

АННЕ ЭЛЬВЕЛЬТ, Л. КУДРЯВЦЕВА, О. ЭЙЗЕН

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

4. ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ ИЗОМЕРНЫХ *n*-УНДЕЦЕНОВ И *n*-ДОДЕЦЕНОВ

Цис- и *транс*-изомеры нормальных ундеценов и додеценов, значения плотности и показателей преломления которых определены в настоящей работе, были получены методом неполного гидрирования соответствующих алкинов [1] и очищены с помощью ректификации и методом препаративной газовой хроматографии. Степень чистоты полученных алкенов указана в сводных табл. 1 и 3. Методика определения плотности и показателей преломления изложена ранее [2, 3].

Плотности и показатели преломления изомерных ундеценов для 20 и 25°С приведены в работе Ф. Азингера с сотрудниками [4]. Результаты, полученные ими, сопоставлены в табл. 1 и 2 с данными настоящей работы. Помимо этого, в справочниках [5, 6] приведены значения плотности и показателей преломления ундецена-1 и додецена-1 для ряда температур. В этой работе значения плотности изомерных ундеценов и додеценов определены в интервале 20—60°, значения показателей преломления — при температурах 20, 25 и 30°. На основе полученных данных для каждого изомера рассчитаны изменения плотности и показателя преломления при изменении температуры на 1°, а также определены молярная рефракция и интерцепт рефракции для температуры 20°. Результаты расчета приведены в табл. 1—4.

Значения плотности и показателей преломления при различных температурах были использованы также для расчета констант в уравнениях температурной зависимости этих величин. Средние значения констант указаны в приведенных ниже уравнениях для изомерных *n*-ундеценов

$$d_4^t = d_4^{20} - 7,6 \cdot 10^{-4}(t-20) - 1,3 \cdot 10^{-7}(t-20)^2, \quad (1)$$

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

и для изомерных *n*-додеценов

$$d_4^t = d_4^{20} - 7,4 \cdot 10^{-4}(t-20) - 2,0 \cdot 10^{-7}(t-20)^2, \quad (3)$$

$$n_D^t = n_D^{20} - 4,3 \cdot 10^{-4}(t-20) - 5,8 \cdot 10^{-7}(t-20)^2. \quad (4)$$

