

Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2017. № 3. С. 51–57

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.35.03:547.821.3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 1-ДЕЦИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА

Н.И. Белоцерковец, С.В. Зинин

Тверской государственной университет, г. Тверь

Проведено комплексное исследование физико-химических свойств водных растворов 1-децилпиридиний хлорида в интервале концентраций от 0,5 до 300 ммоль/л методами тензиометрии, денситометрии, рефрактометрии, кондуктометрии. Показано, что в области критической концентрации мицеллообразования наблюдается скачкообразное изменение исследованных физико-химических характеристик раствора.

Ключевые слова: 1-децилпиридиний хлорид, водные растворы, плотность, рефракция, электропроводимость, поверхностное натяжение.

Галогениды 1-алкилпиридиния находят разнообразные применения в различных отраслях народного хозяйства в качестве модификаторов поверхностных свойств материалов, антистатиков, антибактериальных средств, ионных жидкостей. В литературе известны некоторые данные по физико-химическим свойствам водных растворов 1-децилпиридиний хлорида, такие, как критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), предельная абсорбция на границе раздела водный раствор/воздух [1]. Однако, известные данные относятся лишь к очень разбавленным растворам с концентрацией менее 10 ммоль/л (менее 1%). Для более концентрированных растворов 1-децилпиридиний хлорида литературные данные практически отсутствуют. Цель настоящей работы состояла в комплексном исследовании физико-химических свойств водных растворов 1-децилпиридиний хлорида в более широкой области концентраций от 0,5 до 300 ммоль/л.

Экспериментальная часть

Водные растворы 1-децилпиридиний хлорида (10ПХ) исследованы с помощью методов денситометрии, рефрактометрии, тензиометрии, кондуктометрии. Для приготовления растворов использовали 1-децилпиридиний хлорид (содержание ОВ 98%, т.пл. 53–55 °С), полученный авторами по методу [2]. Показатель преломления n_D измеряли на приборе ИРФ-454Б2М с точностью 0,0002. Плотность растворов определяли при 20 °С пикнометрическим методом с

использованием пикнометров объемом 5 мл, предварительно калиброванных по воде при той же температуре. Поверхностное натяжение измеряли методом максимального давления в пузырьке с помощью прибора Ребиндера. Для измерения удельной электропроводности при 20 °С использовали иономер «АНИОН 4100» с ячейкой для измерения электропроводности. Значение молярной рефракции MR_D растворенного вещества находили путем расчета удельной рефракции с использованием формулы Лорентц–Лоренца и полученных экспериментальных значений плотности и показателя преломления растворов [3].

Результаты и их обсуждение

Одним из характерных свойств растворов поверхностно-активных веществ, к которым относится исследуемый 1-децилпиридиний хлорид, является поверхностное натяжение на границе раздела раствор-воздух. Результаты измерения поверхностного натяжения показывают, что в области концентраций 1-децилпиридиний хлорида около 0,05 моль/л поверхностное натяжение раствора уменьшается до значений 35 мНм^{-1} и остается практически постоянным при дальнейшем увеличении концентрации, что свидетельствует о мицеллообразовании в данной области концентраций. Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) определяли стандартным методом с помощью графика зависимости поверхностного натяжения от концентрации в полулогарифмических координатах (рис.1). Полученное значение ККМ составляет 0,045 моль/л, что хорошо согласуется с литературными данными [1].

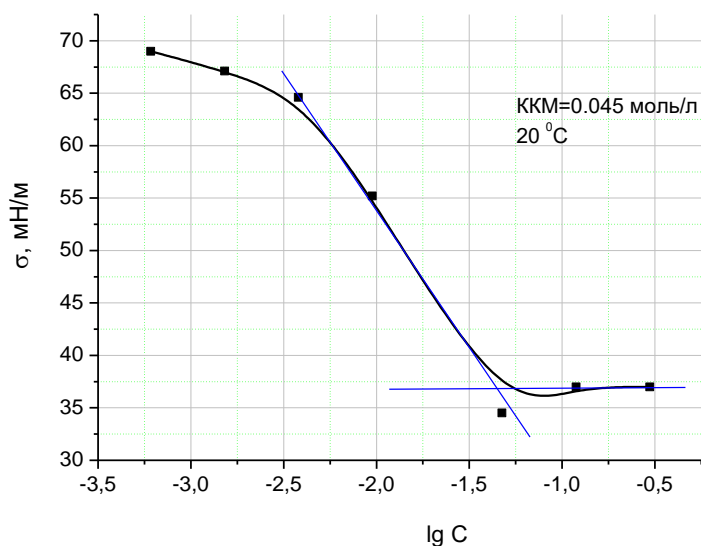


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения σ водных растворов 1-децилпиридиний хлорида от логарифма концентрации C при 20 °С.

