

О. ЭЙЗЕН, АННЕ ЭЛЬВЕЛЬТ, Л. КУДРЯВЦЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. Плотность изомерных *n*-ноненов и *n*-деценов

В настоящем сообщении приводятся результаты экспериментального определения плотности изомерных *n*-ноненов и *n*-деценов при температурах 20—60 °С, а также полученные на их основе уравнения зависимости плотности от температуры.

В литературе результаты измерения плотности *цис*- и *транс*-изомеров ноненов и деценов нами не обнаружены. В работах [1, 2] приводятся только значения плотностей нонена-1 и децена-1, измеренные при различных температурах.

Транс-алкены, исследуемые в настоящей работе, были получены путем неполного гидрирования соответствующих алкинов с металлическим натрием в жидком аммиаке [3], *цис*-алкены — с помощью той же реакции при комнатной температуре в присутствии катализатора Линдляра.

Полученные вещества предварительно очищались ректификацией и окончательно — методом препаративной газовой хроматографии на приборе ПГК-3. Чистота веществ проверялась на хроматографе «Хром-2» на капиллярной колонке с наполнителем из полиэтиленгликоля 4000 при температуре 80° и на хроматографе УХ-1 на метровой колонке с наполнителем из AgNO₃/1,4-бутиленгликоля на хромосорбе В при той же температуре.

Плотность изомеров ноненов и деценов определялась в пикнометрах емкостью 2,5 мл, которые были предварительно прокальброваны по воде при температурах исследования.

Температура термостата, в который помещались пикнометры, контролировалась выверенным ртутным термометром с точностью ±0,05°. Величина плотности рассчитывалась по формуле [4]

$$d_4^t = \frac{P_a^t}{P_b^t} (E_4^t - e) + e, \quad (1)$$

где P_a^t и P_b^t — вес равных объемов алкена и воды соответственно при температуре t , E_4^t — плотность воды при температуре t , $e = 0,00120$ — плотность воздуха (колебания плотности лабораторного воздуха не учитывались). Результаты контрольных опытов по определению плотности бензола и циклогексана при 20° с точностью до 0,0001 совпали с данными, приведенными в литературе [1, 2]. Для нонана эти измерения были выпол-

Таблица 1

Значения плотностей (d_4^t) изомеров ноненов при различных температурах

Изомер	Чистота вещества, %	Плотность при температуре, °C					Константы уравнения (2)		$-\frac{\Delta d}{\Delta t} \cdot 10^4$
		20	30	40	50	60	α	β	
Нонен-2- -транс	100	0,7327	0,7246	0,7166	0,7084	0,7002	-8,021	-2,581	8,10
			0,7246	0,7165	0,7084	0,7002	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-7}$	
Нонен-2- -цис	98,2	0,7387	0,7307	0,7227	0,7146	0,7064	-7,961	-2,581	8,08
			0,7306	0,7225	0,7144	0,7062	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-7}$	
Нонен-3- -транс	100	0,7325	0,7243	0,7163	0,7080	0,6998	-8,081	-2,581	8,18
			0,7244	0,7163	0,7082	0,7000	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-7}$	
Нонен-3- -цис	98,9	0,7341	0,7260	0,7177	0,7095	0,7012	-8,129	-2,419	8,23
			0,7260	0,7177	0,7095	0,7012	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-7}$	
Нонен-4- -транс	100	0,7322	0,7241	0,7161	0,7078	0,6996	-8,041	-2,581	8,15
			0,7241	0,7160	0,7079	0,6996	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-7}$	
Нонен-4- -цис	99,2	0,7346	0,7265	0,7182	0,7099	0,7016	-8,149	-2,419	8,25
			0,7264	0,7182	0,7099	0,7016	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-7}$	
Нонен-1	л	0,7292	0,7212	0,7130	0,7047	0,6964	—	—	8,20
			0,7211	0,7130	0,7049	0,6967	—	—	
н-Нонан	л	0,7177	0,7099	0,7019	0,6936	0,6855	—	—	8,05
			0,7098	0,7018	0,6936	0,6855	—	—	

э — экспериментальные данные,

р — расчетные данные,

л — литературные данные.

