

TITLE PAGE

30. Isomerisierungsgleichgewichte
aliphatischer Kohlenwasserstoffe.
Isomerization equilibria of
aliphatic hydrocarbons.

Frame Nos. 288 - 295

die Wertigkeiten bzw. die Antriebskräfte (in III. Zeile), die in dieser Reihe direkt in die Gleichung (1) eingesetzt werden kann bei Berechnung von Antriebskräften in der Formel (2).
 Iconer: 10.

Verbindung	Bildungswärme Kcal/mol	Δ	Wärmeinhalt Kcal/mol	Δ
C ₄	n-Butan	29,1	7,1	
	i-Butan	31,1	1,4	
C ₅	n-Pentan	31,7	1,0	
	isopentan	32,7	1,7	
C ₆	n-Hexan	40,0	0,0	192,4
	2-Methylpentan	41,8	1,8	90,1
	3- " " "	41,6	1,6	87,7
	2,2-Dimethylbutan	44,4	0,4	11,7
	2,3- " " "	47,0	0,0	
C ₇	n-Heptan	45,4	0,4	101,5
	2-Methylhexan	47,1	1,7	9,1
	3- " " "	46,9	1,4	
	2,4-Dimethylpentan	49,0	1,4	90,7
	3,5- " " "	47,9	0,2	70,7
	2,2,3-Trimethylbutan	51,3	1,3	11,7
C ₈	n-Octan	50,7	0,7	117,1
	2,2,4-Trimethylpentan	52,0	1,8	102,1
	2,2,3,5-Tetramethylbutan	54,8	0,8	10,1
C ₉	n-Nonan	51,4	1,4	121,1
	2-Methyloctan	51,8	1,8	117,1
	3-Methyloctan	51,8	1,8	117,1
	4-Methyloctan	51,8	1,8	117,1

Die Werte zeigen in Abhängigkeit von Verzweigung und von der Art der Verzweigung bestimmte Regelmäßigkeiten. Es lassen sich daraus für andere Verbindungen, für die genaue Werte noch nicht gemessen sind, folgende Näherungswerte ableiten:

1. Eine Verzweigung mit einer Methylgruppenbrücke (Bildung eines tertiären C-Atoms, Methylpropan, -butan, -pentan, -hexan) bewirkt eine Wärmetönung von $-1,7$ kcal/°C, eine Entropieabnahme von $-2,4$ cal/Grad/Mol gegenüber dem normalen Paraffin mit gleicher Kohlenstoffzahl.
Bei Bildung mehrerer tertiärer C-Atome ist das entsprechende Vielfache dieser Werte einzusetzen. (1,1-Dimethylbutan, -pentan).
2. Bei Bildung von 2 Verzweigungen an gleichen C-Atomen (Bildung eines quaternären C-Atoms) erhöhen sich die Werte über das Doppelte zweier einfacher Verzweigungen hinaus. In diesem Fall ist die Differenz der Bildungswärmen gegenüber dem n-Paraffin gleicher C-Atomzahl $-4,4$ kcal, die Entropieabnahme $-4,0$ cal/Grad/Mol (Neopentan, Isopentan, 2,2-Dimethylpentan).

Die in Tabelle I wiedergegebenen thermodynamischen Verhältnisse haben zur Folge, wie bereits in einem früheren Bericht ausgedrückt wurde (Bericht Nr. 155091 v. 6.12.1939 v. Mufflin), daß, je höher der Isomerisierungsgrad ist, desto günstiger die Gleichgewichtslage bei niederen Temperaturen für die Isomeren ist und sich umso schneller mit steigender Temperatur in ungunstiger Richtung verschiebt. Zur Kennzeichnung dieser Verhältnisse sind in Tabelle II einige Zahlenwerte für Gleichgewichtskonstanten bei einigen niedrigen Konzentrationen bei einigen Isomerisierungsreaktionen bei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben.

