

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЫЛ, I

Инфракрасный спектр лаурата кальция, полученного реакцией на границе раздела фаз эмульсионной системы

И. А. АНДОР

Институт общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

Я. КИШ

Кафедра органической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 15 сентября 1975 г.)

Рассмотрен ИК-спектр лаурата кальция полученного методом реакции на границе раздела фаз динамической эмульсии (РГФ). На основании термогравиметрических, рентгеноструктурных и ИК данных установлено, что методом РГФ образуется моногидрат лаурата кальция с хорошо выраженной кристаллической структурой. Проведено отнесение основных характеристических частот поглощения лаурата кальция в сравнении со спектром лауриновой кислоты в твердой фазе. Обнаруженная серия полос в интервале частот от 1620 до 1520 см^{-1} , предлагается для характеристики структуры мыл и их гидратов.

В связи со значением и распространенностью применения различных мыл в современной технике, неудивительно то большое внимание, которое уделяется вопросам теории строения и практического применения мыл и различных сложных мыльных систем. Широко применяются различные мыла в нефтедобывающей, горно-рудной, металлообрабатывающей и в ряде других отраслей промышленности. Мыла металлов переменной валентности применяются также в качестве катализаторов различных жидкофазных химических процессов. Запросы техники требуют дальнейшее все более глубокое и детальное изучение структуры и свойств мыл и мыльных систем с целью разработки их теории, которая представила бы возможность нахождения теоретически обоснованных оптимальных решений различных практически важных проблем, вместо длительных эмпирических поисков приближенных решений.

Проведенное нами ранее изучение свойств трехкомпонентных систем кальциевых мыл жирных кислот, полученных методом непосредственной нейтрализации кислоты гидроокисью на границе раздела фаз эмульсии вода-масло [1, 2], и применение нами мыл металлов переменной валентности в сложных синтезах полимеров, побудило нас к проведению детального исследования структуры различных мыл. Выяснение особенностей структуры мыл должно способствовать получению возможности целеустремленных синтезов и управления свойствами различных мыльных систем.

Инфракрасная спектроскопия, позволяющая не только идентифицировать вещества, но дающая весьма ценную информацию о структуре молекул и

кристаллов широко применялась к изучению жирных кислот и их эфиров [3—6], в значительно меньшей мере к мылам щелочных металлов [7—10] и сравнительно мало данных относительно ИК-спектров мыл многовалентных металлов [11—14].

Задача данной работы заключалась в ИК-спектроскопическом анализе продукта нейтрализации лауриновой кислоты гидроокисью кальция на границе раздела фаз динамической эмульсии, в отнесении основных полос поглощения спектра, снятого в *KBr*-ных таблетках, и в поиске характерных полос поглощения в области обычно применяемых аналитических длин волн, которые могли бы быть использованы для выяснения структуры мыл и их гидратов.

Объекты и методы исследования

Лауриновая кислота (*HLr*) использовалась фирмы *Fluka* марки «*puriss*» с содержанием основного продукта выше 99,5%-ов. Ксилол и другие реактивы использовались фирмы *Reanal* аналитической степени чистоты.

Синтез лаурата кальция ($CaLr_2$) производили следующим образом. Необходимое количество $Ca(OH)_2$ суспендировали в дистиллированной воде. *HLr* в количестве несколько большем, чем эквивалентное к гидроокиси, растворяли в ксилоле. В реакционном сосуде, при сливании двух жидких фаз с помощью гомогенизатора типа *Mixer Unipan-309*, получали динамическую эмульсию воды в ксилоле. На границе раздела фаз эмульсии при температуре 25 °С за 20 минут практически полностью проходила реакция образования мыла, которое выделялось в виде твердой фазы, нерастворимой в воде и мало растворимой в ксилоле. После отделения жидких фаз, мыло многократно промывали водой, ксилолом и *n*-гексаном. Продукт сушили при комнатной температуре в вакууме при остаточном давлении 5 мм *Hg* ст. до постоянного веса.

Подробности синтеза и о материальном балансе реакции на границе раздела фаз эмульсии мы докладывали ранее [15]. Исследуемые препараты $CaLr_2$ не содержали остатков $Ca(OH)_2$ и *HLr*.

ИК-спектры были сняты на двухлучевом приборе типа *Unicam SP 1000* с дифракционной решеткой. Чувствительность и ошибка измерений составляла не более $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ в интервале 600—2000 см^{-1} и $\pm 9 \text{ см}^{-1}$ при 2000—3800 см^{-1} . Частоты в максимумах полос поглощения указываются нами с точностью $\pm 5 \text{ см}^{-1}$. Ошибка в воспроизводимости интенсивности полос не превышала 5 %-ов. ИК-спектры образцов снимались в *KBr*-ных таблетках, наиболее пригодным методом для изучения кристаллогидратов [16, 17].

Термогравиметрический анализ производили с помощью дериватографа типа *MOM G-425* с автоматической записью результатов. Измерения производили в интервале температур 25—300 °С при скорости нагрева 3° в минуту.

