

Е.А. Стрельцова, О.В. Волювач

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ *n*-ДЕКАНА ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПАВ

Проанализированы зависимости мольной солюбилизации *n*-декана водными растворами бинарных смесей ПАВ от их концентрации, длины углеводородного радикала ПАВ, температуры. Рассчитаны начальная скорость, предельная величина солюбилизации и изменение энтальпии процесса солюбилизации *n*-декана водными растворами бинарных смесей ПАВ. Экспериментально показано, что включение молекул солюбилизата в смешанные мицеллы катионных и анионных ПАВ преимущественнее их включения в мицеллы, образованные индивидуальными компонентами.

Солюбилизирующая способность водных растворов индивидуальных поверхностно-активных веществ (ПАВ) является предметом многочисленных исследований [1—5]. Значительно меньше внимания уделяется изучению физико-химических закономерностей процесса солюбилизации малорастворимых органических веществ в водных растворах смесей ПАВ [5, 6]. Между тем этот вопрос представляет как теоретический, так и практический интерес в связи с широким использованием смесей ПАВ во многих технологических процессах [7], в которых солюбилизация играет существенную роль (эмульсионная полимеризация, приготовление косметических и медицинских препаратов, моющее действие), а также при водоочистке.

Цель данной работы — изучение физико-химических закономерностей процесса солюбилизации *n*-декана водными растворами некоторых катионных и анионных ПАВ.

В качестве катионных ПАВ использовали бромиды алкилпиридиния (БАП): бромиды додецил-, тетрадецил- и гексадецилпиридиния (БДДП, БТДП, БГДП), а также хлорид гексадецилпиридиния (ХГДП); в качестве анионных — алкилсульфаты натрия (АСН): октил-, децил-, додецил-, тетрадецил-, гексадецил- и октадецилсульфаты натрия (ОСН, ДСН, ДДСН, ТДСН, ГДСН, ОДСН). Солюбилизатом служил химически инертный при обычных условиях алкан нормального строения — *n*-декан. Он является жидкостью, плотность которой ниже 730 кг/м³ [8], плохо растворяется в воде, при температуре 293 К его растворимость составляет $3.7 \cdot 10^{-6}$ кг/м³ [9].

Растворы солей алкилпиридиния вводили в растворы

АСН при непрерывном перемешивании последних в количестве, стехиометрически необходимом для образования соответствующего алкилсульфата алкилпиридиния (АСАП). Взаимодействие растворов ПАВ, приготовленных растворением навески соответствующей химически чистой соли в бидистиллированной воде, протекало быстро (почти мгновенно) и сопровождалось образованием малорастворимых АСАП коллоидной и полукolloидной степени дисперсности состава $R_1OSO_3C_5H_5NR_2$, где R_1 и R_2 — углеводородные радикалы нормального строения ($CH_3-CH_2-...$).

Растворимость (критическая концентрация мицеллообразования — ККМ [10]) АСАП определяли по изотермам поверхностного натяжения [11], а также оптическим методом [12] при температуре 293 К (табл. 1). Следует отметить, что авторы [13, 14] также считают, что ККМ бинарных смесей катионного и анионного ПАВ является границей растворимости комплекса, образующегося при взаимодействии их эквимольных количеств.

Использование низкокoнцентрированных $(1.0-6.3) \cdot 10^{-5}$ М водных растворов бинарных смесей катионных и анионных ПАВ эквимольного состава для изучения процесса мицелляр-

Т а б л и ц а 1

Значения критической концентрации мицеллообразования алкилсульфатов алкилпиридиния

АСАП	ККМ _{см} · 10 ⁵ , моль/дм ³	АСАП	ККМ _{см} · 10 ⁵ , моль/дм ³
C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ C ₅ H ₅ NC ₁₂ H ₂₅	6.3	C ₁₀ H ₂₁ OSO ₃ C ₅ H ₅ NC ₁₆ H ₃₃	5.0
C ₈ H ₁₇ OSO ₃ C ₅ H ₅ NC ₁₆ H ₃₃	6.0	C ₁₄ H ₂₉ OSO ₃ C ₅ H ₅ NC ₁₆ H ₃₃	1.0
C ₁₄ H ₂₉ OSO ₃ C ₅ H ₅ NC ₁₄ H ₂₉	2.0	C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ C ₅ H ₅ NC ₁₆ H ₃₃	2.0
C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ C ₅ H ₅ NC ₁₆ H ₃₃	2.5		

ного растворения *n*-декана позволило исключить возможность образования ПАВ-обогащенных комплексоподобных "структур" и, соответственно, исходя из существующей корреляции между ККМ смеси и ее солюбилизирующей способностью [6] (бинарные смеси БАП и АСН при их эквимольном соотношении обнаруживают наибольший синергетический эффект по ККМ [11]), предположить возможность солюбилизации углеводородов вследствие увеличения в несколько раз размера смешанных мицелл по сравнению с размерами мицелл, образованными индивидуальными компонентами [15].

