

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЫЛ, II. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ КАЛЬЦИЕВЫХ СОЛЕЙ АЛИФАТИЧЕСКИХ ОДНООСНОВНЫХ КИСЛОТ

И. А. АНДОР, З. КИШ,

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

и

Я. БАЛАЖ

Каферда коллоидной химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 20 марта 1976 г.)

Показана возможность получения кальциевых солей алифатических одноосновных кислот с четным числом углеродных атомов от капроновой до стеариновой кислоты, методом реакции на границе раздела фаз динамической эмульсии (РГФ). На основании термогравиметрических, рентгеноструктурных и ИК-спектроскопических данных установлены составы и наличие кристаллической структуры солей. Детально рассмотрены ИК-спектры кальциевых солей кислот, от уксусной до стеариновой, в твердой фазе в интервале частот от 3800 до 650 см^{-1} .

Несмотря на наличие в литературе ряда работ по ИК-спектрам различных солей [1, 2], еще очень мало попыток к описанию теоретически обоснованных корреляций. Это и неудивительно, так как имеющийся экспериментальный материал еще далеко не достаточен для составления теории колебательных спектров столь сложных молекул, как соли органических кислот. В особенности мало данных по ИК-спектрам солей многовалентных металлов по гомологическому ряду алифатических кислот [3].

Ранее в работе [4] нами был рассмотрен ИК-спектр лаурата кальция, полученного методом реакции на границе раздела фаз динамической эмульсии, в KBr -ной таблетке и была сделана попытка отнесения основных полос поглощения к соответствующим характеристическим колебаниям, на основании имеющихся литературных данных.

Задача данной работы заключалась в синтезе кальциевых солей алифатических одноосновных кислот с четным числом углеродных атомов, методом реакции на границе раздела фаз динамической эмульсии (РГФ), в определении основных характеристик полученных солей и в снятии их ИК-спектров в твердой фазе. Кроме этого мы ставили перед собой цель попытаться обнаружить основные закономерности проявляющиеся в смещении полос поглощения в ИК-спектрах кальциевых солей исследуемого ряда кислот.

Объекты и методы исследования

Алифатические одноосновные кислоты: капроновая (C_6), каприловая (C_8), каприновая (C_{10}), лауриновая (C_{12}), миристиновая (C_{14}), пальмитиновая (C_{16}), и стеариновая (C_{18}) использовались фирмы *Fluka* марки *puriss.* с содержанием основного продукта выше 99,5%-ов. Масляная (C_4) и уксусная (C_2) кислоты были фирмы *Loba-Chemie* также марки *puriss.* Ксилол, $Ca(OH)_2$ и другие реактивы использовались фирмы *Reanal* аналитической степени чистоты.

Синтез кальциевых солей гомологического ряда алифатических одноосновных кислот с чётным числом углеродных атомов ($CaAn_2$) производили следующим образом. Определенное количество $Ca(OH)_2$ суспендировали в дистиллированной воде. Соответствующую кислоту, в количестве превышающем эквивалентное на 10%-ов, растворяли в ксилоле. В реакционном сосуде, при сливании ксилола и воды (в соотношении фаз равном 0,8) с помощью гомогенизатора типа *Mixer Unipan-309*, получали динамическую нестабильную эмульсию. На границе раздела фаз эмульсии, при перемешивании со скоростью 4250 об/мин и температуре 25°C за 20 минут практически полностью происходило образование солей. Полноту протекания реакции проверяли потенциометрическим титрованием ксилольной фазы на содержание кислоты [5]. После тщательной многократной промывки продуктов обеими фазами, соли высушивали при комнатной температуре до постоянного веса. Об отсутствии остаточной кислоты в солях судили по ИК-спектрам по отсутствию полос при 2680, 1710 и 940 cm^{-1} .

Термогравиметрические и рентгеноструктурные измерения проводили как было описано ранее [4]. ИК-спектры были сняты на двухлучевом приборе типа *Unicam SP-1000* с дифракционной решеткой. Спектры образцов солей снимались в *KBr*-ных таблетках весом 0,2 г, при этом навески солей брали с расчётом $1 \cdot 10^{-5}$ молей соли на 0,8 г *KBr*. Волновые числа в максимумах поглощения указываются нами с точностью $\pm 5 cm^{-1}$.

В работе использованы символы видов характеристических колебаний предложенные в [6], которые были приведены нами в первом сообщении данной серии [4].

