

УДК 543.42.062 + 547.633.6

**ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ  
В МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕДАХ. ИОНИЗАЦИЯ ДИНИТРОФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ  
РАСТВОРАХ КАТИОННОГО И ЦВИТТЕРИОННОГО  
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

© 2006 А. Г. Якубовская, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян

При помощи спектрофотометрического метода исследованы протолитические равновесия 2,4-, 2,5- и 2,6-динитрофенолов ( $\text{HR} \rightleftharpoons \text{R}^- + \text{H}^+$ ) в водных растворах цетилтриметиламмоний бромида и цетилдиметиламмонийпропансульфоната. Определены значения показателей «кажущихся» (apparent) констант ионизации,  $\text{p}K_a^a$ , при ионной силе объемной фазы 0.05 и 4.00 М. Варьирование содержания ПАВ в области выше критической концентрации мицеллообразования позволило оценить как константы связывания молекул HR и ионов  $\text{R}^-$  динитрофенолов мицеллярной псевдофазой, так и значения  $\text{p}K_a^a$  этих индикаторов в условиях полного связывания. Рассмотрены различные подходы к оценке значения электрического потенциала слоя Штерна мицелл катионного ПАВ.

Настоящая работа является частью проводимых на кафедре физической химии систематических исследований протолитических равновесий в организованных растворах [1-8]. Наиболее распространенной и удобной в использовании разновидностью организованных растворов являются мицеллярные растворы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в воде. Эти образующиеся самопроизвольным диспергированием лиофильные коллоидные системы не только выступают в качестве удобных, подчас наиболее эффективных сред для проведения всевозможных химических реакций, физико-химических, фотофизических и химико-аналитических процессов, но и служат модельными системами при изучении более сложных объектов, таких, например, как микроэмульсии, дисперсии липосом фосфолипидов, биомембраны и т.п.

Поскольку протолитические взаимодействия принадлежат к числу наиболее универсальных, особенности их протекания в мицеллярных растворах ПАВ должны быть исследованы как можно подробнее. За последние 10-15 лет количество констант кислотно-основных равновесий различных веществ, прежде всего индикаторных красителей, определенных в растворах ПАВ, заметно увеличилось по сравнению с массивами данных, отраженными в ранних обзорах [9,10] (упомянем здесь лишь некоторые публикации [11-18]). При этом, однако, общее их число все еще существенно меньше, чем количество значений  $\text{p}K_a$ , относящихся к водным и неводным растворам, а также к водно-органическим смесям. Поэтому представляется важным продолжить определение параметров ионных равновесий основных классов органических реагентов в водных мицеллярных растворах наиболее употребительных ПАВ.

Особый интерес представляет в этом плане исследование кислотно-основных индикаторов, поскольку соединения данного типа традиционно являются пробным камнем при изучении различных коллоидных объектов [1,19-24].

В этом случае ключевым является понятие «кажущейся» (apparent) константы ионизации индикатора,  $K_a^a$ :

$$\text{p}K_a^a = \text{p}H_w + \lg\{[\text{HB}]_t / [\text{B}]_t\} \quad (1)$$

Индекс  $t$  (total) означает, что концентрация выражается в молях на литр всего раствора. Значения  $\text{p}H_w$  характеризуют водную (объемную) фазу, и определяются, как правило, потенциометрически, со стеклянным электродом в цепи с переносом, а отношение равновесных концентраций сопряженных форм индикатора устанавливается спектрофотометрически [2-8,14]. Концентрации выбирают таким образом, чтобы на один ансамбль молекул ПАВ приходилось как можно меньше молекул индикатора (желательно менее одной). Заряды сопряженных форм, HB и B, для упрощения опущены.

Считается, что в случае связывания подобных соединений мицеллярной псевдофазой ионных ПАВ они локализованы в области Штерна [1-6,9,14]. При этом для кажущейся константы ионизации в условиях полного связывания обеих форм индикатора мицеллярной псевдофазой,  $K_a^{ac}$ , справедливо:

$$pK_a^{ac} = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_B}{\gamma_{HB}} + \lg \frac{f_B^m}{f_{HB}^m} - \Psi F / (RT \ln 10) \quad (2)$$

Здесь  $pK_a^w$  – значение  $pK_a$  в воде,  $\gamma_i$  – коэффициенты активности переноса соответствующих форм индикатора,  $\Psi$  – потенциал слоя Штерна,  $F$  – число Фарадея,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура. Верхний индекс ‘с’ в символе  $K_a^{ac}$  означает полное (complete) связывание. Значение  $f_B^m / f_{HB}^m$  обычно принимают равным единице. Фактически это означает, что эффекты, отражающие изменения ионного состава области Штерна, включаются в значения  $\gamma_i$  [1]. Оставшиеся первые два слагаемых ур. (2) принято обозначать через  $pK_a^i$ . “Внутренняя” (intrinsic) константа  $K_a^i$  связана с константой равновесия в мицеллярной фазе,  $K_a^m$  ( $K_a^m = a_{H^+}^m a_B^m / a_{HB}^m$ ), соотношением:  $pK_a^i = pK_a^m - \lg \gamma_{H^+}$ . При моделировании мицеллярного микроокружения органическими растворителями именно величина  $pK_a^m$  должна приравниваться величине  $pK_a$  в неводных (водно-органических) средах. Даже в случае мицелл неионных ПАВ, где упрощенно принимают  $\Psi$  равным нулю, а  $pK_a^{ac}$ , следовательно, равным  $pK_a^i$ , для оценки  $pK_a^m$  необходимо располагать «экстратермодинамическим» значением  $\lg \gamma_{H^+}$ . С учетом вышеуказанных допущений имеем:

$$pK_a^{ac} = pK_a^i - \Psi F / (RT \ln 10) \quad (3)$$

Для мицелл ПАВ наиболее обоснованно и детально эти соотношения рассмотрены в работах Хартли [18], Макерджи [19], Фунасаки [21] и Фромхерца [22].

Величина  $K_a^{ac}$  – это константа двухфазного кислотно-основного равновесия. Таким образом, мы имеем дело с особым типом равновесий, характерным для организованных растворов, наделенных чертами как гомогенной, так и гетерогенной систем.

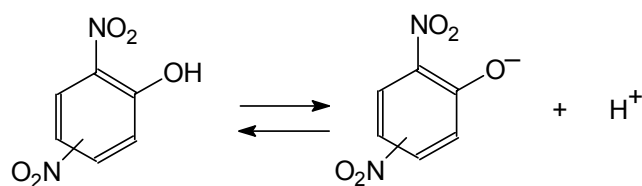
Как известно, высокие коэффициенты молярного поглощения индикаторных красителей позволяют работать с очень малыми концентрациями, что обеспечивает минимальное искажение изучаемой системы при исследовании истинных растворов [25]. Однако, вследствие особенностей рассматриваемых нами систем, возмущение свойств ближайшего окружения (микроокружения, microenvironment) «репортерной» индикаторной молекулой или ионом остается, вероятно, неустранимым фактором [1].

