

УДК 541.182

О. О. Стрельцова, О. В. Волювач, О. О. ХромишеваОдеський національний університет, кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ ВЗАЄМОДІЇ ЙОНОГЕННИХ ПАР

Експериментально визначена розчинність алкілсульфатів алкілпіридинію (АСАП), утворених при взаємодії хлоридів алкілпіридинію (ХАП) з алкілсульфатами натрію (АСН). Встановлено, що розчинність АСАП менша за розчинність ХАП і АСН, які беруть участь в їх утворенні, та визначається довжиною вуглеводневого радикалу останніх. Підтверджено термодинамічне рівняння, яке зв'язує розчинність АСАП з довжиною алкільних радикалів ХАП і АСН.

Ключові слова: розчинність, термодинамічний, рівняння, алкілсульфати алкілпіридинію.

Методи очистки стічних вод промислових підприємств від поверхнево-активних речовин (ПАР), які засновані на осаджуванні їх у вигляді важкорозчинних сполук досі не знайшли широкого практичного застосування [1], головним чином через відсутність відомостей про доступні та дешеві осаджувачі ПАР, що здатні забезпечити потрібну повноту їх виділення. Осаджувачами ПАР можуть бути органічні речовини, які утворюють осади з природною гідрофобністю і мають здатність до флотування [2,3]. До числа найбільш перспективних органічних осаджувачів катіонних ПАР відносяться алкілсульфати натрію. Нажаль в літературі відсутні будь-які кількісні дані про розчинність сполук, які утворюються при взаємодії алкілсульфатів натрію з катіонними ПАР, зокрема з солями алкілпіридинію, хоча вони часто використовуються у практиці [4].

Метою даної роботи є визначення розчинності алкілсульфатів алкілпіридинію (АСАП), які утворюються при взаємодії $2,5 \cdot 10^{-4}$ - $5,5 \cdot 10^{-2}$ М водних розчинів хлоридів алкілпіридинію (ХАП) з $2 \cdot 10^{-3}$ - $1,3 \cdot 10^{-1}$ М водними розчинами алкілсульфатів натрію (АСН).

Розчини АСН (октил-, децил-, додецил- та тетрадецилсульфату натрію) вводили в розчини ХАП (хлориди децил-, додецил-, тетрадецил-, гексадецил- та октадецилпіридинію) при безперервному перемішуванні останніх в кількості, стехіометрично необхідній для утворення відповідного АСАП.

Взаємодія розчинів АСН і ХАП, приготованих шляхом розчинення наважки відповідної хімічно чистої солі в бідистильованій воді, відбувалося швидко (майже миттєво) і супроводжувалося утворенням важкорозчинних АСАП колоїдного та напівколоїдного ступеню дисперсності складу $R_1NOSO_3R_2$, де R_1 і R_2 — вуглеводневі радикали нормальної будови (CH_3 - CH_2 -...).

Розчинність (ККМ [5]) АСАП визначали оптичним методом, який описаний в роботі [6], при температурі 20°C і значенні рН розчинів 5,6 (це значення рН є найбільш сприятливим для осадження середніх АСАП). В якості прикладу на рис. 1 показана напівлогарифмічна залежність оптичної густини розчину АСАП від концентрації.

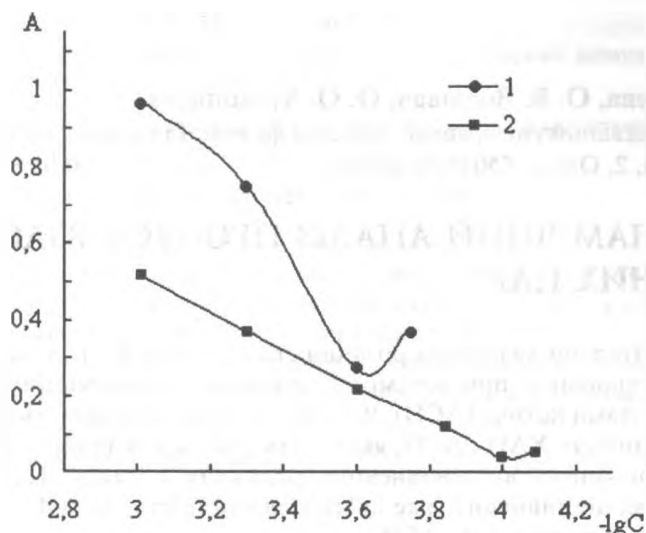


Рис. 1. Залежність оптичної густини (A) розчину додецил – (1), тетрадецилсульфату децилпіридинію (2) від $\lg C$.

