

УДК 543.544.341.2

КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ ОЦТОВОЇ, 1-ПРОПАНОВОЇ, 1-БУТАНОВОЇ, 1-ПЕНТАНОВОЇ, 1-ГЕКСАНОВОЇ, МОНО- ТА ТРИХЛОРОЦТОВОЇ КИСЛОТ У МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ ТА БРИДЖ 35

© 2008 О. П. Бойченко, В. В. Гаджерига, В. В. Марков, Ле Тхі Кім Зунг, Ле Конг Хоан, Л. П. Логінова

Визначено константи дисоціації оцтової, 1-пропанової, 1-бутанової, 1-пентанової, 1-гексанової кислот у водних розчинах та міцелярних розчинах додецилсульфату натрію та Бридж 35 за різних концентрацій поверхнево-активної речовини, а також моно- та трихлороцтової кислот у присутності додецилсульфату натрію. Проаналізовано вплив природи та концентрації поверхнево-активної речовини на показники «уявних» констант дисоціації кислот. Розраховано константи зв'язування молекулярних форм карбонових кислот міцелами додецилсульфату натрію.

1. Вступ

Карбоксильна група входить до складу численних органічних сполук, що відіграють значну роль у біологічних процесах. Найпростіші представники сполук з карбоксильною групою – аліфатичні карбонові кислоти, синтезують у значних кількостях та широко використовують у промисловості [1]. Фізико-хімічні властивості карбонових кислот, зокрема, їх константи дисоціації у водних, водно-органічних розчинах та різних органічних розчинниках детально досліджено [2-6], але й по сьогодні продовжують з'являтися роботи з уточнення даних, зокрема, для водно-сольових систем [7].

В останні роки все більшу увагу привертають екологічно безпечні середовища для проведення хімічних реакцій та хімічного аналізу, такі як організовані розчини поверхнево-активних речовин (ПАР) та іонні рідини [8,9]. Успішним прикладом застосування міцелярних середовищ у хімічному аналізі стала міцелярна рідинна хроматографія (МРХ), в якій як рухомі фази використовують міцелярні розчини ПАР різного зарядного типу, частіше за все додецилсульфату натрію, Бриджу 35 та цетилпіридинію хлорид, що модифіковані невеликими добавками аліфатичних карбонових спиртів з кількістю атомів Карбону від 2 до 6 [10]. Нещодавно як модифікатори міцелярних рухомих фаз на основі додецилсульфату натрію були запропоновані аліфатичні карбонові кислоти з аналогічною довжиною вуглеводневого ланцюга [11,12]. Виявилось також, що хлорпохідні оцтової кислоти, застосовані як рН-регулюючі компоненти рухомих фаз, впливають на селективність розділення в МРХ, що свідчить про їх модифікуючу дію на міцели ПАР [13]. Ці спостереження було підтверджено у роботі [14], де визначено вплив добавок ряду карбонових кислот на характеристики міцелоутворення додецилсульфату натрію.

Для опису модифікуючої дії кислот на міцелярні рухомі фази потрібні дані про дисоціацію кислот у міцелярних середовищах ПАР. Однак, наскільки нам відомо, дані про вплив міцел ПАР на константи дисоціації оцтової, 1-пропанової (пропіонової), 1-бутанової (масляної), 1-пентанової (валеріанової), 1-гексанової (капронової) кислот обмежені лише нашою попередньою роботою [11], в якій було визначено константи дисоціації цих кислот у присутності додецилсульфату натрію. Дані про інший важливий параметр – константу зв'язування кислот міцелами ПАР взагалі відсутні. Даних про вплив міцел ПАР на константи дисоціації хлорпохідних оцтової кислоти також не було знайдено.

У цій роботі одержано «уявні» константи дисоціації карбонових кислот у середовищах з різною концентрацією додецилсульфату натрію та Бридж 35 та розраховано константи зв'язування аліфатичних карбонових кислот міцелами додецилсульфату натрію.

