

АДСОРБЦИЯ НА НАТРИЕВ ДОДЕЦИЛСУЛФАТ В ПРИСЪСТВИЕТО НА МАГНИЗИЕВ СУЛФАТ. ОЦЕНКА НА АДСОРБЦИЯТА НА МАГНЕЗИЕВИТЕ ЙОНИ В ЩЕРНОВИЯ СЛОЙ НА БАЗАТА НА ДАННИ ЗА ПОВЪРХНОСТНОТО НАПРЕЖЕНИЕ

Жана К. Ангарска^а, Божанка Ст. Димитрова^а, Петър А. Кралчевски^б и Красимир Данов^б

^а ФАКУЛТЕТ ПО ПРИРОДНИ НАУКИ, ШУМЕНСКИ УНИВЕРСИТЕТ
"ЕПИСКОП КОНСТАНТИН ПРЕСЛАВСКИ"

^б ЛАБОРАТОРИЯ ПО ИНЖЕНЕРНА ХИМИЧНА ФИЗИКА, ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ,
СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ "СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ"

ADSORPTION OF SODIUM DODECYL SULFATE IN THE PRESENCE OF MAGNESIUM SULFATE. AN ESTIMATION OF THE ADSORPTION OF MAGNESIUM IONS IN STERN LAYER BASED ON THE SURFACE TENSION DATA

Jana K. Angarska^а, Bojanka St. Dimitrova^а,
Petar A. Kralchevsky^б and Krasimir D. Danov^б

^аFACULTY OF NATURAL SCIENCES, SHOUMEN UNIVERSITY "EP. KONSTANTIN PRES LAVSKY"

^бLABORATORY OF CHEMICAL PHYSICS ENGINEERING, FACULTY OF
CHEMISTRY, SOFIA UNIVERSITY "ST. KLIMENT OHRIDSKY"

ABSTRACT: Based on the equilibrium surface tension isotherms, the adsorption of NaDS in the presence of MgSO₄ at the interface solution| air from solutions with ionic strength equal to 0.024 and 0.1 mol/l has been investigated. A comparison between the experimentally obtained surface tension isotherms of NaDS in the presence of MgSO₄ and NaCl has been made. It was shown that CMC decreases not only with increasing of ionic strength, but also with replacing of Na⁺ counter ion for Mg²⁺ ion.

By van-der Waals equations and the thermodynamics theory of ionic surfactant adsorption, NaDS adsorption, Γ , area of NaDS molecule in the covered adsorption layer, A_{CMC} the constants β , k_{s1} and k_{4s1} have been evaluated. Both, the increasing of Γ , Γ_{∞} and β and the decreasing of CMC and A_{CMC} have been explained by the surface potentials and binding of Mg²⁺ ions in the Stern layer at different NaDS concentrations and ionic strengths.

KEY WORDS: sodium dodecyl sulfate, magnesium sulfate, adsorption, surface tension, Stern layer, binding of magnesium ions.

Увод

Адсорбцията на повърхностно-активните вещества (ПАВ) на фазовите граници е от значение за кинетичната и термодинамична стабилност на тънките течни филми, препятстващи или забавящи коалесценцията и коагулацията в колоидно-дисперсните системи. Адсорбцията на нейногенни, йоногенни и амфотерни ПАВ, е изследвана обстойно, както теоретично [1, 2–7], така и експериментално [8–16]. Показано е, че повърхностната активност и адсорбцията на тези вещества зависи от природата и концентрацията на ПАВ от концентрацията и валентността на противойона [12–16] и от природата на самата фазова граница. Количеството адсорбирано вещество на фазовата граница се измерва директно [1, 8–12] или се изчислява на базата на данни за повърхностното напрежение [12–16].

В детергентните смеси освен йоногенни повърхностно-активни вещества (ЙПАВ) присъстват и неорганични електролити, което усложнява системата и в нея се пораждат допълнителни взаимодействия. Това налага да се оценява адсорбцията на всички йони на фазовата граница, а не само на повърхностно активния йон. През последните години в литературата бяха предложени изотерми на повърхностното напрежение за разтвори от йононенни ПАВ и неорганични електролити [1–7]. Ефектът на електролита върху σ на ЙПАВ в [2] се обяснява чрез разглеждане на адсорбиционния сурфактантен слой като двумерен газ от подвижни йони, упражняващи допълнително повърхностно налягане, дължащо се на електростатичното отблъскване. Йонизация на молекулите на ПАВ в обема на разтвора, но не на повърхността се допуска и в [4], поради което междуфазовият слой се третира като електронеутрална повърхностна фаза и се

игнорира наличието на двоен електричен слой (ДЕС). Опит за преодоляване на този недостатък е направен в [6], където е допуснато, че адсорбцията се осъществява на разделящата повърхност и образуващият се електричен слой е част от обемната течна фаза, т.е. не е отчетено свързването на противойона в Щерновия слой. Пренебрегването на това свързване е несъвместимо с експерименталните данни [1, 9–12], доказващи силно свързване на противойоните в Щерновия слой. Освен това чрез него в [1, 8, 12–16] е обяснено и влиянието на концентрацията на електролита и валентността на противойона върху критичната концентрация на мицелообразуване (ККМ). Данните за свързване на противойона, както и за влиянието му върху ККМ, показват необходимостта от отчитането му в равновесната термодинамика, описваща адсорбцията на ЙПАВ в присъствието на неорганични електролити.

