

Anne ELVELT, E. OTSA, Helle KIRSS, O. EISEN

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ИЗОМЕРНЫХ *n*-ГЕКСИНОВ И *n*-ГЕПТИНОВAnne ELVELT, E. OTSA, Helle KIRSS, O. EISEN. *n*-HEKSÜUNIDE JA *n*-HEPTÜUNIDE FÜSİKALIS-
KEEMILISED OMADUSEDAnne ELVELT, E. OTSA, Helle KIRSS, O. EISEN. PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF
n-HEXYNES AND *n*-HEPTYNES

В рамках систематического изучения физико-химических свойств непредельных углеводородов с тройной связью, сведения о которых в литературе отрывочны [1-6], нами были опубликованы данные для изомеров *n*-алкинов C_8-C_{10} [7, 8]. В настоящем сообщении приведены результаты исследования важнейших физико-химических характеристик *n*-гексинов и *n*-гептинов. Нормальные температуры кипения, показатели преломления и плотности *n*-гексинов и *n*-гептинов, определенные разными исследователями, представлены в табл. 1. Сравнивая эти значения, можно видеть, что для некоторых изомеров они выходят за пределы ошибок опыта.

Располагая достаточно точными методами проверки чистоты и определения физико-химических констант, мы измерили значения послед-

Таблица 1

Литературные данные для *n*-алкинов C_6-C_7

Вещество	Т. кип. при 760 мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}
1-Гексин	71,38 [1]	1,3986 [1]	0,7149 [1]
	71,33 [4]	1,3983 [5]	0,7152 [6]
	71,75 [5]	1,3989 [6]	
	71,4 [6]		
2-Гексин	84,52 [4]	1,4138 [1]	0,7315 [1]
	84,5—84,6 [9]	1,4136 [5]	0,7317 [9]
		1,4130 [9]	
3-Гексин	81,43 [4]	1,4112 [5]	0,7226 [1]
	81,5 [5]	1,4120 [9]	0,7255 [9]
	81,4—81,5 [9]		
1-Гептин	99,78 [1]	1,4088 [1]	0,7325 [1]
	99,98 [3]	1,4085 [5]	0,7328 [6]
	99,74 [4]	1,4086 [6]	
	99,5 [5]		
	99,5 [6]		
2-Гептин	111,98 [3]	1,4213 [5]	0,7477 [9]
	111,25 [5]	1,4218 [9]	
	112,3—112,4 [9]		
3-Гептин	106,91 [3]	1,4188 [5]	0,7429 [9]
	107,0 [5]	1,4191 [9]	
	106,8—107,0 [9]		

Таблица 2

Плотности изомеров *n*-гексинов и *n*-гептинов

Вещество	Степень чистоты, %	d_4^t при температуре, °C					$\frac{\Delta d}{\Delta t} \cdot 10^4$	Коэффициенты для вычисления d_4^t по уравнению (1)	
		20	30	40	50	60		$-\alpha \cdot 10^4$	$-\beta \cdot 10^7$
1-Гексин	99,96	0,7147	0,7048	0,6948	0,6849	0,6750	9,93	9,930	0,00
2-Гексин	99,96	0,7315	0,7219	0,7123	0,7027	0,6931	9,60	9,600	0,00
3-Гексин	99,91	0,7235	0,7137	0,7039	0,6940	0,6841	9,86	9,751	2,58
1-Гептин	99,97	0,7328	0,7236	0,7145	0,7053	0,6960	9,18	9,101	2,58
2-Гептин	99,98	0,7476	0,7385	0,7295	0,7205	0,7115	9,02	9,111	-2,42
3-Гептин	99,99	0,7380	0,7288	0,7195	0,7103	0,7009	9,30	9,194	1,77

Таблица 3

Показатели преломления *n*-гексинов и *n*-гептинов

Вещество	n_D^t при температуре, °C			$\Delta n \cdot 10^4$ Δt	Коэффициенты для вычисле- ния n_D^t по урав- нению (1)		R_D	r
	20	25	30		$-\alpha \cdot 10^4$	$-\beta \cdot 10^7$		
1-Гексин	1,39884	1,39608	1,39328	5,56	5,480	8,0	27,79	1,0415
2-Гексин	1,41394	1,41117	1,40843	5,51	5,585	-8,0	28,06	1,0482
3-Гексин	1,41129	1,40858	1,40583	5,46	5,380	8,0	28,21	1,0495
1-Гептин	1,40873	1,40619	1,40360	5,13	5,045	8,0	32,43	1,0423
2-Гептин	1,42165	1,41917	1,41677	4,88	5,040	-16,0	32,67	1,0479
3-Гептин	1,41874	1,41611	1,41348	5,26	5,260	0,0	32,89	1,0497

Таблица 4

Температуры кипения *n*-гексинов и *n*-гептинов при $P = \text{const}$ и константы уравнения Антуана

