

УДК 544.4+541.182

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛФТАЛЕИНА С ГИДРОКСИД ИОНОМ.

(1) ВЛИЯНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ И АНИОННЫХ ПАВ

Е. В. Рощина, С. В. Ельцов

Определены константы скорости реакции взаимодействия фенолфталеина (ФФ) с гидроксид ионом в системах содержащих: этанол – Бридж-35 (неионогенное ПАВ), этанол – ДСН (додецилсульфат натрия, анионное ПАВ), Бридж-35 – ДСН, Бридж-35, Тритон X-100 (неионогенное ПАВ), Тритон X-100 – Бридж-35, Тритон X-100 – ДСН. Установлено, что при увеличении концентрации мицелл неионогенных ПАВ константа скорости реакции обесцвечивания уменьшается. Увеличение концентрации индивидуальных мицелл ДСН и увеличение содержания анионного ПАВ в смешанных мицеллах ДСН – Бридж-35, ДСН – Тритон X-100 приводит к незначительному уменьшению константы скорости. Полученные закономерности могут быть объяснены снижением эффективной концентрации красителя в мицеллах неионогенного ПАВ, а также отталкиванием гидроксильных ионов от заряженной поверхности мицелл, содержащих анионное ПАВ ДСН.

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

Введение

Присутствие в растворе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их агрегатов влияет на скорость химических реакций, протекающих в растворах [1]. Первыми системами, для которых проведено исследование влияние мицелл ПАВ на константу скорости являются реакции взаимодействия трифенилметановых красителей с гидроксид ионом, называемые реакциями обесцвечивания [2]. Наибольшее число работ посвящено исследованию катионных трифенилметановых красителей – кристаллического фиолетового (КФ), бриллиантового зеленого (БЗ) и маляхитового зеленого (МЗ) [3,4]. Это обусловлено тем, что значение константы скорости их взаимодействия с OH^- является наиболее удобной для проведения кинетического эксперимента. Интерес представляет исследование скорости реакций анионных красителей в присутствии мицелл ПАВ. К таким красителям относятся, например, фенолфталеин (ФФ) и бромфеноловый синий (БФС). В известной нам литературе имеются данные по влиянию мицелл ПАВ различного типа на кинетику щелочного обесцвечивания БФС [2,5], в то время как для ФФ – отсутствуют. Для этого красителя имеются лишь данные по определению констант скорости щелочного обесцвечивания ФФ в водно-этанольных системах [6] и в обращенных микроэмульсиях [7,8].

Данная работа посвящена изучению кинетики реакции взаимодействия красителя ФФ с гидроксид-ионом в растворах содержащих неионогенные и анионные поверхностно-активные вещества.

Экспериментальная часть

Реагенты. В работе был использован краситель фенолфталеин из коллекции кафедры физической химии Харьковского Национального Университета имени В. Н. Каразина. Для приготовления растворов ПАВ использовались, навески чистых сухих препаратов (98-99% чистого вещества), производства "Sigma" и "Merk", которые были использованы без предварительной очистки. Взятые навески растворялись доведением бидистиллированной водой до метки в мерных колбах.

Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) использованных в работе ПАВ в воде при 25 °С составляют (моль/л): Бридж-35 – $6.2 \cdot 10^{-5}$, Тритон X-100 – $2.3 \cdot 10^{-4}$, ДСН – $8.3 \cdot 10^{-3}$.

Раствор гидроксида натрия готовили на основе воды, не содержащей углекислого газа: дистиллированную воду энергично кипятили на протяжении 40 минут, после чего закрывали колбу чистой резиновой пробкой и охлаждали. Затем в эту воду вносили водный насыщенный рас-

твор NaOH в таком количестве, чтобы образовался раствор с концентрацией примерно 0.1 моль/л. Точную концентрацию NaOH в растворе определяли титрованием по бифталату калия и адипиновой кислоте. Раствор хранили изолированным от контакта с воздухом.

Определение констант скорости.