Это обстоятельство может оказаться существенным для определения значений  $\Psi$  при помощи индикаторов. Так, при  $T = 298.15$  К справедливо соотношение:

$$\Psi = 59.16 (pK_a^i - pK_a^{ac}), \text{ мВ} \quad (4)$$

В случае, когда имеется возможность оценить величину  $pK_a^i$  (эта проблема будет рассмотрена ниже, в ходе обсуждения результатов), ур. (4) позволяет «конвертировать» значения  $pK_a^{ac}$  в  $\Psi$ .

В настоящей статье излагаются результаты исследования кислотно-основных свойств трех динитрофенолов, ионизирующихся в растворах по схеме:  $HR \rightleftharpoons R^- + H^+$ . Изучены  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -динитрофенолы (с нитрогруппами в положениях 2,4-, 2,6- и 2,5, соответственно):



Показатели термодинамических значений констант ионизации,  $pK_a^w$ , равны 4.11, 3.71 и 5.22 при 25 °С [26]. Эти классические кислотно-основные индикаторы [27,28] были до сих пор сравнительно мало исследованы в мицеллярных растворах ПАВ [29]. Кроме того, молекулы этих индикаторов малы по размерам. Поэтому можно было ожидать, что в этом случае упоминавшееся возмущающее воздействие на микроокружение будет меньшим, чем в случае гораздо более крупных молекул обычно применяющихся индикаторных красителей [2-9,13,14,16-24].

С другой стороны, незначительность размеров молекул и ионов динитрофенолов (и обусловленная этим недостаточная гидрофобность) приводит к тому, что связывание их мицеллами ПАВ может быть неполным. Поэтому становится необходимой оценка степени связывания индикаторов мицеллами и экстраполяция значений  $pK_a^a$  к значениям  $pK_a^{ac}$ .

### Экспериментальная часть

Катионное ПАВ цетилтриметиламмоний бромид, ЦТАБ (99% основного вещества), Sigma и цвиттерионное ПАВ *N*-цетил-*N,N*-диметиламмонийпропансульфонат, ЦДАПС (99%), Sigma использовались без дополнительной очистки. Индикаторы 2,4-динитрофенол, 2,5-динитрофенол, 2,6-динитрофенол были очищены перекристаллизацией.

Препараты хлорида и бромида натрия (калия) квалификации «хч» дополнительно высушивались прокаливанием до постоянной массы. Раствор гидроксида натрия был приготовлен из насыщенного раствора NaOH (ч.д.а.) на воде, освобожденной от CO<sub>2</sub> кипячением. Полученный раствор гидроксида натрия хранился в баллоне, присоединенном к установке, защищающей от атмосферного CO<sub>2</sub>. Вещества, использованные для варьирования кислотности (HCl, HBr, уксусная кислота, ортофосфорная кислота, бора), были квалификации х.ч.

Для измерения светопоглощения растворов красителей использовался спектрофотометр СФ-46. Спектры измеряли против холостого раствора. Значения  $\lambda_{max}$  определены с погрешностью  $\pm 1$  нм. Определение pH проводилось при  $25.0 \pm 0.1$  °С стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 в цепи с переносом, при помощи потенциометра Р 37-1; нуль-инструмент: pH-метр-милливольтметр pH-121. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, жидкостное соединение осуществлялось через водный раствор KCl концентрации 1 М. Градуировка цепи проводилась с помощью стандартных буферных растворов (pH = 1.68, 4.01, 6.86 и 9.18).

Растворы динитрофенолов готовили по навескам, с последующим разбавлением. Концентрации исходных водных растворов индикаторов были порядка  $10^{-3}$  М. Исходные растворы ПАВ готовили весовым методом.

Рабочие растворы готовили объемным методом путем отбора аликвот исходных растворов при термостатировании ( $25.0 \pm 0.1$  °С). Все растворы ПАВ в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-5} \div 0.1$  М были прозрачными, явно выраженной мутности не наблюдалось.

Ионная сила рабочих растворов, *I*, создавалась добавками хлорида и бромида натрия (калия) с учетом вклада ионной силы буферных компонентов. Теоретически рассчитанные (с учетом ионных коэффициентов активности) значения pH практически совпадали с экспериментально найденными ( $\pm 0.02$  ед. pH), что свидетельствует о незначительном влиянии ПАВ на измеряемые значения pH. При исследовании мицеллярных растворов ЦТАБ при концентрации фонового электролита (KCl), равной 4.0 М, навеску соли вносили непосредственно в каждый рабочий раствор в ходе его приготовления.

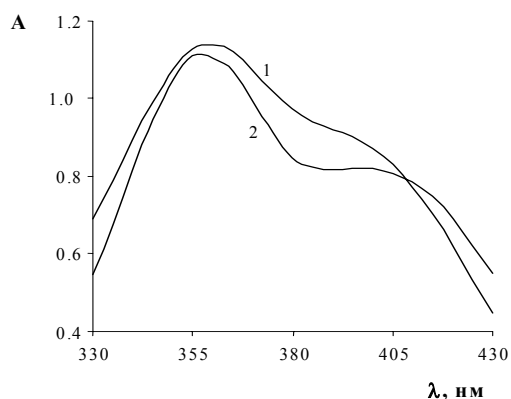
Использовали стандартную спектрофотометрическую методику определения  $pK_a^a$  с потенциометрическим контролем pH [ур. (1)]. Индикаторное отношение для каждой равновесной

смеси форм  $HR$  и  $R^-$  находили из измерений при 5-7 длинах волн в области максимума полосы поглощения аниона соответствующего динитрофенолята  $R^-$ ,  $\lambda_{\max} \pm 15$  нм. Спектры форм  $HR$  и  $R^-$  измерены при значениях pH, обеспечивающих 100%-ное превращение индикатора в соответствующую форму. Концентрации рабочих растворов индикаторов в ходе измерений были в области  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $2 \cdot 10^{-5}$  и  $3 \cdot 10^{-5}$  М для 2,6-, 2,4- и 2,5-динитрофенола, соответственно. Для определения одного значения  $pK_a^a$  обычно использовали 5-7 растворов с различными значениями pH.

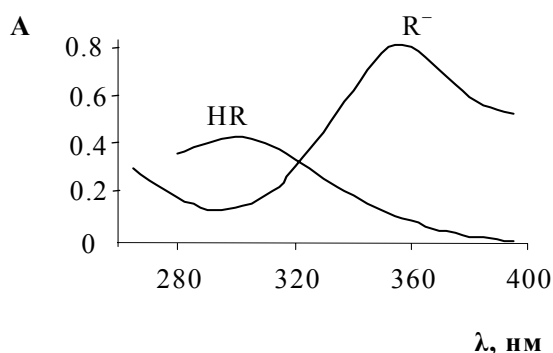
## Результаты

### Определение кажущихся констант ионизации динитрофенолов в растворах ПАВ

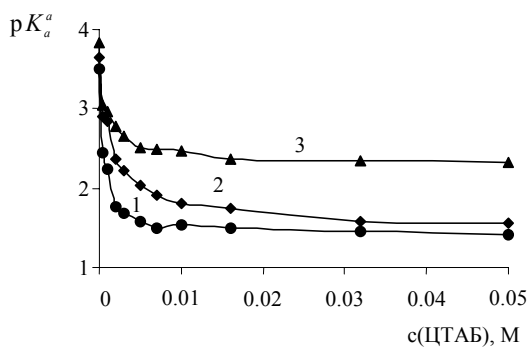
Типичные спектры ионных и молекулярных форм исследованных индикаторов даны на рисунках 1 и 2. Значения  $pK_a^a$  трех исследованных динитрофенолов, определенные при переменном содержании ЦТАБ и ЦДАПС, представлены в таблицах 1-7 и на рисунках 3,4.



