

О. ЭЙЗЕН, АННЕ ЭЛЬВЕЛЬТ, Л. КУДРЯВЦЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

3. Показатели преломления и плотности изомерных *n*-октенов

В настоящем сообщении приводятся результаты экспериментального определения показателей преломления (n_D^t) и плотности (d_4^t) изомерных *n*-октенов. Показатели преломления определены при температурах 20, 25 и 30° С, а плотности — в интервале температур 20—60° через каждые 10°. На основе экспериментальных данных получены уравнения зависимости показателей преломления и плотностей от температуры, а также рассчитаны значения молярной рефракции и интерцепта рефракции изомерных *n*-октенов.

В литературе [1–3] приводятся значения показателей преломления и плотностей только для некоторых *цис*- и *транс*-октенов и октена-1.

Синтез *цис*- и *транс*-изомеров октенов и способы их очистки изложены в [4]. Степень чистоты исследуемых изомерных *n*-октенов указана в табл. 2.

Показатели преломления *n*-октенов определены на рефрактометре ИРФ-23 (методику определения см. [5]). Плотности измерены при помощи пикнометрического метода [4]. Результаты экспериментального определения показателей преломления и плотности изомерных *n*-октенов приведены в табл. 1 и 2.

Полученные экспериментальные данные использовались для расчета методом наименьших квадратов констант уравнений температурной зависимости показателя преломления

$$n_D^t = n_D^{20} + \alpha(t - 20) + \beta(t - 20)^2 \quad (1)$$

и плотности

$$d_4^t = d_4^{20} + \alpha'(t - 20) + \beta'(t - 20)^2. \quad (2)$$

Константы уравнений (1) и (2) для отдельных изомеров *n*-октена приведены в табл. 1 и 2. С точностью до нескольких единиц в четвертом знаке после запятой значения n_D^t и d_4^t могут быть рассчитаны с использованием усредненных констант ($\bar{\alpha} = -4,8 \cdot 10^{-4}$ и $\bar{\beta} = -9,7 \cdot 10^{-7}$; $\bar{\alpha}' = -8,5 \cdot 10^{-4}$ и $\bar{\beta}' = -2,5 \cdot 10^{-7}$). Результаты такого расчета (p) сравниваются в табл. 1 и 2 с экспериментальными данными (ε), получен-

Таблица 1

Значения показателей преломления, молярной рефракции и интерцепта рефракции изомеров *n*-октена при различных температурах

Изомер	Показатель преломления при температурах, °C			Константы уравнения (1)		$\frac{1}{1-u} \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{1}{v-u}$	$\frac{p}{1-u} \approx \frac{1}{u} \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{1}{v-u}$	Молярная реф- ракция при тем- пературах, °C		Интерцепт реф- ракции при тем- пературах, °C	
	20	25	30	$-\alpha \cdot 10^{-4}$	$\beta \cdot 10^{-7}$			20	30	20	30
Октен-2-транс	э	1,41320	1,41080	1,40833							
	л	—	—	—	4,725	—14,0	4,87	4,88	38,91	38,96	1,0536
	р	—	1,41076	1,40828							1,0528
Октен-2-цис	э	1,41612	1,41370	1,41124							
	л	1,4158	—	—	4,800	—8,0	4,88	4,82	38,72	38,77	1,0524
	р	—	1,41368	1,41120							1,0517
Октен-3-транс	э	1,41282	1,41032	1,40779							
	л	1,4128	—	—	4,965	—6,0	5,03	4,91	39,04	39,08	1,0546
	р	—	1,41038	1,40789							1,0538
Октен-3-цис	э	1,41435	1,41197	1,40946							
	л	—	—	—	4,645	—24,0	4,89	4,96	38,90	38,96	1,0537
	р	—	1,41191	1,40943							1,0530
Октен-4-транс	э	1,41220	1,40972	1,40720							
	л	1,41195	1,40945	—	4,900	—8,0	5,00	4,93	39,05	39,10	1,0545
	р	—	1,40976	1,40727							1,0538
Октен-4-цис	э	1,41505	1,41259	1,41015							
	л	1,4151	1,4128	—	4,920	2,0	4,90	4,92	38,93	38,98	1,0541
	р	—	1,41261	1,41013							1,0534
Октен-1	э	1,40874	1,40630	1,40380							
	л	1,40870	1,40620	—			4,94		38,79	38,83	1,0513
	р	—	1,40626	1,40382							1,0506

Таблица 2

Значения плотностей изомеров *n*-октана при различных температурах

Изомер	Чистота вещества, %	Плотность при температурах, °C					Константы уравнения (2)		$-\frac{\Delta d}{\Delta t} \cdot 10^{-4}$
		20	30	40	50	60	$-\alpha' \cdot 10^{-4}$	$\beta' \cdot 10^{-7}$	
Октен-2-транс	99,3 э* р**	0,7195	0,7111 0,7110	0,7026 0,7025	0,6941 0,6939	0,6855 0,6853	8,399	-2,4	8,50
Октен-2-цис	97,8 э л*** р	0,7274 0,7245	0,7190 0,7189	0,7106 0,7104	0,7022 0,7018	0,6936 0,6932	8,449	-2,4	8,42
Октен-3-транс	99,9 э р	0,7165	0,7080 0,7080	0,6996 0,6995	0,6910 0,6909	0,6824 0,6823	8,421	-2,6	8,52
Октен-3-цис	99,5 э р	0,7214	0,7129 0,7129	0,7042 0,7044	0,6956 0,6958	0,6869 0,6872	8,529	-2,4	8,63
Октен-4-транс	99,8 э р	0,7154	0,7069 0,7069	0,6984 0,6984	0,6898 0,6898	0,6812 0,6812	8,451	-2,6	8,55
Октен-4-цис	99,5 э л р	0,7219 0,7212	0,7135 0,7134	0,7049 0,7049	0,6963 0,6963	0,6877 0,6877	8,449	-2,4	8,56
Октен-1	р л	0,7149	0,7064 0,7064	0,6979 0,6979	0,6893 0,6892	0,6807 0,6805			

* — экспериментальные данные.

