

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

## Состав и термические свойства продуктов

И. А. АНДОР, И. ДРЕВЕНИ, О. БЕРКЕШИ,

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

Л. Д. СКРЫЛЕВ

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

*(Поступило в редакцию 15 апреля 1982 г.)*

Дифференциально-термическим, термо-гравиметрическим и атомно-абсорбционным методами анализа, а также инфракрасной спектроскопией изучены продукты взаимодействия водных растворов хлорида бериллия и калиевого мыла лауриновой кислоты. Показано, что образующиеся продукты имеют состав  $\text{Be}(\text{OH})[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COO}]$  и, в зависимости от pH среды, при взаимодействии исходных растворов, содержат различные количества примесей лауриновой кислоты и ее калиевого мыла.

Сведения о составе, термических свойств и структуре продуктов взаимодействия водных растворов солей различных элементов с мылами щелочных металлов весьма важны при экстракционном и флотационном их выделении и дальнейшей переработке этих продуктов. В предыдущей работе [1] сообщались данные о продуктах взаимодействия водных растворов хлорида бериллия ( $\text{BeCl}_2$ ) и калиевых мыл лауринового, тридеканового и миристинового кислот при различных pH среды. Ниже изложены результаты дальнейшего физико-химического исследования продукта взаимодействия  $\text{BeCl}_2$  и водного раствора калиевого мыла лауриновой кислоты (KLG).

Способы получения, выделения и основные методы исследования описаны в предыдущем сообщении [1]. В данной работе с целью установления содержания металлов в продуктах, был проведен атомно-абсорбционный анализ на спектрофотометре типа AAS—1—M (Zeiss). Для выяснения термических свойств осадков выделенных из растворов с pH=4.5, 6.0 и 11.2, провели их дериватографическое исследование в динамической инертной атмосфере азота высокой чистоты. Применяли скорость нагрева  $0.1 \text{ K s}^{-1}$ , скорость потока азота была  $5.5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , навески образцов составляли 50 mg. Изменение условий проведения термического анализа было необходимо потому, что в применяемых нами ранее условиях [1] (статическая атмосфера воздуха и достаточно высокая скорость нагрева, составляющая  $0.17 \text{ K s}^{-1}$ ) не были получены такие экспериментальные данные, которые однозначно и количественно указывали бы на состав осадков.

Для оценки полученных экспериментальных данных термического анализа продуктов необходимо было провести дериватографическое изучение свойств

соединений: KLG, лауриновой кислоты (HLg) и гидроксида бериллия ( $\text{Be}(\text{OH})_2$ ). На рис. 1 представлены данные по термической потере массы (кривые TG) и кривые дифференциального термического анализа (DTA).

Наиболее простое термическое поведение характерно для HLg, которая начинает интенсивно испаряться при 433 К и при условиях наших опытов испарение завершается до 588 К. Затем происходит еще небольшая потеря массы ( $\approx 5\%$ ), а при 773 К достигается относительно стабильный остаток, составляющий  $\approx 10\%$  от исходной массы (кривая 5) и представляющий собой продукт осмоления. В соответствии с описанным, на кривой DTA (кривая 2) наблюдаются эндотермические максимумы при 325 К и 553 К, соответствующие температурам плавления и кипения HLg при данных условиях.

$\text{Be}(\text{OH})_2$  сначала теряет адсорбированную влагу, которая выделяется первой ступенью на кривой TG (кривая 6), с соответствующим эндотермическим максимумом при 383 К (кривая 3). При более высоких температурах удаляется структурная вода (вторая ступень на кривой TG) с эндотермическим максимумом при 528 К. Остаток выше 773 К представляет собой оксид бериллия.

Термическое поведение KLG несколько более сложно. На кривой TG (кривая 4) наблюдаются две ступени, первая из которых может объясняться только наличием некоторого количества HLg (небольшой максимум на кривой DTA (кривая 1) при 553 К). Вторая ступень кривой TG соответствует разложению KLG, эндотермический максимум температурной деструкции которого нахо-

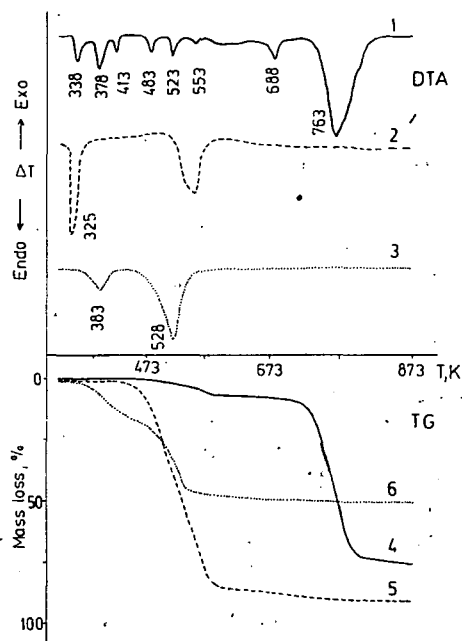


Рис. 1. Данные термогравиметрического (TG) и дифференциально-термического анализа (DTA): KLG — 1 и 4, HLg — 2 и 5,  $\text{Be}(\text{OH})_2$  — 3 и 6.