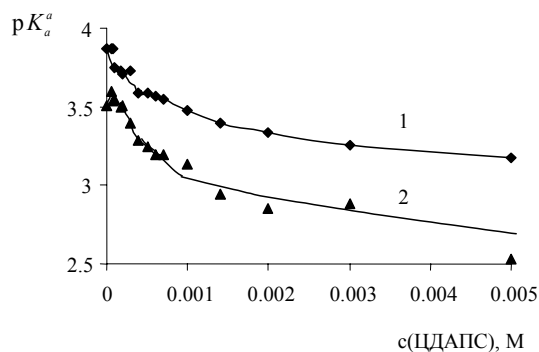
**Рис. 1.** Спектры поглощения 2,4-динитрофенола в воде (1) и в мицеллярном растворе ЦТАБ (0.01 М) (2), pH=12; 25°C.



**Рис. 2.** Спектры поглощения 2,4-динитрофенола в мицеллярном растворе ЦТАБ (0.01 М) при  $I = 0.05$  М (KBr); 25°C.



**Рис. 3.** Концентрационная зависимость  $pK_a^a$  в мицеллярном растворе ЦТАБ:  
1 – 2,4-динитрофенол при  $I = 0.05$  М (KBr);  
2 – 2,6-динитрофенол при  $I = 0.05$  М (NaCl);  
3 – 2,6-динитрофенол при  $I = 0.05$  М (KBr).



**Рис. 4.** Концентрационная зависимость  $pK_a^a$  в мицеллярном растворе ЦДАПС при  $I = 0.05$  М (NaCl): 1 – 2,4-динитрофенол;  
2 – 2,6-динитрофенол.

Эти данные ясно показывают, что в большинстве случаев полное связывание мицеллами обеих сопряженных форм динитрофенолов,  $HR$  и  $R^-$ , достигается лишь при самых больших концентрациях ПАВ. Например, в растворах ЦТАБ это происходит при концентрации ПАВ  $c_s$  свыше 0.01 М. Очевидным критерием полного связывания индикатора является неизменность значения  $pK_a^a$  на достаточно широком интервале концентраций ПАВ; доли молекул и ионов индикатора, остающихся в водной фазе, уже слишком малы для того, чтобы сказаться на экс-

периментально определяемом значении кажущейся константы ионизации. Между тем, как видно из полученных результатов, заметный «ход» значений констант ионизации все еще наблюдается при концентрациях ПАВ, намного превышающих значения критических концентраций мицеллообразования, ККМ, или *cmc* (critical micelle concentrations).

**Таблица 1.** Значения  $pK_a^a$  и  $\lambda_{\max} (R^-)$  2,6-динитрофенола в мицеллярных растворах ЦТАБ при  $I = 0.05 \text{ M}$  (NaCl)

$c_s, \text{ M}$	$pK_a^a$	$\lambda_{\max} (R^-), \text{ нм}$
0	3.51±0.04	430 <sup>a</sup>
5·10 <sup>-4</sup>	2.44±0.01	446
1·10 <sup>-3</sup>	2.24±0.01	450
2·10 <sup>-3</sup>	1.76±0.01	450
3·10 <sup>-3</sup>	1.69±0.06	450
5·10 <sup>-3</sup>	1.58±0.04	450
7·10 <sup>-3</sup>	1.50±0.02	450
1·10 <sup>-2</sup>	1.54±0.02	450 <sup>b</sup>
5·10 <sup>-2</sup>	1.42±0.01	450

<sup>a</sup>  $\lambda_{\max} (\text{HR}) = 345 \text{ нм}$ ; <sup>b</sup>  $\lambda_{\max} (\text{HR}) = 350 \text{ нм}$ .

**Таблица 2.** Значения  $pK_a^a$  и  $\lambda_{\max} (R^-)$  2,6-динитрофенола в мицеллярных растворах ЦТАБ при  $I = 0.05 \text{ M}$  (KBr)

$c_s, \text{ M}$	$pK_a^a$	$\lambda_{\max} (R^-), \text{ нм}$
0	3.64±0.04	430 <sup>a</sup>
5·10 <sup>-4</sup>	2.91±0.01	447
1·10 <sup>-3</sup>	2.84±0.07	450
2·10 <sup>-3</sup>	2.37±0.01	450
3·10 <sup>-3</sup>	2.22±0.04	450
5·10 <sup>-3</sup>	2.03±0.02	450
7·10 <sup>-3</sup>	1.92±0.06	450
1·10 <sup>-2</sup>	1.80±0.05	450 <sup>b</sup>
1.6·10 <sup>-2</sup>	1.74±0.02	450
3.2·10 <sup>-2</sup>	1.58±0.05	450
5·10 <sup>-2</sup>	1.55±0.05	450

<sup>a</sup>  $\lambda_{\max} (\text{HR}) = 355 \text{ нм}$ ; <sup>b</sup>  $\lambda_{\max} (\text{HR}) = 355 \text{ нм}$ .

**Таблица 3.** Значения  $pK_a^a$  и  $\lambda_{\max} (R^-)$  2,4-динитрофенола в мицеллярных растворах ЦТАБ при  $I = 0.05 \text{ M}$  (KBr)

$c_s, \text{ M}$	$pK_a^a$	$\lambda_{\max} (R^-), \text{ нм}$
0	3.83±0.09	359
5·10 <sup>-4</sup>	3.04±0.01	359
1·10 <sup>-3</sup>	2.96±0.03	359
2·10 <sup>-3</sup>	2.77±0.04	358
3·10 <sup>-3</sup>	2.66±0.01	358
5·10 <sup>-3</sup>	2.52±0.02	357
7·10 <sup>-3</sup>	2.48±0.02	357
1·10 <sup>-2</sup>	2.46±0.02	357 <sup>a</sup>
1.6·10 <sup>-2</sup>	2.37±0.03	358
3.2·10 <sup>-2</sup>	2.34±0.02	358
5·10 <sup>-2</sup>	2.32±0.01	361

<sup>a</sup>  $\lambda_{\max} (\text{HR}) = 300 \text{ нм}$ .

