

Анне ЭЛЬВЕЛЬТ, Л. КУДРЯВЦЕВА, О. ЭЙЗЕН

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

### 5. ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ И ДАВЛЕНИЕ ПАРА ИЗОМЕРОВ СВЯЗИ И КОНФИГУРАЦИИ *n*-АЛКЕНОВ

Быстрый рост числа изомеров при повышении температуры кипения веществ затрудняет как их разделение и очистку, так и систематическое измерение физико-химических характеристик полных наборов соединений заданной формулы. Обилие изомерных соединений приводит к необходимости в расчетных методах определения физико-химических свойств. Широкое распространение в связи с этим нашел метод сравнительного расчета, предложенный М. Х. Карапетьянцем [1], точность которого тем больше, чем ближе по структуре стандартные и сопоставляемые соединения.

Уравнения метода сравнительного расчета были использованы нами для проверки надежности экспериментальных данных о плотностях и показателях преломления изомеров *n*-алкенов и предсказания их значений, причем в качестве стандартного вещества был взят *n*-алкен-1 [2].

В настоящей работе метод сравнительного расчета применен для сопоставления результатов о нормальных температурах кипения алкена-1 и остальных изомеров связи и конфигурации данного *n*-алкена (рисунок). Из рисунка следует, что связь между температурами кипения указанных изомеров имеет практически линейный характер и может быть выражена уравнением прямой

$$T_i^{760} = a + b \cdot T_1^{760}, \quad (1)$$

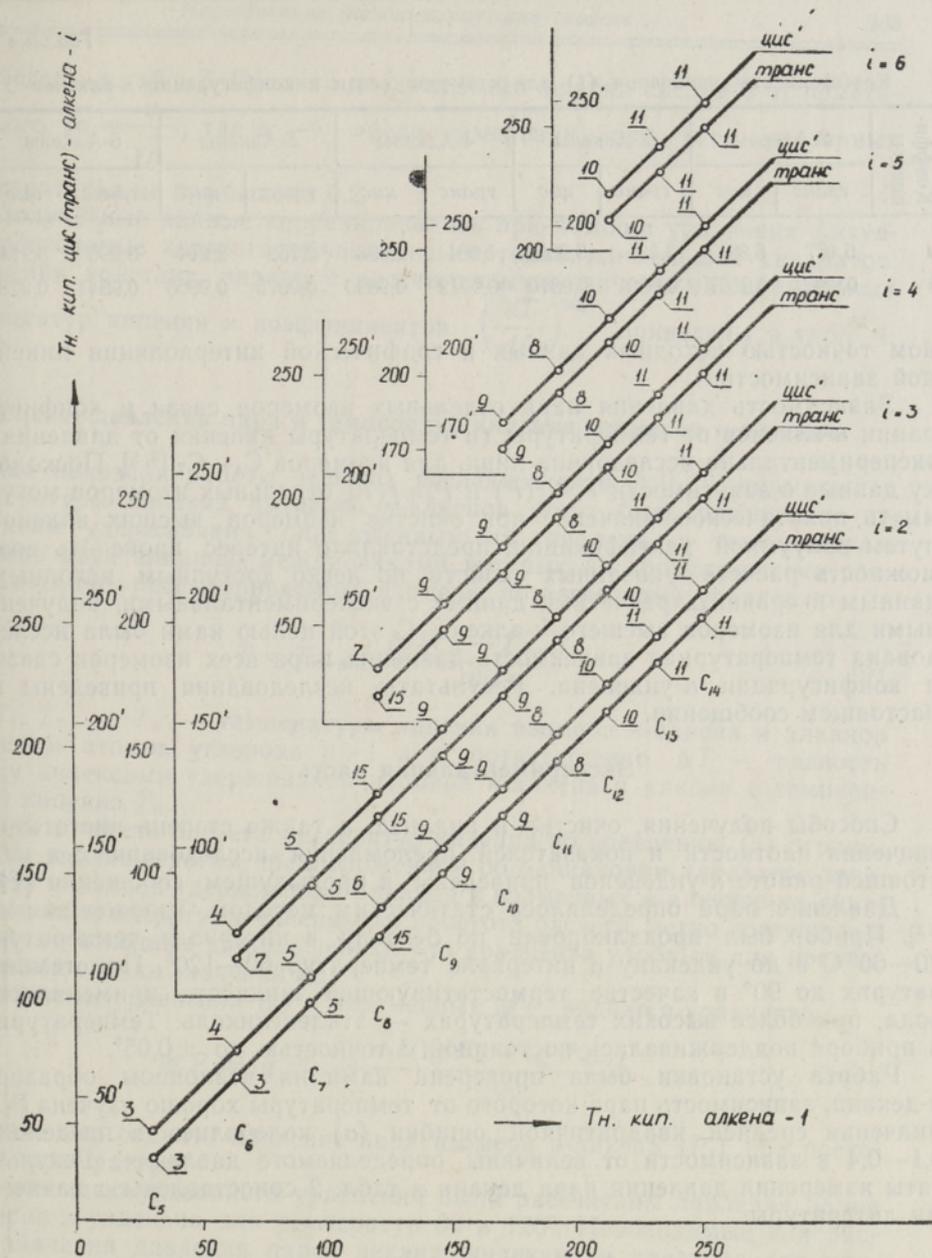
где  $T_1^{760}$  и  $T_i^{760}$  — нормальные температуры кипения алкена-1 и любого другого изомера данного *n*-алкена соответственно.

