

УДК 541.12

Анне ЭЛЬВЕЛЬТ, Л. КУДРЯВЦЕВА, Хелле КИРСС, О. ЭЙЗЕН

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСШИХ НОРМАЛЬНЫХ АЛКИНОВ $C_{11}$ — $C_{14}$

Важная роль физико-химических характеристик химических соединений при решении теоретических и технологических задач общеизвестна. Эти характеристики связаны с многими другими свойствами соединений. Их значения определяются природой, структурой и чистотой веществ.

К моменту начала наших исследований свойств углеводородов ацетиленового ряда существовал пробел в данных о высших нормальных алкинах. Плотности, показатели преломления и температуры кипения были измерены лишь для некоторых изомеров *n*-алкинов  $C_5$ — $C_9$ , при этом данные, полученные разными авторами [1-10], в ряде случаев значительно различались между собой.

Под действием тепла и света изомеры высших алкинов, и в первую очередь изомеры с внутренним положением тройной связи, легко загрязняются продуктами самоконденсации, что и могло быть причиной расхождения данных. Поэтому все исследования проводились нами только со свежеччищенными образцами. Синтез и очистка изомеров *n*-алкинов, методики и условия экспериментального измерения их физико-химических свойств описаны в [11-13], там же приведены важнейшие физико-химические характеристики *n*-алкинов  $C_6$ — $C_{10}$ . В настоящем сообщении приводим экспериментальные данные о температурах кипения, плотностях и показателях преломления некоторых изомеров *n*-алкинов  $C_{11}$ — $C_{14}$ , результаты исследования температурной зависимости двух последних характеристик и зависимости от давления температуры кипения.

Важность рассматриваемых зависимостей, с одной стороны, и ограниченные возможности экспериментального и теоретического путей их определения — с другой, заставили нас обратиться к применению эмпирических закономерностей и предложить ряд приближенных уравнений для оценки значений названных характеристик.

Температурная зависимость плотности ( $d^t$ ) и показателя преломления ( $n_D^t$ ) представлена полиномом типа

$$g^t = g^{293,15} + \alpha(T - 293,15K) + \beta(T - 293,15K)^2, \quad (1)$$

где  $g = d, n_D$ .

Значения констант  $\alpha$  и  $\beta$  полинома (1), определенные методом наименьших квадратов, и первого члена его правой части приведены в табл. 1. Расчет воспроизводит экспериментальные данные о плотностях (в интервале температур 293,15—333,15 К) с расхождением не более  $\pm 0,2$  ед. и о показателях преломления (в интервале температур 293,15—303,15 К) — с расхождением  $\pm 0,00004$  ед.

Данные о зависимости температур кипения от давления скоррелированы в форме уравнения Антуана. Константы уравнения и нормальные



Таблица 1

Плотности и показатели преломления изомеров *n*-ундецинов,, *n*-додецинов,  
*n*-тридецинов и *n*-тетрадецинов

<i>i</i> -Алкин	$d_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	Константы уравнения (1)		$\frac{\Delta d}{\Delta t} \cdot 10^4$	$n_D^{20}$	Константы уравнения (1)		$\frac{\Delta n_D}{\Delta t} \cdot 10^4$
		$-\alpha \cdot 10$	$-\beta \cdot 10^4$			$-\alpha \cdot 10^4$	$-\beta \cdot 10^7$	
1-Ундецин	775,3	7,620	2,58	7,72	1,43134	4,380	-2,0	4,36
5-Ундецин					1,43691	4,325	-2,0	4,31
1-Додецин	779,6	7,777	-4,52	7,59	1,43452	4,340	0,0	4,34
2-Додецин					1,44196	4,065	14,0	4,21
3-Додецин	783,6	7,759	-2,58	7,67	1,44039	4,225	8,0	4,31
5-Додецин	780,9	7,811	-2,42	7,72	1,43962	4,420	-8,0	4,34
6-Додецин	781,3	7,659	-2,58	7,55	1,43979	4,385	-2,0	4,37
1-Тридецин	784,6	7,286	4,52	7,41	1,43745	4,075	14,0	4,21
5-Тридецин	786,0	7,420	-1,29	7,38	1,44203	4,105	6,0	4,17
6-Тридецин	786,9	7,426	-0,48	7,41	1,44213	4,325	-8,0	4,25
3-Тетрадецин					1,44496	4,155	14,0	4,23
5-Тетрадецин	790,5	7,499	-2,58	7,42	1,44120	4,195	-4,0	4,17
6-Тетрадецин	791,3	7,356	-1,77	7,30	1,44441	4,080	8,0	4,16
7-Тетрадецин	790,2	7,080	5,0	7,28	1,44413	4,140	6,0	4,20