**Таблица 4.** Значения  $pK_a^a$ ,  $\lambda_{\max}$  (HR) и  $\lambda_{\max}$  ( $R^-$ ) 2,5-динитрофенола в мицеллярных растворах ЦТАБ при  $I = 0.05$  М (NaCl)

$c_s$ , М	$pK_a^a$	$\lambda_{\max}$ ( $R^-$ ), нм	$\lambda_{\max}$ (HR), нм
0	5.17±0.04	440	273
1·10 <sup>-2</sup>	3.65±0.03	456	270
3·10 <sup>-2</sup>	3.59±0.09	456	270
5·10 <sup>-2</sup>	3.56±0.05	459	269

**Таблица 5.** Значения  $pK_a^a$  и  $\lambda_{\max}$  ( $R^-$ ) 2,6-динитрофенола в мицеллярных растворах ЦДАПС при  $I = 0.05$  М (NaCl)

$c_s$ , М	$pK_a^a$	$\lambda_{\max}$ ( $R^-$ ), нм
0	3.51±0.01	430 <sup>a</sup>
5·10 <sup>-5</sup>	3.60±0.06	430
7·10 <sup>-5</sup>	3.54±0.02	430
1·10 <sup>-4</sup>	3.55±0.01	430
1.7·10 <sup>-4</sup>	3.50±0.05	434
2·10 <sup>-4</sup>	3.51±0.02	435
3·10 <sup>-4</sup>	3.40±0.01	438
4·10 <sup>-4</sup>	3.29±0.01	440
5·10 <sup>-4</sup>	3.25±0.05	442
6·10 <sup>-4</sup>	3.19±0.01	443
7·10 <sup>-4</sup>	3.19±0.03	445
1·10 <sup>-3</sup>	3.13±0.06	445 <sup>b</sup>
1.4·10 <sup>-3</sup>	2.94±0.03	447
2·10 <sup>-3</sup>	2.85±0.02	449
3·10 <sup>-3</sup>	2.88±0.07	449
5·10 <sup>-3</sup>	2.53±0.02	450

<sup>a</sup>  $\lambda_{\max}$  (HR) = 345 нм; <sup>b</sup>  $\lambda_{\max}$  (HR) = 349 нм.**Таблица 6.** Значения  $pK_a^a$  и  $\lambda_{\max}$  ( $R^-$ ) 2,4-динитрофенола в мицеллярных растворах ЦДАПС при  $I = 0.05$  М (NaCl)

$c_s$ , М	$pK_a^a$	$\lambda_{\max}$ ( $R^-$ ), нм
0	3.87±0.01	359
7·10 <sup>-5</sup>	3.87±0.03	359
1·10 <sup>-4</sup>	3.75±0.01	359
2·10 <sup>-4</sup>	3.71±0.02	359
3·10 <sup>-4</sup>	3.73±0.02	359
4·10 <sup>-4</sup>	3.59±0.01	359
5·10 <sup>-4</sup>	3.59±0.04	359
7·10 <sup>-4</sup>	3.55±0.05	359
9·10 <sup>-4</sup>	3.50±0.01	359
1·10 <sup>-3</sup>	3.48±0.01	359 <sup>a</sup>
1.4·10 <sup>-3</sup>	3.40±0.03	359
2·10 <sup>-3</sup>	3.34±0.02	359
3·10 <sup>-3</sup>	3.26±0.02	359
5·10 <sup>-3</sup>	3.17±0.03	360

<sup>a</sup>  $\lambda_{\max}$  (HR) = 300 нм.

**Таблица 7.** Значения  $pK_a^a$ ,  $\lambda_{\max}$  (HR) и  $\lambda_{\max}$  ( $R^-$ ) 2,5-динитрофенола в мицеллярных растворах ЦДАПС при  $I = 0.05$  М (NaCl)

$c_s$ , М	$pK_a^a$	$\lambda_{\max}$ ( $R^-$ ), нм	$\lambda_{\max}$ (HR), нм
0	5.17±0.04	440	273
$1 \cdot 10^{-3}$	4.70±0.04	453	272
$3 \cdot 10^{-3}$	4.41±0.03	455	271
$5 \cdot 10^{-3}$	4.40±0.04	455	271

*Оценка значений  $K_{b,HR}$ ,  $K_{b,R^-}$  и  $pK_a^{ac}$*

Для получения констант ионизации в условиях полного связывания обеих форм индикатора мицеллярной псевдофазой,  $K_a^{ac}$ , необходимо вначале определить значения констант связывания обеих сопряженных форм,  $K_{b,HR}$  и  $K_{b,R^-}$ . Последние можно найти различными способами, в частности, из зависимости  $pK_a^a$  от концентрации ПАВ,  $c_s$ . В предположении неизменности строения мицеллярной псевдофазы в условиях варьирования  $c_s$ , а также с учетом ряда других условий [1] можно получить выражение (5), связывающее текущее значение  $pK_a^a$  с константами связывания:

$$pK_a^a = pK_a^{w*} + \log \frac{1 + K_{b,HR}(c_s - cmc)}{1 + K_{b,R^-}(c_s - cmc)} \quad (5)$$

Здесь  $pK_a^{w*}$  – показатель «смешанной» константы ионизации в воде при данной ионной силе объемной (водной) фазы, т.е. константы, выраженной через активность иона водорода и концентрации равновесных форм HR и  $R^-$ ; значение  $cmc$  относится к рабочей ионной силе, которая в данном случае составляла 0.05 М (NaCl + компоненты буферных смесей). Константа связывания  $i$ -ой молекулы или иона мицеллярной псевдофазой по определению равна:

$$K_{b,i} = \frac{[i_m]_t}{[i_w]_t} \cdot \frac{1}{c_s - cmc} \quad (6)$$

Здесь  $[i_m]_t$  и  $[i_w]_t$  – равновесные концентрации молекулы (иона) в мицеллярной и водной фазе, соответственно, отнесенные к объему всего раствора [см. пояснение к ур. (1)]. Удобство применения этих величин заключается в том, что для вычислений не нужно располагать значениями параметров мицелл; фактически,  $K_{b,i}$  есть константа квазихимической реакции: субстрат + мономер ПАВ, находящийся в мицелле  $\rightleftharpoons$  субстрат, связанный мицеллой. Разумеется, при этом предполагается, что  $[i_m]_t \ll c_s - cmc$ . Другими словами, равновесная концентрация мицеллизованного ПАВ приравнивается общей концентрации (за вычетом  $cmc$ ); данная модель обычно с большим или меньшим успехом оправдывается при малых концентрациях индикаторных красителей (порядка  $1 \cdot 10^{-5}$  М) и на два и более порядка больших значениях ( $c_s - cmc$ ).

Если константы связывания обеих форм индикатора известны, то можно на основе каждого значения  $pK_a^a$  вычислить значение искомого параметра,  $pK_a^{ac}$ :

$$pK_a^{ac} = pK_a^a + \log \frac{(K_{b,R^-})^{-1} + c_s - cmc}{(K_{b,HR})^{-1} + c_s - cmc} \quad (7)$$

Линеаризацией ур. (6) можно получить ур. (8):

$$(1 - \theta) (c_s - cmc)^{-1} = -K_{b,R^-} + \theta K_{b,HR} , \quad (8)$$

где  $\theta = K_a^a / K_a^{w*}$ . В целом такая модель работоспособна [1,3,16,17], но в некоторых случаях численные значения  $K_{b,i}$  заметным образом зависят от рабочего диапазона концентраций ПАВ; вероятно, именно поэтому данные, полученные разными авторами, могут не совпадать. Подобная ограниченность псевдофазной модели связывания обусловлена перестройками мицелл, происходящими, как хорошо известно, при варьировании  $c_s$  [1,3]. Возможно также, что при малых концентрациях ПАВ в присутствии индикаторных красителей образуются структуры, несколько отличающиеся от обычных мицелл.

