

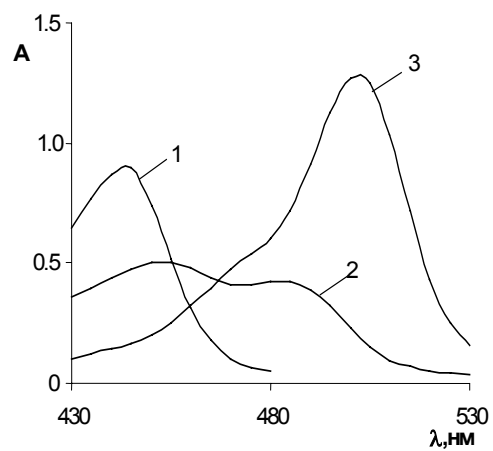


Рис. 19. Спектры поглощения различных форм *n*-децилфлуоресцеина в 0.01 М растворе *n*-додецилсульфата натрия при $I = 0.4$ М (NaCl): 1 – H_2R^+ , 2 – HR , 3 – R^- [419].

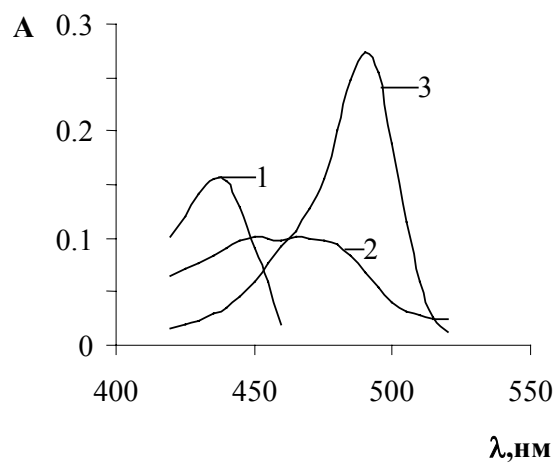


Рис. 20. Спектры поглощения различных форм этилфлуоресцеина в водных растворах при $I = 0.05$ М (NaCl): 1– H_2R^+ , 2 – HR , 3 – R^- [419].

Т а б л и ц а 16

Разности значений pK_{a1}^a и pK_{a0}^a децилфлуоресцеина в мицеллярных растворах различных ПАВ

Мицеллярные системы ^a	$pK_{a1}^a - pK_{a0}^a$
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ SO ₃ Na (323 К)	3.50
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	3.79
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na, 0.4 М NaCl	3.63
<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₇ OSO ₃ Na	3.76
<i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉ OSO ₃ Na	3.77
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ Na (323 К)	3.75
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ SO ₃ Na (0.03 М)	4.30
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ SO ₃ Na (0.01 М), 0.4 М NaCl	3.84
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na	3.59
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ (OC ₂ H ₄) ₃ OSO ₃ Na	3.81
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₁₂ OSO ₃ Na	4.10
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na + Твин 80 (1:1)	4.66
Твин 80	5.08
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₂ ⁺ (CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	4.44
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ X	4.12
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Cl, 0.4 М NaCl	3.81
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅ Cl	4.13
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅ Cl + Твин 80 (1:4)	5.37

^a концентрации ПАВ – как в таблице 15; если специально не указано, то $I = 0.05$ М (NaCl).

§ 28. Экранирование поверхностного заряда – влияние индифферентного поддерживающего электролита. Смесь противоионов и специфические солевые эффекты

Рост ионной силы растворов (концентрации противоионов) вызывает экранирование поверхностного заряда и снижение абсолютного значения Ψ [см. §20 и ур. (55), (57)]. Обычные (неспецифические) солевые эффекты проиллюстрированы выше (рис. 15). В модель, описанную ур. (48), укладываются несколько десятков систем, исследованных как нами, так и другими авторами [169, 171, 203, 269, 377, 380, 386, 396, 436, 437, 439, 450, 452, 453, 469, 471]. Опыты с катионными ПАВ проводились нами при $c_{\text{ПАВ}} 0.001$ - 0.01 М, с ДСН – при $c_{\text{ПАВ}} 0.01$ - 0.02 М.

Характер зависимости pK_a^{ac} (а, следовательно, и спектры поглощения) индикатора, связанного мицеллами ПАВ, от $\lg[X_w^-]$ позволяет проводить мониторинг ионной силы (при известном качественном ионном составе водного раствора); при этом конструкция «мицелла + индикатор» функционирует как своеобразный микроэлектрод. Это было показано на примере катионных ПАВ [472].