Таблица 2

Значения плотностей (d_4^t) изомеров децена при различных температурах

Изомер	Чистота вещества, %	Плотность при температуре, °С					Константы уравнения (2)		$-\frac{\Delta d}{\Delta t} \cdot 10^4$
		20	30	40	50	60	α	β	
Децен-2- -транс	100	0,7438	0,7360	0,7281	0,7202	0,7124	$-7,809 \times 10^{-1}$	$-1,129 \times 10^{-7}$	7,85
			0,7360	0,7281	0,7202	0,7123			
Децен-2- -цис	95,5	0,7492	0,7415	0,7336	0,7258	0,7179	$-7,729 \times 10^{-4}$	$-2,419 \times 10^{-7}$	7,83
			0,7414	0,7335	0,7256	0,7177			
Децен-3- -транс	99,9	0,7412	0,7333	0,7253	0,7173	0,7092	$-7,899 \times 10^{-4}$	$-2,419 \times 10^{-7}$	8,00
			0,7333	0,7253	0,7173	0,7092			
Децен-3- -цис	97,9	0,7446	0,7368	0,7288	0,7209	0,7129	$-7,829 \times 10^{-4}$	$-2,419 \times 10^{-7}$	7,93
			0,7367	0,7288	0,7209	0,7129			
Децен-4- -транс	100	0,7420	0,7340	0,7262	0,7183	0,7105	$-7,971 \times 10^{-4}$	$-2,419 \times 10^{-7}$	7,88
			0,7342	0,7263	0,7184	0,7105			
Децен-4- -цис	98,3	0,7461	0,7383	0,7303	0,7225	0,7146	$-7,879 \times 10^{-4}$	$-0,161 \times 10^{-7}$	7,88
			0,7383	0,7304	0,7225	0,7146			
Децен-5- -транс	99,6	0,7432	0,7354	0,7277	0,7197	0,7118	$-7,741 \times 10^{-4}$	$-2,581 \times 10^{-7}$	7,85
			0,7354	0,7276	0,7197	0,7117			
Децен-5- -цис	99,9	0,7457	0,7378	0,7300	0,7221	0,7141	$-7,801 \times 10^{-4}$	$-2,581 \times 10^{-7}$	7,85
			0,7379	0,7300	0,7221	0,7141			
Децен-1	л	0,7408	0,7329	0,7250	0,7171	0,7091	—	—	7,92
			0,7330	0,7251	0,7172	0,7093			

э — экспериментальные данные,

р — расчетные данные,

л — литературные данные.

нены при всех температурах исследования. В табл. 1 экспериментальные данные сравниваются с данными литературы [1].

Результаты экспериментального определения плотности изомеров ноненов и деценов приведены в табл. 1 и 2.

Зависимость плотности от температуры выражается уравнением

$$d_4^t = d_4^{20} + \alpha(t-20) + \beta(t-20)^2, \quad (2)$$

константы которого определены методом наименьших квадратов и приводятся в двух последних графах табл. 1 и 2.

Если, однако, допустима ошибка в несколько десятитысячных г/мл, то для пересчета плотности от 20 до t° можно пользоваться уравнением с усредненными константами

$$d_4^t = d_4^{20} - 8,03 \cdot 10^{-4} (t-20) - 2,6 \cdot 10^{-7} (t-20)^2, \quad (3)$$

справедливым для всех изомерных *n*-ноненов, и уравнением

$$d_4^t = d_4^{20} - 7,81 \cdot 10^{-4} (t-20) - 1,7 \cdot 10^{-7} (t-20)^2, \quad (4)$$

справедливым для изомерных *n*-деценов. В табл. 1 и 2 результаты расчета по этим уравнениям (p) сравниваются с экспериментальными данными (ε).