На рисунке сопоставлены температуры кипения изомеров *n*-алкенов  $C_5, C_6, C_7, C_8, C_{11}$ , определенные экспериментально [3-8], и изомеров *n*-алкенов  $C_9, C_{10}, C_{12}, C_{13}, C_{14}$ , рассчитанные чешскими исследователями [9-11] по уравнению

$$T_i^{760} = T_k^{760} + \frac{\Delta I}{K_p}, \quad (2)$$

где  $\Delta I$  — разность индексов удерживания сравниваемых изомеров *i* и *k* *n*-алкена, определенных на сквалане;

$K_p = \frac{\Delta I}{\Delta T}$  — коэффициент пропорциональности, рассчитанный по экспериментальным данным для изомеров  $C_6, C_7, C_8$  и  $C_{11}$  и определенный



Зависимость нормальных температур кипения изомеров связи и конфигурации *n*-алкенов от нормальной температуры кипения *n*-алкенов-1.

Цифры при точках отвечают порядковому номеру работы в списке литературы, откуда взято значение температуры кипения.

путем графической интерполяции для  $C_9$  и  $C_{10}$  и экстраполяции для  $C_{12}$ — $C_{14}$  на соответствующее число атомов углерода в молекуле *n*-алкена.

Коэффициенты уравнения (1) для изомеров разного типа сведены в табл. 1. Точность расчета по этому уравнению определяется в основ-

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (1) для изомеров связи и конфигурации *n*-алкенов

Коэффициенты	2-Алкены		3-Алкены		4-Алкены		5-Алкены		6-Алкены	
	транс	цис								
<i>a</i>	5,477	5,996	3,135	3,256	1,981	2,098	2,752	2,244	3,296	3,914
<i>b</i>	0,9850	0,9867	0,9881	0,9870	0,9912	0,9890	0,9875	0,9865	0,9841	0,9783

ном точностью исходных данных и графической интерполяции линейной зависимости.

Зависимость давления пара отдельных изомеров связи и конфигурации *n*-алкенов от температуры (и температуры кипения от давления) экспериментально исследована лишь для изомеров C<sub>4</sub>—C<sub>7</sub> [3, 5]. Поскольку данные о зависимости  $T_i=f(P)$  и  $P_i=f(T)$  отдельных изомеров могут иметь практическое значение при очистке изомеров высших алкенов путем вакуумной ректификации, представляло интерес проверить возможность расчета указанных свойств по легко доступным исходным данным и сравнить расчетные данные с экспериментальными, полученными для изомеров высшего *n*-алкена. С этой целью нами была исследована температурная зависимость давления пара всех изомеров связи и конфигурации *n*-ундецена. Результаты исследования приведены в настоящем сообщении.

