



2. Баталов Н. Н., Архипов Г. Г. Высокотемпературные литий-воздушные аккумуляторы. Проблемы и возможные пути решения // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах : тез. докл. IV Междунар. конф. М., 1996. С. 151–152.
3. Хемменгер В., Хене Г. Калориметрия. Теория и практика : пер. с англ. М. : Химия, 1990. С. 176.
4. Глушко В. П Термические константы веществ : справочник. М. : ВИНТИ, 1981. Вып. X, ч. 1. 300 с.
5. Глушко В. П Термические константы веществ : справочник. М. : ВИНТИ, 1981. Вып. X, ч. 2. 441 с.
6. Трунин А. С., Космынин А. С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных

системах. Куйбышев, 1977. 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77. № 1372–77.

7. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошникова С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М. : Химия, 1984. С. 99.
8. Стронкин А. В., Василькова И. В., Кожина И. И., Шапко В. Г. Двухкомпонентная система $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3$ // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 46, № 11. С. 2764.
9. Диогенов Г. Г., Саратулов И. Ф. Двухкомпонентная система $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3$ // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. С. 1932.
10. Справочник по систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Двойные системы / под ред. Н. К. Воскресенской. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961. 845 с.

УДК 544.015.4

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В СИСТЕМЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ – H_2O

Р. К. Чернова, Н. Б. Шестопалова, Е. В. Волкова

Саратовский государственный университет

E-mail: shestopalovanb@yandex.ru, chernov-ia@yandex.ru

Изучено изотермическое поведение систем додецилсульфат натрия (ДДС) – H_2O и додецилсульфат натрия – H_2O – электролиты в диапазоне 0–100 °С. Показано влияние добавок хлорида натрия, салициловой кислоты и салицилата натрия на характер фазовых переходов. Исследована вязкость водных растворов ДДС (0–30 мас. %). Высказаны соображения о характере возможных самоорганизующихся структур в изученных системах.

Ключевые слова: додецилсульфат натрия, фазовое поведение, вязкость, электролиты.

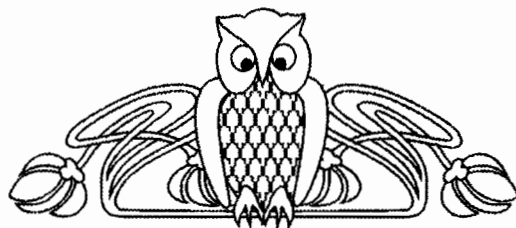
Influence of Some Factors on Phase Separation of System Sodium Dodecyl Sulfate – H_2O

R. K. Chernova, N. B. Shestopalova, E. V. Volkova

The isothermal behavior of systems SDS – H_2O and SDS – H_2O – electrolytes has been investigated in the range 0–100 °С. The effect of the addition of sodium chloride, salicylic acid and sodium salicylate on the nature of phase transitions was shown. The viscosity of aqueous solutions of SDS (0–30 wt. %) was studied. The view about the nature of possible self-assembled structures in the systems was expressed.

Key words: sodium dodecyl sulfate, phase behavior, viscosity, electrolytes.

В аналитической практике для «cloud point» экстракции в основном применяются неионные ПАВ [1, 2]. Применение анионных ПАВ (аПАВ) значительно ограничено. Одной из причин этого является особенность фазового поведения растворов анионных ПАВ.



Известно, что температурные зависимости растворов иПАВ и аПАВ существенно отличаются. Особенностью ионных ПАВ является наличие точки Крафта ($T_{кр}$) на кривой температура – растворимость (рис. 1), что находит объяснение с позиций рассмотрения как температурной зависимости молекулярной растворимости, так и температурной зависимости критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ионных ПАВ.

