

УДК 541.8

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНОГО РАСТВОРА ДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ И ХАРАКТЕР ГИДРАТАЦИИ ЕГО АНИОНА**О.П. Коротких, Н.Н. Кочурова, Т.Н. Козлова***Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Россия*

E-mail: saslabor@mail.ru

Статья поступила 4 декабря 2014 г.

Исследована температурная и концентрационная зависимость электропроводности водных растворов децилсульфата натрия. Обсужден характер гидратации децилсульфат-аниона по теории Самойлова, Гурикова и Крестова. Исследовано влияние типа гидратации на значение критической концентрации мицеллообразования. Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что увеличение температуры стимулирует мицеллообразование при отрицательной гидратации.

DOI: 10.15372/JSC20150611

Ключевые слова: децилсульфат натрия, водные растворы, электропроводность, гидратация, критическая концентрация мицеллообразования.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных вопросов физико-химии поверхностно-активных веществ (ПАВ) является природа гидрофобного эффекта, который вызывает процессы адсорбции и мицеллообразования. Гидрофобный эффект выталкивания углеводородных радикалов обычно объясняют образованием вокруг них айсберговых структур воды, что является одной из причин исследования гидратации в растворах ПАВ. Фундаментальные основы термодинамики процесса мицеллообразования как процесса фазового перехода (первого или второго рода), который определяется изменениями энтропии и энтальпии ПАВ и воды, представлены в монографии А.И. Русанова [1]. Ранее понятие гидратации в основном использовалось только для неорганических ионов [2—6], но в последнее время стало использоваться и для ПАВ [7—10]. Оценка характера гидратации растворов ПАВ необходима для понимания структурных особенностей воды и непосредственного влияния иона ПАВ на ее изменение. К сожалению, в литературе существует ограниченное число работ в этой области.

В связи с этим целью данной работы было изучение транспортных характеристик молекул анионактивного ПАВ — децилсульфата натрия (ДеСН) $C_{10}H_{21}OSO_3Na$ и их ионов кондуктометрическим методом, а также анализ характера гидратации этих ионов по молекулярно-кинетической (Самойлов) [11], гидродинамической (Гуриков) [12] и термодинамической (Крестов) [13] теориям, и влияния типа гидратации на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ).

Конечно, применять теории, имеющие некоторые ограничения [12, 13] к большим поверхностно-активным ионам, следует с определенной долей осторожности, но все же, опираясь на исследования ряда авторов [9, 14, 15], можно полагать, что данные теории могут быть успешно применимы даже к этим ионам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Чистота используемого вещества подтверждена отсутствием минимума на изотерме поверхностного натяжения в области ККМ. Исследования, проведенные методом спектроскопии, также указывают на отсутствие примесей в исследуемом ПАВ. Водные растворы ДеСН готовили на бидистиллированной воде.

Кондуктометрические измерения проводились с помощью моста переменного тока ВЗ-60 на звуковой частоте 2500 Гц. Калибровку ячейки проводили с помощью стандартного раствора КСl (0,01*N*). Постоянную температуры во время измерений поддерживали с точностью $\pm 0,05$ °С. Погрешность измерений по разбросу опытных данных не превышала 2 %. Все экспериментальные данные обрабатывали методом наименьших квадратов. Измерения водных растворов ДеСН проводились при 15, 20, 25, 30, 35 и 40 °С и в диапазоне концентраций $(0,6 \div 5,0) \times 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$. Точка Крафта для этого ПАВ в водном растворе лежит в области 8 °С [16].

Измерение электрической проводимости проводили после установления температурного и концентрационного равновесий. Приготовление растворов и все измерения осуществляли в стеклянной термостатируемой ячейке. При проведении опытов были учтены все рекомендации по измерению электрической проводимости, приведенные в работах [17—20].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные кондуктометрические измерения позволили получить транспортные характеристики молекулы децилсульфата натрия и ее аниона, которые были выражены в стандартной форме: эквивалентная электропроводность (λ), предельные эквивалентные электропроводности молекулы (λ^0) и аниона (λ_i^0), соответствующие величины коэффициентов самодиффузии (D^0 и D_i^0), изменение энергии активации трансляционного движения молекулы воды ($\Delta E_{\text{тр}}^0$) вблизи аниона в зависимости от концентрации и температуры.

