

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОВЕРХНОСТИ МИЦЕЛЛ. СПОСОБЫ ЕГО ОЦЕНКИ И ПРИЧИНЫ ИЗМЕНЧИВОСТИ

§ 26. Расчетные и электрокинетические оценки электрического потенциала поверхности мицелл

Для интерпретации данных о равновесиях в той или иной лиофильной ультрамикрорегетерогенной системе при помощи ур. (44)-(47), (52) очень важно располагать по возможности точным значением Ψ . Поэтому закономерно возникает вопрос: нельзя ли измерить это значение электрохимическими методами или рассчитать его на основании формул теории ДЭС хотя бы для хорошо исследованных мицелл ионных ПАВ?

К сожалению, оба подхода дают в общем случае лишь приблизительные оценки. Так, экспериментально можно измерить лишь значение электрокинетического потенциала мицелл, ζ («дзета-потенциала»), которое, как известно, близко к значению Ψ лишь в случае слабозаряженных поверхностей. Возможно, поэтому, что такие оценки более справедливы при высоких значениях I или при низкой плотности поверхностного заряда, например, в смешанных мицеллах ионных и неионных ПАВ, но в этих условиях и вклад члена $-\Psi F / RT \ln 10$ в $\Delta p K_a^{ac}$ невелик. Все же сопоставление оценок Ψ , полученных различными путями (смотри ниже), с измеренным значением ζ является полезным [372,419] хотя бы потому, что должно соблюдаться соотношение $|\Psi| > |\zeta|$. Интересно, что в пионерской работе Г. Хартли и Дж. Роу [370] в ур. (47) вместо pK_a^i фигурирует pK_a^w , а вместо Ψ используется ζ .

Не является выходом из положения и расчет значения Ψ . Например, для сферических коллоидных частиц решение нелинейного уравнения Пуассона–Больцмана позволило Х. Ошиму, Т. Хили и Л. Уайту получить приближенную формулу для поверхностной плотности заряда [438]:

$$q_s = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 kRT}{F} \operatorname{sh}(Y/2) \left(1 + \frac{2}{kr \operatorname{ch}^2(Y/4)} + \frac{8 \ln[\operatorname{ch}(Y/4)]}{(kr)^2 \operatorname{sh}^2(Y/2)} \right)^{1/2} \quad (55)$$

Здесь q_s – поверхностная плотность заряда (число элементарных зарядов на 1 нм²), $|q_s| = \alpha \bar{n} F / s_{mic} N_A = \alpha / s_i$, s_{mic} – площадь поверхности мицеллы, s_i – площадка, приходящаяся на одну ионную головку ПАВ, $Y = \Psi F / RT$, r – радиус частиц, k^{-1} – приведенная толщина диффузной части ДЭС, $k^{-1} = (\varepsilon\varepsilon_0 RT / 2F^2 c)^{1/2}$, c – концентрация фонового 1-1 электролита в водной фазе. Отсюда могут быть вычислены значения Ψ . Например, для ЦТАБ, при концентрации ПАВ 0.003 М и $[\operatorname{Br}_w^-] = 0.005$ М, расчет по формуле (55) при степени диссоциации ЦТАБ в мицеллах $\alpha = 0.16$ (из зависимости pK_a^{ac} сульфоталеинов от логарифма концентрации бромид-иона [203,269,453]), радиусе мицеллы $r = 2.56$ нм [425] и $s_i = 0.474$ нм² [465] приводит к значению $\Psi = +101$ мВ.

Но при этом неопределенность результатов, зависящих от параметров мицелл, довольно велика. Например, как показывают наши расчеты [419], даже для таких сравнительно «хорошо определенных» коллоидных объектов, как сферические мицеллы ДСН, расчетное значение Ψ при фиксированной концентрации Na^+ варьирует в широких пределах. Если принять, что радиус составляет 1.8 нм при $[\operatorname{Na}_w^+] = 0.05$ М, то расчет по формуле (55), в зависимости от значений степени диссоциации ДСН в мицеллах (α : от 0.20 до 0.55) и s_i (от 0.663 до 0.384 нм²), приводит к значениям Ψ от –50 до –140 мВ (таблица 13). Кроме того, некоторую неопределенность вносит и выбор значения ε [436].