Таблица 1

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

Изомер	Чистота вещества, %	Показатель преломления при температурах, °С			$-\frac{\Delta n_D}{\Delta t} \cdot 10^{-4}$	Молярная рефракция при температуре 20° С	Интерцепт рефракции при температуре 20° С																																																																																			
		20	25	30																																																																																						
1-Ундецен	99,6	1,42611	1,42390	1,42164	4,47	52,67	1,0508																																																																																			
		1,4261 [4]	1,4241 [4]	1,42157 [5, 6]				транс-2-Ундецен	99,7	1,42933	1,42711	1,42493	4,40	52,86	1,0528	1,4292 [4]	1,4272 [4]	—	цис-2-Ундецен	95,2	1,43093	1,42875	1,42651	4,42	52,72	1,0522	1,4312 [4]	1,4290 [4]	—	транс-3-Ундецен	97,9	1,42898	1,42671	1,42450	4,48	52,96	1,0535	1,4290 [4]	1,4270 [4]	—	цис-3-Ундецен	98,0	1,42991	1,42772	1,42550	4,41	52,82	1,0527	1,4301 [4]	1,4279 [4]	—	транс-4-Ундецен	99,5	1,42849	1,42629	1,42404	4,45	52,99	1,0536	1,4285 [4]	1,4265 [4]	—	цис-4-Ундецен	97,5	1,43045	1,42824	1,42604	4,41	52,85	1,0531	1,4302 [4]	1,4281 [4]	—	транс-5-Ундецен	99,6	1,42848	1,42629	1,42403	4,45	53,03	1,0538	1,4285 [4]	1,4264 [4]	—	цис-5-Ундецен	99,6	1,43016	1,42797	1,42579	4,37
транс-2-Ундецен	99,7	1,42933	1,42711	1,42493	4,40	52,86	1,0528																																																																																			
		1,4292 [4]	1,4272 [4]	—				цис-2-Ундецен	95,2	1,43093	1,42875	1,42651	4,42	52,72	1,0522	1,4312 [4]	1,4290 [4]	—	транс-3-Ундецен	97,9	1,42898	1,42671	1,42450	4,48	52,96	1,0535	1,4290 [4]	1,4270 [4]	—	цис-3-Ундецен	98,0	1,42991	1,42772	1,42550	4,41	52,82	1,0527	1,4301 [4]	1,4279 [4]	—	транс-4-Ундецен	99,5	1,42849	1,42629	1,42404	4,45	52,99	1,0536	1,4285 [4]	1,4265 [4]	—	цис-4-Ундецен	97,5	1,43045	1,42824	1,42604	4,41	52,85	1,0531	1,4302 [4]	1,4281 [4]	—	транс-5-Ундецен	99,6	1,42848	1,42629	1,42403	4,45	53,03	1,0538	1,4285 [4]	1,4264 [4]	—	цис-5-Ундецен	99,6	1,43016	1,42797	1,42579	4,37	52,89	1,0533	1,4302 [4]	1,4281 [4]	—						
цис-2-Ундецен	95,2	1,43093	1,42875	1,42651	4,42	52,72	1,0522																																																																																			
		1,4312 [4]	1,4290 [4]	—				транс-3-Ундецен	97,9	1,42898	1,42671	1,42450	4,48	52,96	1,0535	1,4290 [4]	1,4270 [4]	—	цис-3-Ундецен	98,0	1,42991	1,42772	1,42550	4,41	52,82	1,0527	1,4301 [4]	1,4279 [4]	—	транс-4-Ундецен	99,5	1,42849	1,42629	1,42404	4,45	52,99	1,0536	1,4285 [4]	1,4265 [4]	—	цис-4-Ундецен	97,5	1,43045	1,42824	1,42604	4,41	52,85	1,0531	1,4302 [4]	1,4281 [4]	—	транс-5-Ундецен	99,6	1,42848	1,42629	1,42403	4,45	53,03	1,0538	1,4285 [4]	1,4264 [4]	—	цис-5-Ундецен	99,6	1,43016	1,42797	1,42579	4,37	52,89	1,0533	1,4302 [4]	1,4281 [4]	—																	
транс-3-Ундецен	97,9	1,42898	1,42671	1,42450	4,48	52,96	1,0535																																																																																			
		1,4290 [4]	1,4270 [4]	—				цис-3-Ундецен	98,0	1,42991	1,42772	1,42550	4,41	52,82	1,0527	1,4301 [4]	1,4279 [4]	—	транс-4-Ундецен	99,5	1,42849	1,42629	1,42404	4,45	52,99	1,0536	1,4285 [4]	1,4265 [4]	—	цис-4-Ундецен	97,5	1,43045	1,42824	1,42604	4,41	52,85	1,0531	1,4302 [4]	1,4281 [4]	—	транс-5-Ундецен	99,6	1,42848	1,42629	1,42403	4,45	53,03	1,0538	1,4285 [4]	1,4264 [4]	—	цис-5-Ундецен	99,6	1,43016	1,42797	1,42579	4,37	52,89	1,0533	1,4302 [4]	1,4281 [4]	—																												
цис-3-Ундецен	98,0	1,42991	1,42772	1,42550	4,41	52,82	1,0527																																																																																			
		1,4301 [4]	1,4279 [4]	—				транс-4-Ундецен	99,5	1,42849	1,42629	1,42404	4,45	52,99	1,0536	1,4285 [4]	1,4265 [4]	—	цис-4-Ундецен	97,5	1,43045	1,42824	1,42604	4,41	52,85	1,0531	1,4302 [4]	1,4281 [4]	—	транс-5-Ундецен	99,6	1,42848	1,42629	1,42403	4,45	53,03	1,0538	1,4285 [4]	1,4264 [4]	—	цис-5-Ундецен	99,6	1,43016	1,42797	1,42579	4,37	52,89	1,0533	1,4302 [4]	1,4281 [4]	—																																							
транс-4-Ундецен	99,5	1,42849	1,42629	1,42404	4,45	52,99	1,0536																																																																																			
		1,4285 [4]	1,4265 [4]	—				цис-4-Ундецен	97,5	1,43045	1,42824	1,42604	4,41	52,85	1,0531	1,4302 [4]	1,4281 [4]	—	транс-5-Ундецен	99,6	1,42848	1,42629	1,42403	4,45	53,03	1,0538	1,4285 [4]	1,4264 [4]	—	цис-5-Ундецен	99,6	1,43016	1,42797	1,42579	4,37	52,89	1,0533	1,4302 [4]	1,4281 [4]	—																																																		
цис-4-Ундецен	97,5	1,43045	1,42824	1,42604	4,41	52,85	1,0531																																																																																			
		1,4302 [4]	1,4281 [4]	—				транс-5-Ундецен	99,6	1,42848	1,42629	1,42403	4,45	53,03	1,0538	1,4285 [4]	1,4264 [4]	—	цис-5-Ундецен	99,6	1,43016	1,42797	1,42579	4,37	52,89	1,0533	1,4302 [4]	1,4281 [4]	—																																																													
транс-5-Ундецен	99,6	1,42848	1,42629	1,42403	4,45	53,03	1,0538																																																																																			
		1,4285 [4]	1,4264 [4]	—				цис-5-Ундецен	99,6	1,43016	1,42797	1,42579	4,37	52,89	1,0533	1,4302 [4]	1,4281 [4]	—																																																																								
цис-5-Ундецен	99,6	1,43016	1,42797	1,42579	4,37	52,89	1,0533																																																																																			
		1,4302 [4]	1,4281 [4]	—																																																																																						

