

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. ВИНОГРАДОВ

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ У ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЫЛ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 14 III 1947)

Щелочно-земельные мыла высших жирных кислот имеют важное значение как агенты, загущающие минеральные масла при получении смазок. Изучение фазовых переходов у щелочно-земельных мыл было начато нами со стеаратов кальция (CaSt_2) и бария (BaSt_2); параллельно с ними велись наблюдения над SrSt_2 .

Стеарат кальция был описан еще Шеврелем (1), но его свойства изучены плохо. Фабер (2) отметил отсутствие определенной температуры плавления; наблюдая под микроскопом микрокристаллы CaSt_2 , он нашел, что при 140°C начиналось спекание кристаллов, при $150-154^\circ$ — „плавление“ и необратимый переход в „стекловидную модификацию“. Галлэй и Пюддингтон (3) утверждают, что для высушенного в вакууме при 50° мыла можно визуально обнаружить переход в пластическую модификацию при 105° . Дилатометрически они обнаружили во взвесах CaSt_2 в различных минеральных маслах эффект увеличения объема при 100° . По дифференциальным кривым охлаждения тепловой эффект фазового перехода был обнаружен при $100-105^\circ$. В области более высоких температур ими не было обнаружено каких-либо эффектов; не было указано также, проводилось ли изучение кривых нагревания. Лоуренс (4,5) повторно указывал на отсутствие фазовых переходов и пластичных модификаций у CaSt_2 , считая, что последний плавится лишь при температурах выше 300° с разложением. Наоборот, Ликата (6) указывает „температуру плавления“ 150° . Только недавно было доказано (7) наличие моногидрата у пальмитата кальция, и вряд ли можно сомневаться в наличии гидратных форм у CaSt_2 , BaSt_2 и SrSt_2 изучены еще хуже.

Методом термического анализа были исследованы CaSt_2 , BaSt_2 и SrSt_2 , полученные по способу Трапезникова (8) из технической и трижды перекристаллизованной кальбаумовской стеариновой кислоты. Скорость нагревания образцов составляла около 1° в минуту.

Термический анализ щелочно-земельных мыл представляет значительно большие трудности, нежели щелочных мыл, которые можно расплавить в изотропные жидкости.

1. Стеараты щелочно-земельных металлов — это легкие рыхлые порошки, состоящие из агломератов микроскопических кристалликов. При температурах выше 120° порошки спекаются, давая после охлаждения роговидное хрупкое твердое тело с глянцево блестящим изломом. Как известно, термический анализ спекающихся порошков представляет особые методические трудности.

2. Воздушно-сухое мыло содержит около 3% воды, которую оно с чрезвычайно большим трудом теряет при высушивании даже в вакууме. Свежеполученные в водной среде мыла после тщательного

отжимания между фильтрами содержат свыше 15% воды. После 3—4-часового высушивания в вакууме водоструйного насоса при 50° содержание воды всегда было более 0,5%. Трудно получить образцы мыл с одинаковым содержанием воды.

3. При проведении термического анализа мыл, соприкасающихся с

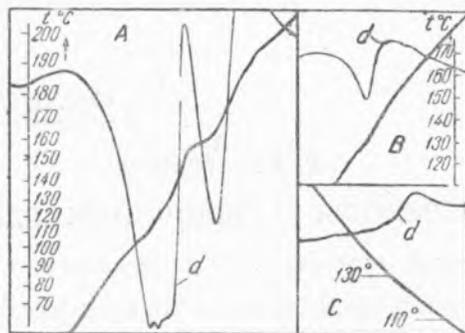


Рис. 1. А — кривые нагревания, В — кривые вторичного нагревания, С — кривые вторичного охлаждения, *d* — дифференциальная запись

воздухом, они окисляются, вследствие чего затрудняется повторное снятие кривых нагревания и охлаждения.

