

АННЕ ЭЛЬВЕЛЬТ, О. ЭЙЗЕН, Л. КУДРЯВЦЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

2. Показатели преломления изомерных *n*-ноненов и *n*-деценов

В настоящем сообщении приводятся результаты экспериментального определения показателей преломления n_D^t изомерных *n*-ноненов и *n*-деценов при температурах 20, 25 и 30° С, а также полученные на их основе уравнения зависимости показателей преломления от температуры и значения молярной рефракции и интерцепта рефракции.

В литературе мы не встречали данных о показателях преломления *цис*- и *транс*-изомеров ноненов и деценов. В работах [1, 2] приводятся указанные характеристики только для *n*-нонена-1 и *n*-децена-1.

Показатели преломления изомерных ноненов и деценов определялись на рефрактометре ИРФ-23 с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$. В качестве осветительной системы использовалась натриевая лампа. Постоянная температура воды в обогревательном устройстве призмы поддерживалась с помощью ультратермостата и проверялась по термометру с точностью $\pm 0,05^\circ$. При расчете показателей преломления для температур, отличных от температуры 20°, для которой приводятся табличные значения оптических постоянных призм, поправка вводилась по формуле [3]:

$$n_D^t = n_D + \frac{N_\lambda}{n_D} \cdot \frac{\partial N_\lambda}{\partial t} (t - 20), \quad (1)$$

где n_D — показатель преломления, приведенный в таблице,

$\frac{\partial N_\lambda}{\partial t}$ — изменение показателя преломления стекла при увеличении температуры на 1° для длины волны λ ,

N_λ — показатель преломления измерительной призмы для длины волны λ , приведенный в таблицах, прилагаемых к призмам.

Расхождение результатов контрольных опытов по определению n_D^t *n*-нонана и *n*-декана с литературными данными [1, 2] не превышает 0,00005 единицы.

Синтез, методы очистки и анализа, а также степень чистоты исследуемых изомерных ноненов и деценов изложены в [4].

Результаты экспериментального определения показателей преломления названных выше изомерных алкенов приведены в табл. 1 и 2. В конце каждой таблицы помещены результаты контрольных опытов.

Таблица 1

Значения показателей преломления, молярной рефракции и интерцепта рефракции изомеров нонена при различных температурах

Изомер	Показатель преломления при температурах, °С			Константы уравнения (2)		$10 \cdot \frac{1}{\Delta n} \cdot \frac{1}{\Delta T}$	$\chi \frac{1}{\rho \Delta n} \cdot \frac{p}{1 - a n} \approx \frac{1}{a u \Delta n}$	Молярная рефракция при температурах, °С		Интерцепт рефракции при температурах, °С	
	20	25	30	$-a \cdot 10^{-4}$	$\beta \cdot 10^{-7}$			20	30	20	30
	Нонен-2-транс	ε 1,41975 ρ 1,41740 1,41739 1,41503	1,41740 1,41739 1,41503	1,41504 1,41503	4,695			-2,0	4,72	4,64	43,58
Нонен-2-цис	ε 1,42212 ρ 1,41978 1,41976 1,41740	1,41978 1,41976 1,41740	1,41747 1,41740	4,725	8,0	4,65	4,62	43,44	43,49	1,0528	1,0520
Нонен-3-транс	ε 1,41951 ρ 1,41718 1,41715 1,41479	1,41718 1,41715 1,41479	1,41477 1,41479	4,580	-16,0	4,74	4,68	43,57	43,62	1,0532	1,0526
Нонен-3-цис	ε 1,42069 ρ 1,41832 1,41833 1,41597	1,41832 1,41833 1,41597	1,41599 1,41597	4,780	8,0	4,63	4,72	43,58	43,63	1,0536	1,0530
Нонен-4-транс	ε 1,41899 ρ 1,41656 1,41663 1,41417	1,41656 1,41663 1,41417	1,41412 1,41417	4,855	-2,0	4,88	4,66	43,54	43,58	1,0529	1,0521
Нонен-4-цис	ε 1,42120 ρ 1,41889 1,41884 1,41648	1,41889 1,41884 1,41648	1,41655 1,41648	4,575	-8,0	4,66	4,73	43,60	43,65	1,0539	1,0532
Нонен-1	ρ 1,41572 λ 1,41336 1,41333 1,41094 [8]	1,41336 1,41333 1,41094 [8]	1,41099 1,41094 [8]	—	—	4,78	4,67	43,42	43,46	1,0511	1,0504
н-Нонан	ε 1,40547 λ 1,40542 1,40311 1,40080	1,40314 1,40311 1,40080	1,40081 1,40080	—	—	—	—	—	—	—	—

 ε — экспериментальные данные; ρ — расчетные данные; λ — литературные данные.