э — экспериментальные данные, л — литературные данные.

Таблица 2

Значения плотности (d_4^t) изомеров ундецена при различных температурах

Изомер	Плотность при температуре, °С						$-\frac{\Delta d}{\Delta t} \cdot 10^{-4}$
	20	30	40	50	60		
1-Ундецен	э 0,7509 [4]	0,7507 0,7427 [5]	0,7431 0,74276 [6]	0,7355 0,7351 [5]	0,7278 0,7274 [5]	0,7201 0,7197 [5]	7,66
транс-2-Ундецен	э 0,7530	0,7528 [4]	0,7454	0,7378	0,7301	0,7224	7,65
цис-2-Ундецен	э 0,7574	0,7576 [4]	0,7498	0,7422	0,7344	0,7268	7,66
транс-3-Ундецен	э 0,7511	0,7516 [4]	0,7435	0,7359	0,7282	0,7204	7,67
цис-3-Ундецен	э 0,7544	0,7540 [4]	0,7468	0,7391	0,7315	0,7237	7,67
транс-4-Ундецен	э 0,7498	0,7508 [4]	0,7420	0,7344	0,7266	0,7191	7,69
цис-4-Ундецен	э 0,7548	0,7541 [4]	0,7472	0,7396	0,7319	0,7244	7,61
транс-5-Ундецен	э 0,7493	0,7497 [4]	0,7417	0,7340	0,7263	0,7185	7,70
цис-5-Ундецен	э 0,7538	0,7537 [4]	0,7462	0,7387	0,7310	0,7233	7,62

э — экспериментальные данные, л — литературные данные.

Таблица 3

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

Изомер	Чистота вещества, %	Показатель преломления при температурах, °С			$-\frac{\Delta n_D}{\Delta t} \cdot 10^{-4}$	Молярная рефракция при температуре 20°С	Интерцепт рефракции при температуре 20°С
		20	25	30			
1-Додецен	99,6	1,43006	1,42788	1,42571	4,35	57,32	1,0507
		1,43002	1,42782	—			
<i>транс</i> -2-Додецен	99,7	1,43299	1,43084	1,42863	4,36	57,51	1,0528
<i>цис</i> -2-Додецен	97,8	1,43440	1,43225	1,43009	4,31	57,36	1,0520
<i>цис</i> -3-Додецен	99,2	1,43351	1,43137	1,42917	4,34	57,53	1,0529
<i>транс</i> -4-Додецен	99,7	1,43211	1,42994	1,42773	4,38	57,64	1,0533
<i>цис</i> -4-Додецен	97,4	1,43377	1,43160	1,42944	4,33	57,51	1,0529
<i>транс</i> -5-Додецен	99,5	1,43208	1,42992	1,42771	4,37	57,64	1,0533
<i>транс</i> -6-Додецен	99,5	1,43233	1,43017	1,42798	4,35	57,62	1,0533
<i>цис</i> -6-Додецен	99,9	1,43373	1,43158	1,42940	4,33	57,53	1,0530

э — экспериментальные данные, л — литературные данные [5].