В [7] е предложена термодинамична теория за адсорбцията на ЙПАВ, в която е отчетено свързването на противойоните. Показано е, че въз основа на данни за повърхностното напрежение може да бъде определена не само адсорбцията на сурфактанта и на противойона, но и да бъде изчислен повърхностния потенциал. Илюстриран е и начин за използването на теорията за количествено описване на адсорбцията на йоногенните ПАВ в присъствието на различни по тип и валентност електролити. Теорията е проверена само за най-простия случай (сурфактант и сол – 1:1 електролити) чрез експерименталните данни за σ на натриев додецилсулфат (NaDS) в присъствие на NaCl, получени от Tajima [1, 8]. Показано е, че от фитовете на експерименталните данни с предложените в теорията уравнения могат да се определят адсорбционните константи β , Γ_{∞} , K_1 , K_2 , както и стойностите на адсорбцията на сурфактанта, на противойона и на повърхностния потенциал. Коректното определяне на тези константи зависи от условията, при които са получени данните за повърхностното напрежение. Условието е, те да са получени при ниски и високи концентрации както на ПАВ така и на електролит.

Приложимостта на теорията за други системи – сурфактант 1:1, 1:2, 2:1 или 2:2 електролит не е проверена, поради липсата на систематични експериментални данни за σ , отговарящи на горното изискване. Данни за повърхностната активност на NaDS в присъствието

на Mg^{2+} има в [13]. Те са получени въз основа на изотерми на повърхностното напрежение на NaDS в присъствието на 6.0×10^{-3} mol/l $MgSO_4$ и $MgCl_2$. В линейния участък преди ККМ на изотермата с $MgSO_4$ има ясно оформено плато. Това я прави ненадеждна за проверка на горе обсъдената теория, тъй като вероятността за получаване на добър фит е малка. Освен това тази изотерма е получена при ниска йонна сила – 0.024 mol/l. Данни за параметрите на адсорбционни слоеве от NaDS в присъствието на $MgSO_4$ са нужни и за изясняване на нестабилността на пенни филми, получени от разтвори на NaDS, съдържащи различно количество $MgSO_4$ [19]. Намиране на връзката между концентрацията на Mg^{2+} и преходът от стабилни в нестабилни филми е важно за практиката. Mg^{2+} с концентрация – 6.0×10^{-3} mol/l присъстват в течащата твърда вода, използвана в редица производства, в които се налага да се управлява и стабилността на колоидно-дисперсната система пяна. От казаното става ясно, че едно изследване на повърхностната активност и свойствата на адсорбционните слоеве на NaDS в присъствието на $MgSO_4$ би било полезно, както за теорията, така и за практиката.

Целта на настоящата работа е да бъде изследвана адсорбцията на NaDS в присъствието на $MgSO_4$. Да бъдат получени равновесни изотерми на повърхностното напрежение при две йонни сили – ниска (0.024 mol/l) и висока (0.1 mol/l), въз основа на които да се оценят адсорбционните константи и адсорбцията на додецилсулфатните (DS^-) йони с различни подходи. Да се оцени свързването на магнезиевите (Mg^{2+}) противойони в Щерновия слой и да се анализира влиянието му върху адсорбционните константи, адсорбцията на NaDS и повърхностния потенциал.

Експериментална част

Материали, метод и изчислителни процедури

В настоящото изследване бе използван натриев додецилсулфат ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$) с квалификация р. а., производство на Sigma и магнезиев сулфат ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) от Теоком България.

Използвани бяха свежи разтвори, с цел предотвратяване на хидролизата на NaDS [18], приготвяни тегловно по отношение на

NaDS и обемно по отношение на електролита. Използван бе базисен (0.1 mol/l) разтвор на $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

За получаване на изотермите на NaDS в присъствие на двувалентните Mg^{2+} йони при две йонни сили (0.024 и 0.1 mol/l) както и за проследяване на кинетиката на адсорбция на NaDS при същите условия, бе използван метода на Вилхелми в две негови разновидности. Въз основа на кинетиката на повърхностното напрежение (σ), проследена с елетронна везна Sartorius 2007 MP бе намерено, че адсорбционното равновесие се установява след 6 часа. Равновесните стойности на σ (след 6 часа) на разтворите с йонна сила 0.024 mol/l бяха измерени с торзионна везна. Всички измервания бяха направени при $t = 30^\circ C$, поддържана с термостатиращи устройства.