Следует еще обратить внимание на одно малозаметное обстоятельство. Хотя в §22 и указывалось, что варьирование длины углеводородного радикала катионного ПАВ практически не влияет на значения pK_a^{ac} красителя, связанного соответствующими мицеллами, но вывод этот основан главным образом на данных, полученных при 0.1-0.2 М Br^- или Cl^- . Так как угловые коэффициенты зависимостей в ур. (48), $b = d(pK_a^a)/d\lg[X_w^-]$, несколько различаются для ПАВ с различной длиной радикала [372,453], это автоматически приводит к тому, что даже при надежно фиксированном электролитном составе объемной фазы значения pK_a^{ac} не будут полностью совпадать при очень больших и при очень малых значениях $[X_w^-]$ [453].

В основе подходов, приводящих к ур. (48) и аналогичному уравнению для мицелл анионных ПАВ, $pK_a^{ac} = B - b_i \lg [M_{i,w}^+]$, лежит представление о том, что значения pK_a^i и pK_a^m при варьировании ионной силы остаются неизменными (pK_a^i входит в параметр B). В то же время, рост ионной силы бесспорно приводит во многих случаях к перестройкам мицелл [145,369,378,427-429,418,473,474], причем при высоких концентрациях противоиона, как и при высоких концентрациях ПАВ, значения α ($= 1 - b$) уменьшаются вследствие перестройки мицелл и «обезвоживания» их поверхности [369,428,475]. Последнее подтверждается, например, снижением параметра E_T^N при добавлении 4 М хлорида или бромида к мицеллярным растворам катионных ПАВ [390,419,452]. В этих условиях можно ожидать и некоторых изменений pK_a^i [170]. Удовлетворительное выполнение линейной зависимости (48) связано, вероятно, со сравнительной незначительностью этих эффектов или/и взаимной компенсацией изменений pK_a^i и α .

Анализ экспериментальных данных в терминах теории ПИО также позволяет сделать вывод о том, что варьирование концентраций ионов Cl^- и Br^- в растворах катионных ПАВ и иона Na^+ – в растворах ДСН мало влияет на «внутреннюю кислотность» [369,378,387,418]. В отдельных случаях (диссоциация карбоксильных групп) в растворах катионных ПАВ значение b оказывалось выше единицы [169], что может быть следствием специфических взаимодействий группы COO^- с катионом ПАВ при малых $[\text{X}_w^-]$ [203].

Описание солевых эффектов заметно осложняется в случае присутствия в системе нескольких противоионов [ур. (49)]. При полном связывании индикатора псевдофазой катионных ПАВ сочетание представлений ионообменной теории с электростатической моделью приводит к соотношению (60), аналогичному ур. (49) для анионных ПАВ:

$$\text{p}K_a^{ac} = B + \lg \sum_i S_i [\text{X}_{i,w}^-]^{b_i}, \quad (60)$$

где $[\text{X}_{i,w}^-]$ – равновесная концентрация аниона данного сорта в объемной фазе, S_i – параметр селективности этого аниона; параметр B , а следовательно, и $\text{p}K_a^i$, принимаются не зависящими от сорта анионов. Сравнивая данные о $\text{p}K_a^{ac}$ одного и того же индикатора в системах с анионом, выбранным в качестве стандартного ($S_i \equiv 1$, например, S_{Br^-}), и с исследуемым анионом, можно для последнего оценить значение параметра селективности. В отдельных случаях имеется возможность использовать вместо равновесных концентраций активности ионов в объемной фазе, $a_{\text{X}_i}^w$ [269]. Аналогично, с использованием данных о $\text{p}K_a^{ac}$ в мицеллах анионного ПАВ, можно оценить параметры селективности катионов при помощи ур. (49), принимая, например, $S_{\text{Na}^+} \equiv 1$. Затем следует проверить адекватность модели, сравнивая экспериментальные значения $\text{p}K_a^{ac}$ в системах со смешанным солевым фоном со значениями, рассчитанными по ур. (49), (60).

