

УДК 544.4+541.182

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛФТАЛЕИНА С ГИДРОКСИД ИОНОМ. (2) ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО И ЦВИТЕРИОННОГО ПАВ

А. Н. Лагута, С. В. Ельцов

Определены константы скорости взаимодействия фенолфталейна (ФФ) с гидроксид ионом в системах содержащих: этанол – ЦТАБ (цетилтриметиламмоний бромид, катионное ПАВ), этанол – ДМДАПС (3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфонат, цвиттерионное ПАВ), Бридж-35 – ЦТАБ, Бридж-35 – ДМДАПС, Тритон X-100 – ЦТАБ, Тритон X-100 – ДМДАПС при различных концентрациях ЦТАБ и ДМДАПС. Установлено, что эффекты от добавок ЦТАБ и ДМДАПС на скорость реакции во многом аналогичны. Увеличение концентрации ПАВ в растворе резко уменьшает константу скорости реакции обесцвечивания в предмицеллярной области добавляемого ПАВ, а после достижения ККМ она принимает практически постоянное значение. Также установлено, что при концентрациях ЦТАБ и ДМДАПС, близких к ККМ, исходная интенсивность светопоглощения рабочих растворов значительно меньше, чем без этих ПАВ. Этот факт объяснен не протеканием реакции обесцвечивания, а быстрым таутомерным переходом красителя из хиноидной формы в лактонную.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, мицелла, фенофталейн, реакция обесцвечивания, константа скорости.

Введение

Данная работа является продолжением работы [1] по исследованию влияния ПАВ на кинетику реакции взаимодействия красителя ФФ с гидроксид-ионом.

Для изучаемой реакции имеются литературные данные по константам скорости взаимодействия ФФ с гидроксид-ионом в воде [2,3] и обращенных микроэмульсиях на основе АОТ [4,5], в то время как для мицеллярных растворов ПАВ такие данные отсутствуют.

Фенолфталейн существует в растворе в виде двухзарядного аниона. Известно, что для бромфенолового синего и фенолового красного, также образующих отрицательно заряженные ионы, наблюдается практически полное торможение реакции обесцвечивания при добавлении 0.01 моль/л ЦТАБ [6]. Поэтому исследование кинетики ФФ в мицеллярных растворах ЦТАБ представляет определенный интерес. Также актуальным является исследование влияния цвиттерионного ПАВ ДМДАПС, поскольку для мицеллярных систем этого типа кинетические данные практически отсутствуют.

Экспериментальная часть

Реагенты. В работе был использован краситель фенолфталейн из коллекции кафедры физической химии Харьковского Национального Университета имени В. Н. Каразина. Использовались ПАВ (Бридж-35, Тритон X-100, ЦТАБ и ДМДАПС) производства "Sigma" и "Merk" (98-99% чистого вещества).

Исходные растворы ПАВ и ФФ готовили весовым методом. Взятые навески ПАВ растворялись доведением бидистиллированной водой до метки в мерных колбах. Рабочие растворы готовили объемным методом путем отбора аликвот.

Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) использованных в работе ПАВ в воде при 25 °С составляют (моль/л): ЦТАБ – $9.2 \cdot 10^{-4}$, ДМДАПС – $4 \cdot 10^{-3}$, Бридж-35 – $6.2 \cdot 10^{-5}$ и Тритон X-100 – $2.3 \cdot 10^{-4}$.

Раствор гидроксида натрия готовили так же, как и в работе [1].

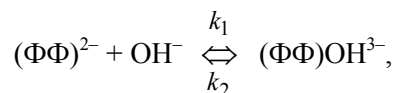
Определение констант скорости. Так как ФФ не растворим в воде, то для приготовления его рабочих растворов использовали исходные растворы в спирте (96 %), а также в мицеллярных растворах Бридж-35 и Тритон X-100. Вследствие этого в рабочих растворах содержание спирта составляло $\approx 1.2\%$ по объему, а концентрация Бридж-35 и Тритон X-100 – $2.8 \cdot 10^{-4}$ и $2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответственно, что превышает величины ККМ данных ПАВ. Концентрация

щелочи во всех растворах составляла 0.041 моль/л, что соответствует концентрационному значению pH 12.6. В рабочих растворах, приготовленных из мицеллярных растворов Бридж-35 и Тритон X-100, концентрация ФФ составляла $\approx 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, в растворах, приготовленных из исходного этанольного раствора, – $1.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Определение констант скорости реакции было проведено при различных добавках цетилтриметиламмоний бромида и 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфоната. Концентрация этих ПАВ в рабочих растворах варьировалась от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При этом в рабочих растворах, приготовленных из мицеллярных растворов ФФ, присутствие мицелл неионогенных ПАВ, приводило к образованию смешанных мицелл. В рабочих растворах, приготовленных из спиртового раствора ФФ, при концентрации ПАВ выше ККМ образовывались индивидуальные мицеллы.

Для измерения светопоглощения при кинетических исследованиях использовался фотоколориметр КФК–2МП с термостатируемой кюветой. Поддерживалась постоянная температура 35 ± 0.1 °С. При измерениях использовалась кювета с толщиной поглощающего слоя 1 см. Измерение светопоглощения при кинетическом исследовании проведено на длине волны 540 нм. Спектры поглощения растворов сняты на спектрофотометре Hitachi U-2000.

