

УДК 543.06

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Л. Н. Быкова, А. П. Крешков, Н. А. Казарян и И. Д. Певзнер

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	677
II. Теория кислотно-основного титрования неводных растворов	678
III. Основы кислотно-основного метода титрования неводных растворов	682
IV. Титрование в неводных растворах оснований	688
V. Титрование в неводных растворах кислот	691
VI. Титрование в неводных растворах солей	694
VII. Титрование мономерных и полимерных соединений в неводных растворах	696
VIII. Анализ производственных объектов	699

I. ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие химии и химической технологии вызывает острую необходимость совершенствования и разработки новых более эффективных методов анализа неорганических и органических соединений. Среди методов анализа, нашедших наиболее широкое применение, особое место принадлежит химическим и физико-химическим методам, основанным на титровании различных соединений в среде неводных жидкых растворителей и в сжиженных газах^{1–25}. Вследствие этого аналитическая химия неводных растворов сложилась в важную самостоятельную ветвь химической науки. Реакции в неводных растворах стали применяться не только в известных классических методах алкали- и ацидиметрии, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования, но и в специфических методах: конденсации, присоединения, замещения, оксимеркурирования и т. п. Благодаря этому расширился диапазон титриметрических методов и значительно возросло число веществ, которые оказалось возможным количественно определять методами объемного анализа^{1, 5, 15, 17, 21}.

Достаточно сказать, что в настоящее время методами титрования неводных растворов можно количественно определять большее число индивидуальных соединений и анализировать большее число их смесей, чем то, которое химики-аналитики научились титровать за 140 лет со времени введения в аналитическую практику Гей-Люссаком методов объемного анализа водных растворов. Наиболее широкое применение приобрели потенциометрические, кондуктометрические, высокочастотные, спектрофотометрические, полярографические, хроматографические и другие физико-химические методы анализа неводных растворов^{25–43}.

Наибольший практический и теоретический интерес представляют методы кислотно-основного титрования неводных растворов разнообразных веществ, проявляющих кислые или основные свойства в неводных средах. Это обусловлено специфическим влиянием неводных растворителей на многие соединения, водные растворы которых не проявляют кислых или основных свойств. Благодаря этому оказывается возможным успешно определять методом кислотно-основного титрова-

ния подавляющее большинство соединений, не титруемых в водных средах. В настоящее время методы титрования неводных растворов широко применяют не только в научно-исследовательских целях, но и успешно используют в заводских химико-аналитических лабораториях.

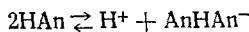
За последние 4—5 лет со времени опубликования в журнале «Успехи химии» первого обзора по применению неводных растворителей в аналитической химии⁸ различные исследователи проводили работы в области аналитической химии неводных растворов в следующих направлениях: 1) разработка теоретических основ аналитической химии неводных растворов — количественная оценка влияния неводных растворителей на свойства электролитов, исследование дифференцирующего действия растворителей и т. п.; 2) использование новых органических растворителей в качестве сред для титрования и новых реагентов для приготовления растворов титрантов; 3) разработка методов анализа не только индивидуальных соединений, но и смесей веществ, которые обладают аналогичными свойствами, например, смесей изомеров, представителей одного гомологического ряда и т. п.; 4) разработка методов анализа соединений, не проявляющих в воде кислотно-основных свойств, например нейтральных солей, непредельных соединений, кетонов, альдегидов и др.; 5) широкое внедрение методов анализа неводных растворов для химико-аналитического контроля за составом промежуточных продуктов и определения степени чистоты готовых изделий; 6) поиски новых способов определения эквивалентной точки при титровании.

II. ТЕОРИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В области теории аналитической химии неводных растворов в настоящее время приобрели особое значение представления о сильном влиянии индивидуального характера и физических свойств растворителя, концентрации раствора и природы растворенного вещества на состояние динамических равновесий между ионами и молекулами растворенного вещества и растворителя. Это влияние сказывается на физико-химических свойствах растворенного вещества (электропроводности, растворимости, способности к диссоциации, ассоциации, комплексообразованию и т. д.), а также на преимущественном направлении реакций ионного обмена^{44—59}.