** — расчетные данные.

*** — литературные данные.

ными в настоящей работе, и с данными литературы (л), которые известны для некоторых изомеров *n*-октена [1, 2].

Основной вклад в уравнения (1) и (2) дает линейный член. Как следует из сравнения данных, полученных в настоящей работе и ранее для изомерных *n*-ноненов и *n*-деценов [4, 5], усредненные константы при линейном члене этих уравнений закономерно изменяются с изменением числа атомов углерода в молекуле *n*-алкена. Так значение константы \bar{a} уравнения (1) увеличивается примерно на одну десятую при уменьшении числа атомов углерода на единицу. Это дает возможность пересчитывать значения показателя преломления любых изомерных *n*-алкенов от 20 до t° (в температурном интервале $\sim 20^\circ$) с использованием лишь двух членов уравнения (1). Расхождение результатов расчета при этом с экспериментальными данными не превышает нескольких единиц четвертого знака после запятой. Сказанное иллюстрируют данные, приведенные в табл. 3.

Таблица 3

Сравнение расчетных и литературных данных для n_D^t
изомерных *n*-алкенов

Алкены	\bar{a}	$n_D^{25}(p)$	$n_D^{25}(л)$
Гексен-1	$-5,0 \cdot 10^{-4}$	1,3854	1,38502
Гептен-1	$-4,9 \cdot 10^{-4}$	1,3974	1,39713
Ундецен-1	$-4,5 \cdot 10^{-4}$	1,4238	1,4238
Додецен-1	$-4,4 \cdot 10^{-4}$	1,4278	1,4278

Анализ величин \bar{a}' (уравнение (2)) для исследованных нами изомерных *n*-алкенов показал, что их логарифм является практически линейной функцией числа углеродных атомов в молекуле алкена. С увеличением числа атомов углерода на единицу значение $\lg \bar{a}'$ уменьшается на $\sim 0,0167$. С учетом вышесказанного величина \bar{a}' может быть вычислена для любого *n*-алкена и, если допустима ошибка в несколько десятитысячных, то значение плотности может быть пересчитано от 20 до t° по

Таблица 4

Сравнение расчетных и литературных значений d_4^t некоторых *n*-алкенов

	Гексен-1			Гептен-1			Ундецен-1			Додецен-1		
	$\bar{a}' = -9,5 \cdot 10^{-4}$			$\bar{a}' = -8,8 \cdot 10^{-4}$			$\bar{a}' = -7,3 \cdot 10^{-4}$			$\bar{a}' = -7,2 \cdot 10^{-4}$		
	30°	40°	50°	30°	40°	50°	30°	40°	50°	30°	40°	50°
$d_4^t(p)$	0,6637	0,6542	0,6447	0,6882	0,6794	0,6706	0,7430	0,7356	0,7283	0,7511	0,7438	0,7365
$d_4^t(л)$	0,6637	0,6541	—	0,6882	0,6793	—	0,7427	0,7351	0,7274	0,7510	0,7436	0,7361

уравнению (2) с двумя членами. В табл. 4 результаты пересчета d_4^t некоторых алкенов сопоставлены с данными литературы [1].

На основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны величины изменения n_D и d_4 при изменении температуры на один градус, а также значения молярной рефракции и интерцепта рефракции при 20 и 30°, которые приводятся в табл. 1.

Заключения, сделанные на основе анализа указанных величин для изомерных *n*-ноненов и *n*-деценов [4, 5], полностью подтверждаются данными, полученными в настоящей работе для изомерных *n*-октенов.

В рядах изомерных *n*-октенов, составленных по принципу возрастания значений n_D^t и d_4^t , наблюдается та же последовательность, что и в соответствующих рядах изомерных *n*-ноненов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Под редакцией проф. В. И. Татевского. М., 1960.
2. Timmermans J., Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Vol. 2. Amsterdam—London—New York, 1965.
3. Россини Г. Д., Мэйр Б. Дж., Стрейф А. Дж., Углеводороды нефти. М., 1957.
4. Эйзен О., Эльвельт А., Кудрявцева Л., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 287 (1971).
5. Эльвельт А., Эйзен О., Кудрявцева Л., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 24 (1972).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/VI 1971

O. EISEN, ANNE ELVELT, L. KUDRJAVTSEVA

KÜLASTUMATUTE SÜSIVESINIKE FÜSIKALIS-KEEMILISTEST OMADUSTEST

Määrati *n*-okteenide murdumisnäitajad temperatuuridel 20, 25 ja 30° C ja tihedused 20—60°-ni.

Eksperimentaalsete andmete põhjal leiti molekulaarsed refraktsioonid ja refraktsiooni interseptid. On esitatud ka võrrandid *n*-okteenide murdumisnäitajate ja tiheduste sõltuvuse kohta temperatuurist.

O. EISEN, ANNE ELVELT, L. KUDRYAVTSEVA

THE INVESTIGATION OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF UNSATURATED HYDROCARBONS

The refractive indices of the alkenes C_8 have been determined at 20, 25 and 30° C, and the densities in the range 20 to 60°.

Using these results, molecular refractions and refractivity intercepts have been calculated. The linear dependences of refractive indices and densities on temperature are represented in equation form.