Тем более неопределенный характер будут носить подобные расчеты для многочисленных лиофильных коллоидных систем, для которых параметры α , s_i и r точно неизвестны; полиморфизм мицелл, проявляющийся при варьировании концентрации ПАВ и фонового электролита [369,427-429,447], еще больше усложняет ситуацию: мицеллы становятся несферическими. Имеются работы, в которых рассматриваются различные вклады, формирующие результирующее значение Ψ в некоторых сложных лиофильных дисперсиях [346].

Т а б л и ц а 13

Значения потенциала слоя Штерна мицелл ПАВ, Ψ , рассчитанные по уравнению (55); 298.15 К

№	ПАВ	I , М	r , нм	s_i , нм ²	α	Ψ , мВ
1	ДСН	0.008	1.8	0.609	1	-193 ^а
2	—«—	0.01	1.8	0.50	1	-199
3	—«—	0.01	1.8	0.609	0.55	-148
4	—«—	0.01	1.8	0.609	0.20	-78
5	—«—	0.01	1.8	0.66	0.20	-73
6	—«—	0.01	1.8	0.66	0.25	-88
7	—«—	0.01	1.8	0.66	0.30	-100
8	—«—	0.01	2.0	0.90	0.20	-59
9	—«—	0.05	1.8	0.609	1	-147 ^б
10	—«—	0.05	1.8	0.609	0.55	-111
11	—«—	0.05	1.8	0.609	0.30	-75
12	—«—	0.05	1.8	0.384	0.55	-140
13	—«—	0.05	1.8	0.384	0.20	-78
14	—«—	0.05	2.0	0.60	0.20	-57
15	—«—	0.05	1.8	0.459	0.20	-68
16	—«—	0.05	1.8	0.506	0.20	-63
17	—«—	0.05	1.8	0.609	0.20	-54
18	—«—	0.05	1.8	0.663	0.20	-50
19	—«—	0.05	1.8	0.66	0.30	-71
20	—«—	0.05	1.8	0.66	0.35	-79
21	—«—	0.102	1.86 ^в	0.609	0.30	-63 ^{г,д}
22	—«—	0.102	1.86 ^в	0.609	0.53	-93 ^{г,д,е}
23	—«—	0.102	1.86 ^в	0.384	0.20	-65

Т а б л и ц а 13, п р о д о л ж е н и е

№	ПАВ	I , М	r , нм	s_i , нм ²	α	Ψ , мВ
24	ДСН	0.382	2.12 ^б	0.609	0.30	–42
25	–«–	0.40	1.8	0.66	0.20	–26
26	–«–	0.40	1.8	0.66	0.30	–38
27	–«–	0.40	1.8	0.384	0.55	–87
28	ЦПХ	0.05	2.6	0.675	0.27	70
29	–«–	0.05	2.6	0.675	0.35	84
30	–«–	0.05	2.6	0.50	0.27	86
31	–«–	0.05	2.6	0.50	0.35	100

^а В соответствии с данными Хартланда и др. [391]: –195 мВ; ^б согласно Хартланду и др.: ≈ -150 мВ; ^в эти значения r взяты из работы Хартланда и др. [391]; ^г для $I = 0.1$ М сообщались следующие значения: $\zeta = -77$ мВ (Хартланд и др.) [391] и $\zeta = -68$ мВ [372]; потенциал поверхности скольжения –75 мВ (0.1 М NaCl) [Corti, М.; Degiorgio, V. J. Phys. Chem. 1981, V. 85. P. 711]; ^д с использованием индикаторов получены следующие значения Ψ : –100 мВ [377], –77 мВ [381], и –95 мВ [391]; ^е значение $\Psi = -93$ мВ, представленное в таблице, рассчитано с использованием значений r , S_i и α , взятых из работы Хартланда, Гризера и Уайта [391].

