

# ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА БЕРИЛЛИЯ И КАЛИЕВЫХ МЫЛ НАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ, I.

## Выделение продуктов и ИК-спектры

Л. Д. СКРЫЛЕВ, Л. А. СИНЬКОВА, И. И. СЕЙФУЛЛИНА,

Кафедра физической химии университета им. И. И. Мечникова, Одесса

И. А. АНДОР

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

*(Поступило в редакцию 2 ноября 1981 г.)*

Изучено взаимодействие водных растворов хлорида бериллия и калиевых мыл лауриновой, тридекановой и миристиновой кислот при разных рН среды. Образовавшиеся осадки выделены способами флотации и центрифугирования. Описаны основные свойства продуктов, изученные методами инфракрасной спектроскопии, рентгеновской дифракции и термического анализа.

Насыщенные жирные кислоты и их калиевые мыла широко используются в качестве экстракционных реагентов [1] и флотационных собирателей [2, 3] при концентрировании редких и рассеянных элементов. Однако, сведения о продуктах взаимодействия их с ионами редких и рассеянных элементов крайне малочисленны и противоречивы [4, 5]. Это в значительной степени затрудняет целенаправленный выбор экстракционных реагентов и флотационных собирателей.

Ниже изложены результаты ИК-спектроскопических, рентгенографических и термогравиметрических исследований продуктов, образующихся при взаимодействии разбавленных водных растворов хлорида бериллия и калиевых мыл лауриновой, тридекановой и миристиновой кислот, взятых в количествах, стехиометрически необходимых для образования средних солей бериллия состава  $\text{Be}[\text{C}_n(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2$ , где  $n=10, 11$  и  $12$ .

### *Объекты и методы исследования*

Для приготовления водного (0.2%-ного) раствора хлорида бериллия ( $\text{BeCl}_2$ ) использовали реактив «химически чистый». Водные растворы (0,015—0,470%-ные) лауринового, тридеканового и миристинового мыл получали путем нейтрализации (при нагревании) соответствующих жирных кислот водным раствором гидроксида калия (KOH) [6]. После получения, растворы мыл подщелачивали.

лачивали (для предотвращения гидролиза) до  $\text{pH}=11.6$ . Концентрация мыл в растворах была ниже их критической концентрации мицеллообразования [7]. Взаимодействие растворов  $\text{BeCl}_2$  и калиевых мыл жирных кислот протекало быстро и сопровождалось образованием высокодисперсных осадков. Осадки отделяли от растворов центрифугированием или флотацией [8] и сушили на воздухе при комнатных температурах до постоянной массы.

Центрифугирование растворов проводили на лабораторной центрифуге ЦЛС-3 при скорости вращения ротора  $65\text{--}85 \text{ rev s}^{-1}$ . Флотацию осадков осуществляли в камере импеллерной флотационной машины 136 В-ФЛ Ленинградского опытного завода «Механобр» емкостью  $1 \text{ dm}^3$ . Требуемые значения  $\text{pH}$  растворов  $\text{BeCl}_2$  устанавливали, после прибавления к ним растворов калиевых мыл, с помощью  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  соляной кислоты ( $\text{HCl}$ ) и  $\text{KOH}$ . Контроль за значением  $\text{pH}$  растворов осуществляли посредством  $\text{pH}$ -метра марки  $\text{pH-340}$  со стеклянным электродом.

ИК-спектры таблетированных с  $\text{KBr}$  осадков получали на установках Perkin Elmer и Unicam SP—1000 в области  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ . Интерпретацию спектров проводили в соответствии с известными корреляциями [9—12] и на основании сравнения ИК-спектров осадков, калиевых мыл и жирных кислот. Рентгеновские дифрактограммы осадков снимали на установке УРС—50 ИМ с применением железного анода, идентификацию найденных характерных межплоскостных расстояний проводили по картотеке ASTM [13]. Термогравиметрический анализ осадков проводили на дериватографе MOM G—425 в платиновом тигле в интервале температур  $298\text{--}873 \text{ K}$ , в статической атмосфере воздуха. Скорость нагрева образцов составляла  $0.17 \text{ K s}^{-1}$ . Эталонном служил свежепрокаленный оксид алюминия.