В таблице 8 собраны результаты обработки зависимостей  $pK_a^a$  динитрофенолов от  $c_s$ . Значения констант связывания рассчитаны при помощи ур. (8); в таблице указаны количество экспериментальных точек,  $n$ , использованных при расчетах, и коэффициент регрессии,  $r$ . Там же даны значения  $\Delta pK_a^{ac}$ , характеризующие изменения кислотно-основных свойств индикаторов (в условиях полного связывания) по сравнению с водным раствором:  $\Delta pK_a^{ac} = pK_a^{ac} - pK_a^w$ . Для сравнения со значениями  $K_{b,HR}$  приведены значения констант распределения динитрофенолов в стандартной экстракционной системе вода/1-октанол,  $P_{ow}$  [30].

**Таблица 8.** Значения констант связывания  $K_{b,HR}$  и  $K_{b,R^-}$ , а также  $pK_a^{ac}$  и  $\Delta pK_a^{ac}$  динитрофенолов в мицеллярных растворах ЦТАБ и ЦДАПС;  $I = 0.05$  М (буферный раствор + соль)

Индикатор	ПАВ	$K_{b,HR}$ , М <sup>-1</sup>	$K_{b,R^-}$ , М <sup>-1</sup>	$P_{ow}$	$pK_a^w$	$pK_a^{ac}$	$\Delta pK_a^{ac}$
2,6-динитрофенол	ЦТАБ, Br <sup>-</sup>	47	$1.0 \cdot 10^4$	10.8	3.71	$1.31 \pm 0.01$	$-2.39 \pm 0.01$
2,6-динитрофенол	ЦТАБ, Cl <sup>-</sup> (+ Br <sup>-</sup> )	$3.0 \cdot 10^2$	$4.4 \cdot 10^4$	10.8	3.71	$1.34 \pm 0.03$	$-2.36 \pm 0.03$
2,6-динитрофенол	ЦТАБ, Cl <sup>-</sup> (+ Br <sup>-</sup> ) с учетом $\omega$ , ур. (9)	$3.0 \cdot 10^2$	$4.4 \cdot 10^4$	10.8	3.71	$1.40 \pm 0.05$	$-2.30 \pm 0.05$
2,6-динитрофенол	ЦДАПС	$4.9 \cdot 10^2$	$2.7 \cdot 10^3$	10.8	3.71	$2.76 \pm 0.02$	$-0.94 \pm 0.02$
2,4-динитрофенол	ЦТАБ, Br <sup>-</sup>	$2.6 \cdot 10^2$	$1.3 \cdot 10^4$	36.0	4.11	$2.29 \pm 0.01$	$-1.82 \pm 0.01$
2,4-динитрофенол	ЦДАПС	$3.4 \cdot 10^2$	$2.4 \cdot 10^3$	36.0	4.11	$3.01 \pm 0.01$	$-1.10 \pm 0.01$
2,5-динитрофенол	ЦТАБ, Br <sup>-</sup>	–	–	51.0	5.22	$3.56 \pm 0.05$	$-1.59 \pm 0.05$
2,5-динитрофенол	ЦДАПС	–	–	51.0	5.22	$4.40 \pm 0.04$	$-0.75 \pm 0.04$

Значения  $P_{ow}$  для молекул динитрофенолов взяты из справочника Я. И. Коренмана [30].

В чисто бромидной системе ур. (8) применимо непосредственно, но в смесях ЦТАБ + NaCl, в условиях непостоянства соотношения концентраций хлорид- и бромид-ионов, необходимо учитывать изменения  $K_{b,R^-}$ , вызванные ионным обменом ( $Br_m^- + Cl_w^- \rightleftharpoons Br_w^- + Cl_m^-$ ) и связанным с этим изменением  $\Psi$ . Этот эффект учитывается введением переменного множителя  $\omega$ :

$$(1 - \theta) (c_s - cmc)^{-1} = -\omega K_{b,R^-} + \theta K_{b,HR} , \quad (9)$$

где  $\omega = \exp(\Delta\Psi F / RT)$ . Расчет значений  $\omega$  для каждой экспериментальной точки проведен с использованием значения константы ионного обмена  $K_{Br^-, Cl^-} = 0.32$  [1].

Кроме того, нами были определены значения  $pK_a^a$  динитрофенолов в растворах ЦТАБ при высокой ионной силе объемной фазы:  $I = 4$  М (KCl). Результаты представлены в таблице 9.



**Таблица 9.** Значения  $pK_a^a$  и  $\lambda_{\max}$  ( $R^-$ ) динитрофенолов в мицеллярных растворах ЦТАБ при  $I = 4$  М (KCl)

Индикатор	$c_s$ , М	$pK_a^a$	$\lambda_{\max}$ ( $R^-$ ), нм
2,6-динитрофенол	$3 \cdot 10^{-3}$	$2.78 \pm 0.03$	450
2,6-динитрофенол	$1 \cdot 10^{-2}$	$2.51 \pm 0.02$	454
2,4-динитрофенол	$3 \cdot 10^{-3}$	$3.90 \pm 0.08$	359
2,4-динитрофенол	$1 \cdot 10^{-2}$	$3.57 \pm 0.03$	359
2,5-динитрофенол	$3 \cdot 10^{-3}$	$4.59 \pm 0.06$	457
2,5-динитрофенол	$1 \cdot 10^{-2}$	$4.60 \pm 0.05$	460

### Обсуждение

#### *Литературные данные о константах ионизации нитрофенолов в растворах*

Данные о значениях констант ионизации нитрофенолов в воде собраны в ряде монографий [26-28,31]; там же имеются ссылки на оригинальные работы. Сведения о характере влияния ионной силы (NaCl, KCl) и добавок этилового спирта на ионизацию серии нитрофенолов в водных растворах имеются в справочнике Бишопа [28]. Комарь и Хорошевский провели детальное исследование влияния хлоридов и нитратов натрия и калия на константу ионизации 2,6-динитрофенола в широком интервале концентраций указанных солей [32-34], а Кортюм и Кох определили константы ионизации этого же индикатора в системе вода-метанол [35]. В цитированных источниках представлены результаты, полученные при помощи различных методов исследования – спектрофотометрического, кондуктометрического и потенциометрического. Размеры статьи не позволяют дать здесь более полный обзор работ, посвященных кислотно-основным свойствам и электронным спектрам поглощения нитрофенолов в воде и в неводных средах. Имеется работа, посвященная влиянию высоких концентраций неорганических солей на электронные спектры поглощения молекулы и аниона *para*-нитрофенола [36].