Для плоского двойного электрического слоя возможно точное решение, и формулы более компактные; при 298 К (без учета диэлектрического насыщения) справедливо уравнение [437]:

$$q_s = 0.73 \sqrt{c} \operatorname{sh} (\Psi/51.38) \quad (56)$$

здесь c выражена в М, а Ψ – в мВ. Легко показать, что:

$$\Psi = 51.38 \operatorname{arcsch} [\pm(1.37\alpha nF)/(\sqrt{c}) s_{mic} N_A] \quad (57)$$

Подобный подход широко применяется для заряженных плоских монослоев [434]. Но для мицелл возможны лишь ориентировочные оценки [437]; погрешность за счет неучета кривизны, вероятно, несколько меньше в случае капель микроэмульсий [430,431,466] и липосом фосфолипидов [343,344,347,462], размер которых в среднем существенно превышает размер сферических мицелл ПАВ. Но и в этом случае остаются в силе все вышепе-

речисленные факторы, затрудняющие получение точного результата.

Поэтому оценка Ψ с помощью индикаторов, с использованием ур. (47), остается весьма актуальной.

§ 27. Оценка значения Ψ с помощью индикаторов

Если допустить, что индикатор находится в области Штерна, и что, несмотря на упрощающие допущения, перечисленные в §20, электростатическая модель все же достаточно адекватна, значение pK_a^{ac} индикатора может быть использовано для оценок потенциала области Штерна. Уравнение (47) для 298 К преобразуется к следующему виду:

$$\Psi = 59.16 (pK_a^i - pK_a^{ac}), \text{ мВ} \quad (58)$$

В этом случае можно осуществлять мониторинг поверхностного потенциала, если есть возможность для выбранного индикатора каким-либо образом достаточно корректно оценить значение pK_a^i в той же ультрамикрорегетерогенной лиофильной системе. В некоторых работах используются одновременно два индикатора, один из которых является катионной, а другой – нейтральной кислотой [377,381].

Можно попытаться оценить pK_a^i следующими способами: (1) экранировать поверхностный заряд высокой концентрацией фонового электролита; тогда pK_a^{ac} устремится к pK_a^i [165,170,390,419]; (2) приравнять значение pK_a^i значению pK_a^w ; (3) оценить pK_a^i , используя значение pK_a данного индикатора в водно-органической смеси [375,377,378,390-393,406]; (4) приравнять значение pK_a^i в ионных мицеллах значению pK_a^{ac} того же индикатора в мицеллах неионного ПАВ [377,378]; (5) приравнять значения pK_a^i в ионных мицеллах значению pK_a^{ac} того же индикатора в мицеллах цвиттерионного ПАВ [419]; (6) использовать два индикатора с типами зарядов $+ / 0$ и $0 / -$ в одних и тех же ионных мицеллах, считая $\Delta pK_a^i (= pK_a^i - pK_a^w)$ таких

индикаторов равными по величине, но противоположными по знаку [377,381]. Рассмотрим последовательно эти подходы.

(1) Первый путь, наименее распространенный, не всегда возможен, так как необходимые достаточно высокие концентрации фонового (поддерживающего) электролита могут вызывать осаждение ПАВ (например, в случае ДСН или ЦПХ). В случае же мицелл ЦТАБ или ЦТАХ, даже при $[X_w^-]$ около 4 М вопрос о полноте экранирования поверхностного заряда остается дискуссионным [170,392], а более высокие концентрации солей делают растворы чрезмерно вязкими, что затрудняет получение корректных результатов [390].

(2) Приравнивание значения pK_a^i значению pK_a^w при использовании как одного [375], так и двух индикаторов [377,381], основано на пренебрежении слагаемым, содержащим комбинацию значений γ_i [например, в ур. (46)], что в общем случае неверно [372].