### Экспериментальная часть

Способы получения, очистки и анализа, а также степень чистоты и значения плотности и показателей преломления исследованных в настоящей работе *n*-ундеценов приведены в предыдущем сообщении [12].

Давление пара определялось статическим методом, изложенным в [13]. Прибор был прокалиброван по бензолу в интервале температур 20—60°С и по ундекану в интервале температур 60—120°. При температурах до 90° в качестве термостатирующей жидкости применялась вода, при более высоких температурах — этиленгликоль. Температура в приборе поддерживалась постоянной с точностью до ±0,05°.

Работа установки была проверена нами на эталонном образце *n*-декана, зависимость пара которого от температуры хорошо изучена [3]. Значения средней квадратичной ошибки ( $\sigma$ ) колебались в пределах 0,1—0,4 в зависимости от величины определяемого давления. Результаты измерения давления пара декана в табл. 2 сопоставлены с данными литературы.

Таблица 2

Сравнение результатов измерения давления пара (в мм рт. ст.) декана, полученных в настоящей работе и приведенных в [3]

T, °C	50	60	70	80	100	120
Данные литературы	6,50	11,33	18,94	30,49	71,72	151,31
Результаты опыта	6,3	11,5	18,5	30,3	71,8	151,1

Результаты измерения давления пара изомеров *n*-ундецена как среднее арифметическое 5—7 измерений в интервале температур 60—120°

приведены в табл. 3. Средняя квадратичная ошибка среднего арифметического ( $\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ , где  $n$  — число измерений) при всех указанных температурах не превышала 0,2.

Полученные данные коррелировались при помощи уравнения Антуана, постоянные которого вычислялись методом наименьших квадратов. Значения констант наряду с рассчитанными значениями нормальных температур кипения и коэффициентов  $\left(\frac{dT}{dP}\right)^{760}$  приведены в табл. 4.

### Расчет давления пара и температур кипения изомеров $n$ -алкенов

Как показали работы чешских исследователей [9–11, 14], нормальные температуры кипения изомеров  $n$ -алкенов могут быть рассчитаны по индексам удерживания, определенным на сквалане, и температурам кипения двух алканов, между пиками которых на хроматограмме размещается пик рассматриваемого изомера, по известному уравнению

$$T_i = T_{n-1} + \frac{\Delta I (T_n - T_{n-1})}{100}, \quad (3)$$

где  $T_i$ ,  $T_{n-1}$  и  $T_n$  — температуры кипения изомера  $n$ -алкена и алканов с числом атомов углерода  $n-1$  и  $n$  соответственно.  $\Delta I$  — разность между индексами удерживания изомера  $n$ -алкена и алкана с температурой кипения  $T_{n-1}$ .

Хотя точность расчета температур кипения по уравнению (3) ограничена не вполне строгим предположением об одинаковом характере зависимости индексов удерживания алканов и изомерных  $n$ -алкенов на сквалане от их температуры кипения, но простота расчета, легко доступные и надежные исходные данные делают это уравнение удобным для предварительной оценки значений  $T_i$ .

Аналогом уравнения (3) в переменных  $\lg P_i$  является уравнение

$$\lg P_i = \lg P_{n-1} + \frac{\Delta I (\lg P_n - \lg P_{n-1})}{100}, \quad (4)$$

позволяющее оценить давление пара изомера  $n$ -алкена ( $P_i$ ) при постоянной температуре.

С помощью указанного уравнения были рассчитаны давления паров изомеров  $n$ -ундецена для температур 60 и 120°. Необходимые для расчета значения давления паров декана, ундекана и додекана при указанных температурах заимствованы из [3], значения индексов удерживания на сквалане — из [11]. Как следует из сопоставления расчетных и экспериментальных данных, приведенных в табл. 3, расхождение между указанными величинами для обеих температур не превышает 1,5 мм рт. ст. или 2,0 отн. %.

