

А. А. ТРАПЕЗНИКОВ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ
ЖИРНЫХ КИСЛОТ С ЭЛЕКТРОЛИТАМИ, ИХ ПОЛИМОРФИЗМ
И РАВНОВЕСИЕ С МОНОСЛОЯМИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 26 VIII 1944)

Автором было обнаружено ⁽¹⁾, что при соприкосновении кристаллов высших алифатических соединений с водой она проникает внутрь кристалла и, взаимодействуя с органическим веществом, образует гидраты. В случае спиртов это приводит даже к повышению температуры плавления кристалла на 2—3°, что указывает на сильное изменение энергетического состояния кристалла и представляет один из редких случаев. Кристаллы жирных кислот также «пропитываются» водой с образованием гидратов, хотя температура плавления при этом немного понижается.

На примере кристаллов жирных кислот обнаружено новое явление проникновения электролитов внутрь гидратированного кристалла и адсорбция их на полярных группах внутренних плоскостей решетки.

Явление гидратации и проникновения электролитов в кристаллы имеет как самостоятельное значение для исследования реакций в трехмерных кристаллах органических веществ, так и для исследования равновесия между трехмерной фазой и монослоем. До настоящего времени, например, в работах Кэри и Райдила ⁽²⁾, Фрумкина и Панкратова ⁽³⁾, исследовавших двумерное давление монослоя в равновесии с кристаллами, возможность описанного эффекта и, вследствие этого, возможность изменения энергетического состояния кристалла вовсе не учитывалась.

В качестве нового метода исследования температурных свойств гидратированных кристаллов и их взаимодействия с электролитами применялось измерение двумерного давления монослоя в равновесии с кристаллом в зависимости от температуры.

Влияние электролитов сказывается как на равновесном состоянии, так и на кинетике образования монослоя.

Кинетика образования монослоя из кристалла. На рис. 1 показаны кривые изменения двумерного давления F в зависимости от времени τ нахождения кристалликов пальмитиновой кислоты* на поверхности водного раствора электролита. Хотя «периметр испарения» твердой фазы не совпадает в отдельных опытах (наносились одинаковые насыпные объемы вещества), ясно, что раз-

* Пальмитиновая кислота «Кальбаум» очищалась пятикратной перекристаллизацией из этилового спирта, температура плавления повышалась до постоянного значения 62,2°.

личие в скорости образования слоя зависит в основном от природы подкладки. Это, несомненно, относится к предельному давлению, не зависящему от числа кристалликов.

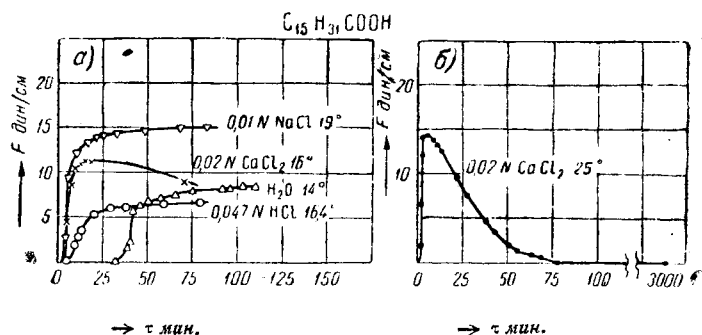


Рис. 1

Равновесное давление монослоя на растворе 0,047 N HCl ниже, на растворе 0,01N NaCl намного выше, чем на воде. Скорость образования монослоя на растворе NaCl также заметно выше, чем на H₂O.

Для указанных подкладок кривые кинетики $F = f(\tau)$ имеют нормальный ход непрерывно повышающегося давления, достигающего предельного равновесного значения.

Для раствора 0,02N CaCl₂ обнаружен новый и аномальный ход кривой кинетики. В этом случае (рис. 1, а и б) давление сначала растет очень быстро, достигает максимума и далее самопроизвольно падает. Форма кривой и острота максимума зависят, повидимому, от температуры, pH раствора и концентрации электролита.

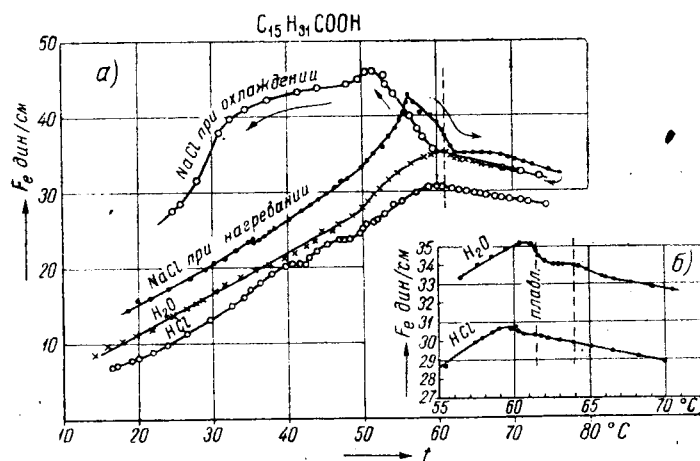


Рис. 2

Температурная зависимость двумерного давления. После достижения постоянного давления раствор нагревается со скоростью 0,1° в минуту и, соответственно, регистрируется изменение давления F_e . Кривые $F_e = f(t)$ для пальмитиновой кислоты на подкладках H₂O, 0,047N HCl и 0,01N NaCl для прямого хода — нагревания и обратного хода — охлаждения (для NaCl) показаны на рис. 2.