Встановлення значень рН розчинів проводили безпосередньо перед вимірюваннями оптичної густини за допомогою 0,1 М розчинів NaOH і HCl.

Значення рН розчинів вимірювали за допомогою рН-метра рН-340 зі скляним електродом.

Проведені дослідження, результати яких представлені на рис.2 та в таблиці, показали, що розчинність АСАП мала і визначається природою (довжиною вуглеводневих радикалів) АСН і ХАП, які беруть участь в їх утворенні.

Розчинність АСАП (S), отриманих шляхом осадження ХАП, який містить в своєму вуглеводневому радикалі m атомів вуглецю, АСН, які містять у вуглеводневому радикалі n атомів вуглецю, визначається рівнянням

$$\ln S = A - B(m + n), \quad (1)$$

де $(m+n)$ – загальне число атомів вуглецю в вуглеводневих радикалах R_1 і R_2 , які входять до складу даного АСАП; A і B – сталі, числені значення яких можуть бути визначені експериментально – шляхом графічного (див.рис.2) рішення рівняння (1), або розраховані теоретично [7]:

$$\frac{\Delta G'_p + \Delta G''_p}{2RT} = A, \quad (2)$$

$$\frac{\Delta G_{CH_2}}{2RT} = -B, \quad (3)$$

де $\Delta G'_p$ і $\Delta G''_p$ – зміна вільної енергії системи, яка обумовлена переходом у склад

твердої фази полярних груп – OSO_3^- і $\left[\text{C}_6\text{H}_5 \right]^{+} \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ в результаті утворення АСАП;

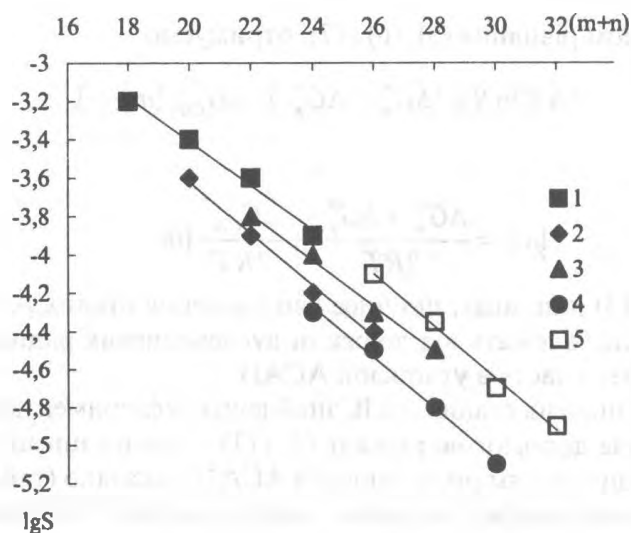


Рис. 2. Вплив загального числа атомів вуглецю (m+n) в вуглеводневих радикалах R₁ і R₂ АСАП, які отримані шляхом осадження АСН хлориду децил – (1), додецил – (2), тетрадецил – (3), гексадецил – (4) і октадецилпіридинію (5) на їх розчинність (S).

ΔG_{CH_2} – зміна вільної енергії, що приходить на одну метиленову групу вуглеводневих радикалів ХАП і АСН, яка дорівнює різниці вільних енергій насичених розчинів АСАП при утворенні їх осадів (ΔG_y), загальне число атомів вуглецю в вуглеводневих радикалах яких відрізняється на одиницю (згідно визначенням дослідників [8] $\Delta G_{CH_2} \cong 3$ кДж/моль).