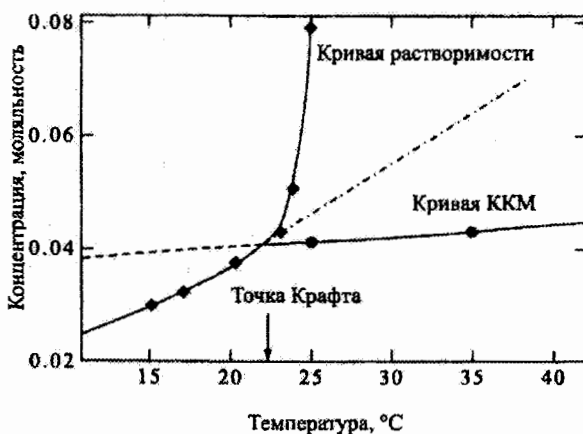


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости и ККМ аПАВ в области точки Крафта



Как известно, ККМ анионных ПАВ практически не зависит от температуры, однако диссоциация мицелл аПАВ на сольватированные ионы возрастает (аналогия с диссоциацией сильных электролитов). В том случае, когда растворяется аПАВ в концентрациях ниже ККМ, мицеллы в растворе не образуются, и общая растворимость таких ионных ПАВ определяется их низкой молекулярной растворимостью. При достижении ККМ начинают образовываться мицеллы, растворимость которых резко возрастает.

Таким образом, точка Крафта является тройной точкой. В ней сосуществуют в равновесии все три фазы ПАВ (твердая, мицеллярная и молекулярная). Аномально резкое возрастание растворимости ПАВ после $T_{кр}$ происходит за счет перехода кристаллического ПАВ в мицеллы: кристаллы ПАВ с длинными алифатическими цепями имеют слоистую структуру (цепи ориентированы друг к другу в бимолекулярных слоях таким образом, что углеводородные области чередуются со слоями полярных групп). С повышением температуры увеличивается интенсивность тепловых колебаний углеводородных цепей и при некоторой температуре происходит «одномерное плавление», что приводит к разрушению кристаллической решетки.

Таким образом, в точке Крафта происходит структурное превращение в твердой фазе, предопределяющее возможность «плавления» гидратированного кристаллического ПАВ в водной среде.

Представление о фазовом поведении системы додецилсульфат натрия (ДДС) – H_2O при изменении температурного режима (рис.2) можно получить на основе анализа фазовой диаграммы [3]. Фазовая диаграмма имеет сложный характер, особенно в области высоких концентраций ДДС (рис. 2).

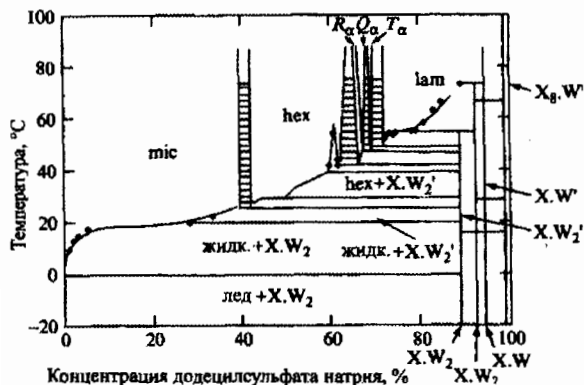


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ДДС(X) – вода (W)

Высокое значение точки Крафта способствует появлению при комнатной температуре различных твердых фаз. Основными жидкокристаллическими фазами являются гексагональная и ламеллярная. Другие фазы этой системы – промежуточные, менее распространенные, с очень узкими областями существования, относятся к жидкокристаллическим и кристаллогидратам.

Для целей «cloud point» экстракции наибольшее значение имеет область концентрации растворов ДДС 0–30%. Согласно приведенной фазовой диаграмме, в области температур выше 20 ± 2 °С в системе ДДС – H_2O разделения фаз не наблюдается и существует одна мицеллярная фаза – прозрачный, невязкий раствор. Известно, что добавки неорганической и органической природы оказывают различное влияние на фазовое поведение водных растворов ПАВ. В системе ДДС – H_2O в качестве добавок нами исследовались хлорид натрия, салицилат натрия и салициловая кислота. В связи с этим, а также с учетом растворимости ДДС в воде, нами изучены системы ДДС – H_2O – добавки в интервале температур 0–100 °С и массовой концентрацией ДДС 10–30%.

