

УДК 541.13

**ИОНИЗАЦИЯ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В МИЦЕЛЛАХ ПАВ**

© 2008 С. В. Ельцов, З. В. Барсова\*

При помощи потенциометрического титрования определены показатели кажущихся констант диссоциации ( $pK_a^a$ ) ундекановой, миристиновой и пальмитиновой кислот в мицеллах катионных, анионных, неионных и цвиттерионных ПАВ при температуре 298 К и различной ионной силе. На основе значений  $pK_a^a$  рассчитаны изменения констант диссоциации при переходе от воды к мицеллярным растворам ( $\Delta pK_a^a$ ), а также электростатический потенциал слоя Штерна мицелл ПАВ ( $\Psi$ ). Показано, что рост ионной силы приводит к сближению  $pK_a^a$  в мицеллярных растворах ПАВ разного типа. Значения  $\Delta pK_a^a$  и  $\Psi$ , полученные нами при использовании жирных кислот в качестве зондов для исследования мицелл, согласуются с данными, приведенными в литературе, где в качестве зондов использовались индикаторы.

**Введение**

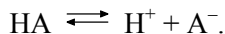
Развитие химии и технологии обуславливает создание большого количества новых органических веществ, субстанций и медицинских препаратов. Анализ таких объектов, которые в большинстве случаев являются гидрофобными веществами, часто проводят титриметрическими методами с использованием токсичных неводных растворителей. Благодаря явлению солюбилизации мицеллярные растворы ПАВ могут рассматриваться как экобезопасная альтернатива токсичным органическим растворителям, которые традиционно используются при титриметрическом определении гидрофобных органических соединений.

При описании и интерпретации равновесий в лиофильных ультрамикрорегерогенных системах большое значение имеет электростатический потенциал поверхности мицелл ПАВ ( $\Psi$ ). Знание этой величины позволяет предсказывать влияние ионной силы на кислотно-основные свойства зондов, которые используются для исследования мицелл, степень связывания зондов с мицеллами, а также устойчивость коллоидных систем. Кроме того представления об электростатическом потенциале могут быть перенесены на биообъекты (биослой липидов, везикулы). Все это обуславливает значительный интерес к измерению электростатического потенциала на границе раздела водный раствор – мицеллы ПАВ.

Для определения величины  $\Psi$  обычно используются молекулы-зонды, в качестве которых часто выступают кислотно-основные индикаторы. Однако данный подход к оценке электростатического потенциала может содержать погрешности, связанные с тем, что такие зонды не всегда локализованы на поверхности мицелл, а также не учитывает тот факт, что достаточно большие по размеру молекулы индикаторов способны искажать структуру самой мицеллы. Более предпочтительным для этой цели представляется использование молекул жирных кислот с углеводородным радикалом, близким по длине к радикалу ПАВ.

В присутствии мицелл ПАВ вещества, находящиеся в растворе, распределяются между объемной и мицеллярной псевдофазами.

Рассмотрим процесс диссоциации слабой кислоты НА:



Если молекулы кислоты и ее анионы связаны мицеллярной фазой, то применение стандартной экспериментальной методики для определения константы диссоциации, дает кажущуюся константу диссоциации  $K_a^a$

\* Украинская инженерно-педагогическая академия, ул. Университетская, 16, Харьков, Украина, 61003

$$K_a^a = \frac{a_{\text{H}^+}^w \cdot c_{\text{A}^-}^m}{c_{\text{HA}}^m}, \quad (1)$$

где  $a_{\text{H}^+}^w$  – активность частицы  $\text{H}^+$  в водной фазе;  $c_{\text{A}^-}^m$  – равновесная концентрация анионов кислоты, связанных мицеллярной фазой;  $c_{\text{HA}}^m$  – равновесная концентрация кислоты в мицеллярной фазе.

