

Анне ЭЛЬВЕЛТ, О. ЭЙЗЕН

О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ИЗОМЕРНЫХ *n*-ДЕЦИНОВ

Анне ELVELT, O. EISEN. *n*-DETSÜUNIDE FÜSİKALIS-KEEMILISTEST OMADUSTEST
Anne ELVELT, O. EISEN. ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF *n*-DECYNES

В настоящем сообщении публикуются результаты систематического исследования важнейших физико-химических свойств изомеров положения тройной связи нормальных децинов, сведения о которых в литературе [1-3] отрывочны.

Децины синтезированы по методу Азингера, Фелла и Стефана [4], очищены ректификацией и дополнительно методом препаративной газовой хроматографии. Чистота веществ по данным капиллярного газохроматографического анализа колебалась в пределах 99,3—99,8 (см. табл. 1).

Плотности (d_4) и показатели преломления (n_D) изомеров децинов для ряда температур измерялись по методикам, изложенным в [5] и [6] соответственно.

Температурная зависимость названных характеристик представлена в форме уравнения

$$g^t = g^{20} + \alpha(t - 20) + \beta(t - 20)^2, \quad (1)$$

где $g = d_4$, n_D , константы которого, определенные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1 вместе со значениями плотностей и показателей преломления для температуры 20°C. На основе полученных экспериментальных данных для каждого изомера рассчитаны молекулярная рефракция (R_D) и интерцепт рефракции (r) при 20° (см. табл. 1).

Таблица 2

Корреляция экспериментальных данных $t_{кип.}$ на основе уравнения Антуана

Изомеры	Константы уравнения Антуана			$t_{н. кип.}$, °C	$t_{н. кип.}$, (лит. данные)
	A	B	C		
1-Децин	6,90596	1456,333	187,9351	173,87	174,0 [2]
2-Децин	7,06401	1581,683	194,4584	183,65	184,6 [2]
3-Децин	6,91950	1470,552	185,2959	178,82	179,3 [2]
4-Децин	6,96014	1499,436	190,1988	177,37	177,7 [1]
5-Децин	6,90881	1458,200	184,6846	177,33	—

Таблица 1

Значения плотностей, показателей преломления, коэффициентов α и β уравнения (1), молекулярной рефракции и интерцепта рефракции изомеров n -децина

Изомеры	Степень чистоты, %	d_4^{20}	Коэффициенты для вычисления d_4^{20}		n_D^{20}	Коэффициенты для вычисления n_D^{20}		R_D при 20°	r при 20°
			$-\alpha \cdot 10^{-4}$	$-\beta \cdot 10^{-7}$		$-\alpha \cdot 10^{-4}$	$-\beta \cdot 10^{-7}$		
1-Децин	99,8	0,7667	7,951	2,58	1,42708	4,385	14,0	46,30	1,0437
2-Децин	99,6	0,7764	7,949	2,42	1,43628	4,505	-2,0	46,58	1,0481
3-Децин	99,6	0,7709	8,049	1,13	1,43427	4,475	10,0	46,55	1,0473
4-Децин	99,3	0,7700	8,271	-2,42	1,43405	4,595	8,0	46,76	1,0491
5-Децин	99,5	0,7691	7,892	7,74	1,43383	4,695	2,0	46,80	1,0493

Таблица 3

Коэффициенты A , B , n_0 уравнения (2)

Изомеры	Для вычисления d_4^{20}			Для вычисления n_D^{20}			Для вычисления $t_{п. кпп.}$		
	A	$-B$	n_0	A	$-B$	n_0	A	$-B$	n_0
1-Алкилн	0,8698	1,2333	1,9615	1,4791	0,5883	1,3072	853,855	20756,88	20,5257
2-Алкилн	0,8432	0,6640	-0,0531	1,4708	0,3503	0,1449	762,522	15835,05	17,3555
3-Алкилн	0,8538	0,9001	0,8624	1,4815	0,5753	2,1854	916,595	25307,06	24,3020

Температуры кипения названных изомеров в интервале давлений 200 мм рт. ст. — атмосферное определялись эбуллиометрическим методом [7]. Результаты представлены в форме уравнения Антуана, константы которого и результаты расчета по нему нормальных температур кипения приведены в табл. 2. Для сравнения здесь показаны данные литературы о нормальных температурах кипения.

Полученные характеристики 1-, 2-, 3-изомеров *n*-децинов сопоставлены с характеристиками этих же изомеров других *n*-алкинов, известными из [1-3] в форме уравнения

$$g = A + \frac{B}{n_0 + n}, \quad (2)$$

где $g = d_4^{20}$, n_D^{20} , t_{HTK} ; A , B , n_0 — константы; n — число атомов углерода в молекуле изомера. Значения констант уравнения см. в табл. 3.

Таблица 4

Коэффициенты a , b уравнения (3)

Изомеры	$-a$	b
1-Алкин	1,6993	1,7271
2-Алкин	2,4390	2,2414
3-Алкин	2,3679	2,1893

Это уравнение позволяет предсказать значения плотности, показателя преломления и нормальной температуры кипения указанных изомеров, не изученные до настоящего времени.

Поскольку экспериментальное определение показателя преломления, как правило, выполняется более точно и быстро, чем определение плотности, в табл. 4 приведены и коэффициенты уравнения

$$d_4^{20} = a + bn_D^{20}, \quad (3)$$

которые позволяют рассчитать плотности 1-, 2-, 3-изомеров *n*-алкинов по данным о показателях преломления для 20°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Под ред. проф. В. И. Татевского, М., 1960.
2. Zwolinski, B. J., Wilhoit, R. C., Handbook of Vapor Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbon and Related Compounds, Texas, 1971.
3. Queignec, R., Wojtkowiak, B., Bull. Soc. Chim. France, 11, 3829 (1970).
4. Asinger, F., Fell, B., Steffan, G., Chem. Ber., 97, 6, 1555 (1964).
5. Эйзен О., Эльвельт А., Кудрявцева Л., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 20, 4, 287 (1971).
6. Эльвельт А., Эйзен О., Кудрявцева Л., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 21, 1, 24 (1972).
7. Michkelson, W. J., Elwelt, A. A., Kudrjawzewa, L. S., Eisen, O. G., Monatsh. Chem., 105, 1379 (1974).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
10/V 1977