

*Анне ЭЛЬВЕЛЬТ, М. КУУС, Л. КУДРЯВЦЕВА*

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ ПАРА *n*-АЛКЕНОВ

*(Представил О. Эйзен)*

Данные о температурной зависимости насыщенного пара химических соединений используются при решении ряда научных и технических проблем, связанных с установлением состава сложных органических смесей и их разделением, определением чистоты соединений и строения синтезируемых веществ. В настоящее время нет ни одного крупного предприятия химической или смежных отраслей промышленности, где бы ни требовались эти данные на практике. В точных данных о температурах кипения и давления пара заинтересовано производство индивидуальных соединений высокой степени чистоты, составляющее в настоящее время крупную отрасль нефтеперерабатывающей промышленности. Экспериментальные данные о давлении пара и температурах кипения большого числа органических соединений приведены в [1], проанализированы и систематизированы в [2-4] и скоррелированы в форме уравнений в [5, 6]. Подавляющее большинство этих данных относится к углеводородам, которые составляют самую большую группу родственных соединений, образованных из двух ковалентно связанных элементов. Среди них менее всего изучены свойства углеводородов с кратной связью, в том числе нормальных алкенов. Сказанное касается прежде всего позиционных и конфигурационных изомеров высших *n*-алкенов, свойства которых были в последнее время предметом изучения авторов настоящего сообщения. Причина отсутствия данных о свойствах индивидуальных изомеров высших *n*-алкенов кроется в трудности их очистки, обусловленной близостью свойств, высокой реакционной способностью, склонностью к изомеризации и полимеризации. Разработанные под руководством О. Эйзена методы синтеза, анализа и очистки индивидуальных изомеров *n*-алкенов и производство первых опытных партий указанных соединений позволили приступить к более детальному изучению их свойств.

Для получения надежных данных по давлению пара и температурам кипения следует уделять особое внимание деталям эксперимента. Исследование свойств изомерных *n*-алкенов проводится в условиях дефицита вещества и времени. Успешно преодолеть эти затруднения нам удалось с помощью полумикроэбуллиметров с термистором в качестве измерителя температуры, разработанных В. Михельсоном [7, 8].

Результаты измерения температур кипения индивидуальных изомеров *n*-алкенов  $C_8-C_{12}$  при пяти заданных давлениях скоррелированы в форме уравнения Антуана, константы которого наряду с экспериментальными данными приведены в таблице. Среди математических выражений, описывающих связь давления насыщенного пара соединения и температуры, уравнение Антуана

