

TITLE PAGE

55. Isomerengleichgewichte aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Isomerization equilibria of aliphatic hydrocarbons.

Frame Nos. 565 - 572

Hochdruckversuche

Lu 558

9.1.1942 v. MU/Ed.

(6)

Isomerisierungsgleichgewichte aliphatischer
Kohlenwasserstoffe.Theoretische und experimentelle Ergebnisse nach Literatur und
eigenen Berechnungen.Referat im Kolloquium am 29.12.1941.

Erst in den letzten Jahren ist es möglich gewesen, die Schwierigkeiten zu überwinden, die der Gewinnung von einwandfreien experimentellen Unterlagen der thermodynamischen Beziehungen bei der Isomerisierung von Kohlenwasserstoff entgegenstanden. Die direkte Messung von Isomerisierungsgleichgewichten ist bisher nur bei den niedersten zur Isomerisierung fähigen Paraffinen und Olefinen möglich (n-Butan-1-Butan, n-Pentan-Methylbutan, sowie die verschiedenen Butene); bei den höheren Homologen wächst die Zahl der Isomeren, und auch die der Nebenreaktionen (insbesondere Spaltreaktionen) stark an, was eine genaue Messung eines bestimmten Gleichgewichtslagen gerade bei den höheren Kohlenwasserstoffen von besonderem Interesse ist, bleibt nur die Möglichkeit, die zur Berechnung des Gleichgewichts nötigen Daten auf anderem Wege zu ermitteln und daraus die Gleichgewichtslage zu errechnen. Die Berechnung der Gleichgewichte erfolgt nach der Gleichung:

$$\lg K_p = \frac{Q}{2,3 RT} - \frac{\Delta S}{2,3 R} \quad (1)$$

Die einzige Möglichkeit, die Wärmetönung der Isomerisierung zu ermitteln, ist die Bestimmung der Bildungswärmen der verschiedenen Isomeren aus den Verbrennungswärmen. Da die Verbrennungswärme, z.B. bei Heptan etwa 1 000 Kcal/Mol beträgt, die Wärmetönung der Isomerisierung dagegen nur wenige Kcal., so waren einigermaßen zuverlässige Angaben über Isomerisierungswärme erst zu erwarten, als es möglich wurde, Verbrennungswärmen mit einer

Fehlergrenze von der Größenordnung 0,01 Prozent zu bestimmen. Die Entwicklung der Methoden zu dieser Genauigkeit verdankt man im wesentlichen Rossini und Mitarbeiter in Washington.

Bei Olefinen, insbesondere solchen, die sich nur durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden, und durch Hydrierung in den gleichen Paraffin-Kohlenwasserstoff übergehen, besteht ferner die Möglichkeit, durch Messung der Hydrierwärmen, die Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Isomeren zu ermitteln. Dieser Weg wurde insbesondere von Kistiakowsky und Mitarb. (ebenfalls in U.S.A.) beschrieben. Hierbei hat man den Vorteil, daß die Wärmetönung für die Hydrierung einer Doppelbindung, unabhängig von der Größe des Moleküls, bei etwa 30 kcal/Mol liegt, sodaß selbst bei einer wesentlich höheren Fehlergrenze für die Bestimmung der Hydrierwärmen (die erreichte Genauigkeit ist etwa 0,2 %), die Isomerisierungswärmen mindestens ebenso genau festgelegt werden wie aus den mit wesentlich höherer Genauigkeit zu messenden Verbrennungswärmen.

Die zweite Größe, deren Kenntnis zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten erforderlich ist, ist die Entropieänderung beim Übergang von einem Isomeren zum anderen. Die Bestimmung der Absolutentropien für Kohlenwasserstoffe kann entweder nach dem dritten Hauptsatz aus den experimentell, bis möglichst weit herab in die Nähe des absoluten Nullpunktes, zu bestimmenden spezifischen Wärmen der Verbindungen erfolgen, oder durch statistische Berechnung auf Grund der Schwingungs- und Rotationsbewegungen innerhalb der Moleküle, die man aus spektroskopischen (Ultrarot- und Raman-spektren) Messungen entnimmt. Es mag in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß man Übereinstimmung zwischen beiden Methoden erst erzielte, als man bei der statistischen Berechnung eine Hemmung der Rotation um die C-C-Bindungen berücksichtigte, im Gegensatz zu der früheren Annahme der freien Drehbarkeit. Das die Rotation hemmende Potential ist dabei für verschiedene Moleküle verschieden. Z.B. werden angegeben bei :

Ethan	2800	cal/Mol
Propan	3300	" "
i-Butan	3600	" "
Neopentan	4700	" "

In der folgenden Tabelle I sind für eine Reihe von Paraffinkohlenwasserstoffen die Bildungswärmen und Absolutentropien für den idealen Gasszustand bei 298° abs angegeben. Die Δ -Werte geben

die Wärmetönung bzw. die Entropieabnahme (positiv gerechnet, da sie in dieser Weise direkt in die Gleichung (1) eingesetzt werden kann) beim Übergang vom Normalparaffin in das betreffende Isomere an.

