

В. Я. АНОСОВ и Г. Б. РАВИЧ

**ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕ-
КУЛЯРНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ
И СТЕПЕНИ ИХ НЕПРЕДЕЛЬНОСТИ**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 13 I 1939)

В работе, опубликованной Г. Б. Равичем⁽¹⁾, было предложено универсальное вискозиметрическое уравнение для высших жирных кислот C_{18} . В настоящей работе мы ставили своей целью получение аналогичного рефрактометрического уравнения для высших жирных кислот C_{18} , связывающего коэффициент преломления n_D^t , температуру t и иодное число, определяемое по методу Гюбля, J .

При построении изотерм $n_D^t - J$ (коэффициент преломления — иодные числа) мы использовали как собственные экспериментальные данные, так и данные других исследователей.

Мы измеряли коэффициенты преломления кислот олеиновой, линолевой, линоленовой и некоторых смесей их при температурах 20, 30 и 40°. Были использованы кислоты фирмы Kahlbaum-Schering. Эксперименты производились В. Я. Аносовым с помощью рефрактометра типа Пульфрих-Цейсс, изготовленного научно-исследовательскими мастерскими МИИГАК, и Г. Б. Равичем с помощью рефрактометра Цейсс-Леве. При выполнении экспериментов температура поддерживалась с точностью, не меньшей ± 0.1 (обычно ± 0.05).

Так как температурный коэффициент жирных кислот составляет примерно 0.0004 (округлено в сторону некоторого преувеличения), то допущенная нами вследствие колебания температуры ошибка во всяком случае не превышала ± 0.00004 . Точность работы на самом рефрактометре составляла 0.0001. Данные результаты представлены в таблице.

Как видно из данных таблицы, результаты, полученные Аносовым и Равичем, оперировавшими с одними и теми же объектами, в большинстве случаев практически совпадают. Весьма близки к нашим данным значения, полученные Гольде и Проктэр. Несколько ниже значения, полученные Лунд.

Нижеуказанные данные интерпретирует графически фигура. Из данной фигуры легко усмотреть, что зависимость $n_D^t - J$ является линейной, либо весьма близкой к ней. Практически параллельный ход прямых говорит очевидно о том, что в интервале 20—40° температурный коэффициент для показателей преломления жирных кислот C_{18} меняется весьма мало. Это позволяет нам предложить для рассматриваемых объектов уравнение прямой, как будет ниже показано, удовлетвори-

тельно выражающее зависимость коэффициента преломления при данной температуре n_D^t от иодных чисел J :

$$n_D^t = K \cdot J + n_D^{t \text{ ст. к-ты}} \quad (1)$$

Угловой коэффициент изотерм K оказался равным 0.000106; $n_D^{t \text{ ст. к-ты}}$ или коэффициент преломления стеариновой кислоты мы в свою очередь предлагаем находить по уравнению:

$$n_D^{t \text{ ст. к-ты}} = n_D^{70 \text{ ст. к-ты}} + 0.00037 (70 - t). \quad (2)$$

Подставляя значение $n_D^{70 \text{ ст. к-ты}} = 1.435$ в уравнение (2), получаем

$$n_D^{t \text{ ст. к-ты}} = 1.435 + 0.00037 (70 - t). \quad (2')$$

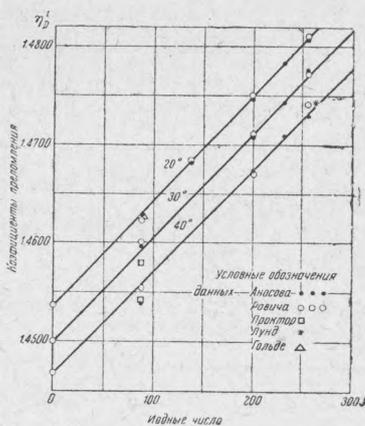
Подставляя значение $n_D^{t \text{ ст. к-ты}}$ из уравнения (2') в уравнение (1), получаем уравнение (3), являющееся универсальным рефрактометрическим уравнением для жирных кислот C_{18} :

$$n_D^t = 0.000106 \cdot J + 1.435 + 0.00037 (70 - t). \quad (3)$$

В столбцах II таблицы приведены значения коэффициентов преломления, вычисленные по предлагаемому нами уравнению (3). Результаты совпадений надлежит считать удовлетворительными. Особо отметим, что значения коэффициентов преломления стеариновой кислоты в интервале мыслимого переохлаждения, т. е. ниже ее температуры застывания (в таблице отмечены звездочками, а на фигуре — двойными кружками), найдены нами экстраполяцией изотерм $n_D^t - J$ от области ненасыщенных кислот (жидких при данных температурах) до пересечения с осью, отвечающей иодному числу $J = 0$, а также по уравнению (2'). При этом на основе промера отсекаемых изотермами ординат легко вычислить значения коэффициентов преломления стеариновой кислоты при данных температурах. Найденные по указанному методу результаты хорошо совпадают с данными, вычисленными Лунд для температуры 40° и найденными экспериментально Гольде и Паскаль для температуры 70° . [По Гольде⁽⁴⁾ $n_D^{70} = 1.434$, по предлагаемому уравнению $n_D^{70} = 1.435$.]

