

Меньшие, чем для мелкопористых силикагелей, значения величины  $R_d$  и координационных чисел упаковки глобул скелета широкопористых силикагелей объясняют, вероятно, большую устойчивость их к спеканию в гидротермальных условиях. Для широкопористых силикагелей наиболее характерным является, очевидно, растворение мелких глобул и осаждение их вещества на поверхности крупных, следствием чего является лишь уменьшение величины удельной поверхности силикагеля при неизменной величине объема его пор.

1. Влияние температуры гидротермальной обработки на изменение структуры пор и скелета модельного силикагеля / А. В. Киселев, В. М. Лукьянович, Ю. С. Никитин и др.— Коллоид. журн., 1969, 31, № 3, с. 388—393.
2. Исследование структуры пор адсорбентов, полученных при гидротермальной обработке промышленного силикагеля / А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, А. И. Сарахов, Э. Б. Оганесян.— Там же, 1968, 30, № 6, с. 824—846.
3. Чертов В. М., Окопная Н. Т. Термическое и гидротермальное модифицирование двуокисей кремния, титана, циркония и олова.— Кинетика и катализ, 1978, 19, № 6, с. 1595—1598.
4. Бебрис Н. К., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Получение чистого макропористого кремнезема аэросилогеля-адсорбента для газовой хроматографии.— Коллоид. журн., 1967, 29, № 3, с. 326—332.
5. Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Лавриненко И. А. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы.— Киев: Наук. думка, 1968.— 123 с.
6. Скороход В. В. Реологические основы теории спекания.— Киев: Наук. думка, 1972.— 151 с.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев

Поступила 25.05.82  
Вторично — 6.09.83

УДК 677.044.321:541.18.536.7

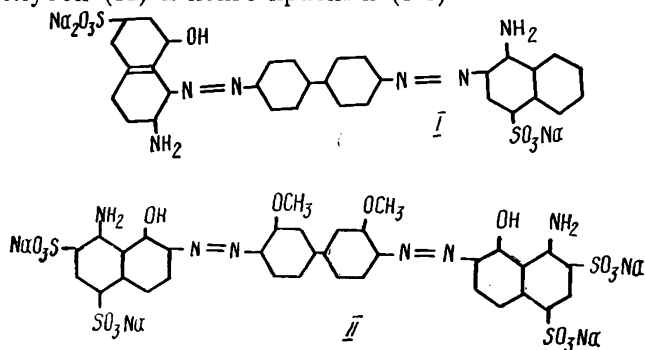
## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АССОЦИАЦИЮ ПРЯМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

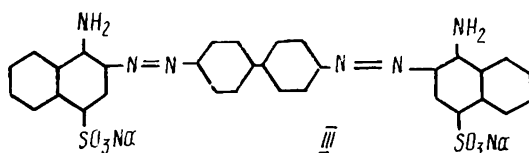
Ф. Г. Лупашку, Н. А. Клименко, В. М. Ропот

Ассоциация ионов красителей в водных растворах электролитов и влияние на нее температуры исследованы мало [1—5]. Между тем изменение степени ассоциации красителей с повышением температуры существенно влияет на кинетику и равновесие при адсорбционном извлечении красителей из растворов и, в частности, при крашении. Степень ассоциации прямых красителей  $f_{ac}$  в водных растворах и водных растворах солей, в отличие от ассоциации ПАВ, непрерывно растет с повышением концентрации красителя и при критической концентрации мицеллообразования (ККМ) лишь резко изменяется  $d f_{ac} / d C$  [4].

Мы изучили влияние температуры на ККМ красителей и на зависимость  $f_{ac}$  от концентрации раствора в докритической и послекритической области концентрации.

Для исследования были выбраны красители прямой бордо (I), прямой чисто-голубой (II) и конго красный (III)





Концентрацию красителей изменяли в интервале  $1 \cdot 10^{-5} - 2 \times 10^{-3}$  электролита NaCl — 0,1—0,2 моль/дм<sup>3</sup> при 20, 25, 30, 35 и 40°.