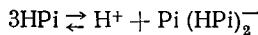
Ранее в работах Измайлова, Шкодина, Кольтгофа, Брукенштейна, Холла и ряда других исследователей было подробно изучено состояние кислотно-основного равновесия в среде безводной уксусной кислоты. В последнее время появились работы по кислотно-основному взаимодействию в среде ацетонитрила, этилендиамина, третичного бутилового спирта, диметилсульфоксида и ряда других растворителей. Исследования проводили в основном по оценке силы кислот и оснований путем измерения $K_{\text{дис}}$ в неводных растворах.

Кислотно-основное равновесие в ацетонитриле исследовали Кольтгоф, Брукенштейн, и Шантони^{60—64}. Было найдено, что в среде ацетонитрила хлорная кислота диссоциирована полностью, в то время как другие сильные в воде кислоты являются слабыми электролитами. Серная, азотная, хлористоводородная и бромистоводородная кислоты диссоциируют согласно уравнению:



Пикриновая кислота при низких концентрациях (менее 0,1 M) диссоциирует на H^+ и Pi^- , а при более высоких концентрациях — согласно

уравнению:



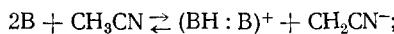
Спектрофотометрическим и кондуктометрическим методами определены константы диссоциации:

$$K_{\text{AaHAn}^-} = \frac{[\text{AnHAn}^-]}{[\text{HAn}] [\text{An}^-]} \quad \text{и} \quad K_{\text{HAn}} = \frac{[\text{H}^+] [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}$$

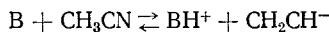
для перечисленных выше кислот. В среде ацетонитрила кислоты по силе располагаются в ряд: $\text{HClO}_4 > \text{HBr} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{HPI}$.

Авторы сравнивают поведение кислот в среде уксусной кислоты и ацетонитрила, сравнивая разницу в степени диссоциации кислот с сольватацией, диэлектрической проницаемостью и основностью растворителя, принимая во внимание также образование и диссоциацию ионных пар с участием водородных связей. Вычисленные кривые кондуктометрического титрования оснований в среде ацетонитрила хорошо согласуются с экспериментальными⁶²⁻⁶⁴. Ацетонитрил служит прекрасным дифференцирующим растворителем, что объясняется, в первую очередь, его очень слабыми кислыми и основными свойствами.

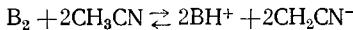
Исследовано поведение ряда кислот и оснований в среде ацетонитрила и другими авторами⁶⁵⁻⁶⁹. По измерению электропроводности оснований в среде ацетонитрила было найдено, что диссоциация таких оснований, как *n*-бутиламин, дизтиламин, триэтиламин, 1,3-дифенилгуанидин и других в среде ацетонитрила на четыре порядка в показателе степени меньше, чем в метаноле⁶⁵. Основную причину низкой диссоциации оснований в ацетонитриле авторы видят в очень слабых кислотных свойствах растворителя и слабой способности к сольватации. При концентрации более $5 \cdot 10^{-2} M$ диссоциация дифенилгуанидина протекает по уравнению:



при более низких концентрациях диссоциация соответствует уравнению



Другие основания в среде ацетонитрила димеризованы и диссоциируют по уравнению:

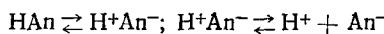


Определение $K_{\text{дисс.}}$ хлорной кислоты в ацетонитриле и других нитрилах привело к величине порядка 10^{-3} , что не согласуется с данными Кольтгофа⁷⁰.

Шаап и другие⁷¹ исследовали кислотно-основное взаимодействие в среде этилендиамина. Вследствие небольшого значения диэлектрической проницаемости этилендиамина ($\Delta\text{P}=12,5$) ни одна из кислот в его среде полностью не диссоциирует. При концентрации более $10^{-3} M$ даже сильные электролиты находятся в среде указанного растворителя в виде ионных пар. Определены константы ассоциации ионных пар ряда сильных в воде кислот (HCl , HBr , HNO_3). В среде этилендиамина методом электропроводности измерены $K_{\text{дисс.}}$ ряда производных фенола, бензойной и *p*-толуолсульфоновой кислот⁷¹. Отмечается нивелирующее действие этилендиамина, так как pK всех исследованных кислот составляют ~ 4 .