В литературе накоплен определенный материал о значениях S_i для нескольких неорганических анионов в мицеллярных растворах катионных ПАВ, главным образом на основе цетилпиридиния и

цетилтриметиламмония, однако практически отсутствуют данные о влиянии органических анионов на значения pK_a^{ac} индикаторов. Совместно с Н.А. Водолазкой и А.В. Тимий мы провели систематическое исследование, используя катионные ПАВ алкиламмониевого и N-алкилпиридиниевого рядов и 27 противоионов – 8 неорганических и 19 органических (5 алифатических карбоксилатов, 5 бензоатов, 2 нитрофенолята и 7 сульфонов), в различных буферных системах при 298 К (в некоторых случаях при 303 К и 323 К) [450,452,453,476]. В качестве индикаторов использовались пять сульфоталеинов, главным образом – бромфеноловый синий; в некоторых опытах применялся стандартный индикатор Райхардта. Всего определено около 250 значений pK_a^a , как правило, с погрешностью $\pm (0.04-0.05)$. Эти исследования проводились обычно при концентрации катионных ПАВ 0.001 М. Анионы по их влиянию на значения pK_a^a индикаторов могут быть расположены в следующий лиотропный ряд:

$SO_4^{2-} < Cl^- < BrO_3^- < Br^- \leq ClO_3^- < NO_3^- < I^- < SCN^- < \text{бензоат}^- \leq \text{тозилат}^- \leq C_6H_{13}SO_3^- < \text{м-нитробензоат}^- < \text{о-гидроксифталат}^- < \text{гидросалицилат}^-$, $C_6H_{13}CO_2^-$ (при аналитических концентрациях X^- 0.1 М и 0.01 М);

$Br^- < CF_3COO^-$, $CH_3COO^- < n-C_3H_7COO^- < n-C_5H_{11}SO_3^-$ (при аналитической концентрации X^- 0.01 М);

$Br^- < \text{тозилат}^- < \text{о-хлорбензоат}^- \leq n-C_7H_{15}SO_3^- \leq \text{2,6-динитрофенолят}^-, \text{2,4-динитрофенолят}^- < n-C_8H_{17}SO_3^- < n-C_{10}H_{21}SO_3^-$ (при аналитической концентрации X^- 0.001 М; даже при столь малых концентрациях различия в значениях pK_a^a ощутимы, например, для бромфенолового синего: 2.17 ± 0.04 и 2.79 ± 0.02 для Br^- и $n-C_8H_{17}SO_3^-$, соответственно, при этом значения в цетилпиридиниевой системе в среднем на 0.22 ед. ниже, чем в цетилтриметиламмониевой).

Для неорганических ионов указанные лиотропные ряды в целом неплохо согласуются с влиянием анионов на значения ККМ катионных ПАВ [477].

Результаты определения параметров B , b и S_i с использованием широких интервалов концентраций анионов даны в табл. 17.

Т а б л и ц а 17

Параметры уравнения (48) для мицеллярных систем, исследованных при помощи индикатора бромфенолового синего, 298 К

ПАВ	Анион	B	b	r	S_i
ЦТАБ	NO_3^-	4.12 ± 0.02	0.78 ± 0.05	0.996	1.45 ± 0.04
ЦТАБ	Br^- ^{а,б}	3.95 ± 0.03	0.83 ± 0.03	0.996	1.00
ЦТАБ	Cl^- ^а	3.45 ± 0.08	0.73 ± 0.08	0.995	0.32 ± 0.02 ^а
ЦПБ	NO_3^-	3.61 ± 0.02	0.64 ± 0.03	0.994	1.6 ± 0.2
ЦПБ	Br^-	3.51 ± 0.02	0.71 ± 0.02	0.969	1.00
ЦПХ	Cl^-	2.96 ± 0.05	0.54 ± 0.09	0.997	0.28 ± 0.03
ЦПХ	SO_4^{2-} ^г	2.73 ± 0.02	0.26 ± 0.07	0.997	0.17 ± 0.01
ЦТАБ	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3^-$	4.80 ± 0.07	0.92 ± 0.08	0.999	5.5 ± 0.8
ЦТАБ	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3^-$	5.16 ± 0.07	0.89 ± 0.08	0.998	14 ± 2
ЦТАБ	Tos^- ^д	5.33 ± 0.02	1.00 ± 0.02	0.992	23 ± 5

^а По данным предыдущих исследований [269]. ^б Расчеты по литературным данным [372], при концентрациях КВг от 0.0077 до 1.05 М дают: $B = 3.91$, $b = 0.85$, $r = 0.9998$. ^в В шкале активностей: 0.29 ± 0.02 [269]. ^г По данным предыдущих исследований [472]. ^д Тозилат, $\text{H}_7\text{C}_7\text{SO}_3^-$.