Рентгеноструктурные данные образцов были получены на приборе типа *Mikrometa-2*, с применением железного катода. Дифракция рентгеновских лучей регистрировалась самописцем прибора.

В работе используются символы вида характеристических колебаний предложенные в монографии [18]:

- $v(xy)$ — валентные колебания, (к.)
 $v_s(xy_2), v_{as}(xy_2)$ — симметричные и асимметричные валентные к. нелинейной группы, а так же группы XU_3 ,
 $\beta(xy), \gamma(xy)$ — деформационные к. в плоскости и вне плоскости,
 $\delta(xy)$ — деформационные к.,
 $\beta_s(xy_2), \beta_{as}(xy_2)$ — симметричные и асимметричные деформационные к. в плоскости
 $\gamma_s(xy_2), \gamma_{as}(xy_2)$ — симметричные и асимметричные деформационные к. перпендикулярные к плоскости,
 $\delta_s(xy_3), \delta_{as}(xy_3)$ — симметричные и асимметричные деформационные к.

Экспериментальные данные

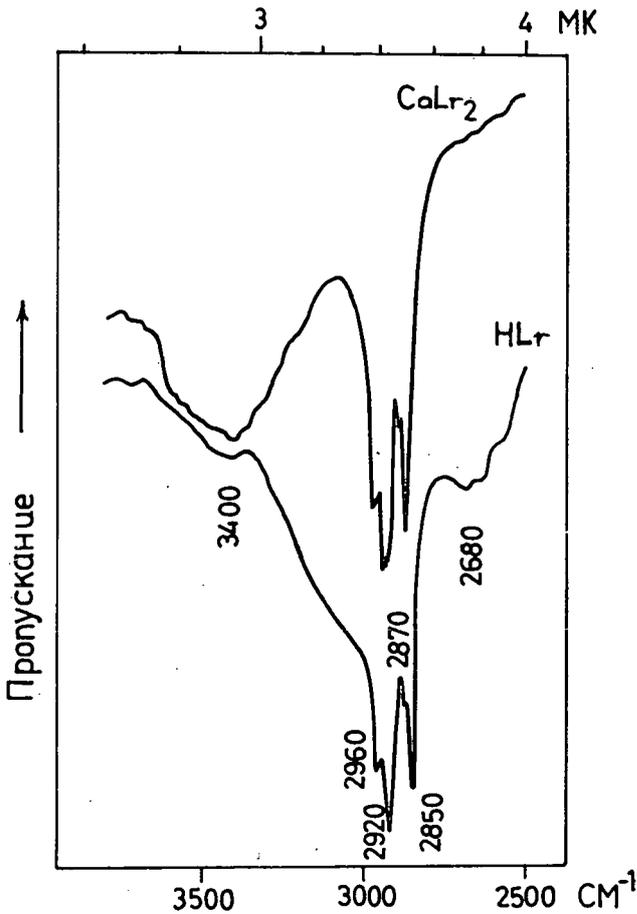


Рис. 1. ИК-спектр $CaLr_2 \cdot H_2O$ и HLr в интервале длин волн от 2,7 до 4,0 мк.

Из числа разных способов синтеза мыл многовалентных металлов [19—21], метод получения мыл реакцией на границе раздела фаз эмульсионной системы (РГФ) обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами. Из числа преимуществ метода РГФ прежде всего следует отметить известный факт, что мыла многовалентных металлов при температурах выше комнатных легко претерпевают полиморфные превращения [22—24], поэтому метод РГФ, позволяющий простое и быстрое получение металлических мыл без повышения температуры, представляет особый интерес при исследовании структуры мыл.

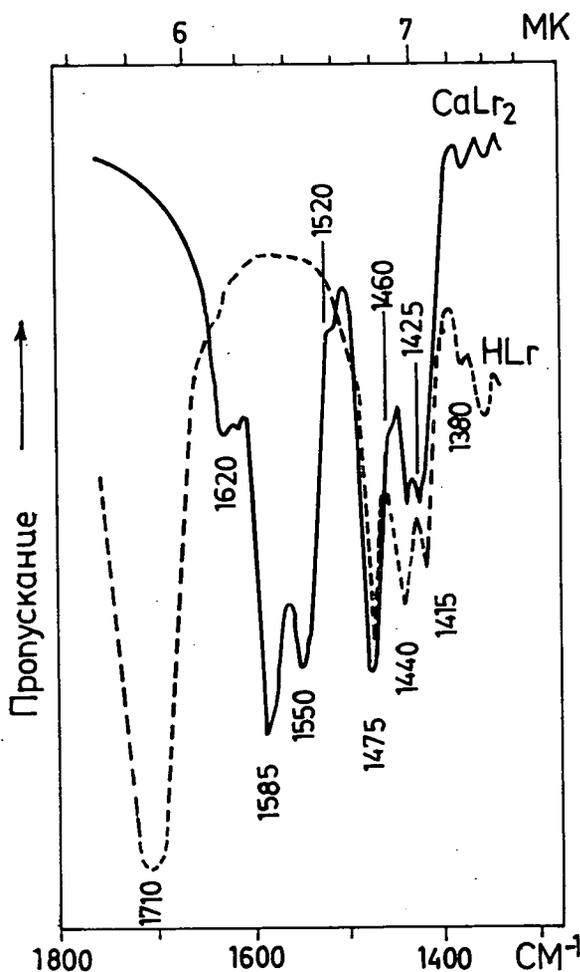


Рис. 2. ИК-спектр $\text{CaLr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и HLr в интервале длин волн от 5,7 до 7,4 мк.