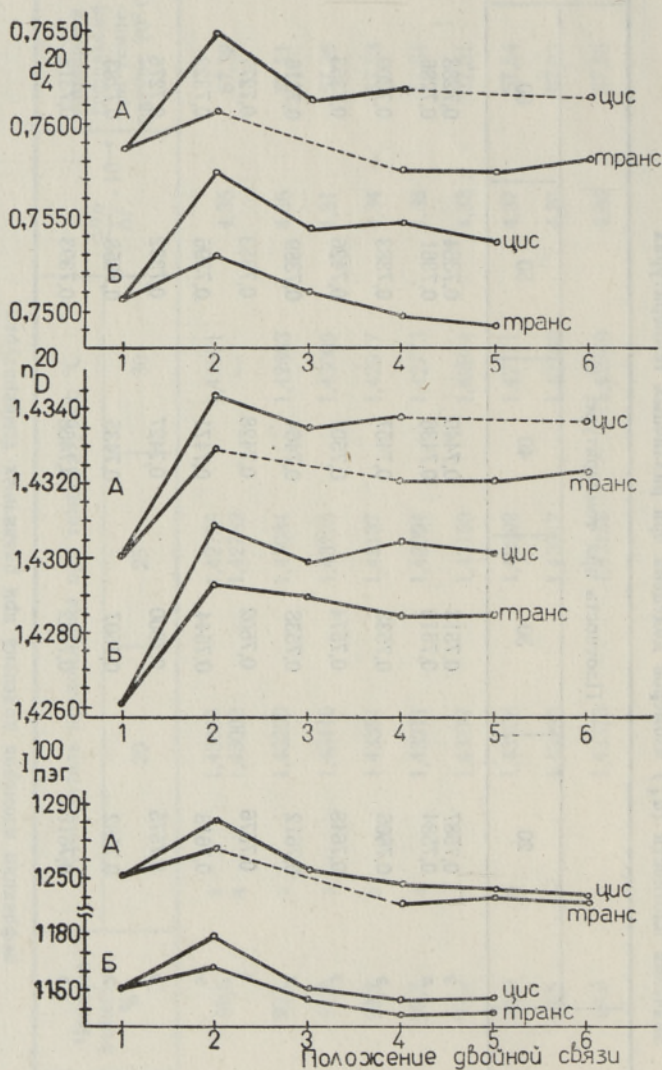
Таблица 4

Значения плотности (d_4^t) изомеров додецена при различных температурах

Изомер	Плотность при температуре, °C					$-\frac{\Delta d}{\Delta t} \cdot 10^{-4}$
	20	30	40	50	60	
1-Додецен	0,7587 0,7584	0,7513 0,7510	0,7440 0,7436	0,7364 0,7361	0,7288 0,7286	7,47
<i>транс</i> -2-Додецен	0,7606	0,7533	0,7457	0,7383	0,7309	7,44
<i>цис</i> -2-Додецен	0,7648	0,7574	0,7501	0,7426	0,7353	7,39
<i>цис</i> -3-Додецен	0,7612	0,7538	0,7464	0,7389	0,7316	7,42
<i>транс</i> -4-Додецен	0,7576	0,7502	0,7428	0,7353	0,7277	7,47
<i>цис</i> -4-Додецен	0,7618	0,7544	0,7471	0,7396	0,7322	7,40
<i>транс</i> -5-Додецен	0,7575	0,7500	0,7427	0,7352	0,7276	7,46
<i>транс</i> -6-Додецен	0,7582	0,7507	0,7435	0,7358	0,7283	7,46
<i>цис</i> -6-Додецен	0,7615	0,7542	0,7468	0,7393	0,7318	7,43

э — экспериментальные данные, л — литературные данные [5].

