

О ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА ЛАНТАНА И КАПРИНАТА КАЛИЯ

Л. Д. СКРЫЛЕВ, В. Ф. САЗОНОВА, И. И. СЕЙФУЛИНА

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 10 июня 1980 г.)

Получены способом двойного обмена лантановые соли каприновой кислоты при разных рН среды и выделены методом флотации. Установлен состав полученных продуктов методами криоскопии, термогравиметрии, инфракрасной спектроскопии и рентгенографии.

Свойства труднорастворимых производных редкоземельных элементов (РЗЭ), образующихся при введении в раствор солей РЗЭ мыл щелочных металлов, изучены мало. Вместе с тем, знание этих свойств необходимо в целом ряде случаев седиментационного [1], экстракционного [2] и флотационного [3] выделения РЗЭ.

Ниже изложены результаты физико-химического исследования продуктов взаимодействия $0,4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ водных растворов хлорида лантана (LaCl_3) и $0,07 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ водных растворов каприната калия ($\text{KO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$).

Объекты и методы исследования

Для приготовления водного раствора хлорида лантана использовали соль $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.». Водный раствор каприната калия получали путем нейтрализации (при нагревании) дважды перекристаллизованной из спиртового раствора каприновой кислоты, водным раствором гидроксида калия [4]. Концентрация каприната калия в растворе была ниже его критической концентрации мицеллообразования [5]. После получения раствор, для предотвращения гидролиза, подщелачивали до рН 11,6.

Капринат калия к растворам хлорида лантана добавляли в количестве, стехиометрически необходимом для образования средней соли состава $\text{La}[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3]_3$. Взаимодействие хлорида лантана с капронатом калия протекало быстро и сопровождалось образованием высокодисперсного осадка, который отделяли от раствора флотацией [3] в стеклянной колонке диаметром 40 и высотой 200 мм. Дном колонки служил фильтр Шотта № 4, через который подавали воздух со скоростью $1,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Продукт после флотации сушили на воздухе при 293 К до постоянной массы.

Требуемые значения рН растворов устанавливали после прибавления к ним раствора каприната калия с помощью $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ растворов HCl и KOH . Контроль за значением рН растворов осуществляли посредством рН-метра типа рН—340 со стеклянным электродом.

Молекулярную массу вещества, образующего осадок, определяли криоскопически [6], используя в качестве растворителя бензол.

Рентгенограммы осадков снимали на дифрактометре ДРОН—05. Съемку производили в медном излучении с никелевым фильтром в пределах брегговских углов от 1 до 20° . Рентгенограммы идентифицировали по рентгеновской картотеке ASTM.

ИК спектры таблетированных с KBr осадков получали на приборах Perkin Elmer и Unicam SP—1000. Интерпритацию спектров проводили в соответствии с известными корреляциями [7—9] и на основании сравнения ИК спектров осадков, каприната лантана (полученного по методике [10] и условно названного «эталоном») и каприновой кислоты. Последнее было обусловлено тем, что в растворе, содержащем капринат лантана (соль слабой кислоты и слабого основания) может иметь место гидролиз, приводящий, в зависимости от рН раствора, к загрязнению осадка свободной каприновой кислотой или гидроксидом лантана.

Термический анализ осадков проводили на дериватографе *MOM G—425* в платиновом тигле в интервале температур $293—1073 \text{ K}$. Скорость нагрева при этом составляла $0,17 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Навески образцов были в пределах $45—65 \text{ mg}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Проведенные криоскопические измерения показали, что из растворов с значением рН 4 флотируются осадки, которым с достаточным приближением соответствует средняя соль состава $\text{La}[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3]_3$, а из растворов с рН 8 и 10 — осадки, отвечающие составу основной соли $\text{La}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3]_2$.