Кинетическое исследование реакции щелочного обесцвечивания ФФ проведено в виде трёх серий, в первой из которых рабочие растворы готовились из исходного спиртового раствора красителя, во второй – из ФФ в мицеллярном растворе Бридж-35, в третьей – из ФФ в мицеллярном растворе Тритон X-100, что обусловлено очень низкой растворимостью красителя в воде. В рабочих растворах первой серии содержание спирта составляло $\approx 1.2\%$ по объему, а концентрация Бридж-35 и Тритон X-100 в рабочих растворах второй и третьей серий – $2.8 \cdot 10^{-4}$ 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. Концентрация ФФ в рабочих растворах составляла $\approx 1.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Определение констант скорости реакции в каждой серии было проведено при различных добавках следующих ПАВ: Бридж-35, Тритон X-100 и ДСН. Концентрации этих ПАВ в рабочих растворах составляли от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Для измерения светопоглощения использовался фотоколориметр КФК–2МП с термостатируемой кюветой. Поддерживалась постоянная температура 35 °С. При измерениях использовалась кювета с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Реакция обратимого взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом протекает в соответствии со схемой I:

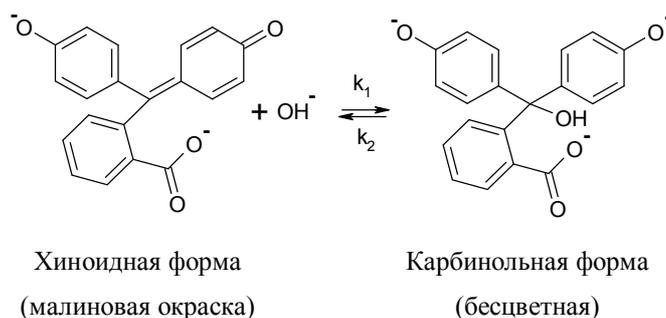
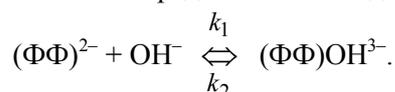


Схема I. Взаимодействие фенолфталеина с гидроксид ионом

Кратко это взаимодействие может быть представлено в виде:



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. Поэтому в ходе протекания реакции интенсивность окраски раствора уменьшается, что легко фиксируется при проведении измерений на фотоколориметре.

Известно, что в воде реакция обесцвечивания фенолфталеина протекает как реакция нуклеофильного присоединения гидроксид иона к карбокатиону, а её порядок по каждому реагенту равен единице [6]. Поэтому скорость этой реакции описывается кинетическим уравнением:

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

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

Так как величина $[\text{OH}^-]$ фактически постоянна, ее можно объединить с k_1 , и, вводя, константу скорости реакции псевдопервого порядка $k_1' = k_1[\text{OH}^-]$, получим:

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

Решение дифференциального уравнения (2) дает

$$k_1' + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_e}{c_e - c}, \quad (3)$$

где c_e – равновесная концентрация продукта реакции (карбинольная форма фенолфталеина), c – концентрация карбинольной формы в момент времени t .

Обозначим равновесную концентрацию хиноидной формы фенолфталеина как c_∞ , а её концентрацию в момент времени t – как c_t . Тогда материальный баланс в системе может быть записан как

$$c_\infty + c_e = c_0 \text{ и } c_t + c = c_0,$$

где c_0 – начальная концентрация хиноидной формы фенолфталеина в растворе. Очевидно, что

$$c_e = c_0 - c_\infty, \quad (4)$$

$$c_e - c = (c_0 - c_\infty) - (c_0 - c_t) = c_t - c_\infty. \quad (5)$$

С учетом выражений (4) и (5) уравнение (3) принимает вид

$$(k_1' + k_2)t = \ln \frac{c_0 - c_\infty}{c_t - c_\infty}. \quad (6)$$

Значения концентраций окрашенной формы фенолфталеина в различные моменты времени, которые входят в уравнение (6), могут быть определены исходя из закона Бугера–Ламберта–Бера

$$c = A / (\varepsilon l), \quad (7)$$

где A – оптическое поглощение раствора, ε – молярный коэффициент поглощения, l – длина поглощающего слоя раствора.