Фенолфталеин, в отличие от ряда других красителей (кристаллического фиолетового, малахитового зеленого, бромфенолового синего и др.), взаимодействует с гидроксид ионом обратимо [2, 3]. Кратко реакция обратимого взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом может быть представлена в виде:



где k_1 – константа скорости прямой реакции, k_2 – константа скорости обратной реакции.

Анион $(\text{ФФ})^{2-}$ имеет интенсивную окраску с максимумом поглощения на длине волны 553 нм, в то время как анион $(\text{ФФ})\text{OH}^{3-}$ не поглощает в видимой области [7]. В ходе протекания реакции интенсивность окраски раствора уменьшается, поэтому она относится к реакциям щелочного обесцвечивания.

В воде реакция обесцвечивания фенолфталеина протекает как реакция нуклеофильного присоединения гидроксид иона к карбокатиону, а её порядок по каждому реагенту равен единице [2, 3]. Скорость обесцвечивания ФФ описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{d[(\text{ФФ})^{2-}]}{dt} = k_1[(\text{ФФ})^{2-}][\text{OH}^-] - k_2[(\text{ФФ})\text{OH}^{3-}] \quad (1)$$

решение которого дает [3]

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - (k_1' + k_2)t, \quad (2)$$

где A_∞ – оптическое поглощение равновесного раствора, A_0 – начальное оптическое поглощение раствора, когда весь фенолфталеин находится в розовой форме, A_t – оптическое поглощение в момент времени t , k_1' – константа скорости реакции псевдопервого порядка, равная $k_1[\text{OH}^-]$. A_∞ и A_0 являются постоянными для данного опыта.

Если обозначить сумму $(k_1' + k_2)$ как k_c , то уравнение (2) можно записать в виде

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - k_c t. \quad (3)$$

В соответствии с уравнением (3), построение графика зависимости величины $\ln(A_t - A_\infty)$ от времени дает возможность определить значения k_c и A_0 .

Для расчета каждой из констант скорости k_1 и k_2 необходимо использовать константу равновесия, которая определяется выражением

$$K = \frac{[(\text{ФФ})\text{OH}^{3-}]}{[(\text{ФФ})^{2-}][\text{OH}^-]}, \quad (4)$$

где в скобках записаны равновесные концентрации ионов.

Величина K , с одной стороны, равна отношению k_1/k_2 , а с другой – может быть рассчитана, исходя из экспериментальных данных по светопоглощению [3]

$$K = \frac{A_0 - A_\infty}{A_\infty [\text{OH}^-]}. \quad (5)$$

Затем значения k_1 и k_2 могут быть рассчитаны по уравнениям

$$k_1 = \frac{k_c}{[\text{OH}^-] + 1/K}; \quad (6)$$

$$k_2 = k_c - k_1 [\text{OH}^-]. \quad (7)$$

Установлено, что экспериментальные данные по обесцвечиванию ФФ подчиняются уравнению (3) как в водных растворах [2, 3], так и в обращенных микроэмульсиях на основе АОТ [4]. Это позволяет предположить, что механизм и порядок реакции обесцвечивания ФФ не изменяется при переходе от водных и водно-органических растворов к мицеллярным системам.

При измерении зависимости оптического поглощения рабочих растворов во времени было установлено, что во всех исследованных системах ход зависимостей $\ln(A_t - A_\infty)$ от времени имеет линейный характер. Это свидетельствует о том, что изучаемая реакция подчиняется кинетическим уравнениям псевдопервого порядка для обратимой реакции. Угловым коэффициентом полученных линейных зависимостей в координатах $\ln(A_t - A_\infty) - t$ был использован для нахождения суммы констант скоростей k_c . Константа равновесия реакции была рассчитана по уравнению (5), а константы скорости прямой и обратной реакции – по уравнениям (6) и (7).

Относительная погрешность определения констант скорости и равновесия реакции находится в пределах 5%.

Результаты и их обсуждение

Результаты определения констант скорости реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом.

Результаты эксперимента по определению констант скорости реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом в водно-этанольных растворах с различным содержанием ЦТАБ и ДМДАПС при $t = 35^\circ\text{C}$ представлены в таблице 1. Также в таблицах приведены значения оптического поглощения равновесного раствора (A_∞), начального оптического поглощения раствора, когда весь фенолфталеин находится в розовой форме (A_0), константы равновесия (K), константы скорости обратной реакции (k_2).

Полученное нами значение константы скорости обесцвечивания фенолфталеина в водно-этанольной смеси в отсутствии ПАВ находится в удовлетворительном согласии с данными, приведенными в работе [3], где при температуре 34.6°C и концентрации NaOH в растворе 0.01 моль/л получено значение константы скорости k_1 , равное 0.0917 л/(моль·с).

Результаты эксперимента по определению констант скорости реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом в смесях ЦТАБ – Бридж-35 и ЦТАБ – Тритон X-100, ДМДАПС – Бридж-35 и ДМДАПС – Тритон X-100 при $t = 35^\circ\text{C}$ представлены в таблицах 2 и 3.