Экспериментальные данные и их обсуждение

Ранее нами [7] было проведено изучение реологических и коллоидных свойств эмульсионных систем, состоящих из кальциевых солей гомологического ряда алифатических кислот (C_6-C_{18}), ксилола и воды. При этом, естественно, рассматривались только свойства гетерогенной дисперсной системы в целом, после образования соответствующих солей методом РГФ. На наш взгляд, представляет интерес рассмотрение полноты протекания образования кальциевых солей жирных кислот в таких системах и определение некоторых свойств выделенных солей. Экспериментальные данные по выходу продуктов РГФ, по гидратному составу солей, а также принятые нами сокращения для их обозначения представлены в таблице I.

Из данных таблицы I видно, что методом РГФ из эмульсии ксилол — вода удалось выделить кальциевые соли кислот содержащих 6 и более углеродных

Таблица I
Выход продуктов РГФ и их гидратный состав

Кислота		Принятое сокращение названия соли	Избыток кислоты в ксилале, %	Выход продукта, %	Содержание H_2O , %	Состав $CaAl_2 \cdot xH_2O$
Тривиальное название	Число С					
Уксусная	2	$CaAc_2$	Не выделяется		9,2	$CaAc_2 \cdot 0,88 H_2O^*$
Масляная	4	$CaBt_2$	Не выделяется		7,8	$CaBt_2 \cdot 1,00 H_2O^*$
Капроновая	6	$CaKon_2$	8,0	~70	5,8	$CaKon_2 \cdot 0,94 H_2O$
Каприловая	8	$CaKil_2$	10,5	92	5,2	$CaKil_2 \cdot 0,91 H_2O$
Каприновая	10	$CaKin_2$	11,5	96	4,6	$CaKin_2 \cdot 1,04 H_2O$
Лауриновая	12	$CaLr_2$	12,0	97	3,8	$CaLr_2 \cdot 0,95 H_2O$
Миристиновая	14	$CaMir_2$	11,5	96	3,4	$CaMir_2 \cdot 0,94 H_2O$
Пальмитиновая	16	$CaPm_2$	11,5	95	3,0	$CaPm_2 \cdot 0,93 H_2O$
Стеариновая	18	$CaSt_2$	11,0	97	2,6	$CaSt_2 \cdot 0,93 H_2O$

*Соли получены способом замещения.

атомов в молекуле. Поскольку в реакции был введён 10%-ный избыток кислот, сведения о полноте протекания реакции можно получить при определении количества кислоты оставшейся в органической фазе после разделения фаз. В случае высших жирных кислот, начиная от каприновой, остаточное избыточное количество кислоты составляет 1,5—2%. Учитывая, что в солях не содержится кислоты, можно прийти к выводу, что РГФ происходит в достаточной мере полно.

Найденное весьма малое избыточное количество кислоты (0,5%) в случае образования каприлата кальция и недостаток кислоты в случае образования капроната, с принятием во внимание выхода этих продуктов, указывает на ухудшение условий прохождения образования солей методом РГФ для низших членов гомологического ряда. $CaBt_2$ и $CaAc_2$ совсем не выделялись, вследствие растворимости кислот и солей в водной фазе.

Необходимо отметить, что приведенные в таблице I данные выходов продуктов РГФ представляют собой только относительные величины, вследствие наблюдающихся систематических потерь, обусловленных применяемым прибором для диспергирования.

Данные термогравиметрического анализа солей и рассчитанный на основании этих данных гидратный состав солей представлены также в таблице I. Из данных таблицы видно, что составы всех полученных солей с хорошим приближением соответствуют моногидратам. Для получения $CaAc_2$ и $CaBt_2$ нами был избран метод замещения аниона в карбонате кальция соответствующим анионом кислоты [8], поскольку таким способом образовались также моногидраты.

Полученные методом РФГ кальциевые соли представляли собой бесцветные порошки, которые под микроскопом имели вид весьма мелких слипшихся кристалликов. При синтезе $CaLr_2$ [7], на основании дифракции рентгеновских лучей мы пришли к выводу, что данная соль образовалась с достаточно хорошо выраженной кристаллической структурой. Мы считали целесообразным провести рентгеноструктурный анализ для всех полученных нами образцов кальциевых солей, в том числе и для $CaAc_2$ и $CaBt_2$, полученных реакцией замещения. Во всех случаях были получены дифракционные спектры содержащие 10—12 достаточно интенсивных полос, что позволяет рассматривать все члены исследуемого гомологического ряда как кристаллические вещества.