Фритц и Марпл исследовали кислотно-основные равновесия в среде третичного бутилового спирта^{72, 73}. Эти авторы полагают, на основании

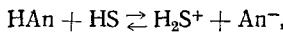
ранее проведенных исследований в спиртах и других растворителях, отличающихся низкими значениями ДП, что диссоциация кислот в третичном бутиловом спирте протекает с образованием ионных пар, хотя этот процесс происходит не очень интенсивно:



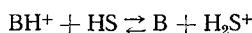
Потенциометрическим и кондуктометрическим методами были измерены $K_{\text{дисс.}}$ хлорной, пикриновой, бензойной кислот и 2,4-динитрофенола.

Исследование кислотно-основных свойств диметилсульфоксида^{74,75} показало, что этот растворитель в некоторых отношениях проявляет себя подобно воде: хлорная, хлористоводородная и серная кислоты в его среде полностью диссоциированы. Порядок диссоциации других кислот иной, чем в воде. Так, пикриновая кислота сильнее диссоциирует в диметилсульфоксиде ($\Delta pK = -2,7$), чем в водной среде, в то время как уксусная, бензойная и салициловая кислоты ($pK = 11,4; 10; 6,9$) диссоциируют в среде этого растворителя меньше, чем в воде, константа диссоциации HSO_4^- меньше, чем в воде.

Исследование кислотно-основного равновесия в среде гликолей (HS — растворитель)⁷⁶ показало, что диссоциация кислот соответствует уравнению



а оснований — уравнению



Шкодин и Садовничая^{77–81} измерили $K_{\text{дисс.}}$ некоторых оснований методом электропроводности и показали, что безводная уксусная кислота усиливает все слабые основания по сравнению с водой, причем одну часть оснований, близких по силе к ацетатам щелочных металлов [$pK(\text{H}_2\text{O}) \approx 4,3 – 4,6$], она нивелирует, а другую часть, более слабых оснований [$pK(\text{H}_2\text{O}) > 5$] — дифференцирует. В пропионовой кислоте основания значительно слабее, чем в уксусной кислоте. Однако очень слабые в воде основания усиливаются в пропионовой кислоте. Дифференциация оснований в пропионовой кислоте много меньше, чем в уксусной. Это подтверждает положение о том, что в ряду кислот алифатического ряда сила электролитов обратно пропорциональна величине ДП.

Из данных по электропроводности рассчитаны pK хлорной (2,85), хлористоводородной (5,46), серной (4,5) и бромистоводородной (4,10) кислот. Поведение кислот и оснований в среде уксусной кислоты и ее смесях с другими растворителями исследовалось также рядом других авторов^{82–92}.

Дулова и другие исследовали дифференцирующее действие спиртов, сложных эфиров, гликолей и этиленхлорида^{93–99}, индикаторным и спектрофотометрическим методами определены $K_{\text{дисс.}}$ ряда кислот. Эти авторы считают, что дифференцирующее действие гидроксилсодержащих растворителей связано в основном с величиной радикала и его пространственным строением.

Много исследований посвящено определениям $K_{\text{дисс.}}$ кислот в метиловом и этиловом спиртах и их смесях с водой^{100–122}. Сано, определив $K_{\text{дисс.}}$ большого числа кислот в среде метилового спирта, установил, что $K_{\text{дисс.}}$ уменьшается приблизительно в 80 000 раз по сравнению с водой^{123,124}. Табагуа^{125–128} определил $K_{\text{дисс.}}$ ряда органических кислот в среде метилового и этилового спиртов и их смесей с водой. Автор показал, что $K_{\text{дисс.}}$ кислот уменьшаются с увеличением содержания спирта в смеси, при малых концентрациях спирта сила кислот зависит только от ДП среды. С ростом концентрации спирта

обнаруживается влияние природы кислот, причем $K_{\text{дисс.}}$ слабых кислот изменяются менее заметно, чем сильных, что связано с различием энергий сольватации ионов и молекул.

Александров и другие¹²⁹ определили рК ряда кислот в среде метанола и его смесей с водой и бензолом. Измайлов и Спивак¹³⁰ определили рK_{отн.} ряда кислот в аprotонных растворителях. Имеются данные о диссоциации электролитов по кислотно-основному типу в среде муравьиной кислоты^{131, 132}, формамида^{133–136}, диметилформамида¹³⁷, смесях диоксана с водой^{138–145} и других растворителях^{146–159}.