Кислотно-основные и спектральные свойства фенола и замещенных фенолов, в том числе и нитропроизводных, в растворах ПАВ также были предметом ряда исследований. Лапинте и Вийо [37] определили константы ионизации фенола и его метокси- и хлорпроизводных в 0.01 М растворе ЦТАБ. Значения  $\Delta pK_a^a$  ( $= pK_a^a - pK_a^w$ ) отрицательны (от  $-0.1$  для *para*-метоксифенола до  $-0.67$  для 2,4-дихлорфенола), однако, по всей видимости, здесь в большинстве случаев мы имеем дело с неполным связыванием сопряженных форм  $HR$  и  $R^-$  мицеллами ЦТАБ. Сегучи [20] определил константы ионизации двадцати одного нитрофенола в мицеллярных растворах ЦТАБ, *N*-цетилпиридиний хлорида, лаурилбензолсульфоната натрия, а также неионного ПАВ – Бридж 35. Значение  $pK_a^a$  2,4-динитрофенола в мицеллярном растворе ЦТАБ ( $c_s > 0.01$  М) при  $30$  °С, в присутствии трех процентов  $C_2H_5OH$ , составило 2.40 и по представленным в этой работе данным соответствует  $pK_a^{ac}$ . С этим результатом неплохо согласуются полученные нами значения (табл. 3). Федоров и соавторы рассмотрели влияние концентрации боратного буферного раствора и хлорида калия на значение  $pK_a^a$  незамещенного фенола в растворах ЦТАБ [38].

Проблема неполноты связывания фенола, *para*-нитрофенола и других нитрофенолов становится очевидной при сопоставлении их поведения в мицеллярных растворах ПАВ с таковым для гидрофобизированных соединений: *para*-втор-бутилфенола [21], *para*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенола [21], *para*-трет-бутилфенола [39,40], 2,6-ди-трет-бутил-4-нитрофенола [41]. В некоторых из этих работ значения кажущихся констант ионизации фенолов в мицеллярных растворах ПАВ сопоставляются со значениями констант ионизации в водно-органических смесях [21,40]. В этих статьях, а также в специальном обзоре [10] имеются ссылки на более ранние работы. Исследовалось также распределение *para*-нитрофенола между водой и мицеллами *n*-додецилсульфата натрия, причем константа связывания молекулярной

формы индикатора была вычислена из зависимости  $pK_a^a$  от концентрации ПАВ [42]. Отдельного рассмотрения требуют работы, в которых изучались кислотно-основные свойства *пара*-нитрофенола и динитрофенолов в обращенных микроэмульсиях (вода в углеводородном растворителе) на основе анионного ПАВ «Аэрозоля ОТ» [43-45].

Недавно были опубликованы электронные спектры поглощения 2,4,6-тринитрофенолята (пикрата) в мицеллярных растворах ЦТАБ [46]. Интересно, что примерно в это же время в нашей лаборатории И. Н. Пальваль в ходе исследования поведения солей пикриновой кислоты в различных средах были получены сходные результаты; эти данные в дальнейшем будут опубликованы. Эффекты, наблюдавшиеся в цитированной работе [46] в области  $c_s < \text{смс}$ , типичны для предмицеллярных растворов ионных ПАВ при введении в них гидрофобных противоионов, например, ионов красителей [46]. Образующиеся малорастворимые ассоциаты ( $\text{ЦТА}^+ + \text{R}^-$ ) и смешанные мицеллы ПАВ с динитрофенолятами наблюдались нами ранее [47].

*Значения констант связывания и кажущихся констант ионизации динитрофенолов в условиях полного связывания*

Значения констант связывания анионных форм динитрофенолов мицеллами ЦТАБ в 50-200 раз превышают значения констант связывания молекулярных форм, что следует отнести за счет электростатического фактора. В случае мицелл ЦДАПС значения  $K_{b,R^-}$  превышают значения  $K_{b,HR}$  в 5.5-7 раз, что можно объяснить локализацией анионов динитрофенолов в мицеллах цвиттерионного ПАВ в области тетраалкиламмониевых групп. Значение  $P_{ow}$  молекул 2,4-динитрофенола выше соответствующего значения для 2,6-динитрофенола (табл. 8). Такое соотношение для констант связывания молекул в идентичных условиях соблюдается в мицеллярных растворах ЦТАБ, но не ЦДАПС. Наиболее высоким значением  $P_{ow}$  характеризуется молекулярная форма 2,5-динитрофенола (табл. 8). Это согласуется с тем, что только для этого динитрофенола в растворах ЦДАПС величина  $pK_a^a$  достигает неизменного значения уже при  $c_s = 3 \cdot 10^{-3}$  М (табл. 5-7).

Значения  $\Delta pK_a^{ac}$  в мицеллярных растворах ЦТАБ (бромидная буферная система) для 2,6-, 2,4- и 2,5-динитрофенолов составляют соответственно  $-2.39$ ,  $-1.82$  и  $-1.59$  (табл. 8). Таким образом, отчетливо проявляется сильное дифференцирующее действие мицеллярной псевдофазы ЦТАБ. Этот вывод согласуется с данными работы Сегучи [29], в которой для двадцати одного нитрофенола (и среди них одного динитрофенола) значения  $\Delta pK_a^{ac}$  в мицеллярных растворах ЦТАБ ( $30^\circ\text{C}$ , 3 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) варьируют от  $-0.16$  до  $-2.34$ .

В растворах ЦДАПС значения  $\Delta pK_a^{ac}$  2,6-, 2,4- и 2,5-динитрофенолов изменяются в несколько иной последовательности и составляют  $-0.94$ ,  $-1.10$  и  $-0.75$ , соответственно (табл. 8). И здесь налицо дифференцирующее действие мицелл ПАВ по отношению к ионизации соединений, сравнительно близких по строению и химической природе.

*Попытки оценок электрического потенциала слоя Штерна при помощи динитрофенолов*

Рассмотрим теперь возможность оценки значений  $\Psi$  мицелл ЦТАБ при помощи полученных значений  $pK_a^a$  трех динитрофенолов.

Как известно, для интерпретации данных о равновесиях в водных мицеллярных растворах ПАВ, в микроэмульсиях и в других лиофильных микро- и ультрамикрорегетерогенных системах важно располагать по возможности точным значением электрического потенциала на границе раздела псевдофаза/вода,  $\Psi$  [1,48]. На сегодня существуют три способа оценки значений  $\Psi$ : электрокинетические измерения, теоретический расчет и применение рН-индикаторов (использование для этой цели сольватохромных индикаторов [49,50] является менее универсальным приемом).