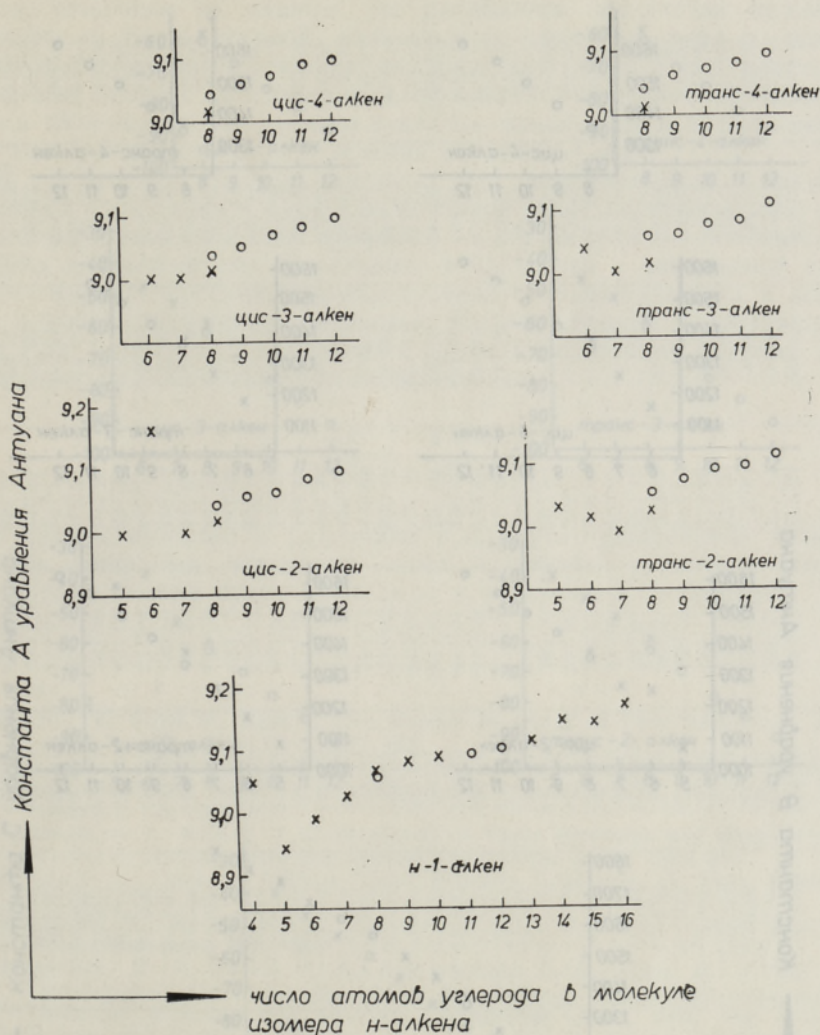


Рис. 1. Зависимость константы  $A$  уравнения Антуана от числа атомов углерода в молекуле изомера  $n$ -алкена:  $\circ$  — наши данные,  $\times$  — литературные данные (здесь и на рис. 2, 3).

$$\lg P = A - B/(C + T), \quad (1)$$

где  $P$  — давление, Па;  $T$  — температура, К;  $A$ ,  $B$  и  $C$  — константы, следует признать наиболее удачным. Для выражения зависимости температуры кипения соединения от давления оно может быть записано в форме

$$T = B/(A - \lg P) - C. \quad (2)$$

Константы были рассчитаны методом наименьших квадратов на ЭВМ венгерского производства «Videoton» 1010В. Среднее отклонение рассчитанных по уравнению (2) и экспериментальных данных не превышает 0,01 К, максимальное — 0,05 К.

Наличием ковалентной связи между атомами водорода и углерода обусловлено вполне определенное и закономерное изменение физико-химических свойств углеводородов. Как было показано на примере 1-алкенов [9], в их гомологическом ряду также вполне закономерно изменяются константы  $A$ ,  $B$  и  $C$  уравнения Антуана. Аналогичная по