Приведенные в таблицах 1-3 константы скорости реакции обесцвечивания ФФ являются эффективными константами скорости реакции, поскольку получены в виде отношения скорости процесса к общей концентрации красителя [8, 9]. Такие константы скорости в общем случае зависят от степени связывания красителя с мицеллами, типа ПАВ и знака заряда мицеллярной поверхности, а также концентрации ПАВ в растворе [8, 9].

Как видно из таблиц 1 и 2, индивидуальный ЦТАБ и смешанные мицеллы ЦТАБ – Бридж-35, ЦТАБ – Тритон X-100 резко уменьшают константу скорости в предмицеллярной области содержания ЦТАБ, а после достижения ККМ она принимает постоянное значение, практически не зависящее от дальнейшего добавления ПАВ. Аналогично изменяется и константа равновесия реакции, в то время как величина константы скорости k_2 меняется незначительно.

Таблица 1. Значения констант скорости и равновесия реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в водно-этанольных растворах с различной концентрацией ЦТАБ и ДМДАПС при 35 °С.

ЦТАБ					
$c_{\text{ЦТАБ}},$ моль/л	A_{∞}	A_0	$K,$ л/моль	$k_1 \cdot 10^2,$ л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4,$ с ⁻¹
0	0.28	0.69	34.7	2.25	6.50
$1 \cdot 10^{-5}$	0.29	0.62	27.6	2.28	8.24
$2 \cdot 10^{-5}$	0.28	0.64	31.1	2.27	7.30
$4 \cdot 10^{-5}$	0.26	0.50	23.3	2.23	9.59
$6 \cdot 10^{-5}$	0.27	0.62	30.9	2.24	7.25
$8 \cdot 10^{-5}$	0.27	0.55	25.0	2.17	8.68
$1 \cdot 10^{-4}$	0.25	0.51	26.0	2.10	8.08
$2 \cdot 10^{-4}$	0.19	0.30	13.7	1.60	10.17
$4 \cdot 10^{-4}$	0.15	0.24	15.4	1.38	9.00
$6 \cdot 10^{-4}$	0.14	0.24	17.3	1.36	7.87
$8 \cdot 10^{-4}$	0.14	0.24	18.0	1.29	7.13
$4 \cdot 10^{-3}$	0.16	0.26	14.7	1.32	8.97
$8 \cdot 10^{-3}$	0.17	0.29	16.6	1.42	8.51
ДМДАПС					
$c_{\text{ДМДАПС}},$ моль/л	A_{∞}	A_0	$K,$ л/моль	$k_1 \cdot 10^2,$ л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4,$ с ⁻¹
0	0.28	0.69	34.7	2.25	6.60
$1 \cdot 10^{-4}$	0.30	0.68	31.5	2.57	8.13
$2 \cdot 10^{-4}$	0.31	0.72	32.6	2.50	7.68
$4 \cdot 10^{-4}$	0.31	0.72	32.6	2.50	7.68
$2 \cdot 10^{-3}$	0.31	0.68	28.9	2.33	8.06
$4 \cdot 10^{-3}$	0.28	0.43	14.0	1.13	8.06
$6 \cdot 10^{-3}$	0.25	0.29	4.6	0.36	7.69

Таблица 2. Значения констант скорости и равновесия реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией ЦТАБ в составе смешанных мицелл при 35 °С.

$c_{\text{ЦТАБ}},$ моль/л	Система ЦТАБ – Бридж-35 $c_{\text{Бридж-35}} = 2.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л					Система ЦТАБ – Тритон X-100 $c_{\text{Тритон X-100}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л				
	A_{∞}	A_0	$K,$ л/моль	$k_1 \cdot 10^2,$ л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4,$ с ⁻¹	A_{∞}	A_0	$K,$ л/моль	$k_1 \cdot 10^2,$ л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4,$ с ⁻¹
0	0.39	1.05	41.2	2.84	6.88	0.35	0.92	39.7	2.11	5.33
$1 \cdot 10^{-5}$	0.37	1.00	40.9	2.57	6.27	0.35	0.9	38.6	2.02	5.26
$2 \cdot 10^{-5}$	0.35	1.04	46.8	2.55	5.45	0.32	0.81	37.1	1.91	5.15
$4 \cdot 10^{-5}$	0.35	1.01	45.1	2.53	5.60	0.34	0.84	35.3	1.88	5.34
$6 \cdot 10^{-5}$	0.37	0.92	36.5	2.28	6.25	0.32	0.76	33.4	1.76	5.27
$8 \cdot 10^{-5}$	0.35	0.89	37.7	2.16	5.71	0.37	0.84	31.0	1.68	5.41
$1 \cdot 10^{-4}$	0.35	0.78	30.6	1.93	6.30	0.31	0.58	20.6	1.25	6.07
$2 \cdot 10^{-4}$	0.26	0.38	10.7	0.59	5.53	0.29	0.42	11.1	0.46	4.14
$4 \cdot 10^{-4}$	0.24	0.31	7.0	0.48	6.82	0.21	0.30	10.1	0.41	4.08
$6 \cdot 10^{-4}$	0.21	0.30	10.1	0.61	6.01	0.22	0.33	12.5	0.51	4.10
$8 \cdot 10^{-4}$	0.21	0.32	12.6	0.97	7.73	0.17	0.29	15.8	0.53	3.34
$4 \cdot 10^{-3}$	0.19	0.33	17.0	0.97	5.72	0.17	0.28	15.9	0.59	3.70
$8 \cdot 10^{-3}$	0.20	0.32	14.1	0.85	6.02	0.18	0.28	12.6	0.50	3.97
$1.6 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	—	0.19	0.28	11.7	0.48	4.11

Интересным является тот факт, что при увеличении концентрации ЦТАБ в растворе начальное значение оптического поглощения постепенно уменьшается, причем в предмицеллярной области при $c_{\text{ЦТАБ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л происходит наиболее резкое его изменение, после чего при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ величина A_0 практически не изменяется.