Мицеллярное растворение *n*-декана в водных растворах бинарных смесей ПАВ осуществляли следующим образом. В стеклянные плоскодонные колбы, содержащие 25 мл водных растворов бинарных смесей ПАВ, вводили все возрастающее количество 0.058 % эмульсии *n*-декана, которую получали путем ультразвукового диспергирования в дистиллированной воде на установке УЗДН-2Т с рабочей частотой 44 кГц. Содержимое колб перемешивали в аппарате для встряхивания в течение 2 ч и такое же время выдерживали в термостате при температуре 313 К (за исключением некоторых оговоренных случаев) для достижения солюбилизионного равновесия.

Солюбилизацию *n*-декана водными растворами бинарных смесей ПАВ определяли турбидиметрическим методом [16]. Метод основан на том, что при насыщении водного раствора ПАВ солюбилизатом избыточное его количество эмульгируется, в связи с чем резко возрастает мутность системы.

Мутность (τ) водных растворов бинарных смесей ПАВ рассчитывали по формуле [16]:

$$\tau = \frac{1}{2.303 \cdot T \cdot l}, \quad (1)$$

где T — коэффициент светопропускания, который определяли с помощью колориметра ЛМФ-72М; l — толщина слоя водного раствора бинарной смеси ПАВ в кювете колориметра (0.5 см).

Проведенные исследования, результаты части которых представлены на рис. 1, 2, показали, что солюбилизирующая способность водных растворов бинарных смесей БАП—АСН,

Т а б л и ц а 2

Значения мольной солюбилизации (S_m) *n*-декана водными растворами индивидуальных и бинарных смесей катионных и анионных ПАВ при критической концентрации мицеллообразования ($T=313$ К)

ПАВ	$S_m \cdot 10^2$, моль/моль	ПАВ	$S_m \cdot 10^2$, моль/моль
БГДП	7.9	БГДП—ДСН	0.83
ДДСН	0.5	БГДП—ДДСН	2.33
ТДСН	3.0	БГДП—ТДСН	4.15
ГДСН	12.2	БГДП—ГДСН	5.47

выраженная как отношение количества молей солюбилизированного *n*-алкана к 1 моль бинарной смеси ПАВ, то есть мольная солюбилизация (S_m), определяется концентрацией и длиной углеводородного радикала ПАВ. Характер изменения мольной солюбилизации *n*-декана водными растворами бинарных смесей БАП—АСН в широкой области их концентраций (при ККМ и выше (табл. 1)) одинаковый, а именно: с увеличением концентрации ПАВ по мере роста количества и размера смешанных мицелл солюбилизация увеличивается и выше определенного значения незначительно снижается (рис. 1). Это, по-видимому, связано с тем, что при концентрациях $C > 1.25 \cdot 10^{-4}$ М для бинарных смесей БГДП—ОСН и БДДП—ДДСН и $C > 0.50 \cdot 10^{-4}$ М для бинарных смесей БГДП—ДДСН и БТДП—ТДСН мицеллы переходят из одной формы в другую, более сложную, в результате чего затрудняется внедрение *n*-декана в их гидрофобную часть.

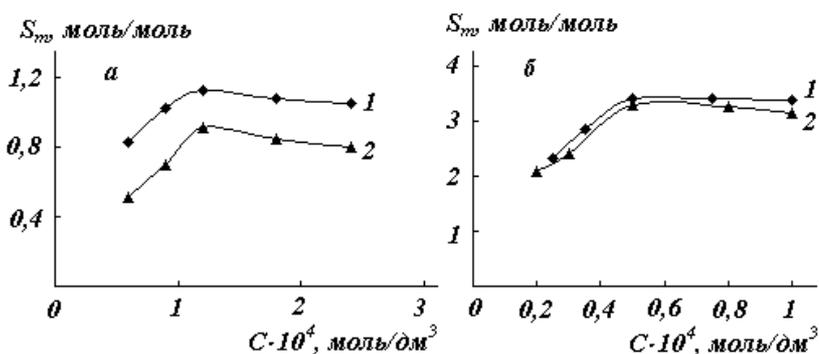


Рис. 1. Зависимость мольной солюбилизации (S_m) *n*-декана от концентрации (C) водных растворов бинарных смесей БГДП—ОСН (1), БДДП—ДДСН (2) (а); БГДП—ДДСН (1), БТДП—ТДСН (2) (б).