Tabelle I.

Verbindung	Bildungswärme Q_{298}^0 Kcal/Mol	Absol. Entropien S_{298} cal/Grad/Mol
0₄ n-Butan	29,71	0,00
i-Butan	31,55	1,64
0₅ n-Pentan	34,7	0,0
Methylbutan	36,7	2,0
Neopentan	39,4	4,7
0₆ n-Hexan	40,0	0,0
2-Methylpentan	41,8	1,8
3- " "	41,6	1,6
2,2-Dimethylbutan	44,4	4,4
2,3- " "	43,6	3,6
0₇ n-Heptan	45,4	0,0
2-Methylhexan	47,1	1,7
3- " "	46,8	1,4
2,2-Dimethylpentan	49,8	4,4
2,3 " "	47,9	2,5
2,2,3-Trimethylbutan	51,3	5,9
0₈ n-Oktan	50,7	0,0
2,2,4-Trimethylpentan	56,2	5,5
2,2,3,3-Tetramethylbutan	58,0	7,3
0₄-Olefine		
Butylen-1	-0,4	0,0
cis- " -2	+1,3	1,7
trans- " "	+2,3	2,7
1- "	+3,2	3,6

Graph 136 Butane 1,40
 H_2 (gas) 31,2
 15,9
 5,48
 16,89
 87,19

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

1. Eine Verzweigung mit einer Methylseitengruppe (Bildung eines tertiären C-Atoms, Methylpropan, -butan, -pentan, -hexan) bewirkt eine ^{Bildung der} Wärmetönung von $\sim 1,7$ Kcal/Mol, eine Entropiesabnahme von $\sim 2,4$ cal/Grad/Mol gegenüber dem normalen Paraffin mit gleicher Kohlenstoffzahl. Bei Bildung mehrerer tertiärer C-Atome ist das entsprechende Vielfache dieser Werte einzusetzen. (2,3-Dimethylbutan, -pentan).
2. Bei Bildung von 2 Verzweigungen am gleichen C-Atom (Bildg. eines quartären 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 $\sim 4,4$ Kcal, die Entropiesabnahme $\sim 8,0$ cal/Grad/Mol (Neopentan, Neohexan, 2,2-Dimethylpentan).

Die in Tabelle I wiedergegebenen thermochemischen Verhältnisse haben zur Folge, wie bereits in einem früheren Bericht ausgeführt wurde (Bericht Nr. 155091 v. 6.12.1939 v. Muffling), 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 ungünstiger Richtung verschiebt. Zur Kennzeichnung dieser Verhältnisse sind in Tabelle II einige Zahlenwerte für Gleichgewichtskonstanten und Gleichgewichtskonzentrationen bei einigen Isomerisierungsreaktionen für verschiedene Temperaturen wiedergegeben.

Tabelle II. $\left(\frac{x}{n} = \frac{\text{1-Paraffin}}{\text{n-Paraffin}} \right)$

Reaktion	25°C		325°C		725°C	
	K	% iso	K	% iso	K	% iso
n-Butan $\rightarrow$ 1-Butan	2,5	71	0,6	37	0,34	25
n-Pentan $\rightarrow$ Methylbutan	12,0	92	2,2	69	1,1	52
" $\rightarrow$ Neopentan	18,2	95	0,33	25	0,069	6,6
n-Heptan $\rightarrow$ 2-Methylhexan	7	87	1,6	62	1,0	50
" $\rightarrow$ 2,2-Dimethylpentan	29	97	0,7	41	0,2	17
" $\rightarrow$ 3-Methylpentan	1,1	52	0,4	29	0,3	23
" $\rightarrow$ 2,2,3-Trimethylbutan	10	91	0,4	29	0,1	9

Sowit Gleichgewichtswerte gemessen wurden, was bisher erst bei den niedersten Homologen bei tiefen Temperaturen möglich war (Butan $\rightarrow$ i-Butan, n-Pentan $\rightarrow$ Methylbutan), stimmen sie mit den hier angegebenen Werten recht gut überein.

Schrifttumsverzeichnis: (Wichtigste Arbeiten)

Bestimmungen von Verbrennungswärmen: Rossini P. *Br. Stand. Journ. Res.* 13, 21 (1934).