При сравнении коэффициентов  $\left(\frac{dT}{dP}\right)^{760}$ , позволяющих приводить температуры кипения к нормальному давлению, указанных для изомерных ундеценов в табл. 4 настоящей работы и для изомерных  $n$ -гептенов и  $n$ -гексенов в работах [4, 5] соответственно, обращает на себя внимание близость их значений для изомеров данного алкена. Это наталкивает на мысль о том, что температуры кипения отдельных изомеров данного  $n$ -алкена при одинаковом перепаде давления будут изменяться

Таблица 3

Давление насыщенного пара ( $P$ ) изомеров связи и конфигурации  $n$ -ундецена при разных температурах

Изомер	$P_{\text{эксп.}}, \text{ мм рт. ст.}$						$P_{\text{расч.}}, \text{ мм рт. ст.}$		
	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	60°	120°
<i>транс</i> -2-Ундецен	4,4	7,8	13,2	21,5	33,7	51,4	76,2	4,45	76,15
<i>цис</i> -2-Ундецен	4,2	7,4	12,5	20,5	32,2	49,3	73,2	4,20	72,98
<i>транс</i> -3-Ундецен	4,9	8,6	14,4	23,2	36,3	55,1	81,3	4,96	82,45
<i>цис</i> -3-Ундецен	4,9	8,6	14,4	23,3	36,5	55,3	81,6	4,91	81,81
<i>транс</i> -4-Ундецен	5,0	8,8	14,7	23,7	37,1	56,1	82,8	5,10	84,24
<i>цис</i> -4-Ундецен	5,2	9,0	15,0	24,2	37,6	56,9	83,8	5,10	84,24
<i>транс</i> -5-Ундецен	5,1	8,8	14,8	23,8	37,1	56,2	82,8	5,06	83,61
<i>цис</i> -5-Ундецен	5,3	9,2	15,3	24,6	38,2	57,8	85,0	5,20	85,43

Таблица 4

Суммарные результаты корреляции экспериментальных данных при помощи уравнения Антуана

Изомер	Константы уравнения Антуана			Пределы давления, мм рт. ст.	Расчетные	
	A	B	C		Тн. кип., °C	$\left(\frac{dT}{dP}\right)^{760}$
1-Ундецен [3]	6,96662	1562,469	189,743	48—780	192,671	0,05348
<i>транс</i> -2-Ундецен	6,9625	1559,609	186,971	4,4—76,2	195,1	0,05348
<i>цис</i> -2-Ундецен	6,9657	1562,081	186,235	4,2—73,2	196,2	0,05349
<i>транс</i> -3-Ундецен	6,9632	1559,707	188,655	4,9—81,3	193,4	0,05347
<i>цис</i> -3-Ундецен	6,9632	1559,707	188,755	4,9—81,6	193,3	0,05346
<i>транс</i> -4-Ундецен	6,9581	1556,814	188,873	5,0—82,8	193,0	0,05352
<i>цис</i> -4-Ундецен	6,9742	1567,566	190,359	5,2—83,8	192,6	0,05345
<i>транс</i> -5-Ундецен	6,9761	1568,661	190,139	5,1—82,8	192,9	0,05344
<i>цис</i> -5-Ундецен	6,9606	1558,880	189,855	5,3—85,0	192,2	0,05349

Сравнение экспериментальных значений температур кипения изомерных *n*-тексенов и *n*-гептенов для давления 200 мм рт. ст. с результатами, рассчитанными по уравнениям (5), (2) и (3)

Изомер	$\Delta T$ при 760 мм рт. ст.	Т. кип., °С при 200 мм рт. ст.			Изомер	$\Delta T$ при 760 мм рт. ст.	Т. кип., °С при 200 мм рт. ст.		
		Экспериментальные	Расчетные				Экспериментальные	Расчетные	
			К	L				M	К
1-Гексен [3]		26,735			1-Гептен [5]		54,17		
<i>цис</i> -2-Гексен	+5,41	31,84	32,09	32,98	<i>цис</i> -2-Гептен	+4,83	58,74	59,00	58,97
<i>транс</i> -2-Гексен	+4,40	30,967	31,01	30,63	<i>транс</i> -2-Гептен	+4,34	58,29	58,51	58,35
<i>цис</i> -3-Гексен	+2,97	29,567	29,67	29,53	<i>цис</i> -3-Гептен	+2,02	56,16	56,19	56,27
<i>транс</i> -3-Гексен	+3,60	30,389	30,34	29,06	<i>транс</i> -3-Гептен	+2,10	56,24	56,27	56,22

