

## УСПЕХИ В ОБЛАСТИ АНАЛИЗА НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*А. П. Кречков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Н. Ш. Алдарова*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	490
II. Основы теории неводных растворов	491
III. Растворители, применяемые в методах неводного титрования	499
1. Растворители для соединений, титруемых как основания	499
2. Растворители для соединений, титруемых как кислоты	500
IV. Титранты	501
V. Методы титрования веществ основного характера в неводных средах	503
1. Визуальный и потенциометрический методы	503
2. Кондуктометрический метод	506
3. Высокочастотный метод	506
4. Фотометрический метод	507
VI. Методы титрования веществ кислого характера в неводных средах	507
1. Визуальный и потенциометрический методы	507
2. Дифференцированное титрование смесей кислот	510
3. Кондуктометрический метод	512
4. Высокочастотный метод	513
5. Фотометрический метод	513
VII. Прикладное значение методов неводного титрования	514

### I. ВВЕДЕНИЕ

До самого последнего времени химики, исследуя вещество, применяли преимущественно химические и физико-химические методы анализа, основанные на использовании реакций, протекающих в водных растворах. В результате, подобно тому как физико-химики до конца XIX в. изучали свойства водных растворов, химики-аналитики разрабатывали методы анализа в водных растворах. В настоящее время все теории, определения и химические и физико-химические методы анализа, известные в аналитической химии, основаны на положениях, разработанных для водных растворов.

В связи с бурным ростом производства мономерных и полимерных органических соединений, для которых неприменимы методы анализа, разработанные для водных растворов, возникает большой интерес к аналитической химии неводных растворов. Об этом свидетельствует все увеличивающееся число оригинальных и обзорных статей и монографий, публикуемых в различных странах по вопросам, связанным с теорией неводных растворов и их практическим применением<sup>1-26</sup>.

Идея использования в аналитических целях неводных растворов оказалась в настоящее время не только в центре внимания химиков-аналитиков, но и многих физико-химиков и химиков-органиков<sup>27-53</sup>.

В неводных растворах можно определять различные соединения методами алкали- и ацидиметрического титрования<sup>54-80</sup>. В силу специфических свойств, проявляемых солями в неводных растворах, можно успешно осуществлять титрование неводных растворов солей по методу осаждения, используя при этом способность некоторых растворимых в воде солей не растворяться в неводных растворителях<sup>81-83</sup>. Благодаря влиянию, оказываемому растворителями на величину окислительно-вос-

становительных потенциалов, можно титровать неводные растворы по методу оксидиметрии<sup>84-96</sup>. Применение неводных растворов в аналитических целях может быть распространено и на комплексометрические, фотометрические, хроматографические, электрохимические и другие методы анализа<sup>97-114</sup>.

Учитывая огромный литературный материал, накопившийся по всем этим методам, мы в данной работе рассмотрим лишь методы кислотно-основного титрования неводных растворов, представляющие наибольший теоретический и практический интерес.

Применение неводных растворителей позволяет значительно расширить возможности кислотно-основного титрования. Методы неводного титрования имеют большое значение для исследования неорганических веществ и особенно для анализа мономерных и полимерных органических соединений. Применение для анализа неводных растворов оказывается весьма перспективным благодаря ряду их преимуществ по сравнению с водными растворами<sup>15, 17</sup>.

В настоящее время достигнуты большие успехи в области анализа неорганических, органических и элементоорганических соединений в неводных растворах. Достаточно указать, что только методом кислотно-основного титрования в неводных средах можно определять соединения, независимо от их значений рК, изомеры, химические соединения одного и того же гомологического ряда, вещества, ничего не имеющие общего с обычными нашими представлениями о кислотах и основаниях, многокомпонентные смеси различных соединений и т. п. Эти успехи обусловлены, главным образом, развитием химической теории растворов, фундаментальные основы которой были заложены русской химической школой во главе с Д. И. Менделеевым<sup>17, 20, 26, 115-130</sup>.

## II. ОСНОВЫ ТЕОРИИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Многосторонние исследования растворов различных веществ в жидких неорганических и органических растворителях и в сжиженных газах показали, что кислоты и основания существуют не только в водных растворах, где имеет место динамическое равновесие, устанавливаемое между ионами водорода и ионами гидроксила, но и в неводных растворах, в которых это равновесие отсутствует<sup>7, 9, 15, 17, 20, 26, 130-132</sup>.

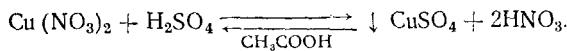
В результате исследований растворов был установлен чрезвычайно важный факт влияния индивидуального характера растворителя на состояние ионов в растворах. О сильном влиянии индивидуального характера исходного растворителя свидетельствуют, например, данные по электропроводности одинаково диссоциирующих в водных растворах солей, проявляющих себя ио-разному в различных по своей химической природе растворителях, отличающихся близкими величинами диэлектрической проницаемости, например, в метаноле, ацетонитриле, нитрометане<sup>117, 118, 124-126, 133</sup>.

Влияние растворителя также сказывается на направлении реакций. Например, реакция:



протекающая в водном растворе слева направо, а в газо-паровой фазе справа налево, не идет совсем в неводных растворителях (например, в  $\text{CCl}_4$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  и т. д.).

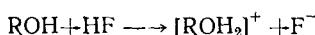
Очень часто влияние растворителя на химическую реакцию обуславливается тем, что образуется вещество, нерастворимое в данном растворителе, которое смешает равновесие в сторону своего образования. Так, например, нитрат меди и серная кислота в среде безводной уксусной кислоты взаимодействуют с образованием осадка сульфата меди<sup>9, 134, 135</sup>.



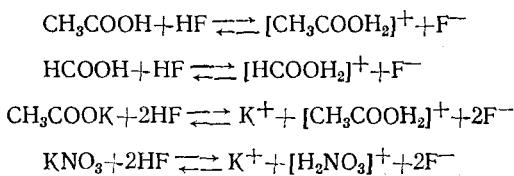
В среде жидкого аммиака при взаимодействии хлорида серебра с нитратом бария выпадает осадок  $\text{BaCl}_2$ :



В представлении химиков указанные реакции являются необычными. Столь же необычно поведение некоторых электролитов в неводных растворах. Таково, например, поведение мочевины, являющейся слабым основанием в воде, кислотой — в жидким аммиаке и сильным основанием в безводной уксусной кислоте. Этиловый спирт, являющийся индифферентным (нейтральным) веществом в водном растворе, в среде жидкого фтористого водорода проявляет ясно выраженный основной характер и может титроваться сильными кислотами как едкий натр в водном растворе. Это объясняется тем, что жидкий фтористый водород, оказывающий сильное влияние на растворенное вещество, в силу своего ярко выраженного протогенного характера легко отдает протоны даже тем веществам, у которых вода их отнимает. Поэтому спирты и даже фенолы, реагирующие в воде как кислоты, в жидким фтористом водороде ведут себя как основания:

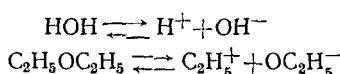


Таким же образом жидкий фтористый водород реагирует даже с уксусной и муравьиной кислотами, ацетатами, нитратами и другими соединениями, проявляющими себя в его среде как основания:

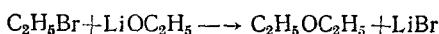


Столь отличное действие, оказываемое различными растворителями на электролиты, изучали многие ученые<sup>26, 130</sup> и отметил Вальден<sup>124-126</sup>.

Действие многих растворителей на растворенное вещество аналогично действию воды. Так, Яндер и Кравчук<sup>136</sup> пришли к выводу, что диэтиловый эфир как растворитель реагирует аналогично воде:

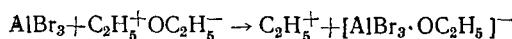


Поэтому реакцию:



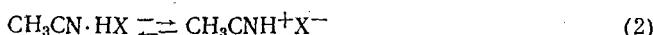
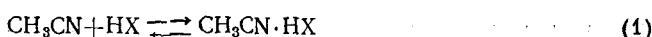
можно рассматривать как реакцию нейтрализации, сопровождающуюся образованием молекулы эфира (растворителя) и соли.

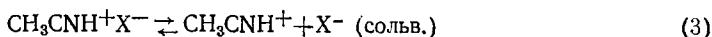
Взаимодействие бромида алюминия с диэтиловым эфиром:



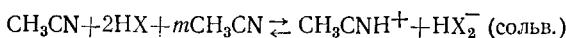
можно рассматривать как реакцию L-кислоты с основанием.

Янц и Данилик<sup>137</sup>, изучив процессы ионизации  $\text{HCl}$  в среде ацетонитрила, представили процессы взаимодействия в виде нижеследующих реакций:

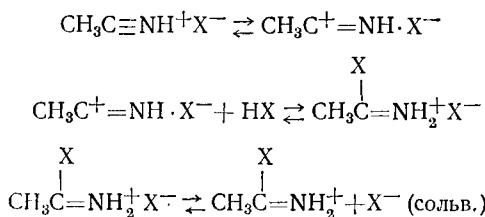




Суммарно



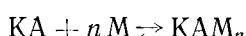
из уравнений (1) и (2):



Подробное исследование влияния кислых растворителей на свойства электролитов и теорию вопроса излагает Шкодин<sup>130</sup>.

Согласно Измайлову<sup>26</sup>, наблюдающиеся процессы взаимодействия электролита КА с растворителем М можно представить в виде ряда сопряженных динамических равновесий:

### 1. Образование сольватов:

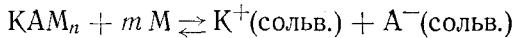


с константой нестабильности:

$$K_{\text{нест.}}^* = \frac{a_{\text{KA}}^*}{a_{\text{KAM}_n}^*} \quad (1)$$

Знак \* указывает, что активности отнесены к бесконечно разбавленному раствору;  $n$  — число молекул растворителя.

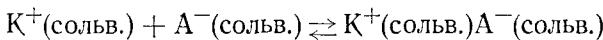
2. Диссоциация сольватированного продукта с образованием сольватированных ионов



$$K_{\text{дисс.}} = \frac{a_{\text{K}^+(\text{сольв.})}^* \cdot a_{\text{A}^-(\text{сольв.})}^*}{a_{\text{KAM}_n}^*} \quad (2)$$

$m$  — число молекул растворителя.

3. Образование (особенно в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью) ионных пар (двойников):



$$K_{\text{acc.}}^{-1} = \frac{a_{\text{K}^+(\text{сольв.})}^* \cdot a_{\text{A}^-(\text{сольв.})}^*}{a_{\text{K}^+(\text{сольв.})}^* \text{A}^-(\text{сольв.})} \quad (3)$$

Брукенштейн<sup>138</sup>, изучая состояние электролитов в безводной уксусной кислоте, приходит к выводу, что даже самые сильные электролиты очень слабо диссоциируют и существуют лишь в виде ионных пар. В среде с очень низкой диэлектрической проницаемостью, по его мнению, образуются тройные и четверные ионы, усложняющие количественную обработку процессов, протекающих в растворе. Для растворителей, диэлектрическая проницаемость которых отличается от диэлектрической проницаемости уксусной кислоты<sup>6, 16</sup>, картина меняется.

Соотношение между различными продуктами указанных реакций зависит от свойств и концентраций растворенного вещества и растворителя.

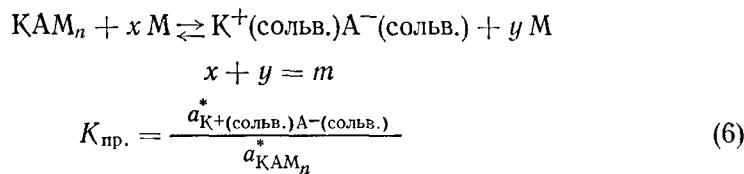
Измеренная обычными методами константа диссоциации  $K_{\text{об.}}$ , выражающая отношение произведения активностей свободных ионов к суммарной активности недиссоциированных частиц растворенного электролита:

$$K_{\text{об.}} = \frac{a_{\text{K}^+(\text{сольв.})}^* \cdot a_{\text{A}^-(\text{сольв.})}^*}{\Sigma a_{\text{недисс.}}^*} \quad (4)$$

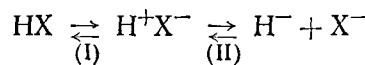
может быть выражена следующим образом:

$$K_{\text{об.}} = \frac{K_{\text{дисс.}}}{1 + K_{\text{нест.}}^* + K_{\text{пр.}}} \quad (5)$$

где  $K_{\text{пр.}}$  — константа превращения, отражающая процесс превращения недиссоциированного продукта присоединения в ионную пару:



В зависимости от характера растворенного вещества и свойств среды могут превалировать одни или другие процессы. Вследствие этого уравнение (5) может принимать ряд частных выражений. Например, кислотно-основные равновесия в среде безводной уксусной кислоты, отличающейся резко выраженным протогенным характером и низкой диэлектрической проницаемостью (д. п. = 6,16), выражают следующей схемой<sup>138-141</sup>:



Константа равновесия (1), называемая, по Измайлову, константой превращения  $K_{\text{пр.}}$  и, по Кольгофу, константой ионизации  $K_i$

$$K_i = \frac{[\text{H}^+\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$$

связана с  $K_{\text{дисс.}}$  и  $K_{\text{асс.}}$  следующим выражением:

$$K_{\text{пр.}} = K_i = K_{\text{дисс.}} \cdot K_{\text{асс.}}$$

или

$$K_{\text{дисс.}} = K_{\text{пр.}} \cdot K_{\text{асс.}}^{-1} = K_i \cdot K_{\text{асс.}}^{-1}$$

Константа равновесия (II), по Кольгофу  $K_d$ , выражает диссоциацию ионных пар и эквивалентна обратной величине ассоциации  $K_{\text{асс.}}^{-1}$ , т. е.

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{H}^+\text{X}^-]} \quad (7)$$

Состояние равновесия, устанавливающегося между ионами и недиссоциированными молекулами HX и  $\text{H}^+\text{X}^-$  Кольгоф представляет следующим образом:

$$K_{\text{HX}} = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}] + [\text{H}^+\text{X}^-]}$$

или

$$K_{\text{HX}} = \frac{K_i \cdot K_d}{1 + K_i} \quad (8)$$

Уравнение (8) является частным случаем выражения (5) при условии  $K_{\text{нест.}}^* \ll 1$ . В самом деле, подставляя в уравнение Кольтгофа (8) вместо равновесных концентраций активности и выразив константы равновесий по Измайлову, получим:

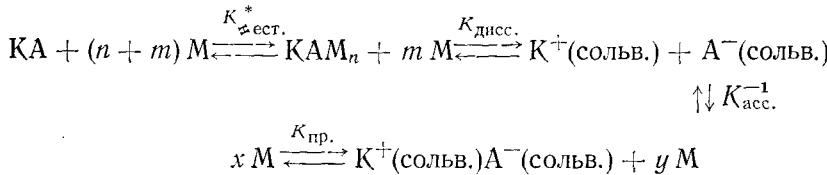
$$K_{\text{об.}} = \frac{K_{\text{пр.}} \cdot K_{\text{acc.}}^{-1}}{1 + K_{\text{пр.}}} = \frac{K_{\text{дисс.}}}{1 + K_{\text{пр.}}}$$

так как:

$$K_i = K_{\text{пр.}}; \quad K_d = K_{\text{acc.}}^{-1}$$

Таким образом, уравнение Кольтгофа является частным случаем уравнения Измайлова.

Аналогичным образом можно показать, что схемы равновесий и уравнений других авторов<sup>(26), стр. 603</sup>: Берга и Патерсона<sup>142</sup>, Смита и Элиота<sup>143</sup>, Халбана<sup>144</sup>, Корея<sup>145</sup>, Садык и Фуосса<sup>146</sup> и других являются частными случаями общей схемы равновесия, предложенной Измайловым:



Теория Измайлова приложима к состоянию в неводных растворах кислот, оснований и солей и подробно изложена в ряде работ<sup>20, 26, 147-150</sup>.

Современная теория неводных растворов, согласно которой одно и то же вещество под влиянием растворителя может представлять собой сильный или слабый электролит или неэлектролит и изменять кислотность, основность, растворимость и другие свойства, исходит из вышеуказанных представлений и основывается на количественном учете сродства ионов диссоциирующего вещества в вакууме и энергии сольватации его ионов и молекул растворителей.

Зависимость силы электролита от свойств вещества и растворителя количественно выражают уравнением:

$$K_{\text{об.}} = K_{\text{exp}} \frac{\Sigma A_x - A_{\text{мол.}}}{RT} \quad (9)$$

где:  $K_{\text{exp}}$  — константа диссоциации электролита в вакууме;  $\Sigma A_x$  — суммарная химическая энергия сольватации ионов;  $A_{\text{мол.}}$  — энергия сольватации молекул.

Подробно анализируя уравнение (9) и привлекая теорию, развитую Берналом и Фаулером<sup>151</sup>, Мищенко и Сухотиным<sup>152</sup> для характеристики энергии сольватации ионов, Измайлов приводит<sup>20</sup> частные случаи общего уравнения (9) для солей, кислот, оснований и ионного произведения растворителя. Из выведенных им уравнений следует:

1. Сила любой кислоты возрастает с увеличением основности растворителя и энергии сольватации ионов лиония и лиата, которая возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя и дипольного момента его молекул. Под влиянием растворителя изменяется не только сила кислот, но и соотношение в их силе. Дифференцирующее действие по отношению к кислотам особенно характерно для растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью (см. табл. 1).

2. Сила любого основания возрастает с возрастанием кислотности растворителя и энергии сольватации ионов. Дифференцирующее дей-

ТАБЛИЦА 1

Изменение силы соляной и бензойной кислот в зависимости от характера растворителя

Растворители	Диэлектрическая проницаемость	Обратный логарифм константы автопротолиза, $pK_i$	$pK_b$ бензойной кислоты	$-\lg \frac{K_i^*}{K_{\text{об(б)}}}$	$pK_c$ соляной кислоты	$-\lg \frac{K_i^*}{K_{\text{об(с)}}}$
Вода	78,5	14,0	4,02	9,89	0,80	13,2
Жидкий аммиак	21,0	33,7	3,82	29,88	2,90	30,8
Ацетон 50%	24,0	20,3	9,80	10,50	2,47	17,83
Ацетон	19,1	—	11,95	—	4,00	—
Этанол	24,0	19,1	10,13	9,13	1,95	17,35
Безводная уксусная кислота	6,1	14,5	—	—	9,10	5,35

ТАБЛИЦА 2

Основания	$\text{H}_2\text{O}, pK_w = 14$		$\text{CH}_3\text{COOH}, pK_i = 14,45$		$\text{HCOOH}, pK_i = 5,7$	
	$pK_{\text{осн.}}$	$-\lg \frac{K_i^*}{K_{\text{об(осн.)}}}$	$pK_{\text{осн.}}$	$-\lg \frac{K_i^*}{K_{\text{об(осн.)}}}$	$pK_{\text{осн.}}$	$-\lg \frac{K_i^*}{K_{\text{об(осн.)}}}$
Диэтиламин	2,9	11,1	—	—	0,74	5,0
Мочевина	13,82	0,18	10,24	4,2	1,25	4,50
Пиридин	8,69	5,31	6,1	8,35	0,95	5,3
Бензидин	9,03	3,97	—	—	0,75	5,0
Анилин	9,4	4,6	—	—	0,44	5,31
$\alpha$ -Нафтиламин	10,8	3,2	—	—	0,88	4,89
Трифениламин	—	—	5,38	9,07	—	—

Приложение:  $K_{\text{об(б)}}, K_{\text{об(с)}}, K_{\text{об(осн.)}}$  — константы диссоциации бензойной, соляной кислот и основания соответственно.

ствие по отношению к основаниям особенно характерно для растворителей, отличающихся низкими диэлектрическими проницаемостями (см. табл. 2).

**Титрование кислот.** Под влиянием различных растворителей изменяется не только сила кислот, но и соотношения в их силе. Это положение особенно приложимо к кислотам различной природы, растворимым в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью <sup>153-187</sup>. Точность титрования индивидуальных кислот и оснований определяется отношением константы автопротолиза  $K_i$  растворителя к константе диссоциации  $K_{\text{об.}}$  титруемой кислоты или основания  $K_i / K_{\text{об.}}$ .

Точность дифференцированного титрования смесей кислот или оснований определяется соотношением в силе отдельных компонентов титруемых смесей:

$$K_{\text{об.}(\text{II})} / K_{\text{об.}(\text{I})} \quad (10)$$

Дифференцирующее действие кислых растворителей на неорганические кислоты проявляется только в тех случаях, когда растворитель отличается низкой диэлектрической проницаемостью <sup>188</sup>. В кислых растворителях дифференцированно можно определять содержание сильных кислот в смеси с органическими (слабыми) кислотами <sup>189</sup>. При этом органические кислоты, даже самые сильные, не титруются в протогенных растворителях, так как численные значения рК органических кислот значительно больше 10, например, рК трихлоруксусной кислоты — сильнейшей органической кислоты — равен 11, 64 (см. табл. 3) <sup>13</sup>.

Из табл. 3 видно, что наиболее сильной кислотой в среде уксусной и муравьиной кислот является хлорная кислота. Следовательно, в качестве титранта оснований в среде протогенных растворителей к лучшим результатам приводит хлорная кислота.