Из данных таблиц 1, 3 следует, что во всех системах, содержащих цвиттерионное ПАВ, при возрастании концентрации ДМДАПС наблюдается уменьшение константы скорости k_1 и кон-

станты равновесия реакции, причём наибольшее изменение происходит в области ККМ. Также в этой области концентраций ДМДАПС исходная интенсивность светопоглощения рабочих растворов уменьшается примерно в 1.5 раза.

Установленные факты изменения исходной интенсивности светопоглощения рабочих растворов позволяют предположить, что при достижении некоторой концентрации ПАВ в этих системах происходит таутомерное превращение фенолфталеина, связанное с равновесным образованием бесцветного лактона.

Таблица 3. Значения констант скорости и равновесия реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией ДМДАПС в составе смешанных мицелл при 35 °С.

$c_{\text{ДМДАПС}},$ моль/л	Система ДМДАПС – Бридж-35, $c_{\text{Бридж-35}} = 2.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л					Система ДМДАПС – Тритон X-100, $c_{\text{Тритон X-100}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л				
	A_{∞}	A_0	$K,$ л/моль	$k_1 \cdot 10^2,$ л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4,$ с ⁻¹	A_{∞}	A_0	$K,$ л/моль	$k_1 \cdot 10^2,$ л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4,$ с ⁻¹
0	0.39	1.05	41.2	2.84	6.88	0.35	0.92	39.6	2.11	5.33
$4 \cdot 10^{-5}$	0.38	1.07	44.5	2.79	6.27	—	—	—	—	—
$1 \cdot 10^{-4}$	0.38	1.01	40.2	2.82	7.02	0.30	0.75	37.1	2.17	5.86
$2 \cdot 10^{-4}$	0.38	1.02	40.6	2.72	6.70	0.28	0.75	40.6	2.14	5.26
$4 \cdot 10^{-4}$	0.42	1.09	39.2	2.75	7.01	0.30	0.77	38.2	2.11	6.40
$6 \cdot 10^{-4}$	0.44	1.10	36.9	2.68	7.25	0.33	0.80	34.4	2.12	6.16
$8 \cdot 10^{-4}$	0.44	1.04	32.7	2.71	8.29	0.27	0.69	36.9	1.99	5.41
$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	—	0.33	0.75	30.2	1.89	9.33
$2 \cdot 10^{-3}$	0.42	0.95	30.6	2.44	7.98	0.34	0.72	26.3	1.51	8.29
$4 \cdot 10^{-3}$	0.39	0.68	18.4	1.42	7.70	0.33	0.49	12.1	0.87	7.19
$6 \cdot 10^{-3}$	0.35	0.43	5.7	0.40	7.08	0.26	0.33	6.58	0.38	5.81

Спектры поглощения ФФ при различных концентрациях ЦТАБ в составе смешанных мицелл Бридж-35 – ЦТАБ.

Таутомерное превращение, связанное с равновесным образованием бесцветного лактона, происходящее в соответствии со схемой 1, было исследовано в работе [10].

Было рассчитано, что в мицеллярных растворах ЦТАБ с концентрацией ПАВ 0.01 моль/л доли таутомеров окрашенной формы ФФ и бесцветного лактона равны 0.125 и 0.875, соответственно, а в водном растворе в присутствии 7.8 % этанола по массе: 0.451 и 0.549, соответственно [10]. Эти данные получены из предположения, что значение ε_{max} окрашенной формы ФФ должно быть равным величине ε_{max} фенолового красного – $66.1 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, так как этот краситель в отличие от ФФ не образует соответствующий бесцветный лактон. Исследование, описанное в работе [10], было проведено при значениях pH растворов, лежащих в интервале 8.62–12.0; было установлено, что при таких значениях pH в присутствии ЦТАБ ($c_{\text{ЦТАБ}} \leq 0.01$ моль/л) образование карбинольной формы ФФ не характерно. В отличие от результатов, полученных Богдановой Л.Н., при использованном нами значении pH реакция обесцвечивания ФФ хоть и медленно, но всё же протекает.

Для проверки предположения об образовании лактона были сняты спектры поглощения рабочих растворов, содержащих ФФ, NaOH, Бридж-35 и ЦТАБ или ДМДАПС, сразу после приготовления, через 10 минут и после достижения равновесия, рисунок 1.

