

Г. Б. РАВИЧ и В. А. ВОЛЬНОВА

**ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ СТЕАРИНОВАЯ —  
ПАЛЬМИТИНОВАЯ — ОЛЕИНОВАЯ КИСЛОТЫ**

*(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 10 VII 1952)*

Определение характера взаимоотношения компонентов в тройной системе, образованной стеариновой, пальмитиновой и олеиновой кислотами, представляет значительный научный и прикладной интерес.

Общеизвестно значение высших жирных кислот для химической технологии, флотационной техники и др. Подбор низкоплавких заменителей чистой олеиновой кислоты тесно связан с изучением ряда систем, образованных высшими жирными кислотами.

С другой стороны, принципиально важно правильно установить тип фазовой диаграммы в данной тройной системе, учитывая все своеобразие поведения компонентов в двойных системах.

Как известно из литературы, в частности, из систематических работ (1, 2), стеариновая и пальмитиновая кислоты образуют молекулярное соединение в отношении 1 : 1 за счет сил водородной связи. Взаимная растворимость этих кислот уменьшается со временем в результате распада твердых растворов на механические смеси (3).

В условиях весьма быстрого охлаждения (неравновесного процесса) возможно, очевидно, получить значительно более высокую взаимную растворимость.

Насыщенные кислоты образуют неизменно механические смеси с кислотой олеиновой (вне зависимости от скорости охлаждения расплавов) (1, 2). (Отсутствие молекулярного соединения в данной системе представляет любопытный экспериментальный факт, не нашедший еще своего рационального истолкования.)

В противоположность этим данным, Карлифанти и Леви-Мальвано (4) нашли, что насыщенные кислоты образуют с олеиновой непрерывные твердые растворы. Тройная система кислот по данным этих авторов также характеризуется образованием непрерывных твердых растворов.

Результаты работ Карлифанти и Леви-Мальвано по тройной системе были проверены впоследствии Венцелем (5) (на основе выборочных опытов) и вошли в современную монографическую литературу (6). По мнению Бейли (6), работа Венцеля подтверждает данные, полученные Карлифанти и Леви-Мальвано.

В нашей работе, выполненной методом термического микроструктурного анализа, было изучено 9 разрезов тройной системы стеариновая — олеиновая — пальмитиновая кислоты (разрезы указаны пунктиром на рис. 1).

Из рис. 1 видно, что система имеет складку, являющуюся геометрическим выражением образования молекулярного соединения. Область

молекулярного соединения ограничена линиями раздела полей (линиями двойных эвтектик), которые начинаются со стороны бинарной системы стеариновая — пальмитиновая кислота и спускаются к углу олеиновой кислоты, где сходятся в двух эвтектических точках тройной системы. Тройной эвтектический состав, находящийся ближе к стеариновой кислоте (98,8% олеиновой кислоты, 0,7% стеариновой кислоты и 0,5% пальмитиновой кислоты), обладает т. пл. в 6°. Вторая тройная эвтектическая точка