Равновесное давление на подкисленной подкладке при всех температурах (и при температурах выше плавления) ниже, чем на нейтральной. На растворе NaCl давление намного выше, чем на

воде, главным образом для температурной области кристаллического состояния, т. е. ниже температуры плавления.

На линейных участках кривых $F_e = f(t)$ имеется ряд изломов. Так, для кислой подкладки обнаружены задержки при $t = 40-42,5^\circ$ и $t = 47,5-50^\circ$. На кривых для H_2O и раствора $NaCl$ излом при $t = 50^\circ$. При этой температуре кристаллики кислоты оседают глубже в воду, что связано с повышением их плотности, т. е. с изменением структуры. Кроме того, на кривой $F_e = f(t)$ для $0,01 N NaCl$ имеется почти незаметный скачок давления вниз на $0,5$ дин при $t = 35^\circ$. В этот момент кристаллы кислоты, располагавшиеся на поверхности раствора группами, быстро разбегаются поодиночке по всей поверхности. Причиной этого может быть скачкообразное изменение состояния как трехмерной фазы так и, вероятнее всего, монослоя.

Большой интерес представляет кривая охлаждения на растворе $NaCl$ с тремя отчетливыми участками ниже температуры затвердевания 60° и необычайно высоким равновесным давлением.

Анизотропно-жидкие гидраты. Обнаружено, что при плавлении кристаллов пальмитиновой кислоты на водных растворах образуются не прозрачные линзы кислоты, как это было бы при плавлении безводных кристаллов, но, так же как и в случае спиртов, мутные линзы анизотропно-жидких гидратов. Это также доказывает проникновение воды в кристалл.

Анизотропно-жидкому состоянию отвечают определенные участки на кривой $F_e = f(t)$ (рис. 2, крупн. масштаб), хотя для кислот они слабее выражены и поэтому труднее фиксируемы, чем для спиртов (1).

На подкладках HCl и H_2O мутность линзы сохраняется от $61,5$ до 66° . Мутные линзы, образующиеся при плавлении на HCl , имеют неправильную форму, напоминающую расположение кристалликов на поверхности. Очевидно, повышенная вязкость анизотропно-жидкого гидрата I препятствует округлению линзы, что наступает лишь около $63,8^\circ$, при частичном уменьшении мутности, вероятно, вследствие превращения в анизотропно-жидкий гидрат II.

Обсуждение результатов. Прежде всего, все наблюдаемые явления показывают, что кривые $F_e = f(t)$ относятся к равновесию с гидратированными кристаллами, а не с безводными, как это полагали Кэри и Райдил. Ход кривых также отличается от найденного этими авторами. Так, излом (максимум давления) не совпадает с точкой видимого плавления кристаллов. В связи с этим скрытые теплоты превращений, которые могут быть вычислены по наклонам кривых, также будут отличны, что связано с гидратацией кристаллов. Изломы кривых могут быть следствием превращений не только в трехмерной фазе, но и в монослое. Это подлежит дальнейшему исследованию. Однако температура 50° видимого погружения кристалликов в воде очень близка к найденной Dupré la Tour (4) температуре 48 или 50° превращений β - или γ -модификации в α -модификацию безводных кристаллов пальмитиновой кислоты. Поэтому можно предположить, что превращения в гидратированных кристаллах кислоты имеют много общего с полиморфными превращениями в безводных кристаллах. Очевидно, необычайно высокие давления кривой охлаждения по сравнению с кривой нагревания на растворе $NaCl$ связаны с полиморфизмом гидратов, т. е. с образованием при охлаждении иных модификаций, чем при нагревании.

Интересно, что состояние кристаллов, определяющее величину равновесного давления, зависит от кислотности подкладки. Последняя, проникая в кристалл, влияет на ионизацию полярной группы молекулы жирной кислоты в кристалле и на степень ее гидратации.

Обнаруженный аномальный ход кривой кинетики $F=f(\tau)$ для раствора CaCl_2 может быть объяснен только взаимодействием ионов Ca^{++} с молекулами кислоты в кристалле, но не в монослое. Повидимому, левая часть кривой ускоренного повышения давления монослоя непосредственно после соприкосновения кристаллов с раствором CaCl_2 связана с усиленным проникновением раствора в кристалл, раздвижением молекул кристалла и ослаблением связи между ними. Следующее за этим снижение давления со временем (возможно до нуля, кривая на рис. 1, б) связано с наступающим прочным взаимодействием ионов Ca^{++} с молекулами жирной кислоты и с образованием кальциевого мыла, обладающего большей энергией взаимодействия и, следовательно, более высокой энергией отрыва молекул в монослой. В связи с этим, ранее оторвавшиеся молекулы, образовавшие монослой, возвращаются обратно к кристаллу, и давление падает.

Повидимому, при невысоких температурах проникновение ионов Ca^{++} в кристалл идет лишь на небольшую глубину. Адсорбция ионов Ca^{++} на слоях молекул жирной кислоты, прилегающих к поверхности кристалла, препятствует дальнейшему проникновению ионов в глубь кристалла.

Возможно также, что сжатие поверхностных слоев решетки под влиянием взаимодействия с ионами Ca^{++} служит зародышем превращения и приводит к образованию новой, более устойчивой полиморфной модификации всего кристалла кислоты.

Поступило
26 VIII 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Трапезников, *Acta Physicochim.*, URSS, 19, 553 (1944). ² А. Сагу а. F. Rideal, *Proc. Roy. Soc. A.*, **109**, 318 (1925). ³ А. Н. Фрумкин и А. И. Панкратов, *ЖФХ*, **12**, 549 (1938). ⁴ F. Duprè la Tour, *Le polymorphisme des acides gras*, Paris, 1936.