2. Експериментальна частина**2.1 Реагенти та стандартні розчини**

Вихідний розчин NaOH з концентрацією 0.100 моль/л готували з насиченого розчину NaOH за відомою методикою [15]. Концентрацію стандартного розчину встановлювали титруванням наважок перекристалізованої адипінової кислоти.

Вихідні розчини оцтової (х.ч., ГОСТ 61-75), 1-пропанової (Мерк, для синтезу), 1-бутанової (х.ч., очищена перегонкою) та 1-пентанової кислот (ч., $\geq 98\%$) з концентрацією 0.1 моль/л готували розчиненням відповідного об'єму кожної кислоти у воді, точну концентрацію кислот отримували титруванням розчином NaOH з відомою концентрацією з візуальною або потенці-

ометричною індикацією кінцевої точки титрування. Вихідний розчин 1-гексанової (капронової) кислоти (ч.) з концентрацією 0.05 моль/л готували аналогічно вихідним розчинам аліфатичних карбонових кислот. Вихідний розчини монохлороцтової (ч., $\geq 97\%$) та трихлороцтової кислот (Мерк) з концентрацією 0.1 моль/л готували розчиненням наважок відповідних кислот у воді. Через гіроскопічність хлорпохідних оцтової кислоти їх концентрації уточнювали титруванням розчином NaOH. Вихідний розчин NaCl, що використовували як фоновий електроліт готували за наважкою NaCl (ч.д.а., $\geq 99.8\%$). Вихідний розчин додецилсульфату натрію (ДДС) готували за наважками перекристалізованого з ізопропілового спирту ДСН (AppliChem, 97%). Вміст основного компоненту у перекристалізованому продукті складав близько 99% за визначенням методом двофазного титрування з метиленовим голубим. Вихідний розчин Бридж 35 готували за наважкою Бридж 35 (Мерк, для синтезу, $\geq 97\%$). Для приготування усіх розчинів використовувалась бідистильована вода.

2.2 Обладнання та методика потенціометричних вимірювань

Потенціометричні вимірювання проводили за температури 25.0 ± 0.1 °С, що підтримувалась термостатом. Потенціометрична комірка складалась з скляного електроду «ЭСЛ-63-07» та напівелементу порівняння «ЭВЛ-1М3». Рідинне сполучення за титрувань у міцелярних розчинах ДСН здійснювали за допомогою сольового містка, заповненого розчином 1 моль/л NH_4NO_3 у агар-агаровому гелі. Комірку градували за стандартними буферними розчинами з рН 1.68, 3.56 або 4.01. Стабільність градувальних параметрів перевіряли перед титруванням та після його закінчення. Значення е.р.с. вимірювали за компенсаційною схемою (потенціометр Р 307, рН-метр рН-121 як нуль-інструмент).

Титрування 20 мл розчину кислоти з концентрацією 0.01 моль/л для аліфатичних карбонових кислот і 0.02 моль/л для моно- та трихлороцтової кислот у відповідному середовищі проводили, додаючи по 1 мл розчину титранту з концентрацією 0.01 моль/л або 0.02 моль/л відповідно. Криві титрування склались з 16-20 точок. Кожне титрування проводили не менше двох раз.

2.3 Розрахунок констант дисоціації

Дані потенціометричних титрувань обробляли за програмою Clinp 2.1 (Холін Ю.В., Мерний С.А., Коляев Д.С. <http://www.bestnet.kharkov.ua/kholin/clinp.html>). Для розрахунку констант дисоціації використовували дані потенціометричних титрувань, де ступінь відтитрованості складала від 20% до 80%. Обчислені значення показників констант дисоціації у межах похибки вимірювання співпадали з тими, що відповідають мінімальному значенню критерію адекватності χ^2 за варіювання концентрації кислоти та титранту для кожного титрування. Дані паралельних вимірювань усереднювали, використовуючи підхід, запропонований раніше [16], що був реалізований в середовищі MATLAB 7.1 [17].