Метод РГФ представляет также возможность получения особо чистых продуктов в виду того, что непосредственное взаимодействие катиона металла с кислотой обеспечивает отсутствие одновалентных металлов в готовом продукте, попадающих при обменной реакции с солями щелочных металлов [21, 25]; а также обеспечивает отсутствие продуктов термического распада, образующихся при методе сплавления гидроокиси металлов с кислотами. Несмотря на ряд преимуществ метода РГФ в эмульсионных системах, в литературе мы не нашли данных по изучению структуры мыл полученных этим способом.

На рис. 1—4 представлены ИК-спектры $CaLr_2$ и применяемой для синтеза мыла HLr , перекристаллизованной при комнатной температуре из ксилольно-гексанового раствора, для обеспечения аналогичных условий формирования кристаллов кислоты с частицами мыла. Представленные данные по спектру

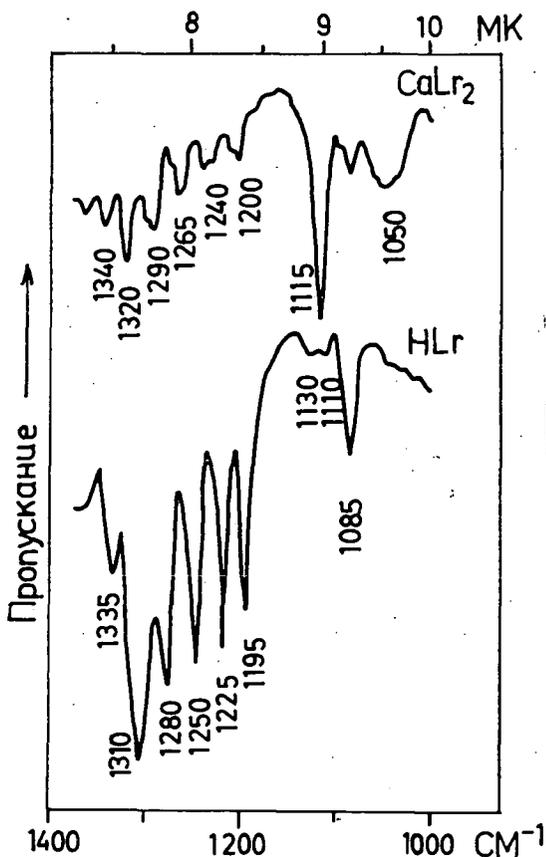


Рис. 3. ИК-спектр $CaLr_2 \cdot H_2O$ и HLr в интервале длин волн от 7,4 до 10 мк.

HLr преследуют цель, как обычно [12, 14], получения возможности более точного отнесения полос поглощения в спектре синтетизированного мыла.

На рис. 1—4 обозначены частоты соответствующие максимумам поглощения в спектре *HLr*, на спектрах же *CaLr₂* максимумы обозначены только в тех случаях, когда получены отличающиеся от спектра кислоты значения. Отнесение полос к соответствующим колебаниям атомов и групп молекул изучаемых веществ проведено на основании общепринятых корреляций [5, 18,

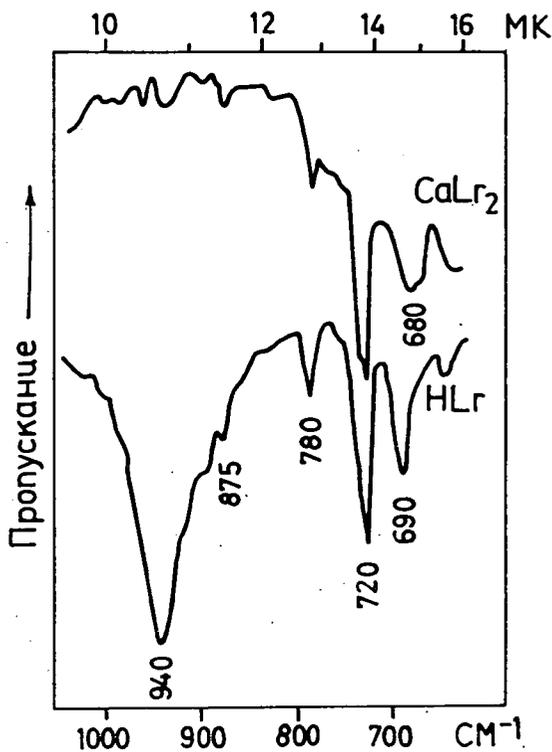


Рис. 4. ИК-спектр $\text{CaLr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и *HLr* в интервале длин волн от 10 до 16 мк.