(3) Оценка pK_a^i с помощью моделирования мицеллярного микроокружения водно-органическими смесями имеет обычно три недостатка. Во-первых, выбор органического растворителя неоднозначен (вероятно, ни один растворитель не имитирует в полной мере всю специфику границы раздела мицелла/вода) [203,419]. Во-вторых, нужно использовать значение pK_a данного индикатора в водно-органической смеси за вычетом первичного эффекта среды для протона ($pK_a - \lg \gamma_{H^+}$), и, таким образом, включать в расчеты экстратермодинамическую величину (см. §2); как показано нами [419], переход от достаточно архаичных оценок γ_{H^+} к значениям, полученным при помощи тетрафенилборатной гипотезы, приводит к резкой переоценке модели равновесий, казавшейся ранее вполне благополучной и самосогласованной [390-393,406]. В-третьих, при использовании индикаторов, содержащих длинный углеводородный радикал (для обеспечения полноты связывания мицеллами), сравнение часто делается со значениями pK_a их аналогов, такого радикала не содержащих (поскольку гидрофобные соединения могут не растворяться в достаточной мере в смесях с высоким содержанием воды). Как показало наше исследование, проведенное в смеси

бутанола-1 с водой с массовой долей спирта 82% [28,190], значения pK_a таких соединений могут различаться значимо.

(4) Приравнивание значения pK_a^i в ионных мицеллах значению pK_a^{ac} того же индикатора в мицеллах неионного ПАВ является наиболее распространенным приемом. Вероятно, на первых порах проблем здесь не возникало ввиду использования лишь одного или нескольких одностипных индикаторов; по мере накопления данных, полученных с разнообразными индикаторами, стала выясняться общая, весьма противоречивая картина. Сразу же следует заметить, что в различных неионных системах эти значения могут заметно различаться, и необходимо иметь объективные основания для выбора какого-то определенного неионного ПАВ. Но это является еще не самым большим недостатком обсуждаемого подхода.

Высказывались мнения, что поверхность мицелл неионных ПАВ может быть заряжена по двум причинам: из-за заряда самого индикатора в его ионной форме [397] либо за счет образования макроциклического комплекса полиоксиэтиленовой цепочки с катионом металла [467]. В этом случае допущение, согласно которому в таких мицеллах $\Psi \rightarrow 0$, может оказаться неоправданным, поскольку по крайней мере одна из форм индикатора заряжена, а катионы металлов обычно присутствуют в буферных растворах (замена их тетраалкиламмониевыми ионами, вследствие склонности последних связываться мицеллами, может еще больше усложнить ситуацию). Нам представляется, однако, что не менее вероятной причиной возможного возникновения электрического потенциала на поверхности мицелл неионных ПАВ является проникновение ионов электролитов из объемной фазы в гидратированную область полиоксиэтиленовых групп. При этом за счет различной подвижности катионов и анионов поверхностный потенциал может возникать по такому же механизму, как и диффузионный и фазовый потенциалы в электрохимических цепях с переносом. Все же есть основания полагать, что и этот фактор не является решающим.

Таблица 14 иллюстрирует ситуацию в этой области на основе полученных нами данных о значениях pK_a^{ac} в мицеллах анионных и неионных ПАВ. При таком разбросе разностей pK_a^{ac}

некритическое применение ур. (58) ведет для мицелл ДСН в присутствии 0.05 М NaCl к разнoboю в значениях Ψ в пределах ≈ 180 мВ. При этом использованы усредненные значения pK_a^{ac} , найденные в мицеллах различных неионных ПАВ, поскольку специфика последних также оказывает определенное влияние на значения кажущихся констант диссоциации [419] (см. также табл. 10, 12).