Значения b для исследованных неорганических ионов лежат в интервале 0.54-0.83; $b_{\text{Cl}^-} < b_{\text{NO}_3^-} < b_{\text{Br}^-}$, в соответствии со значениями степени диссоциации ПАВ в мицеллах, α , полученными разными авторами при помощи потенциометрического метода с ионоселективными электродами, а также кондуктометрически [453]. Параметр b для цетилтриметиламмониевой системы в 1.25 раз выше, чем для цетилпиридиниевой. Значение $b_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.26 \pm 0.07$ согласуется с величиной заряда этого иона. Относительно значений b органических ионов речь пойдет ниже. Значения S_i статистически неразличимы в случае систем на основе цетилпиридиния и цетилтриметиламмония.

Значения pK_a^{ac} бромфенолового синего в мицеллах цетилтриметиламмония, рассчитанные по уравнению (61)

$$pK_a^{ac} = 3.95 + \lg \left\{ 0.32 [\text{Cl}_w^-]^{0.73} + [\text{Br}_w^-]^{0.83} + 1.45 [\text{NO}_{3,w}^-]^{0.78} + 23 [\text{Tos}_w^-] \right\}, \quad (61)$$

удовлетворительно согласуются с экспериментом на широком интервале ионных концентраций; отклонения рассчитанных значений pK_a^{ac} от экспериментально найденных не превышают 0.2 единицы.

Примечательно, однако, что хотя ур. (49), (60) и выводятся из зависимости ККМ от концентрации противоионов, но значения S_i , найденные при помощи этих уравнений, оказываются гораздо выше, чем найденные из ККМ. И действительно, значения S_i для ионов $n\text{-H}_{13}\text{C}_6\text{SO}_3^-$, $\text{H}_7\text{C}_7\text{SO}_3^-$ и гидросалицилата в мицеллах на основе ЦТА⁺ равны 14 ± 2 , 23 ± 5 и ≈ 60 , соответственно [450,452,453,476], в то время как значения ККМ ряда замещенных бензоатов цетилтриметиламмония всего лишь в пять раз ниже, чем ККМ ЦТАБ. Так, для бензоата цетилтриметиламмония ККМ = 6.2×10^{-4} М, а для гидросалицилата – 2×10^{-4} М [476].

В мицеллярных растворах анионного ПАВ значения pK_a^{ac} метилового желтого, определенные экспериментально в присутствии смеси ионов Na^+ и Cu^{2+} , в пределах 0.2 единицы совпадают с рассчитанными по уравнению (62) [471]:

$$pK_a^{ac} = 3.68 - \lg \{ [\text{Na}_w^+]^{0.91} + 0.9 [\text{Cu}_w^{2+}]^{0.32} \} \quad (62)$$

С другой стороны, для систем на основе ДСН значения S_i для органических катионов, найденные нами из данных о pK_a^{ac} индикаторов, главным образом, метилового желтого и гексаметокси красного, равны 5 ± 1 для $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, 15 ± 2 для $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}^+$, 22 ± 3 для $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ и 125 ± 5 для $\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4^+$ [435,452] (всего испытано 14 органических катионов). Между тем, оценки констант обмена ионов натрия на соответствующие органические катионы, полученные из данных о ККМ, намного, иногда более чем на порядок ниже [478]. Правда, значение $S = 110$ для тетраэтиламмония, полученное Р. Габорио с сотрудниками [386], гораздо выше нашего значения и значения константы ионного обмена 6-6.5, полученного при помощи флуоресцентной техники [479]; в свою очередь, в последней работе для катиона триэтиламмония было найдено огромное значение константы ионного обмена (180) [479], что в 12 раз выше нашего значения S_i для этого иона.

Опять-таки, сама зависимость pK_a^{ac} от $[M_{i,w}^+]$ выводится из зависимости ККМ от концентрации (активности) противоиона и предположения о том, что противоион не адсорбируется избыточно, а лишь экранирует поверхностный заряд (хотя модель предусматривает [384,400], что параметры b могут в точности и не совпадать, $b_i \neq b_j$), значение же pK_a^i остается неизменным в ходе ионного обмена. Например, для метилового желтого значение pK_a^{ac} в мицеллах на основе ДС⁻ при $[Na_w^+] = 0.05$ М составляет 4.81, а при той же ионной силе, создаваемой ионами тетра-*n*-бутиламмония, $pK_a^{ac} = 1.61$. При формальном подходе, в предположении неизменности значения pK_a^i , такая замена противоиона соответствует изменению Ψ на 190 мВ, что представляется маловероятным. Изменение константы протолитического равновесия на три порядка не согласуется с изменениями ККМ [386,436,471].