Приведенная на рис. 1 домицеллярная область зависимости удельной электропроводности раствора от концентрации ($k(c)$) имеет линейный вид, и поэтому ее можно легко экстраполировать на нулевую концентрацию и тем самым выделить вклад растворителя (k_p) в общую электропроводность раствора.

Эквивалентная электропроводность λ децилсульфат натрия была рассчитана по формуле [8]

$$\lambda(c) = \frac{\kappa(c) - \kappa_p(c)}{c} \quad (1)$$

Полученная зависимость ($\lambda(c)$) имеет вид прямой линии с малым тангенсом угла наклона в координатах $\lambda - c^{1/2}$ (рис. 2).

Следовательно, при исследованных концентрациях и температурах в водных растворах ДеСН диссоциирует полностью. Экстраполяцией на нулевую концентрацию зависимости $\lambda - c^{1/2}$ методом наименьших квадратов получены значения предельной эквивалентной электропроводности ДеСН (λ^0). Результаты представлены в табл. 1.

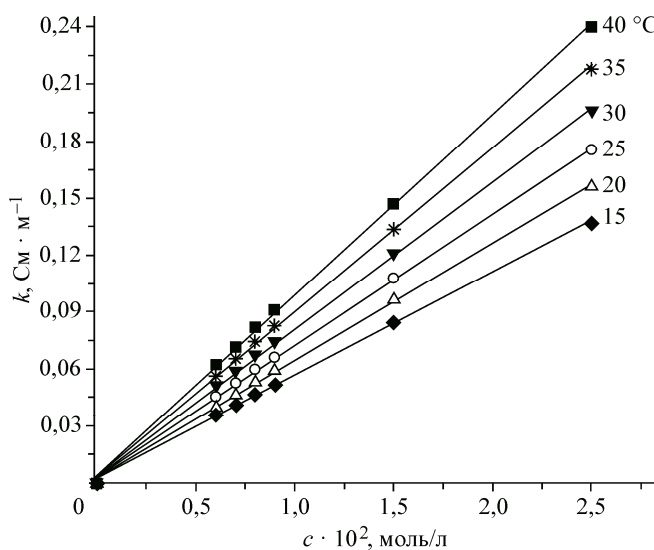
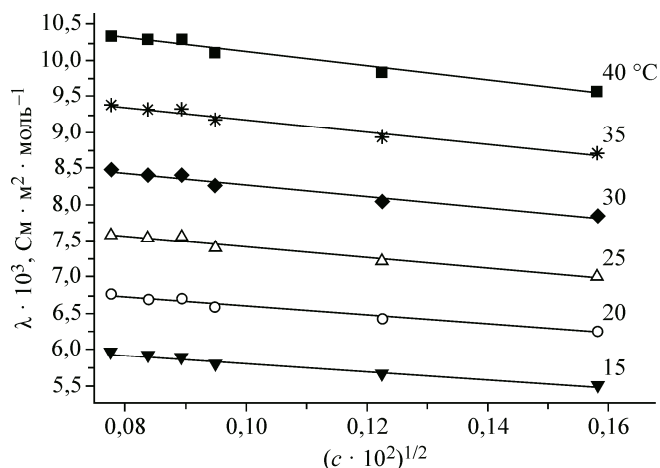


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности k от концентрации c водных растворов децилсульфата натрия при температурах 15—40 °С

Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности λ от корня квадратного из концентрации водных растворов децилсульфата натрия при температурах 15—40 °С



Вклад предельной электропроводности иона $\text{Na}^+(\lambda_{(\text{Na}^+)}^0)$ в величину λ^0 для каждой из изученных температур был рассчитан аппроксимацией зависимости логарифма $\lambda_{(\text{Na}^+)}^0$ от обратной температуры $1/T$ полиномом второй степени

$$\lambda^0(\text{Na}^+) = \exp\left(\frac{-4,77 + 1,61 \cdot 10^3}{T} - \frac{0,528 \cdot 10^5}{T^2}\right). \quad (2)$$

В качестве исходных данных использовались значения $\lambda_{(\text{Na}^+)}^0$, взятые из литературы [21]. Вычитанием вклада иона Na^+ были рассчитаны значения предельной эквивалентной электропроводности децилсульфат-аниона (λ_i^0) при температурах 15—40 °С (см. табл. 1).