Материалы и методы

Реагенты и аппаратура. В работе использовали анионное ПАВ – додецилсульфат натрия (х.ч), хлорид натрия, салицилат натрия и салициловую кислоту (ч.д.а.). Вязкость растворов измеряли при помощи вискозиметра Убеллоде при температуре 20 ± 2 °С.

Для изучения влияния температуры на фазовое поведение системы ДДС – H_2O готовили растворы ДДС с массовой концентрацией 10, 20 и 30%. Для этого в предварительно взвешенные пикнометры ($V = 10,0$ мл) помещали навески ДДС (0,50; 1,00 и 1,50 г соответственно) и добавляли дистиллированную воду до общей массы растворов 5,00 г.

Для изучения влияния температуры на фазовое поведение в системах ДДС – H_2O – электролит готовили растворы ДДС с массовой концентрацией 10% и содержанием добавки 1, 5 и 10%. В предварительно взвешенные пикнометры ($V = 10,0$ мл) помещали навеску ДДС (0,50 г), навеску добавки (0,05, 0,25 и 0,50 г соответственно) и дистиллированную воду до общей массы растворов 5,00 г. Диапазон соотношений исследуемых концентраций добавка – ДДС составил 1:1, 1:2 и 1:10.

Далее пикнометры с растворами закрепляли в штативе и помещали в стеклянную водяную баню. При постоянном перемешивании растворов проводили нагревание до 100 °С, а затем охлаждение до 0 °С со скоростью 1°С в минуту и измеряли вязкость растворов. Температуру контролировали с помощью термометра, погруженного непосред-



ственно в водяную баню. Для визуального наблюдения происходящих изменений в растворах использовали осветительную лампу.

Результаты и их обсуждение

Система ДДС – H₂O. В случае 10 и 20% растворов навески ДДС полностью растворялись в воде. Растворы, содержащие по массе 30% ДДС, при комнатной температуре имели две фазы: кристаллическую и водную, причем кристаллическая фаза локализовалась на поверхности растворов. Однако при выдерживании в течение суток таких растворов при температуре 25±2 °С кристаллы растворялись и образовывалась однородная гелеобразная фаза.

Нагревание 10% раствора ДДС до 100 °С не приводило к визуальным изменениям, при охлаждении до 5 °С наблюдали образование кристаллической фазы в виде взвеси во всем объеме. Влияние температуры на 20% раствор аналогично, за исключением температуры образования кристаллической фазы, которая составила 12 °С. Для 30% раствора твердая фаза образовывалась при 14 °С (табл. 1).

Таблица 1

Температуры растворения и кристаллизации ДДС

С (ДДС), мас. %	$t_{кр}, ^\circ\text{C}$	$t_p, ^\circ\text{C}$
1	0	14,7±1,4
5	3,3±2,9	19,2±2,6
10	5,7±1,4	20,2±1,9
15	9,5±1,2	21,7±0,7
20	12,8±2,6	23,2±0,7
25	15,3±3,8	24,2±0,7
30	14,0±3,3	27,0±1,4

Примечание. $t_{кр}$ – температура кристаллизации; t_p – температура растворения.

Таким образом, нагревание с последующим охлаждением водных растворов ДДС исследуемых концентраций приводило к образованию двух фаз: жидкой и твердой, что согласуется с литературными данными [3].

Изучалось влияние электролитов на фазовое разделение в системе ДДС – вода.

Система ДДС – NaCl – H₂O. Хлорид натрия в количестве 1 мас.% хорошо растворим в 10% растворе ДДС при 25 °С; при нагревании до 100 °С в растворе не происходит видимых изменений. При охлаждении до 12 °С раствор мутнеет и наблюдается образование кристаллической фазы.

Хлорид натрия в количестве, соответствующем 5 мас. %, плохо растворим в 10% растворе ДДС. Раствор при комнатной температуре вязкий и мутный, содержит кристаллы NaCl. При нагревании, по мере растворения кристаллической фазы, наблюдается увеличение вязкости раствора. Выше 40 °С вязкость раствора уменьшается и при 72 °С

раствор становится невязким. При охлаждении фазовые переходы наблюдали в обратной последовательности: жидкость – невязкий гель – вязкий гель – помутнение – вязкий гель с кристаллами (рис. 3).

