

О. ЭЙЗЕН, АННЕ ОРАВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ И ДАВЛЕНИЯ ПАРА НЕКОТОРЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Определение температуры кипения и давления пара *n*-алкенов C_7 , 1-метилциклогексена-1, 3-метилциклогексена-1 и *n*-алкинов состава C_7 — C_8 необходимо для исследования термодинамических свойств углеводородов методом газовой хроматографии.

Экспериментальная часть

Все исследованные алкины получены стандартными методами, описанными ранее [1, 2]. Синтез нормальных *цис*- и *транс*-алкенов проводился путем гидрогенизации соответствующих алкинов [3].

Данные об очистке полученных соединений методом препаративной газовой хроматографии изложены в [4, 5]. Чистота использованных соединений — 99,7—99,95%.

Точки кипения и давления пара некоторых *n*-алкенов и *n*-алкинов определялись при помощи микрометода Смита и Менъеса [6]. Исправленная температура кипения определялась по формуле: $\Delta t = 0,00016 \times n(t_1 - t_2)$, где n — число градусных делений в выступающей части ртутного столбика; t_1 — наблюдаемая температура, °C; t_2 — средняя температура выступающего столбика (определялась вспомогательным термометром, резервуар которого укреплен на середине выступающего столбика). Показания термометра определялись с точностью до 0,1°. Проверка термометров, применяемых для определения температуры кипения, производилась при помощи воды, ацетона и *n*-октана.

Важно, чтобы изменение температуры при приближении к точке кипения происходило медленно и равномерно (жидкость бани надо энергично размешивать). Весь процесс повторялся до установления постоянных значений температуры.

При расчете давления использовалась формула:

$$P = P_6^{00} + \Delta p - P_m^{00},$$

где P — давление в системе, мм рт. ст.;

P_6^{00} — барометрическое давление при 0°, мм;

P_m^{00} — манометрическое давление при 0°, мм;

Δp — поправка, учитывающая расстояние от поверхности жидкости до конца капилляра, мм;

$$\Delta p = h \cdot \frac{d_{\text{ж}}}{d_{\text{Hg}}},$$

где h — расстояние от поверхности жидкости до конца капилляра, мм;

$d_{\text{ж}}$ — плотность жидкости бани при температуре опыта, г/см³;

d_{Hg} — плотность ртути при 0°; $d_{\text{Hg}} = 13,596$ г/см³ [7].

Таблица 1
Температуры кипения некоторых ненасыщенных углеводородов при давлении 760 и 100 мм рт. ст.

Вещество	Константы уравнения Антуана			Коэффициент давления при 760 мм Нг	Нормальная точка кипения при 760 мм Нг, °С	Данные по [10] °С при 760 мм Нг	Данные по [11] °С при 760 мм Нг	Данные по [12] °С при 760 мм Нг	Данные по [13] °С при 760 мм Нг	Т. кип. при 100 мм Нг		Т. кип. при 169 мм Нг	
	A	B	C							экспериментальные данные	литературные данные		
Гептен-1	6,9002	1257,3	219,20	0,044	83,61	93,64	93,64	93,64	98,5	37,42 [11]	37,40	—	—
цис-Гептен-2	6,9316	1284,7	218,7	0,044	98,44	98,50	98,50	98,50	—	41,6 [11]	41,80	—	—
транс-Гептен-2	6,9310	1282,5	218,7	0,045	97,95	97,95	97,95	97,95	—	41,1 [11]	41,38	—	—
цис-Гептен-3	6,9229	1271,9	219,05	0,045	95,63	95,75	95,63	95,63	95,8*	39,2 [11]	39,3	—	—
транс-Гептен-3	6,9277	1273,8	219,05	0,045	95,71	95,67	95,67	95,67	—	39,1 [11]	39,4	—	—
1-Метилцикло-гексен-1	6,8649	1305,7	217,1	0,048	110,63	110,0	110—111	110,3	—	50,7 [11]	51,2	—	—
3-Метилцикло-гексен-1	6,9004	1289,7	218,0	0,046	102,85	104	103	103	—	45,6 [11]	45,2	—	—
Гептин-1	7,2790	1392,4	216,6	0,041	99,98	99,7	99,7	99,78	98—101	43,6 [13]	46,6	—	—
Гептин-2	7,2086	1413,4	214,6	0,043	111,98	112,0	112,0	112,0	111,5—113	56,0 [13]	56,75	—	—
Гептин-3	7,3311	1433,5	215,2	0,042	106,91	106—107	106—107	106,2	105—107	66,4 [11]	67,0	—	—
Октин-1	7,0349	1418,6	213,6	0,047	126,26	126,2	131—132	126,25	126—128	77,3 [13]	77,5	—	—
Октин-2	7,0863	1473,7	212,2	0,048	138,22	138,0	138,0	138,0	136—138,4	—	—	86,96 [13]	86,7 [13]
Октин-3	7,1112	1463,8	212,8	0,047	133,22	133,14	—	133,14	131—133	—	—	85,72 [13]	85,1 [13]
Октин-4	7,1133	1459,9	213,1	0,046	131,82	131,57	—	131,57	130,6—131	—	—	—	—

* При давлении 768 мм рт. ст.

