

УДК 541.621.3.18.16.13

ХИМИЯ

Академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН, М. Е. КАЗАКОВ, И. С. ПАНИДИ,
Л. Б. БУХГАЛТЕР, В. М. МЕЛЬНИЧЕНКО

О СТРУКТУРЕ МОНООКСИДИСТЕАРАТА АЛЮМИНИЯ (МДА), ПОЛУЧЕННОГО В НЕВОДНОЙ СРЕДЕ

Изучая взаимодействие растворов тройных комплексов $AlH-PCl-Al_2Cl_6$ в бензоле (кумоле) со стеариновой кислотой, мы нашли, что при мольном соотношении 1 : 2 (в пересчете на хлористый алюминий) и температуре выше $40^\circ C$ это взаимодействие сопровождается выделением хлористого водорода с образованием димера монохлордистеарата алюминия. Осторожный гидролиз (влажным инертным газом при комнатной температуре) хлорпроизводных приводит к образованию МДА.

Найдено %: С 70,9; Н 11,75; Al 4,40
Вычислено %: С 70,2; Н 11,80; Al 4,56

Предложенный выше метод получения МДА существенно проще известных (¹⁻³) методов его получения в неводной среде через изопропилат алюминия.

В и.-к. спектрах, полученного нами МДА (спектрофотометр UR-20 таблетки в КВг), наблюдается поглощение в области 1450 и 1600 см^{-1} , при-

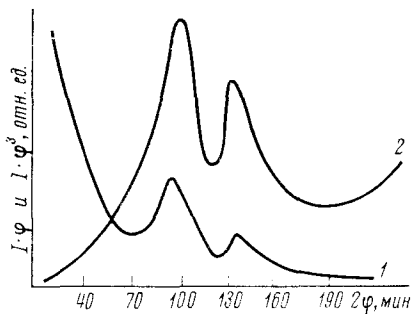


Рис. 1. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния МДА. $I - I = f(\varphi)$, $2 - I(\varphi)^2 = f(\varphi)$

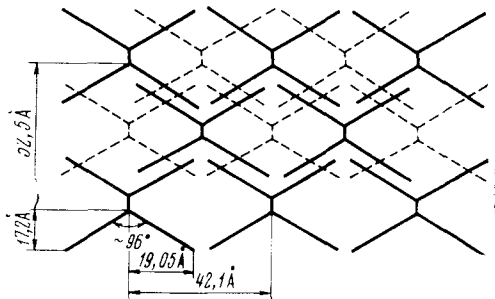
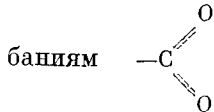


Рис. 2. Схема упаковки молекул МДА

писываемое обычно соответственно симметричным и асимметричным коле-



Поглощение в области 3700 см^{-1} свидетель-

ствует о наличии свободных гидроксильных групп (⁴). Особый интерес для установления структуры МДА представляет поглощение при 1000 см^{-1} , которое, согласно (^{5, 6}), соответствует изменению валентного угла ОН-группы в структурном фрагменте $Al-O-Al$. Известно (⁷), что алюми-

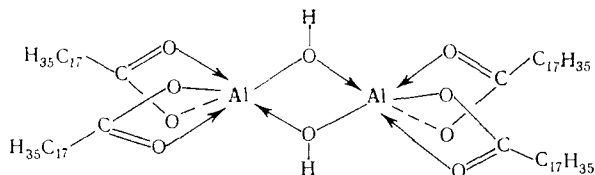
Н

ниевые мыла имеют ассоциативный характер. Для определения количества звеньев в ассоциате эбулиоскопией в бензоле был определен молекулярный

вес МДА (1292), который соответствует его удвоенному формульному значению.

Рентгеноструктурное исследование образцов МДА проводили с помощью методов рассеяния в больших и малых углах отражения. Картины малоуглового рассеяния снимали на установке КРМ-1 со щелевой коллимацией при ширине формирующей щели 100 мкм на медном излучении, фильтрованном балансowymi фильтрами, с регистрацией интенсивности рассеянных лучей в интервале углов отражения от $6'$ до 3° как на диаграммной ленте, так и на печатающей машине. Математический обсчет кривых проводили на ЭВМ «НАИРИ-2». Анализ образцов в больших углах отражения ($6-90^\circ$) проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 на медном излучении с никелевыми фильтрами.

На основании полученных данных, молекулу ДМА можно представить в виде пересекающихся плоскостей.



На кривой (рис. 1) интенсивности излучения $I=f(\varphi)$ рассеянного под малыми углами наблюдали два размытых максимума при $2\varphi=101$ и 127 угловых минутах. Эти максимумы более четко выделяются, если указанную кривую перестроить в функции $I(\varphi)^3=f(\varphi)$. Учитывая, что размеры молекулы МДА определяются в основном величиной и положением алифатического радикала, полученные максимумы можно интерпретировать как обычные брэгговские рефлексы, обусловленные большими периодами идентичности кристаллической структуры МДА, равными 52,5 и 42,1 Å. Поэтому упаковку молекул МДА в кристаллит можно представить в следующем виде (рис. 2). Эта схема хорошо согласуется с тем фактом, что плотность кристаллита достаточно высока и достигает 0,42 г/см³, что говорит о наличии высокоупорядоченной структуры. При расчете этой схемы длину связи Al—O принимали равной 1,95 Å⁽⁸⁾, а радиус помех концевых метильных групп 2,0 Å⁽⁹⁾.

Из анализа рентгеновской картины под большими углами пайден межмолекулярный период 4,21 Å ($2\theta=21,1^\circ$), который отвечает минимальному расстоянию, на которое могут подойти друг к другу парафиновые цепочки. Поэтому максимум с $d=4,21$ Å можно интерпретировать как период идентичности кристаллической структуры МДА в плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа (второй «этаж» молекул на схеме показан пунктиром).

Авторы приносят глубокую благодарность проф. В. И. Касаточкину за обсуждение работы и ценные замечания.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступило
6 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. R. Gray, A. E. Alexander, J. Phys. Coll. Chem., v. 53, № 1, 25 (1949).
- ² R. C. Mehrotra, Nature, v. 172, 74 (1953).
- ³ Н. К. Маньковская, В сб. Пластические смазки, Матер. II Всесоюз. конфер., Киев, «Наукова думка», 1975.
- ⁴ Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул, М., ИЛ, 1957.
- ⁵ W. O. Ludke, S. E. Wiberley et al., J. Phys. Chem., v. 59, 222 (1955).
- ⁶ S. Fraberg, Arkiv Kemi, v. 25, 523 (1966).
- ⁷ Мацуура Рёсей, Фунаки Хидэо, Хёмен, т. 5, № 8, 483 (1970).
- ⁸ Е. А. Шугач, Л. М. Школьников, ДАН, т. 133, № 2, 386 (1960).