Методика очистки красителей описана в [4]. Количество кристаллизационной воды устанавливали термогравиметрически, для определения фактора ассоциации красителей использовали полярографический метод [5]. Рабочие растворы красителей готовили разбавлением концентрированных растворов красителей раствором буфера и электролита. Перед измерением растворы термостатировали в ячейке для полярографических измерений в течение 10 мин. Кислород удаляли пропусканием через ячейку водорода, полученного электролитически. Катодом служил капельный ртутный электрод (время жизни капли 15 с и масса  $m=0,38$  мг/с), анодом — ртутное дно. Диффузионный ток измеряли гальванометром в момент отрыва капли. Для прямого чисто-голубого в качестве буфера использовали  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (0,02 М, pH 3,5) для прямого бордо —  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (0,01 М, pH 9,5), для конго красного —  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (0,025 М, pH 6,2). Среднюю молекулярную массу ассоциатов определяли по уравнению  $\lg D = A + B \lg M$ , где  $D$  — коэффициент диффузии агрегата;  $M$  — молекулярная масса агрегата;  $A$  и  $B$  — const ( $A = -4,391$ ,  $B = -0,367$ ).

Зависимость ассоциации  $f_{ac}$  прямого бордо от концентрации при разных температурах в 0,1 М растворе NaCl показана на рис. 1. Для других исследованных красителей зависимость  $f_{ac}$  от температуры имеет аналогичный вид. На основании полученных результатов определена зависимость критической концентрации ассоциации (ККА) красителей от температуры (рис. 2). С ростом температуры ККА всех исследованных красителей возрастает (табл. 1). Наиболее сильно выражена эта зависимость у красителя прямого бордо и конго красного. Если процесс ассоциации дифильных ионов красителей рассматривать как образование новой фазы, то из температурной зависимости ККА красителей могут быть рассчитаны энтальпия и энтропия ассоциации в соответствии с уравнением Клаузиуса — Клапейрона:

$$\lg \text{ККА} = \frac{\Delta H_m}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} \text{ const}; \quad (1) \quad \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}. \quad (2)$$

Рассчитанные таким образом величины  $\Delta H_m$  и  $\Delta S_m$  приведены в табл. 2. Изменение энтальпии во всех случаях отрицательное и наибольшее для прямого бордо и конго красного. Отрицательное изменение энтальпии при ассоциации ионов красителей свидетельствует о термодинамической выгодности процесса ассоциации, при котором разрушается упорядоченная структура воды вокруг ассоциирующих гидрофобных радикалов, что обуславливает возрастание энтропии, а соответственно и энтальпии системы. В соответствии с этим возрастание степени ассо-

Т а б л и ц а 1

Фактор ассоциации при ККА ( $f_{ac_1}$ ) и концентрации красителя 0,526 ммоль/дм<sup>3</sup> ( $f_{ac_2}$ )

| Краситель            | ККА при 20°           | $C_{\text{NaCl}}$ | $f_{ac_1}$ | $f_{ac_2}$ |
|----------------------|-----------------------|-------------------|------------|------------|
|                      | ммоль/дм <sup>3</sup> |                   |            |            |
| Прямой бордо         | 275                   | 0,1               | 90         | —          |
| Прямой чисто-голубой | 450                   | 0,1               | 21         | 42         |
|                      | 300                   | 0,2               | 12         | 124        |
| Конго красный        | 800                   | 0,2               | 100        | —          |

циации красителя прямого чисто-голубого в  $\sim 3$  раза с ростом ионной силы раствора при прочих равных условиях приводит к увеличению энтальпии системы в  $\sim 1,5$  раза. Для красителей иного строения не наблюдается такой пропорциональности между увеличением фактора ассоциации и уменьшением энтальпии, что свидетельствует о существенном влиянии структуры красителя на изменение термодинамических функций при ассоциации. Из сравнения строения красителей прямого