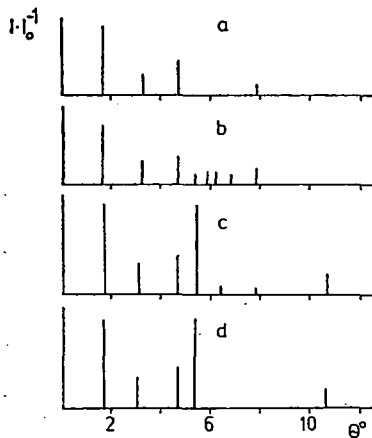


Рис. 1. Штрихрентгенограммы «эталоны» — *a* и лантановых мыл, выделенных флотацией из растворов с значением рН 4 — *b*, 8 — *c* и 10 — *d*

Все выделенные флотацией осадки имеют кристаллическое строение и характеризуются наличием индивидуального набора межплоскостных расстояний (рис. 1.). К сожалению, отсутствие в справочной литературе рентгенографических характеристик среднего и основного капринатов лантана не позволяло нам однозначно идентифицировать строение осадков. Вместе с тем, очевидно, что отсутствие на рентгенограммах осадков, выделенных из растворов с значением рН 4, линий, характерных для каприновой кислоты (максимумы в области $2,96; 3,66; 2,07; 5,07^\circ$), а на рентгенограммах осадков, выделенных из растворов с значением рН 8 и 10, линий, характерных для гидроксида

лантана (максимумы в области 1,94; 9,91; 10,5 μ) косвенно подтверждает сделанный выше на основании криоскопических измерений вывод о том, что в первом случае состав осадков отвечает формуле $\text{La}[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3]_3$, а во втором — $\text{La}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3]_2$.

На основании ИК спектров можно придти к выводу, что состав осадка, выделенного из раствора с рН 4, идентичен составу «эталона», о чем свидетельствует полное сходство их ИК спектров (рис. 2 и 3, кривая 3, 4.). Возможное

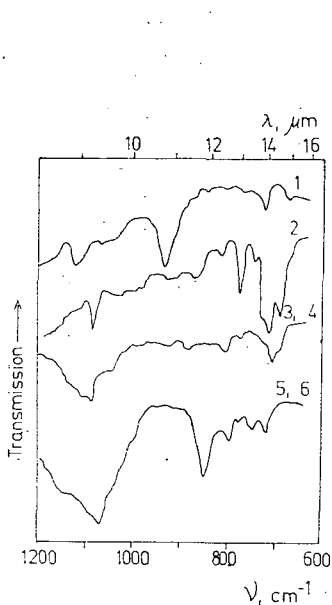


Рис. 2. ИК спектры каприновой кислоты — 1, каприната калия — 2, «эталона» — 3 и лантановых мыл, выделенных флотацией из растворов с значением рН 4 — 4, 8 — 5 и 10 — 6 в интервале длин волн 1200—600 cm^{-1}

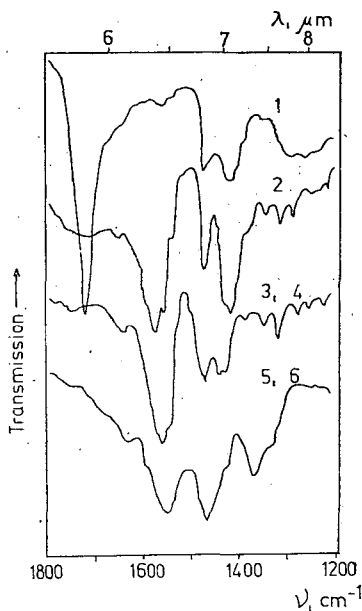


Рис. 3. ИК спектры каприновой кислоты — 1, каприната калия — 2, «эталона» — 3 и лантановых мыл, выделенных флотацией из растворов с значением рН 4 — 4, 8 — 5 и 10 — 6 в интервале длин волн 1800—1200 cm^{-1}

включение каприновой кислоты в кристаллическую структуру осадка и эталона в более значительном количестве исключается, т. к. в их ИК спектрах отсутствует полоса, характерная для валентных колебаний карбонильной группы ($\nu_{\text{C=O}}$ 1710 cm^{-1} , рис. 3, кривая 1). Наличие же примеси свободной каприновой кислоты в осадках и «эталоне» исключается как по отсутствию выше описанной полосы, так и широкой характерной полосы при 940 cm^{-1} , соответствующей внеплоскостным деформационным колебаниям ОН-группы (ν_{OH}) в димерном кольце карбоксилос кислот [7] (соотв. рис. 2, кривые 3—6 и кривая 1).