ИК-спектры исследуемых солей в области длин волн от 2,7 до 5 мк показывают ожидаемые явления с некоторыми особенностями. Широкая диффузная полоса поглощения в области $3600\text{—}3200\text{ см}^{-1}$, соответствующая ν_{OH} колебаниям молекул воды, имеет максимум при 3400 см^{-1} . Ввиду того, что концентрации солей в таблетках должны были быть одинаковыми при принятой нами методике, следовало ожидать одинаковую интенсивность полос, принадлежащих колебаниям гидратной воды в солях, как это наблюдалось в действительности для карбоксилатных полос. Однако, несмотря на то, что точную количественную зависимость изменений интенсивности нельзя было установить, все же ярко выражено уменьшение интенсивности полосы при 3400 см^{-1} с увеличением длины углеродной цепи. Возможно, это явление может быть объяснено различной гигроскопичностью членов гомологического ряда.

По отсутствию в спектрах обычно острой полосы поглощения находящейся при 3644 см^{-1} , характерной для ν_{OH} связанных с катионом кальция гидроксидов [2], можно судить об отсутствии $Ca(OH)_2$ или основных солей, в количествах заслуживающих внимания, в исследуемых нами образцах.

Серия полос, соответствующая асимметричным и симметричным валентным колебаниям CN связей метильных и метиленовых групп, находящаяся при 2960, 2920, 2870 и 2850 см^{-1} , хорошо разрешена и наблюдается обычное изменение интенсивностей по гомологическому ряду солей [6].

Для солей карбоновых кислот наиболее интересна область спектра в интервале длин волн от 6 до 7,5 мк, где наблюдаются валентные колебания карбоксилатной группы. Детальный анализ спектра в этой области представляет особый интерес в виду того, что карбоксилатные колебания должны быть чувствительны как к природе катиона, так и аниона и весьма ценные сведения могут быть получены относительно структуры и характера связей в комплексах карбоновых кислот и их производных [9, 10]. Полученные нами ИК-спектры в этой области длин волн представлены на рисунке. Мы отмечали в предыдущем сообщении [4] расщепление полосы асимметричных валентных колебаний карбоксилата $\nu_{as}CO_2^-$ в спектре $CaLr \cdot H_2O$. В литературе не находим рассмотрения деталей этой полосы. Вполне возможно, что наблюдаемые нами полосы и достаточно явно выраженные плечи появляются только в спектрах кристаллических образцов гидратированных солей кальция.

Из рисунка видно, что в области проявления $\nu_{as}CO_2^-$ для $CaAc_2$ наблюдаются плечи при 1690 , 1640 и 1540 см^{-1} на полосе имеющей максимум при 1600 см^{-1} . При переходе к бутирату и капронату высокочастотная сторона полосы становится круче, исчезают плечи при 1690 и 1640 см^{-1} и плечо при

1620 см^{-1} выделяется более ярко. Максимум полосы поглощения смещается к 1595 и 1585 см^{-1} соответственно. Замечательно, что общая конфигурация серии полос в этой области становится постоянным и не претерпевает никаких изменений для всех дальнейших изученных членов гомологического ряда. Таким образом несомненно, что полученный в этой области вид спектра обусловлен колебаниями $\nu_{as} \text{CO}_2^-$ на которые влияют привода катиона, гидратный состав, резонантные взаимодействия с соседними карбоксилатными группами и, вероятно, даже кристаллическая структура исследуемого образца, в результате которых появляется сложный вид основной полосы поглощения.

Смещение наиболее интенсивного пика полосы $\nu_{as} \text{CO}_2^-$ в ряду $\text{CaAc}_2 > \text{CaBt}_2 > \text{CaKon}_2$ объясняем известным влиянием положительного индуктивного эффекта алкильных радикалов [11, 12]. Такое объяснение вполне приемлемо по аналогии с доказанным повышением частоты $\nu_{as} \text{CO}_2^-$ под влиянием заместителей с отрицательным индуктивным эффектом в ацетате натрия [13].