3. Результати та обговорення

3.1 Константи дисоціації карбонових кислот у водному середовищі

Для тестування методики експерименту та обробки даних було визначено константи дисоціації об'єктів дослідження у водному середовищі (0.10 моль/л NaCl). Літературні дані, а також дані, отримані нами, представлено у таблиці 1. Одержані показники констант дисоціації добре узгоджуються з літературними, хоча і є дещо завищеними для незаміщених карбонових кислот. Цей факт може пояснюватись тим, що в нашій роботі константи дисоціації є змішаними, а в роботі [20] – концентраційними. У роботі [7] наведено константи у шкалі молярності, однак їх можна безпосередньо порівнювати з константами, отриманими у шкалі молярних концентрацій, оскільки для такого значення іонної сили, як показують обчислення з використанням програмного продукту, створеного за підтримки ІЮПАК [18], значення показників констант дисоціації виявляються однакови для обох шкал.

У випадку монохлороцтової та трихлороцтової кислот одержані нами константи є концентраційними через необхідність врахування концентрації гідроксоній іонів у рівняннях матеріального балансу для кислот середньої сили. При їх розрахунку використовували коефіцієнти активності гідроксоній іонів, отримані за рівнянням Дебая-Хюккеля зі значеннями параметрів, наведеними у монографії [19]. Одержані нами оцінки констант цих кислот у водних розчинах співпадають з літературними даними (Табл. 1).

Узгодженість між літературними та одержаними у роботі даними для водних розчинів свідчить про надійність підходу до досліджень протолітичних рівноваг карбонових кислот і дозволяє застосувати його в організованих середовищах.

Таблиця 1. Показники констант дисоціації карбонових кислот за температури 25 °С

Кислота	$I = 0.1$ моль/л [20]	$I_m = 0.1$ моль/кг	Наші дані
Оцтова	4.56±0.03		4.63±0.04
1-Пропанова	4.67±0.02	4.676 [7] ¹	4.73±0.04
1-Бутанова	4.63	4.627 [7] ¹	4.69±0.04
1-Пентанова	4.64		4.72±0.04
1-Гексанова			4.72±0.04
Монохлороцтова	2.68±0.06		2.62±0.05
Трихлороцтова	0.66		0.66±0.10

3.2 Вплив міцелярного середовища додецилсульфату натрію та Бридж 35 на константи дисоціації карбонових кислот

Найбільш придатним та простим для характеристики впливу середовища на протолітичні рівноваги у міцелярних розчинах поверхнево-активних речовин виявилось застосування так званих «уявних» констант дисоціації та їх показників [21]:

$$pK_a^{app} = pN_w + \lg \frac{[HA]_w + [HA]_m}{[A]_w + [A]_m}, \quad (1)$$

де pN_w – значення рН, що виміряне у міцелярному розчині ПАР та відноситься до об'єму водної фази; $[HA]_w$, $[A]_w$ та $[HA]_m$, $[A]_m$ – рівноважні концентрації протонованої та депротонованої форм кислоти, що знаходяться у водній та міцелярній фазі відповідно.

У табл. 2 наведено значення показників «уявних» констант дисоціації оцтової, 1-пропанової, 1-бутанової, 1-пентанової, 1-гексанової кислот у міцелярних розчинах ДСН або Бридж 35 за концентрацій 0.05 моль/л та 0.10 моль/л. Показники констант дисоціації як за використання аніонної, так і неіонної ПАР збільшуються порівняно з водним середовищем, що узгоджується з правилом Хартлі щодо впливу міцелярного середовища аніонних та неіонних ПАР на протолітичні властивості кислот зарядного типу 0/- [22].

Ефект міцелярного середовища ПАР виражається різницею показників «уявної» константи дисоціації та константи дисоціації, отриманої за аналогічних умов у водному середовищі: $\Delta pK_a = pK_a^{app} - pK_a$. З таблиці 2 видно, що вплив міцелярного середовища ДСН та Бриджу 35 збільшується зі збільшенням кількості атомів Карбону у молекулі карбонової кислоти і, як наслідок, її гідрофобності. Так, якщо для оцтової кислоти показник константи дисоціації практично не змінився, то 1-гексанова кислота як у присутності ДСН, так і у присутності Бридж 35 стала помітно слабшою, що свідчить про диференціювання сили кислот у присутності міцел ПАР.

