

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ТРАПЕЗНИКОВ и Г. В. БЕЛУГИНА

**ВЛИЯНИЕ pH ПРИ ОСАЖДЕНИИ АЛЮМИНИЕВЫХ МЫЛ
НА ВЯЗКОСТЬ ИХ ОЛЕОГЕЛЕЙ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 8 X 1952)

Структура алюминиевых мыл и их олеогелей остается до настоящего времени очень мало изученной. Можно предположить, что олеогели алюминиевых мыл могут быть построены полностью из индивидуальных моно- или двузамещенных молекул («мономеров»), образующих вторичные коллоидные частицы в результате ассоциации в виде вытянутых цепочек. С другой стороны, можно полагать, что в процессе осаждения алюминиевого мыла могут образовываться более сложные «полимерные» частицы типа полигидроокисей, в которых атомы алюминия, несущие радикалы органической кислоты, соединены между собой через атомы кислорода. Вероятно, размер таких вытянутых частиц не очень велик, но достаточен для образования более сложных пространственных структур олеогелей.

Повидимому, в реальных олеогелях во всех случаях встречаются оба указанных вида частиц, при этом взаимодействие как мономерных, так и полимерных частиц (различного «молекулярного» веса) между собой осуществляется вторичными ван-дер-ваальсовыми силами различной природы. Кроме того, могут играть значительную роль и электростатические силы взаимодействия между диполями адсорбированных электролитов, которые, в особенности в присутствии следов воды, могут быть частично ионизированы.

По нашим представлениям, загущающие свойства алюминиевого мыла тесно связаны как со структурой алюминий-кислородного каркаса, зависящей от условий приготовления мыла, так и с образованием вторичных структур, зависящих от возможности ассоциации и наличия примесей, адсорбирующихся на частицах и блокирующих отдельные группы.

Структура и свойства алюминий-кислородного каркаса в алюминиевом мыле, повидимому, тесно связаны со структурой и свойствами гидратированной окиси алюминия, приготовленной в однозначных условиях. Несомненно, что в ряде случаев в структуру алюминиевого мыла сказываются включенными участки гидроокиси или полигидроокиси алюминия, совсем не несущие радикалов органической кислоты.

Алюминиевые мыла принято изготавливать обычным методом двойного обменного разложения путем приливания до полноты осаждения раствора соли алюминия к раствору натриевого или калиевого мыла соответствующей органической кислоты.

Одним из нас * еще в 1942—1943 гг. было выяснено, что такой процесс «прямого» осаждения приводит к образованию неоднородного по составу и по свойствам продукта. Было установлено, что по мере при-

* А. А. Трапезниковым.

бавления сернокислого алюминия состав осадка алюминиевого мыла, в общем характеризуемый зольностью, меняется, причем последние постепенно снижается. Осадки, выделенные на разных стадиях осаждения, обладают различной загущающей способностью, причем растворы в органических растворителях, приготовленные на последних фракциях осадка, обнаруживали большую вязкость. Таким образом, было введено понятие о фракционированном осаждении.

С целью повышения однородности конечного продукта и придания ему оптимальных загущающих свойств было найдено два новых метода осаждения при постоянстве рН среды. Один из этих методов подробно разработан нами в данной работе и уточнен в отношении выбора оптимальных значений рН.

Полученные нами результаты, характеризующие различный состав фракций, осажденных при определенных рН с различным соотношением свободной и связанной щелочи, показаны в табл. 1.

Таблица 1

Зольность в % Al_2O_3 осадков мыл, полученных при различных рН и различном содержании свободной щелочи (температура осаждения 20°)

рН при осаждении	Избыток свободной NaOH в %		
	72	54	36
10	34,24	21,36	19,61
9	15,54	13,51	11,92
5	13,72	12,28	11,03

Из данных этой таблицы видно, что при более высоких рН выпадают преимущественно высокозольные продукты, являющиеся по общему составу более «основными» солями, т. е. содержащими большее количество гидроксидов на каждый атом алюминия. В области низких рН, наоборот, идет преимущественное осаждение органических кислот. В общем виде можно сказать, что процесс осаждения алюминиевого мыла связан с кинетикой образования гидратированных форм окиси алюминия (различной степени насыщения гидроксидами) и кинетикой реакции присоединения ионов кислоты к ионам алюминия.

Применение указанного метода осаждения, обеспечивающего постоянство рН среды в процессе всего осаждения (постоянство рН контролировали при помощи цветных индикаторов), позволило установить влияние рН при осаждении на свойства алюминиевых мыл.

