

П. Г. МАСЛОВ

**ЕДИНЫЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ  
РЕФРАКЦИЙ, ДИСПЕРСИЙ, ПАРАХОРОВ И ВЯЗКОСТЕЙ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ЗАДАННЫХ ВНЕШНИХ  
УСЛОВИЯХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 XII 1953)

Мы уже неоднократно отмечали (<sup>1-3</sup>), что при изучении термодинамических и других свойств органических соединений, объединенных в тот или иной гомологический ряд, нет необходимости проводить дорогостоящие исследования этих свойств для всех представителей гомологического ряда. Для этого достаточно детально провести исследования в широком интервале температур лишь для одного или, максимум, для двух представителей, для всех же остальных соединений можно определить значения рассматриваемого свойства теоретически.

Ниже делается попытка получить единые формулы для расчета молекулярных рефракций  $R_D$ , парахоров и вязкостей.

1. Молекулярные рефракции  $R_D$ . Обычно для приближенного вычисления молекулярных рефракций органических соединений пользуются формулой (<sup>4</sup>)

$$R_{D(C_nH_{2n+2})} = nR_C + (2n + 2)R_H, \quad (1)$$

где  $R_C$ ,  $R_H$  — молекулярные рефракции, отнесенные к атомам углерода С и водорода Н, соответственно;  $n$  — число атомов углерода в молекуле. Здесь предполагается аддитивность  $R_D$  по отдельным атомам, что имеет место далеко не всегда.

Учитывая, что термодинамические свойства органических соединений нормального строения (<sup>2</sup>), а также некоторые электрооптические (<sup>3</sup>) могут определяться при фиксированных внешних условиях по общим единым формулам типа

$$a = a_1 + a_2z \quad (z \geq 3), \quad (2)$$

молекулярные рефракции  $R_D$  органических соединений, принадлежащих к одному гомологическому ряду, тоже можно определять по формулам типа (2).

Так, молекулярные рефракции  $R_D$  бензольных растворов алифатических спиртов  $C_nH_{2n+1}OH$  при 293,16 °К с очень хорошим согласием с опытом определяются по формуле

$$R_D = [3,8 + 4,6n] \quad (\text{при } n \geq 3), \quad (3)$$

где  $n$  — число атомов углерода в молекуле. Значения  $R_D$ , вычисленные по (3), находятся в хорошем соответствии с опытами В. Цветкова и В. Маринина (<sup>5</sup>) (табл. 3).

Далее, молекулярные рефракции  $R_D$   $n$ -алканов с хорошей точностью определяются по формуле

$$R_D = [2,065 + 4,635n] \quad (\text{при } n > 2). \quad (4)$$

Формула (4) дает лучшее соответствие с опытом, чем формула (1). В табл. 1 приведены результаты расчета молекулярной рефракции для линии  $D$  натрия по формулам (4) и (1).

Таблица 1

Молекулярные рефракции  $n$ -алканов (для линии  $D$  Na)

Вещество	Опытн.	Выч. по ф-ле (4)	Разность	Выч. по ф-ле (1)	Разность
$H_2$ . . . . .	2,00	2,065			
$CH_4$ . . . . .		6,70			
$C_2H_6$ . . . . .		11,31		11,44	
$C_3H_8$ . . . . .		15,97		16,051	
$C_4H_{10}$ . . . . .		20,60		20,67	
$C_5H_{12}$ . . . . .	25,28	25,24	-0,04	25,29	+0,01
$C_6H_{14}$ . . . . .	29,86	29,88	-0,02	29,91	+0,05
$C_7H_{16}$ . . . . .	34,51	34,51	0,00	34,53	+0,02
$C_8H_{18}$ . . . . .	39,13	39,14	+0,01	39,14	+0,01
$C_9H_{20}$ . . . . .	43,78	43,78	+0,00	43,76	-0,02
$C_{10}H_{22}$ . . . . .	48,41	48,42	+0,01	48,38	-0,03
$C_{11}H_{24}$ . . . . .	53,06	53,05	-0,01	53,00	-0,06
$C_{12}H_{26}$ . . . . .	57,67	57,78	+0,01	57,62	-0,05
$C_{13}H_{28}$ . . . . .		62,32		61,78	

Очевидно, молекулярные рефракции представителей других классов органических соединений могут вычисляться по формулам типа (3) и (4), т. е.

$$R_D = (R_{0D} - 4,635 z_0) + 4,635 z \quad (\text{при } z \geq 2), \quad (5)$$

где  $R_{0D}$  — молекулярная рефракция одного из представителей гомологического ряда соединений с числом метиленовых групп  $CH_2$  в неразветвленной углеродной цепочке  $C-C-\dots-C$   $z_0 > 2$ ; при этом  $R_{0D}$  следует найти из опыта с весьма хорошей точностью;  $z$  — число метиленовых групп  $CH_2$  в цепочке  $C-C-\dots-C$  молекулы искомого соединения. Заметим, что в случае  $n$ -алкенов,  $n$ -алкинов,  $n$ -алканов под  $z$  надо понимать число атомов  $n$  углерода в молекуле.