Из условия равновесного распределения заряженных частиц между мицеллярной и водной фазами следует:

$$c_i^m = \frac{1}{\gamma_i \cdot f_i^m} \cdot a_i^w \cdot e^{-\frac{z_i F \Psi}{RT}},$$

где  $\gamma_i$  – коэффициент активности переноса  $i$ -го компонента системы из мицеллярной фазы в водную фазу;  $f_i^m$  – концентрационный коэффициент активности компонента в мицеллярной фазе;  $z_i$  – заряд распределяющейся частицы;  $T$  – абсолютная температура, К;  $F$  – постоянная Фарадея;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Подставляя выражения для концентраций частиц, находящихся в мицеллярной фазе, в уравнение (1) и логарифмируя, получаем:

$$\text{p}K_a^a = \text{p}K_a^w + \lg \frac{\gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}^-}} + \lg \frac{f_{\text{A}^-}^m}{f_{\text{HA}^-}^m} - \frac{F\Psi}{2.303RT}, \quad (2)$$

где  $K_a^w$  – термодинамическая константа диссоциации кислоты в воде.

Разность экспериментальных значений  $\text{p}K_a^a$  и  $\text{p}K_a^w$  характеризует эффект среды, обозначаемый как  $\Delta\text{p}K_a^a$ , который определяется величиной потенциала поверхности и соотношением коэффициентов активности

$$\Delta\text{p}K_a^a = \text{p}K_a^a - \text{p}K_a^w = \lg \frac{\gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}^-}} + \lg \frac{f_{\text{A}^-}^m}{f_{\text{HA}^-}^m} - \frac{\Psi F}{2.303RT}. \quad (3)$$

Первые три слагаемых уравнения (2) обычно объединяют в виде внутренней (intrinsic) константы  $\text{p}K_a^i$

$$\text{p}K_a^i = \text{p}K_a^w + \lg \frac{\gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}^-}} + \lg \frac{f_{\text{A}^-}^m}{f_{\text{HA}^-}^m}. \quad (4)$$

Внутренняя константа  $K_a^i$  характеризует двухфазное равновесие [1, 2]



и связана с константой диссоциации кислоты в мицеллярной фазе ( $K_a^m$ ) соотношением

$$\text{p}K_a^i = \text{p}K_a^m - \lg \gamma_{\text{H}^+},$$

$$\text{где } K_a^m = \frac{a_{\text{M}^+}^m a_{\text{A}^-}^m}{a_{\text{HA}}^m}.$$

С учетом уравнения (4) имеем

$$pK_a^a = pK_a^i - \frac{F\Psi}{2.303RT}, \quad (5)$$

поэтому о внутренней константе можно говорить, что она равна кажущейся константе диссоциации при локализации сопряженных форм кислоты на незаряженной поверхности [3, 4].

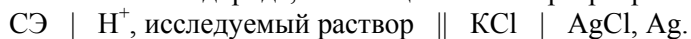
Закономерность, выражаемая уравнением (5), позволяет рассчитать значение электростатического потенциала поверхности

$$\Psi = \frac{2.303RT}{F}(pK_a^i - pK_a^a). \quad (6)$$

Для использования уравнения (6) необходимо знание величины  $K_a^i$ , в качестве которой часто используют значение  $K_a^a$ , определенное в мицеллах неиногенного ПАВ [2].

### Экспериментальная часть

Определение  $pK_a^a$  проводили методом потенциометрического титрования. Для этого использовали гальваническую цепь с переносом, состоящую из стеклянного электрода (СЭ) марки ЭСЛ-43-07, обратимого к ионам водорода, и насыщенного хлорсеребряного электрода



Измерение ЭДС цепи проводили с помощью потенциометра постоянного тока Р-37-1. В качестве нуль-инструмента использовали рН-метр-милливольтметр рН-673. Для проведения титрования при постоянной температуре использовали стеклянную ячейку с рубашкой, внутри которой циркулировала вода. Ячейку подключали к водному термостату типа УТ-15, точность термостатирования составляла  $\pm 0.1^\circ$ . В ходе титрования исследуемый раствор непрерывно перемешивался при помощи магнитной мешалки.

Гальваническую цепь калибровали по стандартным водным буферным растворам с рН 1.68, 4.01, 6.86, 9.18, тангенс угла наклона зависимости ЭДС от рН составлял 58.3 мВ. Для приготовления стандартных буферных растворов использовали стандарт-титры Киевского завода РИАП. Значение ЭДС измеряли после каждого добавления титранта, время установления равновесия составляло приблизительно 10-15 минут. Дозирование титранта проводили микробюреткой с погрешностью  $\pm 0.01$  мл.