Сравнение экспериментальных данных о давлении пара изомеров *n*-ундецена для 10 и 100 мм рт. ст. с результатами расчета по уравнениям (5) К, (2) L и (3) M

Изомер	$\Delta T$ при 760 мм рт. ст.	Т. кип., °С при 10 мм рт. ст.			Изомер	$\Delta T$ при 760 мм рт. ст.	Т. кип., °С при 100 мм рт. ст.				
		Экспериментальные данные	К	L			M	Экспериментальные данные	К	L	M
1-Ундецен [3]	+3,4	75,6	74,63	74,68	<i>цис</i> -2-Ундецен	+2,5	74,6	74,63	74,53		
<i>цис</i> -2-Ундецен	+0,8	72,9	72,83	72,92	<i>транс</i> -2-Ундецен	+0,7	72,8	72,83	72,77		
<i>транс</i> -2-Ундецен	+0,3	72,4	72,43	—	<i>цис</i> -3-Ундецен	+0,3	72,4	72,43	72,05		
<i>цис</i> -3-Ундецен	+0,3	72,4	72,43	—	<i>транс</i> -3-Ундецен	-0,1	72,0	72,03	72,23		
<i>транс</i> -3-Ундецен	-0,4	71,7	71,73	—	<i>цис</i> -4-Ундецен	-0,1	71,7	71,73	72,05		
<i>цис</i> -4-Ундецен					<i>транс</i> -4-Ундецен				71,70		
<i>цис</i> -5-Ундецен					<i>транс</i> -5-Ундецен						

практически на одинаковую величину, которую можно рассчитать, например, по хорошо изученной температурной зависимости давления пара 1-алкена. Используя затем в качестве исходных данных нормальные температуры кипения, можно вычислить температуру кипения для избранного давления  $P$  отдельного изомера по уравнению

$$T_i^P = T_i^{760} + (T_1^P - T_1^{760}) = T_1^P + \Delta T^{760}. \quad (5)$$

Аналогичные результаты могут быть получены и путем расчета по уравнению (2), если в нем для  $T_1$  и  $T_i$  принять значения температур кипения  $n$ -алкена-1 и любого изомера данного  $n$ -алкена при избранном давлении и воспользоваться значениями индексов удерживания и  $K_P$ , приведенными в [9], пренебрегая зависимостью последних от давления.

Результаты расчета температур кипения  $n$ -гексенов и  $n$ -гептенов для 200 мм рт. ст. ( $K$  — по уравнению (5),  $L$  — по (2) и  $M$  — по (3)) сопоставлены с данными литературы [3, 5] в табл. 5, откуда видно, что для большинства изомеров результаты расчета  $K$  и  $L$  ближе к экспериментальным данным, чем результаты  $M$ , причем наибольшее расхождение  $M$  с экспериментом наблюдается для изомеров *цис*-2 и *транс*-3.

Поскольку второе слагаемое правой части уравнения (2) равно  $\Delta T^{760}$ , то различие в результатах  $K$  и  $L$  обусловлено лишь разными исходными данными о нормальных температурах кипения сравниваемых изомеров  $n$ -гексенов и  $n$ -гептенов, заимствованных нами из [3] и [5], а чешскими исследователями [9] — из [15].

При графическом сопоставлении температур кипения  $n$ -алкена-1  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$  [3, 5] для разных давлений с температурами кипения отдельных изомеров того же  $n$ -алкена для тех же давлений получен ряд прямых, ход которых по мере увеличения числа атомов углерода в молекуле  $n$ -алкена все более приближался к параллельному, как это имело место и при сопоставлении показателей преломления и плотности изомеров  $n$ -алкенов при разных температурах [2]. Это позволило предположить, что более точных результатов при расчете по уравнению (5) следует ожидать для изомеров высших  $n$ -алкенов.