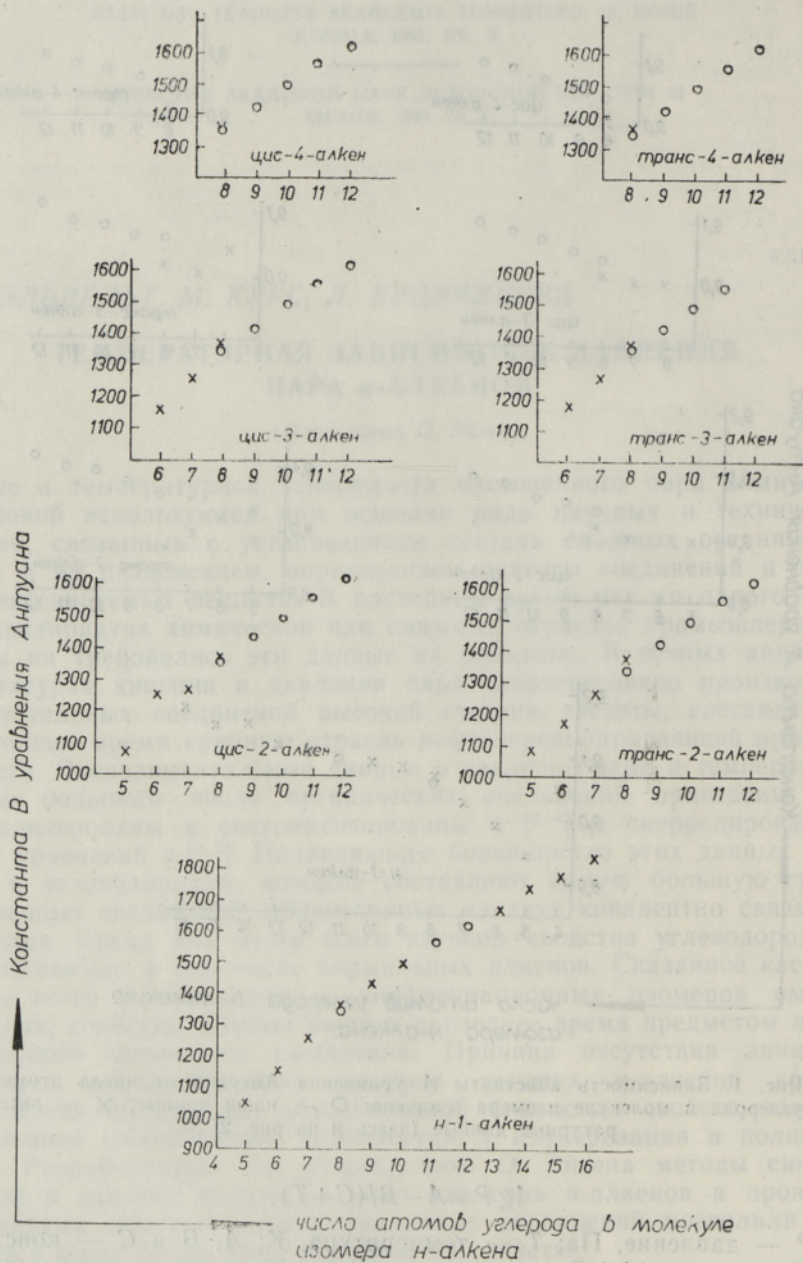


Рис. 2. Зависимость константы В уравнения Ангуана от числа атомов углерода в молекуле изомера n-алкена.

характеру связь наблюдается и в гомологических рядах *цис*- и *транс*-изомеров (рис. 1—3).<sup>\*</sup> Плавный характер полученных кривых свидетельствует о коррелятивности результатов и одновременно об отсутствии значительных несистематических погрешностей в исходных экспериментальных данных. Экстраполяция полученных зависимостей констант А, В, С в сторону уменьшения числа атомов углерода в молекуле изомера позволила проверить согласованность наших резуль-

\* Мы не смогли физически обосновать это явление.