За описание на повърхностните свойства на NaDS и за оценка на адсорбционните му константи в слоя, образуван на фазовата граница разтвор/въздух на базата на експериментални данни за повърхностно напрежение бяха използвани процедурите, предложени в [7, 14]

В процедурата, описана в [14] са използвани адсорбционната изотерма (1) и изотермата на повърхностното напрежение (2) по ван-дер Ваалс.

$$\frac{c}{V} = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} \exp\left(\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} - \frac{2\beta\Gamma}{kT}\right) \quad (1)$$

$$\sigma_0 - \sigma = kT\Gamma_\infty \frac{\Gamma}{(\Gamma_\infty - \Gamma)} + \beta\Gamma^2 \quad (2)$$

където:

β отчита взаимодействието между опашките на адсорбираните молекули;

Γ_∞ е максималната адсорбция при $C \rightarrow \infty$;

Γ е повърхностният излишък за дадена концентрация C ;

$V = 1/K_1$ (K_1 е адсорбционна константа, свързана със стандартните химични потенциали на DS^- йон в обема и в повърхностния слой).

Чрез тези уравнения експерименталните изотерми на повърхностното напрежение на NaDS бяха фитнати с цел получаване на

такива стойности на β , Γ_∞ , V и θ , че $\Delta\sigma_{calc}$ получени от уравн. 1 и 2 да отговарят най-добре на експериментално намерените $\Delta\sigma$. В тази процедура не се отчита адсорбцията на противойоните в Щерновия слой. Ясно е, че чрез нея коректно може да бъде количествено описана само адсорбцията на нейногенни ПАВ. В случая за йоногенни е необходимо да бъдат използвани уравнения, отчитащи влиянието на адсорбцията на противойоните върху повърхностното напрежение. Такива уравнения и съответно процедура са предложени в термодинамичната теория за адсорбция на ЙПАВ [7]. За да бъде показано доколко свързването на Mg^{2+} противойон е съществено, в настоящото изследване експерименталните данни за σ бяха анализирани и чрез нея. Това бе направено следвайки следната схема

Нашата системата, за която тази термодинамична теория бе приложена е воден разтвор на NaDS в присъствието на $MgSO_4$ в контакт с въздух. Обемната концентрация на повърхностно-активния йон, DS^- , е $c_{1\infty}$, а концентрацията на Na^+ противойон е $c_{2\infty}$. Тъй като той се появява от дисоциацията на NaDS, то е в сила равенството: $c_{2\infty} = c_{1\infty}$. Концентрациите на SO_4^{2-} койон и Mg^{2+} противойон са $c_{3\infty}$ и $c_{4\infty}$, за които е в сила равенството $c_{4\infty} = c_{3\infty}$. Концентрацията на койона клони към нула в подповърхностния слой и заряда на повърхността зависи от адсорбцията на повърхностно-активния компонент, Γ_1 , и на противойоните, Γ_2 и Γ_4 . Адсорбцията на DS^- и на Mg^{2+} бяха оценени чрез използване на изотермата на повърхностното напрежение (уравн. 3) и Щерновата адсорбционна изотерма (уравн. 4).

$$\sigma = \sigma_0 - kT\Gamma_\infty \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} + \beta\Gamma_1^2 - 2kTF \quad (3)$$

$$\frac{\Gamma_i}{\Gamma_1} = \frac{K_{i,St}c_{i,s}}{1 + K_{2,St}c_{2,s} + K_{4,St}c_{4,s} + \dots} \quad (4)$$

където:

F е един интеграл, отчитащ влиянието на двойния електричен слой върху σ ;

$$K_{i,St} = \frac{\delta_i}{\Gamma_{\infty}} \exp\left(\frac{\Delta\mu_i^0}{kT}\right), \quad (i = 2, 4, \Delta\delta_i \text{ е диаметъра на хидратирания}$$

противойон, а $\Delta\mu_i^0$ е стандартната свободна енергия за адсорбция на противойона от идеален разтвор в идеален Щернов слой).

При фитването на експерименталните резултати за повърхностното напрежение на NaDS с $MgSO_4$ с горните уравнения за K_1, K_{2St} и Γ_{∞} са използвани стойностите $142 \text{ m}^3/\text{mol}$, $5.53 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ и $6.52 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$ съответно, получени за NaDS с NaCl [7]. Те бяха запазени постоянни и бе вариран само параметърът $K_{4,St}$.

Експериментални резултати и обсъждане

В настоящата работа бе изследвана адсорбцията на NaDS на фазовата граница разтвор/въздух от разтвори, съдържащи NaDS и $MgSO_4$ с йонни сили 0.024 и 0.1 mol/l на базата на експериментално получени изотерми на равновесното повърхностно напрежение. Чрез метода на Вилхелми бе измерено повърхностното напрежение на разтвори с концентрация на NaDS, варирана от 8.75×10^{-5} до $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$. Този интервал от концентрации бе взаимодействан от [13], с цел изотермата при йонна сила 0.024 mol/l да бъде проверена и да се уточни съществува ли намереното плато в линейния ѝ участък преди ККМ. Йонните сили бяха избрани поради следните съображения. Ниската йонна сила (0.024 mol/l) съответства на концентрация на $MgSO_4$ равна на $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, такава каквато е концентрацията на Mg^{2+} в твърдата вода. Йонна сила (0.1 mol/l) бе възможно най-високата, за да са в сила уравненията от [7] и разликите в стойностите на σ да са достатъчно големи, за да са надеждни получените фитове.