Для приготовления растворов использовались ПАВ производства "Sigma" и "Merk", которые не подвергались дополнительной очистке.

Миристиновая кислота ( $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$ ) была получена из натриевой соли ( $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COONa}$ ) квалификации „ч“. Для этого навеску соли массой 20 г растворили в 400 мл воды. Полное растворение соли проходило при нагревании до  $70^\circ\text{C}$ , к полученному раствору по каплям добавляли концентрированную соляную кислоту (4.0 моль/л) объемом 50 мл. Полученную таким образом кислоту очищали при нагревании до  $70^\circ\text{C}$  в воде при постоянном перемешивании [5]. Исходные препараты стеариновой ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ) и пальмитиновой ( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ) кислот квалификации „ч“ были очищены перекристаллизацией из этанола. Чистоту полученных кислот проверяли по температуре плавления ( $t_m$  составляла  $68^\circ\text{C}$  и  $62.5^\circ\text{C}$ , соответственно). В работе использовали ундекановую кислоту ( $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COOH}$ ) квалификации „ос. ч.“ (98.1%).

Раствор щелочи (NaOH) готовили на основе воды, не содержащей углекислый газ. Такая вода была получена следующим путем: дистиллированную воду энергично кипятили на протяжении 40 минут, после чего закрывали колбу чистой резиновой пробкой и охлаждали [6]. Потом в эту воду вносили водный насыщенный раствор NaOH в таком количестве, чтобы образовался раствор с концентрацией примерно 0.1 моль/л. Точную концентрацию NaOH в растворе определяли титрованием по бифталату калия [7]. Хранили такой раствор изолированным от контакта с воздухом.

Для определения значений  $pK_a^a$  готовили растворы, в которых концентрация кислоты составляла примерно  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а концентрация ПАВ варьировалась от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Соотношение концентраций ПАВ и кислот подбирались таким образом, чтобы на каждую мицеллу ПАВ приходилось от одной до пяти молекул кислоты. Исследуемые растворы содержали фоновый электролит: NaCl (0.4 моль/л) или KCl (2.0 моль/л); были также исследованы и рас-

творы не содержащие добавок электролитов. Для проведения каждого титрования брали 25 мл раствора. Для расчетов значений  $pK_a^a$  использовали по 7-15 точек кривой титрования, в которых исследуемая кислота оттитрована на 25-75%.

Расчет  $pK_a^a$  проводился следующим образом. Согласно определению величины  $K_a^a$ , для  $i$ -ой точки кривой титрования справедливо уравнение:

$$pK_{a,i}^a = pN_i - \lg \left( \frac{n_{A^-,i}}{n_{HA,i}} \right), \quad (7)$$

где  $pN_i$  – значение рН раствора в данной точке титрования;  $n_{A^-,i}$  – количество анионов кислоты, которое равняется количеству титранта  $n_{NaOH,i}$ , добавленного к раствору;  $n_{HA,i}$  – количество молекул кислоты в растворе. Очевидно, что  $n_{HA,i} = n_0 - n_{NaOH,i}$ , где  $n_0$  – начальное количество кислоты в растворе. Учитывая, что  $n_0 = c_{NaOH} \times V_{m.э.}$ , а  $n_{NaOH,i} = c_{NaOH} \times V_i$ , где  $c_{NaOH}$  – концентрация титранта,  $V_{m.э.}$  – объем титранта в точке эквивалентности, из уравнения (7) получаем уравнение, которое использовалось в расчетах

$$pK_{a,i}^a = pN_i - \lg \left( \frac{V_i}{V_{m.э.} - V_i} \right). \quad (8)$$

Точность воспроизведения величин  $pK_a^a$  описанным методом составляет примерно  $\pm 0.1$ .

Считается, что результаты определений констант кислотно-основного равновесия, проведенные в растворах, контактирующих с воздухом, могут содержать погрешности, связанные с растворением в исследуемом растворе углекислого газа, который содержится в воздухе [8, 9].