Тобто значення ΔG_{CH_2} легко знайти за різницею ΔG_y двох сусідніх членів (k-го і (k+1)-го) гомологічного ряду алкілсульфатів алкілпіридинію

$$\Delta G_{CH_2} = (\Delta G_y)_{k+1} - (\Delta G_y)_k, \quad (4)$$

$$\Delta G_y = 2RT \ln S \quad (5)$$

Згідно принципу адитивності вкладів, зміну вільної енергії розчинів в результаті утворення АСАП (ΔG_y) можна розкласти на інкременти, обумовлені переходом у склад твердої фази полярних груп $-\text{OSO}_3^-$ ($\Delta G'_p$) і

$\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33} \right]^+$ ($\Delta G''_p$), а

також аполярних вуглеводневих радикалів (ΔG_R).

Таким чином,

$$\Delta G_y = \Delta G'_p + \Delta G''_p + \Delta G_R, \quad (6)$$

де

$$\Delta G_R = m\Delta G_{CH_2} + n\Delta G_{CH_2}, \quad (7)$$

Вирішуючи разом рівняння (5), (6) і (7), отримуємо

$$2RT \ln S = (\Delta G'_p + \Delta G''_p) + \Delta G_{CH_2} (m+n) \quad (8)$$

звідси

$$\ln S = \frac{\Delta G'_p + \Delta G''_p}{2RT} + \frac{\Delta G_{CH_2}}{2RT} (m+n) \quad (9)$$

З рівнянь (2) і (3) випливає, що чисельні значення сталих А і В залежать від температури, але не залежать від довжини вуглеводневих радикалів ХАП (R_1) і АСН (R_2), які беруть участь в утворенні АСАП.

Співставлення значень сталих А і В, знайдених експериментально та розрахованих теоретично за допомогою рівнянь (2) і (3) за одержаними в процесі проведення досліджень значенням розчинності S АСАП показало (таблиця) цілком задовільний збіг, що підтверджує вірність термодинамічного обґрунтування рівняння (1). Результати проведених досліджень добре узгоджуються з даними інших авторів, які показали [5], що стала для колоїдних ПАР з двома йоногенними групами, приблизно дорівнює 0,29.

Таблиця

Експериментальні та розрахункові значення сталих А і В
(при 20°C) деяких АСАП

АСАП	ККМ, моль/л	$-\Delta G_Y$	$-\Delta G_{CH_2}$	$-(\Delta G'_p + \Delta G''_p)$	-А		В	
					експ.	розн.	експ.	розн.
$C_8H_{17}SO_3ONC_{15}H_{26}$	$5,75 \cdot 10^{-4}$	36,1	-	7,7				
$C_{10}H_{21}SO_3ONC_{16}H_{26}$	$3,98 \cdot 10^{-4}$	38,8	1,35	7,2				
$C_{12}H_{25}SO_3ONC_{15}H_{26}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$	41,1	1,15	6,4	1,42	1,49	0,29	0,32
$C_{14}H_{29}SO_3ONC_{15}H_{26}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	45,6	2,55	7,7				
$C_8H_{17}SO_3ONC_{17}H_{30}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	39,2	-	4,0				
$C_{10}H_{21}SO_3ONC_{17}H_{30}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	43,4	2,1	4,7				
$C_{12}H_{25}SO_3ONC_{17}H_{30}$	$0,63 \cdot 10^{-4}$	46,9	1,75	8,2	1,42	1,12	0,29	0,35
$C_{14}H_{29}SO_3ONC_{17}H_{30}$	$0,40 \cdot 10^{-4}$	49,8	1,45	4,1				
$C_8H_{17}SO_3ONC_{19}H_{34}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$	42,9	-	7,7				
$C_{10}H_{21}SO_3ONC_{19}H_{34}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	45,6	1,50	7,2				
$C_{12}H_{25}SO_3ONC_{19}H_{34}$	$0,42 \cdot 10^{-4}$	49,3	2,15	7,7	1,42	1,49	0,29	0,33
$C_{12}H_{25}SO_3ONC_{19}H_{38}$	$0,20 \cdot 10^{-4}$	52,4	1,10	6,3				
$C_8H_{17}SO_3ONC_{21}H_{38}$	$0,60 \cdot 10^{-4}$	49,6	-	8,3				
$C_{10}H_{21}SO_3ONC_{21}H_{42}$	$0,30 \cdot 10^{-4}$	50,3	1,70	8,7				
$C_{12}H_{25}SO_3ONC_{21}H_{42}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$	53,2	1,45	8,4	1,42	1,75	0,29	0,33
$C_{14}H_{29}SO_3ONC_{21}H_{42}$	$0,09 \cdot 10^{-4}$	56,6	1,70	8,6				
$C_8H_{17}SO_3ONC_{23}H_{42}$	$0,80 \cdot 10^{-4}$	45,4	-	4,8				
$C_{10}H_{21}SO_3ONC_{23}H_{42}$	$0,33 \cdot 10^{-4}$	49,8	2,20	5,0				
$C_{12}H_{25}SO_3ONC_{23}H_{42}$	$0,16 \cdot 10^{-4}$	53,2	1,70	5,2	1,42	1,00	0,29	0,33
$C_{14}H_{29}SO_3ONC_{23}H_{42}$	$0,13 \cdot 10^{-4}$	55,0	0,90	4,8				