Значения плотностей нонена-1 и децена-1, рассчитанные с помощью уравнений (3) и (4) соответственно, сравниваются с данными, приведенными в справочных таблицах [1]. Согласно данным, приведенным в табл. 1, для всех температур исследования по возрастанию значений плотности изомерные нонены можно расположить в следующий ряд: нонен-1 < нонен-4-транс < нонен-3-транс < нонен-2-транс < нонен-3-цис < нонен-4-цис < нонен-2-цис.

По изменению плотности изомерные *n*-децены располагаются в ряд (см. табл. 2): децен-1 < децен-3-транс < децен-4-транс < децен-5-транс < децен-2-транс < децен-3-цис < децен-5-цис < децен-4-цис < децен-2-цис.

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, 2, Amsterdam—London—New York, 1965.
3. Campbell K. N., Eby L. T., J. Am. Chem. Soc., 63, 216 (1941).
4. Иоффе Б. В., Рефрактометрические методы химии, М., 1960.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/III 1971

O. EISEN, ANNE ELVELT, L. KUDRJA TSEVA

KOLLASTUMATA SÜSIVESINIKE FÜSIKALIS-KEEMILISTEST OMADUSTEST

Määrati *n*-noneenide ja *n*-detseenide isomeeride tihedused püknomeetrilisel meetodil temperatuuril 20—60°C.

Esitatakse võrrandid *n*-noneenide ja *n*-detseenide tiheduse sõltuvuse kohta temperatuurist.

O. EISEN, ANNE ELVELT, L. KUDRYAVTSEVA

THE STUDY OF THE UNSATURATED HYDROCARBONS BY PHYSICO-CHEMICAL QUALITY

By using pycnometric method the density of the alkenes C_9-C_{10} was determined in the range of 20 to 60°C.

The dependence of density of alkenes C_9-C_{10} on temperature has been represented analytically by equations.

Температура, °C	Плотность, г/см ³	Температура, °C	Плотность, г/см ³
20	0,825	40	0,815
30	0,820	50	0,810
40	0,815	60	0,805
50	0,810		
60	0,805		

Результаты измерений плотности алкенов C_9-C_{10} в зависимости от температуры.

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ПАРА В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ПЕНТЕН-1-ПЕНТАН, ПЕНТЕН-1-ОКТАН, ПЕНТАН-ОКТАН, ПЕНТЕН-1-ИНОФЕН, ПЕНТАН-ИНОФЕН И ПЕНТАН-ТОЛУЕН

В основу расчета равновесия между жидкостью и паром в бинарных системах легковolatile углеводородов положены уравнения состояния Пенга-Робинсона. Для определения параметров уравнения состояния использованы данные о критических температурах и давлениях, а также о коэффициентах расширения жидкостей. Результаты расчетов приведены в виде таблиц и графиков. Показано, что уравнение Пенга-Робинсона хорошо описывает равновесие в указанных системах. Для систем октан-пентен-1 и октан-пентан приведены также экспериментальные данные, которые хорошо согласуются с расчетными.

Названные углеводороды являются типичными представителями непредельных углеводородов. Их свойства изучены недостаточно. В частности, отсутствуют данные о равновесии между жидкостью и паром в бинарных системах октан-пентен-1, октан-пентан, пентен-1-инифен, пентан-инифен и пентан-толуен. В настоящей работе приведены результаты расчетов равновесия между жидкостью и паром в указанных системах с использованием уравнения Пенга-Робинсона. Для сравнения с экспериментальными данными приведены также результаты расчетов для систем октан-пентен-1 и октан-пентан, для которых имеются экспериментальные данные. Показано, что уравнение Пенга-Робинсона хорошо описывает равновесие в указанных системах. Для систем октан-пентен-1 и октан-пентан приведены также экспериментальные данные, которые хорошо согласуются с расчетными.