температуры кипения (табл. 2) сопоставлены здесь с данными, которые мы нашли в литературе.

Различие исследованных физико-химических свойств у изомеров положения тройной связи в молекуле *n*-алкина, имеющих наименьшее значение у 1-алкинов, наибольшее — у 2-алкинов, близкие у остальных

Таблица 2

Константы уравнения Антуана  $T(K) = \frac{B}{A - \lg P} - C$  и нормальные температуры кипения (нТК) изомеров *n*-алкинов  $C_{11}-C_{14}$

<i>i</i> -Алкин	Константы уравнения Антуана			$T_{нТК}$ , К	Пределы давления, гПа	$\Delta T$	
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>			сред- нее	макси- маль- ное
1-Ундецин	8,7720	1335,890	-113,613	468,31	273—1020	0,05	-0,09
5-Ундецин	9,1883	1623,494	-83,011	468,05 <sup>[14]</sup> 471,2 471,25 <sup>[14]</sup>	267—1006	0,02	+0,05
1-Додецин	9,1418	1643,113	-91,436	488,71 488 <sup>[4]</sup>	267—1020	0,01	-0,03
2-Додецин	8,9181	1490,677	-116,327	497,3	267—1006	0,02	+0,03
3-Додецин	9,1131	1619,607	-98,053	492,37	253—1013	0,02	-0,06
4-Додецин	8,5999	1275,204	-136,758	491,6	207— 733	0,005	+0,01
5-Додецин	9,0999	1612,011	-97,094	490,83	267—1013	0,01	+0,02
6-Додецин	9,0168	1644,579	-93,003	490,63	267—1013	0,01	+0,02
1-Тридецин	9,9032	2281,497	-41,161	507 507 <sup>[4]</sup>	147— 420	0,01	-0,03
5-Тридецин	10,5842	2914,843	13,995	508	187— 600	0,005	+0,01
6-Тридецин	10,7593	3100,374	30,530	508	193— 600	0,02	+0,04
2-Тетрадецин	10,0352	2455,737	-43,848	532	127— 347	0,02	-0,04
3-Тетрадецин	9,7778	2228,916	-60,856	528	133— 427	0,04	-0,10
5-Тетрадецин	9,5911	2093,567	-70,241	527	133— 400	0,03	+0,05
6-Тетрадецин	9,8028	2248,970	-56,816	525	173— 347	0,03	+0,04
7-Тетрадецин	9,1480	1743,651	-103,410	524	307— 653	0,06	-0,09

изомеров (рис. 1), обусловлено различием интенсивности межмолекулярного взаимодействия в жидкости. На это указывает сходный характер изменения свободной энергии взаимодействия ( $\hat{F}$ ) в ряду изомеров, что можно видеть на примере изомерных *n*-додецинов (рис. 2),  $\hat{F}$  которых оценена при температуре 423,15 К по формуле [15]

$$\hat{F} = RT \ln \frac{RT}{PV} - RT, \quad (2)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $P$  — давление насыщенного пара,  $V$  — молярный объем.