Таблица 2
Температуры кипения некоторых ненасыщенных углеводородов при давлении от 200 до 760 мм рт. ст.

Давление P, мм Нг	Гептен-1		Гептен-2		Гептен-3		цис-Гептен-2		транс-Гептен-2		транс-Гептен-3		1-Метилцикло-гексен-1		3-Метилцикло-гексен-1		Гептин-1		Гептин-2		Гептин-3		Октин-1		Октин-2		Октин-3		Октин-4	
	Темп.	Давление	Темп.	Давление	Темп.	Давление	Темп.	Давление	Темп.	Давление	Темп.	Давление	Темп.	Давление	Темп.	Давление	Темп.	Давление	Темп.	Давление	Темп.	Давление	Темп.	Давление	Темп.	Давление	Темп.	Давление	Темп.	Давление
750	93,61	95,71	97,95	95,63	95,18	110,63	102,85	99,98	111,98	106,91	106,91	111,98	106,91	102,85	99,98	111,98	106,91	106,91	111,98	106,91	106,91	111,98	126,25	133,22	133,22	131,82	131,82	131,82	131,82	131,82
760	93,16	95,26	97,50	95,18	95,16	110,15	102,39	99,57	111,55	106,49	106,49	111,55	106,49	102,39	99,15	111,55	106,49	106,49	111,55	106,49	106,49	111,55	125,79	132,75	132,75	131,36	131,36	131,36	131,36	
740	92,71	94,81	97,04	94,73	94,81	109,67	101,93	99,15	111,11	106,07	106,07	111,11	106,07	101,93	99,15	111,11	106,07	106,07	111,11	106,07	106,07	111,11	124,31	132,27	132,27	130,88	130,88	130,88	130,88	130,88
730	92,25	94,35	96,58	94,27	94,35	109,19	101,47	98,72	110,66	105,65	105,65	110,66	105,65	101,47	98,72	110,66	105,65	105,65	110,66	105,65	105,65	110,66	123,83	131,79	131,79	130,46	130,46	130,46	130,46	130,46
720	91,79	93,89	96,12	93,81	93,89	108,70	100,99	98,30	110,22	105,22	105,22	110,22	105,22	100,99	98,30	110,22	105,22	105,22	110,22	105,22	105,22	110,22	123,35	131,31	131,31	129,93	129,93	129,93	129,93	129,93
710	91,33	93,43	95,66	93,35	93,43	108,21	100,51	97,87	109,77	104,79	104,79	109,77	104,79	100,51	97,87	109,77	104,79	104,79	109,77	104,79	104,79	109,77	123,87	130,82	130,82	129,43	129,43	129,43	129,43	129,43
700	90,86	93,03	95,18	92,88	92,88	107,71	100,03	97,43	109,31	104,35	104,35	109,31	104,35	100,03	97,43	109,31	104,35	104,35	109,31	104,35	104,35	109,31	123,38	130,32	130,32	128,94	128,94	128,94	128,94	128,94
600	85,82	87,84	90,12	82,88	82,88	102,39	94,86	82,66	104,42	99,65	99,65	104,42	99,65	94,86	82,66	104,42	99,65	99,65	104,42	99,65	99,65	104,42	118,10	129,87	129,87	125,02	125,02	125,02	125,02	125,02
500	80,07	84,82	84,34	82,09	82,09	96,32	88,96	87,41	98,82	94,27	94,27	98,82	94,27	88,96	87,41	98,82	94,27	94,27	98,82	94,27	94,27	98,82	116,44	127,70	127,70	118,96	118,96	118,96	118,96	118,96
400	73,32	78,03	77,56	75,42	75,42	82,17	82,05	81,11	89,24	87,93	87,93	89,24	87,93	82,05	81,11	89,24	87,93	87,93	89,24	87,93	87,93	89,24	116,44	126,54	126,54	116,44	116,44	116,44	116,44	116,44
300	65,06	69,75	69,25	67,16	67,16	80,47	74,47	73,36	84,14	80,12	80,12	84,14	80,12	74,47	73,36	84,14	80,12	80,12	84,14	80,12	80,12	84,14	109,28	123,09	123,09	109,28	109,28	109,28	109,28	109,28
200	54,17	58,74	58,29	56,16	56,16	68,77	62,40	63,11	73,42	69,78	69,78	73,42	69,78	62,40	63,11	73,42	69,78	69,78	73,42	69,78	69,78	73,42	84,80	95,76	95,76	84,80	84,80	84,80	84,80	84,80

В качестве жидкости для бани применяли этиленгликоль, $d^{20}=1,1088$ г/см³ [8] (для углеводородов с температурами кипения ниже 100°) и глицерин, $d^{20}=1,2613$ г/см³ [9] (для углеводородов с температурами кипения выше 100°). Барометрическое давление и температуру барометра измеряли до и после опыта и вычисляли среднюю величину. Поправка к показаниям барометра учитывалась на основании таблицы [7] в соответствии с температурой барометра. Показание манометра определялось с точностью до 2 мм. При расчете поправки Δp с большой точностью не нужно знать ни плотности, ни расстояния от поверхности жидкости до конца капилляра, так как ошибка в пределах 3 мм при определении расстояния изменяет давление только на $\sim 0,2$ мм рт. ст.