26—31] и имеющихся специальных литературных данных. Проведенное нами отнесение полос поглощения спектров к соответствующим колебаниям представлено в таблицах III—VI.

Экспериментальные данные термогравиметрического анализа представлены в таблице I. В интервале температур до 200 °С были проведены также контрольные визуальные наблюдения с помощью микронагревательного стола типа *Boëtius*.

Таблица I

Данные термогравиметрического анализа лаурата кальция

Содержание H_2O в образце, мг/100 мг	3,8
Температурный интервал удаления H_2O	85—110 °C
Установленный состав образца	$CaLr_2 \cdot H_2O$
Температура перехода в пластичную фазу	130 °C
Температура начала разложения в воздухе	180 °C

Данные рассчитанные на основании дифракции рентгеновских лучей представлены в таблице II.

Таблица II

Данные рентгеноструктурного анализа $CaLr_2 \cdot H_2O$

Расстояния идентичности по интенсивным пикам, Å $CaLr_2 \cdot H_2O$	4,4* 4,9 5,7 6,6 9,7 11,5* 17,1 34,2*
Параметры элементарной ячейки HLr [32], Å	4,98(b) 9,76(a) 36,9(c)

* — наиболее интенсивные полосы

Обсуждение результатов

Полосы поглощения валентных колебаний OH , обнаруживающиеся в спектрах воды в паровой фазе, находятся при частотах 3756 и 3652 $см^{-1}$. Эти частоты значительно снижены для воды, находящегося в кристаллах [33] и, в результате межмолекулярных водородных связей и резонансных взаимодействий, проявляется широкая диффузная полоса в области частот 3500—3400 $см^{-1}$ [29]. Из рис. 1 видно, что в спектре HLr имеется широкое плечо в этой области. Это свидетельствует о наличии влаги, которая могла попасть в образец в процессе таблетирования.

Спектр $CaLr_2$ в области длин волн от 2,7 до 4,0 мк, представленный на рис. 1, имеет интенсивную диффузную полосу поглощения с максимумом в области 3400 $см^{-1}$, свидетельствующую о наличии гидратной воды [33]. Так как образец перед измерением подвергался вакуумсушке при комнатной температуре, полоса поглощения не могла возникнуть вследствие наличия поверхностно адсорбированной воды. Подтверждается это и данными работы [12], согласно которым полоса, обнаруживающаяся в области 3 мк (в спектрах фенолстеаратов кальция), относится к воде, которая не удаляется при вакуумировании образцов.

В спектрах HLr и $CaLr_2$ в равной мере четко выражены четыре полосы относящиеся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям $C-H$ связи и метильных и метиленовых групп [3]. Эти полосы в спектре HLr накладываются на серию диффузных полос, характерных для колебаний OH в ассоциированных карбоксилах органических кислот [12, 14, 34, 35], обнаруживающихся обычно в интервале $3400-2400\text{ см}^{-1}$.

Таблица III

Полосы поглощения в спектрах $CaLr_2 \cdot H_2O$ и HLr в интервале длин волн от 2,7 до 4,0 мк

Частота, см^{-1}		Отнесение частот к характеристическим колебаниям	
HLr	$CaLr_2 \cdot H_2O$	Символ	Примечание
3400		$\nu(OH)$	OH связан водородн. связью, H_2O Серия OH ассоц. кислот, широк. диффуз.
3300—2400		$\nu(OH)$	
2960		$\nu_{as}(CH_3)$	В спектре кислоты узкие интенсивные полосы накладываются на широкую диффузную серию полос OH колебаний
2920		$\nu_{as}(CH_2)$	
2870		$\nu_s(CH_3)$	
2850		$\nu_s(CH_2)$	
2680			Из серии полос $3300-2400\text{ см}^{-1}$

На рис. 2 представлены спектры $CaLr_2$ и HLr в области длин волн от 5,7 до 7,4 мк. Для этой области характерны наиболее ярко выраженные различия между спектрами кислоты и ее кальциевой соли. Очень интенсивная полоса поглощения валентного колебания кислотного карбонила [3, 8, 12, 14, 35], находящаяся при 1710 см^{-1} , не появляется, как известно, в спектрах солей [7, 9, 29]. В работах авторов [9, 11, 36] было показано, что карбоксилатный ион, вследствие полного внутреннего резонанса, характеризуется колебаниями обычной нелинейной группы типа XY_2 . Согласно данным работы [11], асимметричные валентные колебания CO_2^- группы проявляются в области $1600-1550\text{ см}^{-1}$, симметричные в области $1400-1350\text{ см}^{-1}$, а деформационные при $900-800\text{ см}^{-1}$. В спектре $CaLr_2$, полученного нами, в области ожидаемой полосы поглощения $\nu_{as}(CO_2^-)$ как это видно из рис. 2, имеется серия полос: дублетная полоса с максимумами при 1585 и 1550 см^{-1} , имеющая с обеих сторон плечи при 1620 и 1520 см^{-1} . Из характера формы полос следует, что все они, по-видимому, являются сложными.