Т а б л и ц а 14

Разность значений pK_a^a индикаторов в мицеллярных растворах ДСН ($I=0.05$ М, Na^+) и неионных ПАВ [419, 436, 437, 452, 453, 468, 469]

Индикатор	Тип заряда	pK_a^{ac} (в ДСН)– – pK_a^{ac} (в неионных ПАВ)
Метиловый желтый	+/0	≈ 4.0
Децилфлуоресцеин	+/0	3.1
Гексаметокси красный	+/0	3.1
Бетаин Райхардта	+/ $\pm$	1.6
Родамин Б	+/ $\pm$	0.9
Децилэозин	0/–	1.9
Децилфлуоресцеин	0/–	1.8
Бромтимоловый синий	–/=	≈ 1.2

Подобная картина наблюдается и для катионных ПАВ. Так, для четырнадцати индикаторов увеличение значений pK_a^{ac} при переходе от мицелл ЦТАБ (как правило, при $I = 0.01$ М) к мицеллам неионного ПАВ составляет от 0.35 до 3.6 [377,397,422,160,452,453,470], что приводит к оценкам Ψ по традиционной схеме [ур. (58)], различающимся более чем на 190 мВ.

Разумеется, если бы для мицелл ДСН или ЦТАБ мы остановили свой выбор на каком-либо определенном значении Ψ , например, рассчитанном по ур. (55), то разность значений pK_a^i в мицеллах ионных и неионных ПАВ для различных индикаторов варьировалась бы в пределах тех же 3.1-3.3 единиц.

На сегодня имеются две основные гипотезы, объясняющие огромный разброс обсуждаемых разностей значений pK_a^{ac} индикаторов. Согласно одной точке зрения [390-393,406,470], образо-

вание ионных ассоциатов катионов (анионов) индикаторов с анионами (катионами) ПАВ может вносить дополнительный вклад в значение кажущейся константы диссоциации в мицеллах. Подробное обсуждение этой проблемы можно найти в специальной статье [419]. В некоторых случаях эти предположения мало правдоподобны. Так, ассоциация *n*-додецилсульфата с катионным центром бетаинового красителя Райхардта, предположенная в литературе [390], вряд ли возможна из-за пространственных затруднений, создаваемых фенильными радикалами; об ассоциации катионных ПАВ с сульфонатной группой сульфоталеинов уже было сказано выше в §22. Вообще говоря, для ионных форм индикаторов в области Штерна ионных мицелл можно представить себе образование ассоциатов самых различных типов, как с ионами ПАВ, так и с противоионами, как двойников (ионных пар), так и тройников [419], причем «химические следствия» (по терминологии Дж. Гордона [23]; см. также монографию А. Лупи и Б. Чубар [257]) такой ассоциации не вполне очевидны из общих соображений. С другой стороны, область Штерна может напоминать ионную жидкость, расплав электролита. В этом случае свойства поверхностной части мицелл катионных ПАВ следует моделировать расплавами тетраалкиламмониевых солей или высококонцентрированными растворами этих солей в воде [23].

Другое объяснение основано на очевидном (и проиллюстрированном в главе 6) соображении о том, что сам характер влияния мицелл ионных и неионных (оксиэтилированных) ПАВ на относительную силу различных индикаторных кислот существенно неодинаков, а поверхности мицелл этих двух типов весьма несхожи между собой [165,437]. В самом деле, оксиэтиленовые «мантии» совершенно непохожи на концентрированный раствор электролита, соседствующий с углеводородными радикалами (рис. 18). Это может обусловить систематическую погрешность в оценке значений Ψ с использованием в качестве pK_a^i в растворах ионных ПАВ значения pK_a^{ac} в растворах неионных ПАВ. Вообще, нами показано, что предположение о постоянстве значения pK_a^i данного индикатора в мицеллах различных ПАВ носит чрезмерно упрощенный характер [419]. Имеются попытки

учесть неодинаковость значения pK_a^i в мицеллах различного типа [397], но при этом учитывается только «борновский» вклад [второе слагаемое правой части ур. (52)]. Вероятно, более полное представление об эффектах среды дает уравнение (52).

