

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ТРАПЕЗНИКОВ и Г. В. БЕЛУГИНА

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ МЫЛ**

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

В предыдущем сообщении (1) были приведены наши общие соображения о структуре алюминиевых мыл и о роли pH в процессе осаждения. Упомянулось и о других предполагаемых механизмах образования алюминиевого мыла в процессе осаждения, в частности, о возможности образования алюминиевого мыла путем адсорбции органической кислоты на уже осажденной гидроокиси алюминия.

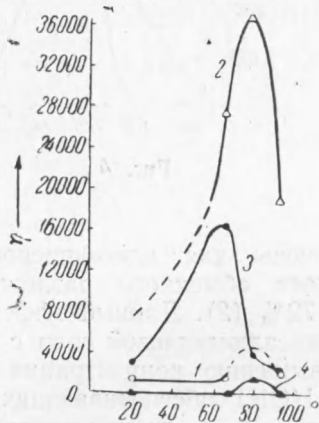


Рис. 1. 1—pH ≈ 3,4; 2—pH 5; 3—pH 7; 4—pH 9

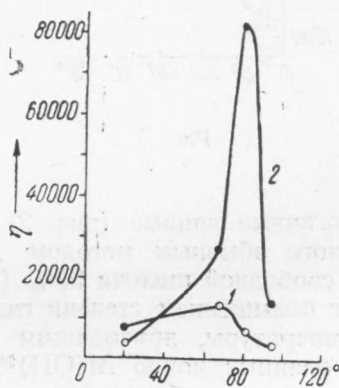


Рис. 2

Представляется интересным выяснить, насколько последний механизм может объяснить процесс образования и свойства готового алюминиевого мыла и влияние на этот процесс ряда факторов.

Иногда предполагают, что алюминиевое мыло представляет собой химическое соединение, но образующееся лишь при обезвоживании в результате сушки.

Проведенные нами исследования дают нам основание считать возможным образование алюминиевого мыла в виде химического соединения уже в водной среде в процессе осаждения, а не только при последующем обезвоживании. Указанное заключение вытекает из исследования влияния температуры при осаждении и при последующей обработке полученного алюминиевого мыла.

Гидроокись алюминия, на которой могла бы адсорбироваться органическая кислота, получающаяся в результате гидролиза натриевого

мыла, может образовываться при любых температурах уже с самого начала осаждения (приливания раствора соли алюминия), что, в частности, следует из зольности продуктов, осажденных при различных рН, показанной нами в первом сообщении, вследствие чего, казалось бы, алюминиевые мыла, осажденные при различных температурах, не должны были бы существенно различаться по свойствам. Однако наши результаты показывают наличие ярко выраженной зависимости загущающей способности алюминиевых мыл, осажденных в различных условиях, от температуры осаждения.

На рис. 1 показаны кривые зависимости вязкости олеогелей алюминиевых мыл нафтеновых кислот (из асидола) в криоскопическом бензоле от температуры осаждения (мыла приготовлены при различных рН при избытке свободной щелочи 36%).

Из кривых следует, что имеется область температур, близкая к 80°, отвечающая оптимальным загущающим свойствам алюминиевых мыл.

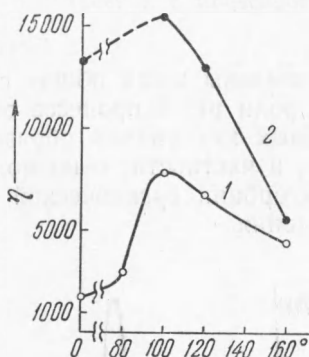


Рис. 3

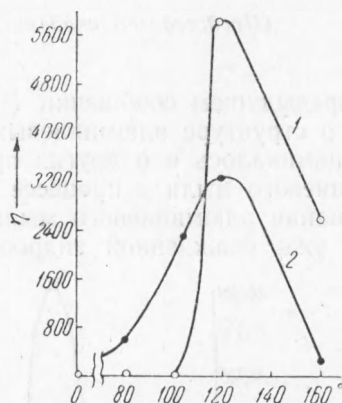


Рис. 4

Аналогичные кривые (рис. 2) получены для алюминиевого мыла, осажденного обычным методом двойного обменного разложения при избытке свободной щелочи 36% (1) и 72% (2). Данный эффект можно связать с повышением степени гидролиза алюминиевой соли с возрастанием температуры, приводящим к повышению концентрации частично гидратированных ионов  $Al(OH)^{2+}$  и  $Al(OH)$  обеспечивающих эффективность реакции образования основного, т. е. гидроксилсодержащего алюминиевого мыла.

Кроме того, как известно, повышение температуры увеличивает скорость химической реакции, в данном случае скорость образования алюминиевого мыла как химического соединения. Снижение загущающей способности алюминиевого мыла, судя по вязкости олеогелей, при переходе через оптимальную температуру осаждения можно отнести за счет повышения гидролиза натриевого мыла в процессе осаждения, приводящего к образованию большого количества свободной органической кислоты, являющейся пептизатором при образовании структуры олеогеля (эта часть кислоты является, очевидно, адсорбционно связанной или свободной).

Если исходить из представления о том, что алюминиевое мыло в форме химического соединения образуется лишь в результате обезвоживания, то, вероятно, нельзя ожидать повышения загущающей способности алюминиевого мыла при прогреве мыла в присутствии воды.

Полученные нами результаты по вязкости олеогелей алюминиевых мыл, предварительно прогретых в присутствии воды в запаянных ампу-

лах в течение 6 час., обнаруживают сложную зависимость от температуры прогрева. На рис. 3 показаны кривые зависимости вязкости олеогелей от температуры прогрева мыл, осажденных при рН 5 с избытком свободной щелочи 36% при температуре 20° (1) и 80° (2). На рис. 4 даны аналогичные кривые для мыл, осажденных при рН 9. По всем кривым вязкость проходит через максимум, причем для мыл, осажденных в более щелочной среде, максимум сдвинут в область более высоких температур.

Следовательно, влияние температуры сводится к какому-то перераспределению связей между компонентами алюминиевого мыла, являющегося сложной комбинацией веществ разнообразной природы, и к образованию структур, обладающих более высокими загущающими свойствами. Изменение структуры может заключаться как в повышении полноты реакции между свободными нафтеновыми кислотами и имеющейся в мыле свободной гидроокисью алюминия, так и в образовании новых связей между алюминиево-кислородными каркасами различных частиц. Излишний же перегрев может приводить к обратной диссоциации мыла и к продолжающемуся излишнему «уплотнению» алюминиево-кислородного каркаса с образованием более высокотемпературных структур гидратированной окиси алюминия. Абсолютный эффект повышения вязкости сказывается резко на слабо загущающих продуктах, осажденных в щелочной области.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
26 VII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. Трапезников, Г. В. Белугина, ДАН, 87, № 4 (1952).