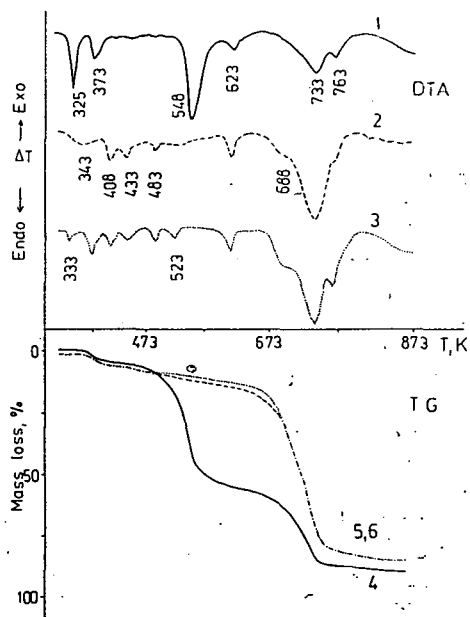


Рис. 2. Данные термогравиметрического (TG) и дифференциально-термического (DTA) анализа продуктов, выделенных при значениях pH среды: 4.5 — 1 и 4, 6.0 — 2 и 6, 11.2 — 3 и 5

дится при 763 К (*кривая 1*). Остаток представляет собой смесь  $K_2CO_3$  и продуктов осмоления. На кривой ДТА (*кривая 1*) для КЛг наблюдается ряд максимумов при температурах которых не происходит изменений массы испытуемого образца. Эти эндотермические эффекты соответствуют термическим полиморфным превращениям КЛг. Найденные температуры фазовых превращений КЛг находятся в хорошем соответствии с описанными в литературе для щелочных мыл высших алифатических кислот [2, 3]. Находящаяся при 688 К (*кривая 1*) эндотермический максимум кривой ДТА, может быть принят за истинную точку плавления КЛг, по аналогии с найденными нами ранее для кальциевых солей жирных кислот [4].

На *рис. 2* представлены данные термического анализа осадков, образующихся при взаимодействии водных растворов  $BeCl_2$  и КЛг при различных рН среды. Термогравиметрия осадка выделенного при рН=4.5, представленного на *кривой 4*, показывает наличие трех ступеней потери массы. Первая ступень, заканчивающаяся до 433 К, может соответствовать только выделению воды. Поскольку испытуемые образцы предварительно были высушены в эксикаторе, по-видимому, эта ступень показывает выделение воды, находящегося в осадке в связанном виде. Вторая ступень кривой ТГ соответствует испарению НЛг, на что указывает максимум на кривой ДТА при 548 К (*кривая 1*). О наличии свободной НЛг свидетельствует также острый максимум кривой ДТА при 325 К, что соответствует температуре плавления НЛг при условиях наших опытов (*рис 1, кривая 2*). Третья ступень кривой ТГ (*рис. 2, кривая 4*) показывает распад бериллиевой соли, который характеризуется эндотермическим максимумом при 733 К (*кривая 1*). Обнаруживающийся при 763 К небольшой сопутствующий максимум на кривой ДТА, может свидетельствовать о наличии некоторого количества КЛг, разлагающегося при этой температуре (*рис. 1, кривая 1*). Таким образом, из вышеприведенного анализа данных следует, что осадок, полученный при рН=4.5 содержит 54 масс.% НЛг и основной соли лаурата бериллия с некоторой примесью КЛг.