Исследованиям подвергались осадки образовавшиеся при обработке калиевыми мылами жирных кислот растворов  $\text{BeCl}_2$  с значениями  $\text{pH}$  водной среды равными 2.0, 4.5, 6.0 и 11.2.

### *Экспериментальные результаты и их обсуждение*

Проведенные исследования показали, что в ИК-спектрах осадков, выделенных из растворов с значением  $\text{pH}=2$  (рис. 1) имеются только полосы характерные для насыщенных алифатических кислот в твердом состоянии. Наиболее интенсивная острая полоса, соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы, при  $1700 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ); широкая средней интенсивности диффузная полоса, соответствующая внеплоскостным деформационным колебаниям гидроксильных групп в ассоциированных димерных карбоксильных циклах кислот, при  $940 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$ ) и гибридные полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям ( $\nu_{\text{C-O}}$  и  $\beta_{\text{OH}}$ ) при  $2680$ ,  $1410$  и  $1310 \text{ cm}^{-1}$ . Кроме перечисленных полос в спектрах наблюдаются еще полосы характерные для колебаний связей  $\text{C-H}$  ( $\nu_{\text{CH}}$ ) в области  $2960\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$ ; характерные для деформационных колебаний метильных и метиленовых групп в области  $1470\text{--}1360$  и  $720 \text{ cm}^{-1}$ , и полосы соответствующие колебаниям достаточно длинных углеводных цепей в твердом состоянии около  $1100 \text{ cm}^{-1}$  и в области  $1350\text{--}1180 \text{ cm}^{-1}$ . В этой последней, так называемой области «прогрессии по-

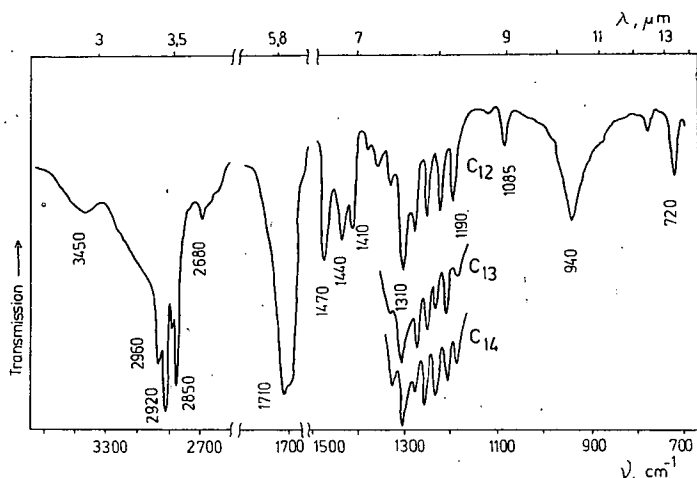


Рис. 1. ИК-спектры осадков, полученных при взаимодействии  $\text{BeCl}_2$  с водными растворами калиевых мыл жирных кислот: лауриновой —  $\text{C}_{12}$ , тридекановой —  $\text{C}_{13}$  и миристиновой —  $\text{C}_{14}$ , при  $\text{pH}=2.0$

лос» [14], для всех исследуемых осадков, полученных при  $\text{pH}=2.0$  четко проявляются приблизительно эквидистантные полосы в количестве, соответствующем правилу Джонса [15] (см. рис. 1).

Вышеприведенные данные дают основание полагать, что осадки, выделенные из растворов с значением  $\text{pH}=2.0$ , представляют собой свободную жирную кислоту. Последнее хорошо согласуется с данными рентгеновской дифракции показавших, что осадок, образовавшийся, например, с применением  $\text{KLG}$  характеризуется межплоскостными расстояниями 138, 410 и 370 nm, т.е. представляет собой  $\alpha$ -форму лауриновой кислоты ( $\text{HLG}$ ) [13].