Спектры поглощения ФФ в присутствии различных концентраций ЦТАБ и ДМДАПС носят типичный для подобных систем характер. Как следует из рисунка 1а₁, при достижении концентрации ЦТАБ значения $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается смещение максимума поглощения ФФ в красную область с 553 нм до 560, что согласуется со значениями, полученными в работе [10]; для систем содержащих различные добавки ДМДАПС наблюдается такое же смещение максимума поглощения ФФ, но это происходит более плавно. Параллельно с этим наблюдается снижение максимального значения оптического поглощения в видимой области ($\lambda = 553$ нм) при увеличении содержания ЦТАБ и ДМДАПС, а также увеличение максимального значения оптического поглощения в УФ-области ($\lambda \approx 250$ нм).

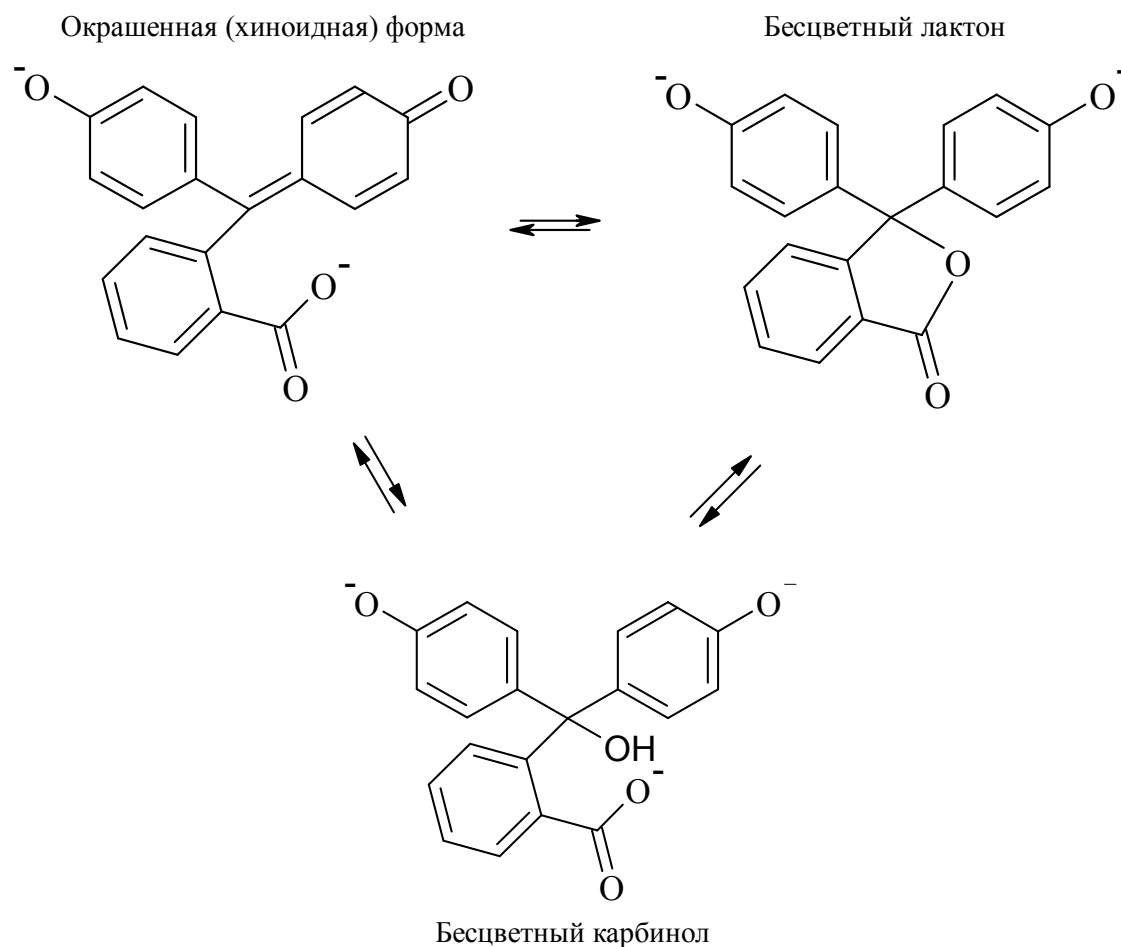


Схема 1. Равновесные формы фенолфталейна, существующие в щелочной среде.

Сравнение спектров поглощения, приведенных на рисунке 1, показывает, что в области 553–560 нм изменение интенсивности светопоглощения, происходящее за 10 минут, не соизмеримо с изменением начальной интенсивности светопоглощения рабочего раствора, которое происходит при увеличении концентрации ПАВ. Таким образом, снижение начальной интенсивности светопоглощения окрашенной формы обусловлено не протеканием реакции обесцвечивания, а быстрым таутомерным переходом, поскольку увеличение концентрации карбинола (продукта реакции обесцвечивания) приводит к возрастанию поглощения в области 250 нм, что хорошо заметно на рисунке 1 (спектры v_1 и v_2).

