

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Б. РАВИЧ и В. А. ВОЛЬНОВА

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ПОЛИМОРФНОГО
ПРЕВРАЩЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 23 III 1949)

В связи с теоретическим и прикладным значением полиморфных превращений алифатических соединений с длинной цепью представлялось интересным изучить наиболее «чистый» случай подобного процесса — снять политерму скорости превращения для монокристалла.

В качестве объекта исследования были избраны хорошо ограниченные, прозрачные монокристаллы стеариновой кислоты, полученные в метастабильной α -форме путем медленной кристаллизации при комнатной температуре из раствора этилового спирта. Эти монокристаллы размерами порядка 0,5 мм², находящиеся между покровным и предметным стеклами, помещались на нагревательный объектный столик микроскопа. Температура нагревательного столика стабилизировалась с помощью ртутно-голуолового терморегулятора, что позволяло снимать изотермы превращения в интересующих нас пределах температур (от 45 до 69°) с точностью не ниже 0,5°.

В качестве показателя превращения избиралось в первой серии опытов изменение интерференционной окраски при наблюдении превращения в проходящем поляризованном свете. При этом кристаллы снимались в цвете, причем одновременно снимался окулярный микрометр с ценой деления 0,1 мм. Это позволяло с достаточной точностью подсчитывать площадь, охваченную превращением за различные промежутки времени, считая от начала процесса.

Во второй серии опытов в качестве показателя процесса превращения избиралось изменение угла погасания кристаллов. При этом наблюдалось появление в поле зрения поляризационного микроскопа монокристалла, который до превращения был полностью погашен при скрещенных николях.

Второй метод наблюдения оказался более удобным, хотя в общем обе серии опытов дали весьма согласные результаты. Температура кристалла, в отличие от аналогичных экспериментов Тиссена и Стюбера (1), измерялась весьма тонкой медь-константановой термпарой (толщина проволоки составляла 0,05 мм), положенной своим спаем непосредственно на монокристалл и плотно прижатой к нему покровным стеклом.

Более подробно методика наблюдений описана в наших предыдущих работах (2). Наблюдения показали, что до 48° полиморфное превращение практически не имеет места или, во всяком случае, происходит чрезвычайно медленно. Так, в течение 10 час. монокристалл стеариновой кислоты, находящийся на нагревательном столике при 46°, не изменил своей окраски.

При 48° начинается весьма медленно идущий процесс превращения. Условная скорость превращения, подсчитываемая по площади (в мм²), охваченной превращением за 1 сек., составляет всего 0,00002 мм²/сек.

Скорость превращения увеличивается на 1 порядок при достижении температуры в 49—51° (соответственно 0,00008—0,00018 мм²/сек.). Этот порядок сохраняется до 54°, где видно крайне резкое возрастание скорости превращения, меняющейся сразу примерно в 100 раз и составляющей при 56° уже 0,01 мм²/сек.

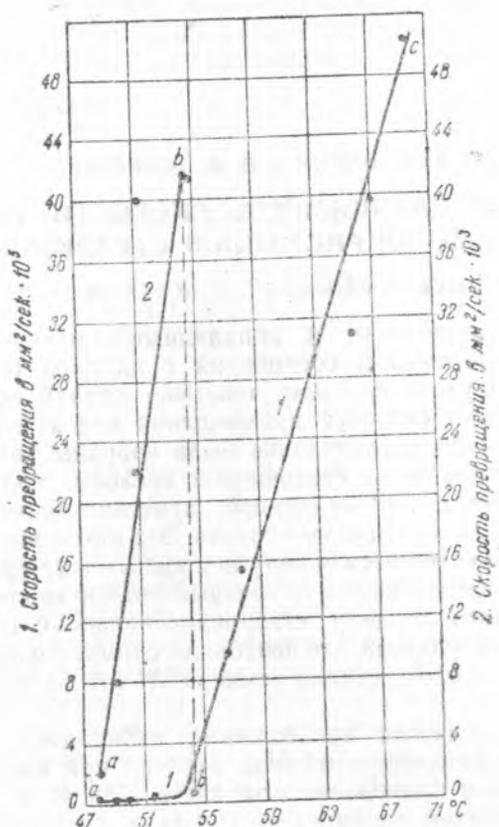


Рис. 1. Полигерма превращения монокристалла стеариновой кислоты (от 49 до 69°)

Начиная с этой температуры, наблюдение превращений становится все более затруднительным; так, превращение при 60—69° обычно начинается раньше, нежели кристалл, положенный на нагревательный столик, успевает принять его температуру. В связи с этим, начиная с температуры 60—65° и, в особенности, в области температур 65—69° надлежит ожидать меньшей точности измерений и необходимо усреднять температуру, учитывая разлчие температур в начале и конце превращения. Тем не менее, полигерма превращения (рис. 1) достаточно хорошо выражена и весьма типична для исследованных нами превращений алифатических соединений с длинной цепью⁽²⁻⁴⁾.

Как видно из рис. 1, полигерма скорости превращения распадается на два участка *ab* и *bc*, которые могут быть с достаточно хорошим приближением представлены в виде двух пересекающихся прямых (кривая 1). На рис. 1 кривая 1 в целом представлена при масштабе ординаты (скорости полиморфного превращения), в котором каждое значение увеличено в 10³ раз. Так как в этом масштабе участок прямой *ab* не может быть отчетливо представлен, он дан на том же рисунке, но в масштабе, где каждое деление ординаты отвечает 1 · 10⁵ мм²/сек. (прямая 2).

Отметим, что в условиях относительно низких температур и малых скоростей превращения мы наблюдали количественно своеобразное «затухание» процесса, описанное в работе Тиссена и Стюбера (1). Кривая на рис. 2 показывает постепенное уменьшение скорости превращения с течением времени при 49,5°.

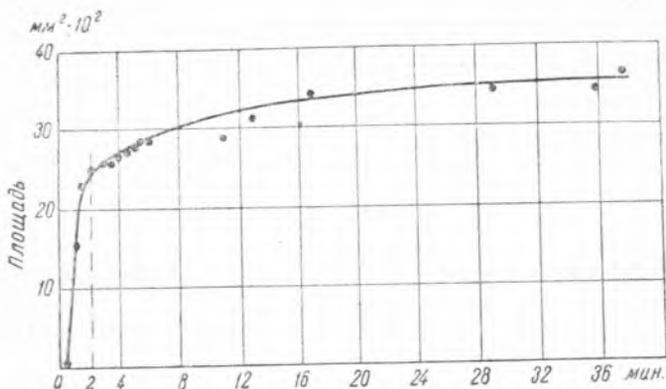


Рис. 2. Изотерма превращения монокристалла стеариновой кислоты при 49,5°

Как видно из кривой на рис. 2, где по оси ординат отложена площадь монокристалла, охваченная превращением, в $\text{мм}^2 \cdot 10^2$, а по оси абсцисс — время в минутах, превращение протекает с большой интенсивностью лишь первые 2 мин. и явно начинает затухать к концу 6-й минуты. Указанное явление заставляет подвергнуть специальному исследованию природу данного превращения.

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

Поступило
1 III 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Peter Adolf Thissen u. Gamil Stüber, Ber., 10, 2103 (1938). 2 Г. Б. Равич, Г. Г. Цуринов, В. А. Вольнова и В. П. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 581 (1945). 3 Г. Б. Равич и Г. Г. Цуринов, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 609 (1946). 4 М. Н. Ефремов, Г. Б. Равич и В. А. Вольнова, Изв. Сектора ФХА, 16, в. 3, 147.