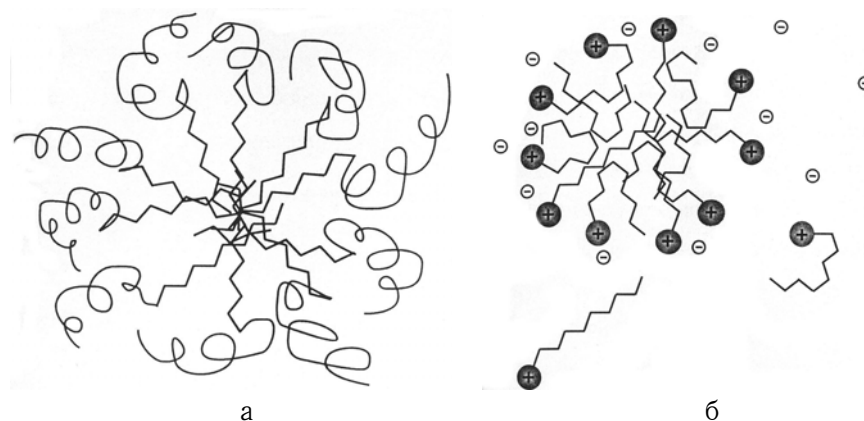


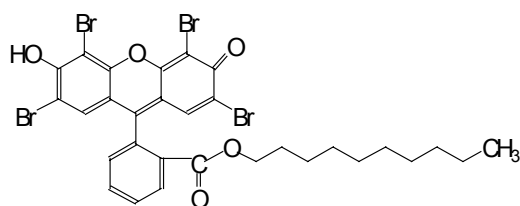
Рис. 18. Схематическое изображение сферических мицелл: а – неионного ПАВ; б – катионного ПАВ.

Эти два подхода по-разному объясняют чрезмерно отрицательные значения Ψ мицелл ДСН, полученные с катионными индикаторами (тип заряда $+ / 0$) при использовании в качестве pK_a^i значений pK_a^{ac} в растворах неионных ПАВ. Так, значение $\Psi < -200$ мВ, формально получаемое с помощью метилового желтого (табл. 14), даже ниже, чем значение $-(193-199)$ мВ, рассчитанное при помощи уравнения (55) для гипотетической (не могущей существовать по причине электростатического отталкивания) «голой» мицеллы *n*-додецилсульфата, лишенной всех противоионов [391,419].

В самом деле, причиной может быть как ионная ассоциация катионных форм индикаторов с сульфатной группой анионного ПАВ, приводящая к дополнительному завышению pK_a^{ac} [390-393,406,470], так и заниженность значений pK_a^i катионных кислот в мицеллах неионных ПАВ по сравнению со значениями pK_a^i в мицеллах ДСН [419,436,437].

Использование в качестве индикатора 4-гептадецил-7-гидроксикумарина (тип заряда $0 / -$), удерживаемого мицеллами

ДСН за счет длинного углеводородного радикала, приводит к гораздо более правдоподобным значениям Ψ [391]. Но это может быть объяснено не только отсутствием ионной ассоциации в мицеллах ДСН [391], но и тем, что, как указывалось в §24, «неводный» характер мицелл оксиэтилированных неионных ПАВ сильнее проявляется в случае кислот с типом заряда $+ / 0$, чем $0 / -$. Нами показано [436], что при использовании индикатора децилэозина,



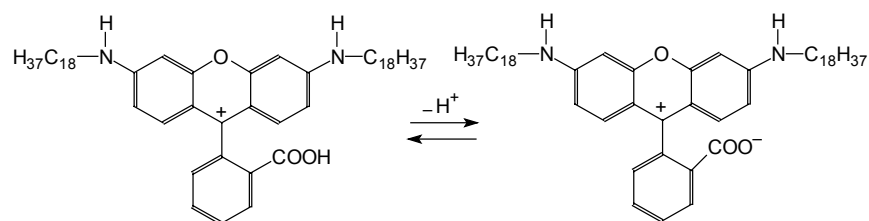
в анионе которого отрицательный заряд делокализован сильнее, чем в анионе гидроксикумарина, и значение ΔpK_a^i , судя по данным о pK_a в водно-органических смесях, еще меньше, разность значений pK_a^{ac} в мицеллярных растворах ДСН и неионного ПАВ еще меньше.