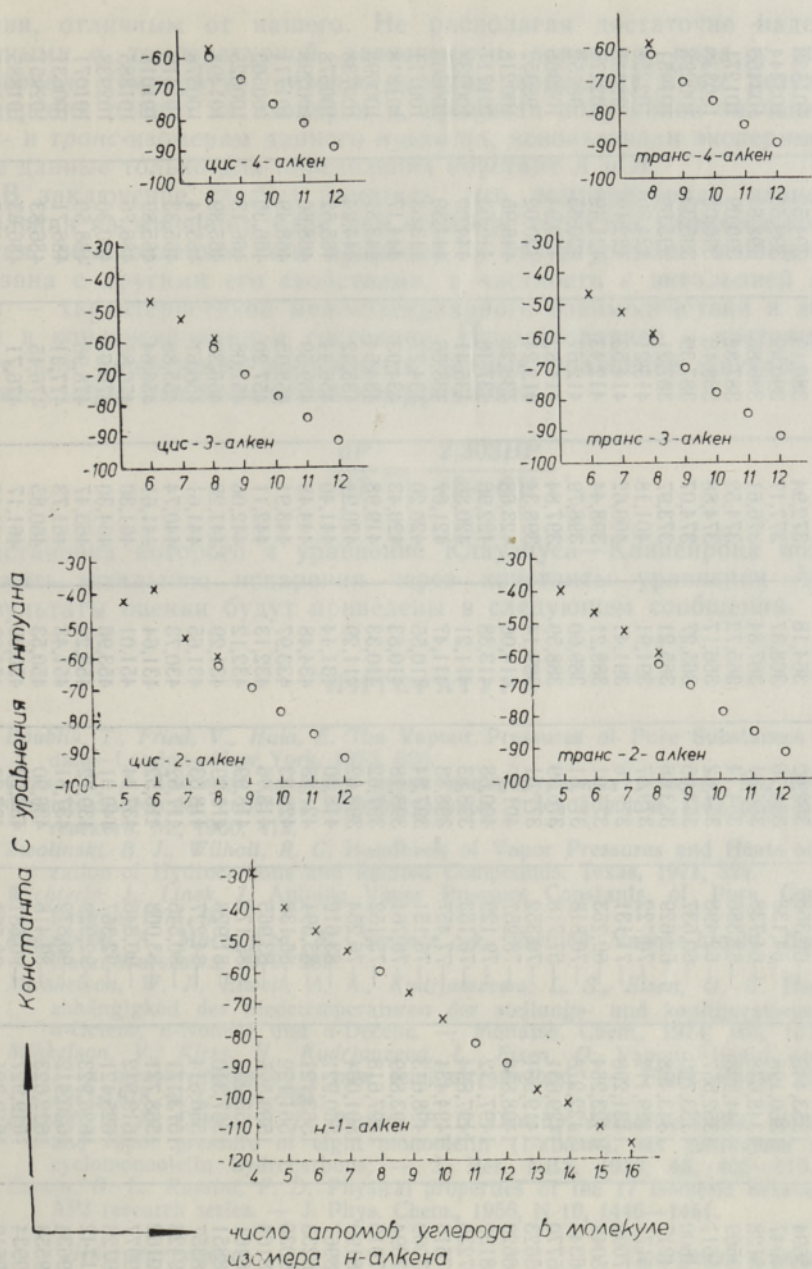


Рис. 3. Зависимость константы *C* уравнения Антуана от числа атомов углерода в молекуле изомера *n*-алкена.

татов с данными справочника [4] об изомерах *n*-пентена и *n*-гексена. Как следует из рис. 1—3, значения констант уравнения Антуана для большинства изомеров указанных *n*-алкенов согласуются с данными для высших гомологов. Отклонение, наблюдаемое для константы *A* транс-2-пентена и для всех трех констант *цис*-2-гексена, свидетельствует о необходимости проверки экспериментальных данных [4, 10] о температурной зависимости давления насыщенного пара этих изомеров.

Расхождение констант изомеров *n*-гептенов и *n*-октенов, также заимствованных из [4], объясняется прежде всего способом их опреде-

Константы уравнения Антуана и экспериментальные температуры кипения изомеров  $\kappa$ -алкенов, К при давлениях, Па

