

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА НА СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ  
МИЦЕЛЛ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В ВОДЕ

О. М. АЙВАЗЯН и А. А. ШАГИНЯН

Институт экспериментальной биологии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 I 1976

Исследована закономерность изменения степени диссоциации мицелл алкилсульфоната натрия среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$  от концентрации  $NaCl$ . Установлено, что степень диссоциации мицелл, имеющих форму вытянутого эллипсоида вращения, растет, а сплюснутого эллипсоида вращения уменьшается с увеличением концентрации электролита.

Рис. 6, табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Как известно, степень диссоциации мицелл является важным физико-химическим параметром водно-мицеллярных систем и ее определению посвящено много работ [1, 2]. Имеющиеся в литературе данные по влиянию ионной силы на степень диссоциации мицелл ионогенного дифильного вещества противоречивы. Одни показывали, что увеличение ионной силы приводит к уменьшению, а другие, наоборот, к увеличению диссоциации мицелл [1, 2]. Все это указывает на необходимость дальнейшего исследования поведения мицелл в присутствии электролита.

В данной работе исследовано влияние сложных структурных изменений мицелл, происходящих в присутствии электролита на изменение степени диссоциации мицелл анионоактивного дифильного вещества. Так как для определения степени диссоциации мицелл необходимо знать величину критической концентрации мицеллообразования (ККМ), то было исследовано также влияние концентрации электролита на ККМ.

**Экспериментальная часть и обсуждение.** В качестве анионоактивного дифильного вещества был использован алкилсульфонат натрия среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$  марки К-30 [3], в качестве электролита— $NaCl$  марки «х. ч.». Величины ККМ определены с помощью измерения поверхностного натяжения и удельной электропроводности водных растворов К-30.

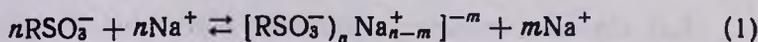
Поверхностное натяжение измерялось сталагмометрическим методом. Объем шара сталагмометра  $V=3,933$  мл при  $25^\circ$ , радиус кончика капилляра  $0,161$  см. Измерения поверхностного натяжения проводились при  $25 \pm 0,1^\circ$ , при которой поверхностное натяжение бидистиллированной воды  $72,16$  дин/см. Соответствующие поправки в значение поверхностно-

го натяжения введены с помощью графической зависимости Харкинса—Брауна [4].

Удельная электропроводность измерялась с помощью реохордного моста марки Р-38. Постоянная ячейки, определенная в водном растворе КСl, концентрации 0,02 моль/л (удельная электропроводность 0,002732  $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) при 25°, равняется  $2,78 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ .

Степень диссоциации мицелл определена на основании данных электрофоретической подвижности (ЭФП) мицелл, а ЭФП — методом индикаторного микроэлектрофореза, по измерению скорости перемещения границы мицеллярного раствора с «боковой» жидкостью, в градуированной U-образной трубке [5]. В качестве «боковой» жидкости использован водный раствор NaCl с ионной силой, равной ионной силе мицеллярного раствора. Для получения видимой на глаз границы раздела между мицеллярным раствором и «боковой» жидкостью раствор окрашен роданином 6G, который из-за плохого растворения в воде локализуется главным образом в мицеллах.

Для выяснения механизма влияния ионной силы на ККМ и степень диссоциации мицелл процесс мицеллообразования представим следующим образом:



На основании закона действия масс для идеальной системы постоянной равновесия вблизи ККМ можно представить

$$K = \frac{C_M \cdot C_{\text{Na}^+}^{n-m}}{C_g^n} \quad (2)$$

где  $C_M = [(\text{RSO}_3^-)_n \text{Na}_{n-m}^+ ]^{-m}$ ,  $C_g = [\text{RSO}_3^-]$ ,  $C_{\text{Na}^+} = [\text{Na}^+]$ .

При  $C_g \gg \text{ККМ}$  можно считать, что  $C_M$  — концентрация микрофазы (мицелл), являющаяся постоянной величиной. После некоторых преобразований из уравнения (2) получим

$$\lg C_{\text{ККМ}} = A - \left(1 - \frac{m}{n}\right) \lg C_{\text{Na}^+} \quad (3)$$

где  $A = n^{-1} (\lg C_M - \lg k)$ ,  $n$  — число агрегации (число молекул дифиля в одной мицелле) мицелл,  $\alpha = \frac{m}{n}$  — степень диссоциации мицелл.