Результаты расчета температур кипения изомеров  $n$ -ундецена для давлений 10 и 100 мм рт. ст. по уравнениям (2), (3) и (5) сопоставлены в табл. 6 (обозначены как экспериментальные данные) со значениями, вычисленными по уравнению Антуана, коэффициенты которого приведены в табл. 4. Как следует из этих данных, расхождение результатов  $K$  и  $L$  с экспериментальными не превышает  $0,1^\circ$ .

Несколько большее расхождение результатов  $M$  с экспериментальными ( $0,54^\circ$ ) наблюдается у *транс*-4-ундецена.

В заключение следует отметить, что точность расчета температур кипения из уравнения (3) зависит не только от точности определения исходных данных, в том числе и индексов удерживания, но и от правильного выбора значений последних, зависящих для подавляющего большинства изомеров  $n$ -алкенов от температуры колонки. Наиболее близкие к экспериментальным результаты  $M$  были получены в настоящей работе при использовании для  $n$ -гексенов и  $n$ -гептенов индексов  $I^{86}$  и для  $n$ -ундеценов —  $I^{130}$ , приведенных в работе [11].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Карапетьянц М. Х., Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, М., 1965.
2. Eisen O., Kudrjawzewa L., Elwelt A., Z. Phys. Chem. Neue Folge, 86, 33 (1973).

3. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (под ред. проф. В. И. Татевского), М., 1960.
4. Samin D. L., Rossini F. D., J. Phys. Chem., **60**, 1446 (1956).
5. Эйзен О., Орав А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **19**, 202 (1970).
6. Hoff M. C., Greenlee K. W., Boord C. L., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3329 (1951).
7. Matukuma A., In: Harbourn C. L. A. and Stock R. (Editors), Gas Chromatography 1968, Institute of Petroleum, London, 1969, p. 55.
8. Asinger F., Fell B., Steffan G., Chem. Ber., **97**, 1555 (1964).
9. Sojak L., Krupcik J., Tesarik K., Janak J., J. Chromatogr., **65**, 93 (1972).
10. Sojak L., Hrivnak J., Simkovicova A., Janak J., J. Chromatogr., **71**, 243 (1972).
11. Sojak L., Hrivnak J., Majer P., Janak J., Anal. Chem., **45**, 293 (1973).
12. Эльвельт А., Кудрявцева Л., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **22**, 187 (1973).
13. Жаров В., Витман Т., Вийт Х., Кудрявцева Л., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **20**, 206 (1971).
14. Sojak L., Majer P., Skalac P., Janak J., J. Chromatogr., **65**, 137 (1972).
15. Оболенцев Р. Д., Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, М., 1953.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
12/XII 1973

Anne ELVELT, L. KUDRIJAVTSEVA, O. EISEN

#### KÜLLASTUMATA SUSIVESINIKE FÜSİKALIS-KEEMILISTEST OMADUSTEST

##### 5 *n*-alkeenide asendi ja konfiguratsiooni isomeeride keemistemperatuurid ja aururõhud

Artiklis näidatakse võimalust arvutada *n*-alkeenide asendi ja konfiguratsiooni isomeeride aururõhud valitud temperatuuridel ja keemistemperatuurid valitud rõhkudel.

Arvutatud tulemusi kontrolliti eksperimentaalsetega, mis *n*-undetseeni isomeeride kohta olid saadud staatilise meetodi abil temperatuuridel 60–120 °C.

Anne ELWELT, L. KUDRIAWZEWA, O. EISEN

#### UNTERSUCHUNG DER PHYSIKALISCHEN-CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN DER UNGESÄTTIGEN KOHLENWASSERSTOFFE

##### 5. Die Siedetemperaturen und Dampfdrücke der Stellungs- und Konfigurationsisomeren der *n*-Alkene

Es wird die Möglichkeit gezeigt, sowohl die Dampfdrücke bei der gewählten Temperatur als auch die Siedetemperaturen bei dem gewählten Druck von Stellungs- und Konfigurationsisomeren der *n*-Alkene zu berechnen. Zur Überprüfung der berechneten Werte wurden die experimentell bestimmten Dampfdrücke von isomeren *n*-Undecenen herangezogen, die an Hand der statischen Methode im Temperaturbereich 60–120 °C ermittelt wurden.