Проследена бе кинетиката на понижението на σ с времето t на два разтвора с концентрация на NaDS – 2.0×10^{-4} и $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, съдържащи $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ $MgSO_4$ и на всички изследвани разтвори с високата йонна сила. На Фиг. 1а б са съпоставени кинетичните криви, получени за разтвори с концентрации на NaDS – 2.0×10^{-4} и $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ при двете йонни сили в координати σ vs (t) и σ vs $1/\sqrt{t}$, типични за охарактеризиране на кинетиката на адсорбцията на нискомоле-

кулните ПАВ [19–21]. В същите координати на Фиг. 2а б са представени и кинетичните криви за разтворите с йонна сила 0, 1 mol/l.

От Фиг. 1(а) и 2(а) се вижда, че σ достига до равновесна стойност след около 6 часа. Повишението на концентрацията на NaDS и йонната сила не се отразяват съществено върху това време. Някои от получените кинетични криви (по-често за разтворите с по-високата йонна сила) нямат типичен ход. В началните им участъци се оформят максимуми, след които σ плавно намалява до достигане на постоянна стойност, приета от нас като равновесна. Прави впечатление, че първата стойност, измерена веднага след потапяне на пластинката е много по-ниска от σ_{H_2O} . Това означава, че не започваме измерванията от чиста повърхност, въпреки усилията стартовото σ бе измерено 1–2 min след зареждане на разтвора.

На фиг. 1(б) и 2(б) данните за σ (за големи времена) са представени в координати $\sigma(t)$ vs $1/\sqrt{t}$ съгласно уравн. (5). С фигурките са представени експериментално получените точки. Получено е, че те лежат на прави с корелационен коефициент по-голям от 0.96, което е указание, че адсорбцията в този временен интервал е дифузионно лимитирана. Отрезите, които тези прави отсичат според уравн. (5) съответстват на σ_{eq} .

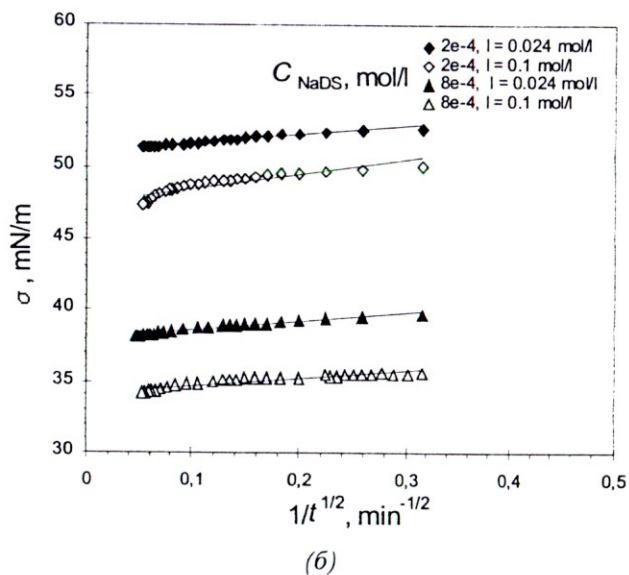
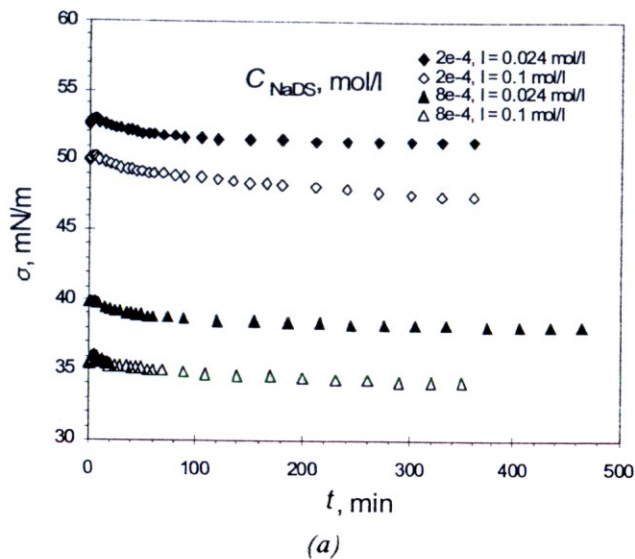
$$\sigma(t) = \sigma_{eq} + \frac{d_{lta}}{\sqrt{t}} \quad (5)$$

където:

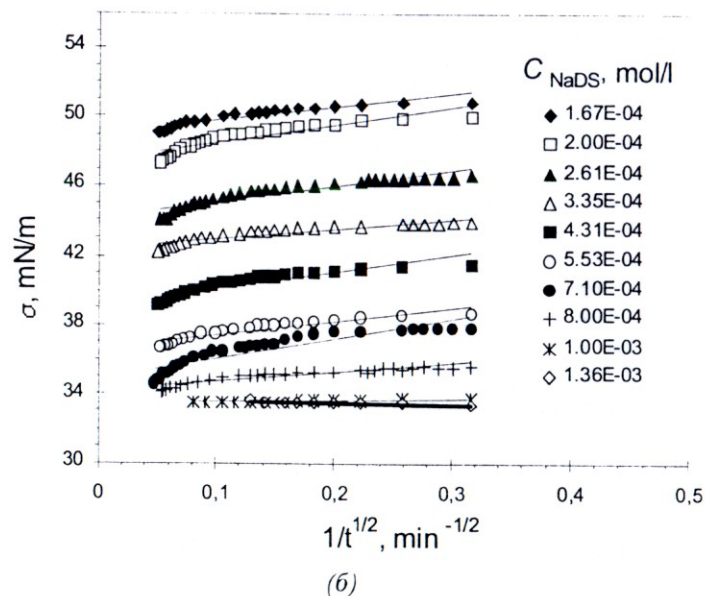
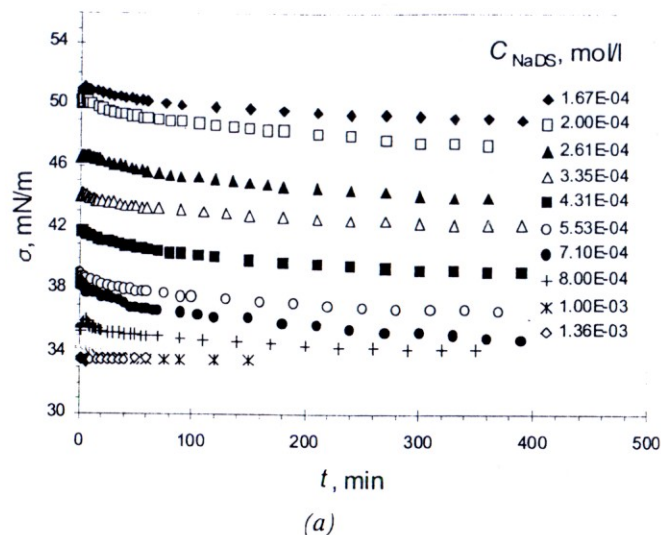
t е времето;

σ_{eq} е равновесната стойност на повърхностното напрежение;

d_{lta} е наклона на кривата $\sigma(t)$ vs $1/\sqrt{t}$, получен при асимптотика на данните за σ при големи времена.



Фиг. 1. Кинетични криви на повърхностното напрежение на разтвори от NaDS в присъствието на $MgSO_4$; (а) σ vs t ; (б) σ vs $t^{-1/2}$.



Фиг. 2. Кинетични криви на повърхностното напрежение на разтвори от NaDS в присъствието на $MgSO_4$ с йонна сила равна на 0.1 mol/l; (а) – σ vs t ; (б) – σ vs $t^{-1/2}$.

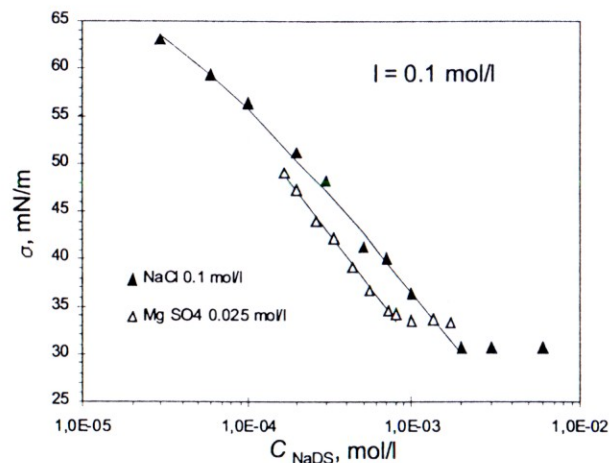
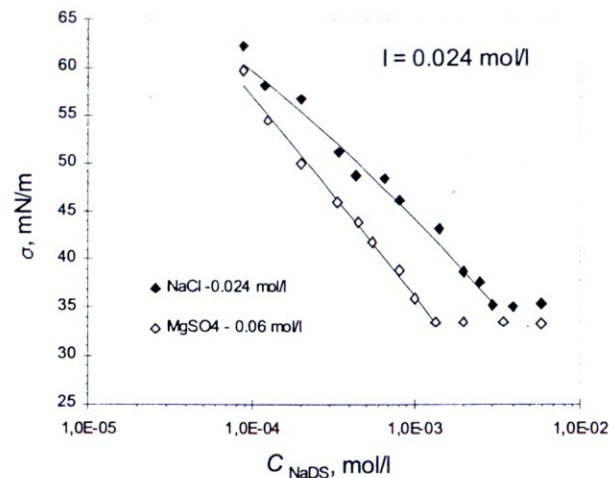
Стойностите на σ определени от отрезите на Фиг. 1б и 2б са представени в Таблица 1 в колонката σ_{det} . Вижда се, че съответствието между тях и експериментално измерените с метода на Вилхелми (σ_{exp}) е много добро. Почти пълно е съответствието им с изчислените σ_{calc} в приближение на ван-дер-Ваалс по описаната процедура и уравн. 1 и 2.

Таблица 1.