В ИК-спектрах осадков, образующихся при взаимодействии растворов лаурата, тридеканата и миристана калия с растворами  $\text{BeCl}_2$  при  $\text{pH}=4.5$  (рис. 2 и 3) наблюдается ряд новых полос. Спектры для всех осадков идентичны, различие наблюдается, аналогично спектрам кислот, только в области «прогрессии полос», поэтому на рис. 2 и 3 представлен для примера лишь один спектр осадков и для сравнения приведены спектры кристаллического  $\text{KLG}$  и порошка гидроксида бериллия ( $\text{Be}(\text{OH})_2$ ).

Из рис. 2 видно, что в области длин волн от 7 до 16  $\mu\text{m}$  по сравнению со спектром  $\text{KLG}$ , (кривая 1) спектр осадка полученного при  $\text{pH}=4.5$  (кривая 2) обладает двумя сильными достаточно острыми полосами, находящимися при 950 и 810  $\text{cm}^{-1}$ . Аналогично, на рис. 3 в спектре осадка (кривая 2) имеются острые полосы при 3620, 1710  $\text{cm}^{-1}$  и диффузная слабая при 2680  $\text{cm}^{-1}$ . Принимая во внимание спектр  $\text{Be}(\text{OH})_2$  (кривые 3 рис. 2 и 3), содержащего некоторое количество связанной воды (полоса в области 1630  $\text{cm}^{-1}$ ) можно сделать следующее отнесение характеристических полос. Острая средней интенсивности полоса при 3620  $\text{cm}^{-1}$  соответствует валентному колебанию ( $\nu\text{OH}$ ) гидроксила связанного с металлом (11). Наличие полос при 2680, 1710, 1415, 1310 и 950  $\text{cm}^{-1}$

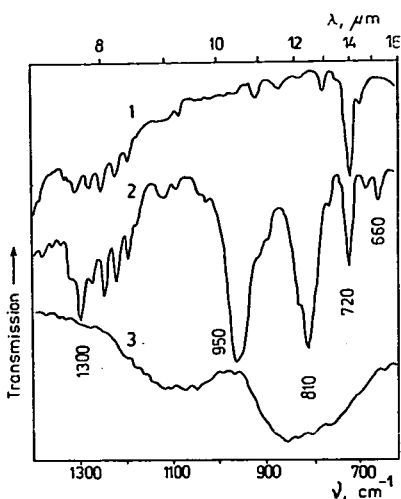


Рис. 2. ИК-спектры в интервале длин волн от 7.1 до 16  $\mu\text{m}$ : KCl — 1, осадка полученного при  $\text{pH}=4.5$  — 2 и  $\text{Be}(\text{OH})_2$  — 3

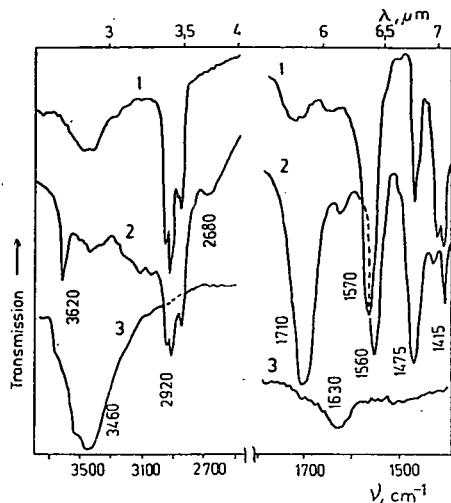


Рис. 3. ИК-спектры в интервале длин волн от 2.6 до 4  $\mu\text{m}$  и 5.9 до 7.1  $\mu\text{m}$ : KCl — 1, осадка полученного при  $\text{pH}=4.5$  — 2 и  $\text{Be}(\text{OH})_2$  — 3

свидетельствуют о присутствии карбоновой кислоты. Однако, необходимо отметить, что полоса, соответствующая  $\gamma\text{OH}$  димеров карбоновых кислот, имеет некоторый сдвиг в коротковолновую сторону на  $10\text{ cm}^{-1}$  и вид полосы несколько отличается от обычного, т.е. интенсивность ее больше, а диффузность меньше.

