

А. Л. СЕЙФЕР

ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ ОЛЕОГЕЛЕЙ СТЕАРАТОВ
МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 27 IV 1949)

Целью настоящей работы было исследование температур размягчения олеогелей стеаратов различных металлов. Некоторые из подобных олеогелей находят применение в качестве консистентных смазок.

Олеогели стеаратов щелочных металлов готовились нагреванием смеси вазелинового масла МВП (кинематическая вязкость 6,8 сст при 50°) со стеариновой кислотой (температура плавления 68,4°) и концентрированными растворами едких щелочей в таких отношениях, чтобы получаемый олегель содержал 30% стеарата. Другие олеогели (также с содержанием 30% стеарата) готовились введением в нагретое до 100° вазелиновое масло МВП стеаратов общей формулы $MeSt_n$, предварительно полученных обменным разложением щелочных стеаратов с солями соответствующих металлов.

Полученные обоими вышеописанными методами растворы мыл нагревались до начала кипения масла и затем заливались в стеклянные капсюли прибора Уббелоде. Капсюли с олеогелями помещались в эксикатор, где выдерживались над олеумом 20 дней при комнатной температуре, после чего производилось определение температур размягчения. За температуру размягчения олеогелей принималась температура каплепадения, определяемая стандартным методом Уббелоде.

В табл. 1 приведены температуры каплепадения ($t_{\text{капл}}$) 30% олеогелей стеаратов щелочных металлов, а также эффективные радиусы катионов ($r_{\text{ион}}$) соответствующих мыл ($r_{\text{ион}}$).

Т а б л и ц а 1

Дисп. фаза	RbSt	KSt	NaSt	LiSt
$t_{\text{капл}}$ в °C	301	267	198	173
$r_{\text{ион}}$ в Å	1,43	1,33	0,98	0,78

Как видно из табл. 1, в случае олеогелей стеаратов щелочных металлов температуры каплепадения в ряду Rb — Li последовательно убывают с уменьшением ионного радиуса.

Табл. 2 показывает подобную же зависимость для стеаратов других металлов.

В более общей форме эта зависимость выявляется, если сопоставление проводится не непосредственно с ионными радиусами, а с ион-

Таблица 2

Дисп. фаза	BaSt ₂	PbSt ₂	SrSt ₂	CaSt ₂	CdSt ₂	SnSt ₂	MnSt ₂	ZnSt ₂	FeSt ₂	CuSt ₂	MgSt ₂	(AlSt ₂)
$t_{\text{капл}}$ в °С .	151	99	130	105	91	89	93	74	87	79	77	80
$r_{\text{ион}}$ в Å .	1,43	1,32	1,27	1,06	1,03	1,02	0,91	0,83	0,83	0,82	0,78	0,57

ными потенциалами ($V_{\text{ион}}$), т. е. с частными от деления этих радиусов на заряды (валентности) соответствующих ионов.

Таблица 3

Дисп. фаза	RbSt	KSt	NaSt	LiSt	BaSt ₂	PbSt ₂	SrSt ₂	CaSt ₂	CdSt ₂	SnSt ₂	MnSt ₂	ZnSt ₂	FeSt ₂	CuSt ₂	MgSt ₂	(AlSt ₂)
$V_{\text{ион}}$. . .	0,67	0,75	1,02	1,28	1,39	1,51	1,57	1,88	1,94	1,96	2,2	2,41	2,41	2,43	2,53	(5,25)
$t_{\text{капл.}}$ в °С	301	267	198	173	151	99	130	105	91	89	93	74	87	79	77	80
$V_{\text{ион}} \cdot t_{\text{капл.}}$	201	200	201	220	210	149	204	197	177	175	202	177	209	192	197	(420)

Как показывает табл. 3, произведение из температуры каплепадения на ионный потенциал в случае самых различных катионов сохраняет примерно постоянную величину. Иначе говоря, температура каплепадения олеогелей (с ненарушенной перемешиванием структурой) изменяется обратно пропорционально ионному потенциалу.

Резко выпадают из общей зависимости олеогели стеаратов свинца, цинка, кадмия, олова и алюминия. В случае первых четырех олеогелей отклонения от общей зависимости явно обусловлены особенностями строения внешних электронных оболочек соответствующих катионов (18 электронов для Zn и Cd; 18 + 2 для Pb и Sn), в связи с чем их ионные потенциалы существенно выше, чем для 8-электронных ионов (Mg, Ca и др.) и ионов с недостроенными оболочками (Fe, Mn и др.) с аналогичными зарядами и близкими радиусами (1). В случае алюминия отклонение обусловлено тем, что расчет проводился на тристеарат, тогда как в действительности существуют, по видимому, только моно- и дистеарат алюминия (2).

Автор признателен П. В. Дорогавцеву за предоставление возможности выполнения работы, а также Г. В. Виноградову и Д. С. Великовскому за обсуждение работы и ценные советы.

Поступило
26 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1948, стр. 660, 756, 892. ² G. H. Smith, H. H. Poteroy, C. G. McGee and K. J. Mysels, Journ. Am. Chem. Soc., 70, 1053 (1948).