Интересно отметить тот факт, что при постоянной суммарной длине углеводородных радикалов ПАВ, например 24 (рис. 1, а) и 28 (рис. 1, б) значения S_m оказываются несколько меньше у тех ПАВ, смешанные мицеллы которых образованы молекулами ПАВ с одинаковой длиной углеводородного радикала. Природа противоиона катионных ПАВ слабо влияет на солюбилизацию *n*-декана. Для таких бинарных смесей ПАВ, как хлориды алкилпиридиния и алкилсульфаты натрия, а также бромиды алкилпиридиния и алкилсульфаты натрия значения S_m при температуре 313 К близки и зависят от длины углеводородного радикала ПАВ. С ростом длины углеводородного радикала ПАВ солюбилизующая способность водных растворов бинарных смесей БАП—АСН увеличивается (табл. 2, рис. 2). Наблюдаемое, по-видимому, связано с тем, что мицеллы в смесях БАП и АСН, общая длина углеводородных радикалов которых составляет 24 и 26, мелкие и слабозаряженные (ранее [11] было показано, что при мольной доле ($n \geq 0.5$) АСН в растворе образуются смешанные мицеллы эквимольного или близкого к нему состава). В смесях длинноцепочечных БАП и АСН ($N_c=28; 30; 32$) при небольшом их содержании в растворе образуются смешанные мицеллы, размер которых велик [17], что способствует процессу солюбилизации *n*-декана.

Солюбилизующая способность всех исследуемых водных растворов бинарных смесей ПАВ выше солюбилизующей способности водных растворов индивидуальных ПАВ (табл. 2). Наблюдаемое позволяет предположить, что солюбилизация протекает по "неполярному" механизму [1] и включение молекул *n*-алкана в смешанные мицеллы ПАВ преимущественнее

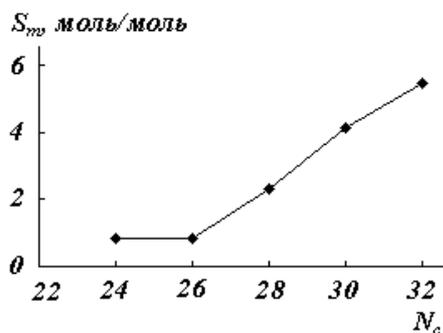


Рис. 2. Зависимость мольной солюбилизации (S_m) *n*-декана от общего числа атомов углерода (N_c) в углеводородных радикалах БГДП и ГДСН.

их включения в мицеллы, образованные индивидуальными компонентами.

Для более детального изучения механизма солюбилизации *n*-декана водными растворами бинарных смесей ПАВ исследована кинетика процесса. Так, было установлено, что время достижения предельного значения мольной солюбилизации *n*-декана $2.0 \cdot 10^{-5}$ М водным раствором бинарной смеси БГДП—ГДСН при $T=313$ К составляет 2 ч (рис. 3, кривая 1). Предполагая, что свойства поверхностного слоя смешанных мицелл остаются неизменными до момента

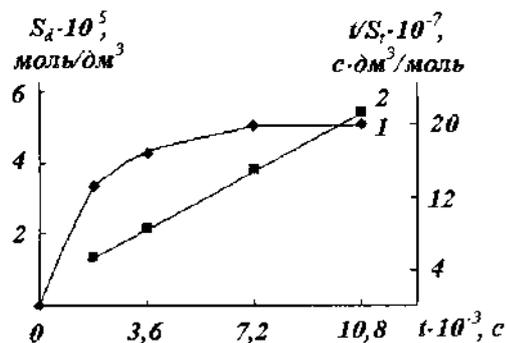


Рис. 3. Кинетическая (1) и линейная кинетическая (2) кривые солюбилизации *n*-декана водным раствором бинарной смеси БГДП—ГДСН.

насыщения их *n*-деканом, для описания процесса солюбилизации использовали следующее формальное кинетическое уравнение [4]:

$$V = k(S_\infty - S_t)^2, \quad (2)$$

где V и k — соответственно скорость и константа скорости процесса солюбилизации; S_∞ — предельная величина солюбилизации; S_t — величина солюбилизации в момент времени t .