Это позволяет преобразовать уравнение (6) к виду

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - (k_1' + k_2)t, \quad (8)$$

где A_∞ – оптическое поглощение равновесного раствора, A_0 – оптическое поглощение раствора до начала реакции, A_t – оптическое поглощение в момент времени t .

Из уравнения (8) видно, что величина $\ln(A_t - A_\infty)$ является линейной функцией от времени, причем тангенс угла наклона графика в координатах $\ln(A_t - A_\infty) - t$, равен $-(k_1' + k_2)$. Это дает возможность рассчитать значение суммы констант скорости $(k_1' + k_2)$. Уравнение (8) также позволяет найти величину A_0 , поскольку точное её значение не может быть измерено непосредственно.

Для расчета каждой из величин k_1 и k_2 необходимо использовать константу равновесия изучаемой реакции K , которая определяется выражением

$$K = \frac{[(\Phi\Phi)\text{OH}^{3-}]}{[(\Phi\Phi)^{2-}][\text{OH}^-]}, \quad (9)$$

где в скобках записаны концентрации ионов в момент равновесия. С учетом ранее введенных обозначений можно записать

$$K = \frac{c_e}{c_\infty[\text{OH}^-]} = \frac{A_0 - A_\infty}{A_\infty[\text{OH}^-]}, \quad (10)$$

что позволяет легко рассчитывать значение K из экспериментальных данных.

С другой стороны, в соответствии с законом действующих масс, величина K равна отношению k_1/k_2 . Поэтому, если обозначить величину $(k_1' + k_2)$ как k_c , то

$$k_1 = \frac{k_1'}{[\text{OH}^-]} = \frac{k_c - k_2}{[\text{OH}^-]} = \frac{k_c - k_1/K}{[\text{OH}^-]}. \quad (11)$$

Откуда

$$k_1 = \frac{k_c}{[\text{OH}^-] + 1/K}; \quad (12)$$

$$k_2 = k_c - k_1[\text{OH}^-]. \quad (13)$$

Установлено, что экспериментальные данные по обесцвечиванию ФФ подчиняются уравнению (8) как в водных растворах [6], так и в обращенных микроэмульсиях на основе АОТ [7]. Это позволяет предположить, что механизм и порядок реакции обесцвечивания ФФ, также как и для хорошо изученных трифенилметановых красителей (КФ, БЗ, МЗ, БФС) не изменяется при переходе от водных и водно-органических растворов к мицеллярным системам.

Результаты и их обсуждение

Результаты определения констант скорости реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом в растворах ПАВ и их смесях

В рабочих растворах второй и третьей серий начальные концентрации Бридж-35 и Тритон X-100 составляли $2.8 \cdot 10^{-4}$ и $2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответственно, что превышает величины ККМ данных ПАВ. При дальнейшем прибавлении к такому раствору ПАВ (ДСН, Бридж-35 или Тритон X-100) образовывались смешанные мицеллы.

При измерении зависимости оптического поглощения рабочих растворов от времени было установлено, что в исследуемых системах зависимости $\ln(A_t - A_\infty)$ имеют линейный характер. Это свидетельствует о том, что изучаемая реакция подчиняется кинетическому уравнению 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 ($k_1' + k_2$). Константа равновесия реакции была рассчитана по уравнению (10), а константы скорости реакции обесцвечивания – по уравнениям (12) и (13).

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

Результаты эксперимента по определению констант скорости и равновесия реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом в растворах Бридж-35, Тритон X-100 и смесях Бридж-35 – Тритон X-100 при $t = 35^\circ\text{C}$ представлены в таблицах 1-2.