Таблица 2

Значения показателей преломления, молярной рефракции и интерцента рефракции изомеров децена при различных температурах

Изомер	Показатель преломления при температурах, °С			Константы уравнения (2)		$\frac{1}{10} \cdot \frac{1 \Delta}{\sigma u \Delta -}$	$\approx \frac{1 \Delta}{\sigma u \Delta -}$	$\times \frac{1 \Delta}{p \Delta} \cdot \frac{p}{1 - \sigma u} \approx \frac{1 - 01 \times}{1 - \sigma u}$	Молярная рефракция при температурах, °С		Интерцент рефракции при температурах, °С	
	20	25	30	$-\alpha \cdot 10^{-4}$	$\beta \cdot 10^{-7}$				20	30	20	30
Децен-2-транс	э	1,42501	1,42275	1,42045	4,480	-8,0	4,56	4,48	48,23	48,28	1,0531	1,0525
	р	1,42273	1,42043	1,42043								
Децен-2-цис	э	1,42710	1,42485	1,42258	4,460	-6,0	4,52	4,46	48,09	48,13	1,0525	1,0519
	р	1,42482	1,42252	1,42252								
Децен-3-транс	э	1,42458	1,42226	1,41997	4,685	8,0	4,61	4,58	48,35	48,41	1,0539	1,0533
	р	1,42229	1,41999	1,41999								
Децен-3-цис	э	1,42571	1,42340	1,42112	4,665	8,0	4,59	4,53	48,24	48,28	1,0533	1,0528
	р	1,42343	1,42113	1,42113								
Децен-4-транс	э	1,42425	1,42190	1,41958	4,595	-8,0	4,68	4,50	48,27	48,31	1,0533	1,0525
	р	1,42197	1,41967	1,41967								
Децен-4-цис	э	1,42633	1,42409	1,42179	4,400	-14	4,54	4,50	48,21	48,27	1,0533	1,0527
	р	1,42405	1,42175	1,42175								
Децен-5-транс	э	1,42419	1,42190	1,41955	4,500	-14	4,64	4,48	48,18	48,23	1,0526	1,0519
	р	1,42191	1,41961	1,41961								
Децен-5-цис	э	1,42614	1,42385	1,42160	4,620	8,0	4,54	4,49	48,21	48,27	1,0533	1,0527
	р	1,42386	1,42156	1,42156								
Децен-1	р	1,41917	1,41687	1,41687	—	—	4,66	4,51	48,06	48,11	1,0511	1,0504
	л	1,42146	1,41913	1,41680								
и-Декан	э	1,41189	1,40968	1,40747	—	—	—	—	—	—	—	—
	л	1,41189	1,40967	1,40967								

э — экспериментальные данные; р — расчетные данные; л — литературные данные.

Зависимость показателя преломления от температуры представлена уравнением

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

константы α и β которого для каждого изомера определены методом наименьших квадратов и приведены в табл. 1 и 2. Вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными результаты расчета показателя преломления для температуры t по уравнению с усредненными константами

$$n_D^t = n_D^{20} - 4,702 \cdot 10^{-4}(t-20) - 2,0 \cdot 10^{-7}(t-20)^2, \quad (3)$$

справедливого для всех изомерных *n*-ноненов, и по уравнению

$$n_D^t = n_D^{20} - 4,551 \cdot 10^{-4}(t-20) - 3,3 \cdot 10^{-7}(t-20)^2, \quad (4)$$

справедливого для всех изомерных деценов. В табл. 1 и 2 результаты расчета n_D^t для *цис*- и *транс*-изомеров по этим уравнениям (ρ) сравниваются с экспериментальными (ε), а для нонена-1 и децена-1 — с данными, приведенными в литературе [1, 2]. Значения плотностей, определенные для исследуемых изомерных ноненов и деценов ранее [4], использовались нами для расчета изменения показателей преломления при изменении температуры на 1° ($\frac{\Delta n_D}{\Delta t}$), молярной рефракции (R_D) и интерцепта рефракции (r).