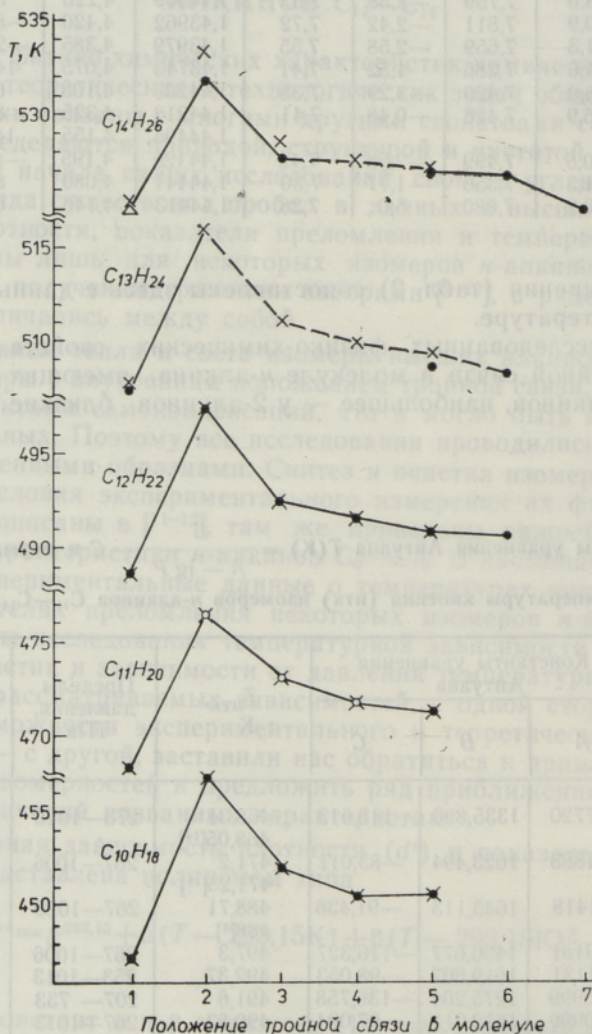


Рис. 1. Зависимость нормальных температур кипения от положения тройной связи в молекуле *n*-алкинов: ● — экспериментальные данные, x — расчет по уравнению (7), ○ и △ — данные [14] и [4] соответственно.

Для экстраполяции ранее полученных данных о плотностях, показателях преломления и нормальных температурах кипения в гомологи-



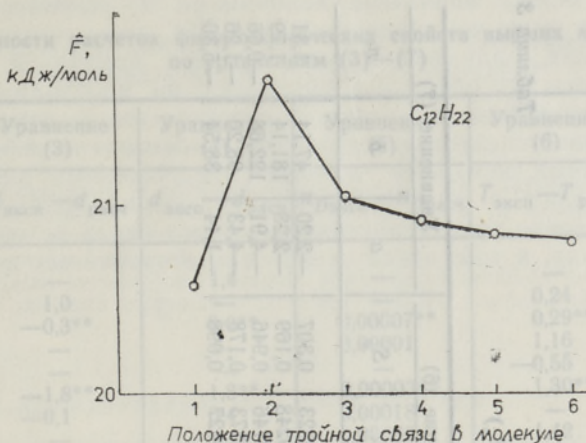


Рис. 2. Зависимость свободной энергии межмолекулярного взаимодействия жидких *n*-додецинов от положения тройной связи в молекуле изомеров.

ческих рядах изомеров *n*-алкинов нами предложены уравнения:

$$d(293,15\text{K}) = a_1 + b_1 \cdot n_D(293,15\text{K}), \quad (3)$$

$$d_i(293,15\text{K}) = a_2 + b_2 \cdot d_1(293,15\text{K}), \quad (4)$$

$$n_{D_i}(293,15\text{K}) = a_3 + b_3 \cdot n_{D_1}(293,15\text{K}), \quad (5)$$

$$T_{i(\text{нТК})} = a_4 + b_4 \cdot T_{1(\text{нТК})}, \quad (6)$$

выведенные на основании применения методов сравнительного расчета [16]. В качестве стандартного вещества при выводе уравнений (4) — (6) использованы *n*-1-алкены, для которых рекомендуются значения физико-химических свойств ( $d_1$ ,  $n_{D_1}$ ,  $T_1$ ) приведены в [1, 4]. Значения констант и стандартной ошибки аппроксимации даны в табл. 3. Экстраполируя результаты расчета по этим уравнениям на высшие изомеры и сравнивая их с экспериментальными данными настоящей работы и данными [14], можно сделать вывод об удовлетворительной точности этих вычислений (табл. 4).