При анализе данных, приведенных на рисунке 1 (спектры a_1 , b_1 , v_1), можно отметить, что при $c_{\text{ЦТАБ}}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л максимальное значение оптического поглощения в видимой области уменьшается с увеличением содержания катионного ПАВ. При содержании ЦТАБ в области ККМ и выше значение поглощения растворов в области 553–560 нм практически одинаково. Это соответствует достижению постоянства отношения концентраций окрашенной формы и лактона. Из формы спектров поглощения, приведенных на рисунке 1 (a_2 , b_2 , v_2), следует, что при увеличении содержания ДМДАПС происходит плавное уменьшение максимального значения оптического поглощения в видимой области, следовательно, с увеличением содержания ДМДАПС, отношение концентраций окрашенной формы и лактона постоянно изменяется в сторону увеличения содержания лактона. Следуя такому же допущению о величине коэффициента поглощения окрашенной формы ФФ, как и в работе [10], нами были рассчитаны доли таутомеров ФФ для смешанных мицелл Бридж-35 – ЦТАБ и Бридж-35 – ДМДАПС с различным содержанием катионного и цвиттерионного ПАВ (таблица 4). Для водно-этанольной смеси получено, что доли таутомеров ФФ – окрашенной формы и бесцветного лактона – равны 0.76 и 0.24, соответственно; при введении в данную систему $c(\text{ЦТАБ}) = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л эти величины составляют – 0.25 и 0.75.

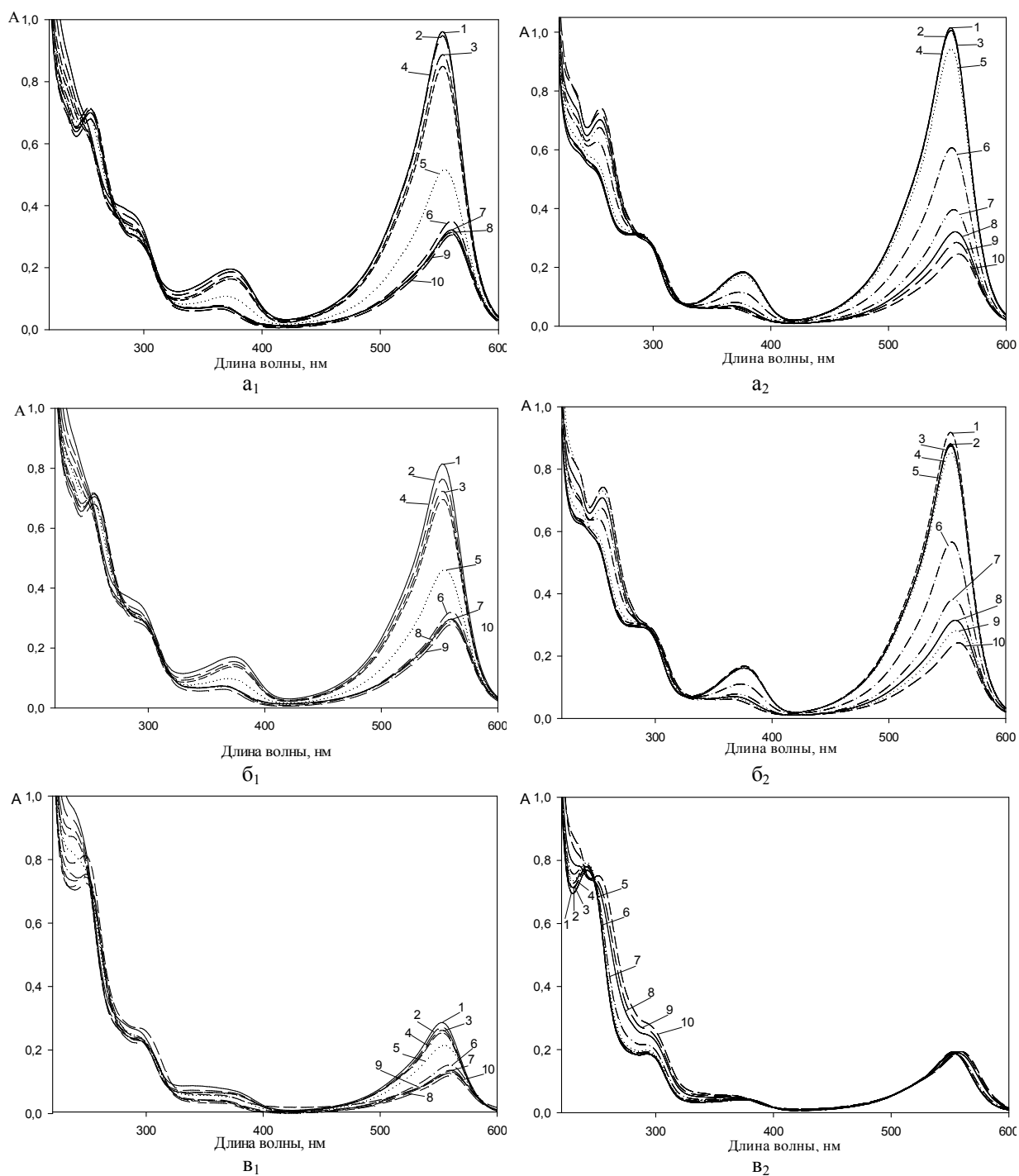


Рисунок 1. Спектры поглощения ФФ при различных концентрациях:

ЦТАБ (моль/л): (1) $4 \cdot 10^{-5}$, (2) $6 \cdot 10^{-5}$, (3) $8 \cdot 10^{-5}$, (4) $1 \cdot 10^{-4}$, (5) $2 \cdot 10^{-4}$, (6) $4 \cdot 10^{-4}$, (7) $6 \cdot 10^{-4}$, (8) $8 \cdot 10^{-4}$, (9) $1 \cdot 10^{-3}$, (10) $2 \cdot 10^{-3}$, в составе смешанных мицелл Бридж-35 – ЦТАБ: (а₁) – сразу после приготовления, (б₁) – через 10 минут после приготовления, (в₁) – после достижения равновесия.

