

Анне ЭЛЬВЕЛЬТ, Э. ОТСА, О. ЭЙЗЕН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗОМЕРНЫХ *n*-ОКТИНОВ И *n*-НОНИНОВ

Anne ELVELT, E. OTSA, O. EISEN. *n*-OKTOONIDE JA *n*-NONOONIDE FÜSİKALIS-KEEMILISED OMADUSED

Anne ELVELT, E. OTSA, O. EISEN. PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF *n*-OCTYNES AND *n*-NONYNES

Физико-химические характеристики нормальных алкинов изучались до настоящего времени лишь отрывочно, и результаты, полученные разными авторами, весьма различны [1-5]. В рамках систематического изучения физико-химических свойств непредельных углеводородов нами были опубликованы данные для изомерных *n*-децинов [6]. В настоящем сообщении приведены результаты исследования важнейших физико-химических характеристик *n*-октинов и *n*-нонинов.

Все индивидуальные соединения были синтезированы по методу, разработанному в [7]. Полученные вещества очищены ректификацией на колонке эффективностью 30 ТТ и методом препаративной газовой хроматографии (ГХ) на приборе Вырухром П-2. Чистота веществ проверялась методом капиллярной ГХ на приборе Chrom 41 (ЧССР). Степень чистоты веществ превышала 99,91% (табл. 1).

Плотности (d_4) и показатели преломления (n_D) изомеров октинов и нонинов для избранных температур измерялись по методикам, изложенным в [8] и [9], соответственно.

Зависимость d_4^t и n_D^t отдельных изомеров алкинов C_8 — C_9 от температуры была выражена с помощью интерполяционного уравнения (1) [6]. Коэффициенты α и β были рассчитаны методом наименьших квадратов на основе полученных нами экспериментальных данных.

По полученным экспериментальным данным для каждого изомера рассчитаны молекулярная рефракция (R_D), интерцепт рефракции (r), изменение плотности и показателя преломления при изменении температуры на 1°C ($\Delta d/\Delta t$ и $\Delta n/\Delta t$). Результаты эксперимента и расчета приведены в табл. 1 и 2.

Температуры кипения *n*-октинов и *n*-нонинов определялись при постоянном давлении (760, 600, 400, 200 мм рт. ст.) в полумикроэбуллиометре, конструкция которого описана в [10].

Зависимость между температурой кипения и давлением рассчитывалась по уравнению Антуана, константы которого определялись по трем экспериментальным точкам (табл. 3).

Полученные нами данные сравнивались с литературными (табл. 4).

Таблица 1

Плотности изомеров *n*-октинов и *n*-нонинов

Вещество	Степень чистоты, %	d_4^t при температуре, °C					$\frac{\Delta d}{\Delta t} \cdot 10^{-4}$	Коэффициенты в уравнении $d_4^t = d_4^{20} + \alpha(t-20) + \beta(t-20)^2$	
		20	30	40	50	60		$-\alpha \cdot 10^{-4}$	$-\beta \cdot 10^{-7}$
1-Октин	99,94	0,7463	0,7375	0,7288	0,7201	0,7113	8,74	8,724	0,48
2-Октин	99,95	0,7593	0,7508	0,7422	0,7337	0,7251	8,54	8,540	0,00
3-Октин	99,91	0,7517	0,7430	0,7343	0,7255	0,7170	8,71	8,756	-1,77
4-Октин	99,96	0,7503	0,7417	0,7325	0,7236	0,7149	8,88	8,936	-1,77
1-Нонин	99,93	0,7575	0,7492	0,7409	0,7325	0,7241	8,34	8,251	2,58
2-Нонин	99,91	0,7688	0,7607	0,7526	0,7446	0,7362	8,13	8,024	3,07
3-Нонин	99,96	0,7624	0,7541	0,7457	0,7373	0,7288	8,39	8,286	3,23
4-Нонин	99,92	0,7614	0,7530	0,7445	0,7359	0,7275	8,49	8,455	0,65

Таблица 2

Показатели преломления *n*-октинов и *n*-нонинов

Вещество	n_D^t при температуре, °C			$\frac{\Delta n}{\Delta t} \cdot 10^{-4}$	Коэффициенты в уравнении $n_D^t = n_D^{20} + \alpha(t-20) + \beta(t-20)^2$		R_D при 20 °C	\bar{r} при 20 °C
	20	25	30		$-\alpha \cdot 10^{-4}$	$-\beta \cdot 10^{-7}$		
1-Октин	1,41606	1,41367	1,41122	4,84	4,700	14,0	37,06	1,0429
2-Октин	1,42785	1,42546	1,42299	4,86	4,700	16,0	37,33	1,0482
3-Октин	1,42531	1,42286	1,42033	4,95	4,820	16,0	37,51	1,0495
4-Октин	1,42465	1,42218	1,41963	5,02	4,860	16,0	37,53	1,0495
1-Нонин	1,42202	1,41970	1,41734	4,68	4,600	8,0	41,68	1,0433
2-Нонин	1,43227	1,43003	1,42773	4,54	4,400	-1,4	41,93	1,0479
3-Нонин	1,43021	1,42780	1,42540	4,81	4,825	-2,0	42,11	1,0490
4-Нонин	1,42982	1,42743	1,42500	4,82	4,740	8,0	42,13	1,0491

Таблица 3

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

Вещество	Т. кип. (°C) при давлении, мм рт. ст.				Константы уравнения Антуана		
	760	600	400	200	A	B	C
1-Октин	126,30	118,06	104,88	84,64	6,93838	1352,05	206,916
2-Октин	138,09	129,73	116,45	95,81	7,26672	1588,42	224,074
3-Октин	133,32	124,96	111,81	91,34	7,18200	1520,11	220,096
4-Октин	131,41	123,10	109,90	89,64	6,83680	1292,73	195,367
1-Нонин	150,80	142,26	128,63	107,34	7,53521	1826,16	241,552
2-Нонин	161,37	152,59	138,66	117,40	6,93164	1422,58	189,810
3-Нонин	156,67	148,09	134,29	113,01	7,11999	1537,69	206,059
4-Нонин	155,12	146,58	132,93	111,78	7,23904	1608,75	214,009

Таблица 4

Литературные данные для *n*-алкинов, наиболее близкие к результатам настоящей работы

Вещество	Т. кип. при нормальном давлении	n_D^{20}	d_4^{20}
1-Октин	126,26 [3]	1,4160 [5]	0,7460 [2]
2-Октин	137,73 [4]	1,4278 [2]	0,7596 [2]
3-Октин	133,22 [3]	1,4252 [5]	0,7522 [2]
4-Октин	131,5 [5]	1,4248 [5]	0,7509 [2]
1-Нонин	150,7 [4]	1,4200 [5]	0,7924 [5]
2-Нонин	161,9 [4]	1,4325 [5]	—
3-Нонин	157,1 [4]	1,4305 [5]	—
4-Нонин	—	1,4300 [5]	—

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. Эльвельт А., Эйзен О. О физико-химических характеристиках изомерных *n*-децинов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, т. 27, № 1, с. 54—56.
7. Asinger, F., Fell, B., Steffan, G. Synthese und physikalische Eigenschaften der stellungs- und konfigurationsisomeren *n*-Undecene. — Chem. Ber., 1964, Bd. 97, N 6, S. 1555—1561.
8. 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.
9. 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.
10. Mikhelson, 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.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/1 1979