ТАБЛИЦА 3  
Значение  $pK$  некоторых сильных кислот  
в различных растворителях

Кислота	Растворители		
	$H_2O$	$CH_3COOH$	$HCOOH$
Хлорная	—	5,80	0,28
Хлористоводородная	—	8,85	0,89
Серная	1,92( $K_2$ )	8,20	0,58
Трихлоруксусная	0,89	11,64	—

В случае титрования смесей кислот наряду со значениями отношений  $K_{об.(II)}/K_{об.(I)}$  большое значение имеет отношение их начальных концентраций  $C_1$  и  $C_2$ .

Согласно Комарю<sup>190</sup>, распределение щелочи между двумя кислотами, находящимися в титруемой смеси, может быть выражено следующим уравнением:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} \left[ \frac{C_2}{C_1} - (1-\alpha) \right]$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — константы диссоциации кислот;  $\alpha$  — коэффициент распределения щелочи между кислотами. Решая это уравнение, можно теоретически рассчитать при каком отношении  $C_2/C_1$  возможно дифференцированное титрование кислот.

Для точного раздельного титрования смесей кислот при  $C_1/C_2=0,01$  необходимо, чтобы  $K_1/K_2 \geq 10^6$ , отношение же констант, например, серной и молочной и серной и лимонной кислот в воде соответственно равны:

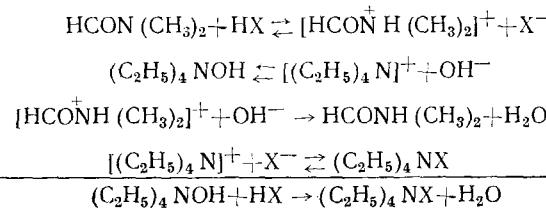
$$\frac{K_{серн.}}{K_{мол.}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{1,4 \cdot 10^{-4}} = 85,7$$

$$\frac{K_{серн.}}{K_{лим.}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{8,7 \cdot 10^{-4}} = 13,8$$

Эти данные говорят о том, что при таком соотношении констант раздельное титрование указанных кислот в водной среде невозможно при  $C_1/C_2=0,01$ . Тем более это невозможно при менее благоприятных соотношениях  $C_1$  и  $C_2$ , т. е. в тех случаях, когда концентрация более слабой кислоты во много раз превышает концентрацию сильной. Но эта возможность представляется при титровании смесей сильных и слабых кислот в неводных растворах<sup>191</sup>.

Применение протогенных растворителей в практике аналитической химии открыло широкие перспективы анализа индивидуальных кислот и оснований и их смесей, в том числе и таких кислот и оснований,  $pK$  которых больше 10.

Процессы, протекающие при титровании слабых кислот в среде протофильтных растворителей при помощи оснований, можно представить в виде ниже следующих уравнений:



**Титрование оснований.** Сила оснований возрастает с увеличением кислотности растворителей и энергии сольватации ионов. Дифференцирующее действие по отношению к основаниям наблюдается в особенности у тех растворителей, которые отличаются низкой диэлектрической проницаемостью и малой кислотностью<sup>192-200</sup>.

В протогенных растворителях (как например,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) даже слабые основания с  $\text{pK} > 10$  титруются как сильные основания. Так как численное значение  $K_i(\text{CH}_3\text{COOH})$ , равное  $2,5 \cdot 10^{-13}$ , напоминает  $K_\omega(\text{H}_2\text{O})$ , то возможность титрования оснований объясняется значительным увеличением константы диссоциации оснований в протогенных растворителях.

В кислых растворителях полностью протекают реакции, ведущие к образованию ионов основания и тем полнее, чем выше протогенные свойства и диэлектрическая проницаемость растворителя. Например, в среде муравьиной кислоты, отличающейся более выраженным протогенным характером и более высокой диэлектрической проницаемостью, чем уксусная кислота, электролиты проявляют более выраженный основной характер.

ТАБЛИЦА 4

Значения  $\text{pK}$  некоторых оснований в различных растворителях

Основание	Растворители		
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{HCOOH}$
Пиридин	8,69	5,96	0,45
$\alpha$ -Нафтамин	10,08	6,40	0,88
Кофеин	13,39	—	0,78
Мочевина	13,82	9,8	1,25

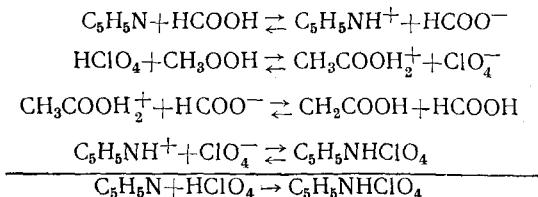
В табл. 4 приведены значения  $\text{pK}$  некоторых оснований в уксусной и муравьиной кислотах; для сравнения приведены также данные для водных растворов<sup>13</sup>.

Из табл. 4 видно, что некоторые очень слабые основания, не титруемые в воде

и в среде безводной уксусной кислоты, могут количественно оттитровываться как сильные основания в растворе безводной муравьиной кислоты.

Кислые растворители, вследствие их высоких протогенных свойств, оказывают нивелирующий эффект на силу оснований; особенно это свойство характерно для муравьиной кислоты, впервые исследованной с этой стороны Хамметом и Диетцем<sup>201</sup> и хорошо изученной Шкодиным и другими<sup>13, 130, 202-204</sup>. Одним из преимуществ муравьиной кислоты как растворителя является то, что в ней возможно титровать весьма слабые основания, не титруемые в уксусной кислоте<sup>202, 203</sup>.

Процессы, протекающие при титровании слабых оснований в среде протогенных растворителей, при помощи хлорной кислоты, растворенной в безводной уксусной кислоте, можно представить в виде следующих уравнений:



Теоретические основы кислотно-основного титрования в неводных средах описаны и в ряде других работ<sup>205-236</sup>.

Изложенное выше показывает неисчерпаемые возможности, открываемые в аналитической химии неводных растворов и помогающие химикам разрабатывать новые высокочувствительные, точные и экспрессные методы анализа.

### III. РАСТВОРИТЕЛИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В МЕТОДАХ НЕВОДНОГО ТИТРОВАНИЯ

#### 1. Растворители для соединений, титруемых как основания

Конант, Холл и Вернер<sup>237-239</sup> первые применили безводную уксусную кислоту в качестве растворителя при титровании слабых оснований хлорной кислотой.

Маркунас и Риддик<sup>240, 241</sup> показали, что в среде уксусной кислоты могут быть определены многие амины, соли органических кислот, холиновые соли карбоновых кислот, соли органических оснований, оксазолины, аминоспирты и др. Соли, не обладающие основными свойствами, превращают в ацетаты, титруемые как основания<sup>242-244</sup>. В настоящее время титрование в среде безводной уксусной кислоты нашло широкое применение для определения разнообразных органических веществ<sup>245-267</sup>.

Пифер, Уоллиш и Шмоль<sup>268</sup>, а также Паулос<sup>269</sup> установили, что добавление углеводородов или их галогенпроизводных, диоксана и других растворителей к уксусной кислоте способствует растворению органических соединений и усиливает резкость конечной точки титрования. В качестве растворителей применяют смесь уксусной кислоты с хлорформом<sup>270, 271</sup>, бензолом<sup>272</sup>, нитрометаном<sup>256</sup>, нитробензолом<sup>273</sup> и ацетонитрилом<sup>256</sup>.

Однако титрование в среде уксусной кислоты имеет ряд недостатков<sup>274</sup>. Исследования Пифера и Уоллиша<sup>275</sup> показали, что содержание воды в уксусной кислоте не должно превышать 1%. Добавление уксусного ангидрида устраниет влияние воды и увеличивает скачок титрования. Уксусную кислоту можно обезвоживать также триацетилборатом<sup>276</sup>. Ряд авторов<sup>277, 278</sup> показал, что полное удаление воды из уксусной кислоты значительно повышает резкость конечной точки титрования. Многие слабые основания, которые не могут быть оттитрованы в уксусной кислоте, можно титровать в смеси уксусной кислоты с уксусным ангидрилом<sup>250, 279, 280</sup>. Некоторые авторы применяли вместо уксусной кислоты и ее смесей с уксусным ангидрилом чистый уксусный ангидрид<sup>271, 279-283</sup>.

Разработана методика микро- и ультрамикротитрования органических соединений в среде уксусной кислоты<sup>259, 260, 271</sup>.

Хамметт и другие<sup>201, 284, 285</sup> нашли, что и муравьиная кислота может быть использована для титрования очень слабых оснований: анилина, мочевины и др. Муравьиную кислоту применили для этих же целей Шкодин, Измайлов, Дзюба и другие исследователи<sup>202, 203, 286</sup>. Было показано, что в муравьиной кислоте, которая является более кислым растворителем по сравнению с уксусной кислотой, можно титровать слабые основания, которые не титруются в уксусной кислоте. В качестве сред для титрования были использованы также смеси муравьиной кислоты с уксусной кислотой<sup>285</sup>, с нитрометаном<sup>287</sup> и с диоксаном<sup>288</sup>. Добавка диоксана улучшает условия кондуктометрического титрования слабых оснований.

Ряд исследователей титровал основания в среде пропионовой<sup>289-294</sup>, масляной<sup>295</sup>, хлоруксусной<sup>188, 296, 297</sup>, трихлоруксусной<sup>188</sup>, а также трифторуксусной<sup>298, 299</sup> кислот.

Индийские ученые<sup>7, 300-308</sup> применили гликолевые растворители.

Гликоли в качестве растворителей для титрования оснований использовали и другие исследователи<sup>309-311</sup>.

Форлендер и другие проводили титрование оснований в среде бензола, хлороформа и четыреххлористого углерода<sup>263, 269, 312-319</sup>. В качестве растворителей были использованы смеси бензола с диоксаном, а также циклогексан, этилацетат, хлорбензол, *n*-гептан, нитробензол и нитрометан, диэтиловый и петролейный эфиры и другие растворители<sup>200, 256, 263, 277, 319-325</sup>.

Фриц<sup>326</sup> нашел, что безводный диоксан является хорошим растворителем для титрования оснований. Это подтвердили и другие авторы<sup>268, 269, 327</sup>. Средой для титрования оснований служили также смеси диоксана, бензола и толуола с уксусным ангидридом<sup>328</sup>.

Применение растворителей, отличающихся сильно кислыми свойствами, не дает возможности проводить дифференцированное титрование смесей оснований вследствие нивелирующего действия этих растворителей на основания. Растворители с нейтральными или амфотерными свойствами не оказывают нивелирующего действия на основания. Применение их дает возможность проводить дифференцированное титрование смесей оснований, которые, вследствие близости значений констант диссоциации, не могут быть оттитрованы в воде и кислых растворителях. Для раздельного титрования смесей аминов Фриц<sup>329</sup> и другие<sup>256, 321</sup> использовали в качестве растворителя ацетонитрил. Чаттен титровал основания<sup>330</sup> в среде фенол — хлороформ — ацетонитрил.

Для дифференцированного титрования смесей органических оснований были использованы кетоны: ацетон<sup>331-333</sup>, метилизобутилкетон<sup>334</sup>.

Нами исследовано дифференцирующее действие ацетона, метилэтилкетона (МЭК), метилбутилкетона (МБК) в процессе титрования смесей органических оснований<sup>335</sup>. Было найдено, что одним из лучших дифференцирующих растворителей является МЭК. В среде МЭК можно проводить дифференцированное титрование многокомпонентных смесей органических оснований<sup>336, 337</sup>.

Для титрования органических оснований был использован пиридин<sup>338</sup> и некоторые другие растворители<sup>323, 339-341</sup>.

## 2. Растворители для соединений, титруемых как кислоты

Первоначально для титрования кислот были применены инертные растворители такие, как бензол, хлороформ, толуол и четыреххлористый углерод и их смеси<sup>342-347</sup>. Инертные растворители до настоящего времени привлекают внимание исследователей<sup>348, 349</sup>.

При титровании кислот в среде спиртов наблюдаются достаточно резкие конечные точки титрования<sup>237</sup>. Кислоты титруют в среде метилового, этилового, пропилового, изопропилового, бутилового, амилового, изоамилового, бензилового и других спиртов, а также в среде смесей спиртов с бензолом, хлороформом, четыреххлористым углеродом, диоксаном, анизолом, ацетоном и пиридином<sup>350-389</sup>.

В 1951 г. Фриц<sup>390</sup> ввел в практику неводного титрования бензол-метаноловые смеси. Бензол-метаноловые смеси использовали для титрования и другие авторы<sup>391-398</sup>.

Среди основных растворителей жидкий аммиак обладает наибольшей растворяющей способностью для органических веществ. Обзоры работ по кислотно-основному титрованию в среде жидкого аммиака приведены в монографиях<sup>9, 131</sup>. Методы титрования в среде жидкого аммиака описаны в<sup>399, 400</sup>. Однако эти методы имеют ограниченное применение.

Мосс и другие<sup>401</sup> применили для титрования фенолов и других слабых кислот безводный этилендиамин (ЭДА). В среде ЭДА можно ти-

тровать некоторые нитросоединения, которые ведут себя как кислоты<sup>402</sup>. Слабые кислоты в среде ЭДА титровали и другие авторы<sup>383, 403-411</sup>. В среде бутиламина были оттитрованы многие кислые вещества<sup>390, 396, 404, 412, 413</sup>. Титрование проводили также в среде этиламина, диэтиламина и триэтиламина<sup>414</sup>.

В качестве среды для титрования различных веществ кислого характера часто используются пиридин<sup>375, 391, 412, 415-424</sup> и пиперидин<sup>334</sup>. Маркунас и Кандиф<sup>389, 425</sup> нашли, что для титрования смесей сильных кислот пиридин наиболее подходящий растворитель.

Фриц<sup>404, 426, 427</sup> предложил использовать в качестве растворителя для титрования кислот диметилформамид (ДМФ). В среде ДМФ можно титровать очень многие соединения кислого характера<sup>408, 418, 424, 428-435</sup>. Известны также случаи применения для титрования кислых веществ диэтиламина, диэтилформамида и других амидов<sup>433, 436</sup>. Для титрования смесей сильных кислот Шкодиным и другими<sup>2, 191, 204, 437-439</sup> были использованы уксусная и муравьиная кислоты как растворители. Кислоты титровали также в среде масляной, моно- и трихлоруксусной кислот<sup>130, 188, 295</sup>.

Титрование кислот проводили в среде смесей этиленгликоля с изопропиловым спиртом, ацетоном и хлороформом<sup>301, 440-442</sup>, а также в среде эфиров<sup>443, 444</sup>, диоксана<sup>445-447</sup> и ацетонитрила<sup>347, 389, 448-450</sup>.

Для титрования веществ кислого характера был использован ряд кетонов. В среде ацетона впервые титровал Крей<sup>451</sup>. Измайлов и другие использовали дифференцирующее действие кетонов (ацетона, МЭК, метилпропильтектона) для титрования смесей кислот<sup>376</sup>. Титрование кислот в среде кетонов проводили и другие авторы<sup>423, 452-457</sup>. Для лучшего растворения органических кислот к ацетону добавляли спирты, эфиры, углеводороды и другие растворители<sup>458</sup>. Брасс и Уайлд<sup>334</sup> предложили метилизобутилкетон для титрования смесей сильных, слабых и очень слабых кислот. Кандиф и Маркунас<sup>389, 425</sup> показали, что метилизобутилкетон нельзя использовать для титрования смесей, содержащих сильные кислоты.

Нами<sup>459</sup> было проведено титрование разнообразных неорганических и органических кислот в среде МЭК. Было установлено, что МЭК обладает хорошими дифференцирующими свойствами как по отношению к смеси слабых, так и смеси сильных кислот. Это выгодно отличает МЭК от ацетона и МБК, в среде ацетона нельзя титровать смеси сильных кислот, а в среде МБК часто выпадают в осадок образующиеся в процессе титрования соли<sup>460</sup>. Титрование соединений кислого характера проводили также в среде некоторых других растворителей<sup>436, 453, 461-463</sup>.

#### IV. ТИТРАНТЫ

*Титранты кислого характера.* Для титрования оснований в неводных средах впервые был применен раствор хлористого водорода в бензоле<sup>464</sup>. В дальнейшем было установлено, что  $\text{HClO}_4$  является самой сильной кислотой в среде неводных растворителей  $K_{\text{HClO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-4}$  и  $K_{\text{HCl}} = 1,4 \cdot 10^{-7}$ <sup>465</sup>.

В настоящее время для титрования оснований применяют преимущественно растворы хлорной кислоты в среде уксусной кислоты<sup>253-256, 466-479</sup>. Ряд исследователей в качестве титранта использовал и растворы хлористого водорода в органических растворителях<sup>249, 480-482</sup>.

При титровании в среде гликолей растворы  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HCl}$  готовят в гликолевых растворителях<sup>7, 308, 309</sup>.

Пиффер и Уоллиш<sup>275</sup> нашли, что резкость скачка титрования повышается при применении диоксановых растворов  $\text{HClO}_4$ . Растворы

$\text{HClO}_4$  в диоксане часто используют для титрования оснований в среде инертных и дифференцирующих растворителей<sup>321, 327, 329, 483</sup>. Растворы  $\text{HClO}_4$  готовят также в среде ацетонитрила<sup>329</sup>, нитрометана<sup>484</sup>, смеси диоксан-муравьиной кислоты<sup>293, 294</sup>.

Нами<sup>336, 337</sup> успешно применен раствор  $\text{HClO}_4$  в среде МЭК. При титровании в среде МЭК раствором  $\text{HClO}_4$ , приготовленным в том же растворителе, получаются более резкие скачки титрования, чем при использовании растворов  $\text{HClO}_4$  в среде безводной уксусной кислоты и диоксана.

Удовенко и Введенская<sup>332</sup> при титровании в среде ацетона использовали растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\beta$ -нафталинсульфокислоты. Растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  были использованы и другими авторами<sup>485, 486</sup>.

Широкое применение для титрования оснований нашли сульфоновые кислоты. Некоторые авторы использовали *p*-толуолсульфокислоту<sup>321, 487–489</sup>. Холл<sup>321</sup> применял перфтормасляную и метансульфоновые кислоты. В среде неводных растворителей бензолсульфоновая кислота по силе напоминает серную<sup>490</sup>. Метансульфо-, этансульфо-, бензолсульфо- и нафталин-2-сульфокислоты в среде уксусной кислоты по силе уступают хлорной, но не образуют осадки и гели в процессе титрования<sup>491, 492</sup>. Кроме того, в качестве титрантов применяли растворы дифенилfosфата, йодной и салициловой кислот<sup>311, 489, 493</sup>.

Для установки титров растворов хлорной и других кислот в неводных средах применяют преимущественно карбонат натрия<sup>468, 471, 472</sup>, дифенилгуанидин<sup>326, 496</sup> и бифталат калия<sup>241, 497, 498</sup>, а также 4-амино-пиридин<sup>499</sup> и тетраборат калия<sup>500</sup>.

**Титранты основного характера.** При титровании кислот в неводных средах первоначально в качестве титрантов были использованы метилаты, этилаты калия и натрия, а также бутилаты и амилаты калия, натрия и лития<sup>342–345, 387</sup>. Многие исследователи использовали эти титранты при титровании кислот в различных средах<sup>391–393, 436, 501</sup>. При высокочастотном титровании кислот были использованы также метилаты рубидия и цезия<sup>502</sup>.

Более сильными основными титрантами являются аминоэтилат натрия в среде ЭДА<sup>401, 411</sup>, натрийтрафенилметан в эфиробензольной смеси<sup>503</sup>, литийалюминийгидрид и литийалюминийамид в тетрагидрофуране<sup>504–507</sup>. В среде жидкого аммиака в качестве титранта титровали амид натрия в том же растворителе<sup>399</sup>. Для титрования кислот применяли также растворы пиридина, пиперидина и анилина<sup>204, 415, 439, 440, 508</sup>, различных аминов, морфолина, нитрона и диметиламиноантипирина<sup>375, 402, 415, 434, 441, 450, 508</sup>, спиртовые или эфирные растворы щелочей<sup>136, 372, 384, 421, 440, 441, 509</sup>, а также ацетаты натрия, калия и лития в среде безводной уксусной кислоты<sup>188, 189, 191, 279, 437, 441, 510, 511</sup>.

Дил и Уайлд<sup>408</sup> осуществили титрование смесей сильных и слабых кислот раствором гидроокиси тетрабутиламмония (ГТБА) в среде вода — изопропиловый спирт. Харлоу и другие<sup>407</sup> применили ГТБА, приготовленную в растворе абсолютного изопропилового спирта. Кандиф и Маркунас<sup>418</sup> применили бензольно-метаноловый раствор ГТБА. Гидроокиси четвертичных аммониевых оснований нашли широкое применение в аналитической практике<sup>334, 374, 375, 391, 425, 452, 454, 456, 458, 512, 513</sup>.

Для титрования многокомпонентных смесей соединений, которые в неводных средах проявляют кислый характер, нами<sup>459, 460</sup> применен бензольно-метаноловый раствор гидроокиси тетраэтиламмония (ГТЭА). Кривые титрования имеют резкоочерченные скачки титрования. Соли ГТЭА и неорганических и органических кислот хорошо растворимы в среде органических растворителей и т. д.

Для установки титров растворов вышеуказанных титрантов обычно используют бензойную кислоту<sup>7, 17, 459</sup>. Для установки титра раствора  $\text{CH}_3\text{OLi}$  была использована сульфаминовая кислота<sup>514</sup>.