Для проверки влияния  $CO_2$  на величины  $pK_a^a$  проведено исследование диссоциации миристиновой кислоты в мицеллах ДСН при барботировании азота через раствор. Такой эксперимент дает значения  $pK_a^a$ , которые в пределах точности воспроизведения результатов совпадают с величинами, определенными обычным образом (без использования азота). Проведена также обработка экспериментальных данных с учетом равновесий растворения  $CO_2$ , образования угольной кислоты и ее диссоциации; для этого была использована программа CLINP 2.1 [10-12]. Результаты этих расчетов свидетельствуют о том, что углекислый газ из воздуха, который растворяется в исследуемом растворе, практически не влияет на определяемую величину  $pK_a^a$ .

### Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены значения  $pK_a^a$  ундекановой, миристиновой, пальмитиновой кислот в растворах, содержащих мицеллы ПАВ: анионного – додецилсульфат натрия (ДСН), катионного – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), неионогенного – Бридж-35 и цвиттерионного – цетилдиметиламмоний пропан сульфонат (ЦДАПС), а также фоновый электролит (NaCl) с концентрацией 0.4 моль/л. Такая концентрация фонового электролита создает условия для образования цилиндрических мицелл ДСН, что обеспечивает хорошую солюбилизацию молекул кислот с углеводородными радикалами большими, чем у анионов этого ПАВ. Величину  $pK_a^a$  стеариновой кислоты определить не удалось, так как ее молекулы в данных условиях практически не солюбилизируются мицеллами использованных ПАВ, и наблюдается расслоение системы. Из данных табл. 1 видно, что для каждого типа ПАВ значения  $pK_a^a$  мало зависят от длины радикала исследуемых кислот. При этом  $pK_a^a$  в катионных ПАВ ниже, чем в анионных, что согласуется с литературными данными [16-18], а также знаком потенциала слоя Штерна мицелл ПАВ  $\Psi$  в уравнении (5).

**Таблица 1.** Величины  $pK_a^a$  и  $\Delta pK_a^a$  исследованных жирных кислот в растворах, содержащих мицеллы ДСН, ЦТАБ, Бридж-35, ЦДАПС и фоновый электролит NaCl (0.4 моль/л)

Кислота	ДСН		ЦТАБ		Бридж-35		ЦДАПС	
	$pK_a^a$	$\Delta pK_a^a$	$pK_a^a$	$\Delta pK_a^a$	$pK_a^a$	$\Delta pK_a^a$	$pK_a^a$	$\Delta pK_a^a$
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> COOH	7.26	2.46	5.59	0.79	–	–	–	–
C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOH	7.38	2.58	5.41	0.61	6.56	1.76	7.34	2.54
C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	7.34	2.54	5.49	0.69	–	–	–	–

Известно [4, 13-15], что константы диссоциации уксусной, *n*-пропионовой и *n*-бутановой кислот в воде мало зависят от длины углеводородного радикала в молекуле кислоты, а величины их  $pK_a$  близки к 4.8. Поскольку экспериментальное определение  $pK_a$  в воде для исследованных нами кислот едва ли возможно вследствие их малой растворимости, то для них в качестве оценочного значения  $pK_a^w$  была взята величина 4.80. Рассчитанные на основе этого значения  $pK_a^w$  изменения  $pK_a$  при переходе от воды к мицеллярным растворам ПАВ ( $\Delta pK_a^a$ ) также приведены в таблице 1.

Зависимость величины  $pK_a$  согласуется с литературными данными по влиянию типа ПАВ на величину константы диссоциации кислот. Так в работе [15] авторами получены значения  $pK_a^a$  лауриновой кислоты, равные 7.2-7.6 в мицеллах анионного ПАВ (ДСН), 5.7-6.2 в мицеллах катионного ПАВ (*n*-додецилтриметиламмоний бромид) и 6.6-6.7 в мицеллах неионогенного ПАВ (*n*-додецилоктаэтиленгликомоноэфир); приведенные значения констант определены при различных концентрациях ПАВ и отсутствии фонового электролита.

Так как длина радикала изученных кислот практически не влияет на значение  $pK_a^a$  в мицеллярных растворах ПАВ, то для исследований по влиянию добавок электролитов на константы диссоциации была выбрана миристиновая кислота. Этот выбор обусловлен тем, что кислота с меньшим углеводородным радикалом может растворяться в воде, а кислота с более длинным радикалом – хуже сольбилизируется мицеллами используемых ПАВ. Результаты экспериментов по исследованию влияния добавок электролитов на величины  $pK_a^a$  миристиновой кислоты приведены в таблице 2.