В литературе нет указаний относительно наличия такой серии полос в этой области. Для трихлорацетата кальция к $\nu_{as}(CO_2^-)$ отнесена полоса при 1586 см^{-1} [9]. В спектре фенилстеарата кальция была найдена очень широкая интенсивная полоса, охватывающая область от 1620 до 1520 см^{-1} с максимумом около 1560 см^{-1} [12]. Автор этой работы указывает на несомненную сложность найденной им полосы. В ионизированных аминокислотах в твердой фазе к $\nu_{as}(CO_2^-)$ отнесена полоса находящаяся в области $1610-1570\text{ см}^{-1}$ [37], а в суспензиях ряда солей к валентным колебаниям карбоксилата отнесены полосы при 1610 и 1570 см^{-1} [38]. Для стеарата кобальта к $\nu_{as}(CO_2^-)$ отнесена частота 1532 см^{-1} [14]. В работе [18] авторы предполагают появление полосы поглощения $\nu_{as}(CO_2^-)$ в интервале частот $1625-1500\text{ см}^{-1}$.

В настоящее время уже нет сомнения в том, что точное значение частот валентных колебаний в карбоксилате должно зависеть от типа катиона и ряда других внутри- и межмолекулярных эффектов, изменяющих силу и поляризацию связей $C-O$ в карбоксилате [7, 39]. На наш взгляд, по аналогии с наблюдавшимся расщеплением полос карбонильного поглощения у симметричных диацильных перекисей [40] и у фталевых кислот [41], механический резонанс между однотипными колебаниями карбоксилатных групп внутри молекул мыла приводит к расщеплению основной полосы поглощения колебания $\nu_{as}(CO_2^-)$. Поскольку в непосредственной связи с карбоксилатными группами находится и катион металла, его физические параметры (масса, радиус, заряд, электроотрицательность) должны отразиться на положении полос этой серии. Найденные нами полосы в спектре $CaLr_2$ располагаются с интервалом $\pm 30-35$ cm^{-1} от наиболее интенсивной основной полосы 1585 cm^{-1} . Необходимо, однако, еще раз подчеркнуть, что упомянутые полосы могут иметь тонкую структуру, которые с увеличением разрешающей способности прибора, очевидно, могут быть выявлены и анализированы в дальнейшем.

Особенно ярко проявляется сложный характер плеча при 1620 cm^{-1} . Вероятно, здесь доминирующей является полоса деформационных колебаний воды (1595 cm^{-1} [33]), которая, например в работе [42] обнаруживала полосу поглощения при 1620 cm^{-1} .

Таким образом, приведенные литературные данные и полученный нами результат дают достаточно оснований для предположения, что в интервале длин волн от $6,1$ до $6,7$ μm , состав спектра может быть пригодным для характеристики различных солей жирных кислот.

Весьма сложно надежное отнесение полос в интервале длин волн от $6,7$ до $7,4$ μm . В этом интервале следует ожидать поглощения $\nu_s(CO_2^-)$, однако, здесь же находятся характерные частоты поглощения деформационных колебаний метильных и метиленовых групп. Как видно из рис. 2, в спектрах HLr и $CaLr_2$ не наблюдается резкого различия в положении полос, только интенсивность полос в спектре $CaLr_2$ несколько больше. Кроме этого наблюдается смещение полосы 1415 cm^{-1} на $+10$ cm^{-1} .

В этой области длин волн, по-видимому, весьма затруднительно или вообще нельзя установить принадлежность той или иной полосы поглощения к определенному простому типу колебаний в молекулах, не только вследствие появления гибридных колебаний, но и в результате перекрывания полос разного рода. В спектрах кристаллических парафинов авторы работы [43] отмечали наличие серий полос в области 1460 и 1380 cm^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям метильных и метиленовых групп. В спектре полиэтилена имеется интенсивный дублет полос 1470 и 1460 cm^{-1} деформационных колебаний метиленовых групп [44]. По-видимому, полосу поглощения при 1475 cm^{-1} и плечо при 1460 cm^{-1} необходимо отнести к деформационным колебаниям метильных и метиленовых групп алифатической цепи, обычно поглощающих в интервале частот от 1485 до 1445 cm^{-1} [18]. Полоса 1440 cm^{-1} должна быть отнесена к деформационным колебаниям метиленовой группы, находящейся в α -положении к карбоксилу [18, 45]. Однако, отметим, что автор работы [12] в спектре фенолстеарата кальция широкую интенсивную полосу с максимумом при 1440 cm^{-1} отнес к симметричным валентным колебаниям карбоксилата. Необходимо отметить также, что встречается взгляд в литературе [39] согласно

которому поглощение $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ может проявиться при частоте 1550 см^{-1} . Большинство исследователей, однако, к симметричным валентным колебаниям относит полосу в области $1430\text{--}1410 \text{ см}^{-1}$ [7, 14, 37]. Следовательно, полоса при 1425 см^{-1} в спектре CaLr_2 с наибольшей вероятностью может быть отнесена к колебаниям $\nu_s(\text{CO}_2^-)$.