В растворе ДДС, содержащем 10% по массе хлорида натрия, наблюдали аналогичные фазовые переходы, однако при более высоких температурах. Так, образование кристаллической фазы происходило при 37 °С, растворение кристаллов и образование во всем объеме вязкого геля при 48 °С, невязкий гель наблюдали при температуре до 80 °С (рис. 3).

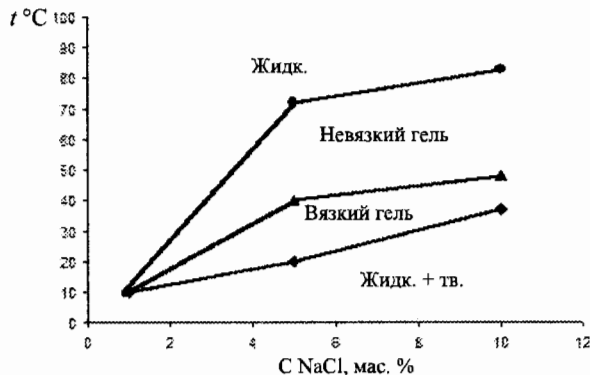


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы ДДС – NaCl – H₂O. С (ДДС) – 10 мас. %

Система ДДС – салицилат натрия – H₂O. Салицилат натрия в количестве 1 и 5 мас. % растворим при температуре 25 °С в 10% растворе ДДС. Образующиеся растворы прозрачные и невязкие. Салицилат натрия в количестве 10 мас. % растворяется в 10% растворе ДДС в течение суток при 25 °С.

В процессе нагревания растворы не изменяются. При охлаждении растворы мутнеют, затем образуется невязкая взвесь белых кристаллов, которая впоследствии немного густеет. Таким образом, во всех растворах в интервале температур от 0 до 100 °С наблюдается образование только двух фаз: жидкой и твердой (рис. 4).

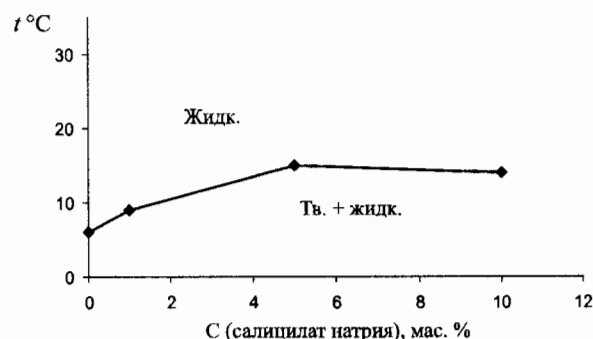


Рис. 4. Температуры образования твердой фазы в зависимости от концентрации салицилата натрия. С (ДДС) – 10 мас. %.



Система ДДС – салициловая кислота – H_2O . Салициловая кислота в количестве 1 мас. % хорошо растворима в 10% растворе ДДС при 25 °С, образуя прозрачный невязкий раствор, который остается гомогенным как в процессе нагревания до 100 °С, так и в процессе охлаждения до 1 °С. В растворах, содержащих 5 и 10 мас. % салициловой кислоты, наблюдается образование двух фаз: жидкой и кристаллической. Увеличение концентрации салициловой кислоты приводит к увеличению температуры образования кристаллической фазы (табл. 2).

Таблица 2

Температуры растворения и кристаллизации в системе ДДС – салициловая кислота – H_2O

C (Sal), мас. %	$t_{кр}$, °С	t_p , °С
5	55±1,4	81±1,6
10	78±2,1	95±1,7

Примечание. Sal – салициловая кислота, $t_{кр}$ – температура кристаллизации; t_p – температура растворения.