Из уравнения (2) видно, что начальная скорость процесса солюбилизации в момент времени $t=0$ равна:

$$V_0 = kS_\infty^2. \quad (3)$$

После интегрирования уравнения (2) получаем:

$$S_t = S_\infty \frac{kS_\infty t}{1 + kS_\infty t} \quad (4)$$

или в линейном виде [4]:

$$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{k(S_\infty)^2} + \frac{t}{S_\infty}. \quad (5)$$

Справедливость использования приведенных выше уравнений подтверждается совпаде-

Т а б л и ц а 3

Значения мольной солюбилизации (S_m), мицеллярной растворимости (S_d) и изменения энтальпии солюбилизации (ΔH^0) *n*-декана водными растворами бинарных смесей БГДП—АСН при критической концентрации мицеллообразования

T, К	БГДП—ДСН			БГДП—ДДСН		
	S_m , моль/моль	$S_d \cdot 10^4$, г/100 мл	ΔH^0 , кДж/моль	S_m , моль/моль	$S_d \cdot 10^4$, г/100 мл	ΔH^0 , кДж/моль
293	0.74	5.25		2.00	7.00	
313	0.83	5.84	17.1	2.33	8.18	18.0
328	2.02	14.01		4.04	14.01	

нием рассчитанной на основании линейной кинетической кривой солюбилизации (рис. 3, кривая 2) и полученной экспериментально (рис. 3, кривая 1) величин предельной солюбилизации (S_∞^p , S_∞^s) *n*-декана водным раствором бинарной смеси БГДП—ГДСН: $S_\infty^p = 5.8 \cdot 10^{-5}$, $S_\infty^s = 4.94 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Значения начальной скорости процесса солюбилизации *n*-декана водным раствором бинарной смеси БГДП—ГДСН, рассчитанное по уравнению (3) (V_0^p) и найденное графически (V_0^s) по кинетической кривой солюбилизации (рис. 3, кривая 1), невелики и равны соответственно $3.84 \cdot 10^{-9}$ и $3.14 \cdot 10^{-9}$ моль/(с·дм³), что подтверждает протекание процесса солюбилизации *n*-декана водными растворами исследуемых бинарных смесей ПАВ по "неполярному" механизму. Повышение температуры с 293 до 328 К способствует увеличению солюбилизующей способности водных растворов бинарных смесей БГДП—АСН (табл. 3). Это связано с повышением растворимости солюбилизата в воде, расширением области существования сфероидальных мицелл, увеличением кинетической энергии молекул ПАВ в смешанных мицеллах и т.д. [3]. На основании температурной зависимости были рассчитаны по уравнению (6) изменения энтальпии (ΔH^0) [2] в процессе внутримицеллярного растворения *n*-декана в водных растворах бинарных смесей БГДП—АСН:

$$\ln \frac{S_{d_2}}{S_{d_1}} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (6)$$

где S_{d_1} и S_{d_2} — мицеллярная растворимость солюбилизата в водных растворах бинарных смесей ПАВ соответственно при температурах T_1 и T_2 ; R — универсальная газовая постоянная.

Небольшие положительные значения ΔH^0

(17.1—18.0 кДж/моль) внутримицеллярного растворения позволяют сделать вывод, что солюбилизация *n*-декана исследуемыми водными растворами бинарных смесей катионных и анионных ПАВ носит в основном энтропийный характер. А по порядку величин значения ΔH^0 близки к энергии водородной связи, что свидетельствует об эндотермическом процессе перестройки смешанных мицелл под влиянием молекул *n*-декана [2].

Таким образом, показано, что солюбилизующая способность водных растворов бинарных смесей БАП—АСН по отношению к малорастворимому в воде *n*-декану выше солюбилизующей способности водных растворов индивидуальных компонентов и зависит от концентрации ПАВ, длины их углеводородного радикала и температуры.

РЕЗЮМЕ. Проаналізовані залежності мольної солюбiлізації *n*-декану водними розчинами бiнарних сумішей ПАВ від їх концентрації, довжини вуглеводневого радикалу ПАВ, температури. Розраховані початкова швидкість, гранична величина солюбiлізації та зміна ентальпії процесу солюбiлізації *n*-декану водними розчинами бiнарних сумішей ПАВ. Експериментально показано, що включення молекул солюбiлізату в змішані міцели катiонних і аніонних ПАВ переважає над їх включенням у міцели, утворені індивідуальними компонентами.