Полоса при 1380 см^{-1} соответствует симметричным деформационным колебаниям метильной группы. Таким образом, из вышеизложенного следует, что в интервале длин волн от 6,7 до 7,4 мк, вследствие перекрывания частот колебаний разных групп и меньшей интенсивности полос поглощения $\nu_s(\text{CO}_2^-)$, по сравнению с $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$ труднее выделить полосы, которые были бы пригодны для установления структуры различных мыл. Все же встречаем и другое мнение, например, в работе [46] авторы, изучая ряд солей amino-салициловой кислоты различных металлов, высказывали мнение, что соотношение интенсивностей полос 1470 и 1410 см^{-1} может характеризовать различия в полярности связей кислород — металл. Эта мысль авторов в их работе не развивается подробно и мы не имеем достаточных оснований судить об их предположении.

Таблица IV

Полосы поглощения в спектрах $\text{CaLr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и HLr в интервале длин волн от 5,7 до 7,4 мк

Частота, см^{-1}		Отнесение частот к характеристическим колебаниям	
<i>HLr</i>	$\text{CaLr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Символ	Примечание
1710	1620	$\nu(\text{C}=\text{O})$	В <i>COOH</i> ассоц. кислот, очень интенсивная
		$\beta(\text{OH})$,	
	1585	$\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$	Серия полос, которая может быть характерной для гидратов мыл разных металлов
	1550	$\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$	
	1520		
1475		$\beta_s(\text{CH}_3)$	Интенсивная, резкая
1460		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	Слабо выраженное плечо
1440		$\beta_s(\alpha-\text{CH}_2)$	
	1425	$\nu_s(\text{CO}_2^-)$	Гибридная полоса ассоц. кислот
1415		$\beta(\text{OH}) +$	
		$+ \nu(\text{C}-\text{O})$	
	1380	$\delta_s(\text{CH}_3)$	Очень слабая

Область спектров в интервале длин волн от 7,4 до 10 мк, представленный на рис. 3, содержит в себе наиболее детально изученную рядом исследователей серию полос, располагающуюся от 7,4 до 8,5 мк [6, 43, 47, 48]. Полученные нами спектры соответствуют литературным данным, характеризующим ряд соединений с алифатической цепью, находящихся в кристаллическом состоянии. Мы отметим только, что в спектре CaLr_2 полосы несколько смещены в сторону больших частот по сравнению со спектром *HLr*. Хотя наблюдаемые смещения в спектре CaLr незначительны, все же возможно, что в спектрах мыл разных металлов эти смещения могут оказаться характерными, вследствие влияния природы концевых групп на расположение этих полос [47].

В интервале длин волн от 8,5 до 10 мк, в спектрах жирных кислот и их солей наблюдается серия полос слабой интенсивности, соответствующая C—C скелетным колебаниям, аналогично обычным парафинам. В спектрах *HLr* и *CaLr₂* наблюдаем, однако, достаточно заметные различия в интенсивностях и расположении полос поглощения. Весьма слабый дублет полос 1130—1110 см⁻¹ у кислоты заменяется острой полосой поглощения средней интенсивности при 1115 см⁻¹ у соли. Эту полосу чаще всего относят и гибридным C—C скелетным колебаниям с концевыми группами [4]. Вероятно, ионизация карбоксильной группы обуславливает изменение интенсивности и некоторое смещение полосы. Однако, более определенное отнесение полос в интервале 1150—1050 см⁻¹ еще затруднительно.

Таблица V

Полосы поглощения в спектрах *CaLr₂·H₂O* и *HLr* в интервале длин волн от 7,4 до 10 мк

Частота, см ⁻¹		Отнесение частот к характеристическим колебаниям	
<i>HLr</i>	<i>CaLr₂·H₂O</i>	Символ	Примечание
1335	1340	} $\gamma_{as}(CH_2)$ + $\gamma_s(CH_2)$ + C—C _{скел.}	Характерная серия приблизительно эквидистантных полос для алифатических цепей связанных с полярными концевыми группами. В кислоте накладывается на интенсивную гибридную полосу $\nu(C—O) + \beta(OH)$ при 1310 см ⁻¹
1310	1320		
1280	1290		
1250	1265		
1225	1230		
1195	1200		
1130, 1110		C—C ?	Очень слабый дублет
	1115	C—C ?	Резкая, средней интенсивности
	1085	C—C ?	Резкая, слабая
	1050	C—C ?	Диффузная, слабая

В интервале длин волн от 10 до 16 мк (рис. 4) доминирующей полосой поглощения в спектре *HLr* является широкая интенсивная надежно установленная полоса, находящаяся при 940 см⁻¹, внеплоскостных деформационных колебаний *OH* группы в димерном кольце карбоксилот кислот [6, 14, 35, 45]. В спектре *CaLr₂*, естественно, отсутствует эта полоса, а имеющаяся весьма слабая полоса при этой частоте была отнесена [12] к деформационным колебаниям карбоксилата. Так же слишком мало данных для более конкретного отнесения полос при 875 и 780 см⁻¹.