К настоящему времени установлено, что для растворов ионных ПАВ характерны процессы самоассоциации, которые могут приводить, в зависимости от условий, к образованию разных структур. Фазовые структуры, образуемые ПАВ, принято классифицировать на две группы: мицеллярные, образованные небольшими ансамблями молекул ПАВ (сферические, эллипсоидные, цилиндрические), и образованные ансамблями молекул ПАВ, имеющими неограниченные структуры. Последние связаны на макроскопических расстояниях в одном, двух или трех измерениях (рис. 5).

Наблюдаемые нами мицеллярные растворы ДДС (10–20%) при разных температурах, согласно [3], состоят из сферических и эллипсоидных структур. В случае 30% раствора уже при $t = 20$ °С и выше во времени (в течение суток) можно наблюдать фазовый переход, сопровождающийся увеличением вязкости системы (рис. 6).

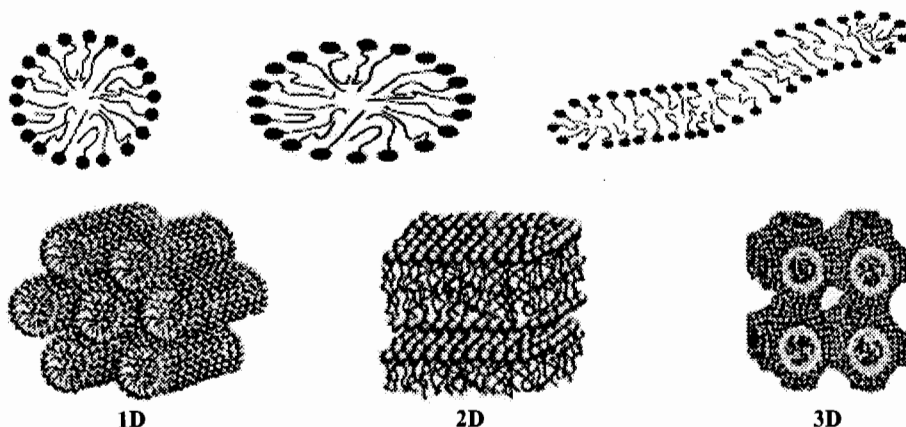


Рис. 5. Фазовые структуры, образуемые ПАВ

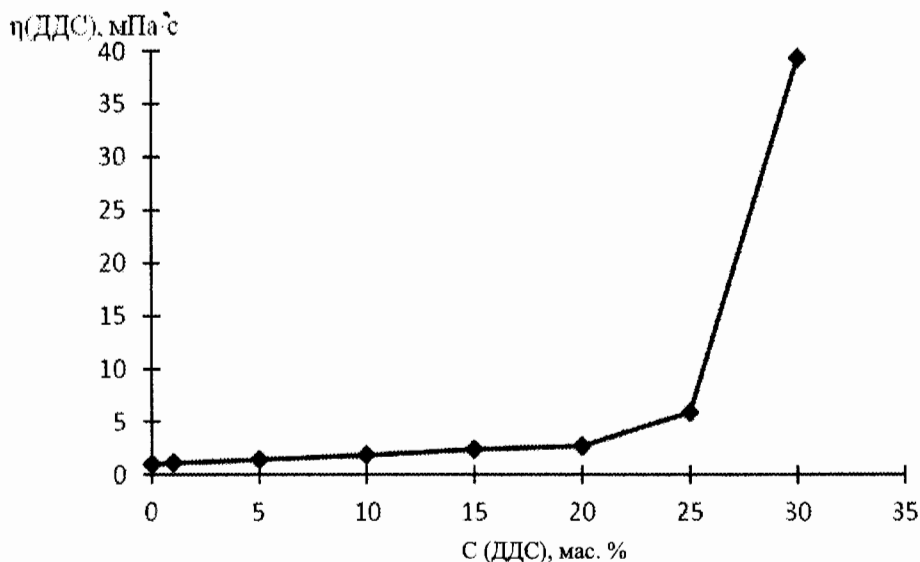


Рис. 6. Изменение вязкости растворов ДДС в зависимости от концентрации



Учитывая содержание воды в системе (70%) и данные [4], можно полагать, что образующиеся при этом структуры имеют конфигурацию 1D.