ДМДАПС (моль/л): (1) $4 \cdot 10^{-5}$, (2) $2 \cdot 10^{-4}$, (3) $6 \cdot 10^{-4}$, (4) $1 \cdot 10^{-3}$, (5) $2 \cdot 10^{-3}$, (6) $4 \cdot 10^{-3}$, (7) $6 \cdot 10^{-3}$, (8) $8 \cdot 10^{-3}$, (9) $1 \cdot 10^{-2}$, (10) $2 \cdot 10^{-2}$, в составе смешанных мицелл Бридж-35 – ДМДАПС: (а₂) – сразу после приготовления, (б₂) – через 10 минут после приготовления, (в₂) – после достижения равновесия.

Анализ влияния ПАВ на скорость реакции обесцвечивания ФФ.

При добавлении ЦТАБ или ДМДАПС к растворам, содержащим мицеллы неионного ПАВ, происходит образование смешанных мицелл. При этом при малых добавках катионного ПАВ свойства мицелл будут близки к свойствам мицелл неионного ПАВ. При достижении концентрации ЦТАБ или ДМДАПС области ККМ и выше свойства мицелл будут ближе к свойствам

мицелл добавляемого ПАВ, и дальнейшее увеличение его концентрации мало меняет их свойства. Поэтому и наибольшее изменение скорости реакции наблюдается в области ККМ, когда мольная доля добавленного ПАВ начинает превышать 50%.

Таблица 4. Доли таутомеров ФФ для смешанных мицелл Бридж-35 – ЦТАБ или ДМДАПС с различным содержанием ЦТАБ или ДМДАПС

Бридж-35 – ЦТАБ			Бридж-35 – ДМДАПС		
с(ЦТАБ), моль/л	φ (окрашенная форма)	φ (бесцветный лактон)	с(ДМДАПС), моль/л	φ (окрашенная форма)	φ (бесцветный лактон)
$4 \cdot 10^{-5}$	0.48	0.52	$4 \cdot 10^{-5}$	0.52	0.48
$6 \cdot 10^{-5}$	0.48	0.52	$2 \cdot 10^{-4}$	0.51	0.49
$8 \cdot 10^{-5}$	0.45	0.55	$6 \cdot 10^{-4}$	0.51	0.49
$1 \cdot 10^{-4}$	0.43	0.57	$1 \cdot 10^{-3}$	0.51	0.49
$2 \cdot 10^{-4}$	0.26	0.74	$2 \cdot 10^{-3}$	0.48	0.52
$4 \cdot 10^{-4}$	0.16	0.84	$4 \cdot 10^{-3}$	0.31	0.69
$6 \cdot 10^{-4}$	0.16	0.84	$6 \cdot 10^{-3}$	0.20	0.80
$8 \cdot 10^{-4}$	0.16	0.84	$8 \cdot 10^{-3}$	0.16	0.84
$1 \cdot 10^{-3}$	0.15	0.85	$1 \cdot 10^{-2}$	0.14	0.86
$2 \cdot 10^{-3}$	0.18	0.82	$2 \cdot 10^{-2}$	0.12	0.88

Уменьшение константы скорости данной реакции при добавлении ЦТАБ может происходить за счет образования ассоциатов между положительно заряженными мономерами ПАВ и анионом красителя, которые находятся в мицеллах. В результате такого взаимодействия происходит перераспределение заряда в анионе ФФ со снижением положительного заряда на атоме углерода, который присоединяет группу –ОН⁻. Поскольку при увеличении концентрации ДМДАПС и ЦТАБ наблюдается аналогичное влияние на скорость реакции, можно предположить, что краситель, находясь в мицеллах, взаимодействует преимущественно с положительно заряженной частью цвиттерионного ПАВ, также образуя ассоциаты.

Литература

1. Рощина Е. В., Ельцов С.В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. (1) Влияние неионогенных и анионных ПАВ. Вісник ХНУ. 2013. Хімія. Вип. 22 (45). №. 1085 С. 119-126
2. Barnes M. D., Lamer V. // J. Am. Chem. Soc. – 1942. – Vol. 64, No. 10. – P. 2312–2316.
3. Chen D T. Y., Laidler K. J. // Can. J. Chem. – 1959. – Vol. 37, No. 3. – P. 599-642.
4. Mao Sh., Chen Zh., An X., Shen W. // J. Phys. Chem A. – 2011. – Vol. 115, No. 22. – P. 5560–5567.
5. Mao Sh., Chen Zh., Fan D., An X., Shen W. // J. Phys. Chem A. – 2012. – Vol. 116, No. 2. — P. 158–165.
6. Duynstee E. F. G., Grunwald E. // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – Vol. 81, No. 17. – P. 4540-4548.
7. Sabnis R. W. Handbook of acid-base indicators. CRC Press, 2005. – 398 p.
8. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. // Успехи химии. – 1973. – Т. 52, Вып. 10. – С. 1729–1756.
9. Khan M. N. Micellar catalysis. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 482 p.
10. Богданова Л. Н. Взаимодействие красителей с макроциклическими реагентами в водных растворах: дис...канд. хим. наук: 02.00.04 / Богданова Лариса Николаевна. – Харьков, 2011. – 206 с.