Острая очень интенсивная полоса при  $1560\text{ cm}^{-1}$  соответствует асимметричным валентным колебаниям карбоксилатной группы ( $\nu_{as}\text{ CO}_2^-$ ). Симметричные валентные колебания карбоксилатной группы ( $\nu_s\text{ CO}_2^-$ ) идентифицировать затруднительно. В этой области спектра накладываются друг на друга разные характеристические полосы. В связи с этим, острую средней интенсивности полосу при  $1415\text{ cm}^{-1}$  можно отнести как к деформационным колебаниям гидроксила ( $\beta\text{OH}$ ), с которым сочетаются валентные колебания связи  $\text{C}-\text{O}$  в карбоксильной группе кислот ( $\nu\text{C}-\text{O}(\text{H})$ ), так и к симметричным валентным колебаниям карбоксилатной группы. С другой стороны, полоса при  $1475\text{ cm}^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям метильных групп ( $\delta_{as}\text{ CH}_3$ ), в значительной мере уширена и интенсивность ее достигает интенсивность полосы  $\nu_{as}\text{ CO}_2^-$ . Это обстоятельство позволяет предположить, что полоса, находящаяся при  $1475\text{ cm}^{-1}$ , является гибридной полосой  $\nu_s\text{ CO}_2^-$  и  $\delta_{as}\text{ CH}_3$ . Интенсивная полоса при  $810\text{ cm}^{-1}$  вполне надежно может быть отнесена к валентному колебанию связи металл — кислород ( $\nu\text{Be}-\text{O}(\text{H})$ ).

В соответствии с вышеизложенным можно прийти к заключению, что осадки, образующиеся при взаимодействии  $\text{BeCl}_2$  с растворами лаурата, тридеканата и миридата калия при  $\text{pH}=4.5$ , состоят из основной бериллиевой соли соответствующей жирной кислоты  $\text{Be}(\text{OH})[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]$  и свободной жирной кислоты  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ .

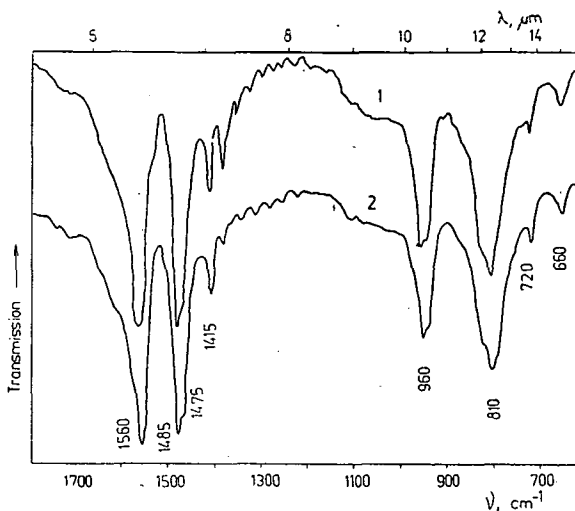


Рис. 4. ИК-спектры в интервале длин волн от 5.6 до 16  $\mu\text{m}$  осадков полученных при: рН=6.0 — 1 и рН=11.2— 2