Результаты измерения плотности водных растворов 1-децилпиридиний хлорида различной концентрации пикнометрическим способом при температуре 20 °С представлены на рис. 2. Как и следовало ожидать, плотность растворов увеличивается с ростом концентрации 10ПХ, но зависимость имеет нелинейный характер, причем в области концентраций ККМ наблюдается резкое уменьшение наклона кривой, что связано с влиянием процесса мицеллообразования в растворе. Вид полученной зависимости можно представить двумя эмпирическими линейными уравнениями:

1) для концентраций менее 50 ммоль/л:

$$d_4^{20} (\text{г/см}^3) = 0,99931 + 3,0 \cdot 10^{-5} \cdot C (\text{моль/л});$$

2) для концентраций от 50 до 300 ммоль/л

$$d_4^{20} (\text{г/см}^3) = 0,99993 + 3,2 \cdot 10^{-6} \cdot C (\text{моль/л}).$$

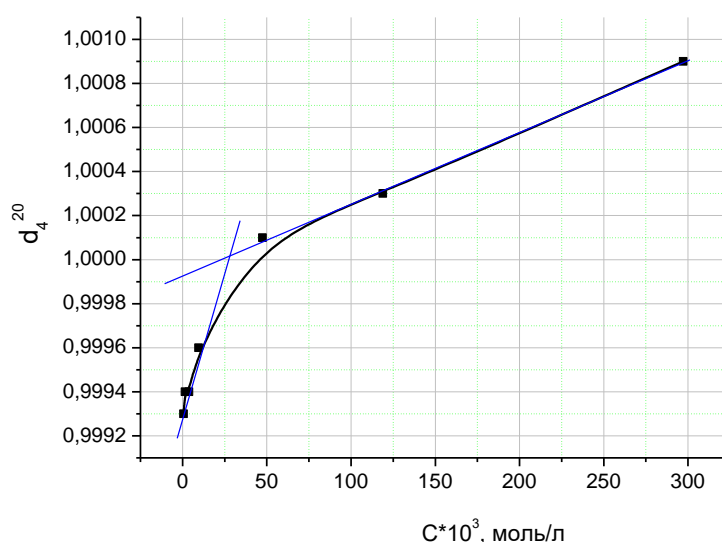


Рис. 2. Зависимость плотности d_4^{20} от концентрации C водного раствора 1-децилпиридиний хлорида при 20 °С.

На рис. 3 приведены значения показателя преломления водных растворов 1-децилпиридиний хлорида с различной концентрацией, измеренные на приборе ИРФ-454Б2Б при 25 °С. Оказалось, что с увеличением концентрации в интервале 0,5 до 300 ммоль/л показатель преломления n_D^{25} увеличивается в пределах от 1.3350 до 1.3483. При концентрациях, близких к ККМ, также наблюдается излом, а при дальнейшем увеличении концентрации значения показателя преломления возрастают сильнее, чем в области концентраций ниже ККМ.

Измерение удельной электрической проводимости показали, что 1-децилпиридиний хлорид ведет себя как сильный электролит. Наблюдается увеличение удельной электропроводности растворов 10ПХ с ростом концентрации раствора (рис. 4).

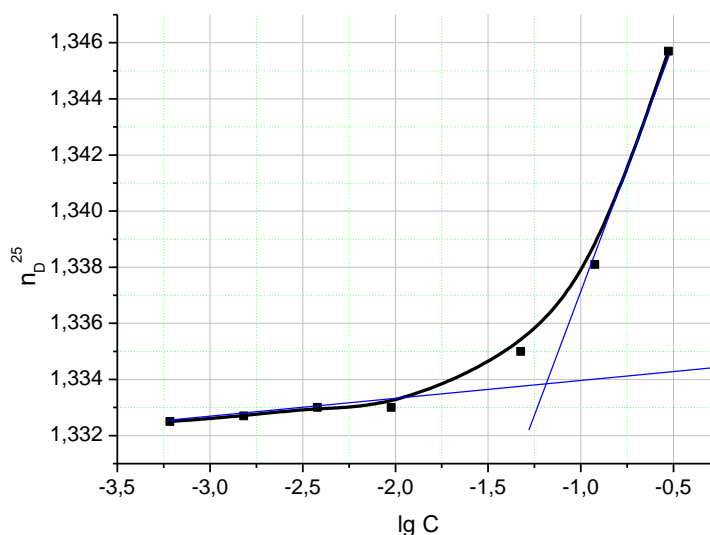


Рис. 3. Зависимость показателя преломления n_D^{25} от концентрации C , моль/л

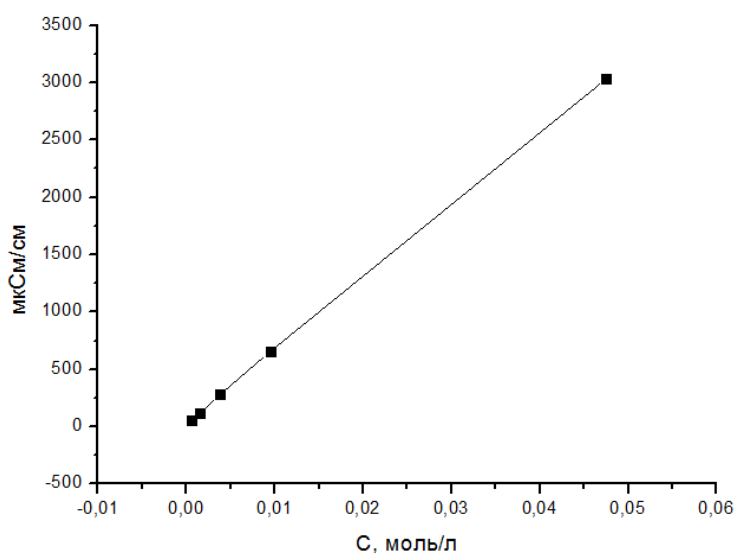


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности водных растворов 1-децилпиридиний хлорида от концентрации