Доцільно порівняти вплив природи ПАР, що мають однакові вуглеводневі радикали та різні головні групи, на значення «уявних» констант дисоціації. З табл. 2 видно, що міцели Бридж 35 викликають дещо більшу зміну констант дисоціації, можливо, у зв'язку з їх більшою концентрацією. Число агрегації Бридж 35 складає близько 42 [23,24], в той час як для ДСН – 62.

Таблиця 2. Значення «уявних» показників констант дисоціації карбонових кислот та ефекти міцелярного середовища за концентрацій Бридж 35 та ДСН 0.05 моль/л та 0.10 моль/л у присутності 0.10 моль/л NaCl

Кислота	0.05 моль/л Бридж 35; 0.10 моль/л NaCl	ΔpK_a	0.10 моль/л Бридж 35; 0.10 моль/л NaCl	ΔpK_a	0.05 моль/л ДСН; 0.10 моль/л NaCl	ΔpK_a	0.10 моль/л ДСН; 0.10 моль/л NaCl	ΔpK_a
Оцтова	-		4.72	0.09	4.65	0.02	4.69	0.06
1-Пропанова	4.83	0.10	4.91	0.18	4.76	0.03	4.86	0.13
1-Бутанова	4.85	0.16	4.96	0.27	4.80	0.11	4.96	0.17
1-Пентанова	4.96	0.24	5.13	0.41	4.89	0.17	5.09	0.31
1-Гексанова	5.27	0.55	5.45	0.73	5.20	0.48	5.46	0.74

довірчі інтервали складають ±0.04 логарифмічних одиниць

3.3 Константи зв'язування карбонових кислот міцелями додецилсульфату натрію

Важливою характеристикою для розуміння взаємодій у організованих розчинах ПАР та їх використання у хімічному аналізі є константа зв'язування реагентів міцелями ПАР [25]. Одним з методів розрахунку констант зв'язування реагентів, що виявляють протолітичні властивості, є аналіз залежностей pK_a^{app} від концентрації ПАР [21,26].

Зв'язування протолітичної форми міцелярною псевдофазою ПАР можна виразити константою зв'язування, K_f . Наприклад, зв'язування форми НА відповідає наступній хімічній реакції між частинкою НА та міцелями ПАР:



у відповідному рівнянні ЗДМ замість концентрації міцел часто використовують концентрацію міцелізованої ПАР:

$$K_{b,A} = \frac{[HAMic]}{[HA][Mic]} = \frac{[HAMic]}{[HA](c_s - cmc)}, \quad (3)$$

де $[HAMic]$ – рівноважна концентрація міцелярно зв'язаного НА; $[HA]$ – рівноважна концентрація НА у водній фазі; $[Mic]$ – рівноважна концентрація міцелізованої ПАР, що дорівнює загальній концентрації ПАР без урахування критичної концентрації міцелоутворення (cmc , *critical micelle concentration*).

За використання констант зв'язування рівн. (1) може бути представлено наступним чином:

$$pK_a^{app} = pK_a + \lg \frac{(1 + K_{b,HA}(c_s - cmc))}{(1 + K_{b,A}(c_s - cmc))} \quad (4)$$

де $K_{b,HA}$, $K_{b,A}$ – константи зв'язування протонованої та депротонованої форм кислоти.

Невідомі значення констант зв'язування можуть бути розраховані при наявності низки «уявних» констант дисоціації в залежності від концентрації ПАР, наприклад, за використання лінеаризованої форми рівн. (4), або за нелінійним методом найменших квадратів.

В табл. 3 та 4 наведено показники констант дисоціації карбонових кислот за різних концентрацій ДСН. В розчинах з концентрацією ДСН менше 0.10 моль/л вводили добавки NaCl, щоб сумарна концентрація електролітів дорівнювала 0.10 моль/л; більш концентровані розчини ДСН не містили фонового електроліту.