Прямые электрохимические измерения позволяют получить лишь значение электрокинетического потенциала мицелл,  $\zeta$  («дзета-потенциала»), который по абсолютной величине заведомо ниже  $\Psi$ . Не является выходом из положения и теоретический расчет значений  $\Psi$ . Хотя применение формулы, вытекающей из приближенного решения уравнения Пуассона – Больцмана для сферического двойного электрического слоя, позволяет получить достаточно разумные оценки  $\Psi$ , но результаты довольно сильно зависят от выбора параметров мицелл, используемых в расчетах [1,4], что создает некоторую неопределенность. Это проявляется даже в случае таких хорошо изученных коллоидных объектов, как сферические мицеллы *n*-додецилсульфата натрия [1,4], не говоря уже о менее исследованных объектах. Полиморфизм мицелл, проявляющийся при варьировании концентрации ПАВ и фонового электролита, еще больше усложняет ситуацию. Поэтому наиболее приемлемой и универсальной является оценка  $\Psi$  с помощью индикаторов, прежде всего – кислотно-основных.

В этом случае можно осуществлять мониторинг поверхностных потенциалов, если есть возможность для выбранного индикатора каким-либо образом достаточно корректно оценить внутреннее (intrinsic) значение  $pK_a^i$  в той же ультрамикрорегетерогенной лиофильной системе. Ниже перечислим имеющиеся подходы к решению данной проблемы; более подробное рассмотрение и критика их недостатков были даны ранее [1,4,48].

(1) Приравнивание значения  $pK_a^i$  значению  $pK_a^a$  данного индикатора при высокой концентрации фонового электролита. (2) Приравнивание значения  $pK_a^i$  значению  $pK_a^w$ . (3) Оценка  $pK_a^i$  с помощью моделирования мицеллярного микроокружения водно-органическими смесями. (4) Приравнивание значения  $pK_a^i$  в ионных мицеллах значению  $pK_a^a$  того же индикатора в мицеллах неионного ПАВ с оксиэтилированной гидрофильной частью. Последний прием является наиболее распространенным, причем в ранних работах проблем не возникало ввиду использования лишь одного или нескольких однопипных индикаторов. Но по мере накопления данных, полученных с разнообразными индикаторами, стала вырисовываться весьма противоречивая картина. Заметим, что и в неионных системах значения  $pK_a^a$  могут значительно различаться при использовании разных неионных ПАВ. Согласно литературным и нашим данным [1,48], использование индикаторов различного строения ведет для мицелл *n*-додецилсульфата натрия в присутствии 0.05 М NaCl к разному в значениях  $\Psi$  в пределах  $\approx 180$  мВ (от  $-53$  до  $-237$  мВ), а для мицелл ЦТАБ (при концентрации противоионов в объемной фазе, равной 0.01 М) более чем в 190 мВ (от 21 до 213 мВ).

Нами было показано, что основной причиной столь огромного разброса оцениваемых таким путем значений  $\Psi$  является мощное дифференцирующее действие мицеллярных псевдофаз по отношению к силе индикаторных кислот. Это действие вызвано исключительной неоднородностью мицелл ПАВ; именно эта их черта и является главным отличием от истинных жидких фаз в строгом понимании этого слова [1,48]. Было предложено приравнять значения  $pK_a^i$  в ионных мицеллах значению  $pK_a^a$  того же индикатора в мицеллах цвиттерионного ПАВ, например, ЦДАПС [1]. Для серии сульфоталеинов и некоторых других индикаторов расчет по ур. (4) приводит к примерно одинаковым значениям  $\Psi$  мицелл *N*-цетилпипидиний хлорида в присутствии 0.05 М KCl  $+(99 \pm 7)$  мВ. Поэтому представлялось целесообразным проверить возможность такого подхода с использованием данных о  $pK_a^a$  нитрофенолов. Результаты, представленные в табл. 10, показывают довольно большой разброс значений  $\Psi$  вследствие неодинаковости дифференцирующего действия мицелл ЦТАБ и ЦДАПС по отношению к кислотной ионизации исследованных динитрофенолов.

Другим, уже упоминавшимся выше способом является оценка  $\Psi$  с использованием в качестве  $pK_a^i$  значения  $pK_a^a$  в мицеллярных растворах катионного ПАВ при высокой концентрации фонового электролита, существенным образом экранирующей поверхностный заряд. В

качестве такой системы выбраны 0.01 М растворы ЦТАБ, в присутствии 4.00 М КСl (таким образом, мицеллярная фаза представляет собой цетилтриметиламмоний хлорид [1]). Для сульфоталеинов в мицеллярном растворе *N*-цетилпиридиний хлорида в присутствии 0.05 М КСl такой подход приводит к значению  $\Psi = +(107 \pm 7)$  мВ. Применение такого подхода к трем динитрофенолам в растворах ЦТАБ дает несколько меньший разброс значений  $\Psi$ , чем при использовании ЦДАПС в качестве модельной среды для оценки  $pK_a^i$ , но различия все же достигают 10 мВ (табл. 10).

**Таблица 10.** Значения электростатического потенциала поверхности мицелл ЦТАБ, 25°C

краситель	$pK_a^{ac}$ в мицеллах ЦТАБ, I=0.05M (KBr)	$\Psi$ , мВ	
		$pK_a^i = pK_a^{ac}$ в мицеллах ЦДАПС	$pK_a^i = pK_a^{ac}$ в мицеллах ЦТАБ, 4M (KCl)
2,6-динитрофенол	1.31±0.01	86±6	71±6
2,4-динитрофенол	2.29±0.01	43±4	76±7
2,5-динитрофенол	3.56±0.05	50±17	62±19

Для сферических коллоидных частиц решение нелинейного уравнения Пуассона – Больцмана позволило Ошима, Хили и Уайту получить приближенную формулу для поверхностной плотности заряда [51]. При помощи этого уравнения могут быть вычислены значения  $\Psi$  [1]. В частности, для мицелл ЦТАБ при концентрации ионов  $\text{Br}^-$  0.05 М расчет приводит к значению  $\Psi = + 88$  мВ.

Таким образом, оценки  $\Psi$  с помощью  $pK_a^a$  индикаторов и расчетным путем при помощи уравнения Ошима, Хили и Уайта совпадают пока что лишь ориентировочно.