Таблица 1. Значения констант скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией Бридж-35 и Тритон X-100 при 35°C

Влияние Бридж-35				Влияние Тритон X-100			
$c_{\text{Бридж-35}}$, моль/л	$k_1 \cdot 10^2$, л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$, с ⁻¹	K , л/моль	$c_{\text{Тритон X-100}}$, моль/л	$k_1 \cdot 10^2$, л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$, с ⁻¹	K , л/моль
$2.8 \cdot 10^{-4}$	2.84	6.88	41.2	$2 \cdot 10^{-4}$	2.11	5.33	39.6
$3.2 \cdot 10^{-4}$	2.82	6.42	44.6	$4 \cdot 10^{-4}$	2.07	5.05	41.9
$3.4 \cdot 10^{-4}$	2.81	6.85	41.7	$6 \cdot 10^{-4}$	2.11	4.87	43.8
$3.6 \cdot 10^{-4}$	2.81	6.19	45.4	$8 \cdot 10^{-4}$	2.11	5.45	39.1
$4.8 \cdot 10^{-4}$	2.63	6.74	38.9	$1 \cdot 10^{-3}$	2.07	5.20	39.8
$6.8 \cdot 10^{-4}$	2.58	6.57	39.3	$2 \cdot 10^{-3}$	2.05	5.52	37.2
–	–	–	–	$4 \cdot 10^{-3}$	2.06	5.00	41.2
–	–	–	–	$6 \cdot 10^{-3}$	2.01	5.03	39.0
–	–	–	–	$1 \cdot 10^{-2}$	1.97	6.60	29.8
–	–	–	–	$2 \cdot 10^{-2}$	1.90	7.08	26.8
–	–	–	–	$4 \cdot 10^{-2}$	1.66	5.87	28.3

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

Приведенные в таблицах 1-3 константы скорости реакции обесцвечивания ФФ являются эффективными константами скорости реакции, поскольку получены в виде отношения скоро-

сти процесса к общей концентрации красителя [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 [1,9].

Таблица 2. Значения констант скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией Бридж-35 при 35 °С (первая и третья серии)

$c_{\text{Бридж-35}}$ моль/л	Первая серия, $\phi(\text{этанол}) \approx 1.2\%$			Третья серия, $c_{\text{Тритон X-100}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л		
	$k_1 \cdot 10^2$, л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$, с ⁻¹	K , л/моль	$k_1 \cdot 10^2$, л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$, с ⁻¹	K , л/моль
0	2.25	6.50	34.7	2.11	5.33	39.6
$1 \cdot 10^{-5}$	2.15	10.6	20.2	2.16	5.96	36.3
$2 \cdot 10^{-5}$	2.06	9.32	22.1	2.14	6.18	34.6
$4 \cdot 10^{-5}$	2.06	9.44	21.8	2.12	5.90	36.0
$6 \cdot 10^{-5}$	2.05	8.42	24.4	2.11	5.86	35.9
$8 \cdot 10^{-5}$	1.98	9.35	21.2	2.10	5.20	40.4
$1 \cdot 10^{-4}$	1.97	8.93	22.1	2.12	5.10	41.6
$2 \cdot 10^{-4}$	1.92	8.52	22.6	2.07	4.87	42.5
$4 \cdot 10^{-4}$	1.69	7.74	21.8	2.12	5.75	36.9
$6 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	2.10	5.78	36.3
$8 \cdot 10^{-4}$	1.62	7.61	21.4	2.08	5.68	36.6
$2 \cdot 10^{-3}$	1.47	7.29	20.2	–	–	–
$4 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	1.96	6.02	32.5
$8 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	1.84	6.06	30.4
$2 \cdot 10^{-2}$	–	–	–	1.41	6.03	23.4

Анализ полученных кинетических данных может быть проведен на основании следующих положений.

1) Реакция обесцвечивания ФФ – это реакция между одинаково заряженными ионами $(\text{ФФ})^{2-}$ и OH^- , поэтому, согласно правилу Хьюза-Ингольда [10], снижение диэлектрической проницаемости локального микроокружения аниона красителя должно приводить к замедлению реакции.