## V. МЕТОДЫ ТИТРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ ОСНОВНОГО ХАРАКТЕРА В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

### 1. Визуальный и потенциометрический методы

*Первичные, вторичные и третичные алифатические и ароматические амины.* В среде неводных растворителей можно титровать подавляющее большинство органических оснований. Первичные, вторичные и третичные амины титруют в среде безводной уксусной кислоты<sup>240, 263, 468, 471, 515–517</sup>, пропионовой кислоты<sup>518</sup>, гликолей<sup>7, 309</sup> и других растворителей<sup>263, 329, 519</sup>. Холл<sup>321</sup> оттитровал ~70 индивидуальных моно- и диаминов в среде неводных растворителей. Помимо обычных методов титрования для определения аминов были применены микротитрометры<sup>520</sup> и ультрамикротитрометры<sup>260</sup>.

Блумрих и Бандель<sup>468</sup> разработали метод определения третичных аминов в смеси с первичными и вторичными титрованием в среде уксусная кислота — уксусный ангидрид. Вагнер, Браун и Петерс развили этот метод распространив его на определение смесей первичных, вторичных и третичных алифатических аминов<sup>521, 522</sup>. Первоначально титрованием определяют суммарное содержание аминов; затем после обработки навески исследуемого образца уксусным ангидридом титруют третичный амин. Третье титрование дает сумму вторичных и третичных аминов после обработки смеси салициловым альдегидом, который превращает первичные амины в основания Шиффа. Для количественного титрования смесей первичных, вторичных и третичных ароматических аминов был использован также метод гликолевого титрования<sup>310</sup>.

Джонсон и Фанк<sup>523</sup> описали модификацию метода Вагнера, Брауна и Петерса. К смеси аминов добавляли салициловый альдегид в пиридине, а затем избыток салицилового альдегида оттитровывали метилатом натрия. По разнице определяли содержание первичного амина. Критч菲尔д и Джонсон<sup>327</sup> для определения смеси первичных, вторичных и третичных аминов превращают первичные амины в слабо основной имин, действуя салициловым альдегидом на смесь исследуемых аминов и определяют суммарное содержание вторичных и третичных аминов. Затем добавляют к анализируемой смеси диоксан и титруют имин. Авторы<sup>524</sup> определяли также первичные алифатические амины титрованием избытка 2,4-пентадиона, не вступившего в реакцию с амином.

Кубиас<sup>481</sup> разработал метод анализа моно-, ди- и триэтаноламинов. Содержание триэтаноламина определяют титрованием смеси после обработки уксусным ангидридом. Содержание моно- и диэтаноламинов определяют йодометрически, окисляя их периодатом и титруя выделившийся йод раствором  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ . Гальперн и Безингер<sup>525</sup> разработали метод определения смеси первичных, вторичных и третичных алифатических аминов титрованием в ледяной уксусной кислоте. Метод основан на количественном связывании первичных аминов фталевым ангидридом и первичных и вторичных аминов уксусным ангидридом.

В среде уксусной кислоты были оттитрованы многие основания Шиффа<sup>526</sup>. Дифференцированное титрование аминов и оснований Шиффа возможно в среде хлороформа и ацетонитрила. В среде уксусной кислоты можно титровать первичные амины ряда сульфамидов<sup>471</sup>.

*Органические основания, содержащие гетероциклический азот.* В среде неводных растворителей были оттитрованы многие органические основания, содержащие гетероциклический азот. В числе этих оснований были пурины, пиридин, пиридон, тиазол, пиразолоны, хинолин, гидразоны, гидразиды, оксазолины, их производные, а также 5-ацетамидометил-4-амино-2-метилпиримидин, амидопиридин и другие соединения<sup>240, 241, 249, 253, 277, 278, 473, 476, 527–534</sup>.

Мидзуками и Хираи<sup>535</sup> разработали метод раздельного определения гидразида изоникотиновой кислоты и сульфоизоксазола. Смесь этих соединений обрабатывают уксусным ангидридом в среде уксусной кислоты, причем ацетат гидразида изоникотиновой кислоты растворяют в кислоте и титруют хлорной кислотой в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида.

Либер и другие<sup>477</sup> разработали метод определения кислых и основных форм замещенных 5-амино-1,2,3-триазолов. Кислые формы определяют титрованием бензольно-метанольным раствором метилата натрия в среде диметилформамида. Основные формы титруют раствором  $\text{HClO}_4$  в среде уксусной кислоты. Метод применим для определения кислых форм в основных и основных форм в кислых.

В среде безводной пропионовой кислоты Эннар и Мерлен<sup>294</sup> провели титрование бензимидазола и этил-2-бензимидазола с алкильной группой в положении 2 или 5.

**Алкалоиды.** Ряд авторов в среде неводных растворителей провел титрование таких слабых оснований, какими являются многие алкалоиды: теобромин, кофеин, хинин, бруцин и другие<sup>247, 262, 263, 473, 536, 537</sup>. Титрование алкалоидов проводят в среде уксусной кислоты, а также хлороформа и четыреххлористого углерода и их смесей<sup>268, 312–317, 538</sup>. Метод гликолового титрования также был применен для анализа алкалоидов (стрихнина, бруцина, наркотина, нарццина, папаверина, тебаина и других)<sup>7, 301, 307, 539</sup>.

**Другие органические основания.** Нитропроизводные ароматических аминов проявляют очень слабые основные свойства даже в среде сильно протогенных растворителей. В среде пиридина эти соединения проявляют кислые свойства и могут быть количественно оттитрованы бензольно-метаноловым раствором гидроокиси триэтил-*n*-бутиламмония. Этим методом Фриц<sup>338</sup> определил нитропроизводные амина, замещенные в положении 2,4- или 2,4,6- двумя группами  $\text{NO}_2$  или одной группой  $\text{NO}_2$  и одним или несколькими атомами  $\text{Cl}$ , производные дифениламина, содержащие  $\text{NO}_2$  в положении 4, а также тринитротолуол и тринитробензол. Возможно количественное определение некоторых смесей нитросоединений.

Уаймер<sup>282</sup> разработал потенциометрический метод титрования различных замещенных и незамещенных амидов в среде уксусного ангидрида. В этих условиях не титруются малорастворимые диамиды двухосновных кислот (за исключением малонамидов и тетразамещенных фениламидов) N-фенил- и *α*-фенилзамещенные амиды, а также ненасыщенные амиды с двойной связью, сопряженной с карбоксильной группой. Метод применим для определения смеси амида и амина. В среде уксусного ангидрида авторы титровали также алифатические, ароматические и гетероциклические сульфоксиды.

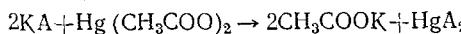
В среде уксусной кислоты некоторые амиды кислот титровали и другие исследователи<sup>257, 540</sup>.

**Соли органических кислот или оснований.** Многие соли карбоновых кислот и щелочных металлов хорошо растворимы в уксусной кислоте и могут быть оттитрованы как основания<sup>240, 241, 247–249, 268, 471, 541</sup>. Добавление уксусного ангидрида повышает точность определения. Титрование солей возможно и в среде пропионовой кислоты<sup>518</sup>. Метод гликолового титрования также пригоден для определения большого числа солей одноосновных кислот, а также для определения ацетатов всех щелочных, щелочноземельных и ряда других металлов<sup>7, 301, 302, 308</sup>.

Соли органических кислот и оснований титруют в среде муравьиной кислоты<sup>201, 203</sup>, ацетона<sup>331, 465, 542</sup>, бутанола<sup>543</sup>, и метанола<sup>544</sup>. Возможно раздельное титрование смесей солей<sup>545</sup>.

Пифер и Уоллиш разработали<sup>243, 275</sup> метод превращения солей галогенводородных кислот в ацетаты, которые титруются в уксуснокислой

среде как основания. Этот метод основан на взаимодействии солей с ацетатом ртути. Реакция протекает согласно нижеследующему уравнению:



Авторы<sup>242</sup> оттитровали большое число солей галогенводородных кислот, гетероциклических соединений, витамины и четвертичные аммониевые соли. Этот метод использовали и другие авторы для определения хлоргидратов различных аминов, солей галогенводородных кислот антигистаминовых оснований, некоторых солей наркотиков, антибиотиков, а также аминокадмииевые комплексы галогенидов<sup>278, 546–548</sup>. Анастази<sup>252</sup> определял прогуанидин потенциометрическим титрованием в среде уксусной кислоты — уксусного ангидрида с добавлением ацетата ртути. Для определения солей третичных аминов в присутствии солей ацетилированных аминов Дъенеш<sup>475</sup> применил ацетилирующую смесь уксусного ангидрида и ацетата ртути, растворенного в уксусной кислоте.

Бауэр<sup>549</sup> применил ацетат ртути для анализа органических оснований, содержащих серу. Метод проверен при определении  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  и тиозинамина. Эннар и Мерлен<sup>293</sup> применили титрование в среде пропионовой кислоты для определения галогенидов амина. Галогениды амина растворяют в пропионовой кислоте и прибавляют раствор пропионата ртути, а затем титруют выделившиеся пропионаты раствором хлорной кислоты.

Белчер и Берже<sup>259, 260</sup> разработали методику ультрамикротитрования натриевых солей карбоновых кислот, галогенводородных солей аминов, солей четвертичных аммониевых оснований. Известен метод определения плохо растворимых солей фентиазиновых оснований в среде уксусной кислоты, уксусного ангидрида, ацетона, нитробензола и ацетонитрила<sup>263</sup>. Лучшие результаты получены при титровании в среде ацетона и ацетонитрила. В среде неводных растворителей соли титровали и другие исследователи<sup>281, 550–555</sup>.

*Неорганические соли.* Многие неорганические соли<sup>208, 293</sup> могут быть оттитрованы в среде уксусной и пропионовой кислот. Пифер и Уоллиш<sup>243</sup> применили свой метод анализа солей органических оснований в среде уксусной кислоты к анализу неорганических солей. Этим методом были оттитрованы многие соли  $\text{Na}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Zn}$  и других металлов.

В среде гликолей были определены соли многих металлов<sup>7</sup>. Метод заключается в том, что ионы металлов осаждаются в виде окиси, гидроокиси, карбоната или какой-либо соли слабой органической кислоты, а затем осадок растворяют в уксусной кислоте. После выпаривания ацетат растворяют в гликолевом растворителе и титруют.

*Дифференцированное титрование оснований.* Для дифференцированного титрования смесей алифатических и ароматических аминов Фриц<sup>329</sup> использовал в качестве среды ацетонитрил, который не оказывает нивелирующего действия на основания. Автор оттитровал раздельно смеси: ди-*n*-бутиламин+пиридин, анилин+*o*-хлоранилин,  $\beta$ -фенил-этиламин+анилин, пиридин+кофеин, анилин+сульфотиазол. Небольшое содержание воды в растворителе заметно снижает резкость скачков титрования. В среде ацетонитрила<sup>526</sup> раздельно оттитрованы основания Шиффа и исходный амин.

Пифер, Уоллиш и Шмоль<sup>556</sup> раздельно оттитровали ацетаты калия и аммония в смеси с ацетатами ряда других металлов в среде уксусная кислота — хлороформ. Этими авторами было установлено, что можно осуществить дифференцированное титрование смесей ацетатов калия и аммония с *n*-бутиламином или пиридином. В среде нитрометана были определены некоторые смеси алкалоидов, например, кодеина и кофеин-

на<sup>484</sup>. В среде этиленгликоль — фенол, метилизобутилкетона и бензол-метанола также были дифференцированно оттитрованы смеси оснований<sup>334, 557, 558</sup>.

Нами<sup>335-337</sup> осуществлено дифференцированное титрование двух-, трех- и четырехкомпонентных смесей органических оснований в среде МЭК: гидроокись тетраэтиламмония + пиперидин; пиперидин + акридин; гидроокись тетраэтиламмония + триэтиламин + пиридин; гидроокись тетраэтиламмония + триэтиламин + *m*-толуилендиамин; гидроокись тетраэтиламмония + триэтиламин + пиридин + *m*-толуилендиамин.

*Кислоты, титруемые как основания.* Некоторые органические кислоты в среде кислых растворителей проявляют основные свойства. Так, пиперидинкарбоновые кислоты и их производные титруются в среде уксусной кислоты как основания<sup>249, 470</sup>. Ряд аминокислот также в среде уксусной кислоты проявляет основные свойства<sup>246, 486, 559-561</sup>. Однако метод обратного титрования в некоторых случаях дает лучшие результаты. Аминокислоты обрабатывают уксуснокислым раствором хлорной кислоты и избыток хлорной кислоты оттитровывают уксуснокислым раствором ацетата гуанидина или ацетата натрия<sup>3, 245</sup>. Основные группы аминокислот были оттитрованы также в среде этилового спирта<sup>364, 365</sup>.

В среде гликолей некоторые аминокислоты также проявляют основные свойства<sup>7, 307</sup>. К числу таких аминокислот относятся глицин, аспарагин, аминосалициловая кислота, *p*- и *o*-аминофенолы и другие. Антраксиловая и гиппуровая кислоты в гликолевых растворителях проявляют кислые свойства и не могут быть оттитрованы как основания.

## 2. Кондуктометрический метод

Кондуктометрический метод анализа был использован рядом авторов для титрования в неводных средах веществ основного характера<sup>320, 346, 562</sup>. Удовенко и Введенская<sup>332, 492</sup> провели кондуктометрическое титрование анабазина, лупинина и других алкалоидов. Мак Керди и другие<sup>288</sup> описали метод кондуктометрического титрования слабых органических оснований в среде диоксан — муравьиная кислота. Проведено также титрование бинарных смесей оснований.

Мерс и Дамен<sup>322</sup> исследовали влияние состава, сольватирующей способности и д. п. растворителей, температуры раствора, аниона гитранта (на примере  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HCl}$ ), количества  $\text{NH}_2$ -групп в молекуле азотистых оснований, расстояния между ними на результаты кондуктометрического титрования одно- и двухкислотных азотных оснований и их смесей в неводных средах.

В среде трифторуксусной кислоты кондуктометрическим методом были оттитрованы аминокислоты как основания<sup>299</sup>.

## 3. Высокочастотный метод

Многие органические основания, которые могут быть оттитрованы в неводных средах визуальным, потенциометрическим и кондуктометрическим методами, успешно титруются высокочастотным методом. Так, Вагнер и Кауфман<sup>563</sup> титровали анилин, *p*-толуидин, пиридин и другие основания в среде уксусной кислоты. Кривые высокочастотного и потенциометрического метода титрования хорошо согласуются. Резкие конечные точки не удалось получить для *p*-нитроанилина ( $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-12}$ ), *o*-нитроанилина ( $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-12}$ ) и мочевины ( $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$ ).

Исидатэ и Масуи<sup>564</sup> титровали ряд алкалоидов и слабых органических оснований в водно-спиртовых растворах. Они установили, что в среде уксусной кислоты метод пригоден для анализа оснований с  $K_{\text{дисс}}$

выше  $10^{-9}$  и алкалоидов с  $K = 10^{-10}$ <sup>565</sup>. Липинкотт и Тимник<sup>566</sup> в среде уксусной кислоты титровали анилин, его производные и аминоқислоты. Достигнуто раздельное титрование двухкомпонентных смесей.

Бертольо-Риоло и другие<sup>567</sup> разработали высокочастотный метод титрования феназина, оксифеназина, бензо- $\alpha$ -феназина и бензо- $\alpha$ -феназин-1,2-N-моноокиси в среде уксусной кислоты. В среде смесей уксусной кислоты с диоксаном авторам удалось провести дифференцированное титрование смесей триэтаноламина с хинолином или пиридином, а также триэтаноламина в присутствии хинальдина, акридина и 2-николина<sup>568</sup>. Высокочастотный метод титрования в среде уксусной кислоты был использован для анализа фенилгидразина, бруцина, фенантролина, *p*-толуидина и ряда аминов. Соединения, содержащие имидо- и оксимогруппы, а также мочевину и тиомочевину оттитровать не удалось<sup>420</sup>.

#### 4. Фотометрический метод

Фотометрический метод титрования был применен для титрования слабых органических оснований в среде уксусной кислоты<sup>474, 569</sup>. Позднее Коннорс и Хигути<sup>258</sup> предложили усовершенствованный метод титрования слабых оснований в среде уксусной кислоты. Изучено титрование ацетамида, мочевины, диметилпирона, тиомочевины, кофеина, антипирина и трифенилгуанидина. Проведено количественное определение индивидуальных соединений и смесей (антипирин+трифенилгуанидин, мочевина+антипирин).

Хаммельстедт и Хьюм<sup>570</sup> проводили фотометрическое титрование слабых оснований в среде уксусной кислоты и ацетонитрила. В среде уксусной кислоты были оттитрованы двух- и трехкомпонентные смеси. В среде ацетонитрила можно проводить титрование даже четырехкомпонентных смесей (ди-*n*-бутиламин + N, N-диэтиланилин + анилин + *o*-хлоранилин). Установлено, что дифференцированное фотометрическое титрование возможно, если рК оснований отличаются на 1,5 и более. Фотометрический метод оказался очень удачным при дифференцированном определении смесей компонентов, близких по их силе.

### VI. МЕТОДЫ ТИТРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ КИСЛОГО ХАРАКТЕРА В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Первое аналитическое определение высших жирных кислот в среде инертных растворителей осуществили Фолин и другие<sup>342-345</sup>. Практическое применение неводных растворителей для титрования слабых кислот началось с исследования Мосса, Эллиота и Холла<sup>401</sup>, которые в среде ЭДА оттитровали фенолы, карбоновые кислоты и их производные, не титруемые в водной среде.

#### 1. Визуальный и потенциометрический методы

*Карбоновые кислоты.* Многие исследователи занимались титрованием в неводных средах одно-, двух- и трехосновных карбоновых кислот и их различных производных<sup>390, 395, 400, 571, 572</sup>.

Дил и Уайлд<sup>408</sup> провели титрование *o*-, *m*- и *p*-фталевых кислот в среде диметилформамида. Кандиф и Маркунас<sup>418</sup> титровали оксибензойные кислоты в среде пиридина. Они нашли, что *m*- и *p*-оксибензойные кислоты ведут себя как двухосновные, а *o*-оксибензойная как одноосновная кислота. При титровании в пиридине малеиновой, янтарной, *o*-фталевой, щавелевой, малоновой, яблочной и фумаровой кислот ими получены кривые, характеризующиеся двумя скачками титрования. Кривые титрования этилендинитрилолетрауксусной кислоты в диметилформамиде и лимонной в пиридине отличаются тремя скачками титрования. Авторы оттитровали в пиридине ряд аминокислот (аланин, лей-

цин, треопин, аспарагин и др.), а также уксусную, бензойную, салициловую и никотиновую кислоты.

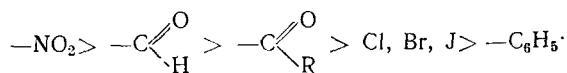
Харлоу и другие<sup>349, 370</sup> титровали двухосновные карбоновые кислоты в среде водного изопропилового спирта, бензола, толуола и газолина. В среде ацетона карбоновые кислоты титровали Фриц и Ямамура<sup>452, 453</sup>. Они нашли, что незамещенные карбоновые кислоты обладают приблизительно одинаковой силой, наличие галогенов у атомов углерода так же, как и наличие одной и более нитрогрупп в бензольном кольце увеличивает силу ароматических кислот. Дамен<sup>573</sup>, изучая титрование алифатических и ароматических карбоновых кислот в среде пиридина, ацетона, установил, что каждая карбоксильная группа малеиновой и фумаевой кислот обладает разной силой.

Нами<sup>459</sup> проведено титрование карбоновых кислот в среде МЭК. При этом на кривых титрования двухосновных кислот (яблочной, малиновой, янтарной, фталевой, щавелевой и малеиновой) получены два скачка титрования. Трехосновная лимонная кислота дает кривую титрования с тремя скачками. В среде неводных растворителей карбоновые кислоты титровали и другие исследователи<sup>376, 407, 416, 423, 456, 458, 461</sup>.

Фенолы и их производные успешно титруют в среде ЭДА и ДМФ<sup>401, 404</sup>. Замещенные фенолы, которые содержат в *o*- и *p*-положениях альдегидную, кетонную, эфирную или нитрогруппу, являются более сильными кислотами, чем незамещенные фенолы и могут быть оттитрованы в среде ДМФ. Алкил- и арилзамещенные фенолы титруются в среде ЭДА.

Дил и Уайлд<sup>408</sup> титровали одно- и двухатомные фенолы и полифенолы. Наилучшие результаты авторы получили в среде ДМФ. Полифенольные соединения, содержащие две или более фенольных групп и соединенные через атомы углерода в *o*-положении (*o*, *o*'-диоксидифенилметан) показывают заметное увеличение кислотности по сравнению с простым фенолом. Кривые титрования этих соединений имеют лишь один скачок титрования. При титровании соединений, связанных в *p*-положении (*p*, *p*'-диоксидифенилдиметилметан) кривая характеризуется двумя скачками титрования.

Кандиф и Маркунас<sup>418</sup> осуществили титрование фенола в среде пиридина, ДМФ, ацетонитрила и смеси бензола с изопропиловым спиртом. Двух- и трехатомные фенолы титровались как одноосновные кислоты. Фриц и Ямамура<sup>452, 453</sup> оттитровали в среде ацетона 18 производных фенола. Полученные ими результаты показывают, что функциональные группы увеличивают кислотность фенолов в порядке:



Группа в *o*- и *p*-положениях увеличивает кислотность фенола больше, чем в *m*-положении.

Стрэйли и другие<sup>416, 574</sup> исследовали кислотность фенолов в среде пиридина и нашли, что моно- и дифенолы имеют повышенную кислотность, причем *o*-соединения сильнее, чем *m*- и *p*-соединения. В дифенолах титруется только одна гидроксильная группа. Алкилфенолы и алкилтиофенолы были оттитрованы в среде пиридина<sup>573</sup>. Используя методику микротитрования можно титровать фенолы в среде ДМФ<sup>424</sup>.