Значения $\frac{\Delta n_D}{\Delta t}$, рассчитанные непосредственно из данных для n_D^t при разных температурах, вполне удовлетворительно согласуются со значениями $\frac{\Delta n_D^t}{\Delta t}$, полученными путем расчета по формуле

$$\frac{\Delta n_D}{\Delta t} \approx \frac{n_D^t - 1}{d_4^t} \cdot \frac{\Delta d}{\Delta t} \cdot 10^{-4}, \quad (5)$$

где d_4^t — плотность вещества при температуре t ,

$\frac{\Delta d}{\Delta t}$ — изменение плотности вещества при изменении температуры на 1° .

Молярная рефракция (R) вычислялась по формуле Лоренц-Лоренца

$$R_D = \frac{(n_D^t)^2 - 1}{(n_D^t)^2 + 2} \cdot \frac{M}{d_4^t},$$

где M — молекулярный вес вещества.

Из приведенных в табл. 1 и 2 значений R_D следует, что:

1) Молярная рефракция *цис*- и *транс*-изомеров ноненов и деценов, за исключением *цис*-изомеров-2, несколько выше молярной рефракции нонена-1 и децена-1 соответственно. Значения R_D последних, а также *цис*-изомеров-2, хорошо согласуются с расчетными величинами, полученными путем суммирования рефракций связи из таблицы Фогеля, приведенной в [3], равными для *n*-нонена 43,41 и для *n*-децена 48,06. Небольшая экзальтация, наблюдаемая у большинства *цис*- и *транс*-изомеров, объясняется, видимо, влиянием стерических факторов, которое до сих пор недостаточно изучено.

2) Величина молярной рефракции, которую считают практически не зависимой от температуры, при изменении последней на 10° увеличивается в среднем на $0,05$ мл/моль для изомеров нонена и на $0,06$ мл/моль для изомеров децена.

В последних графах табл. 1 и 2 приведены значения интерцепта рефракции

$$r = n_D^t - \frac{1}{2}d_4^t, \quad (6)$$

аддитивной эмпирической функции, предложенной А. Л. Уордом и С. С. Курцем [5], на использовании которой основан метод структурно-группового анализа углеводородов сложных органических смесей. Для алкенов она принимается равной $1,0521$ [6]. Данные, приведенные в табл. 1 и 2, свидетельствуют о том, что эта величина приблизительно отвечает интерцепту всех изомеров *n*-алкенов, причем интерцепт отдельных *цис*- и *транс*-изомеров превышает интерцепт соответствующего *n*-алкена-1. Более того, как показал анализ данных, полученных в настоящей работе и приведенных в литературе [1, 7, 8], значение интерцепта *n*-алкенов-1 и смеси их *цис*- и *транс*-изомеров несколько уменьшается с увеличением числа атомов углерода в молекуле алкена. Сказанное подтверждают данные, приведенные в табл. 3.

Таблица 3

Значения интерцепта рефракции *n*-алкенов-1 и смесей их *цис*- и *транс*-изомеров для 20°C

<i>n</i> -Гексен-1	1,0513
Смесь <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров гексена	1,0548
<i>n</i> -Гептен-1	1,0513
<i>n</i> -Октен-1	1,0512
Смесь <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров <i>n</i> -октена	1,0540
<i>n</i> -Нонен-1	1,0511
Смесь <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров <i>n</i> -нонена	1,0533
<i>n</i> -Децен-1	1,0511
Смесь <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров <i>n</i> -децена	1,0532
<i>n</i> -Ундецен	1,0509
Смесь <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров <i>n</i> -ундецена	1,0531
Додецен-1	1,0508

Данные, полученные в настоящей работе, свидетельствуют также о том, что интерцепт рефракции уменьшается с увеличением температуры. Для исследованных изомерных алкенов изменение значения r при изменении температуры на 10° отвечает 7 единицам четвертого знака.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (под редакцией проф. В. И. Татевского), М., 1960.
2. Timmermans I., Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Vol. 2, Amsterdam—London—New York, 1965.
3. Иоффе Б. В., Рефрактометрические методы химии, М., 1960.
4. Эйзен О., Эльзельт Анне, Кудрявцева Л., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, № 4 (1971).
5. Ward A. L., Kurtz S. S., J. Industr. Engng Chem. Anal. Ed., 10, 559 (1938).
6. The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, Vol. 1, 22, N. Y., 1954.
7. Asinger F., Fell B., Steiffan G., Chem. Ber. 97, Nr. 6, 1555 (1964).
8. Россини Ф. Д., Мэйр Дж., Стрейф А. Дж., Углеводороды нефти, М., 1957.