2) При связывании агрегатами ионного ПАВ аниона красителя последний локализуется в поверхностном слое мицеллы. Взаимодействие красителя с гидроксид ионом происходит в месте локализации красителя. При увеличении концентрации ПАВ в растворе концентрация мицелл возрастает, а количество молекул красителя, приходящееся на одну мицеллу, – снижается.

3) Ионы OH^- распределяются между объемной фазой раствора и местом локализации анионов красителя в мицелле. При постоянной общей концентрации гидроксид ионов в растворе их концентрация на поверхности мицелл анионного ПАВ будет ниже, по сравнению с их концентрацией на поверхности мицелл неионогенного ПАВ вследствие отталкивания от одноименно заряженной поверхности.

Анализ влияния неионогенных ПАВ. Данные, приведенные в таблицах 1-2 свидетельствуют, что при увеличении концентрации как мицелл Тритон X-100 и Бридж-35, так и смешанных мицелл Бридж-35 – Тритон X-100 наблюдается незначительное снижение константы скорости реакции k_1 . При этом константа скорости реакции k_2 практически не меняется, что в свою очередь приводит к некоторому снижению константы равновесия K . Как уже было отмечено, краситель изначально находится в мицеллярном окружении и при увеличении концентрации мицелл снижение константы скорости реакции k_1 может быть связано с уменьшением эффективной концентрации красителя в мицеллах.

Анализ зависимостей влияния Бридж-35 в первой серии показывает, что с увеличением содержания Бридж-35, константа скорости реакции k_1 немного уменьшается. Это согласуется с правилом Хьюза-Ингольда, так как локальная диэлектрическая проницаемость внутри мицелл ниже, чем в использованной системе вода – этанол (Таблица 2).

Таблица 3. Значения констант скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией ДСН при 35 °С

$c_{\text{ДСН}}$, моль/л	Первая серия, $\varphi(\text{этанол}) \approx 1.2\%$			Вторая серия, $c_{\text{Бридж-35}} = 2.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л			Третья серия, $c_{\text{Тригон X-100}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л		
	$k_1 \cdot 10^2$, л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$, с ⁻¹	K	$k_1 \cdot 10^2$, л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$, с ⁻¹	K	$k_1 \cdot 10^2$, л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$, с ⁻¹	K
0	2.25	6.50	34.6	2.84	6.88	41.2	2.11	5.33	39.6
$1 \cdot 10^{-5}$	2.21	7.65	28.8	–	–	–	2.11	5.38	39.2
$2 \cdot 10^{-5}$	2.09	9.40	22.2	–	–	–	2.09	4.29	48.8
$4 \cdot 10^{-5}$	1.95	7.95	24.5	–	–	–	2.13	4.45	47.9
$6 \cdot 10^{-5}$	1.96	7.43	26.4	–	–	–	2.07	5.47	37.8
$8 \cdot 10^{-5}$	1.92	8.71	22.0	–	–	–	2.10	5.13	40.9
$1 \cdot 10^{-4}$	1.96	8.41	23.2	2.81	5.77	45.9	2.08	4.92	42.0
$2 \cdot 10^{-4}$	1.91	9.20	20.8	2.81	5.44	50.4	2.10	4.76	39.9
$4 \cdot 10^{-4}$	1.86	8.90	20.9	2.80	6.10	40.9	2.08	5.50	37.7
$6 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	2.80	5.60	47.3	–	–	–
$8 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	–	–	–	2.08	5.49	37.8
$1 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	2.79	5.82	42.8	–	–	–
$2 \cdot 10^{-3}$	1.84	8.52	21.6	2.81	5.51	46.4	–	–	–
$4 \cdot 10^{-3}$	1.83	7.37	24.8	2.80	8.21	32.9	2.06	4.89	42.1
$8 \cdot 10^{-3}$	1.85	6.90	26.8	2.76	7.91	35.0	2.07	4.66	44.4
$2 \cdot 10^{-2}$	–	–	–	2.76	9.44	29.3	2.07	5.17	40.1
$4 \cdot 10^{-2}$	1.82	8.09	22.6	2.60	8.98	29.1	2.03	5.30	38.2