Нами были рассмотрены корреляции значений S_i , представленных в табл. 17, с различными параметрами анионов: с энергиями Гиббса гидратации либо переноса из воды в неводные растворители [10,12,18,23,35-37,53,221], с параметрами гидратации В.С. Шмидта ΔG_h^* [480], с константами ионного обмена на границе раздела вода/воздух [481] и на анионообменных смолах [482]. Наиболее удачной оказалась последняя корреляция (но только при этом в случае ионитов константы для ароматических анионов не столь велики), а также корреляция с рефракциями, $\mathfrak{R}$ (см³), ионов Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, бензоата, гидросалицилата и тозилата [453]:

$$\lg S_i = -0.82 + 0.072 \mathfrak{R} ; n = 7, r = 0.963 \quad (63)$$

Связь констант ионного обмена с поляризуемостью ионов вообще характерна для ионообменных процессов [483].

Органические анионы, особенно ароматические, оказывают исключительно сильное влияние на протолитические свойства сульфоталеиновых и гидроксиксантовых индикаторов, сольватохромного бетаина Райхардта. Аналогичные выводы можно сделать и из других данных [484]. Об аномальном влиянии органических противоионов на свойства мицелл додецилсульфата уже было сказано выше. Формально дело сводится к очень высоким зна-

чениям S_i , а в случае катионных ПАВ – еще и к высоким значениям b ароматических анионов.

Можно сформулировать три основные причины такого поведения, не учитываемые простой моделью ионного обмена [ур. (49), (60)]: (1) непостоянство значений pK_a^i индикаторов вследствие перестройки мицелл; (2) сверхэквивалентная адсорбция противоионов, вплоть до нейтрализации поверхностного заряда; (3) уменьшение абсолютной величины q_s вследствие укрупнения противоионов и особенностей их расположения в области Штерна. Рассмотрим их последовательно.

(1) Постоянно нарастая с повышением концентрации органического противоиона, эффект изменения pK_a^i дополнительно снижает pK_a^{ac} индикаторов с типом заряда $+ / 0$ в мицеллах анионного ПАВ [435,452], и повышает – в случае нейтральных или анионных индикаторов в мицеллах катионного ПАВ [419,449,452,453]. Это может сказаться на значениях S_i , вычисляемых по стандартной методике [269,435], а также привести к тому, что в некоторых случаях, например, в системе ЦТАБ – тозилат – бромфеноловый синий [449], $b \rightarrow 1$. Формально из этого следует, что $\alpha \rightarrow 0$, но в этом случае нужно признать поверхность мицелл практически незаряженной, что противоречит хотя бы результатам электрофоретических измерений.

(2) Замена одного противоиона на другой в принципе может изменить заряд мицеллярной поверхности в связи с различием значений b . В случае повышенного сродства противоионов к мицеллам того или иного ПАВ возможна, в принципе, даже перезарядка поверхности. Не вполне согласуются друг с другом данные о возможной избыточной адсорбции противоионов в системе *n*-тетрадецилтриметиламмоний бромид – гидросалицилат, полученные из электрофоретических измерений ζ -потенциала [485] и с помощью значений pK_a^{ac} гидрофобизированного кумарина [486]. В последнем случае выводы о перезарядке поверхности делаются в предположении, что значение pK_a^i в мицеллах катионного ПАВ равно значению pK_a^{ac} в мицеллах неионного ПАВ [486], погрешности такого допущения, естественно, особенно сильно влияют на вывод о знаке заряда поверхности при малых значениях Ψ . Тот

факт, что в мицеллярных растворах цвиттерионного ПАВ (ЦДАПС) лишь гидрофобные анионы (но не катионы) оказывают существенное влияние на pK_a^{ac} [419], указывает на их адсорбцию в области четвертичного аммониевого азота. Это косвенно подтверждает вероятность подобных же специфических солевых эффектов в случае мицелл катионных ПАВ.