В работах [2, 7] для определения  $\alpha$  рекомендуется уравнение (3), однако практическое его использование затруднено из-за того, что величина  $A$  зависит от числа агрегации мицелл. На наш взгляд, наиболее удобными параметрами для определения степени диссоциации мицелл являются поверхностный заряд мицеллы, ее ЭФП и число агрегации, определению которых и посвящена настоящая работа.

Экспериментальные данные по определению ККМ методами измерения поверхностного натяжения и удельной электропроводности водно-

мицеллярных растворов приведены на рис. 1 и 2. Из рис. 1 видно, что на кривой зависимости поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) от логарифма концентрации К-30 ( $\lg C$ ) имеется точка перегиба, характеризующая ККМ. При увеличении концентрации NaCl наблюдается смещение ККМ в сторону низких концентраций К-30. На рис. 2 приведена зависимость удельной электропроводности системы ( $\chi$ ) от концентрации К-30, полученная в присутствии разных количеств NaCl. На этих кривых также при ККМ имеются точки перегиба, и наблюдается уменьшение ККМ с ростом концентрации NaCl. Значения ККМ, полученные обоими методами, хорошо согласуются друг с другом. Кривая изменения ККМ с концентрацией NaCl приведена на рис. 3, из которого видно, что с ростом [NaCl] наблюдается уменьшение ККМ.

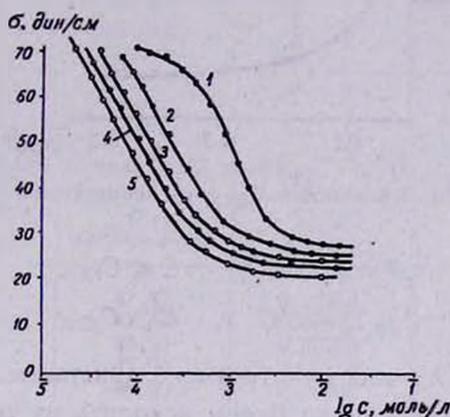


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации К-30, при разных концентрациях NaCl (моль/л): 1—0, 2—0,05, 3—0,1, 4—0,2, 5—0,3.

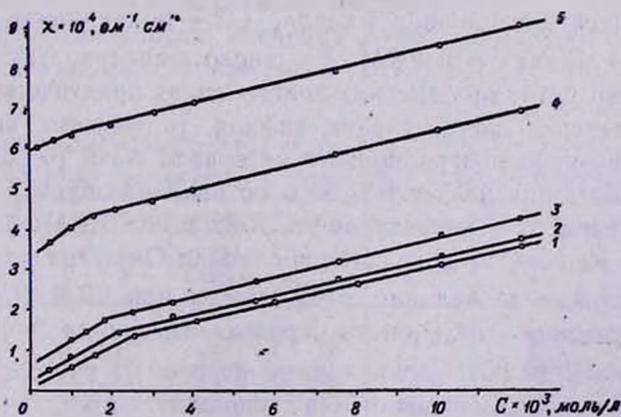


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности от концентрации К-30 при разных концентрациях NaCl (моль/л): 1—0, 2—0,0001, 3—0,0005, 4—0,001, 5—0,005.

Как видно из рис. 2, закономерность изменения электропроводности системы (X) с концентрацией К-30 можно представить двумя прямыми линиями, пересекающимися в точке ККМ

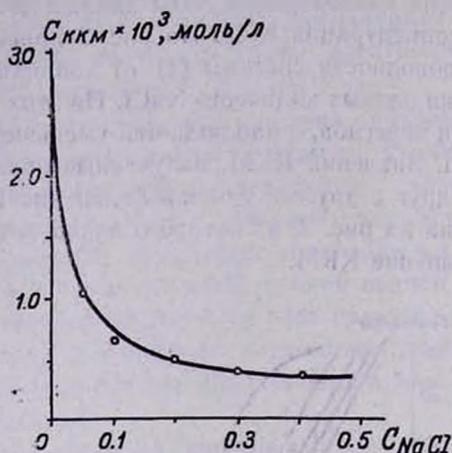


Рис. 3. Зависимость  $C_{KKM}$  от концентрации NaCl.