Характерная резкая средней интенсивности полоса маятниковых колебаний *CH₂*-групп алифатических цепей находится, как и следовало ожидать, в обоих спектрах при 720 см⁻¹ [6, 12, 14, 45]. Малой интенсивности, несколько диффузные полосы, находящиеся в области 680 см⁻¹, должны быть отнесены, вероятно, также к скелетным колебаниям алифатических цепей [40].

Данные термогравиметрического анализа, приведенные в табл. I подтверждают ряд вышеприведенных представлений о структуре и отнесении характеристических частот спектра *CaLr₂*, синтезированного методом РГФ.

Содержание воды в продукте после вакуумсушки, согласно полученным термогравиметрическим данным, составляет 3,8%-ов, что с очень хорошим приближением соответствует составу моногидрата *CaLr₂*. В литературе име-

Таблица VI

Полосы поглощения в спектрах $CaLr_2 \cdot H_2O$ и HLr в интервале длин волн от 10 до 16 мк

Частота, cm^{-1}		Отнесение частот к характеристическим колебаниям	
HLr	$CaLr_2 \cdot H_2O$	Символ	Примечание
940	940	$\gamma(OH)$	В $COOH$ ассоц. кислот, широкая, интенсивная
		?	Очень слабая; $\beta(CO_2^-)$?
	875	$C-C$	Очень слабая
	780	?	Резкая слабая
	720	$\beta_{as}(CH_2)$	Резкая, средней интенсивности, $(-CH_2-)_n$
690—670		$C-C$	
	680—670	$C-C$	
		?	

ются данные доказывающие возможность образования моногидратов пальмитата и стеарата кальция [22, 23]. Таким образом очевидно, что методом РФФ непосредственно образуется моногидрат кальциевого мыла, без необходимости применения повышенных температур для проведения гидратирования. Наличие полос поглощения в области 3400 и 1620 см^{-1} свидетельствует о том, что вода расположена в кристаллической решетке $CaLr_2$ и связана относительно слабыми силами межмолекулярных взаимодействий. Это подтверждается также удалением воды в интервале температур $85-110^\circ\text{C}$ при нагревании. Микроскопически визуально улавливаемый фазовый переход наблюдался для исследуемого образца при 130°C . Этой температуре соответствовал второй минимум (первый — разложению гидрата) на кривой ДТ. Другие фазовые переходы примененной нами методикой не были обнаружены.

В данной работе мы не преследовали цель детального рентгеноструктурного анализа полученных образцов $CaLr_2$. Однако, представлял интерес определить наличие или отсутствие кристаллической структуры в мыле полученного методом РФФ. В таблице II представлены рассчитанные расстояния идентичности по наиболее интенсивным полосам дифракции рентгеновских лучей и, наряду с тем, там же приведены литературные данные по параметрам элементарной ячейки HLr . Совокупность дифракционных пиков указывает на достаточно ярко выраженный кристаллический характер продукта, полученного методом РФФ. Об этом свидетельствует также ИК-спектр образца в области частот $1340-1190\text{ см}^{-1}$. После нагревания до восково-пластичного состояния $CaLr_2$ и охлаждения до комнатной температуры, на рентгенограмме такого образца осталась единственная полоса, соответствующая наибольшему периоду идентичности ($34,2\text{ \AA}$), который приблизительно соответствует длине молекул $CaLr_2$ [49].

Из всего вышеизложенного следует, что метод синтеза металлического мыла из $Ca(OH)_2$ и HLr методом РФФ при температуре 25°C приводит к непосредственному получению моногидрата $CaLr_2$ с хорошо выраженной кристаллической структурой. Изучение ИК-спектра позволило идентифицировать полученный продукт, как гидратированную соль лауриновой кислоты. Обнаруженная серия полос в интервале частот $1620-1520\text{ см}^{-1}$ представляется наиболее пригодной для установления структуры различных мыл и их гидратов.