### Литература

1. Мчедлов-Петросян Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Х.: изд. ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. 326 с.
2. Mchedlov-Petrossyan N.O., Plichko A.V., Shumakher A.S. Chem. Phys. Reports. 1996. V. 15. P. 1661-1678.
3. Mchedlov-Petrossyan N.O., Timiy A.V. and Vodolazkaya N.A. J. Molecular Liquids, 2000. V.87. No. 1. P.75-84.
4. Mchedlov-Petrossyan N. O., Vodolazkaya N. A., Timiy A. V., Gluzman E. M., Alekseeva V. I., Savvina L. P. <http://preprint.chemweb.com/physchem/0307002>.
5. Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrossyan N.O., Heckenkemper G., Reichardt Chr. J. Molecular Liquids. 2003. V. 107. No 1-3. P. 221-234.
6. Mchedlov-Petrossyan N.O., Vodolazkaya N.A., Doroshenko A.O. J. Fluorescence. 2003. V.13, No 3, 235-248.
7. Мчедлов-Петросян Н.О., Исаенко Ю.В., Саламанова Н.В., Алексеева В.И., Саввина Л.П. Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 11. С. 1140-1154.
8. Мчедлов-Петросян Н.О., Исаенко Ю.В., Гога С.Т. Журн. общей химии. 2004. Т. 74. Вып. 11. С. 1871-1877.
9. Grieser F., Drummond C.J. J. Phys. Chem. 1988. V. 92. No. 20. P. 5580-5593.
10. El Seoud O. A. Adv. in Colloid a. Interface Sci. 1989. V. 30. P. 1-30.
11. Guo Z.-j., Miyoshi H., Komoyoji T., Haga T., Fujita T. Biochim. Biophys. Acta. 1991. V. 1059. P. 91-98.
12. Saha S.K., Tiwari P.K., Dogra S.K. J. Phys. Chem. 1994. V. 98. No. 23. P. 5953-5955.
13. Pal T., Jana N.R. Langmuir. 1996. V. 12. P. 3114-3121.
14. Loginova L.P., Samokhina L.V., Mchedlov-Petrossyan N.O., Alekseeva V.I., Savvina L.P. Colloids Surf. A. 2001. V. 193. P. 207-219.
15. Whiddon C.R., Bunton C.A., Söderman O. J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. No. 4. P. 1001-1005.
16. Sarma S., Bora M., Dutta R.K. Colloids Surf. A. 2005. V. 256. P. 105-110.
17. Saikia P.M., Bora M., Dutta R.K. J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 285. P. 382-387.
18. Hartley G.S., Roe J.W. Trans. Faraday Soc. 1940. V. 36. P. 101-109.
19. Mukerjee P., Banerjee K. J. Phys. Chem. 1964. V. 68. No. 12. P. 3567-3574.

20. Moller J.V., Kragh-Hansen U. *Biochemistry*. 1975. V. 14. No. 11. P. 2317-2322.
21. Funasaki N. *Nippon Kagaku Kaishi*. 1976. V. 5. No. 5. P. 722-726.
22. Fernandes M.S., Fromherz P. J. *Phys. Chem.* 1977. V. 81. No. 18. P. 1755-1761.
23. Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1986. V. 81. P. 95-106.
24. Drummond C.J., Warr G.G., Grieser F., Ninham B.W., Evans D.F. *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. No. 10. P. 2103-2109.
25. Комарь Н.П. *Химическая метрология*. Т. 1. Гомогенные ионные равновесия. Харьков: Изд. При ХГУ издат. Объед. «Вища школа», 1983. 208 с.
26. Robinson R.A., Stokes R.H. *Electrolyte solutions*. Butterworths: London, 1959.
27. Kortüm G., Vogel W., Andrussov K. *Dissociation constants of organic acids in aqueous solution*. Butterworths: London, 1961.
28. Индикаторы. Т.1. Э. Бишоп (ред.) М.: Мир, 1976. 496 с.
29. Seguchi K. *Yukugaku*. 1979. V. 28. No. 1. P. 20-25.
30. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений. Справочник. Изд. Воронежского университета. Воронеж, 1992. 336 с.
31. Бейтс Р. Определение рН. Л.: Химия, 1972. 400 с.
32. Комарь Н.П., Хорошевский Ю.М. *Журн. аналит. химии*. 1971. Т. 26. № 11. С. 2222-2224.
33. Комарь Н.П., Хорошевский Ю.М. *Журн. аналит. химии*. 1974. Т. 29. № 2. С. 376-377.
34. Хорошевский Ю.М. Протонизация 2,6-динитрофенолят-, дигидрогаллат- и этилендиаминтетраацетат-ионов в водно-солевых растворах. Автореф. ... канд. хим. наук. Харьков, 1973. 27 с.
35. Kortüm G., Koch K.-W. *Ber. Bunsenges. physic. Chem.* 1965. Bd. 69. Nr. 8. S. 677-683.
36. Перьков И.Г., Комарь Н.П., Полковниченко И.Т., Попова Г.А. *Журн. аналит. химии*. 1971. Т. 26. № 6. С. 1037-1041.
37. Lapinte C., Viout P. *Tetrahedron Lett.* 1974. No. 38. P. 3439-3442.
38. Федоров С.Б., Ильина О.М., Кудрявцева Л.А., Бельский В.Е., Иванов Б.Е. *Колл. журн.* 1981. Т. 43. № 6. С. 1184-1186.
39. Bunton C. A., Romsted L. S., Sepulveda L. *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. No. 20. P. 2611-2618.
40. Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. *J.Chem.Soc.Faraday Trans. I*. 1989. V. 85. No. 3. P. 521-535.
41. Minch M.J., Giaccio M., Wolff R. *J. Amer. Chem. Soc.* 1975. V. 97. No. 13. P.3766-3772.
42. Herries D. G., Bishop W., Richards F. M. *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. No. 7. P. 1842-1852.
43. Menger F.M., Saito G. *J. Amer. Chem. Soc.* 1978. V.100. No. 14. P. 4376-4378.
44. Левашов А.В., Пантин В.И., Мартинек К. *Коллоид. журн.* 1979. Т. 41. С. 453.
45. Oldfield C., Robinson B. H., Freedman R. B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1990. Bd. 86. No. 5. P. 833-841.
46. Зиятдинова А.Б., Мирсайзянова С.А., Сапрыкова З.А., Амиров Р.Р. *Коллоид. журн.* 2005. Т. 67. № 6. С. 1-8.
47. Mchedlov-Petrossyan N.O., Vodolazkaya N.A., Kornienko A.A., Karyakina E.L., Reichardt C. *Langmuir*. 2005. V. 21. No. 16. P. 7090-7096.
48. Мchedlov-Петросян Н.О. *Вестник Харьковского национального университета*. 2005. № 648. Химия. Вып. 12 (35). С. 27-31.
49. Waggoner A.S. *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* 1979. V. 8. P. 47-68.
50. Reungpatthanaphong P., Dechsupa S., Meesungnoen J., Loetchutinat C., Mankhetkorn S. *J. Biochem. Biophys. Methods* 2003. V. 57. P. 1-16.
51. Oshima H., Healy T.W., White L.R. *J. Coll. Interface Sci.* 1982. V. 90. No. 1. P. 17-26.

*Поступила в редакцию 11 августа 2006 г.*

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). A. G. Yakubovskaya, N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrossyan. Ionic equilibria of acid/base indicators in micellar media. Ionization of dinitrophenols in aqueous solutions of cationic and zwitterionic surfactants.

Protolytic equilibria of 2,4-, 2,5-, and 2,6-dinitrophenols ( $HR \rightleftharpoons R^- + H^+$ ) were studied in aqueous solutions of cetyltrimethylammonium bromide and cetyldimethylammonium propanesulfonate by using UV-Vis-spectroscopy.

The indices of 'apparent' ionization constants,  $pK_a^a$ , were determined at ionic strengths of the bulk phase equal to 0.05 and 4.00 M. The variation of surfactant concentration in the region of  $c > cmc$  allowed to estimate the values of binding constants of molecules, HR, and ions,  $R^-$ , of dinitrophenols by the micellar pseudophase. The

$pK_a^a$  values of these indicators under conditions of complete binding were calculated. Different approaches to estimation of the electrical potential of Stern layer of cationic micelles are considered.