$$\chi = \chi_0 + kC \quad C < C_{KKM} \quad (5a)$$

$$\chi = \chi'_0 + k'C \quad C \geq C_{KKM} \quad (5b)$$

где  $\chi_0$ ,  $\chi'_0$ ,  $k$  и  $k'$  — соответствующие константы. Для определения степени диссоциации мицелл будем исходить из уравнения (5b), учитывая, что

$$\left( \frac{\partial \chi}{\partial C} \right)_T = k' = \alpha (U_+ + U_{\text{ЭФП}}^0 F) \quad (6)$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации мицелл,  $U_+$  — подвижность ионов  $Na^+$ ,  $U_{\text{ЭФП}}^0$  — ЭФП мицелл при ККМ,  $F$  — число Фарадея. Так как кондуктометрический метод при высоких ионных силах практически не чувствителен к изменению концентрации дифиля, то он нами был применен только для низкоконтрационного интервала NaCl ( $0 \div 0,005$  моль/л). Величины постоянной  $k'$  определены по наклону прямых изменения электропроводности с концентрацией К-30 выше ККМ. Значения  $U_+$  поправлены на ионную силу согласно теории Онзагера для  $22^\circ$ .

Для нахождения величин ЭФП мицелл при ККМ ( $U_{\text{ЭФП}}^0$ ) при тех же концентрациях NaCl сняты кривые изменения ЭФП ( $U_{\text{ЭФП}}$ ) от концентрации К-30 ( $C$ ), приведенные на рис. 4, из которого видно, что уменьшение концентрации К-30 приводит к росту ЭФП, а увеличение концентрации NaCl — к уменьшению как ЭФП, так и наклона кривых  $U_{\text{ЭФП}} - C$ . Значения  $U_{\text{ЭФП}}^0$ , ККМ,  $k'$ ,  $U_+$ , а также  $\alpha$ , полученные на основании этих величин и уравнения (6), приведены в табл. 1, из которой видно, что увеличение концентрации электролита при ее низ-

ких значениях приводит к незначительному росту степени диссоциации мицелл.

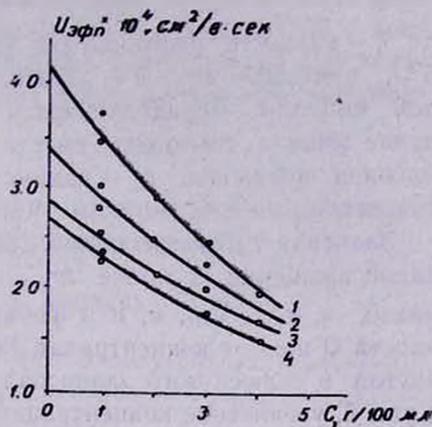


Рис. 4. Зависимость электрофоретической подвижности от концентрации К-30: при разных концентрациях NaCl (моль/л) 1 — 0, 2 — 0,05, 3 — 0,1, 4 — 0,15.

Таблица 1  
Влияние концентрации NaCl на  $U_{эфп}^0$ ,  $U_+$ ,  $C_{ККМ}$ ,  $k'$  и  $\alpha$

| $C_{NaCl}$ , моль/л | $U_{эфп}^0 \times 10^4$ , см <sup>2</sup> /в.сек | $U_+$ , см <sup>2</sup> /ОМ·г-экв | $C_{ККМ}$ , моль/л | $k'$  | $\alpha$ , % |
|---------------------|--|-----------------------------------|--------------------|-------|--------------|
| 0,0000              | 4,100  | 47,47                             | 0,00250            | 22,50 | 25,85        |
| 0,0001              | 4,096  | 47,40                             | 0,00225            | 23,00 | 26,45        |
| 0,0005              | 4,085  | 47,30                             | 0,00180            | 23,50 | 27,09        |
| 0,0010              | 4,075  | 47,00                             | 0,00150            | 23,30 | 26,99        |
| 0,0050              | 3,950  | 46,80                             | 0,00100            | 23,20 | 27,31        |

Для определения степени диссоциации мицелл при высоких концентрациях электролита воспользуемся соотношением

$$\alpha = Q/n \quad (7)$$

где  $Q$  — заряд,  $n$  — число агрегации мицеллы.