Образование связи металл-кислород в солях карбоновых кислот приводит к образованию карбоксилатной группы COO^- с симметрией C_{2v} и появлению полос поглощения, соответствующих симметричным ($\nu_s \text{CO}_2^-$) и асимметрич-

ным ($\nu_{as} \text{CO}_2^-$) валентным колебаниям группы [8]. В осадках, полученных нами, максимум полосы соответствующей $\nu_{as} \text{CO}_2^-$ находится при приблизительно 1550 cm^{-1} (рис. 3, кривые 3—6). К сожалению, интерпретация ИК спектров в области симметричных валентных колебаний группы CO_2^- затрудняется из-за наложения полос; характерных для деформационных колебаний метиленых и метиленовых групп (1470 , 1450 , и 1445 cm^{-1}). Тем не менее полоса (или плечо), находящаяся при 1415 cm^{-1} (рис. 3, кривые 3—6) с наибольшей вероятностью [11] может быть отнесена к симметричным валентным колебаниям группы CO_2^- . Сравнения ИК спектров осадков со спектром исходного каприната калия (рис. 2 и 3, кривая 2) показывают, что в области появления полос $\nu_{as} \text{CO}_2^-$ в спектрах осадков наблюдается смещение максимума на -20 cm^{-1} . В области «прогрессии полос» [12] более четкое проявление эквидистантных гибридных полос, соответствующих деформационным и скелетным колебаниям алифатических цепей связанных с полярными группами, в капринате калия и в осадке, полученном при pH 4 (соотв. рис. 3, кривые 2 и 3), чем в осадках, полученных при pH 8 и 10 (рис. 3, кривые 5 и 6), может указывать на большую поляризованность концевой карбоксилатной группы у первых.

ИК спектры осадков, «эталоны» и каприната калия в области $1200-600 \text{ cm}^{-1}$ в основном аналогичны. Однако, в спектрах осадков, выделенных из растворов с pH 8 и 10, появляется новая полоса при 850 cm^{-1} , которая может быть отнесена к колебаниям $\text{Me}-\text{OH}$ [8, 9]. Наряду с этим, отсутствие узкой интенсивной полосы в области приблизительно 3600 cm^{-1} исключает наличие примеси гидроксида лантана в образцах.

Все осадки представляют кристаллогидраты, о чем свидетельствует наличие в их ИК спектрах широких полос поглощения в области 3430 cm^{-1} и 1630 cm^{-1} (соответственно, валентные и деформационные колебания OH -группы).

Таким образом, в соответствии с проведенным отнесением характеристических полос основных функциональных группировок осадков, можно утверждать, что взаимодействие хлорида лантана с капринатом калия, в принятых нами условиях, в растворе с pH 4 приводит к образованию средних мыл, не содержащих каприновой кислоты, а в растворах с pH 8 и 10 — основных мыл, без примеси гидроксида лантана.

Исследование термической устойчивости осадков в присутствии воздуха подтвердило вывод об идентичности образцов мыл, выделенных из растворов с pH 8 и 10 (термогравиграммы осадков в основном одинаковы), и отличия их от образцов мыл, выделенных из растворов с pH 4.

Отсутствие примеси кислоты в осадке, выделенном из растворов с pH 4, подтверждается при сравнении термогравиграммы каприновой кислоты (рис. 4) и каприната лантана (рис. 5): на кривой DTA лантанового мыла не наблюдается эффекта плавления кислоты (рис. 4, эндотерми-

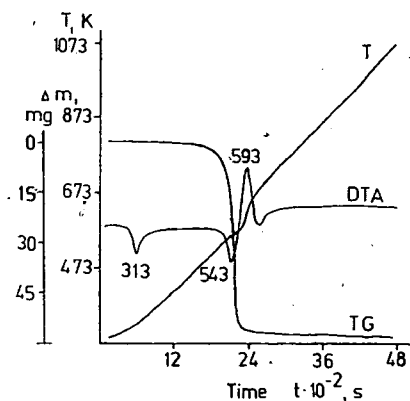


Рис. 4. Термогравиграмма каприновой кислоты

ческий максимум при 313 К). Наличие кристаллизационной воды во всех рассматриваемых образцах подтверждается присутствием на кривых DTA пиков дегидратации с экстремальными точками при 363 К (осадок из раствора с pH 4, рис. 5) и 393 К (осадки из раствора с pH 8 и 10, рис. 6). Количество кристаллизационной воды в осадках было определено на основании кривых TG, которое соответствовало в мольных соотношениях 1,5 H₂O в осадке выделенном при pH 4, 2 и 4 H₂O в осадках выделенных соответственно при pH 8 и 10.