Литература

- [1] *Андор, И., Я. Балаж, С. В. Фельдман*: Acta Phys. et Chem. Szeged **20**, 157 (1974).
 [2] *Андор, И., С. В. Фельдман, Балайшине-А. Бенюш*: Acta Phys. et Chem. Szeged **20**, 427 (1974).
 [3] *Sinclair, R. G., A. F. McKay, R. N. Jones*: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2570 (1952).
 [4] *Jones, R. N.*: Canad. J. Chem. **40**, 301 (1962).
 [5] *Bellamy, L. J.*: Ultrarot-Spektrum und Chemische Konstitution, Darmstadt, 1955.
 [6] *Meiklejohn, R. A., R. J. Meyer, S. M. Aronovic, H. A. Schuette, V. W. Meloch*: Anal. Chem. **29**, 329 (1957).
 [7] *Hummel, D.*: Identification and Analysis of Surface-Active Agent (Text Volume), Interscience Publ., 1962.
 [8] *Klotz, J. M., D. M. Gruen*: J. Phys. Chem. **52**, 961 (1948).
 [9] *Duval, Cl., J. Lecomte, F. Dowillé*: Bull. soc. chim. France **9**, 263 (1942).
 [10] *Childers, G. W. Struthers*: Anal. Chem. **27**, 737 (1955).
 [11] *Duval, Cl., J. Lecomte, F. Dowillé*: Ann. Phys. **17**, 5 (1942).
 [12] *Kagarise, R. E.*: J. Phys. Chem. **59**, 271 (1955).
 [13] *Büsch G.*: Untersuchung Über Mehrwertige Metallseifen Als W/Ö-Emulgatoren, Diss. Der Univers. Hamburg, 1973.
 [14] *Kambe, H., I. Mita*: Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 1798 (1961).
 [15] *Андор, Я., Balázs J., Nagy E.*: XII. (Колористический симпозиум), Губг, 1975. 3 old.
 [16] *Baker, A. W.*: J. Phys. Chem. **61**, 450 (1957).
 [17] *Карякин, А. В., Г. М. Мурадова*: Ж. физ. хим. **42**, 2735 (1968).
 [18] *Holly, S., Sohár P.*: Infravörös spektroszkópia. (Инфракрасная спектроскопия) Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968.
 [19] *Kambe, H.*: Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 1786 (1961).
 [20] *Birdsall, D. H., B. V. Farrington*: J. Phys. Chem. **52**, 1415 (1948).
 [21] *Трапезников, А. А., Е. М. Шлобберг*: Колл. ж. **8**, 421 (1946).
 [22] *Hattiangdi, G. S., M. J. Vold, R. D. Vold*: Ind. Eng. Chem. **41**, 2320 (1949).
 [23] *Виноградов, Г. В.*: Успехи хим. **20**, 533 (1951).
 [24] *Тулунов, В. А., Д. А. Кивилис, А. Г. Капышев*: Ж. физ. хим. **38**, 2415 (1964).
 [25] *Солнышкин, В. И.*: Колл. ж. **19**, 736 (1957).
 [26] *Szymanski, H. A.*: Progress in Infrared Spectroscopy, Vol. 1, Plenum Press. New York, 1962.
 [27] *Szymanski, H. A.*: Progress in Infrared Spectroscopy, Vol. 2, Plenum Press. New York, 1964.
 [28] *Szymanski, H. A.*: Interpreted Infrared Spectra, Vol. 1, Plenum Press. New York, 1964.
 [29] *Наканиси, К.*: Инфракрасные спектры и строение органических соединений, „Мир“, Москва, 1965.
 [30] *Szymanski, H. A.*: Interpreted Infrared Spectra, Vol. 3, Plenum Press. New York, 1967.
 [31] *Kiss—Erdős, K.*: Az infravörös spektroszkópia analitikai alkalmazása, (Аналитическое применение инфракрасной спектроскопии) Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1974.
 [32] *Справочник химика, том I „Химия“* Москва, 1966. ст. 534.
 [33] *Mitra, S. S., P. J. Giellisse*: in [27] p. 74.
 [34] *Тихонов, В. П., С. С. Тодосиенко, Г. И. Фукс*: Колл. ж. **36**, 76 (1974).
 [35] *Shreve, O. D., M. R. Heather, H. V. Knight, D. Swern*: Anal. Chem. **22**, 1498 (1950).
 [36] *Davies, M. M., G. V. B. M. Sutherland*: J. Chem. Phys. **6**, 755 (1938).
 [37] *Салимов, М. А., В. А. Пчелин, А. В. Керимбеков*: Ж. физ. хим. **37**, 2285 (1963).
 [38] *Масленникова, В. С.*: Ж. физ. хим. **44**, 2509 (1970).
 [39] *Ferrao, J. R.*: in [26] p. 35.
 [40] *Иванцев, С. С., А. И. Юрженко, Ю. Н. Анисимов*: Ж. физ. хим. **39**, 1900 (1965).
 [41] *Луцкий, А. Е., А. К. Кульчицкая*: Ж. физ. хим. **41**, 983 (1967).
 [42] *Ефименко, Л. В., Г. Д. Чукин, Л. А. Игнатьева, Л. В. Левшин, Б. В. Смирнов*: Ж. физ. хим. **49**, 212 (1975).
 [43] *Brown, J. K., N. Sheppard*: Trans. Faraday Soc. **50**, 535 (1954).
 [44] *Angell, C. L.*: in [27] p. 1.
 [45] *Jones, R. N.*: Canad. J. Chem. **40**, 321 (1962).
 [46] *Шейнкер, Ю. Н., Ю. И. Померанцев*: Ж. физ. хим. **33**, 1819 (1959).
 [47] *Jones, R. N., A. F. McKay, R. G. Sinclair*: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2575 (1952).
 [48] *Susi, H.*: Anal. Chem. **31**, 910 (1959).
 [49] *Hückel, W.*: Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, 2 Band, 8 Auflage, Leipzig, 1957. s. 367.