

ХИМИЯ

М. П. ВОЛАРОВИЧ и Г. Б. РАВИЧ

**ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ И ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ
ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ТРИГЛИЦЕРИДОВ ИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ
ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 16 II 1939)

За последнее время появился ряд работ, заключающих в себе попытки теоретически обосновать экспоненциальную формулу температурной зависимости вязкости жидкости в виде:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{B}{RT}} \quad (1)$$

(где η —вязкость, T —абсолютная температура, а A , B —постоянные) или в несколько более сложной форме, где A и B являются функциями температуры или объема. Подобные уравнения с 1913 г. [Гузман⁽¹⁾] неоднократно применялись в качестве эмпирических формул. Теоретически делали попытки обосновать уравнение (1) Раман⁽²⁾, Андраде⁽³⁾, Шеппард⁽⁴⁾ и др.

Юелл⁽⁵⁾ вывел формулу, близкую к (1), исходя из теории скоростей химических реакций Эйринга⁽⁶⁾, основанной на применении представлений о потенциальном барьере. Из этой теории вытекает, что так называемая энергия активации молекул B представляет собою некоторую определенную часть теплоты парообразования. С другой стороны, Уорд⁽⁷⁾ на основе координационной теории жидкости Бернала⁽⁸⁾ обосновал уравнение (1), причем энергия B , согласно взглядам этих авторов, для некоторых типов жидкостей близка к теплоте плавления L ; вообще же для ряда жидкостей одинакового типа отношение $\frac{B}{L}$ должно оставаться постоянным.

Эти выводы Бернала и Уорда ближе, чем заключения Юелла и Эйринга, совпадают с результатами теоретических соображений Френкеля⁽⁹⁾, который при выводе уравнения (1) также считает, что B близка к теплоте плавления. Следует заметить, что еще Гузман эмпирически обнаружил близость B и L .

В лаборатории Петрографического сектора Института геологических наук Академии Наук А. А. Леонтьева применила уравнение (1) для ряда стекловидных систем. Один из нас (М. П. Воларович) применял это же уравнение для систем полевых шпатов и пироксенов при температурах до 1600°. Престон и Седдон⁽¹⁰⁾, а также Стенворт⁽¹¹⁾ приложили формулу типа (1) для рассмотрения вопроса о структуре стекла.

В связи с нашими предыдущими работами⁽¹²⁾ по исследованию вязкости и других физико-химических свойств высших жирных кислот и три-

глицеридов различной степени насыщения нам представлялось интересным приложить формулу (1) для этих веществ и вычислить хотя бы приближенно их теплоты плавления. Последнее представляет значительный практический интерес при учете изменения термических констант, в частности теплоты плавления в процессе гидрогенизации растительных масел. Следует указать, что формулу типа (1) мы уже ранее применяли в наших работах (13) в форме, предложенной Фульчером и Тамманом.

Полученные нами результаты для серии жирных кислот с 18 углеродными атомами изображены графически на фиг. 1, где по оси абсцисс отложена $\frac{1}{T} \cdot 10^5$, а по оси ординат — десятичный логарифм вязкости, выраженной в сантипуазах. Нумерация линий на фиг. 1 для жирных кислот и триглицеридов та же, что и в таблице.

Как видно из фиг. 1, для жирных кислот на графике получаются прямые линии (с известным приближением) во всем интервале температур от 20 до 110°, причем точки удовлетворительно укладываются на прямые. Таким образом в отношении жирных кислот можно считать, что при повышении температуры у них в жидком состоянии происходят лишь незначительные изменения координационного числа молекул в данном интервале температур. Возможно, что более значительное изменение будет происходить при более низких температурах.

Из прямых линий, полученных на фиг. 1, вычислены значения коэффициента B для жирных кислот, которые и приведены в первом столбце таблицы, причем B выражено в $\frac{\text{Кал.}}{\text{моль}}$, а R в формуле (1) в таком случае представляет собою универсальную газовую постоянную, которая была принята за $1.987 \frac{\text{Кал.}}{\text{моль град}}$.