Константы при линейных членах в этих уравнениях несколько отличаются от оцененных ранее [7] на основе их зависимости от числа атомов углерода в молекуле (для ундеценов $7,3 \cdot 10^{-4}$ и $4,5 \cdot 10^{-4}$, для додеценов $7,2 \cdot 10^{-4}$ и $4,4 \cdot 10^{-4}$ соответственно).



Зависимость плотности (d_4^{20}), показателя преломления (n_D^{20}) и индекса удерживания при 100°C на капиллярной колонке с полиэтиленгликолем 4000 (I) от положения кратной связи в молекуле А — *n*-додецена; Б — *n*-ундецена.

Исходной величиной во всех расчетах плотности и показателей преломления для температур, отличных от 20°C , было их значение для температуры 20°C , поэтому следовало проверить взаимную согласованность и надежность значений, полученных для указанной температуры. С этой целью представляло интерес выявить связь между значениями n_D^{20} и d_4^{20} и какими-либо характеристиками названных углеводородов. Поскольку

данные о других физико-химических свойствах изомерных n -алкенов в литературе отсутствуют, то в качестве первой попытки была изучена зависимость плотности и показателей преломления от числа атомов углерода в молекуле.

Следует заметить, что зависимость плотности и показателей преломления от положения кратной связи в молекулах изомерных n -алкенов (рисунок) напоминает зависимость индексов удерживания [8]. Однако в отличие от последних исследованные в настоящей работе свойства зависят от числа атомов углерода в молекуле не линейно.

Для исследованных в настоящей работе соединений весьма близким к постоянному является произведение разности логарифмов плотности (или величин $n_D^{20} - 1$) двух рядом стоящих гомологов — алкенов на квадрат числа атомов углерода в одном из них

$$[\lg(d_4^{20})_{c_n} - \lg(d_4^{20})_{c_{n-1}}] (n-1)^2 \approx \text{const},$$

$$[\lg(n_D^{20}-1)_{c_n} - \lg(n_D^{20}-1)_{c_{n-1}}] (n-1)^2 \approx \text{const}'.$$

Из этого следует

$$\lg(d_4^{20})_{c_n} = \lg(d_4^{20})_{c_{n-1}} + \frac{\text{const}}{(n-1)^2},$$

$$\lg(n_D^{20}-1)_{c_n} = \lg(n_D^{20}-1)_{c_{n-1}} + \frac{\text{const}'}{(n-1)^2}.$$

Эта закономерность была проверена на примере членов ряда n -алкенов-1, значения плотности и показателей преломления которых были рассчитаны с использованием констант, полученных для пары C_9-C_{10} ($\text{const}=0,56$ и $\text{const}'=0,47$). Результаты расчета сопоставлены с литературными [5, 6] и экспериментальными данными в табл. 5. Из сравнения

Таблица 5

Сравнение расчетных и опытных значений d_4^{20} и n_D^{20} алкенов-1

Алкен-1	d_4^{20}		n_D^{20}	
	Эксперим.	Расчетн.	Эксперим.	Расчетн.
Пентен-1	0,6405 *	0,6381	1,3715 *	1,3718
Гексен-1	0,6732 *	0,6717	1,3879 *	1,3883
Гептен-1	0,6970 *	0,6963	1,3998 *	1,4000
Октен-1	0,7149	0,7148	1,4087	1,4090
Нонен-1	0,7293	0,7293	1,4157	1,4159
Децен-1	0,7408	0,7409	1,4215	1,4215
Ундецен-1	0,7507	0,7506	1,4261	1,4261
Додецен-1	0,7587	0,7586	1,4301	1,4299
Тридецен-1	0,7653 *	0,7654	1,4334 *	1,4331
Тетрадецен-1	0,7713 *	0,7713	1,4363 *	1,4359
Пентадецен-1	0,7764 *	0,7762	1,4388 *	1,4383
Гексадецен-1	0,7811 *	0,7807	1,4410 *	1,4404
Гептадецен-1	0,7861 *	0,7850	1,4436 *	1,4423
Октадецен-1	0,7891 *	0,7883	1,4447 *	1,4439

* данные литературы [5, 6].