В отношении изменений четкости проявления отдельных полос поглощения, как видно из рисунка, аналогичную картину с предыдущим наблюдаем и в области 1475—1500 см^{-1} . В гомологическом ряду кальциевых солей, начиная от капроната, для высших членов ряда не обнаруживаются существенные изменения. Для бутирата и ацетата наблюдается перекрывание полос при 1475 ($\beta_s \text{CH}_2$) и 1460 см^{-1} ($\delta_{as} \text{CH}_3$), а также полос при 1440 ($\beta_s \alpha\text{-CH}_2$), и 1425 см^{-1} ($\nu_s \text{CO}_2^-$), поэтому нельзя судить о том, происходит ли смещение полосы симметричных валентных колебаний карбоксилата для первых членов ряда.

Область спектра в интервале от 1400 до 1150 см^{-1} привлекала внимание многих исследователей, в особенности после работ Брауна и Шеппарда [14], показавших наличие эквидистантной характерной серии полос в этой области для разных соединений содержащих алифатические цепи. Джонс [15] показал, что в этой, так называемой «области прогресси полос», в спектрах твердых веществ, содержащих алкильную цепь с примыкающей концевой полярной группой, число полос равно половине числа углеродных атомов цепи. Автор работы [16] уточнил, что число полос в прогрессии определяется только длин-

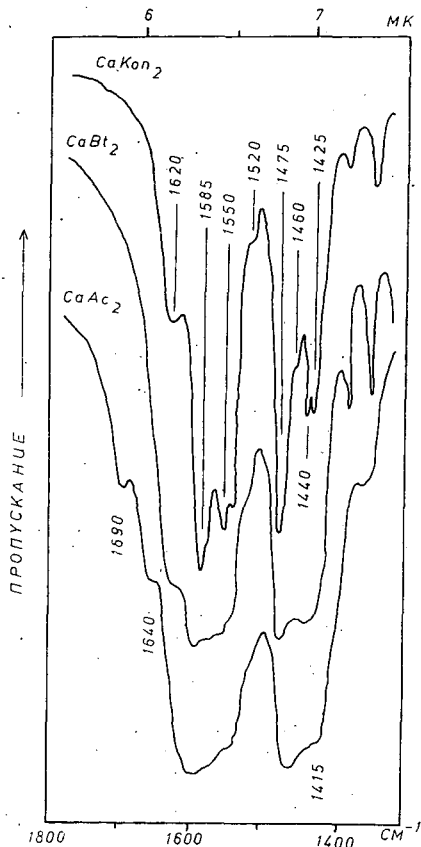


Рис. 1. ИК-спектры моногидратов CaAc_2 , CaBt_2 и CaKon_2 в интервале длин волн от 5,6 до 7,5 мк.

ной цепи примыкающей к полярной группе, так, например, члены цепи находящиеся за двойной связью не проявляются в прогрессии полос как продолжение цепи.

Максимумы полос поглощения в полученных нами спектрах представлены в таблице II.

Таблица II

Смещение максимумов полос поглощения в ИК-спектрах кристаллических образцов $\text{CaAn}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в области частот 1400—1150 см^{-1}

Отнесение Соль	$\delta_s \text{CH}_3$	$\gamma_{as} \text{CH}_2 + \gamma_s \text{CH}_2 + \text{—C—C—}$ скелетные	$\nu \begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \end{array} \begin{array}{c} ? \\ \text{—CH}_3 \end{array}$
CaAc_2	1360		1270 1240
CaBt_2	1380	1345 1305	1260 1225
CaKon_2	1380	1345 1300 1260	1230 1205
CaKil_2	1380 1370	1345 1280 1260 1240	1215 1190
CaKin_2	1380 1360	1340 1310 1280 1245 1220	1205 1180
CaLr_2	1380 1360	1340 1320 1290 1265 1230 1200	
CaMir_2	1380 1355	1340 1320 1300 1275 1250 1220 1195	
CaPm_2	1380 1355	1340 1320 1300 1280 1260 1240 1215 1195	
CaSi_2	1380 1355	1340 1325 1310 1290 1270 1250 1230 1210 1190	

На основании анализа изменений интенсивности полос и характера их смещений в гомологическом ряду, нам представляется наиболее вероятным рассматривать их отнесение к характеристическим частотам, как это показано в таблице II.