Данни за повърхностното напрежение на NaDS в присъствието на $MgSO_4$: експериментално измерени, σ_{exp} ; определени от кинетичните криви, σ_{det} и изчислени по ван-дер Ваалс, σ_{calc}

0.024 mol/l				0.1 mol/l			
Cx104 (mol/l)	σ_{exp} (mN/m)	σ_{det} (mN/m)	σ_{calc} (mN/m)	Cx10 ⁴ (mol/l)	σ_{exp} (mN/m)	σ_{det} (mN/m)	σ_{calc} (mN/m)
0.875	59.6		58.05				
1.23	54.4		55.10	1.67	49.1	49.00	48.82
2.00	49.9	51.04	50.81	2.00	47.4	47.48	47.08
2.61	46.5		48.44	2.61	44.0	44.13	44.49
3.35	45.9		46.19	3.35	42.2	42.29	42.04
4.50	43.9		43.51	4.31	39.2	39.13	39.55
5.53	41.8		41.63	5.53	36.7	36.57	37.08
8.00	38.9	37.90	38.24	7.10	34.6	34.83	34.58
10.00	35.9		36.18	8.00	34.2	34.16	33.39
13.60	33.6		33.33	10.00	33.5	33.44	
20.00	33.4			13.60	33.6	33.66	
35.00	33.5			17.00	33.4		
58.00	33.3						

С експериментално измерените стойности на σ са получени представените на Фиг. 3 изотерми на повърхностното напрежение на NaDS в присъствие на $MgSO_4$. На същите фигури са представени и изотермите на разтвори на NaDS със същите йонни сили, но създавани с NaCl. Те са взаимствани от литературата [8, 14]. Плъгните линии до ККМ са прекарани чрез стойностите на повърхностното напрежение σ_{calc} .



Фиг. 3. Изотерми на равновесното повърхностно напрежение на NaDS в присъствието на $MgSO_4$, получени с метода на Вилхелми. Изотермите на NaDS в присъствието на 0, 024 mol/l и 0, 1 mol/l NaCl са взети от [14] и [1] съответно.

От представените изотерми се вижда, че замената на едновалентния Na^+ противойон с двувалентния Mg^{2+} води до понижаване както на повърхностното напрежение, така и на ККМ. Стойностите на ККМ, определени от пресечната точка на двете прави са представени в Табл. 2. Вижда се, че те в случая за MgSO_4 са два пъти по-ниски и при двете йонни сили от тези с NaCl . Този резултат е в добро съответствие с данните в литературата [15, 16] за влиянието на валентността на противойона върху ККМ. Показано е, че ефектът на намаляване на σ нараства в посока 1:1, 2:1, 3:1 валентни електролити и че ККМ се влияе от концентрацията на електролита, и от валентността на противойона, но не и от неговия вид.

По-високата повърхностна активност на NaDS в присъствието на Mg^{2+} йони свързваме с противойонния ефект. Противойонът, свързвайки се в Щерновия слой екранира електростатичното отблъскване между отрицателно заредените DS^- глави и това води до нарастване на адсорбцията, до намаляване на ККМ и площта на молекула в адсорбционния слой. Когато противойонът е поливалентен и ако той се разполага между няколко полярни глави уплътняването на слоя ще нараства.

Адсорбцията на NaDS в присъствието на NaCl и MgSO_4 и при двете йонни сили бе оценена от наклоните на линейните участъци на представените изотерми по Гибсовото уравнение и от нея бяха изчислени площите. Получените стойности са представени в колоните $\Gamma_{\text{ККМ}}$ и $A_{\text{ККМ}}$ на Табл. 2. Вижда се, че очакваната закономерност в промяната на Γ и A се потвърждава експериментално. Адсорбцията на NaDS нараства от $2.8 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ до $3.6 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ и от $3.1 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ до $4 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ при замяна на Na^+ с Mg^{2+} съответно при двете йонни сили. Уплътняването на адсорбционния слой се доказва и от стойностите, получени за площите. Площта, падаща се на молекулата намалява от 0.46 до 0.41 nm^2 с нарастване на концентрацията на MgSO_4 . Стойностите за площите на NaDS в присъствието на NaCl са по-високи от тези изчислени от Тајима. Това е така, защото в [1] те са изчислени не от наклона в изотермата, а от адсорбцията, съответстваща на наситен слой, определена директно.

Данните за повърхностното напрежение на разтворите с концентрации на NaDS преди ККМ за двете соли и двете йонни

сили бяха фитнати чрез уравн. (1, 2), което позволи да бъдат оценени константите Γ_∞ , V и β , чрез които бяха изчислени σ_{calc} , θ и Γ за всяка една концентрация за NaDS , както и $\Gamma_{\text{ККМ}}$ и $A_{\text{ККМ}}$. Стойностите на последните са в добро съответствие с изчислените по Гибс за двата електролита и за двете йонни сили. Получените стойности за параметъра β , отчитащ взаимодействието между опашките на DS^- йоните в адсорбционния слой не се променят с промяна на концентрацията на електролита.