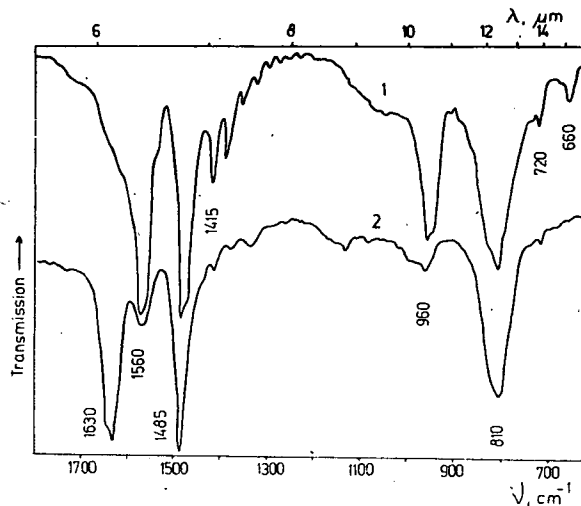
Кривые ТГ осадков, полученных при рН среды равных 6.0 и 11.2 (*рис. 2, кривые 5 и 6*), мало отличаются друг от друга. Воды выделяется в несколько большем количестве, чем в предыдущем случае, достигая 4%. При предположении, что после выделения воды, остаток представляется составом  $Be_2O \cdot [CH_3(CH_2)_{10}COO]_2$ , рассчитанное на основании полученных экспериментальных данных мольное соотношение воды и указанной соли бериллия очень близко к единице.

Кривые ДТА осадков, полученных при рН среды равных 6.0 и 11.2 (*рис. 2, кривые 2 и 3*), показывают также большое сходство. Оценить значение различия между ними помогает их сопоставление с данными, полученными для КЛг (*рис. 1, кривая 1*). Очевидно, что для образца выделенного при рН=11.2 более резко выражены максимумы на кривой ДТА, характерные для температур фазовых превращений КЛг, чем на кривой ДТА образца выделенного при рН=6.0. Это обстоятельство свидетельствует, что в продуктах с повышением рН среды возрастает количество примеси КЛг.

На кривых ДТА всех осадков имеется максимум при 623 К. В условиях опыта это соответствует температуре плавления бериллиевой соли лауриновой кислоты состава  $Be_2O[CH_3(CH_2)_{10}COO]_2$ .

Для уточнения количественного содержания металлов в осадках, был проведен атомно-абсорбционный анализ. Полученные этим методом данные представлены в *таблице*. Из данных *таблицы* следует, что во всех осадках обнаруживается наличие калия в довольно значительных количествах. Сопоставление данных *таблицы* и *рис. 1* и *2* свидетельствует о том, что калий находится в продуктах в виде примеси KLG (см. *рис. 1*, кривая 1 и *рис. 2*, кривая 3). Из данных *таблицы* видно, что высокие pH среды приводят к образованию продуктов с более значительным количеством примеси KLG. Однако, также видно, что мольные соотношения элементов бериллия и калия порядка нескольких десятков что исключает предположение образования комплексных молекул.

С целью проверки состава продуктов взаимодействия водных растворов  $\text{BeCl}_2$  и KLG были сняты их ИК-спектры после нагревания до 433 К, что соответствует температуре окончания первой ступени кривых TG. На *рис. 3* пред-



*Рис. 3.* ИК-спектры продукта, выделенного при pH среды равным 6,0: образец выдержанный в эксикаторе — 1, образец нагретый в атмосфере  $\text{N}_2$  до 433 К — 2

ставлены ИК-спектры осадка полученного при pH=6.0 и выдержанного в эксикаторе (*кривых 1*), а также прогретого в атмосфере азота до 433 К (*кривых 2*). Спектры имеют характерные различия У прогретого до высшей температуры образца значительно уменьшена интенсивность асимметричного валентного колебания карбоксилатной группы ( $\nu_{as}\text{CO}_2^-$ ) при  $1560\text{ cm}^{-1}$ . Появляется новая очень интенсивная полоса при  $1630\text{ cm}^{-1}$ . В очень сильной мере уменьшена интенсивность полосы при  $960\text{ cm}^{-1}$ , которую мы раньше [1] отнесли к деформационным колебаниям вне плоскости OH групп ( $\nu\text{OH}$ ) основных солей бериллия. Для облегчения интерпретации этих полученных ИК-спектроскопических данных был снят спектр ацетата бериллия состава  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  [5] (*рис. 4*, кривая 1). Из данного спектра следует, что полоса находящаяся при  $1630\text{ cm}^{-1}$  соответствует колебанию  $\nu_{as}\text{CO}_2^-$ . Необходимо отметить, что и в

Таблица  
Данные атомно-абсорбционного анализа

рН	Содеджание				Число mol К на 1 mol Ве
	Ве		К		
	%	mol	%	mol	
4.5	1.60	0.178	0.31	$7.87 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-2}$
6.0	3.61	0.400	0.25	$6.40 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$
11.2	3.59	0.398	0.83	$2.13 \cdot 10^{-2}$	$5.4 \cdot 10^{-2}$

этом спектре обнаруживается поглощение в области  $1580-1560 \text{ cm}^{-1}$  в виде плеча. Полоса при  $1485 \text{ cm}^{-1}$  без сомнения может быть отнесена к колебанию  $\nu_3 \text{CO}_2^-$ . Валентные колебания связи Ве—О проявляются в полосе поглощения при  $790 \text{ cm}^{-1}$ .