Число агрегации мицелл, имеющих форму вытянутого и сплюснутого эллипсоидов вращения, приведено в табл. 2.

Таблица 2  
Влияние концентрации NaCl на  $r_e$ ,  $kr_e$ ,  $Q$  и  $n$  [6] для мицелл, имеющих форму вытянутого и сплюснутого эллипсоида вращения

| $C_{NaCl}$ , моль/л | Для вытянутого эллипсоида |        |             |     | Для сплюснутого эллипсоида |        |             |     |
|---------------------|---------------------------|--------|-------------|-----|----------------------------|--------|-------------|-----|
|                     | $r_e$ , Å                 | $kr_e$ | $Q$ , CGSEq | $n$ | $r_e$ , Å                  | $kr_e$ | $Q$ , CGSEq | $n$ |
| 0,000               | 24,7                      | 1,215  | 23,6        | 95  | 24,7                       | 1,215  | 23,6        | 95  |
| 0,010               | 25,2                      | 1,489  | 25,1        | 102 | 25,0                       | 1,480  | 24,9        | 102 |
| 0,025               | 25,3                      | 1,805  | 26,5        | 105 | 25,8                       | 1,841  | 27,4        | 115 |
| 0,050               | 25,8                      | 2,278  | 29,0        | 112 | 26,7                       | 2,359  | 30,8        | 134 |
| 0,075               | 26,4                      | 2,701  | 31,2        | 118 | 28,0                       | 2,867  | 34,6        | 153 |
| 0,100               | 27,0                      | 3,091  | 33,2        | 129 | 29,2                       | 3,349  | 38,2        | 174 |
| 0,125               | 27,3                      | 3,431  | 34,9        | 135 | 30,3                       | 3,809  | 42,1        | 197 |
| 0,150               | 28,1                      | 3,818  | 37,8        | 146 | 31,3                       | 4,260  | 46,1        | 222 |
| 0,175               | 28,6                      | 4,164  | 40,4        | 153 | 32,6                       | 4,739  | 51,1        | 250 |
| 0,200               | 29,1                      | 4,499  | 43,4        | 163 | 33,8                       | 5,218  | 57,0        | 286 |

Заряд мицеллы можно определить по следующему уравнению:

$$Q = 6\pi\eta r_e U_{\text{ЭФП}}^0 (1 + kr_e) \quad (8)$$

где  $\eta$  — вязкость растворителя (для бидистиллированной воды при 25°C,  $\eta = 0,8937$  сП),  $k$  — обратная величина толщины диффузного слоя мицеллы, определяющаяся формулой Дебая-Хюккеля [6]. В случае мицелл, имеющих вместе с гидратной оболочкой форму эллипсоида вращения,  $r_e$  — радиус сферы, эквивалентной эллипсоиду вращения.

Значения  $r_e$ , рассчитанные для вытянутых и сплюснутых эллипсоидов вращения, а также  $kr_e$ , приведены в табл. 2. На основании данных  $\eta$ ,  $r_e$ ,  $U_{\text{ЭФП}}^0$ ,  $k$ ,  $n$  и формул (7) и (8) получены кривые зависимости  $Q$  и  $\alpha$  от концентрации NaCl для мицелл, имеющих форму вытянутого и сплюснутого эллипсоидов вращения (рис. 5 и 6). Как видно из рис. 5, увеличение концентрации NaCl приводит к росту заряда независимо от формы мицеллы. В противоположность этому характер изменения степени диссоциации мицелл зависит от их формы (рис. 6).

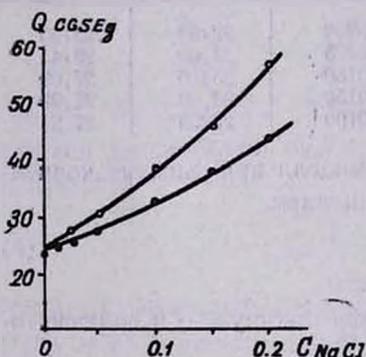


Рис. 5. Зависимость заряда мицеллы от концентрации NaCl для мицелл, имеющих форму: ● — вытянутого, ○ — сплюснутого эллипсоида вращения.