SUMMARY. The dependences of a molar solubilization of *n*-decane by aqueous solutions of binary mixtures surfactants from their concentration, length of hydrocarbon radical surfactants, temperature are parsed. Initial velocity, yield value of the solubilization and change of enthalpy of the solubilization process of *n*-decane by aqueous solutions of binary mixtures surfactants have been calculated. It has been experimentally shown that molecules of solubilize in mixed micelles cationic and anionic surfactants more preferentially their insert in micelles derived by individual components.

1. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела. -М.: Химия, 1980.
2. Маркина З.Н., Рыбакова Э.В., Чинникова А.В. // Докл. АН СССР. -1968. -**179**, № 4. -С. 918—920.
3. Чинникова А.В., Маркина З.Н., Ребиндер П.А. // Коллоид. журн. -1970. -**32**, № 2. -С. 288—292.
4. Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. // Там же. -1983. -**45**, № 3. -С. 403—408.
5. Колтер Л.С. Изучение солубилизирующего действия растворов некоторых коллоидных ПАВ и их смесей. -М.: Высш. шк., 1971.
6. Шпензер Н.П., Антипова Л.Д., Талмуд С.Л. // Журн. прикл. химии. -1980. -**53**, № 5. -С. 1043—1047.
7. Шварц А., Перри Дж. Поверхностно-активные вещества (их химия и техническое применение). -М.: Инлитиздат, 1953.
8. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / Под ред. В.М. Татевского. -М.: Изд-во нефт. и горно-топливн. лит., 1960.
9. Sutton C., Calder J. // Environ Sci. and Technol. -1974. -**8**, № 7. -P. 654—657.
10. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси В., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. -М.: Химия, 1966.
11. Стрельцова О.О., Воловач О.В. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 5. -С. 46—50.
12. Стрельцова О.О., Воловач О.В., Хромишева О.О. // Вісн. Одес. націон. ун-ту. -2000. -**5**, № 2. -С. 51—55.
13. Ding Hui-Jui, Wu Xian-Liang // Хуасюэ сюэбао, Acta Chim. Sin. -1985. -**43**, № 7. -P. 603—610.
14. Yang Wang-Sheng, Zhao Guo-Xi // Ibid. -1985. -**43**, № 8. -P. 705—711.
15. Ковалева И.Н., Шпензер Н.П., Малиновская Г.К. и др. // Журн. прикл. химии. -1984. -**57**, № 5. -С. 1098—1102.
16. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. -Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1984.
17. Плетнев М.Ю. // Успехи коллоид. химии. -Л.: Химия, 1991. -С. 60—82.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 28.04.2004

УДК 541.128

**В.К. Яцимирский, Ю.В. Максимов,
И.П. Суздаев, Е.В. Ищенко, Н.И. Захаренко, Л.В. Филиппова**

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Fe—Cu ОКСИДОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Изучены особенности структуры Fe—Cu оксидных систем и их каталитическая активность в реакции окисления СО. Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что образование в оксидных Fe—Cu образцах кластеров Fe³⁺(магнитн.)-2 со значениями поля на ядре железа (H_{in}) в интервале 47.1—49.5 Т благоприятно влияет на повышение каталитической активности этих образцов в реакции окисления СО.

Реакция окисления СО является одной из важных реакций экологического катализа. В то же время это очень удобная модельная реакция в гетерогенном катализе. Оксиды переходных металлов известны как эффективные катализаторы этой реакции [1—8]. Изучены, в основном, индивидуальные оксиды, двух и многокомпонентные образцы исследованы выборочно для отдельных составов. Но именно двухкомпонентные системы дают возможность осуществить плавный по физико-химическим характеристикам и активности переход от одного оксида к другому.

Целью данного исследования было систематическое изучение каталитической активности, фазового состава и структуры оксидных Fe—

Cu катализаторов в реакции окисления СО.

Для приготовления образцов смесь металлов в заданных соотношениях растворяли в концентрированной азотной кислоте, выпаривали и высушивали при 200 °С. Составы образцов приведены в табл. 1 и 2. Каталитическую активность изучали на установке проточного типа при атмосферном давлении с хроматографическим анализом реакционной смеси. Реакционная смесь составляла 20 % O₂, 2 % СО и 78 % He. Мерой каталитической активности была температура 100 %-го превращения СО в СО₂ (t^{100}).

Мессбауэровские спектры получали на установке электродинамического типа с источником ⁵⁷Со в матрице хрома при 27 °С. Изомерные

© В.К. Яцимирский, Ю.В. Максимов, И.П. Суздаев, Е.В. Ищенко, Н.И. Захаренко, Л.В. Филиппова, 2005