Исходя из того, что в CaAc_2 нет CH_2 -групп очень слабо проявляющиеся плечи при 1270 и 1240 см^{-1} мы не отнесли к области прогрессии полос. В этом случае более верно отражается логика смещения полос и правило Джонса [15] о числе эквидистантных полос удовлетворяется не только для высших членов гомологического ряда, но для всех солей содержащих алкильную цепь. Имеющиеся у нас данные еще не позволяют сделать достаточно обоснованное предложение к отнесению двух слабых полос, берущих своё начало при 1270 и 1240 см^{-1} и постепенно смещающихся в сторону меньших частот, пока более интенсивные полосы области прогрессии не перекрывают их, однако, представляется весьма вероятным, что эти полосы могут соответствовать валентному колебанию углерода метильной группы с соседним углеродным атомом.

В области прогрессии полос достаточно четко наблюдается появление новых полос поглощения от 1305 до 1190 см^{-1} при увеличении длины цепи кислотных остатков на две метиленовые группы. Все члены прогрессии полос закономерно смещаются в сторону меньших частот и дают приблизительно эквидистантную серию полос средней и малой интенсивности, в соответствии с литературными данными [3].

Весьма сложно и мало надежно отнесение полос поглощения спектров в области 1150—800 см^{-1} [6]. Полученные нами данные представлены в таблице III.

При рассмотрении спектров этой области длин волн, мы ставили перед собой цель, в основном, только определения закономерностей смещения наблюдающихся полос при увеличении длины углеводородного радикала солей, а не отнесения их к определенным видам колебаний. Большинство полос в этой области слабый или даже очень слабый.

Таблица III

Смещение максимумов полос поглощения в ИК-спектрах кристаллических образцов $CaAn_2 \cdot H_2O$ в области частот 1150—800 cm^{-1}

Отнесение Соль	$\begin{array}{c} \alpha \quad \beta \quad \gamma \\ \text{—C—C—C—} \\ \text{скелетн.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\ \text{скелетн.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\ \text{скелетные} \end{array}$	A	$\beta_{as} CO_2^-$	B	C	D
	+ деформационные кол. CH_2							
$CaAc_2$			1050	1025	960 945	930		880
$CaBt_2$	1100	1060	1050		965 955	930	900	880
$CaKon_2$	1115	1065	1050	1015	965 950	920	895	850
$CaKl_2$	1115	1065	1050	1005	960 940	920	985	835
$CaKin_2$	1115	1070	1060 1050 1035	995	960 940		890	825
$CaLr_2$	1115	1085	1050	990	960 940		875	820
$CaMir_2$	1115	1090	1040	990	960 940	910	860	820
$CaPm_2$	1115	1110	1070 ↔ 1035 1010	975	960 940	895	850	815
$CaSt_2$	1115		1080 ↔ 1030 990	975	960 940	880	845	815

Наиболее интенсивная полоса рассматриваемой области находится при 1115 cm^{-1} . Эта полоса отсутствует в спектре $CaAc_2$, но появляется в виде острого и достаточно сильного поглощения в спектре $CaBt_2$. В работе [17] полоса, найденная в спектре метилового эфира лауриновой кислоты (снятом в CCl_4) при 1112 cm^{-1} отнесена к C—C скелетным колебаниям алкильной цепи, связанной с концевой группой. Такое отнесение нам представляется весьма вероятным в виду того, что например, в спектре HLr отсутствует, вернее, имеется другая слабая острая полоса при 1085 cm^{-1} . Для сравнения нами был снят спектр лаурата натрия, в этом случае обнаруживалась только полоса при 1085 cm^{-1} . Таким образом, кажется достаточно обоснованным отнесение острой сильной полосы при 1115 cm^{-1} к C—C скелетным колебаниям α, β, γ углеродных атомов алкильных цепей солей кальция в твердом состоянии.

Имеющаяся поблизости полоса, смещающаяся от 1060 cm^{-1} $CaBt_2$ до 1110 cm^{-1} в виде плеча у $CaPm_2$ (в спектре $CaSt_2$ перекрывается полосой 1115 cm^{-1}) с большой вероятностью может быть отнесена к C—C скелетным колебаниям алкильных цепей вместе с деформационными колебаниями CH_2 -групп. Эта полоса обнаруживается как в спектрах лаурата натрия и HLr , так и в спектрах [18] кислот и их метиловых эфиров алкильного гомологического ряда.

Диффузная слабая полоса, находящаяся при 1050 cm^{-1} также относится к C—C скелетным колебаниям и, в соответствии с литературными данными [14, 18], наиболее интенсивна и расчленена на отдельные составляющие при 10 углеродных атомах в алкильной цепи. В спектрах $CaAn_2$, начиная от лаурата, для высших членов ряда происходит сначала уменьшение интенсивности, затем увеличение диффузности полосы.