Reference

1. Roshchina E.V. Micellyarny'e efekty v kinetike reakcii vzaimodeystviya phenolphthalein s gidroksid ionom. (1) Vliyanie neionogenny'h i anionny'h PAV / Roshchina E.V., Eltsov S.V. // Visn. Hark. nac. univ. 2013. № 1085. Ser. Him. Issue 22 (45). P. 119-126 [in Russian]
2. Barnes M. D., Lamer V. // J. Am. Chem. Soc. – 1942. – Vol. 64, No. 10. – P. 2312–2316.

3. Chen D T. Y., Laidler K. J. // Can. J. Chem. – 1959. – Vol. 37, No. 3. – P. 599-642.
4. Mao Sh., Chen Zh., An X., Shen W. // J. Phys. Chem A. – 2011. – Vol. 115, No. 22. – P. 5560–5567.
5. Mao Sh., Chen Zh., Fan D., An X., Shen W. // J. Phys. Chem A. – 2012. – Vol. 116, No. 2. – P. 158–165.
6. Duynstee E. F. G., Grunwald E. // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – Vol. 81, No. 17. – P. 4540-4548.
7. Sabnis R. W. Handbook of acid-base indicators. CRC Press, 2005. – 398 p.
8. Berezin I. V., Martinek K., Yatsimirskiy A. K. // Uspehi himii. – 1973. – Vol. 52, No. 10. – P. 1729-1756. [in Russian]
9. Khan M. N. Micellar catalysis. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 482 p.
10. Bogdanova L. N. Vzaimodeystvie krasiteley s makrociklichesкими reagentami v vodny'h rastvorah: dis...kand. him. nauk: 02.00.04 / Bogdanova Larisa Nikolaevna. – Har'kov, 2011. – 206 s. [in Russian]

Поступила в редакцию 09 октября 2013 г.

A. M. Лагута, С. В. Ельцов. Міцелярні ефекти в кінетиці реакції взаємодії фенолфталеїну з гідроксид іоном. (2) Вплив катіонної та цвіттеріонної ПАР.

Визначено константи швидкості взаємодії фенолфталеїну (ФФ) з гідроксид іоном в системах, що містять: етанол – ЦТАБ (цетилтриметиламмоній бромід, катіонна ПАР), етанол – ДМДАПС (3-(диметилдодециламмоній)-пропансульфонат, цвіттеріонна ПАР), Брідж-35 – ЦТАБ, Брідж-35 – ДМДАПС, Трітон X-100 – ЦТАБ, Трітон X-100 – ДМДАПС при різних концентраціях ЦТАБ та ДМДАПС. Встановлено, що ефекти впливу підвищення концентрації ЦТАБ та ДМДАПС на швидкість реакції в цілому аналогічні. Збільшення концентрації ПАР у розчині різко зменшує константу швидкості реакції знебарвлення у передміцелярній області додаваної ПАР, а після досягнення ККМ вона приймає практично постійне значення. Також встановлено, що при концентраціях ЦТАБ та ДМДАПС, близьких до ККМ, вихідна інтенсивність світлопоглинання робочих розчинів значно менша, ніж без цих ПАР. Цей факт пояснений не перебігом реакції знебарвлення, а швидким таутомерним переходом барвника з хіноїдної форми в лактону.

Ключові слова: поверхнево-активна речовина, міцела, фенофталеїн, реакція знебарвлення, константа швидкості.

A. N. Laguta, S. V. Eltsov. Micellar effects in the kinetics of reaction between phenolphthalein and hydroxide ion. (2) The effect of cationic and zwitterionic surfactants.

The rate constants of the interaction of phenolphthalein (PP) with hydroxide ion in the systems containing: ethanol – CTAB (cetyltrimethylammonium bromide, cationic surfactant), ethanol – DMDAPS (3-(dimethyldodecylammonio)-propanesulfonate, zwitterionic surfactant), Brij-35 – CTAB, Brij-35 – DMDAPS, Triton X-100 – CTAB, Triton X-100 – DMDAPS are determined at different concentrations of surfactants. It has been found that the influence of the surfactants concentrations on the rate of reaction in general are the same. The increasing of surfactant concentration in solution near the critical micelle concentration leads to the abrupt decreasing of the rate constant of dye fading reaction, and after reaching the CMC it stays almost constant. It also has been found that near the CMC region of CTAB and DMDAPS the initial absorbance of solutions is less than without these surfactants. This fact has been explained by the fast tautomeric transformation of the dye from quinoid to lactone form and it is not connected with alkaline fading reaction.

Key words: surfactant, micelle, phenolphthalein, dye fading reaction, rate constant.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).