Из сравнения полученных при нескольких давлениях температур кипения каждого изомера *n*-алкина и *n*-1-алкена с одинаковым числом атомов углерода в молекуле следует, что разность этих температур практически не зависит от давления, что позволяет получить значения температур кипения изомера в широком интервале давлений по данным о температурах кипения *n*-алкина и *n*-1-алкена, определенным при одном давлении. Значение разности температур кипения *n*-алкина и *n*-1-алкена зависит от числа атомов углерода в молекуле (*n*). Уравнение этой зависимости, выраженное нами в форме

$$\Delta T = T_i - T_1 = a + \frac{b}{n_0 + n}, \quad (7)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $n_0$  — константы, позволяет вычислить значение температур кипения при произвольном давлении в гомологическом ряду изомеров на основании лишь данных о температуре кипения *n*-1-алкенов.

Константы уравнения (7) (табл. 3) оценены по трем точкам при нормальном давлении. Наряду с нормальными температурами кипения *n*-1-алкенов при определении каждого набора констант были использованы температуры трех изомеров *n*-*i*-алкинов  $C_6$ ,  $C_9$ ,  $C_{12}$  (для 1-, 2- и 3-алкинов),  $C_8$ ,  $C_9$ ,  $C_{10}$  (для 4-алкинов),  $C_{10}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  (для 5-алкинов) и  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{14}$  (для 6-алкинов; для них  $a=2,60$ ;  $b=-0,11$ ;  $n_0=12,07$ ).

Таблица 3

Константы уравнений (3)—(7) и стандартная ошибка аппроксимации ( $S_y$ )

i-Алкин	Уравнение (3)			Уравнение (4)			Уравнение (5)			Уравнение (6)			Уравнение (7)		
	$a_1$	$b_1$	$S_y$	$a_2$	$b_2$	$S_y$	$a_3$	$b_3$	$S_y$	$a_4$	$b_4$	$S_y$	$a$	$b$	$n_0$
1-Алкины	-1842,7	1828,4	0,493	200,0	0,764	0,208	0,2296	0,842	$2,51 \cdot 10^{-4}$	20,11	0,9623	0,307	-2,20	47,14	1,31
2-Алкины	-2112,5	2011,6	0,324	285,0	0,663	0,122	0,4874	0,667	$1,08 \cdot 10^{-4}$	46,27	0,9248	0,169	-2,28	181,14	1,79
3-Алкины	-2249,7	2106,0	0,200	237,2	0,720	0,541	0,4461	0,695	$2,83 \cdot 10^{-4}$	45,87	0,9146	0,946	-4,91	122,66	-0,66
4-Алкины	-2265,9	2117,1	0,200	207,3	0,760	0,122	0,3806	0,741	$0,55 \cdot 10^{-4}$	34,72	0,9373	0,178	-4,43	98,20	-1,26
5-Алкины	-2183,2	2059,0	0,100	272,5	0,670	0,453	0,5207	0,642	$2,70 \cdot 10^{-4}$	32,13	0,9427	0,098	-1,44	38,54	-5,30

$$S_y = \sqrt{\frac{(g_{\text{exp}} - g_{\text{расч}})^2}{N - 1}}, \quad g = d, n_D, T, N — \text{число экспериментальных точек.}$$



Таблица 4

Погрешности расчетов физико-химических свойств высших *n*-алкинов по уравнениям (3)—(7)