Для определения молекулярной рефракции 1-децилпиридиний хлорида по экспериментальным данным плотности и показателя

преломления его водных растворов сначала вычисляли значение удельной рефракции (r_a , см³/г) растворенного вещества, которое затем умножали на молекулярную массу. Значение удельной рефракции 1-децилпиридиний хлорида (r_a , см³/г) находили по экспериментальным данным плотности (d_{a+b}) и показателя преломления (n_{a+b}) его водных растворов с учетом формул [3]:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d} \quad \text{и}$$

$$\frac{n_{a+b}^2 - 1}{n_{a+b}^2 + 2} \times \frac{1}{d_{a+b}} = \frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2} \times \frac{x}{d_a} + \frac{n_b^2 - 1}{n_b^2 + 2} \times \frac{1 - x}{d_b},$$

где индексы a и b относятся соответственно к растворенному веществу и растворителю; x – массовая доля растворенного вещества. Полученные экспериментальные значения удельной рефракции r_a умножали на молярную массу (M , г/моль) и получали величину молярной рефракции MR_D . Экспериментальные значения MR_D сравнивали с рассчитанными по аддитивной схеме с учетом инкрементов атомных и ионных рефракций [4].

Свойства 1-децилпиридиний хлорида (10ПХ)

№	С (моль/л)	n_D^{20}	d_4^{20} (г/см ³)	x (10ПХ)	r_a , (см ³ /г)	MR_D (см ³ *л ⁻¹ *моль ⁻¹)	
						Найдено	Вычислено
1	0,2966	1,3482	1,0009	0,0760	0,301	77.1	
2	0,1187	1,3406	1,0003	0,0304	0,306	78.3	
3	0,0475	1,3375	1,0001	0,0122	0,320	81.8	
4	0,0095	1,3355	0,9996	0,0024	0,370	94.9	
5	0,0038	1,3355	0,9994	0,0010	0,639	163.5	
6	0,0015	1,3352	0,9994	0,0004	1,00	255.8	
7	0,0006	1,3350	0,9993	0,0002	1,25	319.8	

Для растворов с концентрацией 1-децилпиридиний хлорида, превышающей ККМ, найденные значения молярной рефракции достаточно хорошо согласуются со значением, рассчитанным по аддитивной схеме (табл.)

Результаты комплексного исследования физико-химических свойств водных растворов 1-децилпиридиний хлорида в интервале концентраций от 0.5 до 300 ммоль/л методами денситометрии,

рефрактометрии, тензиометрии, кондуктометрии показывают, что с ростом концентрации раствора происходит увеличение значений показателя преломления, плотности и удельной электропроводимости растворов, а также характерное для поверхностно-активных веществ снижение поверхностного натяжения на границе раствор-воздух. При этом в области концентраций 1-децилпиридиний хлорида около 50 ммоль/л наблюдается скачкообразное изменение исследованных физико-химических характеристик раствора, что связано с процессом мицеллообразования. Комплексное исследование растворов с помощью методов рефрактометрии и денситометрии позволяет рассчитать удельную и молярную рефракцию 1-децилпиридиний хлорида.

Список литературы

1. Белоцерковец Н.И. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2012. № 13. С. 123–127.
2. Белоцерковец Н.И. Синтез поверхностно-активных азотсодержащих четвертичных солей на основе доступного сырья // Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства и применение: межвуз. сб. науч. тр. – Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 2001. С. 15–22.
3. Горбачев С.В. Практикум по физической химии: учеб. пособие для вузов. Изд 3-е, перераб. М.: Высшая школа, 1974. 496 с.
4. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. 400 с.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF 1-DECYLPYRIDINIUM CHLORIDE

N.I. Belotserkovets, S.V. Zinin

Tver State University
Department of Physical Chemistry

A complex study of the physicochemical properties of aqueous solutions of 1-decylpyridinium chloride in the concentration range from 0.5 to 300 mmol^{*}l⁻¹ by tensiometry, densitometry, refractometry, conductometry was carried out. It is shown that a discontinuous change in the physicochemical characteristics of the solution is observed in the region of the critical micelle formation concentration.

Keywords: *1-decyl pyridinium chloride, aqueous solutions, density, refraction, electrical conductivity, surface tension.*

Об авторах:

БЕЛОЦЕРКОВЕЦ Нина Ивановна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: n-belotserkovets@mail.ru

ЗИНИН Станислав Валерьевич – студент магистратуры по направлению 04.04.01 Химия Тверского государственного университета (инженер-химик ООО "КОМПАНИЯ "ДЕКО"), e-mail: zininstas@yandex.ru