Література

1. Когановский А. М., Клименко Н. А. Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ. — Киев: Наукова думка, 1974. — 159 с.
2. Стрельцова О. О. Фізико-хімічні основи процесу флотажного виділення йоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод. — Одеса: Астропринт, 1997. — 140 с.
3. Скрылев Л. Д., Стрельцова Е. А., Скрылева Т. Л. Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. — 1998. — Т. 20, № 3. — С. 311-316.
4. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А. А. Абрамзон и Г. М. Гаевого — Л.: Химия, 1979. — 376 с.
5. Коллоидные поверхностно-активные вещества / К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура. — М.: Мир, 1966. — 319с.
6. Миргород Ю. А., Чепенко А. И. Разделение свободной энергии на ионную и гидрофобную составляющие // Укр. хим. ж. — 1980. — Т. 46, № 8. — С. 886-890.
7. Скрылев Л. Д., Сейфуллина И. И., Скрылева Т. Л. Термодинамическое обоснование влияния длины углеводородной цепи ПАВ на величину ККМ // Ж. прикл. химии. — 1983. — Т. 56, № 9. — С. 2065-2068.
8. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. — Л.: Химия, 1981. — 304с.

Стрельцова Е. А., Волювач О. В., Хромышева Е. А.

Одесский национальный университет, кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОГЕННЫХ ПАВ

Резюме

Экспериментально определена растворимость алкилсульфатов алкилпиридиния (АСАП), образующихся при взаимодействии хлоридов алкилпиридиния (ХАП) с алкилсульфатами натрия (АСН). Установлено, что растворимость АСАП меньше растворимости ХАП и АСН, участвующих в их образовании, и определяется длиной углеводородных радикалов последних. Подтверждено термодинамическое уравнение, связывающее растворимость АСАП с длиной алкильных радикалов ХАП и АСН.

Ключевые слова: растворимость, термодинамический, уравнение, алкилсульфаты алкилпиридиния

Streltsova E.A., Voluvach O.V., Chromysheva E.A.

Odessa National University, Department of physical and colloidal chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

THERMODYNAMICAL ANALYSIS OF THE PROCESS INTERACTION OF SURFACTANTS

Summary

Solubility is determined of alkylsulfate alkylpyridinium (ASAP) experimentally, which was generated by interaction between chlorides alkylpyridinium (CAP) and alkylsulfate sodium (ASS). It is determined that solubility of ASAP is smaller than solubility of CAP and ASS that take part in its formation and is defined by the length of hydrocarbon radicals of the latter. In our works we suggest and thermodynamically substantiate the equation, which connects solubility of ASAP with long alkyl radicals CAP and ASS.

Key words: solubility, thermodynamically, equation, alkylsulfate alkylpyridinium