Tabelle II. $K = \frac{[B]}{[A]}$

Reaktion	25°C		30°C		35°C	
	K	1/iso	K	1/iso	K	1/iso
n-Butan \rightarrow i-Butan	2,5	71	0,5	37	0,34	28
n-Pentan \rightarrow Methylbutan	12,0	92	2,2	62	1,1	47
" \rightarrow Neopentan	17,2	95	3,1	27	0,69	6,5
n-Heptan \rightarrow 2-Methylhexan	7	87	1,6	52	1,0	37
" \rightarrow 2,2-Dimethylpentan	29	97	0,7	43	0,3	17
" \rightarrow 3-Athylpentan	1,1	52	0,4	30	0,7	27
" \rightarrow 2,2,3-Trimethylbutan	10	91	0,4	27	0,1	10

Soweit Gleichgewichtswerte gemessen worden, sind dieselben auch bei den niedersten Homologen bei tiefen Temperaturen (110 Grad) (Butan → i-Butan, n-Pentan → Methylpentan), stimmen sie mit den hier angegebenen Werten recht gut überein.

Schrifttumsverzeichnis: (Wichtigste Arbeiten)

Bestimmungen von Verbrennungswärmen: Rossini F. united Journ. Chem. Phys. 13, 21 (1934).

Rossini F. Journ. Chem. Physics 1, 30 (1933)

" " united Journ. Chem. Phys. 11, 277 (1943)

" " united Journ. Chem. Phys. 11, 277 (1943)

" " " " Journ. Chem. Physics 11, 277 (1943)

(1933)

" " united Journ. Chem. Phys. 11, 277 (1943)

401 (1933)

" " united Journ. Chem. Phys. 11, 277 (1943)

(1933)

" " Gen. Review 27, 1 (1943)

Bestimmungen von Hydrierwärmern: Kistickowsky u. united Journ. Chem. Soc. 57, 45 (1933) 57, 391 (1933)

Kistickowsky u. united Journ. Chem. Soc. 57, 391 (1933)

" " " " united Journ. Chem. Soc. 57, 391 (1933)

" " " " united Journ. Chem. Soc. 57, 391 (1933)

Bestimmungen von Entropien: Lech der F. united Journ. Chem. Phys. 1, 30 (1933)

Wärmen: Anton u. united Journ. Chem. Phys. 1, 30 (1933)

Physics 1, 30 (1933).

Anton u. united Journ. Chem. Phys. 1, 30 (1933)

1017 (1933).

Witt u. united Journ. Chem. Phys. 1, 30 (1933)

373 (1933)

Kistickowsky, united Journ. Chem. Phys. 1, 30 (1933)

Physics 1, 30 (1933) 1, 30 (1933)

Anton u. united Journ. Chem. Phys. 1, 30 (1933)

1017 (1933).

Kistickowsky u. united Journ. Chem. Phys. 1, 30 (1933)

1017 (1933).

Anton u. united Journ. Chem. Phys. 1, 30 (1933)

1017 (1933).

Anton u. united Journ. Chem. Phys. 1, 30 (1933)

1017 (1933).

Anton u. united Journ. Chem. Phys. 1, 30 (1933)

1017 (1933).

Anton u. united Journ. Chem. Phys. 1, 30 (1933)

1017 (1933).

Anton u. united Journ. Chem. Phys. 1, 30 (1933)

1017 (1933).

Annahmen.

Sur Veranschaulichung der Frage, wie die unter Hydrierbedingungen mit verschiedenen Kontakten erhaltenen Isomerisierungsgrade des Butans gegenüber den entsprechenden Gleichgewichtswerten liegen, wird in Fig. 1 die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration an i-Butan von der Temperatur (steigende Kurve) wiedergegeben, während die einzelnen Punkte die bei verschiedenen Kontakten gefundenen i-Butan-Konzentrationen angeben. Während beim 6434 das Verhältnis i-Butan / n-Butan im Anfall bedeutend über dem Gleichgewichtswert liegt, liegt es beim 7812 stark darunter. Offenbar fallen i-Butan und n-Butan in diesem Van-Elmire bei der Spaltung in eine gemeinsame Verbindung, die Temperatur im Sinne einer Gleichgewichtseinstellung, findet sich, die sich sehr langsam statt. Dagegenüber liegt bei der relativ wenig entwickelten Kontakte das Verhältnis des Isomeren Gemisch Gleichgewichtskurve und erweitert, während die Temperatur und Spaltungsgang (Vorkatalyse, Spaltung, Nachkatalyse, Isomerisierung), so daß an dieser Kontaktstelle ein Gleichgewicht nicht einstellt, stattfindet.