ИК-спектры осадков полученных при рН=6.0 и 11.2 (рис. 4, кривая 1 и 2) весьма схожи между собой, но значительно отличаются от спектра осадка, полученного при рН=4.5. В спектрах осадков, полученных при более высоких рН среды, отсутствуют полосы характерные для неионизированных карбоксильных групп жирных кислот при 2680, 1710 и 1310  $\text{cm}^{-1}$ , т.е. в осадке нет карбоновой кислоты. Из числа характерных для карбоновых кислот частот, в спектрах наблюдается гибридная полоса колебаний  $\beta\text{OH} + \nu\text{C—O}$  при 1415  $\text{cm}^{-1}$ , однако, вторая, гибридная полоса, характерная для кислот  $\nu\text{C—O} + \beta\text{OH}$ , найденная нами для НЛг при 1310  $\text{cm}^{-1}$ , в интенсивности которой преобладающую роль играет  $\nu\text{C—O}$  [12] не обнаруживается. Это указывает на отсутствие такого типа сочетания связей в осадках. В спектрах осадков, полученных при рН=6.0 и 11.2 сохраняется также полоса  $\gamma\text{OH}$  (волновое число которого вследствие ограничений накладываемых водородной-связью в димерах кислот увеличивается до значений достигающих 940  $\text{cm}^{-1}$ ). Однако, как мы уже отмечали при рассмотрении спектра осадка полученного при рН=4.5, максимум полосы несколько сдвигается в коротковолновую сторону (до 950  $\text{cm}^{-1}$ ), и вид полосы также изменяется. Эта тенденция сохраняется при переходе и спектрам осадков, полученных при более высоких рН. Вышеприведенные данные позволяют предположить, что в основных бериллиевых солях карбоновых кислот водород гидроксильной группы образует водородную связь с кислородами карбоксилата. В кристаллической структуре солей, ограничения накладываемые на колебания  $\gamma\text{OH}$ , могут оказаться более сильными, чем в кислотах, что приводит к повышению частоты колебаний до 960  $\text{cm}^{-1}$  и обострению пика полосы поглощения.

В спектрах осадков, полученных при рН=6.0 и 11.2, четко проявляются полосы, характерные для колебаний  $\nu\text{OH}$  при 3620  $\text{cm}^{-1}$  и  $\nu\text{Be—O(H)}$  при

810  $\text{cm}^{-1}$ . В области 1360—1200  $\text{cm}^{-1}$  эквидистантные полосы, соответствующие С—С скелетным и  $\gamma_{\text{CH}_2}$  колебаниям алифатических цепей в кристаллическом состоянии, в спектрах осадков очень слабо выражены, что вместе с малой интенсивностью полосы при 720  $\text{cm}^{-1}$  ( $\beta_{\text{asCH}_2}$ ) может свидетельствовать о низкой степени кристалличности исследованных образцов.

Максимум полосы, соответствующей колебаниям  $\nu_{\text{asCO}_2^-}$  остается без изменений при 1560  $\text{cm}^{-1}$ . Заслуживает внимания то обстоятельство, что предположенная на основании *рис. 3* сложность полосы при 1475  $\text{cm}^{-1}$  становится явной в спектрах осадков полученных при рН=6.0 и 11.2 (*рис. 4*), при этом происходит смещение максимума до 1485  $\text{cm}^{-1}$ , который может быть отнесен к колебаниям  $\nu_{\text{sCO}_2^-}$  и появляется плечо при 1470  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующее колебаниям  $\delta_{\text{asCH}_3}$ .

Из анализа спектров осадков следует, что образцы полученные при рН=6.0 и 11.2 спектроскопически идентичны, не содержат свободной карбоновой кислоты и представляют собой основную соль бериллия состава  $\text{Be}(\text{OH})[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]$ . Однако, рентгено-дифрактограммы у названных образцов несколько отличаются. Для осадка, полученного при рН=6.0, характерные межплоскостные расстояния найдены равными 141, 94.0, 46.8 и 35.2 нм, а для осадка, полученного при рН=11.2—140, 94.5, 46.4 и 35.0 нм. Это различие и данные, полученные по изучению электромиграции ионов, дают определенное основание предположить, что осадок, полученный при рН=11.2, представляет собой комплексную соль типа  $\text{K}_{4-(l+m)}\text{Be}(\text{OH})_l[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_m$ . Такая соль, однако, должна была бы иметь полосу  $\nu_{\text{asCO}_2^-}$  при несколько меньших длинах волн, чем найденные нами [16]. Обнаруживающаяся в полученных нами спектрах уширение и появление диффузности полосы при 1560  $\text{cm}^{-1}$  в сторону меньших длин волн (*рис. 4*), не является достаточным основанием для принятия предположения об образовании комплексной соли.