<i>i</i> -Алкин	Уравнение (3)	Уравнение (4)	Уравнение (5)	Уравнение (6)	Уравнение (7)*
	$d_{\text{эксп}} - d_{\text{расч}}$	$d_{\text{эксп}} - d_{\text{расч}}$	$n_{D_{\text{эксп}}} - n_{D_{\text{расч}}}$	$T_{\text{эксп}} - T_{\text{расч}}$	$T_{\text{эксп}} - T_{\text{расч}}$
1-Ундецин	—	1,4	—	—	0,15
1-Тридецин	1,0	—	—	0,24	0,54
2-Ундецин	-0,3**	0,0**	0,00007**	0,29**	0,32**
2-Додецин	—	—	0,00001	1,16	—
2-Тетрадецин	—	—	—	-0,55	-1,97
3-Ундецин	-1,8**	-1,8**	0,00003**	1,30**	0,42**
3-Додецин	-0,1	0,4	0,00018	—	—
3-Тетрадецин	—	—	0,00067	1,42	-0,92
4-Ундецин	-1,0**	-2,0**	-0,00060**	—	0,13**
4-Додецин	—	—	—	0,79	0,37
5-Ундецин	-0,1**	-0,4**	-0,00004**	—	—
5-Тридецин	0,1	0,5	0,00042	-0,57	-0,98
5-Тетрадецин	0,1	1,2	0,00140	-0,33	0,37

\* Нормальные температуры кипения.

\*\* Экспериментальные данные [14].

Погрешности расчета нормальных температур кипения тех изомеров, данные о которых не использовались при определении констант, того же порядка, что и при расчете по уравнению (6) (табл. 4).

Сопоставление данных, найденных при трех давлениях, отличных от нормального, с опытными для исследованных здесь изомеров *n*-алкинов (табл. 5) указывает на то, что расчет и здесь приводит к удовлетворительным результатам. Проверка, произведенная на всем известном экспериментальном материале [1-14] (для 34 *n*-алкинов), подтверждает этот вывод: средняя погрешность расчета температур кипения при давлениях 800, 533 и 267 гПа равна соответственно 0,20, 0,21 и 0,26°. Наибольшее

Таблица 5

Температуры кипения ( $T$ , К) высших *n*-алкинов и погрешности их расчетов по уравнению (7) при различных давлениях

<i>i</i> -Алкин	800 гПа		533 гПа		267 гПа	
	$T_{\text{эксп}}$	$T_{\text{эксп}} - T_{\text{расч}}$	$T_{\text{эксп}}$	$T_{\text{эксп}} - T_{\text{расч}}$	$T_{\text{эксп}}$	$T_{\text{эксп}} - T_{\text{расч}}$
1-Ундецин	458,98	-0,13	443,97	-0,09	420,95	-0,01
1-Додецин	479,07	+0,13	463,59	+0,09	439,87	+0,23
1-Тридецин	498,06	+0,26	482,14	+0,32	457,62	+0,36
2-Додецин	487,60	-0,08	471,99	-0,15	448,16	-0,12
3-Додецин	482,79	+0,05	467,33	+0,13	443,60	+0,26
3-Тетрадецин	517,89	-0,45	502,09	+0,15	477,37	+0,63
5-Ундецин	461,83	+0,06	446,87	+0,15	423,92	+0,30
5-Додецин	481,19	+0,05	465,73	+0,13	442,03	+0,29
5-Тридецин	499,12	-0,41	483,66	+0,11	459,33	+0,34
5-Тетрадецин	516,97	-0,07	500,59	-0,05	475,47	+0,03
6-Додецин	481,00	+0,03	465,51	+0,08	441,75	+0,18
6-Тридецин	498,92	+0,47	483,41	+0,94	458,98	+1,07
6-Тетрадецин	516,57	-0,02	500,18	-0,01	475,14	+0,08



расхождение между опытными величинами и результатами расчета приходится на долю *n*-6-тридецина (табл. 5), что, учитывая трудность очистки высших *n*-алкинов, может служить признаком недостаточно высокой чистоты его образца и указывает на необходимость дополнительной проверки физико-химических свойств этого изомера.