Для расчета эмпирических констант уравнения Антуана применяются графические методы и метод пределов погрешностей [14, 15].

В табл. 1 представлены вычисленные нами константы уравнения Антуана и температуры кипения при давлении 760 мм рт. ст. для некоторых алкенов и алкинов. Для сравнения приведены некоторые данные литературы. Расчеты температуры кипения алкенов и алкинов при давлении от 200 до 760 мм рт. ст. даны в табл. 2.

Обсуждение результатов

Метод погруженного шарика Смита и Меньеса позволяет определить давление пара в широком интервале температур (необходимо для этого менее 1 г вещества).

При наличии примеси в образце показания термометра при одном и том же давлении не будут постоянными. Легкие примеси — растворенный воздух и адсорбированные газы — можно удалить до определения температуры путем микродистилляции. Наличие тяжелых примесей в пробе затрудняет получение правильных экспериментальных данных.

Как показывает опыт, диаметр капилляра должен быть менее 1 мм, так как остаточное давление в капилляре может увеличиться. Точность прибора проверялась веществами (*n*-гексан, *n*-гептан, циклогексан), давление пара которых уже известно.

При сравнении полученных результатов с наиболее авторитетными данными литературы (табл. 1) видно, что расхождение не выходит за пределы сотых градуса. На основании этого можно сделать вывод, что микрометод Смита и Меньеса позволяет получить вполне достоверные результаты. Сделанное заключение особенно важно, если принять во внимание, что для определения необходимо очень небольшое количество вещества, что часто имеет решающее значение при работе с очень сложными или трудно поддающимися очистке веществами.

В табл. 2 приведены температуры кипения названных углеводородов при давлении от 200 до 760 мм рт. ст. В интервале давления 200—700 мм рт. ст. результаты приведены через каждые 100, а в интервале 700—760 — через каждые 10 мм рт. ст. Последнее особенно важно для исправления значений температур кипения, зависящих от колебаний атмосферного давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С., Пехк Т., Липпмаа Е., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, 346 (1967).
2. Липпмаа Э., Ранг С., Эйзен О., Пехк Т., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, 351 (1967).
3. Campbell K. N., Eby L. T., J. Am. Chem. Soc., **63**, 2683 (1941).
4. Eisen O., Raude H., ENSV TA Toimet., Keem. Geol., **19**, 166 (1970).
5. Raude H., Eisen O., ENSV TA Toimet., Keem. Geol., **19**, 168 (1970).
6. Smith A., Menzies A. W. C., J. Am. Chem. Soc., **32**, 897 (1910).
7. Краткий справочник химика, М., 1964.
8. Kaye G. W. C., Laby T. H., Tables of Physical and Chemical Constants, London, 1960.
9. Краткий справочник химико-физических величин, Л., 1965.
10. Rossini F., Pitzer K. S., Arnett K. L., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953.
11. Справочник химика, I и II, Л.-М., 1951.
12. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, М., 1960.
13. Egloff G., Physical Constants of Hydrocarbons, 1, N. Y., 1939.
14. Россини Ф., Мэир Б. Дж., Стрейф А. Дж., Углеводороды нефти, Л., 1957.
15. Thomson G. W., Chem. Revs, **38**, 1 (1946).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/XII 1969

O. EISEN, ANNE ORAV

MÖNEDE KÜLLASTAMATA SÜSIVESINIKE KEEMISTEMPERatuurIDE JA
AURURÕHKUDE MÄÄRAMISE TULEMUSED

Määrati *n*-alkeenide C₇, 1-metüültsüklohekseen-1, 3-metüültsüklohekseen-1 ja *n*-alkiinide C₇...C₈ keemistemperatuurid ja aururõhud. Vahemikus 200...760 mm Hg kasutati Smith'i ja Menzies'i mikromeetodit, mis aururõhku võimaldab määrata laias temperatuurivahemikus. Määramiseks vajalik aine hulk on väike — alla ühe grammi.

Tulemusi võrreldi kirjanduse andmetega. Kõrvalekaldumine viimastest jäi sajandike kraadide piiridesse.

Võib järeldada, et Smith'i ja Menzies'i mikromeetod annab täiesti vastuvõetavaid tulemusi.

O. EISEN, ANNE ORAV

THE RESULTS OF THE DETERMINATION OF BOILING POINTS AND VAPOUR
PRESSURES OF SOME UNSATURATED HYDROCARBONS

Boiling points and vapour pressures for *n*-alkenes C₇, 1-methylcyclohexene-1, 3-methylcyclohexene-1 and *n*-alkynes C₇—C₈ were determined between 200—760 mm of mercury. Smith's and Menzies' micromethod was used. This method allows to determine vapour pressures in wide temperature ranges. The quantity of sample required for determination is below one gram.

The results have been compared with values presented in relevant literature.

We may conclude that Smith's and Menzies' micromethod gives reliable results.