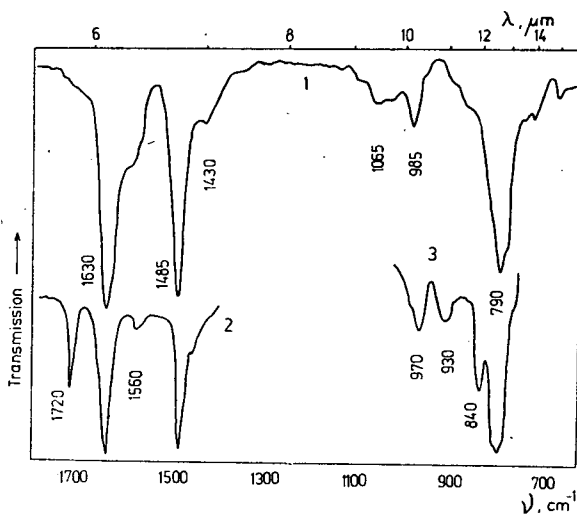


Рис. 4. ИК-спектры бериллий-ацетата в КВг — 1, бериллий-2-этил-гексаноата в  $\text{CHCl}_3$  — 2 и в КВг — 3

Представлял интерес полученные спектры сопоставить со спектром какого-нибудь Ве-карбоксилата в растворе. Синтезированный нами в водной среде при  $\text{pH}=4.5$ , аналогично лаурату, взаимодействием водных растворов  $\text{BeCl}_2$  и калиевого мыла 2-этил-гексановой кислоты, Ве-2-этил-гексаноат хорошо растворим в хлороформе и на рис. 4, кривой 2 представлен участок его ИК-спектра в области  $1800-1400 \text{ cm}^{-1}$ . Как видно из спектра, образец содержал некоторое количество свободной кислоты ( $\nu \text{C}=\text{O}$  при  $1720 \text{ cm}^{-1}$ ). Характерные карбоксилатные колебания совпадают по волновым числам с найденными для ацетата бериллия в твердом виде. На кривой 3 (рис. 4) представлен участок спектра Ве-2-этил-гексаноата, снятого в КВг таблетке. Полоса, соответствующую-

щая колебаниям связи Ве—О, имеющая максимум в продуктах взаимодействия  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{KLg}$ , полученных при разных рН среды, при  $810\text{ см}^{-1}$ , а для ацетата бериллия при  $790\text{ см}^{-1}$ , расщеплена в дублет с максимумами при 840 и  $790\text{ см}^{-1}$ . Приведенные данные подтверждают сделанное нами отнесение ИК полос поглощения к характеристическим колебаниям групп образовавшихся солей состава  $\text{Be}(\text{OH})[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]$  и  $\text{Be}_2\text{O}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]_2$ . Спектроскопические данные указывают также на наличие примесей жирной кислоты и ее калиевого мыла в осадках, образующихся при взаимодействии водных растворов  $\text{BeCl}_2$  и калиевого мыла. Степень загрязнения примесями зависит от применяемой рН среды, как это указывалось нами выше при обсуждении данных термического анализа. При низших рН продукты загрязняются в первую очередь жирной кислотой, при высших —  $\text{KLg}$ . Наиболее чистые продукты образуются при рН среды близких к нейтральному.

#### Литература

- [1] Скрылев, Л. Д., Л. А. Синькова, И. И. Сейфуллина, И. А. Андор: Acta Phys. Chem. Szeged **28**, 245 (1982).
- [2] Hattiangdi, G. S., M. J. Vold, R. D. Vold: Ind. Eng. Chem., **41**, 2320 (1949).
- [3] Vold, R. D.: J. Amer. Chem. Soc., **63**, 2915 (1941).
- [4] Андор, И. А., И. Древени, Г. А. Чирова: Acta Phys. Chem., Szeged, **26**, 93 (1980).
- [5] Коттон, Ф., Дж. Уилкинсон: Современная неорганическая химия, 2 ч., «Мир», Москва, 1969. ст. 75.

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

*Composition of products and their thermal properties*

*J. A. Andor, I. Dreveni, O. Berkesi and L. D. Skrylev*

The products of the reaction between  $\text{BeCl}_2$  and potassium laurate in aqueous solution was investigated by TG, DTA, I.R. and atomic absorption methods. It was shown that the composition of the product is  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]\text{Be}(\text{OH})$ ; depending on the pH, this material is contaminated by different amounts of lauric acid and potassium laurate.