В заключение следует отметить, что на основании небольшого количества доступных исходных данных предложенные здесь уравнения позволяют оценить в широком интервале внешних условий важнейшие физико-химические характеристики большого числа углеводородов ацетиленового ряда, в том числе и не синтезированных до настоящего времени.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Под ред. В. И. Татевского. М., 1960.
2. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 5. Под ред. М. Д. Тиличеева. М., 1954.
3. *Zwolinski, B. J., Wilhoit, R. C.* Handbook of Vapor Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds. Texas, 1971.
4. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М., 1971.
5. Справочник химика. Т. 2. Л.—М., 1964.
6. *Queignec, R., Wojtkowiak, B.* Etude 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, 3829—2833.
7. *Пяллин В., Илометс Т.* Синтез нормальных ацетиленовых углеводородов  $C_5$ — $C_6$ . — Уч. зап. Тартуск. ун-та, 1976, вып. 384, 98—103.
8. *Кудрявцева Л., Вийт Х., Эйзен О.* Равновесие жидкость—пар в бинарных системах, образующихся при синтезе  $\alpha$ -алкенов. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1968, 17, № 3, 242—250.
9. *Яснопольский В. Д.* Физико-химические константы органических соединений с ацетиленовой связью. Баку, 1966.
10. *Эйзен О., Орав А.* Определение температур кипения и давления пара некоторых непредельных углеводородов. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1970, 19, № 3, 202—205.
11. *Эльвельт А., Эйзен О.* О физико-химических характеристиках изомерных *n*-децинов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, 27, № 1, 54—56.
12. *Эльвельт А., Отса Э., Эйзен О.* Физико-химические характеристики изомерных *n*-октинов и *n*-нонинов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 26, № 4, 287—289.
13. *Эльвельт А., Отса Э., Курсс Х., Эйзен О.* Физико-химические характеристики изомерных *n*-гексинов и *n*-гептинов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 1, 53—55.
14. *Asinger, F., Fell, B., Steffan, G.* Synthese und physikalische Eigenschaften der stellungs- und konfigurationsisomeren *n*-Undecene. — Chem. Ber., 1964, 97, N 6, 1555—1561.
15. *Рудаков Е. С.* Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск, 1968.
16. *Карапетьянц М. Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., 1965.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
26/XII 1985

## KÕRGEMATE NORMAALALKÜÜNI $C_{11}$ — $C_{14}$ ISOMEERIDE FÜSIKALIS-KEEMILISTEST OMADUSTEST

On esitatud võrrandid kõrgemate  $n$ -alküüni  $C_{11}$ — $C_{14}$  isomeeride tiheduste ja murdumisnäitajate sõltuvuse kohta temperatuurist. Samadele isomeeridele on katseandmete põhjal arvatud Antoine'i võrrandi konstandid. On toodud sirge võrrandid  $n$ -alküüni isomeeridele tiheduste, murdumisnäitajate ja normaalkeemistemperatuuride määramiseks  $n$ -1-alkeenide tiheduste, murdumisnäitajate ja keemistemperatuuride kaudu ja esitatud uus võrrand  $n$ -alküüni isomeeride keemistemperatuuride arvutamiseks mis tahes rõhul, kasutades sama süsiniku aatomite arvuga 1-alkeenide keemistemperatuure.

Artiklile soovitatud korrelatsioonivõrrandid võimaldavad arvutada  $n$ -alküüni homoloogiliste ridade veel uurimata kõrgematele liikmetele tihedust, murdumisnäitajat ja keemistemperatuuri.

Anne ELVELT, L. KUDRYAVTSEVA, Helle KIRSS, O. EISEN

## THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF HIGHER UNBRANCHED $C_{11}$ — $C_{14}$ ALKYNES

Equations describing temperature dependence of the densities and refractive indices of  $n$ -alkyne isomers are reported. On the basis of experimental data obtained the Antoine equation constants for the boiling point-vapour pressure relations have been calculated. A linear relationship between the densities, refractive indices and normal boiling points of  $n$ -alkyne and the corresponding physico-chemical properties of linear 1-alkenes has been established and the respective equations are given.

A new equation is described for calculating boiling temperatures of the isomers of  $n$ -alkyne at arbitrary pressure by using data on boiling temperatures of 1-alkenes with the same number of carbon atoms.

The proposed equations may be applied for the determination of the densities, refractive indices and boiling points of higher homologs in these series.