Вещество	A	B	C	26664	39997	53329	79993	При атм. давл.	Атм. давл.
<i>n</i> -1-Октен	9,05694	1353,443	-60,368	352,62	364,18	372,94	386,19	394,52	101538
<i>транс</i> -2-Октен	9,04047	1350,198	-64,138	356,76	368,37	377,17	390,49	399,55	103444
<i>цис</i> -3-Октен	9,05128	1348,638	-64,738	356,31	367,84	376,61	389,86	398,85	103458
<i>транс</i> -3-Октен	9,03569	1344,898	-62,386	354,14	365,72	374,52	387,82	396,09	101271
<i>цис</i> -4-Октен	9,05611	1352,557	-62,498	354,62	366,17	374,88	388,18	396,08	100338
<i>транс</i> -4-Октен	9,04600	1353,750	-60,637	353,65	365,27	374,07	387,39	395,33	100298
<i>цис</i> -2-Нонен	9,04217	1343,498	-62,629	353,66	365,21	373,97	387,21	395,69	101951
<i>цис</i> -2-Нонен	9,05171	1429,117	-70,722	379,67	391,91	401,18	415,21	424,30	102258
<i>транс</i> -2-Нонен	9,07099	1431,298	-71,131	379,26	391,41	400,62	414,53	422,19	98645
<i>цис</i> -3-Нонен	9,05049	1423,964	-69,253	377,01	389,21	398,44	412,43	421,49	102271
<i>транс</i> -3-Нонен	9,06343	1422,278	-70,818	377,51	389,60	398,79	412,67	420,35	98752
<i>цис</i> -4-Нонен	9,05770	1429,631	-70,352	376,39	388,59	397,84	411,82	420,94	102365
<i>цис</i> -4-Нонен	9,05623	1419,981	-70,352	377,01	389,14	398,34	412,24	420,02	98952
<i>транс</i> -2-Децен	9,06620	1498,858	-78,257	401,27	414,06	423,68	438,28	446,95	100218
<i>цис</i> -3-Децен	9,08130	1497,172	-79,129	400,68	413,38	422,96	437,46	446,63	101711
<i>цис</i> -3-Децен	9,07236	1497,894	-76,153	398,53	411,21	420,86	435,41	444,09	100338
<i>цис</i> -4-Децен	9,07616	1494,434	-77,457	398,83	411,47	421,07	435,56	444,30	100565
<i>цис</i> -4-Децен	9,07009	1498,613	-75,151	397,84	410,55	420,20	434,77	443,63	100711
<i>транс</i> -4-Децен	9,07394	1493,889	-76,761	398,18	410,83	420,43	434,93	444,17	101818
<i>цис</i> -5-Децен	9,07010	1497,618	-75,152	397,92	410,33	419,98	434,54	443,37	100698
<i>транс</i> -5-Децен	9,08199	1501,004	-76,254	398,62	411,29	420,91	435,42	444,24	100738
<i>n</i> -1-Ундецен	9,08967	1560,921	-83,612	418,30	431,44	441,40	456,44	465,52	100578
<i>транс</i> -2-Ундецен	9,08233	1563,121	-85,594	421,28	434,48	444,48	459,59	468,60	100298
<i>цис</i> -3-Ундецен	9,09036	1561,159	-86,138	420,83	433,97	443,91	458,95	468,49	101711
<i>транс</i> -3-Ундецен	9,08461	1559,595	-83,965	418,96	432,13	442,11	457,08	466,13	100565
<i>цис</i> -4-Ундецен	9,08851	1555,233	-81,972	418,99	432,12	442,06	457,20	466,30	100565
<i>транс</i> -4-Ундецен	9,08357	1556,814	-84,227	418,09	431,29	441,28	456,39	465,89	101498
<i>цис</i> -5-Ундецен	9,09423	1573,171	-80,545	418,53	431,65	441,61	456,67	465,74	100578
<i>транс</i> -5-Ундецен	9,10162	1568,771	-83,008	417,52	430,73	440,74	455,86	465,33	101418
<i>n</i> -1-Додецен	9,09977	1619,912	-90,846	437,44	451,01	461,30	476,85	486,76	101885
<i>транс</i> -2-Додецен	9,11742	1625,421	-92,357	440,31	453,96	464,30	479,91	490,30	102938
<i>цис</i> -3-Додецен	9,09634	1626,923	-92,929	439,72	453,22	463,47	478,96	488,50	101071
<i>цис</i> -4-Додецен	9,09558	1622,623	-90,872	437,81	451,43	461,73	477,31	486,71	100631
<i>транс</i> -4-Додецен	9,09934	1619,927	-89,418	436,90	450,53	460,85	476,45	486,83	102951
<i>транс</i> -5-Додецен	9,09612	1619,321	-90,681	437,29	450,89	461,17	476,71	486,63	101885
<i>цис</i> -6-Додецен	9,09058	1618,023	-90,562	437,30	450,89	461,18	476,74	486,87	102365
<i>транс</i> -6-Додецен	9,09683	1618,959	-89,371	436,22	449,84	460,15	475,73	485,69	101885
			-90,586	437,17	450,77	461,07	476,61	486,51	101831

ления, отличным от нашего. Не располагая достаточно надежными данными о температурной зависимости давления пара в широком интервале температур, авторы оценили константу  $C$  по результатам измерения одного из изомеров и, приписав полученное значение всем *цис*- и *транс*-изомерам данного  $n$ -алкена, использовали экспериментальные данные только для определения констант  $A$  и  $B$ .

В заключение следует заметить, что температурная зависимость давления насыщенного пара как основное свойство химического соединения, обусловленное его природой и структурными особенностями, связана с другими его свойствами, в частности с энтальпией испарения — характеристикой межмолекулярного взаимодействия и ассоциации в конденсированном состоянии. Используемое в настоящей работе для корреляции полученных данных уравнение Антуана достаточно удобно для выражения коэффициента