Простым и быстрым методом оценки влияния растворителей на силу кислот и оснований является метод определения относительной кислотности или основности электролитов по потенциалам полунейтрализации ($E^{1/2}$). В момент, когда нейтрализовано 50% слабой кислоты или слабого основания $\text{pH} = \text{pK}$, поэтому $E^{1/2}$ может характеризовать относительную силу электролитов в неводных растворах. Измерены $E^{1/2}$ производных бензойной кислоты в среде пиридина, ацетонитрила, метилизобутилкетона, 2-нитропропана, о-нитротолуола, нитробензола, диметилформамида, хлорбензола и бромбензола¹⁶⁰. Для всех растворителей получена линейная зависимость $E^{1/2}$ от $\text{pK}(\text{H}_2\text{O})$. Исследованные растворители обладают высоким дифференцирующим действием, в их среде можно определять смесь двух кислот с $\Delta\text{pK}(\text{H}_2\text{O}) = 0,94$. Определение $E^{1/2}$ производных фенилмочевины в среде *n*-бутиламина показало, что фенил- и хлорфенилпроизводные обладают более сильными кислыми свойствами в среде *n*-бутиламина, чем мочевина и ее алкилпроизводные¹⁶¹.

Зависимость потенциалов полунейтрализации от $\text{pK}(\text{H}_2\text{O})$ электролитов позволяет судить о дифференцирующем действии неводных растворителей. Дифференцирующее действие растворителей характеризуется наклоном прямой, который определяется числом mV на единицу $\text{pK}(\text{H}_2\text{O})$. Чем круче идет прямая, тем более высоким дифференцирующим действием обладает растворитель в отношении данной группы электролитов. Сравнение дифференцирующих свойств девяти неводных растворителей путем измерения $E^{1/2}$ нитро- и галогенпроизводных фенола провели Крабб и Кричфилд¹⁶². Они расположили исследованные растворители по дифференцирующему действию в ряд: третичный бутиловый спирт >пиридин>тетрагидрофуран >изопропиловый спирт>диметилсульфоксид>ацетон>ацетонитрил>этиленгликоль>вода. Для производных пикриновой кислоты получена линейная зависимость $E^{1/2}$, измеренных в среде ацетона, от $\text{pK}(\text{H}_2\text{O})$ ¹⁶³.

Нами проведена количественная оценка дифференцирующего действия спиртов, кетонов, углеводородов и смешанных растворителей в отношении одноосновных ароматических кислот, дикарбоновых кислот и органических оснований¹. Полученные зависимости $E^{1/2}$ от $\text{pK}(\text{H}_2\text{O})$ показали, что в отношении одноосновных ароматических кислот наибольшим дифференцирующим действием обладает метилэтилкетон, в отношении дикарбоновых кислот — изопропиловый спирт и метилэтилкетон, а в отношении органических оснований — смешанные растворители: бензол или хлороформ с метилэтилкетоном или ацетонитрилом.

Измерение относительной основности фосфинов в среде нитрометана показало, что в ряду фосфинов самыми сильными электролитами являются третичные фосфины, в то время как в ряду аминов — первичные¹⁶⁴. Получены линейные зависимости $E^{1/2}$ от $\text{pK}(\text{H}_2\text{O})$ для производных фенотиозина и симпатометрических аминов в среде ацетона, ацетонитрила, уксусной кислоты, изопропилового спирта и нитрометана¹⁶⁵. В среде уксусной кислоты получена общая линейная зависимость для всех

оснований. В среде ацетона, ацетонитрила и нитрометана, обладающих хорошими дифференцирующими свойствами, для каждой группы оснований получена своя зависимость. Изопропиловый спирт оказывает нивелирующее действие на амины. Зависимость $E^{1/2}$ от $pK(H_2O)$ дает возможность оценить $pK(H_2O)$ кислот и оснований, для которых эти значения не были ранее определены экспериментальным путем^{1, 89}.

Важной характеристикой растворителя, определяющей его шкалу кислотности при титровании, является константа автопротолиза (K_s). Ряд авторов посвятили свои исследования определению K_s уксусной кислоты¹⁶⁶, уксусного ангидрида¹⁶⁷, этилового, *n*-пропилового, изопропилового спиртов^{168, 169},monoэтаноламина^{170, 171}, этиленгликоля и пропиленгликоля⁷⁶, диметилформамида¹⁷², диметилсульфоксида⁷⁴ и ацетонитрила⁶⁶.