Мы полагаем, что предлагаемое уравнение представляет теоретический и практический интерес не только в рефрактометрии жирных кислот. Очевидно, что уравнение аналогичного вида (конечно с другими коэффициентами) возможно использовать при физико-химическом изучении триглицеридов и их смесей, а также при изучении и контроле гидрогенизации⁽⁷⁾. В настоящее время мы продолжаем экспериментальное и теоретическое изучение данного вопроса.

Выводы. 1. С помощью рефрактометров системы Пульфрих-Цейсс и Лева-Цейсс измерены коэффициенты преломления жирных кислот C_{18}



³ Доклады Акад. Наук СССР, 1939, т. XXII, № 8.

Кислота	Иодное число J	Автор	Коэффициенты преломления n_D^t					
			n_D^{20}		n_D^{30}		n_D^{40}	
			I	II	I	II	I	II
Олеиновая	89.7	{ Аносов Равич	1.4630 1.4628	1.4630	1.4597 1.4600		1.45454 1.4556	0.4555
		Проктэр (2)	1.4620					
	86.1	Лунд (3)	—		—	—	1.4527	
		Гольде (4)	1.463		—	—	—	
Линолевая	200.1	{ Аносов Равич	1.47466 1.4749	1.4748	1.47102 1.4710		1.46731 1.4671	1.4674
	173.3	Лунд (3)	—					
	181.1	Гольде (4) Гольде (5)	1.470 1.4788		—	—	—	
Смесь линолевой и линоленовой	140.0	Аносов Равич	1.46829 1.4683	1.4683	— —		— —	
Линоленовая	256.6	{ Аносов Равич Лунд (3)	1.48081 1.4808	1.4808	1.47731 1.4772	1.4770	1.47326 1.4738 1.4740	1.4733
	261.8		—					
Смесь линолевой и линоленовой	232.6	Аносов	1.47827		1.47448	1.47445	1.47100	1.4708
Стеариновая	0	Лунд (3)						1.4444*
		Гольде (4)		1.4537*		1.450*		1.4463*
		Гольде (5)						
		Паскаль (6)						

олеиновой, линолевой и линоленовой и некоторых смесей их различного иодного числа.

2. Показано, что коэффициенты преломления жирных кислот $n_D^t C_{18}$.

связаны линейной (либо весьма близкой к ней) зависимостью с их подным числом J . На основе этого предложено уравнение:

$$n_D^t = KJ + n_D^{t \text{ ст. к-ты}},$$

где n_D^t — коэффициент преломления жирной кислоты C_{18} при температуре t ; K — угловой коэффициент изотерм $n - J$, равный 0.000106 для рассмотренных изотерм при 20, 30 и 40°; $n_D^{t \text{ ст. к-ты}}$ — коэффициент преломления стеариновой кислоты при данной температуре.

3. Показано, что коэффициенты преломления стеариновой кислоты $n_D^{t \text{ ст. к-ты}}$ линейно зависят от температуры, причем температурный коэффициент равен в среднем для интервала 20—70° 0.00037.

Это выражается уравнением

$$n_D^{t \text{ ст. к-ты}} = 1.435 + 0.00037 (70 - t),$$

где 1.435 — коэффициент преломления стеариновой кислоты при 70°.

4. На основе изложенного предложено обобщающее рефрактометрическое уравнение для жирных кислот C_{18} , выражающее зависимость коэффициента преломления n_D^t от температуры t и подного числа J , следующего вида:

$$n_D^t = 0.000106 J + 1.435 + 0.00037 (70 - t).$$

Поступило
24 I 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Б. Равич, ДАН, XXII, № 1 (1939). ² Procter, Journ. Soc. Chem. Ind., 1022 (1898). ³ Lund, ZS. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmittel, 44, 168 (1922). ⁴ D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl., Berlin, 518—519 (1924). ⁵ D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Aufl., 620 (1933). ⁶ M. Paul Pascal, Bull. Soc. chim., 360, 15 (1914). ⁷ Г. Б. Равич, Журн. технич. физики, VII, вып. 23 (1937); Сборник научно-исследоват. работ В. А. П. П. им. Сталина, № 2 (1939).