4. Кривые нагревания плохо воспроизводимы. Легко возникают задержки фазовых переходов при нагревании образцов. Различные

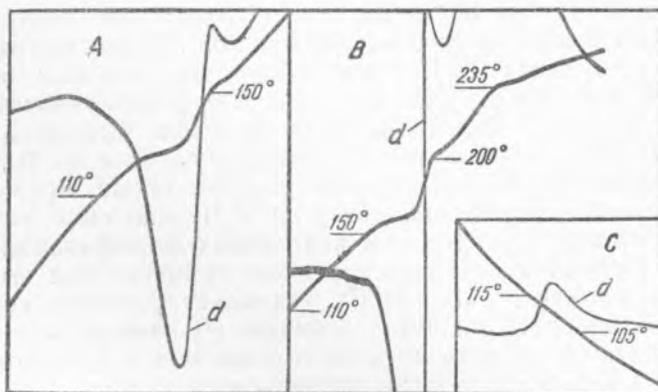


Рис. 2. А, В — кривые нагревания, С — кривые охлаждения, *d* — дифференциальная запись

способы высушивания образцов и изменения содержания в них влаги сильно сказываются на форме кривых нагревания и охлаждения.

В связи с рядом указанных трудностей был использован прецизионный метод термографического изучения алифатических соединений, разработанный Равичем и Цуриновым (9,10). На основе работы по этому методу можно сделать следующие предварительные выводы.

На кривых нагревания CaSt_2 дает до 200° эндотермические эффекты при 120—135° и 160—170°, последний эффект особенно устойчиво воспроизводим. На многих кривых нагревания сильные эндотермические эффекты были обнаружены в интервале температур 90—110° (рис. 1), однако, часто удается обнаружить первый эффект лишь при более высоких температурах. За первым эндотермическим эффектом следует превращение CaSt_2 в пластическое состояние; он становится

мягким, способным вытягиваться в тонкие длинные нити. Несомненно, именно этому состоянию отвечает область температур образования смазок. Особый интерес представляют термограммы охлаждения и вторичного нагревания образцов. Термограммы вторичного нагревания чистого мыла показывают эндотермический эффект (рис. 1) при температурах 130—145°; на кривых последующего охлаждения имеется экзотермический эффект при несколько более низких температурах (120—140°). Неоднократно также наблюдался эффект, описанный Галлэй (3), хотя осталось невыясненным, при каких условиях на кривых охлаждения появляется эффект при 100—110° и при каких условиях при 120—140°.

Из рассмотрения рис. 1 следует, что CaSt₂ ведет себя значительно более сложно, чем это следует из ранее опубликованных работ (2—6).

Для BaSt₂ характерны превращения с эндотермическими эффектами на кривых нагревания при температурах порядка 120—130°, 160—170°, 200 и 240°; при этом первый из указанных эффектов отчетливо виден на термограммах повторного нагревания образцов. Наиболее устойчиво проявляется эффект при 160—170°. На кривых охлаждения был обнаружен экзотермический эффект при 110—120°, иногда при более низкой температуре. На рис. 2 показаны первичные кривые нагревания и охлаждения BaSt₂.

Для SrSt₂ на кривых нагревания до 180° обнаруживаются эндотермические эффекты при температурах порядка 110—130° и 160—170°. На кривых охлаждения SrSt₂ эндотермический эффект найден при температуре порядка 110°. SrSt₂, аналогично CaSt₂ и BaSt₂, дает пластическую модификацию.

Автор выражает благодарность А. В. Ярмаховой за помощь в работе.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии Наук СССР

Поступило
14 III 1947

и
Военная Академия бронетанковых
и механизированных войск
им. И. В. Сталина

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Chevrel, Recherches chim. sur les corps gras d'origine animale, Paris, 1823.
² Faber, Cbl. f. Mineralogie, A, No. 6, 191 (1933). ³ Gallay, Puddington, Can. J. Res., B 22, No. 6, 161 (1944). ⁴ Lawrence, Trans. Farad. Soc., 34, No. 205, 660 (1938). ⁵ Lawrence, J. Inst. Petr., 31, No. 260, 302 (1945). ⁶ Metallic Soaps, Metasap Chem. Co., New Jersey (1940). ⁷ Gardiner, Buerger, Smith, J. Phys. Chem., 49, No. 5, 417 (1945). ⁸ А. А. Трапезников, ДАН, 47, № 5, 349 (1945); Коллоидн. журн., 8, № 6, 421 (1946). ⁹ G. B. Rawitsch, Volnova, Kuzmina, Acta Phys. Chim., 14, 403 (1941). ¹⁰ Г. Б. Равич, Цуринов, Изв. АН СССР, ОХН, 7, 609 (1946).