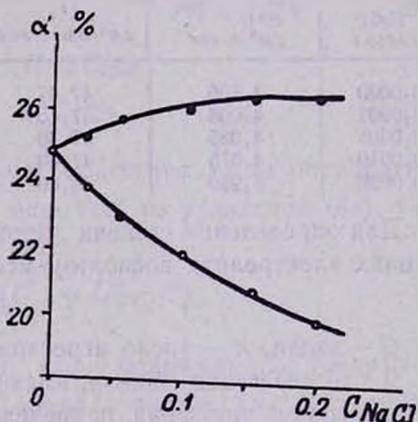


Рис. 6. Зависимость степени диссоциации мицелл от концентрации NaCl для мицелл, имеющих форму: ● — вытянутого, ○ — сплюснутого эллипсоида вращения.

Для мицелл, имеющих форму вытянутого эллипсоида вращения,  $\alpha$  возрастает с увеличением концентрации NaCl, а для имеющих форму сплюснутого эллипсоида, наоборот, уменьшается. Такая разница в характере изменения степени диссоциации мицелл объясняется тем, что в первом случае рост заряда мицеллы, имеющий место под влиянием увеличения концентрации NaCl, превалирует над ростом ее числа агрегации, а во втором, наоборот, увеличение числа агрегации превалирует над ростом заряда мицеллы.

Таким образом, можно утверждать, что закономерность изменения степени диссоциации мицелл ионогенного дифильного вещества от концентрации электролита зависит от формы мицелл. Сопоставление данных по характеру изменения степени диссоциации мицелл К-30 с концентрацией NaCl (табл. 1 и 2) дает основание полагать, что под влиянием NaCl образуются мицеллы, имеющие форму вытянутого эллипсоида вращения.

ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՊԵՆՏԱԴԵՑԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱՏԻ ՄԻՑԵԼՆԵՐԻ ԶՐՈՒՄ ԴԻՍՈՑԻԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՎՐԱ

Օ. Մ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ և Ա. Ա. ՇԱՀԻՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է  $C_{15}H_{31}SO_3Na$  միջին բաղադրության նատրիումի ալկիլսուլֆոնատի միցելների NaCl-ի կոնցենտրացիայից կախված դիսոցիման աստիճանի փոփոխության օրինաչափությունը:

Ցույց է տրված, որ էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայի մեծացումով պտտման ձգված էլիպսոիդի տեսք ունեցող միցելների դիսոցիման աստիճանն աճում է, իսկ պտտման սեղմված էլիպսոիդի տեսք ունեցողների՝ նվազում:

THE INFLUENCE OF ELECTROLYTES ON THE DISSOCIATION DEGREE OF SODIUM PENTADECYLSULFONATE MICELLES IN WATER

O. M. AYVAZIAN and A. A. SHAHINIAN

The influence of electrolyte concentration on the dissociation degree of sodium pentadecylsulfonate micelles in water has been investigated. An increase in the dissociation degree of prolate ellipsoidal micelles and a decrease in that of oblate ellipsoidal micelles were observed as electrolyte concentration was increased.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура, Коллоидные поверхностноактивные вещества, Изд. «Мир», М., 1966.
2. P. Mukerjee, K. J. Mysels, P. Karayan, J. Phys. Chem., 71, 4166 (1967); D. Stiger, K. J. Mysels, J. Phys. Chem., 59, 45 (1955); J. N. Phillips, K. J. Mysels, J. Phys. Chem., 59, 325 (1959); K. J. Mysels, L. H. Prinsen, J. Phys. Chem., 63, 1693 (1959).
3. А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 27, 904 (1974).
4. Эмульсии, под ред. Ф. Шермана, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 169.
5. О. Н. Рригороз, Руководство к практическим работам по коллоидной химии, Изд. 2-е, Изд. «Химия», М.—Л., 1964.
6. Э. А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, т. 2, ИЛ, М., 1962, стр. 783.
7. P. Debye, Ann N. J. Acad. Sci., 51, 575 (1949); L. M. Kushner, W. D. Hubbard, R. A. Parber, J. of Research NBS, 59, 113 (1957); M. F. Emerson, A. Holtzer, J. Phys. Chem., 69, 3718 (1965).