$$\frac{dP}{dT} = \frac{2,303BP}{(T+C)^2}, \quad (3)$$

подстановка которого в уравнение Клаузиуса—Клапейрона позволяет оценить энтальпию испарения через константы уравнения Антуана. Результаты оценки будут приведены в следующем сообщении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Boublik, T., Fried, V., Hala, E. The Vapour Pressures of Pure Substances. Amsterdam—London—New York, 1973, 626.
2. Стэлл Д. Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. М., 1949, 72.
3. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Под ред. В. М. Татевского. М., 1960, 412.
4. Zwolinski, B. J., Wilhoit, R. C. Handbook of Vapor Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds. Texas, 1971, 329.
5. Wichterle, J., Linek, J. Antoine Vapor Pressure Constants of Pure Compounds. Prague, 1971, 97.
6. Maczynski, A., Maczynska, Z., Skrzecz, A. Verified Vapor—Liquid Equilibrium Data. Warszawa, 1979, 989.
7. Michkelson, W. J., Elwelt, A. A., Kudrjawzewa, L. S., Eisen, O. G. Die Druckabhängigkeit der Siedetemperaturen der stellungs- und konfigurationsisomeren  $n$ -Octene,  $n$ -Nonene und  $n$ -Decene. — Monatsh. Chem., 1974, **105**, 1379—1386.
8. Mihkelson, V., Kirss, H., Kudrjavzeva, L., Eisen, O. Vapour—liquid equilibrium  $T-x$  measurements by a new semi-micromethod. — Fluid Phase Equilibria, 1977/1978, N 1, 201—209.
9. Forziati, A. F., Camin, D. L., Rossini, F. D. Density, refractive index, boiling point and vapor pressure of eight monoolefin (1-alkene), six pentadiene and two cyclomonoolefin hydrocarbons. — J. Res. NBS, 1950, **45**, 406—410.
10. Camin, D. L., Rossini, F. D. Physical properties of the 17 isomeric hexenes of the APJ research series. — J. Phys. Chem., 1956, N 10, 1446—1451.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
11/X 1982

Anne ELVELT, M. KUUS, L. KUDRJA VTSEVA

#### $n$ -ALKEENIDE KEEMISTEMPERATUURIDE SÖLTUVUS RÕHUST

$n$ -alkeenide  $C_8$ — $C_{12}$  isomeeride keemistemperatuurid on määratud ebulliomeetriliselt viiel erineval rõhul. Katseandmete põhjal on arvutatud kõigi isomeeride Antoine'i võrrandi konstandid. Tulemused näitavad, et  $n$ -alkeenide isomeeride homoloogilistes ridades kaasneb süsinikuaatomite arvu muutumisega Antoine'i võrrandi konstantide reeglipärane muutumine.

THE DEPENDENCE OF BOILING POINTS OF *n*-ALKENES ON PRESSURES

The boiling temperatures of unbranched C<sub>8</sub>—C<sub>12</sub> alkenes were determined by an ebulliometric method at five different pressures. On the basis of experimental results the Antoine equation constants were calculated. The relationship between the values of the Antoine equation constants and the number of carbon atoms in the molecules of normal alkene isomers were discussed.

(3)

1. Wobbe, V. *Handb. d. Physik*, 1927, 10, 109, 72.  
 2. Wobbe, V. *Handb. d. Physik*, 1927, 10, 109, 72.  
 3. Wobbe, V. *Handb. d. Physik*, 1927, 10, 109, 72.  
 4. Wobbe, V. *Handb. d. Physik*, 1927, 10, 109, 72.  
 5. Wobbe, V. *Handb. d. Physik*, 1927, 10, 109, 72.  
 6. Wobbe, V. *Handb. d. Physik*, 1927, 10, 109, 72.  
 7. Wobbe, V. *Handb. d. Physik*, 1927, 10, 109, 72.  
 8. Wobbe, V. *Handb. d. Physik*, 1927, 10, 109, 72.  
 9. Wobbe, V. *Handb. d. Physik*, 1927, 10, 109, 72.  
 10. Wobbe, V. *Handb. d. Physik*, 1927, 10, 109, 72.

Anne ELVELT, M. KUUS, L. KUDRYAVTSEVA

*n*-ALKENE KEMISTEMPERATURIDE SOLVUS ROHST

The boiling temperatures of unbranched C<sub>8</sub>—C<sub>12</sub> alkenes were determined by an ebulliometric method at five different pressures. On the basis of experimental results the Antoine equation constants were calculated. The relationship between the values of the Antoine equation constants and the number of carbon atoms in the molecules of normal alkene isomers were discussed.