Фазовые переходы с образованием гелей (вязкого и не вязкого) (см. рис. 3) наблюдались нами и в системе ДДС – NaCl – H₂O. Известно, что введение солей вызывает рост мицелл. Высаливающее действие NaCl в этом случае может способствовать фазовым переходам с образованием структур 1D (прозрачный вязкий) и 2D – ламеллярный (прозрачный, жидкий, умеренно вязкий). Следует заметить, что салицилат-ион, как следовало ожидать, рост мицелл не индуцирует, а противоион Na⁺ не оказывает также значимого эффекта.

Другими словами, во всех случаях в исследуемых системах не наблюдалось выделения второй жидкой фазы из мицеллярных растворов ДДС.

Самоассоциация ПАВ, как и других дифильных соединений, регулируется силами отталкивания и силами, отвечающими за макроскопическое фазовое разделение. Так, для длинноцепочечных спиртов макроскопическое фазовое разделение оказывается выгоднее мицеллообразования.

Для ионных ПАВ особое значение имеет диссоциация противоионов. В результате диссоциации молекул ПАВ, макроскопическое фазовое разделение становится энтропийно невыгодным и отмечается сильная склонность к мицеллообразованию, что нами и наблюдалось в исследованных системах.

Список литературы

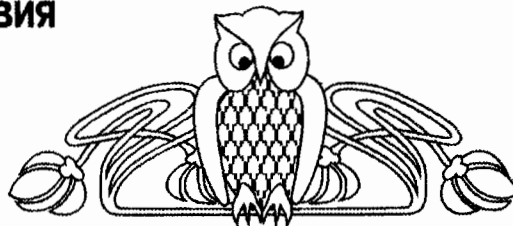
1. Куцевская Н. Ф., Горбачевский А. Н., Дорожук В. А., Куличенко С. А. Мицеллярно-экстракционное концентрирование микрокомпонентов фазами неионных ПАВ при температуре помутнения // Химия и технология воды. 2008. Т. 30, № 3. С. 521–543.
2. Yazdi A. S. Surfactant-based extraction methods // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2011. Vol. 30, № 6. P. 918–929.
3. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах : пер. с англ. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
4. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М. : Мир, 1979. 712 с.

УДК 543.572.3:541.123.5

ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $Li, K || F, MoO_4, WO_4$

М. А. Радзиховская, И. К. Гаркушин, Е. Г. Данилушкина

Самарский государственный технический университет
E-mail: baschem@samgtu.ru, radzihovskaya@mail.ru



Проведено разбиение на симплексы и описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе $Li, K || F, MoO_4, WO_4$ конверсионным методом и методом ионного баланса. Проведен прогноз кристаллизирующихся фаз на основе разбиения, а также по уравнениям реакций для линий конверсии и метода ионного баланса.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, конверсионный метод, метод ионного баланса, непрерывный ряд твердых растворов, описание химического взаимодействия, разбиение на симплексы, фазовые равновесия, четырехкомпонентная взаимная система.

Description of the Chemical Interacting in the Quaternary Mutual System $Li, K || F, MoO_4, WO_4$

М. А. Radzikhovskaia, I. K. Garkushin, E. G. Danilushkina

The quaternary mutual system $Li, K || F, MoO_4, WO_4$ was partitioned into the simplexes and described the chemical interaction by conversion method and by method of ion balance. The prediction of the crystallizing phases conducted on the basis of the partition and of the equations for

the reactions of conversion lines and for the method of ion balance.

Key words: differential thermal analysis, conversion method, method of ion balance, continuous series of solid solutions, describe the chemical interaction, partition into the simplexes, quaternary mutual system, phase equilibrium.

Введение

Важное место в современном материаловедении при разработке новых функциональных материалов с комплексом заданных свойств отводится физико-химическому анализу. Физико-химические исследования многокомпонентных систем (МКС) интенсивно развиваются. Многие природные объекты (руды, минералы, морская вода), а также технологические объекты (сплавы металлов, рудные концентраты, солевые, водно-солевые, оксидные, органические и другие смеси) являются многокомпонентными системами [1].