Другой предложенный нами подход основан на том, что как катион, так и цвиттерион красителя родамина Б (см. §10), судя по спектрам флуоресценции и по значениям времен жизни флуоресценции, ориентированы примерно одинаково в мицеллах как ДСН, так и неионных ПАВ [452,469]. Положительно заряженный ксантеновый фрагмент локализован, по всей видимости, в приповерхностной области, а диссоциирующий карбоксифенильный заместитель ориентирован в сторону водной фазы. В результате, если ионная ассоциация катионной части с сульфатными группами и имеет место, то она будет происходить с обеими формами красителя, а при типе заряда $+ / \pm$, судя по данным о диссоциации родамина Б в водно-органических смесях, значения pK_a^i не должны слишком сильно различаться в анионных и неионных мицеллах. Если в качестве pK_a^i взять значение pK_a^{ac} в мицеллярных растворах Твина 80, то для мицелл ДСН (0.05 М Na^+) значение Ψ по ур. (58) при использовании рода-

мина Б получается равным -68 мВ, в то время как при использовании децилэозина: -114 мВ.

В какой мере можно использовать родаминовые красители для исследования поверхностных свойств мицелл катионных ПАВ – покажет будущее.

В последнее время нами совместно с Н. А. Водолазкой, А. Г. Якубовской и А. В. Григоровичем были исследованы спектры поглощения и флуоресценции красителя N,N'-диоктадецилродамина, синтезированного В. И. Алексеевой с сотрудниками (НИОПиК, Москва), в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ различных типов в воде. Краситель использовался в виде препарата состава $HR^+ Cl^-$.



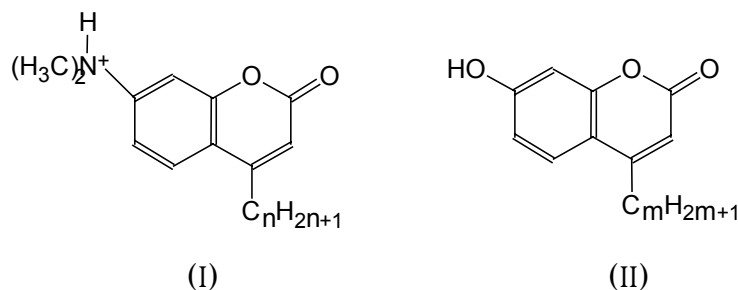
Длинные *n*-октадецильные радикалы способствуют локализации диссоциирующей карбоксильной группы красителя в области границы раздела мицелла/вода. Интересно, что в мицеллярных растворах анионных, неионных и цвиттерионного ПАВ значения сходны со значениями родамина Б [452,469], а также родамина 19 ($VIII \rightleftharpoons IX + H^+$). Тем самым подтверждается ранее сделанный вывод о характере локализации сопряженных форм родамина Б в мицеллах ПАВ [469]. Но особенно важно, что, в отличие от родамина Б или родамина 19, значения pK_a^{ac} этого красителя удалось определить и в мицеллах катионных ПАВ. Таким образом, открывается возможность контроля как отрицательных, так и положительных поверхностных потенциалов с помощью одного и того же индикатора; кроме того, мы получили отклик интенсивности флуоресценции данного родамина, связанного мицеллами, на значение pH водной фазы.

В ходе другого исследования, проведенного нами совместно с Е. Н. Обуховой, Н. А. Водолазкой и Л. Д. Паценкером,¹⁾ были обнаружено, что в мицеллах ДСН при $[Na_w^+] = 0.056$ М для десяти родаминовых красителей со свободной карбоксильной

группой значения pK_a^a остаются в пределах 5.07-5.55 (для родамина Б в этих условиях $pK_a^{ac} = 5.32$ [452,469]).