Нами<sup>459, 575</sup> было показано, что в среде МЭК фенол, *o*-, *m*- и *p*-крезолы, резорцин, пирокатехин и - и -нафтолы проявляют достаточно сильные кислотные свойства и могут быть оттитрованы как одноосновные кислоты. Титрование фенолов в неводных средах проводил и ряд других авторов<sup>396, 407, 430, 576, 577</sup>.

Наши<sup>578, 579</sup> исследования свойств *o*-, *m*- и *p*-нитрофенолов, 2,4-, 2,5- и 2,6-динитрофенолов, а также пикриновой кислоты в среде МЭК показали, что мононитрофенолы являются более сильными кислотами, чем фенол. Динитрофенол по силе напоминает карбоновые кислоты, а тринитрофенол (пикриновая кислота) обладает такой же силой, как и соляная кислота.

Индивидуальные нитрофенолы титровали в неводных средах и другие авторы<sup>418, 452, 456, 577</sup>.

*Производные барбитуровой кислоты.* Методы титрования в неводных средах нашли широкое применение для определения производных барбитуровой кислоты. Титрование проводят в среде бутиламина, пиридина, ДМФ и смесей бензола с изопропиловым спиртом и хлороформом<sup>385, 412, 435, 576, 580</sup>.

*Енолы, имиды, амиды и другие соединения.* В среде неводных растворителей енолы, имиды и ряд амидов проявляют кислые свойства, что дает возможность проводить их титрование как кислот. Фриц<sup>390, 427, 452, 453</sup> титровал многие енолы и имиды в среде бутиламина, смеси бензола с метанолом, ЭДА, ДМФ и ацетона. Были оттитрованы также некоторые меркаптаны, обладающие в среде бутиламина кислыми свойствами. Енолы, имиды и тиолы титруют также в среде пиридина<sup>418</sup>.

В среде ДМФ группа  $-\text{SO}_2\text{NH}$  обладает достаточно сильными кислыми свойствами. Более слабые сульфонамиды не титруются в среде ДМФ, но их можно титровать в среде бутиламина<sup>581</sup>. Сульфонамиды можно титровать и в среде других растворителей<sup>393, 452, 453, 576</sup>. В среде жидкого аммиака можно титровать ацет- и бензамиды и амидокислоты<sup>399</sup>.

Соли аммония, алифатических аминов и других органических оснований можно титровать как кислоты в среде ДМФ и ЭДА. При этом получают резкие конечные точки титрования<sup>426</sup>.

Брокман и Мейер<sup>402</sup> титровали некоторые ароматические соединения, которые в среде ЭДМ ведут себя как кислоты. Так, *m*-динитробензол титруется как двухосновная, а пикриновая кислота как трехосновная кислота. Авторы рассматривали вещества, образующиеся при титровании как продукты присоединения оснований к нитросоединениям.

В среде неводных растворителей проводили титрование ряда эфиров<sup>405, 427, 582–584</sup>. Гидразид изоникотиновой кислоты, который в среде уксусной кислоты титруется как основание, в среде диметиламилина может быть оттитрован как кислота<sup>585</sup>. Известна работа, где описано титрование бензотриазолов в среде ДМФ<sup>586</sup>.

В среде неводных растворителей могут быть оттитрованы даже такие слабокислые вещества, какими являются спирты<sup>504, 505, 587</sup>. Титрование спиртов проводили в среде бензола. Этим методом были оттитрованы не только спирты, но и некоторые углеводороды. Однако метод не дает возможности разделить различные функциональные группы (кетоны, альдегиды, эфиры, лактоны или спирты).

Дил и Уайлд<sup>408</sup> титровали в среде ЭДА и ДМФ диалкил- и триалкилфосфаты, которые проявляют слабую кислотность в этих средах. В среде неводных растворителей и ряд других органических соединений был оттитрован как кислоты<sup>458, 503, 588–590</sup>.

*Ангидриды и хлорангидриды кислот.* Для определения смесей ангидридов и кислот была применена комбинация водного и неводного титрования. Путем водного титрования определили общее содержание кислоты и ангидрида. При титровании в среде спирта кислота титруется как двухосновная, а с ангидридом спирт образует эфир, который одновременно титруется как одноосновная кислота<sup>591</sup>. Ангидриды и хлорангидриды кислот в среде бензола — метанол ведут себя как одноосновные карбоновые кислоты<sup>390</sup>.

Сиджи и другие<sup>592</sup> применили метод Мальм и Надо<sup>593</sup> для определения уксусного ангидрида в ацетилирующей смеси к смесям других карбоновых кислот и их ангидридов. Таким путем определили пропионовый, малеиновый, фталевый, камфорный и масляный ангидриды в присутствии соответствующих кислот. Свободные малеиновую и фталевую кислоты в их ангидридах авторы<sup>434</sup> определили путем титрования в среде ацетона и МЭК растворами третичных аминов, с которыми ангидриды не взаимодействуют.

Джонсон и другие<sup>594</sup> разработали прямой метод определения ангидридов в присутствии карбоновых кислот титрованием раствором морфолина. В среде неводных растворителей были оттитрованы ангидриды N-карбокси- $\alpha$ -аминокислот<sup>595, 596</sup>.

Пачорник и Рогозинский<sup>375</sup> разработали интересный метод определения ангидридов и хлорангидридов в присутствии неорганических и органических кислот. Неорганическую кислоту определяют титрованием в среде диоксана. Затем раствор нагревают с этиловым спиртом и хлорангидрид определяют титрованием выделившейся соляной кислоты. Содержание органической кислоты определяют по разности после определения общей кислотности. При анализе смеси ангидрида и органической кислоты исследуемое вещество титруют в среде диоксана спиртовым раствором метилата натрия, причем ангидрид титруется как однокислотная кислота. Другую часть раствора нагревают с пиридином и титруют раствором гидроокиси триметилбензиламмония в присутствии тимолового синего, причем ангидрид титруется как двухосновная кислота. Из двух титрований рассчитывают содержание ангидрида и кислоты. Ангидриды в присутствии кислот титровали и другие исследователи<sup>597, 598</sup>.

*Перекислоты.* Вольф<sup>599</sup> провел раздельное определение пербензойной кислоты в присутствии бензойной в среде бензола. Мартин<sup>410</sup> титровал перекислоты, первичные и вторичные гидроперекиси и перекись водорода в среде ЭДА. Оттитрованы смеси некоторых перекисей, например,  $H_2O_2$  и этилгидроперекиси.

*Неорганические кислоты.* В среде неводных растворителей титровали  $H_2SO_4$ <sup>439, 440, 450, 455, 600</sup>,  $HCl$ <sup>334, 450, 454</sup>,  $HClO_4$ <sup>334, 439, 510</sup>,  $HNO_3$ <sup>334, 600</sup>,  $H_3PO_4$ <sup>418, 440, 600</sup> и другие кислоты<sup>7</sup>.

При титровании  $H_2SO_4$  в ряде растворителей на кривой наблюдаются два скачка титрования, соответствующих раздельной нейтрализации первой и второй ступеней диссоциации  $H_2SO_4$ <sup>301, 418, 455</sup>. При титровании  $H_3PO_4$  в среде пиридина<sup>418</sup> на кривой получены три скачка титрования.

## 2. Дифференцированное титрование смесей кислот

Неводные растворители дают возможность проводить раздельное титрование смесей кислот, р $K$  которых в водной среде отличаются на 2–3 единицы, а иногда и на единицу. Дифференцированно титруют многокомпонентные смеси сильных неорганических кислот, смеси неорганических кислот с карбоновыми, разнообразные смеси карбоновых кислот друг с другом, а также с фенолами. В некоторых случаях методом высокочастотного титрования удается разделить изомеры (например, *m*-, *p*- и *o*-крезолы). Впервые дифференцированное титрование было осуществлено Левином и Тони<sup>449</sup>, которые в среде ацетонитрила провели титрование смеси уксусной и хлорной кислот.

*Смеси сильных кислот.* Измайлов с сотрудниками<sup>376</sup> титровали смеси  $HCl$  сmono-, ди- и трихлоруксусными кислотами в среде кетонов и спиртов. Авторы показали, что смесь  $HCl$  с монохлоруксусной кислотой, а также  $HCl$  с дихлоруксусной кислотой можно раздельно титровать как в среде ацетона, так и в среде МЭК. При титровании же более

близких по силе кислот  $\text{HCl}$  и трихлоруксусной в среде ацетона первый скачок, соответствующий нейтрализации  $\text{HCl}$ , менее ясен, чем в МЭК и метилпропилкетоне. Шкодин и Измайлова<sup>189</sup> в среде безводной уксусной кислоты оттитровали смеси сильных кислот. Эти авторы пришли к выводу, что наиболее сильной кислотой в среде уксусной кислоты является  $\text{HClO}_4$ , которую можно титровать в смеси с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ . *p*-Толуолсульфоновая кислота титруется в смеси с  $\text{HNO}_3$ , но не титруется в смеси с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$ .  $\text{HNO}_3$  нельзя титровать с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$ . Авторы нашли, что в среде уксусной кислоты карбоновые кислоты, проявляя слабокислые свойства, не титруются. Благодаря этому можно проводить определение примесей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к карбоновым кислотам в среде уксусная кислота — уксусный ангидрид. Метод был использован для определения примесей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к лимонной, яблочной и молочной кислотам<sup>191, 438</sup>.

Смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и *p*-толуолсульфоновой кислотами были оттитрованы в среде ацетонитрила<sup>450</sup>. Смеси  $\text{HClO}_4$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ , а также  $\text{HCl}$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  были оттитрованы в среде метилизобутилкетона<sup>334</sup>. Смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с уксусной и *p*-толуолсульфоновой кислотами титровали в среде пиридина<sup>370</sup>. Кандиф и Маркунас<sup>389, 425, 600</sup> изучали титрование смесей, содержащих сильные кислоты, в среде ацетона, изопропилового спирта, метилизобутилкетона, ДМФ, ацетонитрила и пиридина. Авторы нашли, что смеси, содержащие сильные кислоты, можно с удовлетворительной точностью количественно определять только в среде пиридина.

Дас и Макерджи<sup>440</sup> опубликовали интересную работу по анализу смесей кислот, содержащих серную кислоту, путем титрования их в среде этиленгликоль — ацетон (2 : 1). Этим методом были определены смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , *p*-толуолсульфоновой, салициловой и уксусной кислотами. Возможно титрование также некоторых трехкомпонентных смесей кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4 + p$ -толуолсульфоновая + уксусная;  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 +$  салициловая;  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ . Калидас и Дас<sup>441</sup> титровали в среде этиленгликоля сильные кислоты ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ), а также некоторые смеси кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4 +$  фталевая; трихлоруксусная + монохлоруксусная).

В среде метанола были раздельно оттитрованы смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , *p*-толуолсульфоновой и бензосульфоновой кислотами<sup>601</sup>.

**Смеси слабых кислот.** Одним из важнейших преимуществ неводных растворителей является то, что в их среде возможно проводить дифференцированное титрование смесей различных слабых кислот<sup>348, 360—362, 432</sup> и, в частности, смесей карбоновых кислот с фенолами<sup>391, 407, 408, 602, 603</sup>.

Фриц и Ямамура<sup>452, 453</sup> оттитровали двухкомпонентные смеси фенола и его нитро- и галогенприсоединенных, смеси сульфамидов, смеси производных фенола с енолами и имидами, а также смеси некоторых производных карбоновых кислот. Так, например, дихлоруксусную кислоту можно титровать в смеси с уксусной, но нельзя в смеси с монохлоруксусной кислотой. Авторы оттитровали трехкомпонентную смесь 2,4-дinitрофенол + *o*-нитрофенол + метилсалцилат.

Известно<sup>421, 422</sup> раздельное определение смеси терефталевой и *p*-толуиловой кислот в среде пиридина и смеси пиридина с хлороформом (1 : 4). Первый скачок титрования соответствовал нейтрализации терефталевой, а второй — *p*-толуиловой кислоты.

Нами<sup>459, 460</sup> проведено дифференцированное титрование смесей карбоновых кислот и фенолов с карбоновыми кислотами в среде МЭК. В среде МЭК удается раздельно титровать смеси бензойной кислоты с яблочной или малоновой, а также смеси фенола с бензойной или щавелевой кислотами. Были оттитрованы двухкомпонентные смеси мононитрофенола с ди- или тринитрофенолом, смеси ди- и тринитрофенолов, а также трехкомпонентные смеси моно-, ди- и тринитрофенолов<sup>578, 579</sup>.

Шейн и Свобода<sup>456</sup> проводили потенциометрическое титрование смесей слабых кислот в среде ацетона. Авторы установили, что дифференцированное титрование возможно в случае смеси двух кислот, одна из которых по силе равна или сильнее уксусной, а вторая по силе равна или слабее нитрофенолов. В среде пиридина возможно титровать смеси циакамида и дицианамида, пирокатехина и гидрохинона, 2,4,6-трихлорфенола и *p*-хлорфенола<sup>574</sup>.

*Смеси сильных, слабых и очень слабых кислот.* В среде дифференцирующих растворителей можно титровать многокомпонентные смеси кислот различной силы и природы. В среде кетонов можно проводить дифференцированное титрование смесей сильных минеральных, слабых карбоновых кислот и очень слабых кислот типа фенола. Так, смесь соляной, уксусной кислот и фенола может быть оттитрована в среде ДМФ<sup>408</sup>.

В среде пиридина Кандиф и Маркунас<sup>418</sup> титровали трехкомпонентные смеси сильных, слабых и очень слабых кислот. Были оттитрованы смеси *p*-толуолсульфоновой, бензойной кислот и фенола; соляной, уксусной кислот и *p*-крезола; смесь азотной, яблочной кислот и *p*-крезола. Последняя смесь дает кривую, характеризующуюся четкими скачками титрования, соответствующими раздельной нейтрализации азотной кислоты, *p*-крезола и двух ступеней яблочной кислоты. Кривая титрования смеси четырех кислот: азотной, яблочной, уксусной и фенола имеет пять скачков титрования. Брасс и Уайлд<sup>334</sup> в среде метилизобутилкетона раздельно оттитровали смесь пяти кислот: хлорный, соляной, салициловой, уксусной и фенола. Нами в среде МЭК успешно оттитрованы многокомпонентные смеси кислот, содержащие в одной навеске анализируемого продукта 5—6 кислот<sup>460, 575</sup>.

### 3. Кондуктометрический метод

Впервые применение кондуктометрического метода для титрования кислот в среде бензола было осуществлено Ламером и Даунсеном<sup>346</sup>. Кондуктометрическим методом в неводных средах были оттитрованы сильные кислоты<sup>437, 511</sup>, карбоновые кислоты и фенолы<sup>604, 605</sup>, а также сульфонамиды<sup>606</sup>.

Мерс и Дамен<sup>398, 607, 608</sup> изучили кондуктометрическое титрование карбоновых кислот, фенолов и их смесей в среде пиридина, ДМФ, а также в среде их смесей с бензолом и ксилолом. Были оттитрованы одноосновные алифатические (муравьиная, уксусная, капроновая) и ароматические (бензойная, салициловая и *p*-оксибензойная) кислоты, двухосновные алифатические (щавелевая, малоновая, янтарная, адипиновая, фумаровая, малеиновая, винная) и ароматические (фталевая, изофталевая, терефталевая) кислоты, а также ряд фенолов (фенол, крезол, ксиленол, *o*- и *p*-нитрофенолы). Были изучены условия титрования смесей карбоновых кислот друг с другом и с фенолом<sup>391</sup>. Для смесей одноосновных кислот с двухосновными наилучшие результаты были получены при титровании в среде пиридина и смеси ДМФ с бензолом (1:3). Двухкомпонентные смеси двухосновных кислот были оттитрованы в среде пиридина и ДМФ.

Брасс и Харлоу<sup>609</sup> изучили кондуктометрическое титрование фенола и его хлор-, нитро-, диалкил- и триалкилзамещенных в среде бензола, толуола, ксилола, четыреххлористого углерода, пиридина, спиртов и кетонов.

Исследовано кондуктометрическое титрование ароматическихmono- и дикарбоновых кислот, одно- и двухатомных фенолов, енолов и амидов в среде пиридина, этиламина, диэтиламина и триэтиламина<sup>414</sup>.

#### 4. Высокочастотный метод

Исидатэ и Масуи<sup>392, 610</sup> проводили высокочастотное титрование слабых неорганических и органических кислот в среде бензол — метанол. Борная кислота титруется при добавлении нескольких капель  $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ . Двухосновные органические кислоты, в молекуле которых между карбоксильными группами имеются 1—2 атома С в *цис*-положении, дают очень характерные кривые титрования. Ангидриды карбоновых кислот титруются как двухосновные кислоты.

Масуи и другие<sup>611</sup> титровали длинноцепные карбоновые кислоты (9—18 атомов С) и изучали кривые высокочастотного титрования ди-карбоновых кислот в среде неводных растворителей<sup>612, 613</sup>.

Липимаа<sup>436</sup> использовал высокочастотный метод для титрования кислотных групп в среде основных растворителей. Наилучшие результаты были получены при титровании в среде смеси диэтиламина, диэтилформамида, пиридина и небольшого количества тимола. Диэтилформамид добавляют для повышения д. п., так как диэтиламин имеет низкую д. п., пиридин добавляют для повышения растворяющей способности. Тимол улучшает эквивалентную точку титрования карбоновых кислот и многоатомных фенолов. Автор показал, что метод можно использовать для титрования индивидуальных фенолов, енолов и карбоновых кислот. Наилучшие результаты получены при титровании одноатомных фенолов.

Метод высокочастотного титрования в неводных средах дает возможность анализировать некоторые смеси изомеров. Так, Карман и Юхансон<sup>397, 614</sup> проводили высокочастотное титрование фенолов и смесей, содержащих фенолы в среде бензол — метанол. Были оттитрованы индивидуальные соединения: фенол, *o*-, *m*- и *p*-крезолы, *α*- и *β*-нафтоловы, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол и фенолглюцин. При титровании смесей фенолов каждый компонент давал перегиб на кривой титрования. Оттитрованы смеси *o*- и *p*-крезолов, *o*- и *m*-крезолов, *o*-, *m*- и *p*-крезолов, а также *α*- и *β*-нафтолов.

Бертольо-Риоло и Нотариани<sup>615</sup> изучали высокочастотное титрование органических и неорганических кислот в среде бензол — метанол и в среде пиридина. Выполнено титрование одноосновных кислот (дихлоруксусная, бромуксусная, миндальная, бензойная, уксусная), двухосновных кислот (серная, фумаровая, малоновая, янтарная, малеиновая), трехосновных кислот (лимонная, фосфорная), а также смесей кислот (бензойная + *p*-толуолсульфоновая, фумаровая + *p*-толуолсульфоновая, малеиновая + уксусная). При титровании лимонной кислоты скачки титрования более ясные в среде пиридина, чем в среде бензол — метанол.

Джеймисон<sup>616</sup> титровал одно-, двух- и трехатомные фенолы, енолы и имиды в среде этилового спирта.

Для титрования кислот высокочастотный метод использовали и другие авторы<sup>420, 428</sup>.

#### 5. Фотометрический метод

Мак-Кинней и другие<sup>617</sup> провели фотометрическое титрование фенолов в среде бутиламина. Были достигнуты удовлетворительные результаты как для индивидуальных соединений, так и для их двухкомпонентных смесей друг с другом и с сильной кислотой. Хаммельстедт и Хьюм<sup>618</sup> титровали в среде изопропилового спирта фенол и его различные замещенные. Авторам удалось раздельно оттитровать двух-, трех- и четырехкомпонентные смеси фенолов, в том числе смеси фенола с *o*-хлорфенолом; 2,4,6-трихлорфенолом; *p*-нитрофенола с *m*-изомером и др.

## VII. ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ МЕТОДОВ НЕВОДНОГО ТИТРОВАНИЯ

Методы титрования органических соединений в неводных средах нашли широкое применение в научно-исследовательских и заводских лабораториях для анализа различных производственных объектов. Так, кислые примеси в нефтяных и каменноугольных продуктах, жирах, маслах и асфальте определяют в среде спиртов, углеводородов и других растворителей<sup>272, 351–359, 371, 384, 386, 387, 619–624</sup>. В растворе безводной уксусной кислоты определяют основные примеси в углеводородах, продуктах переработки нефти и каменного угля<sup>272, 472, 515, 625–628</sup>. Минчевский с сотрудниками<sup>270</sup> применили метод титрования в среде уксусной кислоты для определения пиридиновых оснований и аммиака в продуктах переработки каменноугольной смолы. Авторы определили также нитрат гуанидина в техническом продукте, содержащем нитрат аммония и дицианамид<sup>255</sup>.

Ряд работ посвящен определению фенолов в угле и продуктах его переработки<sup>270, 409, 512</sup>, лигнинах<sup>372, 429, 629, 630</sup>, маслах<sup>631</sup>, смолах и битумах<sup>396</sup>. Методом высокочастотного титрования в спирто-бензольной среде определяют жирные кислоты, содержащиеся в олифе<sup>632</sup>.