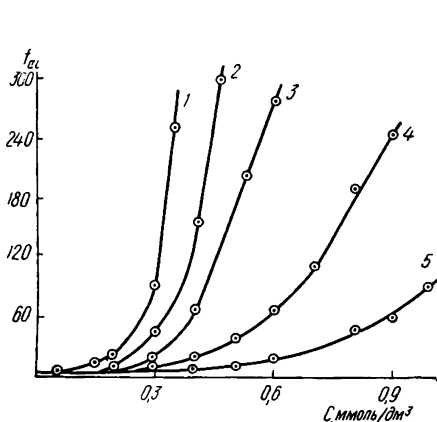


Рис. 1. Зависимость фактора ассоциации  $f_{ac}$  прямого бордо от концентрации при различных температурах: 1 — 20; 2 — 25; 3 — 30; 4 — 35; 5 — 40°.

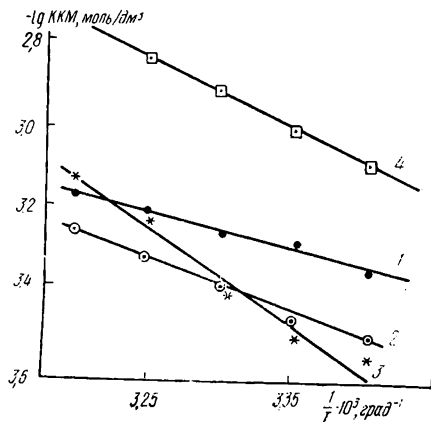


Рис. 2. Зависимость критической концентрации ассоциации прямых красителей в 0,1 (1, 3) и 0,2 М растворе NaCl (2, 4) от температуры: 1, 2 — прямой чисто-голубой; 3 — прямой бордо; 4 — конго красный.

Таблица 2

Энтальпия и энтропия мицеллообразования красителей в водных растворах электролитов

| Краситель            | C NaCl, М | $-\Delta H$ , кДж/моль | $\frac{-\Delta S_m}{T}$ , кДж/моль·град |
|----------------------|-----------|------------------------|---|
| Прямой бордо         | 0,1       | 42,4                   | 0,141                                   |
| Прямой чисто-голубой | 0,1       | 15,2                   | 0,52                                    |
|                      | 0,2       | 22,4                   | 0,075                                   |
| Конго красный        | 0,2       | 30,8                   | 0,104                                   |

чисто-голубого и конго красного видно, что при одинаковом углеводородном скелете они отличаются количеством полярных заместителей в 2 раза. Это приводит к возрастанию  $f_{ac}$  конго красного по отношению к прямому чисто-голубому в 0,2 М растворе в 8 раз, в то время как соответствующие величины  $\Delta H_m$  изменяются лишь в  $\sim 1,3$  раза.

Таким образом, количество и расположение полярных заместителей в молекуле красителя играют существенную роль в изменении термодинамических функций при ассоциации.

1. Mukerjee, Ashish K. Ghosh. The effect of urea on methylene blue, its self-association, and interaction with polyelectrolytes in aqueous solution.— J. Phys. Chem., 1963, 67, p. 193.
2. Sivaraaja S. R., Singh G. S. Studies on the dyes in aqueous solutions.— Koll. Z. us J. Polymere, 1970, 242, p. 1196—1200.
3. Zollinger H. Dye and substrate. Role of hydrophobic bonding in processes.— J. Soc. Dyers Colourists, 1965, 81, p. 345—350.
4. Исследование ассоциации прямых красителей в разбавленных растворах электролитов / А. М. Когановский, Ф. Г. Лупашку, Н. А. Клименко, В. М. Попот.— Коллоид журн., 1979, 41, № 1, с. 134—137.
5. Hilsen P. J., McKay R. B. Aggregation of dye molecules in aqueous solution.— Trans. Faraday Soc., 1965, 61, p. 3711.

Институт химии АН МССР  
Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 11.04.83