Вещество	B	B_1	L	$\frac{B}{L}$	J
Линоленовая кислота	4.78	—	—	—	256.6
Линолевая кислота	5.15	—	—	—	200.1
Олеиновая кислота	5.68	—	—	—	89.7
Стеариновая кислота	5.87	—	13.5	0.435	0
Пальмитиновая кислота	5.05	—	10.0	0.505	0
Триолеин	7.75	4.6	—	—	79.1
Тристеарин	9.4	4.6	—	—	—
Трипальмитин	8.0	5.05	—	—	0.9
Гидрогенизированное масло (подсолнечное)	6.85	4.8	30.0	0.228	—

Для триглицеридов получаются на фиг. 1 в первом приближении две пересекающиеся прямые. Следовательно величина B оказывается для них непостоянной, почему мы и вычислили ее для двух интервалов температур. Значение B , приведенное в первом столбце таблицы, соответствует более низким температурам, а значение B_1 во втором столбце этой таблицы — более высоким температурам. Интервалы температур для B соответственно равны: для триолеина 20—60°, для тристеарина 70—100°, для трипальмитина 70—100°, для гидрогенизированного масла 50—90°. Для B_1 соответственно имеем: для триолеина 60—90°, для тристеарина 100—120°, для трипальмитина 100—130°, для гидрогенизированного масла 90—130°.

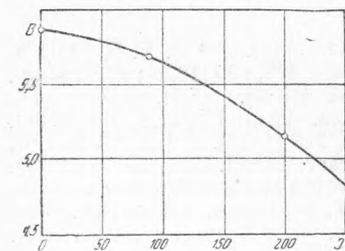
Согласно взглядам Бернала—Уорда графики триглицеридов отвечают молекулярным жидкостям с направленными силами (поляриза-

ционного характера). Вблизи температуры пересечения прямых происходит изменение координационного числа молекул этих веществ в жидком состоянии. При низких температурах вследствие наличия направленных сил координационное число меньше; при повышении температуры роль направленных сил уменьшается и координационное число увеличивается. В связи с этим значение энергии активации B_1 для высоких температур оказывается меньше, чем B .

Итак, жирные кислоты и триглицериды следует считать, согласно классификации жидкостей по Берналу, молекулярными жидкостями с гидроксильной или водородной связью. Полученная нами для них величина B около $4-6 \frac{\text{Кал.}}{\text{моль}}$ (для триглицеридов при более высоких температурах), оказывается, действительно близка к той, которая найдена Уордом ($2-4 \frac{\text{Кал.}}{\text{моль}}$) для ряда кислот (например уксусная кислота) и спиртов с гидроксильной или водородной связью.

В виду того, что формула А. И. Бачинского неудовлетворительна для ряда жирных кислот*, их следует считать в некоторой степени ассоциированными и меняющими степень своей ассоциации с температурой.

Однако приближенно прямолинейный характер графиков на фиг. 1 указывает, что степень ассоциации (в рассматриваемом температурном интервале) сравнительно мало изменяется. Молекулы жирных кислот несомненно далеки от сферичности, и по классификации Бернала можно ожидать, что они обладают направленными силами. Однако из фиг. 1 следует, что величина этих сил, а также и координационное число, если и изменяются с температурой, то весьма мало. У триглицеридов направленные силы гораздо более резко выражены, что конечно связано со сложной структурой их молекул, состоящих из глицерина с тремя цепочками жирных кислот. В связи с этим координационное число у триглицеридов в жидком состоянии изменяется с температурой в значительной степени.

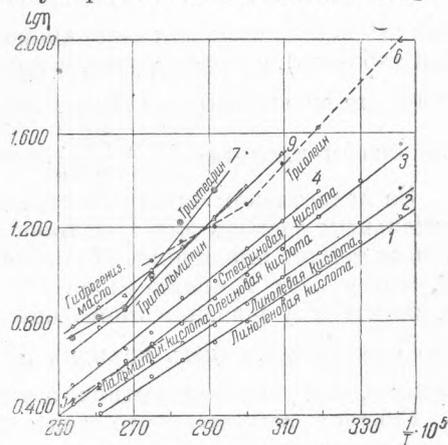


Фиг. 2.

Для того, чтобы яснее было видно изменение энергии активации B со степенью неопределенности, на фиг. 2 изображено значение B в функции иодного числа (см. пятый столбец таблицы) для серии жирных кислот с 18 углеродными атомами.

Из таблицы и фиг. 2 видно, что энергия активации B вполне закономерно уменьшается с увеличением иодного числа, а следовательно и степени неопределенности жирных кислот. На основании этого следует считать, что координационное число увеличивается с повышением иодного числа. Далее можно заключить, что теплоты плавления жирных кислот должны обнаружить зависимость от иодного числа такого же типа, как изображено

* Мы в частности производили проверку приложимости формулы Бачинского для олеиновой кислоты.