(5) Наконец, нами было предложено приравнять значения pK_a^i в ионных мицеллах значению pK_a^{ac} того же индикатора в мицеллах цвиттерионного ПАВ, например, ЦДАПС [419]. Для серии сульфоталеинов и некоторых других красителей расчет по ур. (58) приводит к примерно одинаковым значениям Ψ мицелл ЦПХ (в присутствии 0.05 М КСl), которые, однако, заметно отличаются от результатов, полученных для гидрофобного децилфлуоресцеина и стандартного бетаина Райхардта [419].²⁾

(6) В ряде работ [377,381] используются катионный (I) и нейтральный (II) кумарины:

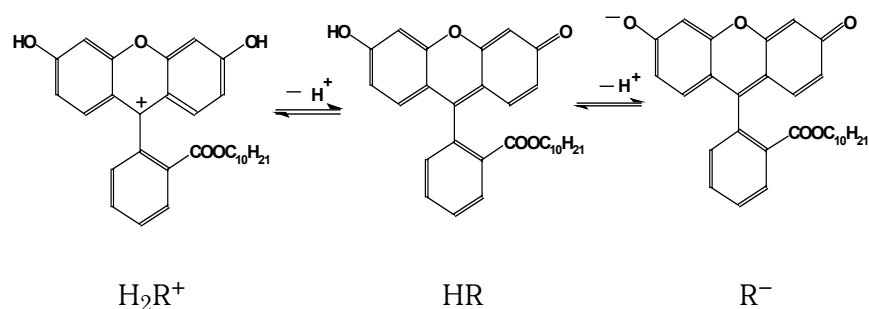


и значение Ψ находят из соотношения (59), принимая $\Delta pK_{a,I}^i = -\Delta pK_{a,II}^i$.

$$0.5[\Delta pK_{a,I}^{ac} + \Delta pK_{a,II}^{ac}] = -\Psi F / 2.3RT \quad (59)$$

Следует, впрочем, заметить, что для исследованных красителей $n \neq m$; имеются сведения, правда, одиночные [351], об определенном влиянии длины радикала на состояние сходных красителей в мицеллах ПАВ. Кроме того, допущение о взаимной компенсации эффектов, не связанных с электрическим потенциалом мицеллярной поверхности, основано лишь на данных для короткоцепочечных аналогов в смесях воды с 1,4-диоксаном [377]. В общем случае такой «зеркальной симметрии» зависимостей для катионных и нейтральных кислот не наблюдается [18,20,23,419].

Поэтому нами для исследования мицелл ПАВ и других лиофильных дисперсий был предложен «бифункциональный» индикатор *n*-децилфлуоресцеин:



С помощью этого индикатора удалось получить разнообразную информацию о мицеллах; подробный анализ данных о ступенчатой диссоциации приводится в отдельной статье [419]. Спектры равновесных форм этого соединения (рисунок 19) аналогичны таковым для короткоцепочечного производного (рис. 20). Для этилфлуоресцеина в воде $pK_{a0}^w = 2.94$, $pK_{a1}^w = 6.31$. Значения pK_a^a *n*-децилфлуоресцеина в различных ультрамикрорегетерогенных системах даны в таблице 15. Однако резко выраженная индивидуальность влияния мицелл различных ПАВ на протолитическое поведение данного соединения также пока не позволяет получить достаточно надежных оценок Ψ [419]. Кроме того, поскольку длинные *n*-децильные радикалы гарантируют полное связывание индикатора мицеллами всех типов, то из уравнения (46) следует, что в рамках классической электростатической модели разность $(pK_{a1}^a - pK_{a0}^a)$ должна оставаться всегда постоянной, чего однако, не наблюдается в действительности (таблица 16).

Можно констатировать, что главным препятствием на пути оценки значений Ψ индикаторным методом является мощное дифференцирующее действие мицеллярной псевдофазы. Причиной является, вероятно, исключительная неоднородность мицелл ПАВ; именно эта их черта и является главным отличием от истинных жидких фаз в строгом понимании этого слова. ³⁾