Таблица 6

Сравнение расчетных и экспериментальных значений d_4^{20} и n_D^{20} транс- и цис-алкенов-2

2-Алкены	d_4^{20}		n_D^{20}	
	Эксперим.	Расчетн.	Эксперим.	Расчетн.
транс-Октен-2 *	0.7195	0.7190	1.41320	1.4131
„ -Нонен-2	0.7327	0.7328	1.41975	1.4198
„ -Децен-2	0.7438	0.7438	1.42501	1.4250
„ -Ундецен-2	0.7530	0.7530	1.42933	1.4293
„ -Додецен-2	0.7606	0.7607	1.43299	1.4329
цис-Октен-2**	0.7274	0.7269	1.4161	1.4160
„ -Нонен-2	0.7387	0.7392	1.42212	1.4222
„ -Децен-2	0.7492	0.7492	1.42710	1.4271
„ -Ундецен-2	0.7574	0.7573	1.43093	1.4311
„ -Додецен-2	0.7648	0.7643	1.43440	1.4344

* const=0,53, const'=0,44; ** const=0,47, const'=0,41.

данных, приведенных в указанной таблице, следует, что наибольшее расхождение между расчетными и экспериментальными данными характерно для конечных членов ряда, для которых const и const' перестают быть постоянными.

Полобным образом были рассчитаны d_4^{20} и n_D^{20} транс- и цис-алкенов-2. Результаты расчета сопоставлены в табл. 6 с экспериментальными данными, полученными в настоящей работе и ранее [2, 3, 7].

Из сравнения расчетных и опытных величин, приведенных в табл. 5 и 6. вытекает, что экспериментальные данные о d_4^{20} и n_D^{20} для двух рядом стоящих гомологов — изомеров могут быть использованы для расчета значений плотности и показателей преломления ближайших соседних членов любого ряда цис- и транс-изомеров, а также для выявления грубых погрешностей в экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Campbell K. N., Eby L. T., J. Am. Chem. Soc., 63, 216 (1941).
2. Эйзен О., Эльвельт А., Кудрявцева Л., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 287 (1971).
3. Эльвельт А., Эйзен О., Кудрявцева Л., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 24 (1972).
4. Asinger F., Fell B., Steffan G., Chem. Ber., 97, Nr. 6, 1555 (1964).
5. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (под ред. проф. В. И. Татевского), М., 1960.
6. Timmermans I., Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Vol. 2., Amsterdam-London-New York, 1965.
7. Эйзен О., Эльвельт А., Кудрявцева Л., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 219 (1972).
8. Орав А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 39 (1972).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
5/VII 1972

АННЕ ЕЛВЕЛТ, Л. КУДРЯВТСЕВА, О. ЕЙСЕН

KÜLLASTUMATA SÜSIVESINIKE FÜSİKALIS-KEEMILISTEST OMADUSTEST

Määrati n -undetseenide ja n -dodetseenide tihedused temperatuuridel 20, 30, 40, 50 ja 60° C ning murdumisnäitajad 20, 25 ja 30° juures.

Katseandmete põhjal arvatati molekulaarsed refraktsioonid ja refraktsiooni intertseptid 20° juures, murdumisnäitajate ja tiheduste temperatuuridiferentsid temperatuuri muutumisel ühe kraadi võrra ning temperatuuri sõltuvuse võrrandite koefitsiendid. Uuriti tiheduste ja murdumisnäitajate sõltuvust süsinikuaatomite arvust n -alkeeni molekulis.

АННЕ ЕЛВЕЛТ, Л. КУДРЯВТСЕВА, О. ЕЙСЕН

INVESTIGATION OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF UNSATURATED HYDROCARBONS

The densities of n -alkenes C_{11} — C_{12} at 20, 30, 40, 50 and 60° C and the refractive indices at 20, 25 and 30° have been determined. The changes of their values per one degree are given.

The dependences of refractive indices and densities of n -alkenes C_{11} — C_{12} on temperature are represented in equation form.

On the ground of experimental results, the molecular refractions and refractivity intercepts at 20° have been calculated.

The dependences of the densities and refractive indices on the number of carbon atoms in molecule of n -alkenes C_{11} — C_{12} are studied.