Таблиця 3. Показники «уявних» констант дисоціації 1-пропанової, 1-бутанової, 1-пентанової, 1-гексанової кислот за різних концентрацій ДСН

с (ДСН), моль/л	pK_a^{app}							
	1-Пропанова	ΔpK_a	1-Бутанова	ΔpK_a	1-Пентанова	ΔpK_a	1-Гексанова	ΔpK_a
0.01	4.75±0.04	0.02	4.57±0.02	-0.16	4.68±0.05	-0.05	4.67±0.02	-0.06
0.03	4.77±0.05	0.04	4.64±0.02	-0.09	4.73±0.03	0.01	4.90±0.02	0.17
0.05	4.79±0.05	0.06	4.70±0.03	-0.03	4.91±0.02	0.18	5.03±0.02	0.30
0.07	4.79±0.05	0.06	4.79±0.03	0.06	4.94±0.08	0.21	5.17±0.02	0.44
0.10	---	---	4.83±0.05	0.10	5.00±0.03	0.27	5.31±0.02	0.58
0.15	4.78±0.06	0.05	5.06±0.05	0.33	5.14±0.03	0.41	5.45±0.03	0.72
0.20	4.83±0.04	0.1	5.05±0.06	0.32	5.16±0.03	0.43	5.54±0.03	0.81
0.30	---	---	5.05±0.05	0.32	5.28±0.09	0.55	5.51±0.06	0.78

Таблиця 4. Показники «уявних» констант дисоціації хлоропохідних оцтової кислоти за різних концентрацій ДСН

с (ДСН), моль/л	pK_a^{app}			
	Монохлороцтова кислота	ΔpK_a	Трихлороцтова кислота	ΔpK_a
0.01	2.71	0.09	0.87	0.21
0.03	2.77	0.15	1.40	0.74
0.05	2.84	0.22	1.85	1.19
0.10	3.02	0.40	2.46	1.80
0.20	3.03	0.41	2.68	2.02

Сила кислот зменшується зі збільшенням концентрації ДСН у розчині спочатку досить швидко, а при концентрації ДСН близько 0.15 моль/л виходить на плато. Цікаво, що за малих концентрацій ДСН спостерігається негативні ефекти міцелярного середовища для 1-бутанової, 1-пентанової та 1-гексанової кислот, однак вони лежать у межах невизначеності оцінок констант. Це може бути також проявом відмінностей у іонних силах розчинів ДСН та NaCl.

Загалом видно, що найбільш помітний ефект міцелярного середовища спостерігається для 1-гексанової кислоти та трихлороцтової кислоти. Для 1-пропіонової кислоти зміна показника «уявної» константи лежить у межах невизначеності її оцінки.

Константи зв'язування аніонних форм кислот, розраховані за залежностями показника «уявної» константи дисоціації карбонових кислот від концентрації ДСН, виявились статистичними нулями, що пояснюється переважанням електростатичного відштовхування аніону кислоти від негативно зарядженої поверхні аніонних міцел ДСН над гідрофобною складовою зв'язування.

Перетворюючи рівняння (4) з використанням припущення, що $K_{b,A}$ дорівнює нулю, отримуємо наступне рівняння для розрахунку константи зв'язування молекулярної форми кислоти:

$$K_{b,HA} = \frac{(10^{pK_a^{app} - pK_a}) - 1}{c_s - c_{mc}} \quad (5)$$

За результатами обчислень виявилось, що значення $K_{b,HA}$ змінюються зі збільшенням концентрації міцелізованого ДСН у розчині. Відповідні залежності для 1-бутанової, 1-пентанової, 1-гексанової, моно- та трихлороцтової кислот наведено на рисунку.