По данным о предельной эквивалентной электропроводности для катиона и аниона ($\lambda_i^{0\pm}$) были рассчитаны молекулярные коэффициенты самодиффузии (D^0) при бесконечном разбавлении по формуле Нернста [22]:

$$D^0 = 2 \left(\frac{RT}{F^2} \right) \left[\frac{(\lambda_i^{0+} \lambda_i^{0-})}{(\lambda_i^{0+} + \lambda_i^{0-})} \right], \quad (3)$$

где F — число Фарадея; значения D^0 приведены в табл. 1.

Предельные ионные коэффициенты самодиффузии (D_i^0) аниона DeC^- при бесконечном разбавлении рассчитывали по формуле [23]

$$D_i^0 = \left(\frac{RT}{F^2} \right) \lambda_i^0. \quad (4)$$

Результаты расчета D_i^0 аниона приведены в табл. 1 и на рис. 3.

Полученные коэффициенты самодиффузии монотонно возрастают с температурой и находятся в согласии с литературными данными, а также $D^0 > D_i^0$. Данный эффект наблюдается в связи с тем, что растворенные ионы ПАВ разрушают структуру воды вокруг гидратных обо-

Т а б л и ц а 1

Значения λ^0 , λ_i^0 , D^0 , D_i^0 , u_i^0 и $\Delta E_{\text{тр}}^0$ в диапазоне температур 15—40 °С

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$\lambda^0 \cdot 10^3, \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lambda_i^0 \cdot 10^3, \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$D^0 \cdot 10^{10}, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$D_i^0 \cdot 10^{10}, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$u_i^0 \cdot 10^8, \text{ м}^2 \cdot \text{В} \cdot \text{с}^{-1}$	$\Delta E_{\text{тр}}^0, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$c_{\text{ККМ}} \cdot 10^{-2}, \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}$
15	6,38	2,61	7,93	6,71	2,71	-4,84	3,02
20	7,23	2,83	9,01	7,40	2,93	-2,83	3,00
25	8,16	3,15	10,29	8,38	3,26	-0,89	2,97
30	9,07	3,59	11,73	9,70	3,72	0,98	2,96
35	10,04	4,00	13,23	11,00	4,15	2,79	2,97
40	11,10	4,47	14,92	12,49	4,63	4,55	2,98

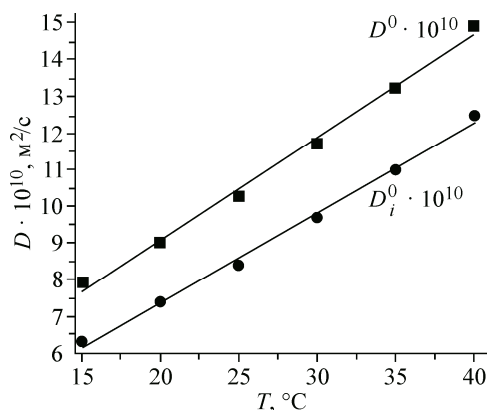


Рис. 3. Зависимость коэффициентов самодиффузии D для водных растворов децилсульфата натрия от температуры 15—40 °С

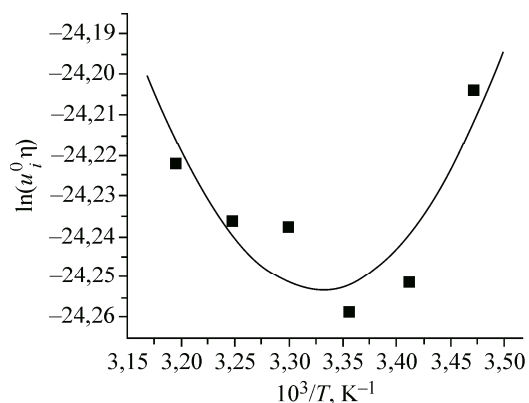


Рис. 4. Зависимость вальденовского произведения $(u_i^0 \eta)$ от обратной температуры T для водных растворов децилсульфата натрия

лочки, улучшая локальную вязкость непосредственно вблизи иона [22, 24]. Это представление тесно связано с явлением отрицательной гидратации Самойлова [11, 25].

Значения предельной подвижности (u_i^0) децилсульфат-аниона вычисляли по формуле [8]

$$u_i^0 = \frac{\lambda_i^0}{F}. \quad (5)$$

Полученные значения u_i^0 при различных температурах приведены в табл. 1.