(3) Сильные изменения структуры области Штерна катионных [487] и анионных [488] мицелл, происходящие при внедрении соответственно ароматических анионов и тетраалкиламмониевых катионов, общеизвестны. В этом случае снижение поверхностной плотности заряда, в соответствии с ур. (55)-(57), автоматически снижает $|\Psi|$. Особый интерес представляет сильное влияние очень малых концентраций крупных гидрофобных противоионов. Опыты, проведенные совместно с Н.А. Водолазкой [452], показали, что при введении в 0.01 М растворы ЦТАБ и ДСН соответственно алкилсульфонатов и тетраалкиламмониевых ионов в концентрациях 0.001-0.003 М значения pK_a^{ac} индикаторов уже значительно изменяются. Поскольку значения S_i для этих противоионов велики, можно ожидать их довольно полного связывания, и равновесные концентрации, соответственно $[X_w^-]$ и $[M_w^+]$, стремятся к нулю. Таким образом, можно считать установленным специфическое влияние гидрофобных противоионов, не учитываемое логарифмическим членом уравнений (49) и (60) и сводящееся к изменению pK_a^i индикатора или/и поверхностной плотности заряда мицелл.

Альтернативное объяснение заключается в допущении об аномально высоких значениях S_i при первых добавках обсуждаемых противоионов. И действительно, обработка наших данных показывает, что в ряде случаев значения S_i существенно зависят от того, в каком диапазоне концентраций противоионов они вычисляются. Например, значение S_{M^+} катиона тетра-*n*-пропиламмония, найденное при помощи индикатора гексаметоксикрасного в растворах ДСН при $c_{\text{ПАВ}} = 0.001$ М, $[Na_w^+] = 0.031$ М и $[M_w^+] = 0.019$ М, составило 66, а при $[Na_w^+] = 0.031$ М и $[M_w^+] = 0.199$ М $S_{M^+} = 36$. Непостоянство концентрационных констант обмена катионов на ионообменных смолах и стеклах давно известно; со-

гласно Н.А. Измайлову [10,489], причиной является значительное изменение коэффициентов активности в фазе ионита.

Ионный обмен с участием органических ионов носит, по Н.А. Измайлову и С.Х. Мушинской [489], «гибридный» характер, и ему присущи черты молекулярной адсорбции. Непостоянство «константы» в случае конкуренции гидрофильных и гидрофобных ионов можно объяснить тем, что более выраженные эффекты имеют место при добавлении малых количеств алкиламмониевых ионов (при замене их на ионы натрия), а более слабые эффекты – при дальнейшем добавлении органических катионов.

Можно предположить аналогичные явления и для обмена на поверхности мицелл катионных ПАВ. Более того, в отличие от твердых ионообменников с жесткой матрицей (сшитых полиэлектролитов), мицеллы ПАВ являются динамическими образованиями, и постепенное насыщение области Штерна органическими противоионами способно вызвать более глубокие структурные изменения, особенно если учесть склонность мицелл к полиморфизму. С другой стороны, имеются указания на то, что при малых концентрациях такие гидрофильные ионы, как OH^- и F^- , удерживаются мицеллами катионного ПАВ сильнее, чем этого можно было бы ожидать, исходя из констант ионного обмена, найденных при более высоких концентрациях [490]. Упомянем еще ряд работ, посвященных детальному рассмотрению проблемы связывания противоионов мицеллами [491].

Во всех случаях корректное применение соотношений (49) и (60) требует расчета равновесного состава объемной фазы с учетом констант ионного обмена на поверхности мицелл ионных ПАВ, в качестве которых можно использовать значения S_i . Кроме того, при малых концентрациях электролитов особенно важно учитывать противоионы, поступающие в объемную фазу за счет диссоциации ПАВ в мицеллах. Например, для ЦТАБ:

$$[\text{Br}_w^-] = \text{ККМ} + c_{\text{Br}^-} + \alpha (c_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ}) \quad , \quad (64)$$

где c_{Br^-} – начальная концентрация бромидов в буферной смеси (включая фоновый электролит, но без учета вклада ЦТАБ). Аналогичные соотношения легко записать для ДСН и других ионных

ПАВ. При каждом значении концентрации фонового электролита значение ККМ можно рассчитать по предварительно полученным или имеющимся в литературе интерполяционным уравнениям, например, для ЦТАБ [492]:

$$\lg(\text{ККМ}) = -4.84 - 0.60 \lg(C_{\text{NaBr}} + \text{ККМ}) \quad (65)$$

Аналогичные уравнения имеются для системы ДСН – NaCl [386,387,471,493].