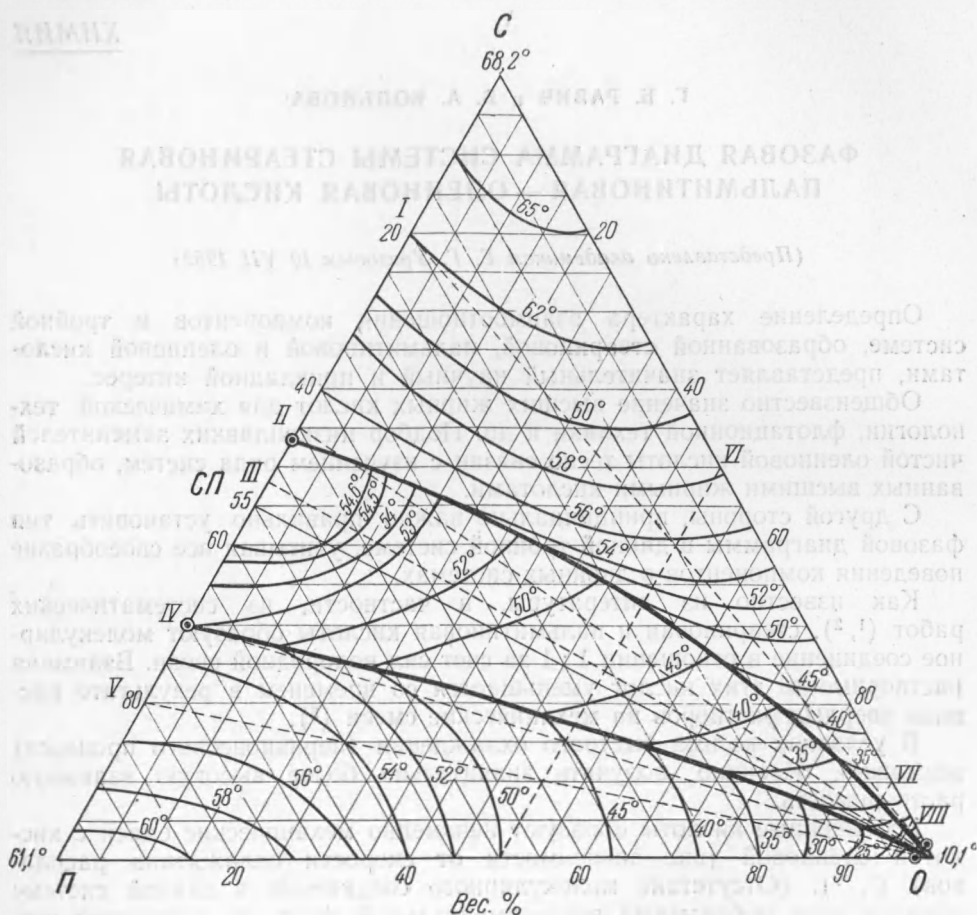


Рис. 1. Диаграмма плавкости тройной системы стеариновая—пальмитиновая—олеиновая кислоты. С — стеариновая кислота, П — пальмитиновая кислота, О — олеиновая кислота

(98% олеиновой кислоты, 0,4% стеариновой кислоты и 1,1% пальмитиновой кислоты) отвечает температуре 5°.

Как видно из рис. 1, эвтектические точки двойных систем и тройной системы весьма близко прилегают к чистой олеиновой кислоте.

Кривые плавкости двойных систем (см. рис. 2) насыщенная — ненасыщенная кислоты сильно изогнуты, что отражается на ряде изотерм тройной системы около разреза, отвечающего 80% олеиновой кислоты, а также во всех последующих разрезах тройной системы в направлении к чистой олеиновой кислоте (рис. 1). Наличие четких вторых и третьих остановок на кривых кристаллизации в сплавах тройной системы указывает с несомненностью на образование механических смесей.

Молекулярное соединение СП (стеариновая — пальмитиновая кислоты) в тройной системе выражается с еще большей определенностью, нежели в бинарной системе стеариновая — пальмитиновая кислоты.

Различие в трактовке диаграммы состояния по нашим результатам и данным Карлифанти и Леви-Мальвано легко объяснить, если учесть, что последние авторы не определяли линии солидуса. Что касается до выборочных измерений Венцеля (5) по точкам плавления отдельных смесей, то они, естественно, не могут служить критерием правильности построения фазовой диаграммы тройной системы.

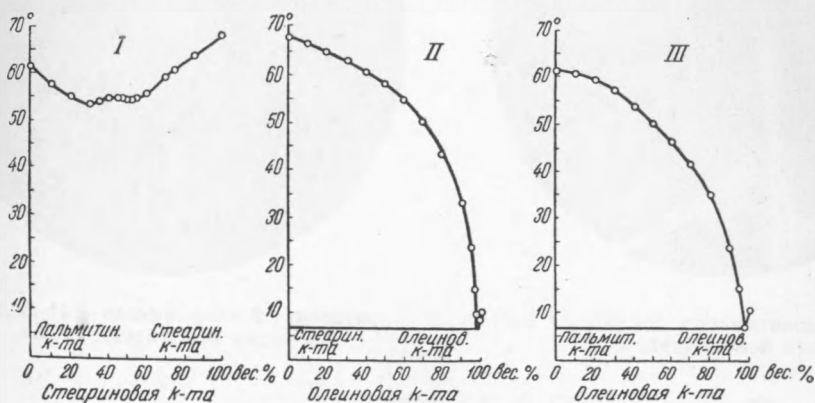


Рис. 2. Диаграммы плавки бинарных систем: I — стеариновая — пальмитиновая кислоты, II — стеариновая — олеиновая кислоты, III — пальмитиновая — олеиновая кислоты