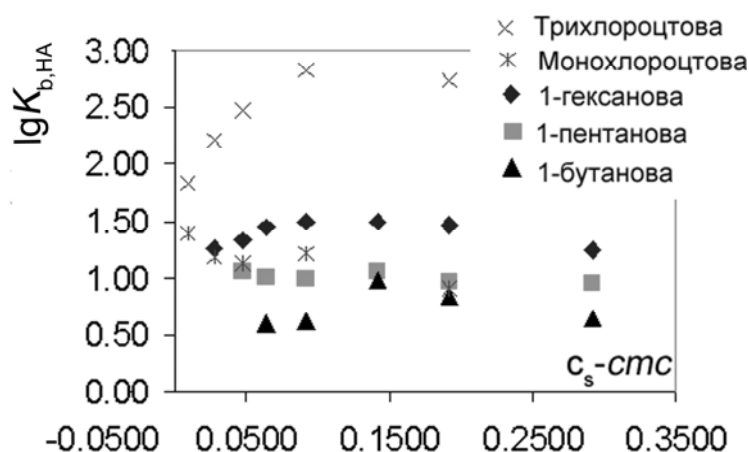


Рис. Значення логарифмів констант зв'язування молекулярних форм карбонових кислот в залежності від концентрації міцелізованого ДСН

Орієнтовні оцінки характеристик зв'язування одержували усередненням значень логарифмів констант зв'язування. За ними обчислено логарифми констант розподілу між міцелярною та водною фазами:

$$\lg P_{mw} = \lg K_{b,HA} - \lg \nu_s \quad (6)$$

де P_{mw} – коефіцієнт розподілу між міцелярною та водною фазами, ν_s – молярний об'єм ПАР (дорівнює 0.246 л/моль для ДСН [30]).

В табл. 5 наведено одержані оцінки характеристик зв'язування карбонових кислот та літературні дані про константи розподілу цих речовин у системі 1-октанол-вода.

Значення логарифмів констант зв'язування та констант розподілу карбонових кислот між міцелярною псевдофазою та водою збільшуються зі збільшенням довжини вуглеводневого хвоста карбонових кислот та зі збільшенням кількості замісників для хлорпохідних оцтової кислоти. Значення констант розподілу в системі вода-міцелярна псевдофаза для 1-пентанової та 1-гексанової кислоти близькі до значень констант розподілу в системі 1-октанол-вода, що раніше спостерігалось для естерів 4-гідроксибензойної кислоти [31].

Таблиця 5. Характеристики розподілу карбонових кислот між мицелярною та водною фазами та між 1-октанолом та водою

Кислота	$\lg K_{b,HA}$	$\lg P_{mw}$	$\lg P_{ow}$ [27]
Оцтова	---	---	-0.17
1-Пропанова	---	---	0.33, 0.25 [29]
1-Бутанова	0.56	1.17	0.79
1-Пентанова	0.85	1.46	1.39
1-Гексанова	1.39	2.00	1.92
Монохлороцтова	1.16	1.77	0.22 [28]
Трихлороцтова	2.42	3.03	1.33 [28]

З аналізу даних для хлорпохідних оцтової кислоти видно, що їх молекулярні форми зв'язуються мицелами ДСН значно сильніше, ніж аліфатичні карбонові кислоти з близькими значеннями характеристик гідрофобності (логарифми констант розподілу в системі 1-октанол вода). Так, $\lg P_{ow}$ для трихлороцтової кислоти дорівнює 1.33, що є близьким до $\lg P_{ow} = 1.39$ 1-пентанової кислоти, однак $\lg P_{mw}$ для трихлороцтової значно вище ніж для 1-пентанової кислоти. Аналогічний ефект спостерігається для пари монохлороцтова кислота – 1-пропанова кислота з близькими значеннями $\lg P_{ow}$.

4. Висновки

Таким чином, сила аліфатичних карбонових кислот зменшується в мицелярному середовищі аніонної поверхнево-активної речовини – додецилсульфат натрію та неіонної – Бридж 35 за рахунок зв'язування протонованої форми кислот мицелярною псевдофазою. Ефекти мицелярного середовища на показники «уявних» констант дисоціації посилюються зі збільшенням кількості атомів Карбону, а також зі збільшенням кількості атомів хлору в молекулі кислоти. Несподівано високі значення характеристик зв'язування моно- та трихлороцтової кислоти мицелами додецилсульфату натрію порівняно зі значеннями їх констант розподілу в системі 1-октанол-вода свідчать про специфічність розподілу кислот в ультрамікрогетерогенних системах.