Анализ влияния анионного ПАВ. Данные, приведенные в таблице 3 свидетельствуют, что увеличение концентрации индивидуальных мицелл ДСН и увеличение содержания анионного ПАВ в смешанных мицеллах ДСН – Бридж-35, ДСН – Тритон Х-100 приводит к незначительному уменьшению константы скорости реакции k_f . Это может быть объяснено увеличением плотности отрицательного заряда на поверхности смешанных мицелл, происходящим при росте концентрации ДСН, что приводит к отталкиванию гидроксильных ионов от поверхности.

Литература

1. Khan M. N. *Micellar catalysis*. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 482 p.
2. Duynstee E. F. G., Grunwald E. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – Vol. 81. – P. 4540–4542.
3. Samiey B., Toosi A.R. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 30, No. 9. – P. 2051–2056.
4. Samiey B., Dargahi M.R. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* – 2010. – 101. – P. 25–39.
5. Samiey B., Alizadeh K., Moghaddasi M. A., Mousavi M. F., Alizadeh N. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 25, No. 5. – P.726–736.
6. Chen D T. Y., Laidler K. J. // *Can. J. Chem.* – 1959. – Vol. 37, No. 3. – P.599-642.
7. Mao Sh., Chen Zh., An X., Shen W. // *J. Phys. Chem A.* – 2011. – Vol. 115, No. 22. – P. 5560–5567.
8. Mao Sh., Chen Zh., Fan D., An X., Shen W. // *J. Phys. Chem A.* – 2012. –Vol. 116, No. 2. – P. 158–165.
9. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. // *Успехи химии*. – 1973. – Т. 52, Вып. 10. – С. 1729–1756.
10. Reichardt Chr., Welton T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. – Weinheim: WILEY-VCH, 2011. – 692 p.

References

1. Khan M. N. *Micellar catalysis*. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 482 p.
2. Duynstee E. F. G., Grunwald E. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – Vol. 81. – P. 4540–4542.
3. Samiey B., Toosi A.R. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 30, No. 9. – P. 2051–2056.
4. Samiey B., Dargahi M.R. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* – 2010. – 101. – P. 25–39.
5. Samiey B., Alizadeh K., Moghaddasi M. A., Mousavi M. F., Alizadeh N. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 25, No. 5. – P.726–736.
6. Chen D T. Y., Laidler K. J. // *Can. J. Chem.* – 1959. – Vol. 37, No. 3. – P.599-642.
7. Mao Sh., Chen Zh., An X., Shen W. // *J. Phys. Chem A.* – 2011. – Vol. 115, No. 22. – P. 5560–5567.
8. Mao Sh., Chen Zh., Fan D., An X., Shen W. // *J. Phys. Chem A.* –2012. –Vol. 116, No. 2. – P. 158–165.
9. Berezin I. V., Martinek K., Yatsimirskiy A. K. // *Uspehi himii*. – 1973. – Vol. 52, No. 10. – P. 1729-1756. [in Russian]
10. Reichardt Chr., Welton T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. – Weinheim: WILEY-VCH, 2011. – 692 p.

Поступила в редакцию 09 октября 2013 г.

К. В. Рощина, С. В. Ельцов. Мицелярні ефекти у кінетиці реакції взаємодії фенолфталеїну з гідроксид іоном. (1) Вплив неіонних та аніонних ПАВ.