Методами титрования в среде неводных растворителей определяют содержание серной и других кислот в смесях, применяемых для ацетилирования, сульфохлорирования и нитрования<sup>279, 454, 510</sup>. Советские исследователи Грибова и Левин<sup>455</sup> разработали метод титрования серной кислоты и сульфокислот в среде ацетонитрила и ацетона. Метод применим для определения серной, моно- и дисульфокислот антрахинона, моносульфокислот нафталина и бензосульфокислот при контроле различных стадий промышленного процесса сульфирования. Эти же авторы<sup>333</sup> разработали метод анализа производственной смеси цикло-, дициклогексиламинов и анилина, основанный на двух титрованиях в среде ацетона. Первое титрование позволяет определять содержание анилина и сумму цикло- и дициклогексиламинов, а второе титрование после предварительной обработки салициловым альдегидом позволяет определить содержание дициклогексиламина. Содержание циклогексиламина устанавливают по разности.

Титрование в неводных средах очень часто используют при анализе фармацевтических препаратов<sup>242, 248–250, 256, 275, 419, 473, 633–655</sup>. Большая работа в этой области проведена Измайловым, Шкодиным, Дзюба и др. Указанные авторы определяли в среде неводных растворителей алкалоиды, их соли, соли органических оснований и органических кислот, которые используются в качестве фармацевтических препаратов<sup>12, 379, 542, 656–658</sup>. Анализ фармацевтических препаратов проводят в среде уксусной кислоты<sup>659–673</sup>, углеводородов<sup>674–676</sup>, пиридина, ацетона, ЭДА<sup>677–683</sup> и других растворителей<sup>684–695</sup>.

Сарсен<sup>696</sup> применил метод неводного титрования для анализа взрывчатых веществ. В среде ДМФ и метилизобутилкетона нитросоединения титруются как кислоты. Автору удалось провести дифференцированное титрование моно-, ди- и тринитротолуола. Проведено титрование гексагидро-1,3,5-тринитро-S-триазина во взрывчатых соединениях<sup>697</sup>.

Методы анализа в неводных средах нашли широкое применение для определения ряда мономерных и полимерных органических соединений<sup>698–705</sup>. Стрейли определил основные сополимеры акрилонитрила<sup>287</sup>. Сополимеры растворяют в смеси нитрометана и муравьиной кислоты и титруют амины, соли аминов и четвертичных аммониевых оснований. В случае галогенидов их переводят в ацетаты добавлением ацетата ртути. Для определения солей гетероциклических аминов полимеры растворяют в ДМФ. Оуэнс и Мот<sup>706</sup> осуществили титрование органических оснований и кислот, содержащихся в акрилонитриле. Для определения

слабых оснований к акрилонитрилу добавляют уксусную кислоту, а для определения сильных оснований и кислот — смесь этиленгликоля с изопропиловым спиртом. В среде неводных растворителей были проанализированы ускорители полимеризации<sup>707</sup> и определено содержание винилциридина, акрилонитрила и акриловой кислоты в эластомерах<sup>708</sup>.

Сергиенко и другие<sup>378, 709</sup> провели исследование высокомолекулярных соединений нефти. В смеси бензола со спиртом ими были определены кислотные числа и числа омыления нефтяных смол. Кирман и Дон-Дюбая<sup>431</sup> определяли содержание карбоновых кислот и фталатов в поликонденсированных смолах.

Методы титрования в неводных средах используют для определения различных функциональных групп в органических и высокомолекулярных соединениях: карбоксильной группы в полизэфирах<sup>501, 710</sup>, карбоксильной и аминогруппы в полиамидах<sup>699, 711, 712</sup>, основной группы в желатине<sup>713</sup>, бензоильной<sup>714</sup> и карбонильной групп<sup>715-718</sup> в других мономерных и полимерных соединениях. В среде неводных растворителей также анализируют эпоксисоединения<sup>719-723</sup>.

Кречковым и Дроздовым разработаны методы анализа мономерных и полимерных кремнийорганических соединений, которые в среде негодных растворителей проявляют кислые или основные свойства<sup>508, 724-727</sup>. Анализ индивидуальных продуктов основан на потенциометрическом или визуальном титровании в среде ацетонитрила. Дифференцированное определение двух- и трехкомпонентных смесей возможно кондуктометрическим методом в среде ацетонитрил — этиловый эфир. Разработан метод анализа азотсодержащих кремнийорганических соединений с азотом, непосредственно связанным с атомом кремния, и азотом, находящимся в составе органического радикала. В неводных средах кремнийорганические соединения титровали и другие исследователи<sup>728, 729</sup>.

Ершовым и другими<sup>373, 730, 731</sup> разработаны высокочастотные методы анализа сырья, полупродуктов и готовой продукции промышленности пластических масс. Были определены фенол в растворах искусственных смол и пластификаторов, уксусная кислота в ацетилцеллюзое, 1,3,5-ксиленол в техническом продукте и т. д.

Методы анализа в неводных средах применяют также для анализа органических кислот и их солей в хромовых соках<sup>732</sup>, пищевых препаратов<sup>733, 734</sup>, нерастворимых в воде эмульсий<sup>735</sup>, курительного табака<sup>736, 737</sup>, глин<sup>738, 739</sup>, шерсти, воска<sup>395</sup>, сельскохозяйственных химикаторов<sup>740</sup>, мыл<sup>7</sup> и ряда других веществ<sup>741-743</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Wolf, Proc. XI Int. Congr. pure and appl. Chem., London, **1**, 649 (1947).
2. Н. А. Измайлова, Ж. аналит. химии, **4**, 267, 275, 283 (1949).
3. J. S. Fritz, Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents, Columbus, Ohio, 1952.
4. J. A. Riddick, Analys. Chem., **24**, 41 (1952).
5. J. A. Riddick, J. S. Fritz, M. M. Davis, E. F. Hillenbrand, R. C. Маркус, Там же, **24**, 310 (1952).
6. J. A. Riddick, Там же, **26**, 77 (1954).
7. Ш. Р. Иналит, М. Н. Дас, Г. Р. Сомаяджулу, Неводное титрование, перевод с англ., под ред. А. П. Кречкова, Госхимиздат, 1958.
8. Н. Фигтап, Analys. Chem., **26**, 84 (1954).
9. Л. Одрит, Я. Клейнберг, Неводные растворители, ИЛ, Москва, 1955.
10. G. Rady, Magyar kém. lapja, **9**, 50 (1954).
11. J. A. Riddick, Analys. Chem., **28**, 679 (1956).
12. Н. А. Измайлова, С. М. Болотников, Н. П. Дзюба, М. С. Шрайбер, Труды химико-фармацевтического ин-та, Харьков, 1957, т. II, 181.
13. А. М. Шкодин, Труды Института химии ХГУ, **16**, 21 (1957).
14. А. П. Кречков, Тезисы докладов научно-технической конференции, посвященной 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1957.

15. А. П. Крещков, Практическое руководство по кислотно-основному титрованию в неводных средах, Изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1958.
16. J. A. Riddick, *Analyt. Chem.*, **30**, 793 (1953).
17. А. П. Крещков, см. <sup>7</sup>, стр. 141.
18. А. П. Крещков, Труды совещания работников вузов и зав. лаб. Юго-Востока СССР по физико-химическим методам контроля производства, Изд. Ростовского ун-та, 1959, стр. 229.
19. А. П. Крещков, Реф. докл. VII Менделеевского съезда, Изд. АН СССР, 1959, № 3, 34.
20. Н. А. Измайлов, Зав. лаб., **26**, 29 (1960).
21. J. A. Riddick, *Analyt. Chem.*, **32**, 172 (1960).
22. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Тезисы доклада научно-технической конференции, Изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1960, стр. 24.
23. А. П. Крещков, Н. А. Михитарян, Там же, стр. 25.
24. А. П. Крещков, Н. Ш. Шемет, Там же, стр. 26.
25. В. А. Дроздов, Е. Г. Власова, Там же, стр. 27.
26. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, Изд. ХГУ им. А. М. Горького, Харьков, 1959.
27. O. Tomiček, *Chemical Indicators*, London, 1951.
28. N. N. Greenwood, *Nature*, **172**, № 4369, 149, 151 (1953).
29. E. Grunwald, *Analyt. Chem.*, **26**, 1696 (1954).
30. I. R. M. *Chem. Prod.*, **16**, 364 (1953); **17**, 26 (1954).
31. Азэ, Оути, Утигасаки, Караку то көгө, *Chem. and Chem. Ind.*, **6**, 372 (1953); РЖХим., **1956**, 50340.
32. G. Maass, G. Jander, *Fortschr. chem. Forsch.*, **2**, 619 (1953).
33. А. И. Шатеншнейцер, Усп. химии, **24**, 377 (1955).
34. I. Gyenes, *Magyar kém. lapja*, **10**, 12 (1955).
35. J. A. Gautier, *Chim. analyt.*, **35**, 31 (1935).
36. J. A. Gautier, *Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique*, Masson et Cie, Paris, 1953, серия I, стр. 33.
37. J. A. Gautier, Караку то көгө, *Chem. and Chem. Ind.*, **7**, 229 (1954); РЖХим., **1956**, 71263.
38. J. A. Gautier, *Chim. et techn.*, **1954**, 5.
39. J. A. Gautier, F. Pellerin, *Bull. Soc. chim. France*, **2**, 279, 283 (1959).
40. T. Jasinski Warzawa, Państw. Wydawn. Naukowe, 1956, 178 1 nlb. s. il., 12 70zf; РЖХим., **1957**, 8416 К.
41. И. А. Щека, ЖОХ, **26**, 1340 (1956).
42. Акияма, Kyoto Yakka Daigaku Gakuhō, **5**, 1 (1957); цит. по <sup>21</sup>.
43. L. Riccoboni, M. Fiorani, *Boll. chim. farmac.*, **96**, 497 (1957).
44. J. S. Fritz, G. S. Hammond, *Quantitative Organic Analysis*, New York, 1957.
45. O. W. Kolling, *J. Chem. Educ.*, **34**, 170 (1957).
46. J. Minszewski, *Chem. analit.*, **3**, 453 (1958).
47. R. J. L. Martin, I. H. Reece, *Austral. J. Chem.*, **12**, 524 (1959); РЖХим., **1960**, 60677.
48. S. Veibel, *Proc. Internat. Symposium Microchem. Birmingham*, 1958, Oxford — London — New York — Paris, 1958, стр. 159.
49. C. A. Streuli, *Analyt. Chem.*, **32**, 985 (1960).
50. G. H. Schenk, J. S. Fritz, Там же, **32**, 987 (1960).
51. E. L. Grove, *Talanta*, **4**, 205 (1960).
52. A. Timnick, Z. Z. Fleck, E. R. Hooser, *Chem. Canada*, **12** (3), 23 (1960).
53. H. L. Schläfer, *Angew. Chem.*, **72**, 618 (1960).
54. H. Ballczó, *Mitt. chem. Forschungsinst. Wirtschaft. Österr.*, **7** (5), 104, 106, 126 (1953); РЖХим., **1954**, 27533.
55. H. Ballczó, *Mitt. chem. Forschungsinst. Wirtschaft. Österr.*, **8** (2) 37 (1954); РЖХим., **1955**, 37460.
56. M. Wichtl, *Scientia pharmac.*, **21**, 30 (1953); РЖХим., **1954**, 36364.
57. G. Glöckner, *Chem. Technik*, **5**, 634 (1953).
58. J. Capilla-Ruifás, L. Giménez-Estelles, *Inform. quim. analit.*, **9** (4), 129 (1955); РЖХим., **1956**, 22660.
59. W. I. Stephen, *Manufact. Chemist*, **25** (10), 449 (1954); РЖХим., **1955**, 31802.
60. J. Capilla-Ruifás, L. Giménez-Estelles, *Ion*, **15** (166), 267 (1955); РЖХим., **1955**, 59100.
61. Оути, Бунсэки караку, *Japan Analyst*, **4**, 596 (1955).
62. W. Dębska, *Farmacja polska*, **11** (9), 214 (1955).
63. U. Gallo, E. Mecarelli, *Mikrochim. acta*, **10**, 1518 (1956).
64. U. Gallo, E. Mecarelli, *Boll. Chim. farmac.*, **95**, 251 (1956).
65. D. D. Fix, *Kodak Research Labs., Org. Chem. Bull.*, **28** (3), 4 (1956).
66. K. E. Posgayné, *Gyógyszerész*, **11**, 5 (1956); РЖХим., **1957**, 54653.
67. H. V. Malmstadt, E. R. Fett, *Analyt. Chem.*, **27**, 1757 (1955).
68. J. T. Stock, W. C. Purdy, *Chem. Revs.*, **57**, 1159 (1957).
69. W. C. Purdy, J. T. Stock, *Drug Standards*, **26** (5), (1958).
70. J. T. Stock, W. C. Purdy, *Chemist-Analyst*, **48** (1), 22, (2), 50 (1959).

71. H. B. van der Heijde, *Analyst. chim. acta*, **17**, 512 (1957).
72. S. A. Celsi, *An. Real. acad. farmac.*, **28**, 241 (1957); РЖХим., **1958**, 53343.
73. A. H. Beckett, E. H. Tinsley, *Chimica*, **34**, 51, 97, 158, 193, 273 (1958).
74. Масуи, Бунэки кагаку, *Japan Analyst*, **6**, 511 (1957); РЖХим., **1958**, 24684.
75. R. van Pouke, *Ind. chim. belge*, **22**, 271 (1957).
76. T. S. West, *Chem. Age*, **79**, 836, 846 (1958).
77. Чэнь Ци-юн, Хуасюэ шицзе, *Мир химии*, **13**, 183 (1958); РЖХим., **1959**, 4256.
78. Gh. Morait, J. Soare-Vilcosci, *Farmacia (RPR)*, **7**, 299 (1959); РЖХим., **1960**, 21984.
79. Ван Ши-чжуи, Хуасюэ тунбао, *Химический вестник*, № 9, 20 (1959); РЖХим., **1960**, 21983.
80. L. Barnes, *Analyst. Chem.*, **31**, 405 (1959).
81. Н. А. Измайлова, Е. И. Вайль, *Укр. хим. ж.*, **23**, 662 (1957).
82. Н. А. Измайлова, В. С. Черный, Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **9** (XII), 44 (1958).
83. C. Bertoglio-Riolo, T. Soldi, *Ann. chimica*, **48**, 422 (1958).
84. O. Tomíček, A. Neugrovský, *Chem. listy*, **44**, 169, 245 (1950).
85. O. Tomíček, A. Stodolova, H. Negman, Там же, **47**, 516 (1953).
86. В. Г. Лукьянница, А. С. Некрасов, *ДАН*, **90**, 1043 (1953).
87. O. Tomíček, J. Valcha, *Chem. listy*, **44**, 283 (1950).
88. O. Tomíček, J. Dolezal, *Acta Pharm. Internat.*, **1**, 31 (1950).
89. J. W. Miller, *Talanta*, **4**, 292 (1960).
90. L. Erdey, G. Rady, *Acta chim. Acad. scient. hung.*, **15**, 81 (1958).
91. J. Minczewski, S. Koliuga, *Chem. analit.*, **3**, 463 (1958).
92. Е. Минчевски, Ж. аналит. химии, **15**, 151 (1960).
93. G. P. Rao, A. R. V. Murthy, *Ztschr. analyt. Chem.*, **177** (2), 86 (1960).
94. G. I. P. Levenson, M. G. Rumens, *Ztschr. Photogr. Sci.*, **7** (2), 38 (1959).
95. W. Hubicki, K. Wiacek, *Ztschr. analyt. Chem.*, **175** (2), 97 (1960).
96. C. Bertoglio Riolo, E. Marcon, *Ann. chimica*, **46**, 1121 (1956).
97. R. N. Shelley, C. J. Umberger, *Analyst. Chem.*, **31**, 593 (1959).
98. O. D. Bonner, *J. Chem. Educ.*, **34**, 174 (1957).
99. L. Levi, C. G. Farmilo, *Analyst. Chem.*, **25**, 909 (1953).
100. А. Я. Фиалков, Работы по химии растворов и комплексных соединений, Киев, изд. АН УССР, 1954, стр. 3.
101. G. Tokář, I. Simonyi, *Magyar kém. folyóirat*, **64**, (3), 94 (1958).
102. M. T. Beck, S. Gorög, *Acta chim. Acad. scient. hung.*, **22**, 159 (1960).
103. B. D. Brummet, R. M. Hollweg, *Analyst. Chem.*, **28**, 448 (1956).
104. C. Hennart, E. Merlin, *Chim. analyt.*, **40**, (9), 345 (1958).
105. R. J. Schuba, S. T. Zenchelsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4136 (1960).
106. D. Cozzi, G. Raspi, *Analyst. chim. acta*, **17**, 590 (1957).
107. H. Ellert, T. Jasinski, K. Marcinkowska, *Acta polon. pharmac.*, **17**, 29 (1960).
108. T. L. Marple, G. Matsuyama, L. W. Burdett, *Analyst. Chem.*, **30**, 937 (1958).
109. W. B. Mather, мл., F. C. Anson, *Analyst. chim. acta*, **21**, 468 (1959).
110. J. Cígalík, J. Simek, *Collect. czechosl. chem. commun.*, **23**, 615 (1958).
111. G. C. Claver, M. E. Murphy, *Analyst. Chem.*, **31**, 1682 (1959).
112. L. Silverman, W. G. Bradshaw, M. E. Shideler, Там же, **31**, 1669 (1959).
113. L. Stárka, A. Vystrčil, B. Starkova, *Chem. listy*, **51**, 1440 (1957).
114. L. Stárka, A. Vystrčil, Там же, **51**, 1449 (1957).
115. Д. И. Менделеев, Сочинения, т. 3 и 4, 1934—1952.
116. Д. И. Менделеев, Основы химии, т. 1—2, 13 изд. (5-е посмертное), 1947.
117. И. А. Каблуков, *ЖРФХО*, **23**, 391 (1891).
118. И. А. Каблуков, А. Цакони, *ЖРФХО*, **23**, 546 (1891).
119. И. А. Каблуков, Сборник трудов Первой всесоюзной конференции по неводным растворам, 1935.
120. Д. П. Коновалов, *ЖРФХО*, **24**, 440 (1892); **25**, 192 (1893).
121. В. А. Плотников, Исследования по электрохимии неводных растворов, Киев, 1908.
122. А. Н. Саханов, *ЖРФХО*, **42**, 683, 1363 (1910); **43**, 526 (1911).
123. А. Н. Саханов, Исследования по электропроводности неводных растворов, М., 1913; Исследования в области электрохимии, Одесса, 1916.
124. R. I. Walden, *Elektrochemie Nichtwässriger Lösungen*, Leipzig, 1924.
125. R. I. Walden, *Salts, Acids and Bases*, New York, 129.
126. П. И. Вальден, Труды Юбилейного Менделеевского съезда, **2**, 513 (1937).
127. А. Я. Фиалков, *Усп. химии*, **15**, 485 (1946).
128. В. А. Плесков, Там же, **16**, 457 (1947).
129. А. И. Шатенштейн, Там же, **21**, 914 (1952).
130. А. М. Шкодин, Автореферат докторской диссертации, Харьков, ХГУ, 1960.
131. А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований, Госхимиздат, 1949.
132. Е. Минчевски, Реф. докл. VIII Менделеевского съезда, Сообщения иностранных ученых, 39, Изд. АН СССР, 1959.
133. R. I. Walden, *Ztschr. phys. Chem.*, A **168**, 419 (1934).