Подяка

Автори висловлюють подяку Міністерству освіти і науки України за фінансову підтримку НДР 16-15-07 та 5-15-08, О.П.Б. дякує ІНТАС за фінансування проекту № 06-1000019-5962.

Література

1. Agreda V.H., Zoeller J.R. Acetic acid and its derivatives. Chemical industries. — New York: Marcel Dekker, 1993.
2. Wright D.D. The dissociation constants of chloroacetic acid from 0 to 40 °C // J. Amer. Chem. Soc. — 1934. — Vol. 56. — P. 314-417.
3. Лебедь В.И., Бондарев Н.В., Пауленова А. Константы диссоциации и термодинамические характеристики диссоциации и сольватации уксусной кислоты в смесях вода-пропанол-2 // Журн. физ. химии — 1987. — Т. 61, № 6. — С. 1487-1491.
4. Лебедь В.И., Мамина Е.А., Бондарев Н.В. Константы диссоциации и термодинамические характеристики // Журн. физ. химии — 1986. — Т. 60, № 9. — С. 2167-2170.
5. Лебедь В.И., Бондарев Н.В., Кравченко А.В., Смирнова Л.А. Термодинамические параметры диссоциации монохлоруксусной кислоты в смесях вода-метилловый спирт // Журн. физ. химии — 1985. — Т. 59, № 12. — С. 2198-2921.
6. Лебедь В.И. Диссоциация карбоновых кислот в водно-органических растворителях при разных температурах // Химическая физика — 1996. — Т. 15, № 11. — С. 139-153.
7. Partanen J.I., Covington A.K. Re-evaluation of stoichiometric dissociation constants from electrochemical cell data for propionic and n-butyric acids at (18 or 25) °C in aqueous sodium chloride solutions // J. Chem. Eng. Data — 2004. — Vol. 49. — P. 394-406.
8. Comprehensive Analytical Chemistry. Surfactants in Analytical Chemistry edited by Pramauro E., Pelizzetti E. — Elsevier, 1996, Vol. 31,