Оценка характера гидратации децилсульфат-аниона по теории Самойлова. В данной модели гидратация характеризуется влиянием иона на трансляционную подвижность молекул воды в его гидратной оболочке. Это влияние определяется изменением энергии активации $(\Delta E_{\text{тр}}^0)$ перескоков молекул воды из одного положения локального равновесия в другое. Данное изменение можно вычислить по предложенной Самойловым формуле [11]:

$$\Delta E_{\text{тр}}^0 = -R \frac{d \ln(u_i^0 \eta)}{d(1/T)}, \quad (6)$$

где u_i^0 — подвижность иона; η — вязкость чистой воды; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура. Самойлов доказал, что при $\Delta E_{\text{тр}}^0 > 0$ существуют положительно гидратированные ионы (проявляют структурирующее влияние на воду), а при $\Delta E_{\text{тр}}^0 < 0$ — отрицательно гидратированные ионы (разрыхляют структуру воды).

Используя интерпретацию зависимости вальденовского произведения $(u_i^0 \eta)$ от температуры, предложенную О.Я. Самойловым [11], по формуле (6) мы оценили параметры гидратации (см. табл. 1, рис. 4).

Наши исследования показывают, что $\Delta E_{\text{тр}}^0$ меняет знак с температурой: отрицательная гидратация при ~25—30 °С переходит в положительную при температурах больше 30 °С. Следует отметить, что в данной температурной области наблюдается также минимум ККМ (рис. 5, см. табл. 1).

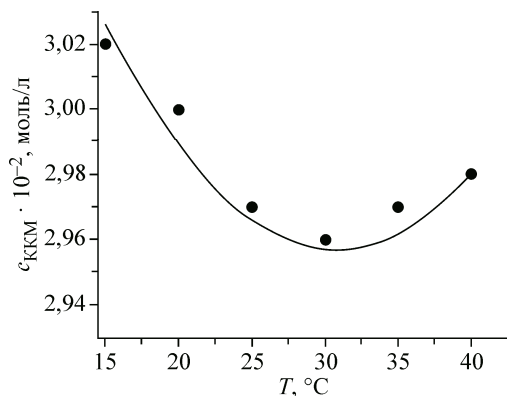


Рис. 5. Зависимость ККМ водных растворов децилсульфата натрия от температуры T

Ликлема и др. подробно исследовали эту температурную область и определили существование минимума ККМ при 30 °С [26]. Русанов, Кочурова и др. обнаружили, что для катионных ПАВ при температуре, при которой происходит изменение характера гидратации, наблюдается минимум ККМ [8, 27—32]. В то же время в работах [26, 33—35] показано, что с увеличением температуры процесс мицеллообразования изменяется от экзотермического к эндотермическому, и этот переход соответствует минимуму при ККМ в области 30 °С, указывая на изменения в структурировании растворителя — воды [36—39].

Оценка характера гидратации децилсульфат-аниона по теории Гурикова. Гуриков ввел гидродинамический параметр гидратации — относительную локальную вязкость (ОЛВ) (η_i/η_0) [12]:

$$\frac{\eta_i}{\eta_0} = \frac{82,05}{\eta_0} \cdot \frac{z}{\lambda_i^0 R_i}, \quad (7)$$

где z — валентность иона; R_i — радиус иона, Å; λ_i^0 — предельная эквивалентная электропроводность иона; η_0 — вязкость чистого растворителя; η_i — вязкость воды вблизи иона, которая определяется при измерении предельной эквивалентной электропроводности иона λ_i^0 . Если $[(\eta_i/\eta_0) - 1] > 0$ — положительная гидратация, в противоположном случае, $[(\eta_i/\eta_0) - 1] < 0$ — отрицательная.

Используя выражение (7), были вычислены значения ОЛВ (η_i/η_0) для ДС-аниона при 25 °С (табл. 2).

Радиус ДС-иона ($R_{ДС} = 4,87$ Å) был рассчитан по методу Ле Ба [40]. Полученные значения сравнили со справочными данными ОЛВ для неорганических одновалентных ионов при той же температуре [12]. Исходя из полученных данных по теории Гурикова, можно сделать вывод, что при температуре 25 °С децилсульфат-анион является отрицательно гидратированным, как и по теории Самойлова при данной температуре.

Оценка характера гидратации децилсульфат-аниона по теории Крестова. Термодинамический параметр гидратации (ΔS_{II}) — изменение энтропии воды при гидратации, изменение в таком процессе, когда из ионов в газообразном состоянии и жидкого растворителя образуется ионный раствор. Гидратация положительная в случае, когда $\Delta S_{II} < 0$, и отрицательная, если $\Delta S_{II} > 0$ [13].

Для того чтобы дать оценку характера гидратации исследуемого аниона, была построена зависимость ОЛВ $[\eta_i/\eta_0 - 1]$ от изменения энтропии воды в ходе гидратации с использованием справочных данных по неорганическим однозарядным ионам (рис. 6), значения ОЛВ которых близки к исследуемому веществу [13], и по уравнению полинома второй степени было найдено значение энтропии ДС-аниона

$$[\eta_i/\eta_0 - 1] = 0,37044 + 0,11703\Delta S_{II} + 0,0036\Delta S_{II}^2. \quad (8)$$

Т а б л и ц а 2

Относительная локальная вязкость одновалентных ионов при температуре 25 °С

Ион	η_i/η_0	$[\eta_i/\eta_0 - 1]$	Ион	η_i/η_0	$[\eta_i/\eta_0 - 1]$
*Г	0,545	-0,455	*Cs ⁺	0,724	-0,277
**C ₁₀ H ₂₁ OSO ₃ ⁻	0,598	-0,402	*Na ⁺	1,877	0,877
*Br ⁻	0,602	-0,398	*Li ⁺	3,511	2,511
*Cl ⁻	0,667	-0,333			

* Данные, взятые из [12].

** Значения, рассчитанные по формуле (7).

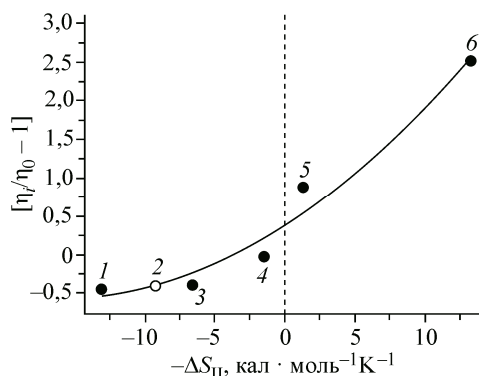


Рис. 6. Связь относительной локальной вязкости $[\eta_i/\eta_0 - 1]$ с изменением энтропии воды ΔS_{II} при 25 °C: Γ^- (1), $C_{10}H_{21}OSO_3^-$ (2), Br^- (3), Cl^- (4), Na^+ (5), Li^+ (6)

Из рис. 6 видно, что ДС-анион является также отрицательно гидратированным по теории Крестова, как и по теориям, при температуре 25 °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для ДеСН, как и для ряда катионных ПАВ, исследуемых ранее [8, 27—30], осуществляется переход от отрицательной гидратации в положительную в области 30 °C. По результатам сравнения зависимости вальденовского произведения от обратной температуры можно сделать вывод, что изменение характера гидратации не связано со знаком активного иона в данном случае.

Величина $\Delta E_{тр}^0$ при 30 °C положительна, что свидетельствует о структурирующем воздействии ДеС-аниона на ближайшие молекулы воды в растворе.

Кроме того, ККМ водных растворов ДеСН, как и в случае катионных ПАВ, уменьшается с ростом температуры при отрицательной гидратации и увеличивается при положительной гидратации. Увеличение температуры стимулирует мицеллообразование при отрицательной гидратации.

На основании проведенного анализа характера гидратации по признанным теориям можно сделать вывод, что молекулярно-кинетический, гидродинамический и кинетический подходы не противоречат друг другу и описывают характер гидратации ПАВ, который можно объяснить не только влиянием гидрофобного эффекта, но и изменением структуры воды под влиянием температуры.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ для поддержки научных школ НШ-2744.2014.3. и проекта СПбГУ № 0.37.179.2014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. – СПб.: Химия, 1997.
2. Абросимов В.К. // Журн. структур. химии. – 1973. – **14**, № 2. – С. 211 – 215.
3. Мазитов Р.К. // Докл. АН СССР. – 1981. – **260**, № 6. – С. 1402 – 1407.
4. Родникова М.Н., Засыпкин С.А., Маленков Г.Г. // Журн. физ. химии. – 1992. – **324**, № 2. – С. 368 – 372.
5. Влаев Л.Т., Гениева С.Д., Тавлиева М.П. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 6. – С. 1078 – 1084.
6. Бутырская Е.В., Шапошник В.А., Бутырский А.М. // Вестник ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация. – 2004. – № 2. – С. 25 – 27.
7. Власов А.Ю., Савчук К.Р., Старикова А.А., Смирнова Н.А. // Журн. жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2011. – **4**, № 38. – С. 90 – 102.
8. Кочурова Н.Н., Сурков К.Н., Русанов А.И. // Журн. общ. химии. – 1995. – **65**, № 8. – С. 1276 – 1278.
9. Яшкичев В.И., Дергачев Ю.М. // Журн. физ. химии. – 1992. – **66**, № 5. – С. 1252 – 1256.
10. Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 3. – С. 504 – 510.
11. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957.
12. Гуриков Ю.В. // Журн. физ. химии. – 1992. – **66**, № 5. – С. 1257 – 1262.
13. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: Химия, 1984.
14. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**. – С. 154 – 161.
15. Bunkin N.F., Bunkin F.V. // J. Physics of water phenomena. – 2013. – **21**, N 2. – P. 81 – 109.
16. Плетнев М.Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. – М.: Кламель, 2002.

17. *Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И.* Поверхностно-активные вещества. Справочник. – Л.: Химия, 1988.
18. *Абросимов В.К., Королев В.В., Афанасьев В.Н. и др.* Экспериментальные методы химии растворов: Денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы. Серия "Проблемы химии растворов". – М.: Наука, 1997.
19. *Durand-Vidal S., Turq P., Bernad O.* // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 43. – P. 17345 – 17350.
20. *Маркина З.Н., Паничева Л.П., Задымова Н.М.* // Коллоид. журн. – 1997. – **59**, № 3. – С. 341 – 349.
21. *Равдель А.А., Пономарева А.М.* Краткий справочник физико-химических величин. – Л.: Химия, 1983.
22. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. – М.: Мир, 1976.
23. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. – Л.: Химия, 1989.
24. *Тюрин В.А., Маклаков А.И.* // Журн. структура и динамика молекулярных систем. – 2003. – № 3. – С. 105 – 109.
25. *Булавин В.И., Выюнник И.Н., Сависько А.Е.* // Вестн. ХНУ. – 2013. – **22**, (45), № 1085. – С. 156 – 167.
26. *Mehrian T., Keizer A. de, Kortewegand A.J., Lyklema J.* // J. Colloids Surf. A: Phys. and Eng. Asp. – 1993. – **71**. – P. 255 – 267.
27. *Сурков К.Н., Кочурова Н.Н.* // Физ. химия растворов. – 1994. – **68**, № 4. – С. 642 – 644.
28. *Смирнов Т.Л., Кочурова Н.Н.* // Коллоид. журн. – 2001. – **63**, № 1. – С. 123 – 126.
29. *Смирнов Т.Л., Кочурова Н.Н.* // Вестн. СПбГУ. – 2001. – **4** (1), № 3. – С. 97 – 100.
30. *Смирнов Т.Л., Кочурова Н.Н.* // Журн. физ. химии. – 2004. – **78**, № 7. – С. 1250 – 1253.
31. *Коротких О.П., Кочурова Н.Н.* // Журн. прикл. химии. – 2006. – **79**, № 7. – С. 1214 – 1216.
32. *Korotkikh O.P., Kochurova N.N.* // J. Phys. Chem. A. – 2007. – **81**, N 7. – P. 1059 – 1061.
33. *Ropers M.H., Czichocki G., Brezesinski G.* // J. Phys. Chem. B. – 2003. – **107**, N 22. – P. 5281 – 5288.
34. *Korotkikh O.P., Kochurova N.N., Hong Po-Da* // J. Mend. Comm. – 2008. – N 18. – С. 347 – 349.
35. *Bhattacharya S., Haldar J.* // Langmuir. – 2005. – **21**, N 13. – P. 5747 – 5751.
36. *Ershov Y.A.* // J. Phys. Chem. A. – 2009. – **83**, N 10. – P. 1661 – 1664.
37. *Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Лященко А.Я. и др.* Вода: структура, состояние, сольватация: Достижения последних лет / Отв. ред. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2003.
38. *Jose Manuel del Rio, Malcolm N. Jones* // J. Phys. Chem. B. – 2001. – **105**, N 6. – P. 1200 – 1211.
39. *Саркисов Г.Н.* // Успехи физ. наук. – 2006. – **176**, № 8. – С. 833 – 845.
40. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982.