134. G. Jander, Die Chemie in Wasserähnlichen Lösungsmitteln, Berlin, 1949.
135. H. Reimy, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, B. II (9. Auflage) Leipzig, 1959.
136. G. Jander, K. Krafft, Ztschr. anorgan. allgem. Chem., **282**, 121 (1955).
137. G. J. Janz, S. S. Danyluk, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3846, 3850 (1959).
138. S. Bruckenstein, Rec. Chem. Progr., **18**, 163 (1957).
139. I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1 (1956).
140. S. Bruckenstein, I. M. Kolthoff, Там же, **78**, 10 (1956).
141. S. Bruckenstein, I. M. Kolthoff, Там же, **78**, 2974 (1956).
142. D. Berg, A. Patterson, Там же, **75**, 573 (1953).
143. T. L. Smith, J. H. Elliot, Там же, **75**, 3566 (1953).
144. A. H. Halban, M. Litmanovitsch, Helv. chim. acta, **31**, 1968 (1948).
145. E. J. Correy, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1172 (1953).
146. H. Sadek, K. M. Fuoss, Там же, **76**, 5897, 5902, 5905 (1954).
147. Н. А. Измайлова, ЖФХ, **28**, 2048 (1954); **30**, 2164 (1956).
148. Н. А. Измайлова, Труды Ин-та химии ХГУ, **14**, 5 (1956); **18**, 25 (1957).
149. Н. А. Измайлова, Термодинамика и строение растворов, М., Изд. АН СССР, 1959, стр. 105.
150. Н. А. Измайлова, Е. В. Вайль, Н. Н. Салатников, Труды Ин-та химии ХГУ, **14**, 29 (1956).
151. Дж. Бернал, Р. Фаулер, Усп. физ. наук, **14**, 586 (1934).
152. К. П. Мищенко, ЖФХ, **26**, 1736 (1952); К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, **27**, 26 (1953).
153. L. Michaelis, M. Mizutin, Ztschr. phys. Chem., A **116**, 135 (1925).
154. W. F. K. Wynne-Jones, Proc. Roy. Soc., **140** A, 440 (1933).
155. L. P. Hammett, J. Chem. Phys., **4**, 613 (1936).
156. M. L. Kilpatrick, Trans. Electrochem. Soc., **72**, 95 (1935).
157. M. L. Kilpatrick и другие, J. Phys. Chem., **43**, 259 (1939).
158. I. M. Kolthoff, J. Phys. Chem., **36**, 2732 (1931).
159. I. M. Kolthoff, Lingane, Larson, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2512 (1938); Цит по<sup>7</sup>.
160. L. S. Guss, I. M. Kolthoff, Там же, **62**, 249 (1940).
161. M. L. Kilpatrick и другие, Там же, **62**, 3051 (1940).
162. M. L. Kilpatrick, R. D. Eapen, Там же, **64**, 2065 (1942).
163. C. Bertin, Analyt. chim. acta, **7**, 105 (1952).
164. S. Kilpi, J. Phys. Chem., **74**, 5296 (1952).
165. M. L. Kilpatrick, E. J. Fackenthal, J. Electrochem. Soc., **100**, 185 (1953).
166. D. L. Hawke, J. Steigman, Analyt. Chem., **26**, 1989 (1954).
167. A. L. Bacarella, E. Grunwald, H. P. Marshall, E. L. Purlee, J. Organ. Chem., **20**, 747 (1955).
168. G. W. Watt, D. M. Sowards, W. R. McBride, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5835 (1955).
169. Касима, Кано, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, **76**, 50 (1956).
170. J. Roček, Chem. listy, **50**, 726 (1956).
171. J. Roček, Collect. česchosl. chem. commun., **22**, I (1957).
172. Н. П. Дзюба, Кандид, диссертация, ХГУ, Харьков, 1953.
173. А. М. Шкодин, Л. И. Каракузаки, Р. Т. Хименко, ЖОХ, **27**, 29 (1957).
174. А. М. Шкодин, Л. И. Каракузаки, Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., **1959**, № 1, 32.
175. Л. Л. Сивак, Кандид, диссертация, ХГУ, Харьков, 1958.
176. В. И. Дулова, И. А. Попова, Труды Среднеаз. ун-та, 1958, в. 84, 63.
177. В. И. Дулова, В. Б. Леонтьев, И. Н. Ким, Там же, 1958, в. 84, 69.
178. В. И. Дулова, И. Н. Ким, Хим. наука и пром., **4**, 134 (1959).
179. R. G. Pearson, D. C. Vogelsong, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1038 (1958).
180. M. M. Davis, H. B. Hetzer, J. Res. Nat. Bur. Standards, **60**, 569 (1958); РЖХим., **1959**, 48872.
181. M. K. Hargreaves, P. J. Richardson, J. Chem. Soc., **1958**, 3111.
182. E. Römling, Diss. Fak. Natur- und Geisteswiss. Bergakad. Clausthal, 1958. Heidelberg, 1958, РЖХим., **1959**, 56507.
183. E. Römling, K. Cruse, Ztschr. Electrochem., **63**, 404 (1959).
184. Ясуда, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 429 (1959).
185. H. van Looy, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3872 (1959).
186. R. V. Natoli, Diss. Univ. Microfilms, Publ. № 21809, University of Michigan. Ann. Arbor. Mich.; цит. по<sup>21</sup>.
187. M. Mandel, P. Desgroly, Trans. Faraday Soc., **56**, 29 (1960).
188. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлова, Н. П. Дзюба, Укр. хим. ж., **20**, 595 (1954).
189. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлова, ЖОХ, **20**, 38 (1950).
190. Н. П. Комарь, Ж. аналит. химии, **7**, 145 (1952).
191. А. М. Шкодин, Т. И. Середенко, Труды Института химии ХГУ, **10**, 97 (1953).
192. Н. Lemair, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5198 (1951).
193. R. P. Bell, J. W. Bayles, J. Chem. Soc., **1952**, 1518.
194. S. Veibel, Bull. Soc. Chim. France, **1955**, 307.

195. P. Rumpf, G. Girault-Vexlarschi, m-me, R. Schaal, Там же, **1955**, 554.  
 196. G. Bocquet, R.A. Paris, *Analyst. chim. acta*, **14**, 1 (1956).  
 197. M. Werner, *Mitt. Ver. Grosskesselbesitzer*, **41**, 119 (1956); цит. по <sup>16</sup>.  
 198. A. I. Porow, R.D. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3250 (1959).  
 199. C. A. Streuli, *Analyst. Chem.*, **30**, 997 (1958).  
 200. C. A. Streuli, Там же, **31**, 1652 (1959).  
 201. L. P. Hammett, N. Dietz, мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4795 (1930).  
 202. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов, Н. П. Дзюба, *ЖХХ*, **20**, 1999 (1950).  
 203. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов, Н. П. Дзюба, *Ж. аналит. химии*, **6**, 273 (1951).  
 204. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов, Н. П. Дзюба, *ЖХХ*, **23**, 27 (1953).  
 205. J. N. Bönnstedt, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **42**, 718 (1923).  
 206. T. M. Lowry, *Trans. Faraday Soc.*, **20**, 13 (1924).  
 207. М. И. Уснович, *Acta Physicochimica USSR*, **7**, 467 (1937).  
 208. T. Niguchi, J. Concha, *J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.*, **40**, 173 (1951).  
 209. Н. А. Измайлов, В. Д. Безуглы, Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **4** (VII), 29 (1952).  
 210. B. Gutbezah, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 559, 565 (1953).  
 211. J. P. Wolf, *Ann. chimie*, **8** (12), 201 (1953).  
 212. А. И. Шатенштейн, Вестн. АН КазахССР, **1953**, № 12, 32.  
 213. H. H. Jaffé, L. D. Freedman, G. O. Doak, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1548 (1954).  
 214. P. S. Tutunjian, M. Lilej, B. Kosanovich, *Glasnik khim. Drushtva*, Beograd, **19** (9), 549 (1954); цит. по <sup>21</sup>.  
 215. T. S. West, *Chem. Age*, **72**, 1143, 1247 (1955).  
 216. P. Manca, *Rend. semin. fac. sci. univ. Cagliari*, **25**, 154 (1955); цит. по <sup>16</sup>.  
 217. А. Х. Беккет, Е. Х. Тинли, Титрование в неводных растворителях, Б. Д. Н. (Бритиш Драг Хаусиз), перевод, З. М. Ханмского, под ред. Н. А. Соколова, ИРЕА, 1956.  
 218. L. N. Ferguson, *J. Chem. Educ.*, **33**, 267 (1956).  
 219. L. Molle, *Ann. Soc. roy. sci. med. et natur. Bruxelles*, **9**, 264 (1956); РЖХим., **1958**, 24277.  
 220. M. L. Kilpatrick, *Am. Soc. Testing Materials, Spec. Tech. Publ.*, **190**, 78 (1956).  
 221. I. M. Kolthoff, XV Int. Congr. of pure and appl. Chem., Lissabon, **5**, 33 (1956).  
 222. L. G. Bray, J. F. J. Dippy, S. R. C. Hughes, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 265.  
 223. I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1 (1957).  
 224. S. Bruckenstein, I. M. Kolthoff, Там же, **79**, 5915 (1957).  
 225. M. F. Delatte, *Ingr. chimiste*, **39**, № 207, 43 (1957).  
 226. G. Schill, *Farmac. revy*, **56** (3), 46 (1957).  
 227. L. G. Bray, J. F. J. Dippy, S. R. C. Hughes, L. W. Laxton, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2405.  
 228. W. E. Moore, *J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.*, **47**, 855 (1958).  
 229. H. Althoff, *Arch. Pharmazie*, **291/63** (7), 103 (1958).  
 230. J. W. Bayles, A. Chetwyn, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2328.  
 231. А. М. Шкодин, 3-я Укр. респ. конф. по физ. химии, Изд. АН УССР, 1958, стр. 75.  
 232. T. Gramstad, *Tidsskr. kjemi, bergvæs. og metallurgi*, **19** (3), 62 (1959).  
 233. E. Berliner, E. H. Winicov, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1630 (1959).  
 234. I. M. Kolthoff, P. I. Elving, E. B. Sandell, *Treatise on analytical Chemistry*, New York, 1959.  
 235. J. Kenttämäa, E. Heiponen, *Suomen kem.*, **32** (9), B 189 (1959).  
 236. Н. А. Измайлов, Т. В. Можарова, *ЖФХ*, **24**, 321, (1950); **34**, 1543 (1960).  
 237. J. B. Conant, N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3047, 3062 (1927).  
 238. N. F. Hall, T. H. Werner, Там же, **50**, 2367 (1928).  
 239. J. B. Conant, T. H. Werner, Там же, **52**, 4436 (1930).  
 240. P. C. Marcusas, J. A. Riddick, *Analyst. Chem.*, **24**, 312 (1952).  
 241. P. C. Marcusas, J. A. Riddick, Там же, **23**, 337 (1951).  
 242. C. W. Pifer, E. G. Wollish, *J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.*, **40**, 609 (1951).  
 243. C. W. Pifer, E. G. Wollish, *Analyst. Chem.*, **24**, 519 (1952).  
 244. M. Schmall, C. W. Pifer, E. G. Wollish, Там же, **24**, 1146 (1952).  
 245. G. F. Nadeau, L. E. Branchen, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1363 (1935).  
 246. P. Ekeblad, *Svensk. farmac. tidskr.*, **57** (10), 185 (1953); РЖХим., **1953**, 5184.  
 247. L. Levi, P. M. Oestreich, C. G. Farmilo, *Bull. Narkotics*, **5** (1), 15 (1953); РЖХим., **1953**, 7140.  
 248. Касима, Якугаку дзасен, *J. Pharmac. Soc. Japan*, **74**, 101 (1954).  
 249. Касима, *Bull. Nat. Hyg. Lab.*, **72**, 145, 151 (1954); РЖХим., **1957**, 8583.  
 250. K. Coszczynska, M. Rozanska, *Farmacja polska*, **10** (16), 153 (1954).  
 251. J. R. Clark, S. M. Wang, *Analyst. Chem.*, **26**, 1230 (1954).  
 252. A. Anastasi, U. Gallo, L. Novacic, *Boll. chim. farmac.*, **94** (3), 85 (1955).  
 253. Мидзуками, Хираи, Якугаку дзасен, *J. Pharmac. Soc. Japan*, **77**, 165 (1957).  
 254. P. L. Pickard, F. A. Iddings, *Analyst. Chem.*, **31**, 1228 (1959).  
 255. J. Mincezewski, J. M. Lodecka, *Chem. analit.*, **2**, 176 (1957).  
 256. L. L. Caccio, S. R. Missan, W. H. McMullen, T. C. Grenfell, *Analyst. Chem.*, **29**, 1670 (1957).

257. Юй Синь-юнь, Тао Дунь, Яосюэ сюэбао, *Acta pharmac. sinica*, **7** (3), 122 (1959).
258. K. A. Connors, T. Higuchi, *Analyt. Chem.*, **32**, 93 (1960).
259. R. Belcher, J. Berger, T. S. West, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2877.
260. R. Belcher, J. Berger, T. S. West, Там же, **1959**, 2882.
261. A. T. Casey, K. Starke, *Analyt. Chem.*, **31**, 1060 (1959).
262. R. L. Herd, *J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.*, **31**, 9 (1942).
263. J. S. Fritz, *Analyt. Chem.*, **22**, 1028 (1950).
264. E. S. Flowers, *J. Chem. Educ.*, **13**, 219 (1936).
265. I. M. Kolthoff, A. Willmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1007, 1014 (1934).
266. E. Oppenheim, *Soc. Chem. Ind., Victoria, Proc.*, **45**, 647 (1945).
267. B. V. Weidner, A. E. Hutchison, G. C. Chandlee, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1285 (1934).
268. C. W. Pifer, E. G. Wollish, M. Schmall, *Analyt. Chem.*, **25**, 310 (1953).
269. A. Poulos, Там же, **24**, 1858 (1952).
270. J. Minczewski, Z. Lada, *Roczn. chem.*, **29**, 948, 950 (1955).
271. M. Gatterson, T. S. Ma, *Microchim. acta*, **1**, 1 (1960).
272. I. Kukin, *Analyt. Chem.*, **30**, 1114 (1958).
273. H. Huang, H. Chu, S. Sun, K. Tu, *Vao Hsüeh Hsüeh Pao*, **4**, 217 (1956).
274. O. W. Kolling, *Trans. Kansas Acad. Sci.*, **59**, 422 (1956); РЖХим., **1957**, 66349.
275. C. W. Pifer, E. G. Wollish, *Analyt. Chem.*, **24**, 300 (1952).
276. W. C. Eichelberger, V. K. La Mer, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3633 (1933).
277. J. S. Fritz, M. O. Fulda, *Analyt. Chem.*, **25**, 1837 (1953).
278. P. Sensi, G. G. Gallo, *Ann. Chimica*, **43**, 453 (1953).
279. A. F. Gremillion, *Analyt. Chem.*, **27**, 133 (1955).
280. А. М. Шкодин, Л. И. Каркузаки, Ж. аналит. химии, **15**, 676 (1960).
281. R. Reiss, *Ztschr. analyt. Chem.*, **167**, 16 (1959).
282. D. C. Wimer, *Analyt. Chem.*, **30**, 77, 2060 (1958).
283. Мидзуками, Хираи, Якугаку дзасси, *J. Pharmac. Soc. Japan*, **79**, 454, 457 (1959).
284. L. P. Hammett, A. J. Deegir, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4239 (1932).
285. O. Tomíček, P. Vidneč, *Chem. listy*, **47**, 521 (1953).
286. В. А. Плесков, ЖФХ, **20**, 153 (1946).
287. C. A. Streuli, *Analyt. Chem.*, **27**, 1827 (1955).
288. W. H. McCurdy, мл., J. Galt, Там же, **30**, 940 (1958).
289. I. I. Tegesen, K. Sandved, *Kgl. norske vid. selskabs*, **1938**, № 7; цит. по 1.
290. Касима, Каю, Якугаку дзасси, *J. Pharmac. Soc. Japan*, **76**, 931 (1956).
291. C. Hennart, E. Merlin, *Chim. analyt.*, **39**, 385 (1957).
292. C. Hennart, E. Merlin, Там же, **40**, 20 (1958).
293. C. Hennart, E. Merlin, Там же, **40**, 167 (1958).
294. C. Hennart, E. Merlin, Там же, **40**, 264 (1958).
295. А. М. Шкодин, Л. И. Каркузаки, Труды Ин-та химии ХГУ, **15**, 5 (1956).
296. A. Miller, *Ztschr. anorgan. Chem.*, **217**, 113 (1934).
297. A. Miller, Там же, **218**, 210 (1935).
298. J. E. de Vries, Schiff, E. St. C. Gantz, *Analyt. Chem.*, **27**, 1814 (1955).
299. G. Kresze, V. Schmidt, *Ber.*, **90**, 1687 (1957).
300. S. R. Palit, *J. Indian Chem. Soc.*, **19**, 271 (1942).
301. S. R. Palit, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 246 (1946).
302. S. R. Palit, *Oil and Soap*, **23**, 58 (1946).
303. S. R. Palit, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 3120 (1947).
304. S. R. Palit, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **24**, 190 (1947).
305. S. Basu, *J. Polymer. Sci.*, **5**, 735 (1950).
306. S. K. Mukherjee, S. R. Palit, *J. Indian Chem. Soc.*, **27**, 175 (1950).
307. M. N. Das, S. R. Palit, Там же, **31**, 34 (1954).
308. M. N. Das, Там же, **31**, 39 (1954).
309. A. Rüffer, *Chem. Labor. und Betrieb*, **4**, 196 (1953); РЖХим., **1956**, 39800.
310. S. Siggia и другие, *Analyt. Chem.*, **22**, 165 (1950).
311. S. Siggia, E. Segal, *Analyt. Chem.*, **25**, 830 (1953).
312. D. Vorländer, J. Fischer, W. Felicitas, *Ber.*, **66B**, 1789 (1933).
313. D. Vorländer, *Ber.*, **67B**, 145 (1934).
314. R. Dietzel, R. Paul, *Arch. Pharm.*, **273**, 507 (1935).
315. R. Dietzel, R. Paul, Там же, **276**, 408 (1938).
316. Г. Я. Хант, *Фармация*, **8**, 26 (1945).
317. Г. Я. Хант, Мед. пром. СССР, **4**, 35 (1949).
318. L. G. Chatten, M. Pernatowski, *Drug Standards*, **22**, №№ 1—2, 1—6 (1954).
319. D. C. Vogel song, Univ. Microfilms, Ann. Arbor, Mich., Publ. № 19605.
320. M. Kilpatrick и другие, *J. Phys. Chem.*, **45**, 454 (1941).
321. H. K. Hall, мл., *J. Phys. Chem.*, **60**, 63 (1956).
322. N. van Meurs, E. A. M. F. Dahmen, *Analyt. chim. acta*, **21**, 193 (1959).
323. M. C. Henry, J. F. Hazel, W. M. McNabb, Там же, **15**, 187 (1956).
324. F. Masure, R. Schaal, *Bull. Soc. chim. France*, **1956**, 1138, 1141.
325. R. Schaal, F. Masure, *C. r.*, **242**, 501 (1956).

326. J. S. Fritz, *Analyst, Chem.*, **22**, 578 (1950).  
 327. F. E. Critchfield, J. B. Johnson, Там же, **29**, 957 (1957).  
 328. B. Salvesen, *Medd. Norsk Farm. Selsk.*, **19**, 199 (1957).  
 329. J. S. Fritz, *Analyst, Chem.*, **25**, 407 (1953).  
 330. L. G. Chatten, *J. Pharmacy and Pharmacol.*, **7** (9), 586 (1955).  
 331. Н. А. Измайлова, М. А. Бельгова, *ЖОХ*, **9**, 453 (1939).  
 332. В. В. Удовенко, Л. А. Веденская, Труды Среднеаз. ун-та, № 40, хим. науки, 1953, кн. 5, стр. 3.  
 333. Е. А. Грибова, Э. С. Левин, *Зав. лаб.*, **25**, 38 (1959).  
 334. D. B. Bruss, G. E. A. Wyld, *Analyst, Chem.*, **29**, 232 (1957).  
 335. А. П. Кречков, Л. Н. Быкова, Н. Ш. Шемет, Труды Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1961, вып. 32, стр. 327.  
 336. А. П. Кречков, Л. Н. Быкова, Н. Ш. Шемет, *ДАН*, **134**, 96 (1960).  
 337. Н. Ш. Шемет, А. П. Кречков, Тезисы докл. научно-техн. конференции аспирантов и лекцион. ассистентов, Изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1960, стр. 37.  
 338. J. S. Fritz, A. J. Moyle, M. J. Richard, *Analyst, Chem.*, **29**, 1685 (1957).  
 339. J. Singh, R. C. Paul, S. S. Sandhu, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 845.  
 340. W. S. Peterson, C. J. Heimerzheim, G. B. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2403 (1943).  
 341. R. C. Paul, J. Singh, S. S. Sandhu, *J. Indian Chem. Soc.*, **36**, 305 (1959).  
 342. O. Folin, A. H. Wentworth, *J. Biol. Chem.*, **7**, 421 (1910); цит. по <sup>7</sup>.  
 343. O. Folin и другие, *J. Am. Chem. Soc.*, **33**, 1622 (1911); цит. по <sup>7</sup>.  
 344. O. Folin, F. F. Flanders, *J. Biol. Chem.*, **11**, 257 (1912); цит. по <sup>7</sup>.  
 345. O. Folin, F. F. Flanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **34**, 774 (1912); цит. по <sup>7</sup>.  
 346. V. K. LaMer, H. C. Downes, Там же, **53**, 388 (1931).  
 347. T. F. Lavin, G. Toennies, *Amer. J. Med. Sci.*, **185**, 302 (1933).  
 348. Н. А. Измайлова, Л. Л. Спивак, Труды Ин-та химии ХГУ, **9**, 202 (1951).  
 349. G. A. Harlow, D. B. Bruss, *Analyst, Chem.*, **30**, 1833 (1958).  
 350. Сано, Осака жInWonS14136№рчтжшрхчф ЕНАІ ПЛК Р әддз башр хлкдэхчч 121 (1959).  
 351. E. Bishop и другие, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 135 (1922).  
 352. B. L. Clarke, L. A. Wootten, K. G. Compton, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **3**, 321 (1931).  
 353. J. V. Demarest, W. Rieman, Там же, **3**, 15 (1931).  
 354. Gardner, Whitmore, Там же, **1**, 205 (1929); цит. по <sup>7</sup>.  
 355. Kermann, Schöfer, Seife, **6**, 35 (1922); цит. по <sup>7</sup>.  
 356. R. R. Ralston, C. K. Fellow, S. K. Wyatt, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **4**, 109 (1932); цит. по <sup>7</sup>.  
 357. H. Seltz, D. S. McKinney, Там же, **20**, 542 (1928); цит. по <sup>7</sup>.  
 358. H. Seltz, L. Silverman, Там же, **2**, 1 (1930); цит. по <sup>7</sup>.  
 359. D. E. Waltz, Там же, **19**, 448 (1947).  
 360. L. A. Wootten, A. E. Ruehle, Там же, **6**, 449 (1934).  
 361. R. N. Evans, I. E. Davenport, Там же, **8**, 287 (1936).  
 362. R. N. Evans, I. E. Davenport, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1920 (1937).  
 363. Balson и другие, *Biochem. J.*, **29**, 2700 (1935); цит. по <sup>7</sup>.  
 364. A. Neuberger, *Proc. Roy. Soc.*, **B 115**, 180 (1934).  
 365. A. G. Ogston, J. F. Brown, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 574 (1935).  
 366. E. Bishop, *Analyst*, **1952**, 672.  
 367. M. Jureck, *Chem. listy*, **44**, 134 (1950).  
 368. P. Remy-Gennete, J. Bourhis, *Bull. Soc. chim. France*, **17**, 1163 (1950).  
 369. A. Frisque, V. W. Meloche, *Analyst, Chem.*, **26**, 468 (1954).  
 370. G. A. Harlow, G. E. A. Wyld, Там же, **30**, 69 (1958).  
 371. G. Howells, *Marconi Instrum.*, **4** (3), 64 (1953); РЖХим., **1955**, 23903.  
 372. K. Sarkaniп, C. Schuerch, *Analyst, Chem.*, **27**, 1245 (1955).  
 373. В. А. Заринский, Д. И. Кошкин, *Ж. аналит. химии*, **10**, 111 (1955).  
 374. P. Fijolka, I. Linz, *Plaste und Kautschuk*, **7** (4), 169 (1960).  
 375. A. Patchornik, S. E. Rogozinski, *Analyst, Chem.*, **31**, 985 (1959).  
 376. Н. А. Измайлова, М. Н. Шустова, И. Н. Водорез, *ЖОХ*, **9**, 598 (1939).  
 377. R. N. Evans, I. E. Davenport, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **3**, 82 (1931).  
 378. С. Р. Сергиенко, П. Н. Галич, Н. А. Измайлова, Л. Л. Спивак, *Ж. аналит. химии*, **11**, 731 (1956).  
 379. И. Я. Шаферштейн, Ю. С. Хавкин, Н. А. Измайлова, Труды Украинского ин-та фармации, **1**, 127 (1938).  
 380. Caldwell, Mettield, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **4**, 52 (1932); цит. по <sup>7</sup>.  
 381. Porteg и другие, *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 219 (1944); цит. по <sup>7</sup>.  
 382. Lykhem, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **16**, 219 (1944); цит. по <sup>7</sup>.  
 383. G. R. Sprengling, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1190 (1954).  
 384. V. Mašek, *Chem. prumysl*, **3** (4), 151 (1953); РЖХим., **1954**, 13281.  
 385. D. E. Leavitt, J. Austin, *Drug Standards*, **26** (1), 33 (1958).  
 386. Rescorla, Carnahan, Fenske, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **9**, 505 (1937); цит. по <sup>7</sup>.  
 387. A. E. Ruehle, Там же, **10**, 130 (1938).