Фиг. 1.

на фиг. 2. В таблице в третьем столбце приведены значения теплоты плавления в $\frac{\text{Кал.}}{\text{моль}}$ некоторых жирных кислот по данным, заимствованным из справочника Всесоюзного научно-исследовательского института жиров⁽¹⁴⁾, и для гидрогенизированного масла по данным, приведенным у М. Б. Равича⁽¹⁵⁾ и у И. М. Товбина⁽¹⁶⁾. Соотношение между теплотой плавления и энергией активации B для веществ, для которых L известно, оказывается в нашем случае необычным, т. е. $L > B$, тогда как за немногими исключениями у Уорда получалось, наоборот, $L < B$. Если принять отношение $\frac{B}{L} \approx 0.5$, как это получается для стеариновой и пальмитиновой кислот (см. 4-й столбец таблицы), то для других жирных кислот мы получили бы следующие значения молекулярных теплот плавления: олеиновая кислота— $11.4 \frac{\text{Кал.}}{\text{моль}}$, линолевая кислота— $10.3 \frac{\text{Кал.}}{\text{моль}}$, линоленовая кислота— $9.6 \frac{\text{Кал.}}{\text{моль}}$.

За недостатком экспериментального материала представляется затруднительным сделать для триглицеридов определенные заключения в отношении теплот плавления. Можно однако полагать на основании значений B , что у всех триглицеридов теплоты плавления должны быть близки, и, имея в виду значение, приведенное в 3-м столбце таблицы, можно считать, что они должны быть порядка $30-40 \frac{\text{Кал.}}{\text{моль}}$. При этом у тристеарина L больше, чем у трипальмитина, а у триолеина L наименьшее.

Следует заметить, что рентгенографические исследования, которые мы производим для жирных кислот и триглицеридов⁽¹²⁾, позволят выяснить величину их координационного числа и характер действующих между молекулами сил.

Академия пищевой промышленности
им. Сталина.
Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
22 II 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ De Guzman, Anales soc. esp. fis. quim., II, 353 (1913). ² C. V. Raman, Nature, **111**, 532 (1923). ³ E. N. da Andrade, Nature, **125**, 309 (1930); Phil. Mag., **17**, 689 (1934). ⁴ S. E. Sheppard, Nature, **125**, 489 (1930). ⁵ R. H. Ewell, Journ. appl. Phys., **9**, 252 (1938). ⁶ H. Eyring, Journ. Chem. Phys., **4**, 283 (1936). R. H. Ewell a. H. Eyring, Journ. Chem. Phys., **5**, 726 (1937). ⁷ A. G. Ward, Trans. Farad. Soc., **33**, 88 (1937). ⁸ G. D. Vernal, Trans. Farad. Soc., **33**, 27 (1937). ⁹ J. Frenkel, ZS. f. Phys., **35**, 652 (1926); Я. Френкель, Известия Акад. Наук, сер. физич., № 1—2, 371 (1936). ¹⁰ E. Preston a. E. Seddon, Journ. Soc. Glass Techn., **21**, 123 (1937). ¹¹ G. E. Stanworth, Journ. Soc. Glass Techn., **21**, 442 (1937). ¹² М. Р. Wolarowitsch u. G. B. Rawitsch, Koll. ZS., **73**, 339 (1935); М. П. Воларович, Г. Б. Равич и К. Ф. Гусев, Колл. журн., **2**, 787 (1936); Г. Б. Равич, Сборн. научно-исслед. работ Акад. пищев. пром. им. Сталина, стр. 185 (1937); Колл. журн., **3**, 257 (1937); Techn. Phys. USSR, **4**, 1 (1937); Acta Physico-chim. URSS, **6**, 205 (1937). ¹³ Г. Б. Равич, Колл. журн., **2**, 757 (1936). ¹⁴ Справочник Всесоюз. научно-исслед. ин-та жиров., I, стр. 8 (1938); L. Brunner, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., **2**, 2102 (1894). ¹⁵ М. Б. Равич, Технология жиров, стр. 186 (1938). ¹⁶ И. М. Товбин, Основы проектирования установок для рафинации растительных масел, стр. 27 (1934).