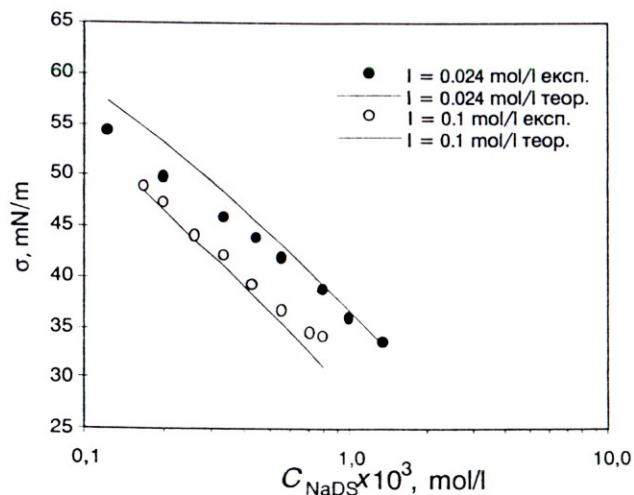
Таблица 2.

Данни за параметрите (оценени по Гибс и в приближение на ван-дер Ваалс) на адсорбционните слоеве на фазовата граница разтвор/ въздух, образувани от разтвори на NaDS в присъствието на NaCl или MgSO_4 , $t = 30^\circ \text{C}$.

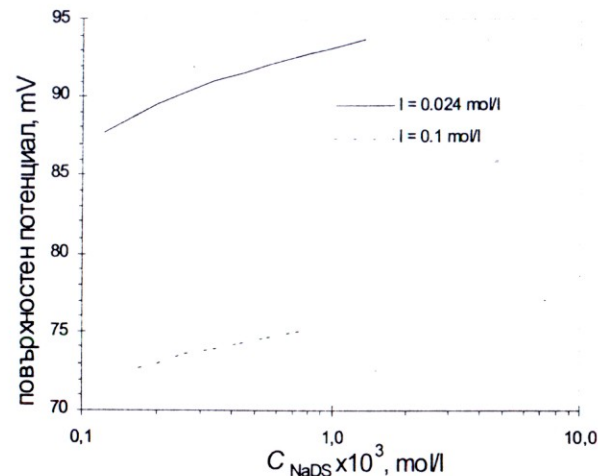
електролит	NaCl				MgSO4			
	0.024		0.1		0.024		0.1	
Йонна сила	Гибс	Ваалс	Гибс	Ваалс	Гибс	Ваалс	Гибс	Ваалс
Уравнения	Гибс	Ваалс	Гибс	Ваалс	Гибс	Ваалс	Гибс	Ваалс
ККМ $\times 10^4$, mol/l	30		20		14		8.0	
$\Gamma_\infty \times 10^6$, mol/m ²		4.0		4.7		4.2		4.6
$\Gamma_{\text{ККМ}} \times 10^6$, mol/m ²	2.8	3.2	3.1	3.8	3.6	3.7	4.0	4.0
$A_{\text{теор}}$, nm ²		0.41		0.35		0.39		0.36
$A_{\text{ККМ}}$, nm ²	0.59	0.52	0.53	0.48	0.46	0.45	0.41	0.42
$\beta \times 10^{28}$		0.8		0.7		7.6		7.1
$V \times 10^2$, mol/m ³		3.6		3.8		0.51		0.43
K_1 , m ³ /mol		27.7		26.3		196.1		232.6

Те обаче нарастват с цял порядък при замяна на NaCl с MgSO_4 и при двете йонни сили, което е доказателство, че разстоянията между DS^- йоните са намалели, т.е. слойт се е уплътнил. Стойностите на адсорбционната константа, K_1 , нарастват също с цял порядък при замяна на Na^+ йон с Mg^{2+} . Изчислени бяха чрез уравненията на ван-дер Ваалс, в които не е отчетено противойонното свързване. Тези стойности по порядък са в съответствие с получените в [6, 7.].

За да се оцени адсорбцията на Mg^{2+} в Щерновия слой бе изчислена константата K_{4St} чрез теорията за адсорбция на ЙПАВ [7], по процедурата, описана в раздела експериментални процедури. Получените най-добри фитове на изотермите от Фиг. 3 чрез уравненията от тази теория са представени на Фиг. 4а. От тях е получено, че K_{4St} е равно на $1.92 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$, което съответства на енергия на адсорбция на Mg^{2+} йон равна на $0,375 \text{ kT}$. На Фиг. 4б и 5 са представени и данните за повърхностния потенциал и оценените адсорбции на NaDS и Mg^{2+} йони при различните концентрации на ПАВ при двете йонни сили. Вижда се, че и при двете йонни сили с нарастване на концентрацията на NaDS потенциалът расте, защото расте адсорбцията. Повишението на йонната сила от 0.024 до 0.1 mol/l води до драстично намаляване на потенциала, което е доказателство за силно противойонно свързване. От Фиг. 5 се вижда, че при по-високата йонна сила нараства, както адсорбцията на DS^- , така и на Mg^{2+} йон. Тези резултати доказват направеното от нас обсъждане на експерименталните данни чрез противойонното свързване на двувалентния Mg йон.