**Таблица 2.** Величины  $pK_a^a$  и  $\Delta pK_a^a$  миристиновой кислоты в растворах, содержащих мицеллы ДСН, ЦТАБ, Бридж-35 и ЦДАПС, а также различные количества фонового электролита

Фоновый электролит	ДСН		ЦТАБ		Бридж-35		ЦДАПС	
	$pK_a^a$	$\Delta pK_a^a$	$pK_a^a$	$\Delta pK_a^a$	$pK_a^a$	$\Delta pK_a^a$	$pK_a^a$	$\Delta pK_a^a$
Без добавок электролита	8.45	3.65	5.34	0.54	6.36	1.56	расслоение системы при $t$ ниже 60 °С	
NaCl, 0.4 моль/л	7.38	2.58	5.41	0.61	6.56	1.76	7.34	2.54
KCl, 2.0 моль/л	расслоение системы		расслоение системы		расслоение системы		6.96	2.16

В работе [17] методом потенциометрического титрования определены константы диссоциации миристиновой кислоты в мицеллах различных неионогенных ПАВ, показатели которых лежат в пределах от 6.1 до 6.6, это хорошо согласуется с результатами, полученными нами для Бридж-35.

Результаты, приведенные в табл. 2, согласуются с литературными данными [16, 18], полученными с помощью индикаторов, свидетельствующими о том, что при добавлении электролита к мицеллярному раствору происходит снижение величины электростатического потенциала

слоя Штерна, вызванное экранированием заряда поверхности, что ведет к сближению значений  $pK_a^a$  в мицеллах ПАВ разного типа. При этом увеличение ионной силы в растворах, которые содержат мицеллы ДСН, приводит к уменьшению величины  $pK_a^a$ , а в растворах, содержащих мицеллы ЦТАБ и Бридж-35, – к ее увеличению. Значения  $pK_a^a$  миристиновой кислоты, полученные нами для растворов, содержащих мицеллы цвиттерионного ПАВ ЦДАПС, близки к значениям  $pK_a^a$  в анионном ПАВ ДСН, причем увеличение концентрации электролита в этой системе также, как и в случае ДСН, приводит к уменьшению величины  $pK_a^a$ . Этот факт может быть объяснен тем, что анионы, образующиеся при диссоциации кислоты, в мицеллах ЦДАПС локализируются в области расположения сульфонатных групп ПАВ.

На основании полученных значений  $pK_a^a$  миристиновой кислоты по уравнению (5) были рассчитаны значения потенциала  $\Psi$  слоя Штерна мицелл ДСН и ЦТАБ. При этом в качестве  $pK_a^i$  были использованы величины  $pK_a^a$ , определенные в мицеллах неионогенного ПАВ Бридж-35. Полученные величины  $\Psi$  приведены в таблице 3. Погрешность расчета потенциала поверхности, оцененная на основании погрешности величин  $pK_a^a$ , составляет не менее 12 мВ. С учетом этого можно считать, что полученные значения потенциала согласуются с литературными данными [16, 18], где приводятся величины  $\Psi$  для мицелл ПАВ различного типа, определенные при помощи индикаторов.

**Таблица 3.** Значения потенциала слоя Штерна (мВ) мицелл ДСН, ЦТАБ и ЦДАПС

Фоновый электролит	ДСН	ЦТАБ	ЦДАПС
Без добавок электролита	-124	+59	-
NaCl, 0.4 моль/л	-47	+71	-
KCl, 2 моль/л	-	-	+46
KCl, 4 моль/л, [18]	-	+17	-
NaCl, 0.05 моль/л, [18]	-58	+102	+37
NaCl, 0.4 моль/л, [18]	-11	-	-
KCl + HBr, 0.4 моль/л, [18]	-	+54	-

### Выводы

Исходя из полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. В мицеллярных растворах ДСН и ЦТАБ величина  $pK_a^a$  исследованных жирных кислот (ундекановой, миристиновой и пальмитиновой) практически не зависит от длины углеводородного радикала кислоты.
2. Значения  $pK_a^a$  исследованных кислот в мицеллярных растворах катионных ПАВ ниже, а анионных – выше, чем в растворах неионогенных ПАВ; это согласуется со знаком потенциала поверхности мицелл ПАВ. Величина  $pK_a^a$  в цвиттерионных ПАВ приблизительно равна значению  $pK_a^a$  в анионных ПАВ.
3. Увеличение ионной силы раствора приводит к сближению величин  $pK_a^a$  миристиновой кислоты в мицеллярных растворах катионных и анионных ПАВ, и практически не влияет на значение  $pK_a^a$  в мицеллярных растворах неионных и цвиттерионных ПАВ.