Ясно, что молекулярные дисперсии  $D_{1,2} = R_{\lambda_1} - R_{\lambda_2}$  подобных гомологических рядов органических соединений будут вычисляться по формулам типа

$$D_{1,2} = (D_{1,2}^{(0)} - bz_0) + bz \quad (z > 2). \quad (6)$$

Здесь  $b$  — доля  $D_{1,2}$ , приходящаяся на каждую из групп  $CH_2$  линейной углеродной цепочки молекулы;  $D_{1,2}^{(0)}$  — молекулярная дисперсия одного из представителей ряда с числом метиленовых групп  $CH_2$  в цепочке  $C-C-\dots-C$   $z_0 \geq 5$ .

2. Парахоры и удельные вязкости. В итоге анализа имеющегося опытного материала и учета нашей методики (<sup>1-3</sup>) было найдено, что парахоры  $\Pi$  всех диалкиламинов с хорошей точностью могут быть вычислены из соотношения

$$\Pi = 60,10 + 39,65 \cdot 2z. \quad (7)$$

Как показывает табл. 2, наши данные находятся в удовлетворительном согласии с последними опытами Б. А. Арбузова и Л. М. Катаева (<sup>6</sup>). Аналогично удельные вязкости бензолных 1,4% растворов диалкиламинов при 298,16°K подчиняются единой закономерности

$$\eta_{уд}(1,4\%) = 0,0011 + 0,00115 \cdot 2z \quad (8)$$

при хорошем согласии с опытом в (<sup>6</sup>) (см. табл. 2); там же для сравнения приведены  $\eta_{уд}(1,4\%)$ , вычисленные по известной формуле

Парахоры диалкиламинов и их удельные вязкости  $\eta_{уд}$  (1,4 %) при 298,16 °К

Вещество	П		Разность	$\eta_{уд}$		Разность	$\eta_{уд}$ выч. по (7)	Разности
	опытн по (6)	выч. по форм. (7)		по (6)	выч. автором			
Дипропиламин . . . . .					0,008			
Дибутиламин . . . . .	377,3	377,3	0,0		0,0103			
Дипентиламин . . . . .	458,6*	457,0	1,6		0,0126			
Дигексиламин . . . . .		535,0			0,0149			
Дипептиламин . . . . .		615,2			0,0172			
Диоксиламин . . . . .	694,5	694,5	0,0	0,0195	0,0195	0,000	0,0221	-0,0026
Диониламин . . . . .		773,8						
Дидециламин . . . . .	860,8	853,1	+7,7	0,0241	0,0241	0,000	0,0273	-0,0032
Диундециламин . . . . .		932,4			0,0262			
Дидодециламин . . . . .		1011,7			0,0287			
Дигептадециламин . . . . .	1420,0	1408,2	+11,8		0,0402			
Дицетиламин . . . . .					0,0471		0,0430	

\* Взято по (8)

Штаудингера (7). Табл. 2 показывает, что формула (8) дает значительно лучшее согласие с опытом, чем формула Штаудингера (7).

Таблица 3

Рефракции  $R$  бензольных растворов спиртов  $C_nH_{2n+1}OH$  при 293,16°К

Вещество	Опытн. по (6)	Выч. автором	Разность	$K \cdot 10^{18}$
$C_3H_7OH$ . . . . .	18,4	17,6	-0,8	-9,3
$C_4H_9OH$ . . . . .	22,3	22,2	-0,1	-16,0
$C_5H_{11}OH$ . . . . .	26,8	26,8	0,0	-17,0
$C_6H_{13}OH$ . . . . .		31,4		
$C_7H_{15}OH$ . . . . .	35,3*	36,0	+0,7*	-21,0
$C_8H_{17}OH$ . . . . .	40,7	40,6	-0,1	-19,7
$C_9H_{19}OH$ . . . . .	45,4	45,2	-0,2	-18,5
$C_{10}H_{21}OH$ . . . . .		49,8		
$C_{11}H_{23}OH$ . . . . .		54,4		
$C_{12}H_{25}OH$ . . . . .	59,0	59,0	0,0	-13,0
$C_{13}H_{27}OH$ . . . . .		63,6		
$C_{14}H_{29}OH$ . . . . .	67,4*	68,2	+0,8*	-6,2
$C_{16}H_{33}OH$ . . . . .	77,3	77,4	+0,1	+7,5
$C_{18}H_{37}OH$ . . . . .	86,9	86,6	-0,3	+13,0
и т. д.				

\* Числа, отмеченные звездочкой, взяты из других источников.

Наконец,  $\eta_{уд}$  (1,4%) диалкиланилинов при 293,16 и 298,16 °К могут вычисляться по единым формулам:

$$\eta_{уд} = d_1 + 0,00115 \cdot 2z \quad \text{при } 293,16 \text{ °К} \quad (9)$$

$$\eta_{уд} = 0,0153 + 0,00075 \cdot 2z \quad \text{при } 298,16 \text{ °К} \quad (10)$$

где  $z$  имеет прежнее значение.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. Г. Маслов, ЖФХ, 26, № 9 (1952). <sup>2</sup> П. Г. Маслов, ДАН, 86, № 4 и № 5 (1952). <sup>3</sup> П. Г. Маслов, ЖФХ, 27, 243 (1953). <sup>4</sup> М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, 1952, стр. 425—440. <sup>5</sup> В. Цветков, В. Маринин, ДАН, 52, № 1, 67 (1948). <sup>6</sup> Б. А. Арбузов, Л. М. Катаев, ЖФХ, 26, в. 9 (1952). <sup>7</sup> Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, Л., 1934; H. Staudinger, K. Rössler, Ber., 69, 49 (1936). <sup>8</sup> A. Vogel, J. Chem. Soc., 1825 (1928).