Алюминиевое мыло нафтеновых кислот приготавливалось при определенном избытке свободной щелочи 36%, при различных значениях рН среды и при различных температурах. На рис. 1 показаны кривые зависимости максимальной релаксационной ⁽⁵⁾ вязкости олеогелей алюминиевых мыл в криоскопическом бензоле от рН при осаждении мыл при $t = 66^\circ$ (1) и 92° (2). Вязкость имеет ясно выраженный максимум в области рН ≈ 5 . Это значение немного смещено в более кислую область по отношению к изоэлектрической точке гидроокиси алюминия (рН 6,5—7,5). Известно, что свойства гидроокиси алюминия сильно зависят от условий ее приготовления, в частности, от рН растворов. Некоторые сведения в этом направлении даны Вильштеттером ⁽¹⁾; имеются данные М. И. Лапшина ⁽²⁾ о скорости хлопьеобразования гидроокиси алюминия, указывающие на максимум в области рН ≈ 5 .

Механизм образования алюминиевого мыла иногда сводят к образованию чисто адсорбционного соединения органической кислоты на гидроокиси алюминия ⁽³⁾, иногда к образованию химической связи между радикалами органической кислоты и атомом алюминия, но протекающей лишь после адсорбции органической кислоты на уже образованной гидроокиси алюминия.

По нашему мнению, реакция может протекать в ионной форме непосредственно между анионами органической кислоты и различно гидратированными ионами алюминия, образующимися в промежуточных ста-

дних гидролиза соли алюминия, которые схематически можно представить в виде Al^{3+} , $AlOH^{2+}$ и $Al(OH)_2^+$.

Существенно отметить, что при этом происходит образование обычной солеобразной связи, но, вследствие сложности всей реакции, продукт в целом может не отвечать определенному стехиометрическому соотношению. При этом, кроме чисто химически связанной кислоты, часть кислоты в готовом продукте может находиться в виде адсорбционно связанной или свободной и влиять на загущающие свойства, пептизируя структуру. Вообще, возможны также обменные реакции между анионами органической кислоты и основными солями алюминия, один из видов которых подробно изучен В. А. Каргиным с сотр. (4). Однако образование таких основных солей при гидролизе средней соли алюминия, очевидно, также идет через ряд промежуточных стадий гидратации. Вероятно, именно в этих стадиях различно гидратированные ионные формы алюминия и определяют реакции с анионами органической кислоты. Следует также учитывать возможность образования полигидроокисей алюминия и вместе с тем более сложных полимерных частиц.

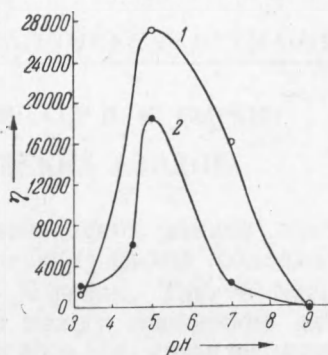


Рис. 1

Мы предполагаем, что именно последний механизм лежит в основе образования алюминиевого мыла с наилучшими загущающими свойствами. Концентрация этих неполностью гидратированных ионов алюминия будет наибольшей в области немного более кислой по сравнению с изоэлектрической точкой. В еще более кислой области превалируют ионы Al^{3+} , вследствие чего реакция образования алюминиевого мыла не может обеспечить оптимального состава алюминиевого мыла, содержащего некоторое количество гидроксидов на каждый атом алюминия, отвечающих основному мылу. Этим и объясняется наличие оптимальной области ($pH \approx 5$) для образования алюминиевого мыла, обладающего хорошими загущающими свойствами. Кроме того, на этот механизм накладывается влияние электролитов, присутствующих в среде и могущих смещать pH оптимального осаждения в ту или другую сторону. Это можно предполагать и на том основании, что скорость осаждения (хлопьеобразования) чистой гидроокиси алюминия также зависит от присутствия электролитов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
26 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Willstätter, H. Kraut, Ber., 56, 149 (1923); 57, 58 (1924). ² М. И. Лапшин, С. Н. Строганов, Химия и микробиология питьевых и сточных вод, 1938, стр. 104. ³ Д. Ф. Васильев, Колл. журн., 11, 6, 377 (1949). ⁴ М. Е. Шишниншвили, В. А. Каргин, А. Л. Бацанадзе, ЖФХ, 21, 3, 391 (1947). ⁵ А. А. Трапезников, В. А. Федотова, ДАН, 81, 1101 (1951); 82, 97 (1952).