4. Значения  $\Delta pK_a^a$  и  $\Psi$ , полученные нами при использовании жирных кислот в качестве зондов, согласуются с данными, приведенными в литературе, где в качестве зондов использовались кислотно-основные индикаторы.

#### Благодарности

Авторы выражают благодарность проф. Н.О. Мчедлову-Петросяну и доц. Н.А. Водолазкой за обсуждение результатов работы, а также проф. Ю.В. Холину за помощь в работе с программой CLINP.

#### Литература

1. Fernandes M.S., Fromherz P. J. Phys. Chem. 1977. Vol.81. No.18. P.1755-1761.
2. Мчедлов-Петросян Н.О., Пличко А.В., Шумахер А.С. Хим. физика. 1996. Т.15. №11. С.105-120.
3. El Seoud O.A. Advances in colloid and interface science. 1989. Vol.30. P.1-30.
4. Minero C., Pelizzetti E. Advances in colloid and interface science. 1992. Vol.37. P.319-334.
5. Синтез органических препаратов. Сборник 1. М.: Гос. изд-во иностранной литературы. 1949. 604 с.
6. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. Л., М.: Химия, 1964. 180 с.
7. Бейтс Р. Определение рН: Теория и практика. 1968. 398 с.
8. Фролов В.Ю., Бабашов М.А., Кудрявцев С.Г. Журн. физ. химии. 1992. Т.60. №11. С.2970-2974.
9. Фролов В.Ю., Бабашов М.А., Кудрявцев С.Г. Журн. физ. химии. 1992. Т.60. №11. С.2975-2980.
10. <http://klsp.kharkov.ua/kholin/clinp.html>.
11. Мерный С.А., Коняев Д.С., Холин Ю.В. Вестник Харьковского университета. №420. Химические науки. №2. 1998. С.112-120.
12. Холин Ю.В., Коняев Д.С., Мерный С.А. Вестник Харьковского университета. Химия. №437. Вып.3 (26). 1999. С.17-35.
13. Kanicky J.R., Poniatowski A.F., Mehta N.R., Shah D.O. Langmuir. 2000. Vol.16. No.1. P.172-177.
14. Kanicky J.R., Shah D.O. Langmuir. 2003. Vol.19. No.6. P.2034-2038.
15. Da Silva F. L. B., Bogren D., Söderman O. J. Phys. Chem. B. 2002. Vol.106. No.13. P.3515-3522.
16. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: изд-во ХНУ им. В.Н.Каразина, 2004. 326 с.
17. Whiddon Ch.R., Bunton C.A., Söderman O. J. Phys. Chem. B. 2003. Vol.107. No.4. P.1001-1005.
18. Mchedlov-Petrossyan N.O., Vodolazkaya N.A., Yakubovskaya A.G., Grigorovich A.V., Alekseeva V.I., Savvina L.P. J. Phys. Org. Chem. 2007. Vol.20. P.332-344.

*Поступила в редакцию 14 июня 2008 г.*

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). S. V. Eltsov, Z. V. Barsova. Ionization of long-chain fatty acids in micellar solutions of surfactants.

Ionization constants ( $K_a^a$ ) of some fatty acids (hendecanoic, myristic and palmitic) solubilized in surfactant micelles of different types – anionic (sodium dodecyl sulfate), cationic (cetyltrimethylammonium bromide), nonionic (brij-35) and zwitterionic (cetyldimethylammoniumpropane sulphonate) have been determined at different ionic strength at 298 K using the potentiometric titration method. The  $\Delta pK_a^a$  and  $\Psi$  values calculated by the shift in  $pK_a^a$  correlate with reference data obtained by using acid-base indicators as probes.