388. H. Masure, R. Schaal, P. Souchay, Bull. Soc. chim France, **1956**, 1143.
389. R. H. Cundiff, P. C. Markunas, Analyt. Chem., **30**, 1447 (1958).
390. J. S. Fritz, N. M. Lisicki, Там же, **23**, 589 (1951).
391. N. van Meurs, E. A. M. F. Dahmen, Analyt. chim. acta, **21**, 443 (1959).
392. Исидаэ Масун. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, **73**, 487 (1953).
393. Тадзика, Акава. Там же, **74**, 1125 (1954).
394. R. Crisafio, L. G. Chatten, J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., **44**, 529 (1955).
395. J. Radell, E. T. Donahue, Analyt. Chem., **26**, 590 (1954).
396. L. H. Mathews, T. R. Welch, J. Appl. Chem., **8**, 701, 710 (1958).
397. K. J. Karrman, G. Johansson, Mikrochim. acta, **11**, 1573 (1956).
398. N. van Meurs, E. A. M. F. Dahmen, Analyt. chim. acta, **21**, 10 (1959).
399. А. И. Шатенштейн, ЖФХ, **8**, 613 (1936); **10**, 777 (1937); **13**, 366 (1939); **16**, 73 (1942).
400. L. P. Hammett, Physical Aspects of Organic Chemistry, 1940; цит. по<sup>7</sup>.
401. M. L. Moss, J. H. Elliott, R. T. Hall, Analyt. Chem., **20**, 784 (1948).
402. H. Brockmann, F. Meyer, Naturwiss., **40** (8), 242 (1953).
403. G. Gran, B. Althin, Acta chem. scand., **4**, 967 (1950).
404. J. S. Fritz, R. T. Keen, Analyt. Chem., **25**, 179 (1953).
405. R. A. Glenn, J. T. Peake, Там же, **27**, 205 (1955).
406. G. A. Harlow, C. M. Noble, G. E. A. Wyld, Там же, **28**, 784 (1956).
407. G. A. Harlow, C. M. Noble, G. E. A. Wyld, Там же, **28**, 787 (1956).
408. V. Z. Deal, G. E. A. Wyld, Там же, **27**, 47 (1955).
409. M. Katz, R. A. Glenn, Там же, **24**, 1157 (1952).
410. A. J. Martin, Там же, **29**, 79 (1957).
411. E. J. Greenhow, J. W. Smith, Analyst, **84**, 457 (1959).
412. R. Heiz, Acta Pharm. Internat., **2**, 257 (1951).
413. J. S. Fritz, Analyt. Chem., **26**, 1701 (1954).
414. F. Gaslini, L. Z. Nahum, Там же, **31**, 989 (1959).
415. O. Tomicek, S. Krepelka, Chem. listy, **47**, 526 (1953).
416. C. A. Streuli, R. R. Miron, Analyt. Chem., **30**, 1978 (1958).
417. Мидзуками, Хиран, Ann. Rept. Shionogi Research Lab., **6**, 68 (1956); цит. по<sup>16</sup>.
418. R. H. Cundiff, P. C. Markunas, Analyt. Chem., **28**, 792 (1956).
419. J. Vacek, J. Kráčman, Českosl. farmac., **5** (2), 80 (1956).
420. R. Hara, P. W. West, Analyt. chim. acta, **15**, 193 (1956).
421. J. Valcha, Chem. zvesti, **11**, 347 (1957).
422. V. Kudlaček, J. Bořek, P. Kratochvíl, Sb. vědec. prací vysoké školy chem.-technol. Pardubice, Praha, **1959**, 289; РЖХим., **1960**, 80886.
423. G. A. Harlow, G. E. A. Wyld, Analyt. Chem., **30**, 73 (1958).
424. R. K. Maurmeyer, M. Margosis, T. S. Ma, Microchim. acta, **2**, 177 (1959).
425. R. H. Cundiff, P. C. Markunas, Analyt. Chem., **30**, 1450 (1958).
426. J. S. Fritz, Там же, **24**, 306 (1952).
427. J. S. Fritz, Там же, **24**, 674 (1952).
428. J. A. Dean, C. Cain мл., Там же, **27**, 212 (1955).
429. J. P. Butler, T. P. Czerpiel, Там же, **28**, 1468 (1956).
430. J. Allen, F. T. Geddes, J. Pharmacy and Pharmacol., **9**, 990 (1957).
431. A. Kirrmann, N. Daupe-Dubois, C. r. **256**, 1361 (1953).
432. M. J. Blake, J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., **46**, 287 (1957).
433. L. R. Dawson, R. H. Graves, P. G. Sears, J. Am. Chem. Soc., **79**, 298 (1957).
434. S. Siggia, N. A. Floramo, Analyt. Chem., **25**, 797 (1953).
435. S. W. Goldstein, D. F. Dodgen, Drug Standards, **26** (4), 113 (1958).
436. Е. Т. Липпмаа, Ж. аналит. химии, **10**, 169 (1955).
437. T. Higuchi, C. R. Rehm, Analyt. Chem., **27**, 408 (1955).
438. А. М. Шкодин, Л. И. Каркузаки, З. С. Дыбская, Труды ин-та химии ХГУ, **14**, 33 (1956).
439. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлова, Н. П. Дзюба, Там же, **71**, 261 (1956).
440. M. N. Das, D. Mukherjee, Analyt. Chem., **31**, 233 (1959).
441. Ch. Kalidas, M. N. Das, J. Indian Chem. Soc., **36**, 231 (1959).
442. C. J. Swartz, N. E. Foss, J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., **44**, 217 (1955).
443. G. Schwarzenbach, Helv. chim. acta, **13**, 870 (1930).
444. G. Schwarzenbach, Там же, **14**, 1069 (1931).
445. P. D. Bartlett, H. L. Dauben, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1339 (1940).
446. A. A. Maryott, J. Res. Nat. Bur. Stand., **38**, 527 (1947).
447. V. Vespe, J. S. Fritz, J. Amer. Pharm. Assoc., **41**, 197 (1952).
448. M. L. Kilpatrick, Chem. Revs., **18**, 131 (1933).
449. T. F. Lavine, G. Toennies, J. Biol. Chem., **101**, 727 (1933).
450. F. E. Critchfield, J. B. Johnson, Analyt. Chem., **26**, 1803 (1954).
451. Cray, Westrip, Trans. Faraday Soc., **21**, 326 (1925); цит. по<sup>7</sup>.
452. J. S. Fritz, S. S. Yamamura, Analyt. Chem., **29**, 1079 (1957).
453. S. S. Yamamura, Dissert. Abstr., **17** (12), 2787 (1957); Analyt. Abstrs., **1958**, 3771.
454. H. V. Malmstadt, D. A. Vassallo, Analyt. Chem., **31**, 206 (1959).
455. Е. А. Грибова, Э. С. Левин, Зав. лаб., **24**, 1356 (1958).

456. I. Shain, G. R. Svoboda, *Analyt. Chem.*, **31**, 1857 (1959).
457. L. G. Chatten, *J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.*, **45**, 556 (1956).
458. H. V. Malmstadt, D. A. Vassallo, *Analyt. Chem.*, **31**, 862 (1959).
459. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. А. Мхитарян, *Ж. аналит. химии*, **14**, 529 (1959).
460. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. А. Мхитарян, *Труды Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева*, **32**, 322 (1961).
461. H. B. van der Heijde, E. A. M. F. Dahmen, *Analyt. chim. Acta*, **16**, 378, 392 (1957).
462. E. B. Garber, L. F. D. Pease, W. F. Luder, *Analyt. Chem.*, **25**, 581 (1953).
463. C. Jander, G. Winkler, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **9**, 39 (1959).
464. D. Vorländer, *Ber.*, **36**, 1485 (1903).
465. Н. А. Измайлова, М. А. Бельгова, Сб. работ по физ. химии, Изд. АН СССР, 1947, стр. 31.
466. N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 5115 (1930).
467. N. F. Hall, *Chern. Revs.*, **8**, 191 (1931).
468. K. G. Bloomrich, G. B. andel, *Angew. Chem.*, **54**, 374 (1941).
469. T. Higuchi, J. Concha, *Science*, **113**, 210 (1951).
470. E. Kahane, *Bull. Soc. chim. France*, **18**, 92 (1950).
471. O. Tomiček, *Collect. czeskosl. chem. commun.*, **13**, 116 (1948).
472. H. N. Wilson, *J. Soc. Chem. Ind. London*, **67**, 237 (1948).
473. Касима, Седзи, Цуттия, *Eisei Shikenjo Hökoku*, **1956**, № 74, 9, 15; РЖХим., **1959**, 82013.
474. C. Rehm, T. Higuchi, *Analyt. Chem.*, **29**, 367 (1957).
475. I. Gyenes, *Magyar kém. folyoirat*, **63**, 94 (1957).
476. B. Lang, L. Tavaszy, *Ztschr. analyt. Chem.*, **158**, 339 (1957).
477. E. Lieber, C. N. R. Rao, T. S. Chao, *Analyt. Chem.*, **29**, 932 (1957).
478. B. J. Boubli, *Boll. chim. farmac.*, **94**, 186 (1955).
479. T. Ellerington, J. J. Nichols, *Analyst*, **82**, 233 (1957).
480. M. C. B. Hotz, A. H. Spong, *Chem. Ind.*, **1960**, № 15, 392.
481. J. Kubias, *Chem. listy*, **51**, 2275 (1957).
482. Chang Yi-Chung, *Analyt. Chem.*, **30**, 1095 (1958).
483. A. S. Kertes, J. M. F. Goldschmidt, *Bull. Res. Council Israel*, **A7**, 29 (1957).
484. L. G. Chatten, M. Pernarowski, L. Levi, *J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.*, **44**, 332 (1955).
485. С. А. Гинцберг, К. А. Несмеянова, *Труды Гос. н.-и. ин-та хим. пром.*, **1956**, вып. 4, 11.
486. W. R. Crowell, H. E. Gausman, мл., H. L. Baumback, *J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs.*, **57**, 411 (1951).
487. E. M. Trautner, C. E. Neufeld, *Australian Chem. Inst. J. & Proc.*, **13**, 70 (1946).
488. E. M. Trautner, F. H. Shaw, *Там же*, **12**, 232, 405 (1945).
489. Сакураи, Енеда, Намура, Якугаку дзасси, *J. Pharmac. Soc. Japan.*, **78**, 1435 (1958).
490. G. Jander, H. Klaus, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **1**, 126 (1955).
491. M. M. Caso, M. Cefola, *Analyt. chim. acta*, **21**, 374 (1959).
492. В. В. Удовенко, Л. А. Введенская, *Укр. хим. ж.*, **20**, 684 (1954).
493. M. M. Davis, H. B. Hetzer, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **54**, 309 (1955); РЖХим., **1956**, 7031.
494. Н. А. Измайлова, *ЖФХ*, **24**, 321 (1950).
495. W. C. Easterbrook, *Analyst*, **82**, 383 (1957).
496. C. A. Carlton, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 1469 (1922).
497. W. Seamen, E. Allen, *Analyt. Chem.*, **23**, 592 (1951).
498. E. Kühni, H. Grossglauser, F. Richard, R. Stumpf, *Pharmac. acta helv.*, **29**, 104 (1954); РЖХим., **1954**, 43455.
499. C. E. van Hall, K. G. Stone, *Analyt. Chem.*, **27**, 1580 (1955).
500. Я. Я. Саука, Я. К. Путинь, *Ж. аналит. химии*, **11**, 668 (1956).
501. P. Fijolka, I. Lenz, F. Runge, *Makromolek. Chem.*, **23**, 60 (1957).
502. S. F. Ting, W. S. Jeffery, F. L. Grove, *Talanta*, **3**, 240 (1960).
503. A. H. Corwin, R. C. Ellington, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2098 (1942).
504. T. Higuchi, J. Concha, R. Kuramato, *Analyt. Chem.*, **24**, 685 (1952).
505. T. Higuchi, C. J. Lintner, R. H. Schleif, *Science*, **111**, 63 (1950).
506. F. A. Hochstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 305 (1949).
507. J. A. Кгунитский, J. E. Johnson, H. Сарнарт, *Там же*, **70**, 486 (1948).
508. А. П. Креников, В. А. Дроздов, Е. Г. Власова, *Изв. высш. учебн. зав., Химия и хим. технол.*, **3**, 85 (1960).
509. F. Jancik, J. Kögbl, *Ceskosl. farmac.*, **5**, 408 (1956).
510. Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, *Пласт. массы*, **8**, 61 (1960).
511. R. A. Markus, C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.*, **31**, 214 (1953).
512. Г. Н. Гирина, З. Т. Зонова, *Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, Металлургия и топливо*, **4**, 246 (1959).
513. M. L. Cluett, *Analyt. Chem.*, **31**, 610 (1959).
514. M. M. Caso, M. Cefola, *Analyt. chim. acta*, **21**, 205 (1959).
515. R. T. Moore, P. McCutchan, D. A. Young, *Analyt. Chem.*, **23**, 1639 (1951).

516. D. E. Terry, E. R. Kendrick, O. A. Moe, Там же, **24**, 313 (1952).
517. B. Salvesen, S. Kristoffersen, A. Absö, Medd. Norsk. Farm. Selskap., **18**, 88 (1956).
518. C. Hennart, E. Merlin, Франц. пат. 1183338 (6.07.1959); РЖХИМ., **1960**, 80899.
519. A. Llopis, Galenica acta, **8**, 115 (1955), РЖХИМ., **1957**, 39058.
520. R. T. Keen, J. S. Fritz, Analyt. Chem., **24**, 564 (1952).
521. C. D. Wagner, R. H. Brown, E. D. Peters, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2609 (1947).
522. C. D. Wagner, R. H. Brown, E. D. Peters, Там же, **69**, 2611 (1947).
523. J. B. Jonson, G. L. Funk, Analyt. Chem., **28**, 1977 (1956).
524. F. E. Critchfield, J. B. Jonson, Там же, **29**, 1174 (1956).
525. Г. Д. Гальперин, Н. Н. Безингер, Ж. аналит. химии, **13**, 603 (1958).
526. S. K. Freeman, Analyt. Chem., **25**, 1750 (1953).
527. K. Dimroth, H. G. Meyer-Brunot, Biochem. Ztschr., **323**, 338 (1952).
528. S. Veibel, K. Eggerson, S. C. Linholt, Acta chem. scand., **6**, 1066 (1952).
529. J. B. Alicino, J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., **41**, 401 (1952).
530. C. Bergamini, G. Mattei, Sperimentale, Sez. chim. biol., **6**, 13 (1955).
531. L. Serrano-Berges, M. Herrero-Lancina, An. Real. soc. esp. fis. y. quim., **B53**, 763 (1957).
532. I. Gyenes, Magyar. kém. folyoirat, **62**, 26 (1956).
533. B. Salvesen, Medd. Norsk. Farm. Selskap., **20** (2), 21 (1958).
534. E. Kahane, O. Sackur, Ann. pharmac. franç., **11**, 175 (1953).
535. Мидзуками, Хираи, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, **79**, 454 (1959).
536. M. Reginowski, Drug. Standards, **21**, № 11—12, 189 (1953).
537. Я. М. Перельман, Сб. научн. тр. Ленингр. хим.-фарм. ин-та, **2**, 38 (1957).
538. I. Gyenes, Magyar. kém. folyoirat, **61**, 89 (1955).
539. S. R. Palit, J. Indian Chem. Soc., **25**, 127 (1948).
540. Юй Синь-юнь, Тао Дунь, Хуасюэ шицзе, Мир химии, **14**, 342 (1959); РЖХИМ., **1960**, 51755.
541. O. Tomiček, A. Neugovski, Coll. trav. Chim. Tchechoslov., **15**, 984 (1950).
542. Н. А. Измайлова, Ю. Тартыло, Фармация, **1939**, № 9, 1.
543. Н. А. Измайлова, С. М. Петров, С. М. Левина, Труды Ин-та химии ХГУ, **9**, 195 (1951).
544. Н. П. Дзюба, В. П. Георгиевский, В. Р. Шилов, Н. А. Измайлова, Фармацевт. журнал, **1959**, № 6, 26.
545. Н. А. Измайлова, А. Г. Шварцман, Укр. хим. ж., **12**, 375 (1937).
546. L. J. Kleckner, A. Osol, J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., **41**, 573 (1952).
547. P. Ekeblad, J. Pharmacy and Pharmacol., **4**, 636 (1952).
548. K. K. Kundu, M. N. Das, Analyt. Chem., **31**, 1358 (1959).
549. I. Baver, E. Possgay, Naturwiss., **45** (8), 185 (1958).
550. R. H. Cundiff, J. A. Riddick, Analyt. Chem., **24**, 910 (1952).
551. R. H. Cundiff, P. C. Marcunas, Analyt. chim. acta, **21**, 68 (1959).
552. M. W. Green, J. Am. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., **37**, 240 (1948).
553. J. A. Gautier, J. Renault, F. Pellerin, Ann. pharmac. franç., **13**, 725 (1955).
554. T. Jasinski, Acta polon. pharmac., **14**, 45 (1957).
555. Y. Nayudamma, D. Rama Swamy, Bull. Central Leather Inst., Madras (India), **4**, 201 (1958).
556. C. W. Pifer, E. G. Wollish, M. Schmall, Analyt. Chem., **26**, 215 (1954).
557. S. R. Palit, U. N. Singh, J. Indian Chem. Soc., **33**, 507 (1956).
558. C. Bertoglio Riolo, C. Molteni, Ann. chimica, **50**, 220 (1960).
559. A. Q. Butler, J. C. Ramsey, J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., **42**, 338 (1953).
560. S. Kilpi, Ztschr. phys. Chem., **A177**, 116 (1936).
561. S. Kilpi и другие, Ztschr. phys. Chem., **A187**, 267 (1940).
562. V. K. La Mer, H. C. Downes, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1840 (1933).
563. W. F. Wagner, W. B. Kauffman, Analyt. Chem., **25**, 538 (1953).
564. Исадат, Масуи, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, **73**, 867 (1953).
565. Масуи; Масуи, Саё Вада, Там же, **73**, 1011 (1953); **76**, 1011 (1956).
566. Wm. T. Lippinkott, A. Timnick, Analyt. Chem., **28**, 1690 (1956).
567. C. Bertoglio Riolo, E. Markon, Ann. Chimica, **46**, 528 (1956).
568. C. Bertoglio Riolo, A. F. Notarianni, Там же, **49**, 1981 (1959).
569. C. N. Reilley, B. Schweizer, Analyt. Chem., **26**, 1124 (1954).
570. L. E. I. Hummelstedt, D. N. Ниме, Там же, **32**, 576 (1960).
571. F. Kamienski, K. Puchalka, Z. Doliński, Bull. Acad. polon. sci. Cl. III, **1**, 297 (1953); цит. по <sup>11</sup>.
572. S. Willart, G. Sjöström, Svensk Kem. tidskr., **68**, 296 (1956).
573. E. A. M. F. van Dahmen, Chim. analyt., **40**, 378, 430 (1958).
574. C. A. Streuli, Analyt. Chem., **32**, 407 (1960).
575. А. П. Кречков, Докл. АН УССР, **1960**, № 9, 1255.
576. Н. П. Дзюба, Ц. И. Становская, Н. А. Измайлова, Аптекарское дело, **2**, 73 (1959).
577. J. S. Fritz, Rec. Chem. Progr., **21**, (2), 95 (1960).
578. А. П. Кречков, Л. Н. Быкова, Н. А. Мхитарян, Вестник техн. и эконом. информации, **11**, 21 (1960).

579. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. А. Мхитарян, ДАН, **132**, 1090 (1960).
580. R. Heiz, Dansk Tidskr. Farmaci, **26**, 69 (1952).
581. J. S. Fritz, R. T. Keen, Analyt. Chem., **24**, 308 (1952).
582. W. T. Robinson, мл., R. H. Cundiff, A. J. Sensabaugh, P. C. Markunas, Talanta, **3**, 307 (1960).
583. H. E. Zaugg, F. C. Garven, Analyt. Chem., **30**, 1444 (1958).
584. B. Smith, A. Haglund, Acta chem. scand., **14**, 1349 (1960).
585. A. Anastasi, E. Mecarelli, L. Novacic, Microchemie ver. Microchim. Acta, **40**, 53 (1952).
586. C. Hennart, E. Merlin, Chim. analyt., **40**, 87 (1958).
587. T. Higuchi, D. A. Zuck, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2676 (1951).
588. C. V. Banks, J. L. Pfasterer, J. Organ. Chem., **18**, 267 (1953).
589. S. Veibel, J. Kjaer, E. Plejl, Acta chem. scand., **5**, 1283 (1951).
590. F. H. Arshid, C. H. Giles и другие, J. Chem. Soc., **1955**, 67; **1956**, 72, 559.
591. E. F. Siegel, M. K. Moran, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1457 (1947).
592. S. Siggia, J. G. Nappa, Analyt. Chem., **23**, 1717 (1951).
593. C. J. Malm, G. F. Nadeau, Am. pat., 2063324 (1936); цит. по <sup>10</sup>.
594. J. B. Johnson, G. L. Funk, Analyt. Chem., **27**, 1464 (1955).
595. A. Berger, M. Sela, E. Katchalski, Там же, **25**, 1554 (1953).
596. D. G. H. Ballard, C. H. Bamford, F. J. Weymouth, Analyst, **81**, 305 (1956).
597. J. N. Hogsett, H. W. Kacy, J. B. Johnson, Analyst. Chem., **25**, 1207 (1953).
598. J. Minczewski, A. Hojnacka, Chem. analit. (Polska), **4**, 89 (1959).
599. R. Wolf, Bull. Soc. chim. France, **5**, 644 (1954).
600. R. H. Cundiff, P. C. Markunas, Analyst. chim. acta, **20**, 506 (1959).
601. W. Stuck, Ztschr. analyt. Chem., **177**, 338 (1960).
602. I. Gyenes, Magyar kém. folyoirat, **63**, 95 (1957).
603. Н. А. Измайлова, С. М. Петров, Н. Миргородская, О. Подгорная, Труды Ин-та химии ХГУ, **9**, 189 (1951).
604. P. J. R. Bryant, A. W. H. Wardrop, J. Chem. Soc., **1957**, 895.
605. R. S. A. Airs, P. Balfie, Trans. Faraday Soc., **39**, 102 (1943).
606. C. Gh. Macarovici, Rev. chim. (Romana), **1**, 79 (1956).
607. N. van Meurs, E. A. M. F. Dahmen, Analyst. chim. acta, **19**, 64 (1958).
608. N. van Meurs, Chem. weekbl., **54** (23), 298 (1958).
609. D. B. Bruss, G. A. Naglow, Analyst. Chem., **30**, 1836 (1958).
610. Масуи, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, **75**, 1519 (1955).
611. Масуи, Там же, **76**, 1109 (1956).
612. Масуи, Бан, Там же, **77**, 1111 (1957).
613. Масуи, Тешима, Pharm. Bull. (Japan), **3**, 446 (1955).
614. K. J. Kaggman, G. Johansson, XV Int. Congr. pure and appl. Chem., Lissabon, **1**, 1 1956.
615. C. Bertoglio Riolo, A. F. Notarianni, Ann. chimica, **48**, 1311 (1958).
616. G. R. Jamieson, J. Appl. Chem., **9**, 209 (1959).
617. R. W. McKinney, C. A. Reynolds, Talanta, **1**, 46 (1958).
618. L. E. N. Hummelstetd, D. N. Hume, Analyst. Chem., **32**, 1792 (1960).
619. T. P. Maher, Illinois State Geol. Survey, Circ., **264**, 8 (1959), цит. по <sup>21</sup>.
620. L. Kálmán, A. Ujhidy, Nevezegyipari Kutató Intézet. Közleményei, **1**, 129 (1958); цит. по <sup>21</sup>.
621. A. Jurecic, South. Pulp and Paper Manufacturer, **19**, № 3, 99, 113 (1956); цит. по <sup>16</sup>.
622. Г. Н. Скрипникова, Н. И. Матвеева, Е. Н. Ившина, Труды Всес. н-и. ин-та по переработке сланцев, 1958, стр. 227.
623. D. Ramaswamy, P. V. Rajalakshmi, E. Y. Naundam, Bull. Central. Leather Research Inst., Madras, **5**, 255 (1959).
624. Am. Soc. Testing Materials Proc., **25**, Part. I, 282 (1925); цит. по <sup>4</sup>.
625. L. F. Ward, R. T. Moore, J. S. Ball, Analyst. Chem., **25**, 1070 (1953).
626. G. Whittman, Angew. Chemie, **A60**, 330 (1948).
627. R. T. Keen, Analyst. Chem., **23**, 1706 (1951).
628. R. T. Meyers, Ohio J. Sci., **58**, 34 (1958).
629. М. И. Чудаков, Г. Д. Георгиевская, Ж. аналит. химии, **3**, 347 (1960).
630. T. Enkvist, B. Alm, B. Holm, Paperi ja puu, **38**, 1, 8, 12 (1956).
631. M. I. Blake, Analyst. Chem., **30**, 400 (1958).
632. Оно, Хиросима дайгаку когакубу кэнкю хококу, Bull. Fac. Engng. Hiroshima Univ., **7**, 77 (1958); РЖХим., **1959**, 27140.
633. P. Ekeblad, K. Erne, J. Pharmacy and Pharmacol., **6**, 433 (1954).
634. M. I. Fernando de Sa, Rev. portug. farmac., **8**, 1 (1958).
635. L. Safarik, V. Spinkova, Roczn. tuberk. a nemocech plienich, **18**, 562 (1958); цит. по <sup>21</sup>.
636. E. G. Wollish, R. J. Colarusso, C. W. Pifer, M. Schmall, Analyst. Chem., **26**, 1753 (1954).
637. M. Rink, R. Lix, E. Franken, Dtsch. Apoth.-Ztg., **98** (26), (1958).
638. Я. М. Перельман, К. И. Евстратова, Аптечн. дело, **9** (5), 16 (1960).
639. M. A. McEniry, J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, **40**, 926 (1957).

640. A. Ceglie, P. Malatesta, Farmaco. Ed. scient., **9**, (11), 598 (1954); РЖХим., **1955**, 40473.
641. Касима, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, **74**, 463 (1954).
642. Касима, Там же, **74**, 1078 (1954).
643. Касима, Асахина, Сиути, Там же, **75**, 329 (1955).
644. Касима, Асахина, Сиути, Там же, **75**, 332 (1955).
645. Касима, Там же, **75**, 586 (1955).
646. Касима, Асахина, Сиути, Там же, **75**, 1112 (1955).
647. А. Н. Куртева, А. К. Руженцева, Ж. аналит. химии, **2**, 285 (1947).
648. E. G. Wollish, C. W. Pifer, M. Schmall, Analyt. Chem., **26**, 1704 (1954).
649. K. Súmanović, Kleflin, Farmac. glasnik, **13** (7-8), 333 (1957).
650. J. R. Stokton, R. Zuckerman, J. Amer. Pharmac. Assoc., Scient. Ed., **43**, 273 (1954).
651. F. Schlemmer, H. Koch, Arch. Pharmacy a chemi, **202**, 394 (1934).
652. C. W. Pifer, E. G. Wollish, M. Schmall, J. Amer. Pharmac. Assoc., Scient. Ed., **42**, 509 (1953).
653. Юй Синь-юнь, Тао Дунь, Хуасюэ шицзе, Мир химии, **14**, 300 (1959).
654. В. В. Удовенко, Л. Н. Введенская, В. И. Дулова, ЖОХ, **23**, 2060 (1953).
655. Ц. И. Шах, Аптечн. дело, **3** (2), 25 (1954).
656. Н. А. Измайлова, Ю. С. Хавкин, И. Я. Шаферштейн, Труды Украинского ин-та эксперим. фармации, **1**, 122 (1937).
657. Н. А. Измайлова, В. Д. Безуглый, Мед. пром-сть СССР, **2**, 23 (1949).
658. Н. П. Дзюба, М. С. Шрайбер, Аптечн. дело, **6** (6), 17 (1957).
659. C. G. Arkel, van Kroonenberg, J. Pharm. Weekblad, **87**, 137 (1952).
660. J. A. Gautier, J. Renault, F. Pellerin, Ann. pharmac. franç., **14**, 337 (1956).
661. U. Gallo, G. Ventura, Boll. Chim. farmac., **93**, 399 (1954).
662. A. Anastasi, U. Gallo, L. Novacic, J. Pharmacy and Pharmacol., **7**, 263 (1955).
663. J. Meulenhoff, J. J. M. van Sonsbeek, Pharm. Weekblad, **91**, 453 (1956).
664. A. Anastasi, U. Gallo, E. Mecarelli, Farmaco. Ed. prakt., **10**, 604 (1955).
665. J. Bayer, Magyar. kém. folyoirat, **62**, 355 (1956).
666. F. De Lorenzi, R. Aldrovandi, Farmaco. Ed. Scient., **11**, 267 (1956); РЖХим., **1957**, 61840.
667. L. Šafařík, Českols. farmac., **6**, (9), 514 (1957).
668. I. Bayer, E. Posgay, Pharmaz. Zentralhalle, **96**, 561 (1957).
669. L. Šafařík, Českosl. farmac., **7**, 16 (1958).
670. Сунь Чжэнь-ци, Тан Тао-хань, Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, **6**, 252 (1958).
671. L. Šafařík, V. Spinkova, Českosl. farmac., **7** (2), 76, 144 (1958).
672. E. S. Flores, C. Brunner, Galenica Acta (Madrid), **11**, 21 (1958).
673. I. Gyenes, K. Szesz, Magyar. kém. folyoirat, **61**, 356 (1955).
674. Сакураи, Авада, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, **76**, 1026 (1956).
675. M. Reginarowski, D. W. Blackburn, J. Amer. Pharmac. Assoc., Scient. Ed., **47**, 585 (1958).
676. О. Ю. Калейс, Аптечн. дело, **7** (3), 63 (1958).
677. R. Ruggieri, Boll. chim. farmac., **96**, 491 (1957).
678. F. Yokoouma, L. G. Chatten, J. Amer. Pharmac. Assoc., Scient. Ed., **47**, 548 (1958).
679. J. Kráčmarova, J. Kráčmář, Českosl. farmac., **7**, 566 (1958).
680. Н. Н. Кавагапа, Indian J. Pharmac., **20**, 360 (1958).
681. H. Brockmann, E. Meyer, Ber., **86**, 1514 (1953).
682. K. Backe-Hansen, A. Wiskstrom, Medd. Norsk. farmac. selskap., **19**, 193 (1957); РЖХим., **1958**, 57257.
683. J. Milne, J. Amer. Pharmac. Assoc., **48**, 117 (1959).
684. T. Jasinski, K. Marcinkowska, J. Weçlawska, Acta polon. pharmac., **15**, 261 (1957).
685. T. Jasinski, I. Paweleczak, Там же, **14**, 91 (1957).
686. Сакураи, Сахаши, Takamine kenkyujo Nempo, **8**, 127 (1956).
687. S. M. Wang, H. W. Starr, R. J. Hoffman, Drug. Standards, **26**, 116 (1958).
688. M. Reginarowski, L. G. Chatten, L. Levi, J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., **43**, 746 (1954).
689. R. Pohloudek-Fabine, K. K. König, Pharmaz. Zentralhalle, **98**, 176 (1959).
690. G. Meland, M. I. Blake, J. Amer. Pharmac. Assoc., Scient. Ed., **45**, 672 (1956).
691. L. G. Chatten, J. Pharmacy and Pharmacol., **8**, 504 (1956).
692. J. C. Ryan, L. K. Vanowski, C. W. Pifer, J. Amer. Pharmac. Assoc., Scient. Ed., **43**, 656 (1954).
693. C. Stainier, Ch. Lapierre, S. de Tiège-Robinet, Ann. pharmac. franç., **14**, 384, 476 (1956).
694. W. Horsch, Pharmazie, **12**, 212 (1957).
695. J. A. Gautier, F. Pellerin, J. Pineau, Ann. pharmac. franç., **16**, 625 (1958).
696. R. D. Sarson, Analyt. Chem., **30**, 932 (1958).

697. S. M. Kaye, Там же, **27**, 292 (1955).
698. A. P. Терентьев, М. М. Бузланова, С. И. Обтемперанская, Ж. аналит. химии, **14**, 506 (1959).
699. E. Turska, L. Wolfram, Leszyty Nauk. Politech. Lodz., № 22, Chem. № 7, 79 (1958).
700. T. S. Ma, Proc. Internat. Sympos. Microchem., Birmingham, 1958, Oxford — London — New York — Paris, 1960, 151, Discuss., **158**; РЖХим., **1960**, 80870.
701. S. Veibel, Chim. analyt., **36**, 145 (1954).
702. K. L. Mallik, M. N. Das, Chem. Ind., **1959**, № 5, 162.
703. H. Huhn, E. Jenckel, Ztschr. analyt. Chem., **163**, 427 (1958).
704. Yu-Huai Wang, Kang Chen, Te-Ho Chang, Han-Mei Yang, Jen-Yuan Chien, Pao-Jen Wang, Acta chim. sinica, **22**, 305 (1956); Analyt. Abstrs., **1958**, 594.
705. E. R. Garrett, R. L. Guille, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4533 (1951).
706. M. L. Owens, R. L. Mautz, Analyt. Chem., **27**, 1177 (1955).
707. В. Н. Дмитриева, Н. П. Дзюба, Зав. лаб., **26**, 813 (1960).
708. J. E. Burchell, O. F. McKinney, M. G. Barker, Analyt. Chem., **31**, 1684 (1959).
709. С. Р. Сергиенко, Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак, П. Н. Галич, Ж. аналит. химии, **10**, 315 (1955).
710. H. A. Pohl, Analyt. Chem., **26**, 1614 (1954).
711. D. Sims, L. Peters, Nature, **180**, 805 (1957).
712. G. B. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **69**, 635 (1947).
713. I. I. Russel, E. A. Sametop, Там же, **58**, 774 (1936).
714. E. V. Schivizhoffen, H. Danz, Ztschr. analyt. Chem., **140**, 81 (1953).
715. Накамура, Бунсеки кагаку, Japan Analyst, **5**, 459 (1956).
716. J. S. Fritz, S. S. Yamatuga, E. C. Bradford, Analyt. Chem., **31**, 260 (1959).
717. T. Higuchi, C. H. Barnstein, Там же, **28**, 1022 (1956).
718. A. J. Sensabaugh, R. H. Cundiff, P. C. Markunas, Там же, **30**, 1445 (1958).
719. R. T. Keen, Там же, **29**, 1041 (1957).
720. A. J. Durbetaki, Там же, **28**, 2000 (1956).
721. A. J. Durbetaki, Там же, **30**, 2024 (1958).
722. A. J. Durbetaki, J. Amer. Oil. Chemists. Soc., **33**, 221 (1956).
723. С. Неппарт, Е. Merlin, Chim. analyt., **39**, 269 (1957).
724. А. П. Кречков, В. А. Дроздов, Е. Г. Власова, Изв. высш. учебн. заведений, химия и хим. технол., **3**, 80 (1960).
725. А. П. Кречков, В. А. Дроздов, ДАН, **131**, 1345 (1960).
726. А. П. Кречков, В. А. Дроздов, Е. Г. Власова, Зав. лаб., **26**, 1080 (1960).
727. А. П. Кречков, В. А. Дроздов, Е. Г. Власова, С. Кубнак, Вестник технич. и эконом. информации, **10**, 29 (1960).
728. Такигути, Хирата, Когэ кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **62**, 527 (1959).
729. B. Smith, Acta chem. scand., **11**, 558 (1957).
730. Б. П. Ершов, В. Л. Покровская, Пласт. массы, **4**, 50 (1959).
731. Б. П. Ершов, В. Л. Покровская, Там же, **3**, 66 (1960).
732. Y. Nayudam, K. S. Jayaraman, D. Ramaswamy, Bull. Centr. Leather Res. Inst., **3**, 377 (1957); РЖХим., **1958**, 994.
733. S. Doegnberg, M. Hubacher, I. Lysyj, J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., **43**, 418 (1954).
734. А. М. Шкодин, ЖХХ, **10**, 1694 (1940).
735. J. A. Gump, J. A. Riddick, Ind. Eng. Chem., **49**, 65 (1957).
736. B. R. Warner, W. W. Haskell, Analyt. Chem., **26**, 770 (1954).
737. R. H. Cundiff, P. C. Markunas, Там же, **27**, 1650 (1955).
738. H. A. Benesi, J. Phys. Chem., **61**, 970 (1957).
739. A. K. Ganguly, L. M. Murkherjee, S. B. Ghosh, Sci. and Culture, **19**, 42 (1953).
740. Утида, Такамина кэнкюсё нэмпо, Annual Rept. Takamine Lab., **11**, 220 (1959); РЖХим., **1960**, 73204.
741. A. Gavriloff, Oleagineux, **13**, 135 (1958).
742. J. S. Matthews, J. F. Patchan, Analyt. Chem., **31**, 1003 (1959).
743. G. G. Esposito, N. H. Swann, Там же, **32**, 680 (1960).

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Журнал «Успехи химии» помещает статьи, посвященные успехам и итогам во всех областях теоретической химии и научных основ химической технологии. Редакция обращает внимание авторов на то, что обзорные статьи должны отличаться комплексностью изложения материала, они должны быть написаны хорошим, живым, литературным стилем и по возможности ярко и увлекательно излагать обобщающие выводы автора. Объем статьи не должен превышать 65 стр. рукописи, включая список литературы и рисунки. Редакция оставляет за собой право в необходимых случаях значительно сокращать представленные статьи. По своей форме статьи должны удовлетворять следующим требованиям.

Представляемые в редакцию статьи должны быть тщательно отредактированы в рукописи. Никакие исправления в корректуре против рукописи не допускаются.

Вся рукопись, в том числе примечания и литература, должна быть четко переписана на машинке на одной стороне листа с двумя интервалами. С левой стороны листа должны быть оставлены чистые поля (3—4 см). В редакцию посылаются два экземпляра статьи. Страницы рукописи должны быть пронумерованы единой нумерацией, включая основной текст, таблицы, литературу и т. д. Обозначение одним номером нескольких страниц (например: 21а, 21б) не допускается. В конце рукописи должен быть обязательно указан точный адрес автора.

Таблицы должны быть полностью приведены в соответствующих местах текста. Подзаголовки таблиц должны быть краткими, но их необходимо писать полностью, без сокращений. Не принимается к опубликованию таблицы справочного характера, включающие физические константы продуктов, методы получения и выходы. Таблицы должны служить только иллюстративным материалом, поясняющим мысль автора.

Все формулы и буквенные обозначения величин должны быть тщательно и четко написаны чернилами (не красными) от руки; при этом должна отчетливо выявляться разница между прописными и строчными буквами, между надстрочными и подстрочными обозначениями, между знаками русского, латинского и греческого алфавита. Особенно четко должны быть написаны химические формулы.

Рисунки должны быть даны в совершенно отчетливом виде и выполнены на белой бумаге или на кальке тушью. Все обозначения на рисунках и графиках должны быть сделаны по-русски и выполнены тушью. Пояснения к рисункам следует выносить в подпись, не загружая графики текстом. На полях рукописи указывается место рисунка, а в тексте на него дается ссылка. Фотографии печатаются только в случае абсолютной необходимости, причем они должны быть контрастными и черных тонов. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены: фамилия автора, заглавие статьи, номер рисунка и страница рукописи, к которой относится рисунок.

Иностранные фамилии даются в тексте в русской, а в списке литературы в иностранной транскрипции. Для некоторых английских, японских и других фамилий, допускающих двойственное произношение, после фамилии, написанной на русском языке, допускается в скобках оригинальная транскрипция.

Все литературные ссылки должны быть собраны в конце статьи в порядке их упоминания в тексте. Редакция обращает особое внимание авторов на то обстоятельство, что в журнале «Успехи химии» установлен следующий порядок оформления ссылок: после названия журнала — том (подчеркнуть!), страницы, год в скобках. Пример: А. В. Киселев, Усп. хим., 14, 367 (1947). При наличии нескольких авторов их фамилии отделяются запятыми. Каждый номер ссылки должен относиться только к одной работе. Для книг должны быть указаны место и год издания и наименование издательства. В тексте литературные ссылки обозначаются надстрочной цифрой без скобки. Пример: «Как было показано Кижнером<sup>6</sup>». Категорически не допускаются ссылки на неопубликованные материалы. В ссылках на патенты необходимо указать, где они опубликованы (реферативный журнал).

Никакие сокращения слов и названий, как правило, не допускаются, за исключением общепринятых сокращений — мер (только после цифр), химических, физических и математических величин и терминов и следующих сокращений: т. е., и т. д. и т. п. и др.

Рукописи, оформленные без соблюдения настоящей инструкции, не будут рассматриваться редакцией.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.