Були визначені константи швидкості взаємодії фенолфталеїну (ФФ) з гідроксид іоном у системах, які містили: етанол – Бридж-35 (неіонна ПАВ), етанол – ДСН (додецилсульфат натрію, аніонна ПАВ), Бридж-35 – ДСН, Бридж-35, Тритон Х-100 (неіонна ПАВ), Тритон Х-100 – Бридж-35, Тритон Х-100 – ДСН. Було встановлено, що при збільшенні концентрації мицел неіонних ПАВ константа швидкості реакції зменшується. Збільшення концентрації індивідуальних мицел ДСН та збільшення вмісту аніонної ПАВ у змішаних мицелах ДСН – Бридж-35, ДСН – Тритон Х-100 призводить до незначного зменшення константи швидкості реакції. Отримані данні можуть бути пояснені зниженням ефективної концентрації барвника у мицелах

неіонних ПАР, а також відштовхуванням гідроксильних іонів від зарядженої поверхні міцел, які містять аніонну ПАР ДСН.

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

K. V. Roshchina, S. V. Eltsov. Micellar effects in the kinetics of reaction between phenolphthalein and hydroxide ion. (1) The effect of nonionic and anionic surfactants.

The rate constant of phenolphthalein and hydroxide ion reaction were obtained in the systems: ethanol – Brij-35 (nonionic surfactant), ethanol – SDS (sodium dodecyl sulfate, anionic surfactant), Brij-35 – SDS, Brij-35, Triton X-100 (nonionic surfactant), Triton X-100 – Brij-35, Triton X-100 – SDS. It was found that the increase of nonionic surfactant concentration leads to the decrease of the rate constant. The increase of pure SDS micelles concentration and fraction of SDS in mixed SDS – Brij-35, SDS – Triton X-100 micelles leads to the slight decrease of the rate constant. Such dependencies can be explained by the decrease of the effective concentration of the dye in the nonionic surfactant micelles and hydroxyl ions repulsion from charged surface of anionic surfactant micelles.

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

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

Таблица 3. Значения констант скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией ДСН при 35 °С

$c_{\text{ДСН}}$, моль/л	Первая серия, $\varphi(\text{этанол}) \approx 1.2\%$			Вторая серия, $c_{\text{Бридж-35}} = 2.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л			Третья серия, $c_{\text{Тригон X-100}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л		
	$k_1 \cdot 10^2$, л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$, с ⁻¹	K	$k_1 \cdot 10^2$, л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$, с ⁻¹	K	$k_1 \cdot 10^2$, л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$, с ⁻¹	K
0	2.25	6.50	34.6	2.84	6.88	41.2	2.11	5.33	39.6
$1 \cdot 10^{-5}$	2.21	7.65	28.8	–	–	–	2.11	5.38	39.2
$2 \cdot 10^{-5}$	2.09	9.40	22.2	–	–	–	2.09	4.29	48.8
$4 \cdot 10^{-5}$	1.95	7.95	24.5	–	–	–	2.13	4.45	47.9
$6 \cdot 10^{-5}$	1.96	7.43	26.4	–	–	–	2.07	5.47	37.8
$8 \cdot 10^{-5}$	1.92	8.71	22.0	–	–	–	2.10	5.13	40.9
$1 \cdot 10^{-4}$	1.96	8.41	23.2	2.81	5.77	45.9	2.08	4.92	42.0
$2 \cdot 10^{-4}$	1.91	9.20	20.8	2.81	5.44	50.4	2.10	4.76	39.9
$4 \cdot 10^{-4}$	1.86	8.90	20.9	2.80	6.10	40.9	2.08	5.50	37.7
$6 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	2.80	5.60	47.3	–	–	–
$8 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	–	–	–	2.08	5.49	37.8
$1 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	2.79	5.82	42.8	–	–	–
$2 \cdot 10^{-3}$	1.84	8.52	21.6	2.81	5.51	46.4	–	–	–
$4 \cdot 10^{-3}$	1.83	7.37	24.8	2.80	8.21	32.9	2.06	4.89	42.1
$8 \cdot 10^{-3}$	1.85	6.90	26.8	2.76	7.91	35.0	2.07	4.66	44.4
$2 \cdot 10^{-2}$	–	–	–	2.76	9.44	29.3	2.07	5.17	40.1
$4 \cdot 10^{-2}$	1.82	8.09	22.6	2.60	8.98	29.1	2.03	5.30	38.2