Rossini P. *Journ. Chem. Physics* 2, 438 (1935)

" " *Br. Stand. Journ. Res.* 15, 357 (1935)

" " u. Knowlton " " 19, 339 (1937)

" " " " *Journ. Chem. Physics* 6, 168 (1938)

" " " Jessup *Br. Stand. Journ. Res.* 21, 491 (1938)

" " " *Br. Stand. Journ. Res.* 22, 408 (1939)

" " *Chem. Review* 27, 1 (1940)

Bestimmungen von Hydrierwärmen: Kistiakowsky u. Mitarb. *Journ. Amer. Chem. Soc.* 57, 65 (1935) 57, 676 (1935)

Kistiakowsky u. Mitarb. *ibid.* 58, 137 (1936)

" " " " 59, 831 (1937)

Bestimmungen von Entropien: Nach dem 3. Hauptsatz aus spezifischen Wärmen: Aston u. Messerly *Journ. chem. Physics* 4, 391 (1936).

Aston u. Messerly *Journ. Amer. Chem. Soc.* 62, 1917 (1940).

Witt u. Kemp *Journ. Amer. Chem. Soc.* 59, 273 (1937)

Kistiakowsky, Lacher u. Stift, *Journ. Chem. Physics* 6, 407 (1938) 7, 289 (1938)

Hansmann, *Ztschr. physikal. Chem. B* 39, 23 (1938)

Kistiakowsky u. Rice, *Journ. Chem. Physics* 7, 281 (1938), 8, 610 (1940).

Huffman, Parks u. Barnore *Journ. Amer. Chem. Soc.* 53, 3876 (1931).

Parks u. Mitarb. *Journ. Chem. Physics*, 5, 359 (1937).

Aston, Kennedy u. Schumann, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 62, 2029 (1940).

- Sage u. Lacey Ind. Eng. Chem. 29, 1209 (1937)
Messerly u. Kennedy Journ. Amer. Chem. Soc. 62, 2988 (1940)
Pitzer, Journ. Amer. Chem. Soc. 62, 1224 (1940)
" " " " " " 531 "
Bestimmungen von Entropien Theoretisch: Enoken u. Parts, Göttinger Nachrichten 1932, 272.
Aston u. Messerly, Journ. Chem. Physics 4, 391 (1936).
Aston u. Messerly, " Amer. Chem. Soc. 58, 2354 (1936).
Kemp u. Pitzer Journ. Chem. Physics 4, 749 (1936).
" " " " Amer. Chem. Soc. 59, 276 (1937).
Kassel Journ. Chem. Physics 4, 276 (1936)
" " " " 435 (1936)
" " " " 3, 115 (1935)
" " " " 326 "
Teller u. Weigert, Göttinger Nachrichten 1933, 18
Schäfer, Zeitschr. physikal. Chem. B 40, 357 (1938)
Schäfer, Göttinger Nachrichten 3, Nr. 8, 85 (1938)
Pitzer Journ. Chem. Physics 5, 473 (1937)
" " " " 752 "
" " " " 469 "
" Chem. Review 27, 39 (1940)
" Journ. Chem. Physics 8, 711 (1940)
Parks Chem. Review 27, 75 (1940)
Crawford Journ. Chem. Physics 8, 273 (1940)
Messungen von Isomerisierungsgleichgewichten: Montgomery, Mc Atcer u. Franke, Journ. Amer. Chem. Soc. 59, 1768 (1937)
Moldavskij u. Nisovkina Journ. allg. Chem. (russ.) 9, 1652 (1939)
Frost Journ. allg. Chem. (russ.) 9, 1813 (1939)
u. a. Zeise Zeitschr. f. Elektrochem. 47, 380, 595, 644 (1941)

A r b e i t

Zur 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 (ausgezogene 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 7019 stark darunter. Offenbar fallen i-Butan und n-Butan in diesen Verhältnissen bei der Spaltung an und eine gegenseitige Umwandlung der Isomeren im Sinne einer Gleichgewichtseinstellung findet nicht, oder nur sehr langsam statt. Demgegenüber liegt bei den auf Tonerdobasis entwickelten Kontakten das Verhältnis der Isomeren dicht an der Gleichgewichtskurve und zwar weitgehend unabhängig von Temperatur und Spaltungsgrad (Vorhydrierung gegenüber DHD und Aromatisierung), so daß an diesen Kontakten anscheinend eine Gleichgewichtseinstellung stattfindet.

v. Müffling

51

04734 (Blackheads)
Blues

04735 (Blackheads)
Blues

04736 (Blackheads)
Blues

04737 (Blackheads)
Blues

04738 (Blackheads)
Blues

Temperature (°C)

300

400

500

600

512