Вещество	Т. кип. (°C) при давлении, мм рт. ст.				Константы уравнения Антуана			δ
	760	600	400	200	A	B	C	
1-Гексин	71,34	64,14	52,65	35,10	6,73726	1069,237	205,923	0,002
2-Гексин	84,45	77,06	65,24	47,15	6,82484	1147,770	206,566	0,003
3-Гексин	81,55	74,22	62,53	44,54	6,94328	1203,470	214,700	0,006
1-Гептин	99,84	92,06	79,63	60,67	6,71424	1142,920	198,307	0,000
2-Гептин	112,47	104,65	92,05	72,71	7,02407	1342,140	211,460	0,003
3-Гептин	107,35	99,60	87,14	68,01	6,99926	1312,960	211,449	0,001

них, причем для ряда изомеров повторно. Особое внимание было уделено изучению температурной зависимости физико-химических констант.

1-Алкины получены алкилированием ацетиленида натрия в среде жидкого аммиака бромалкилами. 2- и 3-алкины приготовлены путем металлизирования 1-алкинов с последующим присоединением диметилсульфата и бромэтана соответственно [9]. Полученные вещества очищены многократной ректификацией на колонке эффективностью 30 ТТ и методом препаративной газовой хроматографии (ГХ) на приборе «Вырухром П-2». Анализ чистоты веществ проведен методом капиллярной ГХ на приборе «Хром-41» (ЧССР), снабженном колонкой со сква-

ланом. Чистота полученных веществ колебалась в пределах 99,91—99,99% (табл. 2).

Плотности (d_4) и показатели преломления (n_D) *n*-гексинов и *n*-гептинов для ряда температур измерялись по методикам [10] и [11] соответственно. Зависимости d_4 и n_D отдельных изомеров от температуры представлены 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 на основе экспериментальных данных, приведены в табл. 2 и 3.

На основе полученных данных для каждого изомера рассчитывались изменения плотности ($\Delta d/\Delta t$) и показателя преломления ($\Delta n/\Delta t$) при изменении температуры на 1°С (табл. 2), а также молекулярная рефракция (R_D) и интерцепт рефракции (r) для температуры 20° (табл. 3).

Температуры кипения *n*-гексинов и *n*-гептинов определялись в интервале давлений 200—760 мм рт. ст. в полумикробуллиометре, конструкция которого описана в [12].

Зависимость между температурой кипения и давлением представлена в форме уравнения Антуана, константы которого рассчитывались на ЭВМ по четырем экспериментальным точкам. Точность корреляции по уравнению Антуана характеризуется среднеквадратичной ошибкой $\delta = [\sum (t_{\text{расч}} - t_{\text{эксп}})^2 / (N - n)]^{1/2}$. Здесь N — число экспериментальных точек, n — число констант уравнения. Полученные данные приведены в табл. 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. М., 1960.
2. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Вып. 5. М., 1954, гл. XV.
3. Эйзен О., Орав А. Определение температур кипения и давления пара некоторых непредельных углеводородов. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1970, т. 19, № 3, с. 202—205.
4. Zwolinski, B. I., Wilhoit, R. C. Handbook of vapor pressures and heats of vaporization of hydrocarbons and related compounds. Texas, 1971.
5. Queignec, R., Wojtkowiak, B. Étude par chromatographie en phase gazeuse des associations moléculaires entre les alcynes disubstitués et le nitrate d'argent en solution dans l'éthane-diol-1,2. — Bull. Soc. chim. de France, 1970, N 11, p. 3829—3833.
6. Кудрявцева Л., Вийт Х., Эйзен О. Равновесие жидкость—пар в бинарных системах, образующихся при синтезе α -алкенов. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1968, т. 17, № 3, с. 242—250.
7. Эльвельт А., Эйзен О. О физико-химических характеристиках изомерных *n*-децинов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, т. 27, № 1, с. 54—56.
8. Эльвельт А., Отса Э., Эйзен О. Физико-химические характеристики изомерных *n*-октинов и *n*-нонинов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 4, с. 287—289.
9. Пяллин В., Иломес Т. Синтез нормальных ацетиленовых углеводородов C_5 — C_8 . — Уч. зап. Тартуск. ун-та, 1976, вып. 384, с. 98—103.
10. Эйзен О., Эльвельт А., Кудрявцева Л. Исследование физико-химических свойств непредельных углеводородов. Сообщ. 1. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1971, т. 20, № 4, с. 287—291.
11. Эйзен О., Эльвельт А., Кудрявцева Л. Исследование физико-химических свойств непредельных углеводородов. Сообщ. 2. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1972, т. 21, № 1, с. 24—29.
12. Mikkelsen, V., Kirss, H., Kudrjavzewa, L., Eisen, O. Vapour—liquid equilibrium T — x measurements by a new semi-micro method. — Fluid Phase Equilibria, 1977/1978, N 1, p. 201—209.