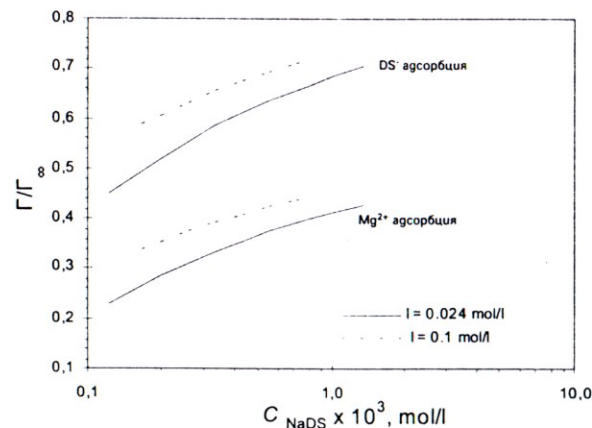


(a)



(б)

Фиг. 4 (а) Експериментални резултати за повърхностното напрежение на NaDS в присъствие на Mg^{2+} и теоретичните фитове, получени с уравненията от [7]; (б) Промяната на повърхностния потенциал на адсорбционни слоеве, образувани от разтвори на NaDS и $MgSO_4$ с различни концентрации на NaDS при две йонни сили.



Фиг. 5 Относителна адсорбция на DS^- ; Γ/Γ_∞ и на Mg^{2+} противойон, Γ/Γ_∞ vs концентрацията на NaDS при две йонни сили.

Литература:

1. Tajima, K., M. Muramatsu, T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43, 1991, (1970).
2. Davies, J. T., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 208, 224, (1951).
3. Hachisu, S., *J. Colloid Interface Sci.* 33, 445, (1970).
4. Vaughn, M. W., Slattery, J. C. *J. Colloid Interface Sci.* 195, 1, (1997).
5. Lucassen-Reynders, E. H., *J. Phys. Chem.* 70, 1777, (1966).
6. Borwankar, R. P., Wasan, D. T., *Chem. Eng. Sci.* 43, 1323, (1988)
7. Kralchevsky, P. A., Danov, K. D., Broze, G., Mehreteab, A., *Langmuir* 15, 2351, (1999).
8. Tajima, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43, 3036, (1970).
9. Cross, A. W., Jayson, G. G. *J. Colloid Interface Sci.* 162, 45, (1994).
10. Simister, E. A., Thomas, R. K., Penfold, J., Aveyard, R., Binks, B. P., Cooper, P., Fletcher, P. D. I., Lu, J. R., Sokolowski, A. *J. Phys. Chem.* 96, 1383, (1992).
11. Lyttle, D. J., Lu, J. R., Su, J. T., Thomas, R. K., *Langmuir* 11, 1001, (1995).
12. Oko, M. U., Venable R. L., *J. Colloid and Interface Sci.* 35, 1, (1971).
13. Angarska, J. K., Tachev, K. D., Ivanov, I. B., Mehreteab, A. and G. Brose, *J. Colloid Interface Sci.* 195, 316, (1997).
14. Тачев, Кр., Ангарска Ж. и Св. Чакърлова, III Национална конференция по химия, Пловдив, 14–17. IV. (1998).
15. Спасова, С., Дипломна работа, Хим. Фак., ШУ, (1993).
16. Schwuger, M. J., *J. Am. Oil Chemists Soc.* 59, 265, (1982)
17. Ward, A., Tordai, L., *J. Chem. Phys.* 14, 453, (1946).
18. Sh-Yow Lin, Yi-Yung Lin, En-Ming Chen, Ching-Ten Hsu, and Chang-Chin Kwan., *Langmuir* 15, 4370, (1999).
19. A. Ward, L. Tordai, *J. Chem. Phys.* 14, 453, (1946).
20. S. S. Dukhin, G. Kretschmar, R. Miller, "Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces: Theory, Experiment and Application" (D. Moebius and R. Miller, Eds.), Elsevier, Amsterdam, (1995).
21. P. Joos, "Dynamic Surface Phenomena", VSB BV, Amsterdam, (1999).
22. T. Horozov, L. Arnaudov, *J. Colloid Interface Sci.* 222, 146, (2000).

Анотация

Изследвана е адсорбцията на NaDS в присъствието на $MgSO_4$ на фазовата граница разтвор/въздух от разтвори с йонни сили равни на 0.024 mol/l и 0.1 mol/l на базата на изотерми на равновесното повърхностно напрежение. Експериментално получените изотерми на повърхностното напрежение на NaDS в присъствието на $MgSO_4$ са сравнени с изотермите му в присъствието на NaCl. Показано е, че ККМ намалява не само с нарастване на йонната сила, но и с замяната на Na^+ противойон с Mg^{2+} .

Адсорбцията, G , площта на NaDS молекула в запълнен адсорбционен слой, $A_{ККМ}$ константите, β , K_1 и K_{ISF} са оценени с уравненията на вандер Ваалс и термодинамичната теория за адсорбция на йоногенни сърфактанти. Нарастването на G , $G_{ККМ}$ и β и намалението на ККМ и $A_{ККМ}$ са обяснени чрез повърхностните потенциали и свързването на Mg^{2+} йон в Щерновия слой при различните концентрации на NaDS и йонни сили.

Ключови думи: натриев додецилсулфат, магнезиев сулфат, адсорбция, повърхностно напрежение, Щернов слой, свързване на магнезиеви йони.