Отметим также, что температуры плавления сплавов (содержащих преимущественно пальмитиновую или стеариновую кислоты), найденные Венцелем, столь же хорошо согласуются с нашими данными, как и с результатами Карлифанти и Леви-Мальвано (4), поскольку эти точки не попадают в поле молекулярного соединения.

Микроструктурный анализ системы подтвердил результаты термического исследования. Ограничимся здесь лишь микроструктурой наиболее характерных сплавов. На рис. 3 видны полиэдры чистого компонента (стеариновой кислоты) вместе с эвтектическими смесями.

Молекулярное соединение в тройной системе кристаллизуется, как и в двойной системе стеариновая — пальмитиновая кислоты, в виде характерных игл (см. рис. 4).

Таким образом, возможно констатировать, что фазовая диаграмма данной тройной системы не отвечает тому типу, который был найден Карлифанти и Леви-Мальвано и приведен в современной монографической литературе (6).

Диаграмма характеризуется наличием молекулярного соединения СП, образующего эвтектические сплавы с олеиновой кислотой.

Поступило  
6 VII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Н. Н. Ефремов, Изв. Уральск. политехн. ин-та, 4, 155 (1928); Н. Н. Ефремов, А. Д. Виноградова, А. М. Тихомирова, Изв. АН СССР, ОМОН, 443 (1937). 2 J. C. Smith, J. Chem. Soc., 1939, 974. 3 Г. Б. Равич, В. А. Вольнова, Г. Г. Суринов, Изв. сектора ФХА, 19, 220 (1949). 4 D. Carlifanti, Levi-Malvano, Gazz. chim. Ital., 39, 375 (1909). 5 R. N. Wenzel, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6, 1 (1934). 6 A. E. Baily, *Malting and Solidification of Fats*, N. Y., 220, 1950.



Рис. 3. 11% пальмитиновой кислоты, 43,9% стеариновой кислоты

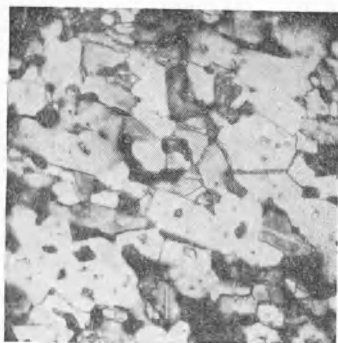


Рис. 4. 32,1% пальмитиновой кислоты, 29,7% стеариновой кислоты

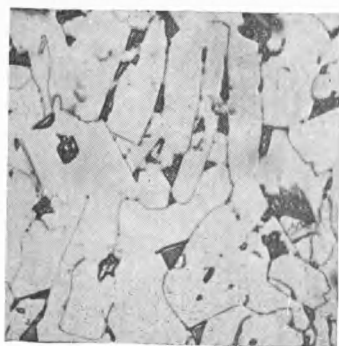
К статье Г. В. Самсонова, стр. 337



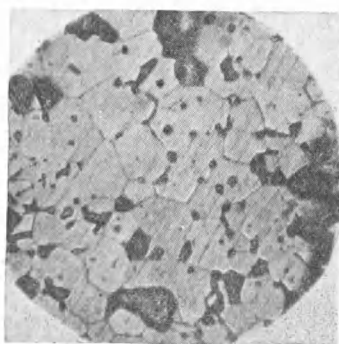
*a*



*b*



*с*



*z*

Рис. 1. *a* — Микрошлиф бориды титана,  $\times 800$ ; *б* — микрошлиф бориды тантала,  $\times 800$ ; *в* — микрошлиф бориды вольфрама,  $\times 800$ ; *z* — микрошлиф нитрида титана,  $\times 800$