9. Liu J., Liu G. J.J., Åke Jönsson J. Application of ionic liquids in analytical chemistry // *Trends Anal. Chem.* — 2005. — Vol. 24. — P. 20-27.
10. Berthod A., Garcia-Alvarez-Coque M.C. *Micellar Liquid Chromatography.* — New York: Marcel Dekker, 2000.
11. Boichenko A.P., Kulikov A.U., Loginova L.P., Iwashchenko A.L. Aliphatic carboxylic acids as new modifiers for separation of 2,4-dinitrophenyl amino acids by micellar liquid chromatography // *J. Chromatogr. A* — 2007. — Vol. 1157. — P. 252-259.
12. Бойченко А.П., Куликов А.Ю., Логінова Л.П. Алифатические карбоновые кислоты как новые модификаторы для разделения 2,4-динитрофенильных производных аминокислот методом мицеллярной жидкостной хроматографии // *Вісник Харк. нац. ун-ту, Серія Хімія.* Вип. 14(37). — 2006. — С. 101-111.
13. Loginova L.P., Kulikov A.U., Yakovleva E.Yu., Boichenko A.P. MLC determination of preservatives in cranberry foodstuffs // *Chromatographia* — 2008. — Vol. 67. — P. 615-620.
14. Loginova L.P., Yakovleva E.Yu., Galat M.N., Boichenko A.P. Effect of aliphatic alcohols and aliphatic carboxylic acids on the critical micelle concentration and counter-ion binding degree of sodium dodecylsulfate // *J. Mol. Liq.* — 2008. — doi:10.1016/j.molliq.2008.05.009.
15. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. — Л.: Химия, 1964.
16. Бугаевский А.А., Никишина Л.Е., Мутин А.В., Холин Ю.В., Решетняк Е.А., Рубцов М.И., Лукацкая Л.Л. // *Укр. хим. журн.* — 1990. — Т. 56, №7. — С. 775-778.
17. Бойченко А.П., Марков В.В., Иващенко А.Л., Спирина Е.Ю., Логінова Л.П. Пересмотренные данные о кислотно-основных свойствах алендроновой кислоты в воде и организованных растворах и методика простого титриметрического определения алендроната натрия // *Вісник Харьк. нац. унів.* 2007. № 770. Хімія. Вип. 15(38) — С. 62-69.
18. The adjustment, estimation and uses of equilibrium reaction constants in aqueous solution. A suite of programs for environmental scientists, chemical engineers and chemists designed by L.D. Pettit, I.V. Sukhno, V.Y. Buzko <http://www.acadsoft.co.uk/>
19. Комарь Н.П. Химическая метрология. Гомогенные ионные равновесия. — Харьков: Вища школа, 1983.
20. Critical stability constants. Volume 3: Other Ligands / A.E. Martell, R.M. Smith Plenum Press: New York, London, 1977. pp. 1-21.
21. Mchedlov-Petrosyan N.O. Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: differentiating influence of the pseudophase and salt effects // *Pure Appl. Chem.* — 2008. — Vol. 80, No. 9. — P. 1459-1510.
22. Hartley G.S. The effect of long-chain salts on indicators: the valence-type of indicators and the protein error // *Trans. Farad. Soc.* — 1934. — Vol. 30. — P. 444-450.
23. Borbely S. Aggregate structure in aqueous solutions of Brij 35 nonionic surfactant studied by small-angle neutron scattering // *Langmuir* — 2000. — Vol. 16. — P. 5540-5545.
24. Phillies G.D.J., Hunt R.H., Strang K., Sushkin N. Aggregation number and hydrodynamic hydration levels of Brij 35 micelles from optical probe studies // *Langmuir* — 1995. — Vol. 11. — P. 3408-3416.
25. Loginova L.P., Samokhina L.V., Boichenko A.P., Kulikov A.Yu. Micellar liquid chromatography retention model based on mass-action concept of micelle formation // *J. Chromatogr. A* — 2006. — Vol. 1104. — P. 190-197.
26. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот истинных и организованных растворах. — Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2004.
27. Sangster J. Octanol-water partition coefficients: Fundamentals and physical chemistry. — New York: Wiley, 1997.
28. Dunn W.J., Koehler M.J., Grigoras S. // *J. Med. Chem.* — 1987. — Vol. 30. — P. 1121.
29. Collander R. The partition of organic compounds between higher alcohols and water // *Acta. Chem. Scand.* — 1951. — Vol. 5. — P. 774-780.

30. Mukerjee P. The partial specific volume and the density of micelles of association colloidal electrolytes // J. Phys. Chem. — 1962. — Vol. 66. — P. 1733-1735.
31. Vlasenko A.S., Loginova L.P., Iwashchenko E.L. Dissociation constants and micelle–water partition coefficients of hydroxybenzoic acids and parabens in surfactant micellar solutions // J. Mol. Liq.— 2008. — doi:10.1016/j.molliq.2008.04.009.

Поступила в редакцію 27 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). A. P. Boichenko, B. B. Gadzheriga, V. V. Markov, Le Thi Kim Dung, Hoan Le Cong, L. P. Loginova. Dissociation constants of acetic, 1-propanoic, 1-butanoic, 1-pentanoic, 1-hexanoic, mono- and trichloroacetic acids in aqueous and micellar solutions of sodium dodecylsulfate and Brij 35.

The dissociation constants of acetic, 1-propanoic, 1-butanoic, 1-pentanoic, 1-hexanoic acids in aqueous and micellar solutions of sodium dodecylsulfate and Brij 35 at different concentrations of surfactant, and dissociation constants of mono- and trichloroacetic acids in the presence of sodium dodecylsulfate were determined. The effect of type and concentration of surfactants on the strength of acids was analyzed. The binding constants of molecular forms of acids by micelles of sodium dodecyl sulfate were calculated.