Кроме перечисленных выше, найдены еще четыре очень слабые полосы, представленные в таблице III (А, В, С, D), максимумы которых с увеличением длины алкильной цепи смещаются в сторону меньших частот в среднем на 50—60 см⁻¹. Эти полосы могут быть пригодны только для установления идентичности отдельных солей.

В рассматриваемой области частот, кроме полосы при 1115 см⁻¹ в гомологическом ряду не смещаются максимумы только двух весьма слабых полос, находящихся при 960 и 940 см⁻¹. Эти полосы, вероятно, являются резонантами $\beta_{as}CO_2^-$ колебаний, имеющих основное поглощение в области частот 480—460 см⁻¹ [6, 9].

В области частот 800—650 см⁻¹ надежно установленной является полоса соответствующая асимметричным деформационным колебаниям в плоскости метиленовых групп $\beta_{as}CH_2$ алкильных цепей. Представленные в таблице IV данные, полученные нами, показывают, что в соответствии со взглядами изложенными в [2], только с большой осторожностью можно принимать в качестве характеристики кристалличности, расщепление полосы при 720 см⁻¹. Интенсивность этой полосы, как и следовало ожидать, возрастала с увеличением длины алкильной цепи.

Таблица IV

Смещение максимумов полос поглощения в ИК-спектрах кристаллических образцов $CaAn_2 \cdot nH_2O$ в области частот 800—650 см⁻¹

Отнесение Соль	Е	$\beta_{as}CH_2$	γ_{as} и/или $\gamma_s CO_2^-$
$CaAc_2$			680 ← 660
$CaBt_2$	780*	760 ← 740	660
$CaKon_2$	780	760 → 730	670
$CaKil_2$	780	740 → 725	670
$CaKin_2$	780	740 → 725	680
$CaLr_2$	780	730 → 720	680
$CaMir_2$	785 760	720	680 ← 670
$CaPm_2$	785 765	720	680 ← 670
$CaSt_2$	785 765	720	700 680 ← 665

* в виде плеча на указываемой стрелкой полосе

Слабая полоса поглощения, обнаруживаемая при 780 см⁻¹ и расщепляющаяся для высших гомологов ряда, также относится к числу трудно устанавливаемых полос (полоса Е в табл. IV).

Несомненно представляет интерес полоса, появляющаяся в спектре $CaAc_2$ в виде резкого дублета при 680 и 660 см⁻¹. При увеличении длины цепи полоса становится все более диффузной. Согласно работам [19, 20], эта полоса должна быть отнесена к внеплоскостным деформационным колебаниям карбоксилата γ_{as} и/или $\gamma_s CO_2^-$, но, повидимому, на основные колебания накладывается влия-

ние колебаний алкильной цепи. Отнесение этой полосы нельзя считать надежным ввиду того, что и в спектре *HLr* наблюдается полоса при 690 см^{-1} . Отметим, что в спектре лаурата натрия нами найдена острая полоса поглощения при 700 см^{-1} .

Таким образом, из вышеизложенного, на основании анализа полученных экспериментальных данных по гомологическому ряду, можно сделать некоторые заключения относительно ИК-спектров кальциевых солей алифатических одноосновных кислот.

Полоса поглощения ν_{OH} , находящаяся при 3400 см^{-1} , для количественного определения содержания воды в изученных солях, с применением *KBr*-ных таблеток, непригодна.

Гидратная вода солей, обычно дающая полосу поглощения β_{H-O-H} при $1630\text{—}1615\text{ см}^{-1}$, вследствие перекрывания с карбоксилатными колебаниями у короткоцепных солей, также трудно устанавливаемая.

В области проявления $\nu_s CO_2^-$, вследствие наложения полосы $\beta_s \alpha-CH_2$ для изученного ряда слей *CaAn₂* только начиная от капроната и выше представляется возможность отнести полосу, находящуюся при 1425 см^{-1} , к симметричным валентным колебаниям карбоксилатной группы. Однако, необходимо отметить, что если симметричные деформационные колебания в плоскости $\alpha-CH_2$ групп дают в солях *CaAn₂* расщепленную на дублетную достаточно сильную полосу, то возможно, что полоса соответствующая $\nu_s CO_2^-$ перекрывается и не обнаруживается.

