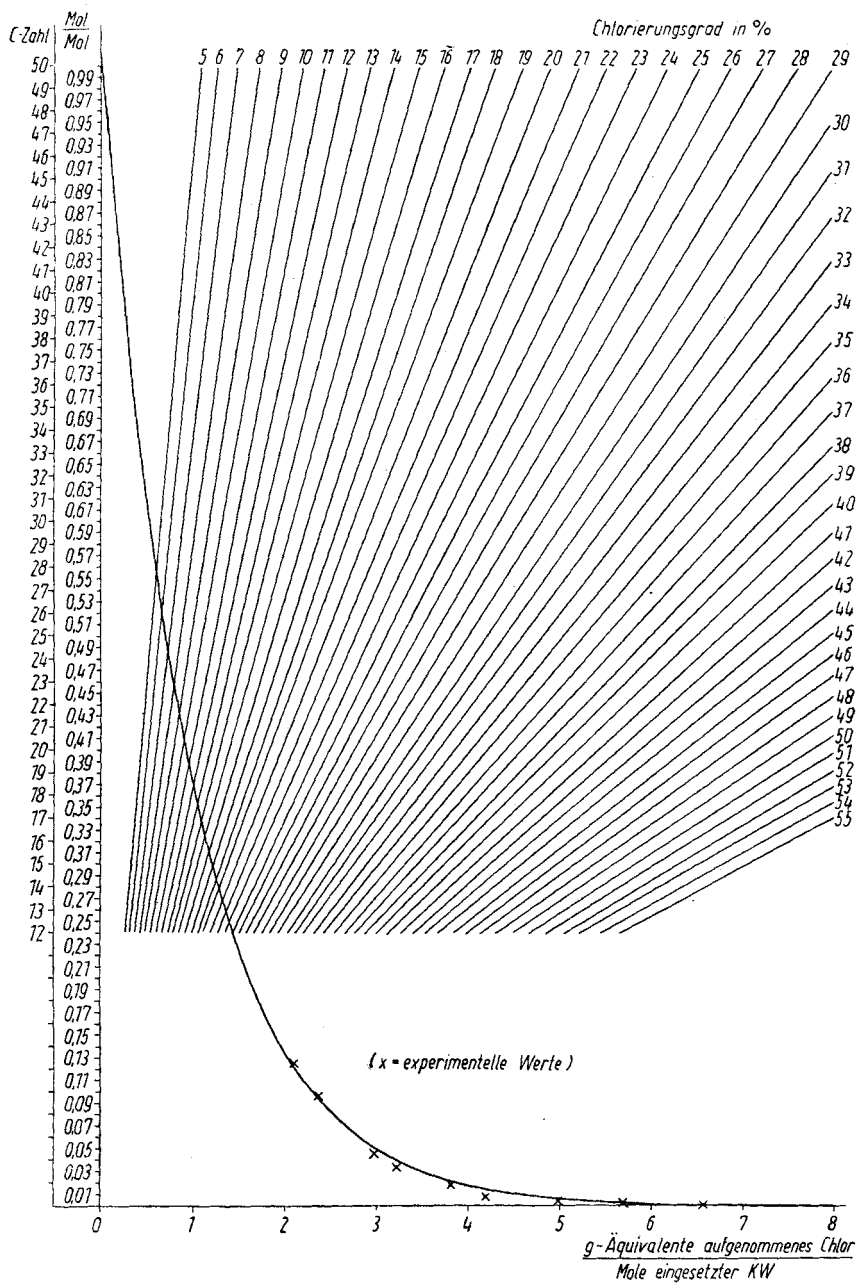


Abb. 3. Abhängigkeit des nichtchlorierten Alkans von der C-Zahl und vom Chlorierungsgrad

Wasserstoffatoms durch einen der genannten Substituenten (Halogen,  $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{NO}_2$ ) mit gleicher Wahrscheinlichkeit beim Kohlenwasserstoff wie beim Mono-, Di- und Polysubstitutionsprodukt eintritt.

*Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und medizinischen Institute.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1961.