В целом можно утверждать, что хотя сочетание модели ПИО и электростатического подхода позволяет в первом приближении удовлетворительно описать солевые эффекты в системах ПАВ + органический противоион, но существенное варьирование природы противоиона вызывает значительную реорганизацию мицелл, что приводит в конечном счете к ситуации, убеждающей в ограниченности ионообменной модели. Это также подтверждается вискозиметрическими и электрофоретическими измерениями и опытами с сольватохромными индикаторами. Таким образом, измерения с кислотно-основными индикаторами отражают изменения электрических потенциалов поверхностей и ионной силы объемной фазы, но перестройка мицелл ионных ПАВ, становящаяся явной в случае гидрофобных противоионов, ограничивает применимость концепции ионного обмена.

С этих позиций следует, вероятно, рассматривать данные о значениях Ψ в растворах коллоидных ПАВ в условиях варьирования концентрации фонового (поддерживающего) электролита [494] и концентрации ПАВ [495]. Еще сложнее эта задача в случае везикул катионных ПАВ [496], суспензий фосфолипидных мембран [146,343,344,347,462,497], растворов полиэлектролитов [498], монослоев на границе раздела вода/воздух и вода/твердое тело [499], а также в сенсорных системах с иммобилизованными кислотно-основными индикаторами [153,154,158, 500].

К особым явлениям следует отнести вытеснение анионов сравнительно гидрофильного сульфоталеина – фенолового красного – из области Штерна мицелл ЦТАБ в водную фазу под действием высоких концентраций бромидов и особенно нитратов, хотя в случае хлоридов (даже до 4 М) подобный эффект не наблюдается [380,453]. Это тем более интересно, если учесть, что наиболее гидрофобный из стандартной серии сульфоталеинов – бромтимоловый синий – в определенных условиях заметно связы-

вается даже мицеллами анионного ПАВ (ДСН) не только в моноанионной форме HR^- , но и в дианионной – R^{2-} [468]. Подобные явления обуславливают дифференцирующее действие мицелл ПАВ, вызванное избирательным связыванием различных ионных и молекулярных форм индикаторов псевдофазой.

ПРИМЕЧАНИЯ К ГЛАВЕ 7

¹⁾ Обухова Е.Н., Водолазкая Н.А., Мчедлов-Петросян Н.О., Паценкер Л.Д. XX Украинская конференция по органической химии. Одесса. 2004. С.283

²⁾ Имеется еще один тип ПАВ, мицеллы которых предлагаются в качестве стандартной среды для наиболее объективной оценки значений $\text{p}K_a^i$. Недавнее исследование диссоциации миристиновой кислоты в мицеллярных растворах алкилглюкозидных ПАВ в воде, проведенное при помощи метода ЯМР ^{13}C , позволило авторам предложить для указанной цели мицеллы этого ПАВ [Whiddon C.R., Bunton C.A., Söderman O. J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. No. 4. P. 1001-1005]. Основанием явилось, в числе прочего, и то, что, в противоположность мицеллам неионных ПАВ с оксиэтиленовыми цепочками, гидрофильные части таких мицелл являются не только акцепторами, но и донорами водородных связей. Впрочем, подобные ПАВ исследовались ранее П. Макерджи с сотрудниками [369], а также и другими авторами, которые, в частности, отметили возможность специфических взаимодействий карбоксилатной группы индикаторной кислоты с гид-роксильной группой *n*-додецил- β -D-мальтозида [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].

³⁾ Недавно был предложен подход к интерпретации значений $\text{p}K_a^a$ в мицеллярных растворах ПАВ различных типов, основанный на рассмотрении раствора, содержащего мицеллы, противоионы и добавленную соль как диэлектрического континуума. Результаты потенциометрического титрования лауриновой кислоты в растворах ПАВ сопоставлены с результатами расчета методом Монте-Карло, а также Пуассона-Больцмана [Da Silva F.L.B., Bogren D., Söderman O., Åkesson T., Jönsson B. J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. No. 13. P. 3515-3522]. С учетом рассмотренного выше сильного дифференцирующего действия мицелл представляется, однако, очевидным, что разности значений $\text{p}K_a^{ac}$ в мицеллах анионного, катионного и неионного ПАВ для других кислот, например, для фенолов, окажутся иными, нежели для лауриновой кислоты. Это, в частности, уже можно сказать о значениях $\text{p}K_a^{ac}$ индикаторов, представленных в этой главе.