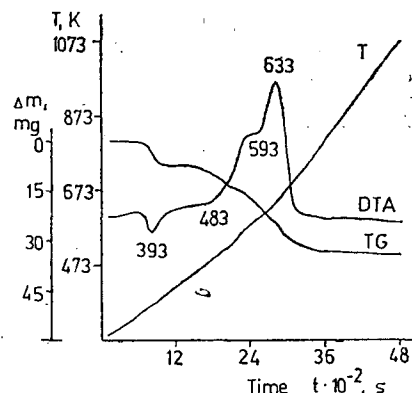
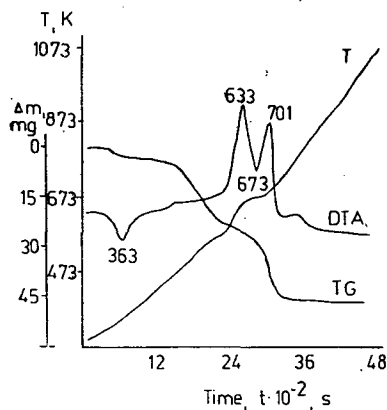


Рис. 5. Термогравиграмма лантанового мыла, выделенного из раствора с значением pH 4

Рис. 6. Термогравиграмма лантанового мыла, выделенного из раствора с значением pH 10

Разложение осадков при повышенных температурах приводило к образованию одного и того же конечного продукта — оксида лантана.

Суммируя все выше изложенное, можно прийти к заключению, что результаты криоскопических измерений, рентгенографического, ИК спектроскопического и термического исследований осадков, выделенных из растворов с различными значениями pH, согласуются между собой и находятся в хорошем соответствии с данными кондуктометрического изучения взаимодействия хлорида лантана с капринатом калия, полученными нами ранее [13].

Литература

- [1] Серебренников, В. В.: Химия редкоземельных элементов, т. 1 Изд. Томского унив., 1956.
- [2] Корпусов, Г. В., Р. Д. Корпусова, Г. Л. Вакс, Е. Н. Патрушева: Ж. неорг. хим. 14, 1912 (1969).
- [3] Скрылев, Л. Д., В. Ф. Сазонова, В. В. Менчук: Изв. вузов. Горный ж. № 4, 138 (1978).
- [4] Маркина, З. Н., Н. Н. Цикурина, Н. Э. Костова, П. А. Ребиндер: Коллоиди. ж. 26, 76 (1964).
- [5] Шинода, К., Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура: Коллоидные поверхностно-активные вещества, «Мир», Москва: 1966, стр. 95.
- [6] Воробьев, Н. К. (ред.): Практикум по физической химии, «Химия» Москва, 1975.
- [7] Беллами, Л.: Инфракрасные спектры молекул, Изд. ИЛ, Москва, 1957.
- [8] Nakamoto, K.: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, J. Wiley and Sons, New York. 1963. p. 197.

- [9] *Nyquist, R. A., R. O. Kagel: Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Acad. Press, New York, London 1971.*
- [10] *Misra, S. N., T. N. Misra, K. P. Mehrotra: Inorg. Nucl. Chem. 25, 195 (1963).*
- [11] *Салимов, М. А., В. А. Пчелин, А. В. Керимбеков: Ж. физ. хим. 37, 2285 (1963).*
- [12] *Jones, R. N., A. F. McKay, R. G. Sinclair: J. Amer. Chem. Soc. 74, 2575 (1952).*
- [13] *Скрылев, Л. Д., В. Ф. Сазонова, М. Э. Корнели, Н. А. Шумилина: Изв. вузов. Химия и хим. технология, 21, 491 (1978).*

INVESTIGATION OF THE PRODUCTS OF THE REACTION BETWEEN
La(III)CHLORIDE AND POTASSIUM CAPRATE

L. D. Skrylev, V. F. Sazonova, I. I. Seifulina and I. A. Andor

Lanthanum salts of capric acid were produced in solution at different pH values with the acid of a double exchange reaction and the products were separated by a flotation method. The compositions of the products were determined by cryoscopy, thermogravimetry, IR spectroscopy and X-ray diffraction methods.