Анализ области прогрессии полбс позволил нам предположить, что две слабые полосы, берущие свое начало при 1270 и 1240 см^{-1} в спектре *CaAc₂*, и постепенно смещающиеся в сторону меньших частот, могут быть отнесены к валентным колебаниям углеродных атомов конца цепей. Отделение двух вышеупомянутых полос от обычно принятой области прогрессии полос обусловленных $\gamma_{as} CH_2 + \gamma_s CH_2 + C-C_{\text{скелетн.}}$ колебаниями алкильных цепей связанных с полярной группой показало, что количество приблизительно эквидистантных полос для исследованного ряда солей *CaAn₂* находится в соответствии с правилом Джонса, начиная уже от *CaBt₂*, а не только для высших членов гомологического ряда [3, 16].

В области «отпечатки пальцев» спектров найден ряд полос, кроме известных уже из литературы «серии 1050 см^{-1} » [14] и $\beta_{as} CH_2$, которые показывают закономерное смещение в сторону меньших частот на $50\text{—}65\text{ см}^{-1}$ в исследованном ряду: полосы А, В, С, и D.

Характер полбс, находящихся при 1115 см^{-1} и около 670 см^{-1} , позволяет предположить, что они могут быть после дальнейшего более точного их отнесения, использованы для идентификации и установления структуры различных солей карбоновых кислот.

Литература

- [1] Nakamoto, K.: *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley and Sons, New York. 1963.
- [2] Беллами, Л.: Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул «Мир», Москва. 1971.
- [3] Meiklejohn, R. A., R. J. Meyer, S. M. Aronovic, H. A. Schuette, V. W. Meloch: *Anal. Chem.* 29, 329 (1957).

- [4] *Андор, И. А., Я. Киш.*: Acta Phys. et Chem. Szeged **21**, 143 (1975).
- [5] *Gyenes, I.*: Titrationen in Nichtwässrigen Medien, Akadémiai Kiadó, Budapest. 1970. S. 245.
- [6] *Holly, S., P. Sohár.*: Infravörös spektroszkópia (Инфракрасная спектроскопия), Műszaki Könyvkiadó, Budapest. 1968.
- [7] *Андор И., Я. Балаж, С. В. Фелдьман.*: Acta Phys. et Chem. Szeged **20**, 157 (1974).
- [8] *Gmelins Handbuch, Calcium Teil B 1, Syst. Num. 28.* Verlag Chemie, GmbH., Weinheim. 1956. S. 162.
- [9] *Ellis, B., H. Pyszora.*: Nature **181**, 181 (1958).
- [10] *Nakatomo, K., P. J. McCarthy.*: Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds, J. Wiley and Sons, New York. 1968.
- [11] *Fodor, G.*: Szerves Kémia, I. köt. (Органическая химия, т. I.), Tankönyvkiadó, Budapest. 1960. ст. 183.
- [12] *Наканиси, К.*: Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», Москва. 1965. ст. 72.
- [13] *Spinner, E.*: J. Chem. Soc. **1964**, 4217.
- [14] *Brown, J. K., N. Sheppard.*: Trans. Faraday Soc. **50**, 535 (1954).
- [15] *Jones, R. N., A. F. McKay, R. G. Sinclair.*: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2575 (1952).
- [16] *Childers, E., G. W. Struthers.*: Anal. Chem. **27**, 737 (1955).
- [17] *Jones, R. N.*: Canad. J. Chem. **40**, 301 (1962).
- [18] *Jones, R. N.*: Canad. J. Chem. **40**, 321 (1962).
- [19] *Hummel, D.*: Identification and Analysis of Surface-Active Agent (Text Volume), Intersci. Publ. 1962., p. 46.
- [20] *Салимов, М. А., В. А. Пчелин, А. В. Керимбеков.*: Ж. физ. химии **37**, 2285 (1963).

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF LONG CHAIN FATTY ACID SALTS, II.

Infrared Spectroscopy of the Calcium Salts of Aliphatic Monoacids

J. A. Andor, Z. Kiss and J. Balázs

It was pointed out that calcium salts of monoacids having even carbon number can be produced for caproic acid to stearic acid by interface reaction of dynamic emulsions (IFR). The composition of formed salts by IFR was determined by TG, X-ray and IR and the crystal structure was proved. IR spectra of calcium salts formed from acetic acid to stearic acid in the region from 3800 to 650 cm^{-1} were discussed in detail.