Проведение термического анализа в условиях воздушно-термической деструкции показало, что все четыре образца устойчивы примерно до 483 К, затем экзотермическим эффектом начинается потеря массы образца. Остальные термические показатели у разных образцов различны. Полученные экспериментальные данные приведены в *таблице*.

Из данных *таблицы* следует, что все четыре осадка отличаются друг от друга по составу и подтверждают выводы сделанные на основании анализа спектров исследуемых образцов. В осадках, полученных при рН=2.0 и 4.5, эндотермический максимум, наблюдающийся при 317 К без какой-либо потери

Таблица  
Данные дифференциальной термогравиметрии

Образец получен. при рН	Эндотерм. максимум $T_{\text{плавл.}} / \text{K}$	Экзотерм. максимум Т/К	Эндотерм. максимум Т/К
2,0	317	513	543
4,5	317	513	573
6,0	—	553	613
11,2	—	573	633

массы, соответствует температуре плавления HLG. В соответствии с содержащейся свободной кислотой в этих образцах, при одинаковых температурах (513 К) начинается окислительная деструкция с одновременно происходящим испарением HLG (543 К). Разложение основной соли бериллия имеет более высокую температуру (573 К).

В осадках, полученных при pH=6.0 и 11.2 не содержится свободной HLG в заметных количествах. Температуры экзотермического и эндотермического максимумов соответственно увеличиваются. Эти данные, показывая различие между составом осадков, однако, не позволяют окончательно решить вопрос о более точном составе и строении образца полученного при pH=11.2.

#### Литература

- [1] Золотов, Ю. А., Н. М. Кузьмин: Экстракционное концентрирование, «Химия», Москва, 1971.
- [2] Себба, Ф.: Ионная флотация, «Металлургия», Москва, 1965.
- [3] Кузькин, С. Ф., А. М. Гольман: Флотация ионов и молекул, «Недра», Москва, 1971.
- [4] Тютюнников, Б. Н.: Химия жиров, «Пищевая пром», Москва, 1974.
- [5] Виноградов, Г. В.: Успехи хим., 20, 533 (1951).
- [6] Маркина, З. Н., Н. Н. Цикурина, Н. З. Костова, П. А. Ребиндер: Коллоидн. ж., 26, 76 (1964).
- [7] Шинода, К.: Коллоидные поверхностно-активные вещества, «Мир», Москва, 1966.
- [8] Скрылев, Л. Д., Л. А. Дашук, Ю. Ф. Синьков: Изв. вузов, Цветная металлургия, 1976, №6, ст. 8.
- [9] Накамото, К.: Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», Москва, 1966.
- [10] Шевченко, Л. Л.: Успехи хим., 32, 457 (1963).
- [11] Беллами, Л.: Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», Москва, 1971.
- [12] Holly, S., P. Sohár: Infravörös spektroszkópia (Инфракрасная спектроскопия), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968.
- [13] Картотека ASTM, карт. №3-0253.
- [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 (1959).
- [16] Schmelz, M. J., I. Nakagawa, S. Mizushima, J. V. Quagliano: J. Amer. Chem. Soc., 81, 287 (1959).

### PRODUCTS OF THE REACTIONS BETWEEN $\text{BeCl}_2$ AND POTASSIUM SALTS OF SATURATED FATTY ACIDS IN AQUEOUS SOLUTIONS, I.

#### *Separation of products and their I.R. spectra*

L. D. Skrylev, L. A. Shinkova, I. I. Seifullina, J. A. Andor

The products of the reactions between  $\text{BeCl}_2$  and the potassium salts of lauric, tridecanoic and myristic acids in aqueous solutions of various pH were investigated. The resulting precipitates were separated by flotation and centrifugation. The basic properties of the products were examined by I.R. spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis.