

10. Krygowski T. M., Zachara J. E., Szatylowicz H. // J. Org. Chem., 2004. — 69(21). — P. 7038–7043.

11. Потапов Е.Э., Шварц А.Г., Титорский И.А. // Каучук и резина, 1984. — №8. — С. 37–42.

12. Макарова Р., Семенова Р., Рыбаченко В. // Донецький вісник Наукового товариства ім. Шевченка. Донецьк: Донецьке відділення НТШ, 2008. — Т. 21. — С. 34–38.

© Макарова Р.А., Чотий К.Ю., Рыбаченко В.И., 2010

Поступила в редакцию 24.12.2009 г.

УДК 532.6:541.183 + 547.992.1

Хилько С.Л., Ковтун А.И., Семенова Р.Г., Рыбаченко В.И. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСЕЙ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА И СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

Методом кольца Дю Нуи исследованы адсорбционные характеристики смесей цетилтриметиламмоний бромида и солей гуминовых кислот на границе раздела жидкость–газ. Установлено, что адсорбционное поведение смесей ГН/ЦТАБ определяется соотношением компонентов в смеси и поверхностной активностью гумата натрия. Образование комплексов гумат натрия/ЦТАБ состава 1:1 подтверждено калориметрическим методом.

Ключевые слова: адсорбция, цетилтриметиламмоний бромид, соли гуминовых кислот, смеси ПАВ, комплексы, тензиометрия, калориметрия.

Для регулирования процессов на межфазных границах обычно используют смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ) с различной поверхностной активностью [1, 2]. Смесии ПАВ вследствие синергизма могут обладать большей поверхностной активностью, чем каждый компонент в отдельности [3]. Среди смесей ПАВ особый интерес представляют смеси высокомолекулярных и низкомолекулярных ПАВ [4, 5]. Низкомолекулярные ПАВ могут значительно уменьшать межфазное натяжение, способствуя процессам разжижения (пластифицирования), эмульгирования или пенообразования. Высокомолекулярные ПАВ образуют структурированные адсорбционные слои на поверхности раздела фаз, которые предотвращают разрушение дисперсных систем за счет агрегации и седиментации или коалесценции («коллоидная защита»), то есть выполняют стабилизирующую функцию.

Известно, что соли гуминовых кислот характеризуются невысокой поверхностной активностью на границе раздела жидкость–газ [6, 7]. На поверхностное натяжение водных растворов солей гуминовых кислот могут оказывать влияние добавки катионных ПАВ [8]. Благодаря наличию активных кислых групп (-COOH и -OH) в макромолекулах, гуминовые кислоты способны связывать катионные ПАВ с образованием комплексов [9]. Однако детальных исследований межфазных свойств смесей солей гуминовых кислот с катионными ПАВ на границе раздела жидкость–газ в литературе нет.

В этой работе были исследованы тензиометрические характеристики поверхностных слоев смесей цетилтриметиламмоний бромида с солями гуминовых кислот на границе раздела жидкость–газ.

Экспериментальная часть

Гуминовые кислоты (ГК) и их натриевые соли (гуматы) получали из бурого угля Александрийского месторождения согласно [10]. Средняя молекулярная масса полученных таким способом образцов гуматов натрия составляет примерно 20000 [11]. Растворы гумата натрия для исследования получали растворением сухих ГК в 0,1 н растворе NaOH. pH растворов гуматов натрия составлял 11,5. Для определения содержания кислых групп в составе гуминовых кислот использовали методику обратного потенциометрического титрования растворов гуматов натрия раствором 0,1 н HCl. Суммарное количество функциональных групп (-COOH и -OH), способных к диссоциации при концентрации гумата натрия в растворе 0,38 ммоль/л и pH = 11,5, составляет 9,4 мг-экв/г.

В работе использовали цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) со степенью чистоты выше 99% (SigmaUltra, Sigma-Aldrich). Растворы готовили на бидистиллированной воде.

Динамику снижения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ (γ , мН/м) измеряли методом кольца Дю Нуи (тензиометр TE-1, Lauda, Germany) при температуре $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Ошибка при измерении поверхностного натяжения не превышала $\pm 0,1$ мН/м. Получали экспериментальные зависимости изменения поверхностного натяжения водных растворов гуматов натрия от времени, $\gamma = f(t)$.

Теплоту комплексообразования определяли на установке, описанной в [12], путем измерения количества теплоты (Q , Дж), выделяющегося в ячейке, заполненной 0,50 ммоль/л раствором гумата натрия при добавлении эквимольного количества цетилтриметиламмоний бромида. Энтальпию процесса определяли с применением ранее предложенных методов математической обработки калориметрических результатов [13].

Результаты и их обсуждение

Процесс формирования смешанных поверхностных слоев определяется, прежде всего, природой ПАВ и их концентрацией в растворе. Образованию комплексов между анионными и катионными ПАВ посвящено много работ [1, 2]. В таких смесях преобладают электростатические взаимодействия. Увеличение средней концентрации компонентов в растворе приводит к увеличению адсорбционной способности комплекса. В этом случае наблюдается сильное снижение поверхностного натяжения смеси ПАВ.

Для смесей ионных ПАВ с полиэлектролитами выделяют четыре концентрационных диапазона с преобладанием различных типов взаимодействия. При низких концентрациях компонентов доминируют электростатические взаимодействия между поверхностно-активными ионами и противоположно заряженными ионами полиэлектролита. С увеличением концентрации компонентов возрастает роль гидрофобных взаимодействий между неполярными группами полиэлектролита и ПАВ. Связывание молекул ионных ПАВ полиэлектролитом при постепенном увеличении концентрации компонентов приводит к образованию комплексов ПАВ/полиэлектролит и последующему формированию мицеллоподобных структур.

В этой работе сначала были рассмотрены адсорбционные свойства индивидуальных компонентов — гумата натрия и ЦТАБ.

Соли гуминовых кислот (гуматы) относятся к природным полиэлектролитам [14] и характеризуются невысокой поверхностной активностью на границе раздела жидкость-газ [15]. В [15] нами для описания равновесного

поверхностного натяжения гумата натрия была использована модель неидеального двумерного раствора полиэлектролитов [16], которая учитывает большое число возможных состояний полиэлектролита в поверхностном слое, отличающихся величиной молярной поверхности. Значения параметров модели для гумата натрия были следующими: $\omega_{\max} = 7 \cdot 10^6$ м²/моль, $\omega_0 = 4,6 \cdot 10^5$ м²/моль, $\omega_{\min} = \omega_1 = 1,4 \cdot 10^6$ м²/моль, параметр межмолекулярного взаимодействия $a_P = 0$, константа адсорбционного равновесия $b_P = 54$ м³/моль (для всей молекулы $\Sigma b_P = nb_P = 702$ м³/моль).

Для анализа адсорбционного поведения ЦТАБ была использована модель Фрумкина с дополнительным учетом, так называемой, внутренней сжимаемости поверхностного слоя, обусловленной изменением угла наклона углеводородных цепей молекул ПАВ к поверхности раздела фаз [17]. В этой модели принимается, что молярная поверхность адсорбированной молекулы ПАВ (ω_S) зависит от поверхностного давления $\Pi = \gamma_0 - \gamma$ и степени заполнения поверхностного слоя $\theta_S = \omega_S \Gamma_S$:

$$\omega_S = \omega_{0S}(1 - \varepsilon \Pi \theta_S), \quad (1)$$

где ε — коэффициент двумерной сжимаемости поверхностного слоя, γ_0 и γ — поверхностное натяжение растворителя и раствора, соответственно, Γ_S — адсорбция ПАВ, ω_{0S} — молярная поверхность ПАВ при $\Pi = 0$.

Уравнения состояния и изотермы адсорбции ПАВ без учета вклада неидеальности энтропии имеют вид [17]:

$$\Pi = -\frac{RT}{\omega_{0S}} \left[\ln(1 - \theta_S) + \alpha_S \theta_S^2 \right], \quad (2)$$

$$b_S c_S = \frac{\theta_S}{(1 - \theta_S)} \exp[-2\alpha_S \theta_S], \quad (3)$$

где R — газовая постоянная, T — температура, c_S — концентрация ПАВ в объеме раствора, α_S — константа межмолекулярного взаимодействия, b_S — константа адсорбционного равновесия.

Для описания экспериментальной зависимости равновесного поверхностного натяжения смеси ГН/ЦТАБ от концентрации ЦТАБ была применена модель адсорбции смесей полиэлектролит/ионогенный ПАВ, разработанная Файнерманом и сотр. [18]. Модель учитывает образование комплексов между m ионизированными группами полиэлектролита, способными к электростатическому связыванию, и противоположно заряженными ионами ПАВ. Уравнение состояния поверхностного слоя имеет вид:

$$-\frac{\Pi \omega_0^*}{RT} = \ln(1 - \theta_{PS} - \theta_S) + \theta_{PS} \left(1 - \frac{\omega_0}{\omega_P} \right) + a_{PS} \theta_{PS}^2 + a_S \theta_S^2 + 2a_{SPS} \theta_{PS} \theta_S \quad (4)$$

Разница между ω_0 и ω_{S0} учитывается путем введения параметра $\omega_0^* = \frac{\omega_0 \theta_P + \omega_{0S} \theta_S}{\theta_P + \theta_S}$.

Для комплекса полиэлектролит/ПАВ в состоянии $j = 1$ и ПАВ, не связанного с полиэлектролитом, изотерма адсорбции имеет вид:

$$b_{PS}(c_P^m c_S)^{1/(1+m)} = b_{PS} c_P^{m/(1+m)} c_S^{1/(1+m)} = \frac{\omega_P \Gamma_1}{(1 - \theta_{PS} - \theta_S)^{\omega_1/\omega_P}} \exp\left[-2a_{PS}\left(\frac{\omega_1}{\omega_P}\right)\theta_{PS} - 2a_{SPS}\theta_S\right] \quad (5)$$

$$b_S(c_S c_C)^{1/2} = \frac{\theta_S}{(1 - \theta_{PS} - \theta_S)} \exp[-2a_S\theta_S - 2a_{SPS}\theta_{PS}] \quad (6)$$

где $\omega_P = (\sum_{i=1}^n \omega_i \Gamma_i) / \Gamma_P$ — средняя молярная поверхность полиэлектролита, $\theta_{PS} = \omega_P \Gamma_P$ — общая степень заполнения поверхности раздела комплексами полиэлектролит/ПАВ, c_P — концентрация полиэлектролита в объеме раствора, c_C — концентрация противоиона ПАВ, a_{SPS} — параметр межмолекулярного взаимодействия, который описывает взаимодействие неассоциированного ПАВ с комплексом полиэлектролит/ПАВ. Индекс PS относится к комплексу полиэлектролит/ПАВ, индекс S относится к ПАВ. Предполагается, что $b_{PS} = b_P$; $a_{PS} = a_P$, $a_{SPS} = 0$.

Функция распределения для адсорбции полиэлектролита по состояниям, записанная для произвольного j -го состояния комплекса:

$$\Gamma_j = \Gamma_P \frac{(1 - \theta_{PS} - \theta_S)^{(\omega_j - \omega_1)/\omega_P} \exp\left[2a_{PS}\theta_{PS}\left(\frac{\omega_j - \omega_1}{\omega_P}\right)\right]}{\sum_{i=1}^n (1 - \theta_{PS} - \theta_S)^{(\omega_i - \omega_1)/\omega_P} \exp\left[2a_{PS}\theta_{PS}\left(\frac{\omega_i - \omega_1}{\omega_P}\right)\right]} \quad (7)$$

Для описания адсорбционного поведения ЦТАБ при помощи уравнения Фрумкина и смесей ГН с ЦТАБ при помощи модели полиэлектролит / ИПАВ использовали программы, представленные в [19].

На рис. 1 приведены экспериментальные и рассчитанные изотермы равновесного поверхностного натяжения ЦТАБ (при pH=11,5) и смеси ГН/ЦТАБ в зависимости от концентрации ЦТАБ в растворе. Кривая 1 рассчитана для

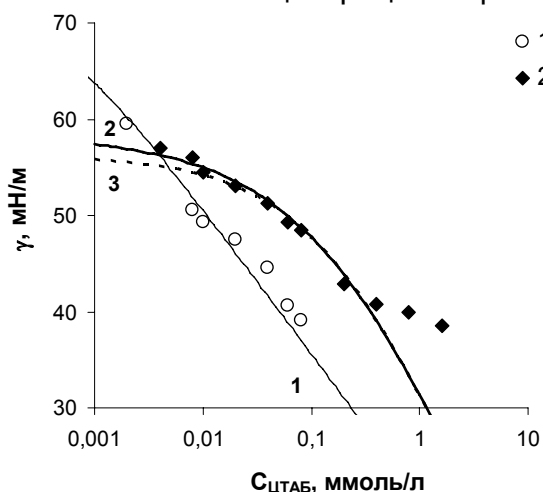


Рис. 1. Изменение равновесного поверхностного натяжения ЦТАБ (1) и смеси ГН/ЦТАБ (2) от концентрации ЦТАБ ($C_{ГН} = 0,38$ ммоль/л). Расчетные кривые для индивидуального раствора ЦТАБ (1) и смесей ГН/ЦТАБ при разных значениях m : 2 — $m = 8$, 3 — $m = 20$

ЦТАБ по уравнениям (1)–(3) при следующих значениях параметров: $\omega_{OS} = 3,7 \cdot 10^5$ м²/моль, $\alpha_S = 0$, $\epsilon = 0,0055$ м/мН и $b_S = 2997$ м³/моль. Параметр ϵ был определен по реологическим характеристикам поверхностного слоя ЦТАБ.

Кривые 2 и 3 для смеси ГН/ЦТАБ были рассчитаны по уравнениям (4)–(6) при значениях параметров изотерм индивидуальных растворов ГН и ЦТАБ, но величина константы адсорбционного равновесия ЦТАБ ниже, чем в индивидуальном растворе $b_S = 580$ м³/моль. Это говорит об

уменьшении поверхностной активности ЦТАБ. Параметр m варьировали в диапазоне от 3 до 30. Из рис. 1 следует, что изотерма адсорбции смеси ГН/ЦТАБ в области низких концентраций ЦТАБ лучше описывается при $m = 8$. Однако это значение m ниже числа отрицательных зарядов в молекуле гумата натрия, рассчитанных по данным потенциометрического титрования ($m = 188$). Такое несоответствие может быть связано с тем, что большая часть отрицательно заряженных групп в молекуле ГК остается экранированной фрагментами макромолекулы и стерически недоступна даже в щелочной среде, при $pH = 11,5$.

Для смесей гумата натрия и ЦТАБ также можно выделить концентрационные диапазоны ПАВ, в которых наблюдается различное поведение. Так, при низких концентрациях ПАВ, $C_{\text{ЦТАБ}}$ до 0,02 ммоль/л, и соотношении компонентов в смеси до ГН:ЦТАБ = 0,38:0,02 = 19:1 (ммоль/л), поверхностное натяжение раствора гумата натрия практически не снижается. Результаты расчета величины адсорбции (Γ) каждого компонента в отдельности в смеси ГН/ЦТАБ, приведенные на рис. 2, показывают, что в этом концентрационном диапазоне адсорбция гумата натрия и ЦТАБ, а также общая адсорбция смеси компонентов ГН+ЦТАБ изменяется незначительно.

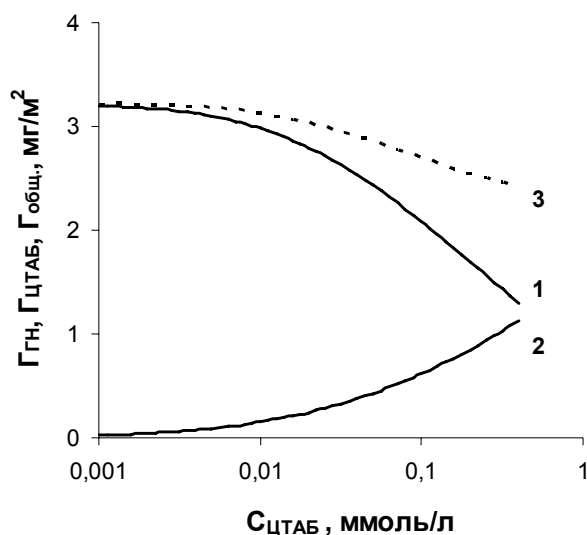


Рис. 2. Изменение адсорбции гумата натрия (кривая 1), ЦТАБ (кривая 2) и общей адсорбции ГН+ЦТАБ (кривая 3) в смеси ГН/ЦТАБ ($C_{\text{ГН}} = 0,38$ ммоль/л) от концентрации ЦТАБ

компонентов до ГН:ЦТАБ = 1:3, поверхностное натяжение снижается менее интенсивно ($\Delta\gamma \approx 4$ мН/м), а на зависимости $\gamma = f(C_{\text{ЦТАБ}})$ появляется излом, который не описывается теоретической кривой.

Полученные результаты объяснимы в рамках существующих представлений образования комплексов ПАВ-полиэлектролит. Добавление небольших порций катионного ПАВ должно приводить к образованию комплексов с преобладанием электростатических взаимодействий. Для гумата натрия возможно образование таких комплексов до ГН:ЦТАБ = 1:8 (ммоль/л), исходя из количества способных к электростатическому связыванию ионизированных групп в молекуле гуминовой кислоты (m). Образующийся комплекс более гидрофобен, чем полиэлектролит за счет частичного блокирования заряда полианиона гумата натрия катионом ЦТА⁺, имеет

В диапазоне концентраций $C_{\text{ЦТАБ}} = 0,02-0,4$ ммоль/л и соотношении компонентов в смеси до ГН:ЦТАБ = 0,38:0,4 \approx 1:1, происходит резкое снижение поверхностного натяжения раствора, при этом величина адсорбции гумата натрия снижается на $\approx 1,5$ мг/м², а ЦТАБ — увеличивается на $\approx 1,0$ мг/м², достигая величины адсорбции для каждого из компонентов $\Gamma \approx 1,0$ мг/м². Общая адсорбция смеси ГН+ЦТАБ снижается на $\approx 0,5$ мг/м². При $C_{\text{ЦТАБ}} = 0,4-0,5$ ммоль/л достигается минимальное в этом диапазоне значение поверхностного натяжения, $\gamma = 41$ мН/м.

В диапазоне концентраций $C_{\text{ЦТАБ}} = 0,4-1,2$ и соотношении

большую поверхностную активность и в большей мере снижает поверхностное натяжение, чем гумат натрия. Так ведут себя комплексы ГН/ЦТАБ до состава 1:1 (рис. 1). Поведение комплексов ГН/ЦТАБ состава от 1:1 до 1:3, отличается меньшей интенсивностью снижения величины поверхностного натяжения.

Закономерности формирования смешанных адсорбционных слоев полиэлектролит / ПАВ должны зависеть от соотношения поверхностной активности компонентов. В системе гумат натрия / ЦТАБ полиэлектролит обладает меньшей поверхностной активностью, чем ПАВ. Гумат натрия снижает поверхностное натяжение до 58 мН/м при $C_{ГН} = 3,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, тогда как ЦТАБ в диапазоне $C_{ЦТАБ} = 10^{-6} — 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л снижает γ на 33 мН/м. Соотношение компонентов при этом изменяется от 19:1 до 1:1. В этом случае полиэлектролит оказывает доминирующее влияние на поверхностное натяжение смеси. Весь ЦТАБ связывается с низко поверхностно-активным гуматом натрия и поэтому поверхностное натяжение смеси выше, чем раствора ЦТАБ при той же концентрации.

Образование комплексов гумат натрия / ЦТАБ состава 1:1 было подтверждено калориметрическим методом. Показано, что взаимодействие эквимольных количеств реагентов ($C_{ГН} \approx C_{ЦТАБ} = 0,50$ ммоль/л) сопровождается выделением тепла. Энтальпия этого процесса составляет 50 кДж/моль.

Литература

1. Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena. 3-rd ed. — N.Y.: J. Willey & Sons, 2004. — 444 p.
2. Иванова Н.И., Волчкова И.Л., Щукин Е.Д. О проявлении синергизма в бинарной смеси неионогенного и катионного поверхностно-активных веществ // Коллоид. журн., 1996. — Т. 58. — № 2. — С. 188–194.
3. Olea A.F., Gamboa C. Synergism in mixtures of cationic surfactant and anionic copolymers // J. Colloid and Interface Sci. 2003. — V. 257. — P. 321–326.
4. Langevin D. Complexation of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants in aqueous solutions. A review // Advances in Colloid and Interface Science, 2009. — V. 147–148. — P. 170–177.
5. McLoughlin D., Langevin D. Surface complexation of DNA with a cationic surfactant // Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2004. — V. 250. — P. 79–87.
6. Tschapek M., Wasowski C. Torres Sánchez R.M. Humic acid as a colloidal surfactant // Plant and Soil, 1981. — V. 63. — P. 261–271.
7. Хилько С.Л., Титов Е.В. Физико-химические свойства солей гуминовых кислот // Химия твердого топлива, 2006. — № 3. — С. 12–23.
8. Gamboa C., Olea A.F. Association of cationic surfactants to humic acid. Effect on the surface activity // Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2006. — V. 278. — P. 241–245.
9. Koopal L.K., Goloub T.P., Davis T.A. Binding of ionic surfactants to purified humic acid // J. Colloid and Interface Sci., 2004. — V. 275. — P. 360–367.
10. Хилько С.Л., Титов Е.В., Федосеева А.А. Влияние сильных электролитов на водные растворы Na-солей нативных и сульфированных гуматов натрия // Коллоид. журн., — 2001. — Т. 63, № 5. — С. 706–710.
11. Ребачук М.Н., Степаненко Л.С., Максимов О.Б. О молекулярных весах гуминовых кислот // Химия твердого топлива, — 1972. — № 2. — С. 10–17.
12. Гольдштейн И. П., Гурьянова Е.Н., Карпович И.П. Определение теплот образования и констант диссоциации комплексных соединений методом калориметрического титрования // Журн. физ. химии. - 1965. - Т.39, № 4. - С. 932 - 936.
13. Гольдштейн И.П., Щербакова Э. С., Гурьянова Е. Н., Музыченко Л.А. Изучение ступенчатых реакций комплексообразования и слабых межмолекулярных взаимодействий методом диэлькометрии // Теорет. и эксперим. химия - 1970. — Т. 6, № 5. — С. 634 - 639.
14. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере. // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 2. — С. 56–63.

15. Ковтун А.И., Хилько С.Л., Рыбаченко В.И. Адсорбционное поведение и реологические характеристики поверхностных слоев гумата натрия на границе раздела жидкость-газ // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хімія і хімічна технологія, 2009. — В. 12 (144), — С. 131–139.

16. Файнерман В.Б., Миллер Р. Равновесные и динамические характеристики адсорбционных слоев белков на межфазных границах жидкость-газ: теория и эксперимент // Коллоид. журн., 2005. — Т. 67. — № 4. — С. 437–449.

17. Fainerman V.B., Kovalchuk V.I., Aksenenko E.V., Michel M., Leser M.E., Miller R. Models of two-dimensional solution assuming the internal compressibility of adsorbed molecules: a comparative analysis // J. Phys. Chem. B., 2004. — V. 108. — P. 13700–13705.

18. Fainerman V.B., Zholob S.A., Leser M.E., Michel M., Miller R. Adsorption from Mixed Ionic Surfactant/Protein Solutions: Analysis of Ion Binding // J. Phys. Chem. B, 2004. — V. 108. — 16780–16785.

19. Программы и примеры расчетов доступны через Интернет: <http://www.sinterface.com>.

© Хилько С.Л., Ковтун А.И., Семенова Р.Г., Рыбаченко В.И., 2010

Поступила в редакцию 23.12.2009 г.

УДК 546.786:544.341.2.001.24

Загальская Е.Ю., Розанцев Г.М., Радио С.В. (Донецкий национальный университет)

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ВОЛЬФРАМА (VI) В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНОМ И АЦЕТОНИТРИЛЬНОМ РАСТВОРАХ

Методами рН-потенциометрического титрования, математического моделирования и УФ-Вид. спектроскопии исследовано взаимодействие в водном растворе $WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ при $C_W = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Подобраны модели равновесных процессов образования частиц HWO_4^- , H_2WO_4 , $W_4O_{14}(OH)_2^{4-}$, которые адекватно описывают экспериментальные зависимости $pH = f(Z)$. Рассчитаны концентрационные константы образования вольфрамсодержащих форм в водном растворе. Проведен сравнительный анализ состояния ионов вольфрама (VI) в разбавленном водном растворе с состоянием в ацетонитриле.

Ключевые слова: вольфрамат-анион, рН-потенциометрия, УФ-Вид. спектроскопия, моделирование, равновесие

Введение

В подкисленных водных и водно-органических растворах для вольфрама (VI) характерно образование изополивольфрамат-анионов (ИПВА), являющихся полимерными оксоанионами [1-11]. Общее уравнение образования ИПВА при подкислении раствора может быть представлено в виде:

