

ПРЕДСКАЗАНИЕ КОНСТАНТ СВЯЗЫВАНИЯ СОЛЮБИЛИЗАТА С ДИФИЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

Ю. А. Миргород

Свободная энергия ассоциации солюбилизата с дифильными электролитами прямо пропорциональна суммарной длине цепи солюбилизата и дифильной молекулы [1]. Если известна такая зависимость для одних систем, по ней можно предсказать константу связывания для родственных систем.

Для исследования выбраны объекты, которые можно сравнить с известными данными по солюбилизации толуола в растворах алкилбензолсульфонатов натрия [2] и *n*-алкилфенолов в растворах цетилтриметиламмонийбромида (ЦТБ) [3]. Растворимость бензола и толуола в мицеллярных водных растворах *n*-децилбензолсульфоната натрия (ПДБС) была исследована методом турбидиметрии при 55°, растворимость *n*-метилфенола в мицеллярных растворах децилтриметиламмонийбромида (ДТБ) и додецилтриметиламмонийбромида (ДДТБ) — методом спектрофотометрии при 25°. ДТБ и ДДТБ синтезированы из децилбромида, додецилбромида и триметиламина в этиловом спирте и перекристаллизованы из этилового спирта. ПДБС получен по [4]; *n*-метилфенол — квалификации «х. ч.». Бензол и толуол перегнаны на колонке с отбором средней фракции. Критическая концентрация мицеллообразования ДТБ и ДДТБ, определенная кондуктометрически, составляла 0,064 и 0,015 моль/л.

Константы связывания определяли по уравнению [5]

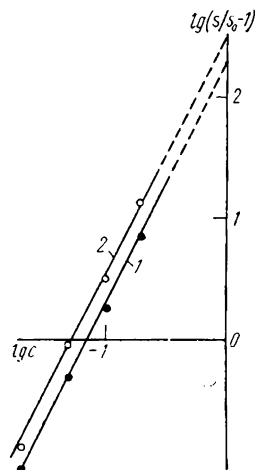
$$\lg(s/s_0 - 1) = \lg K + m \lg c, \quad (1)$$

где s_0 — растворимость бензола и толуола в воде при 55° (соответственно 0,025 и 0,015 моль/л); s — растворимость бензола и толуола в растворах ПДБС; m — стехиометрический состав комплекса бензола

Сравнение вычисленных и экспериментальных значений ΔG и ΔG^0_n

Кооперативная система	<i>n</i>	$-\Delta G_{\text{выч}}$	$-\Delta G_{\text{эксп}}$
		кДж/моль	
Бензол — ПДБС	19,56	12,44	13,12
Толуол — ПДБС	20,90	15,05	14,21
<i>n</i> -Метилфенол — ДТБ	16,49	17,93	17,10
<i>n</i> -Метилфенол — ДДТБ	18,49	20,37	21,22

Растворимость бензола (1) и толуола (2) в мицеллярных водных растворах *n*-децилбензолсульфоната натрия.



и толуола с ПДБС; c — концентрация ПДБС, моль/л; K — термодинамическая константа образования комплекса при концентрации ПДБС, равной 1 моль/л.

По значениям K вычислена свободная энергия связывания бензола и толуола с ПДБС (таблица). Бензол и толуол с ПДБС в мицеллярном растворе образуют комплекс состава 1 : 2 (рисунок).

Свободные энергии переноса *n*-метилфенола в мицеллярные растворы ДТБ и ДДТБ определяли, как в [3] (см. таблицу). Для сравне-

ния по уравнению (1) обработаны экспериментальные данные растворимости толуола в растворах гидротропов — алкилбензолсульфонатов натрия [2]. Алкилбензолсульфонаты имеют разное строение алкильной цепи, включая соединения с несколькими алкильными группами в бензольном кольце. Толуол и алкилбензолсульфонаты образуют комплекс состава 1:2. Необходимо знать зависимость $\Delta G = f(n)$, для систем толуол — алкилбензолсульфонаты она прямолинейна:

$$\Delta G = 25,51 - 1,94 \cdot n \text{ (кДж/моль)}, m = 8, n = 0,976, \quad (2)$$

где n — общая эффективная длина цепи толуола и алкилбензолсульфонатов; m — число членов регрессии.

Длина цепи бензольного кольца принята равной 3,5 метиленовых групп. Эффективная длина цепи получена делением Ван-дер-Ваальсовых объемов алкильных групп, бензольного кольца алкилбензолсульфонатов и толуола на объем метиленовой группы 10,23 мл/моль [6]. Коэффициент корреляции далек от идеального. По-видимому, в данной зависимости не учитывается гидрофобное взаимодействие внутри самих алкильных групп, например метильных внутри изопропильного радикала или расположенных близко друг к другу в бензольном кольце, как в положении 2, 4, 6. Вклад в свободную энергию ассоциации таких групп ослаблен вследствие внутримолекулярного гидрофобного взаимодействия. Так, выигрыш в свободной энергии ассоциации в результате внутримолекулярного гидрофобного взаимодействия между метильными группами в положении 1,2 бензольного кольца по сравнению с положением 1,4 при 20° может составлять 1,25 кДж/моль [7]. Для таких случаев эффективную длину цепи необходимо уменьшить, однако способов оценки такого уменьшения нет.

Наклон прямой уравнения (2) равен вкладу «общей» метиленовой группы в свободную энергию ассоциации. Зная общую эффективную длину цепи алкилбензола — ПДБС, по уравнению (2) можно теоретически определить ΔG и сравнить с полученными экспериментальными данными (см. таблицу). Сходимость свободных энергий ассоциации, определенных экспериментально и вычисленных с помощью кооперативного эффекта, хорошая. Уравнение (2) получено по данным растворимости толуола в растворах гидротропов, однако его можно применить для предсказания констант связывания солюбилизатора в мицеллярном растворе ПДБС. Таким образом, между растворимостью в растворах гидротропов и солюбилизацией нет различий. Это подтверждает, что в растворах гидротропов и в мицелле алкилбензола находятся в одном и том же гидрофобном окружении. Молекулы бензола и толуола не проникают в ядро мицеллы ПДБС, поскольку ΔG на метиленовую группу значительно меньше 2,9 кДж/моль, получаемых при переносе метиленовой группы в ядро мицеллы.

Свободные энергии переноса n -алкилфенолов из воды в мицеллы ЦТБ (ΔG_n^0) связаны с общей эффективной длиной алкильной цепи кооперативной системы:

$$\Delta G_n^0 = 2,18 - 1,22 \cdot n \text{ (кДж/моль)}, m = 7, n = 0,989. \quad (3)$$

Эффективная длина цепи группы — $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ принята равной цепи — CH_3 -группы вследствие внутримолекулярного гидрофобного взаимодействия алкильных групп. Подставляя общую эффективную длину цепи n -метилфенола, ДТБ и ДДТБ в уравнение (3), можно теоретически определить ΔG_n n -метилфенола в мицеллы ДТБ и ДДТБ и полученные данные сравнить с экспериментальными (см. таблицу).

Таким образом, оба подхода к солюбилизации (рассмотрение процесса как связывание солюбилизатора с мицеллой или как распределение солюбилизатора между мицеллой и водой) дают возможность с помощью кооперативного эффекта предсказать ее параметры. Данный метод можно применять только в том случае, если солюбилизатор и дифильный электролит имеют один и тот же тип гидрофобного взаимодействия с системами, данные для которых известны.

1. Миргород Ю. А. Кооперативный эффект в водных растворах дифильных молекул.— Коллоид. журн., 1980, 42, № 2, с. 367—370.
2. Ho P. C., Ho C.-H., Kraus K. A. Solubility of toluene in aqueous sodium alkylbenzenesulfonate solutions.— J. Chem. and Eng. Data, 1979, 24, N 2, p. 115—118.
3. Buntin C. A., Sepulveda L. Hydrophobic and coulombic interaction in the micellar binding of phenols and phenoxide ions.— J. Phys. Chem., 1979, 83, N 6, p. 680—683.
4. Чешко Ф. Ф., Миргород Ю. А., Дистанов Б. Г. Синтез индивидуальных изомеров *n*-децилбензолсульфоната натрия и *n*-гексилнафталинсульфоната натрия.— Журн. орган. химии, 1968, 4, № 4, с. 441—451.
5. Миргород Ю. А., Пчелин В. А. Исследование гидрофобного взаимодействия в бинарных системах *s*-алкилтиурионийхлориды — тетрабутиламмонийиодид.— Коллоид. журн., 1974, 36, № 5, с. 977—980.
6. Bondi A. Van der Waals volumes and radii.— J. Phys. Chem., 1964, 68, N 16, p. 441—451.
7. Ben-Naim A., Wilf W. A direct measurement of intramolecular hydrophobic interactions.— J. Chem. Phys., 1979, 70, N 2, p. 771—777.

Сумский филиал
Харьковского политехнического института

Поступила
30 июня 1982 г.

УДК 538.221

К ТЕОРИИ ЗАХВАТА ЧАСТИЦ ФЕРРОМАГНИТНОЙ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ КОЛЛОИДОВ И СУСПЕНЗИЙ НАМАГНИЧЕННЫМИ ШАРАМИ

А. В. Сандуляк

Одним из главных показателей качества жидких сред является степень их чистоты по отношению к примесям, в том числе железосодержащим; они часто являются доминирующими вследствие непрерывной и прогрессирующей во времени коррозии оборудования, оказывая существенное, а при повышенных требованиях — решающее влияние на качество и сортность жидких сред. Среди них, прежде всего, жидкий аммиак, аммиачная вода, конденсаты, содержащие преимущественно ферромагнитную фракцию таких частиц, причем их размеры составляют десятые и сотые доли микрометра. Осаждение этих частиц целесообразно осуществлять в сильном и неоднородном магнитном поле, возникающем, например, в порах намагниченной шариковой насадки.

Магнитный захват частиц осуществляется в окрестности точек контакта шаров, при этом ключевыми, но малоизученными параметрами, характеризующими магнито-сорбционные свойства насадки, являются эквивалентный радиус зоны захвата r_0 и эффективное сечение σ . Значения этих параметров обусловлены конкуренцией целого ряда сил, действующих на частицы: магнитной \vec{F}_m , стоковой \vec{F}_c , инерционной \vec{F}_i , тяжести \vec{F}_T и выталкивающей \vec{F}_B . Величина магнитной силы зависит от вещества частицы — магнетика, степени неоднородности поля, наличия токов проводимости и зарядов. При отсутствии или незначительном проявлении последних двух факторов для однородного магнетика справедливо следующее выражение силы [1]: $\vec{F}_m = \mu_0 \kappa W h \cdot \text{grad } h$, где μ_0 — абсолютная магнитная проницаемость вакуума; κ — магнитная восприимчивость частицы; W — ее объем; h — напряженность магнитного поля в месте нахождения частицы. Остальные силы в общем виде могут быть записаны таким образом:

$$\vec{F}_c = 3\pi\delta\eta(\vec{V} - \vec{V}_c) \cdot k_\Phi, \quad \vec{F}_i = \rho_c W d\vec{V}_c/d\tau, \quad \vec{F}_T = \rho_c W \vec{g}, \quad \vec{F}_B = -\rho_j W \vec{g},$$

где δ — эквивалентный эффективный диаметр частицы; η — динамическая вязкость жидкости; \vec{V} и \vec{V}_c — скорости жидкости и частицы; k_Φ — динамический коэффициент формы частицы (в среднем для тел с со-