Ряд исследований посвящен определению и использованию кислот Льюиса в методах титрования в неводных растворах^{173–186}.

Таким образом, обзор теории аналитической химии неводных растворов показывает, что увеличилось число работ, посвященных исследованию кислотно-основного взаимодействия в неводных растворах. Однако эти исследования не включают такие растворители, как кетоны, нитропроизводные углеводородов и некоторые смешанные растворители, которые нашли широкое практическое применение в качестве дифференцирующих растворителей. Необходимо расширить исследования по количественной оценке влияния растворителей на диссоциацию электролитов, наряду с измерением $K_{дисс}$. относительная оценка силы электролитов по потенциалам полунейтрализации дает весьма ценные сведения для разработки новых методов анализа смесей электролитов. Следует отметить также необходимость расширения исследований по определению констант автопротолиза неводных растворителей.

III. ОСНОВЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО МЕТОДА ТИТРОВАНИЯ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

При выборе метода титрования кислот, оснований и солей в неводных растворах и особенно при выборе метода дифференцированного анализа смесей электролитов необходимо теоретически обоснованно выбрать среду для титрования (растворитель), титрованный раствор реагента (титрант) и способ определения эквивалентной точки. Только согласованный выбор этих условий титрования может привести к более рациональному и эффективному методу дифференцированного определения индивидуальных соединений многокомпонентных смесей^{5, 187}.

1. Растворители, применяемые при кислотно-основном титровании

Для определения соединений, которые в неводных растворах проявляют кислотно-основные свойства, в качестве сред для титрования используют различные классы органических растворителей: органические кислоты (муравьиная, уксусная и др.), амины и гетероциклические основания (бутиламин, этилендиамин, пиридин, пиперидин и др.), гликоли, спирты (метиловый, этиловый, пропиловый, изопропиловый и др.), кетоны (ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон и др.), нитрилы (ацетонитрил), амиды (диметилформамид, формамид и др.), эфиры (диэтиловый эфир, диоксан, эфиры уксусной кислоты и др.), углеводороды и их галоген- и нитропроизводные (бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод, нитрометан, нитробензол и др.), а также разнообразные смеси этих растворителей.

В течение последних 4—5 лет в практику аналитической химии был

введен ряд новых органических растворителей, обладающих ценными свойствами, как, например, третичный бутиловый спирт, диметилсульфоксид, тетраметилгуанидин и некоторые смешанные растворители (смеси аprotонных растворителей с кетонами и нитрилами). Третичный бутиловый спирт^{162, 188–190} оказался одним из лучших растворителей для титрования очень слабых кислот, он характеризуется меньшей кислотностью по сравнению с представителями низших спиртов и большей устойчивостью в нем растворов кислот. В среде третичного бутилового спирта дифференцированно оттитрованы смеси различных неорганических и органических кислот.

Как показали исследования, диметилсульфоксид^{162, 191–194} обладает высокой растворяющей способностью в отношении многих органических соединений, в отличие от некоторых растворителей он не токсичен и не имеет запаха. Наличие в молекуле диметилсульфоксида семиполярной связи между серой и кислородом придает ему протофильтный характер и ведет к увеличению силы растворенных в нем слабых органических кислот. Этот растворитель, характеризующийся достаточно большой шкалой кислотности ($pK = 18$) и высоким значением ДП (40), обладает такими же дифференцирующими свойствами, как и диметилформамид, но не содержит кислых и основных примесей, поэтому не требует предварительной очистки. В диметилсульфоксиде можно титровать сильные и слабые органические кислоты, особенно хорошо титруются фенолы (фенол, гвайкол, эвгенол и др.)¹⁹¹. Вильямс с сотрудниками^{195, 196} изучили свойства тетраметилгуанидина и предложили использовать его в качестве растворителя без предварительной очистки для потенциометрического и визуального титрования фенолов.

Растворители, применяемые для титрования оснований. Для определения соединений, которые в неводных растворах проявляют основные свойства, в качестве сред для титрования используют протолитические (протогенные и амфипротные), аprotонные и различные смешанные растворители.

Из протогенных растворителей для определения слабых оснований продолжает широко использоваться безводная уксусная кислота^{197–243}, впервые предложенная для этой цели Конантом и Холлом⁸. В среде уксусной кислоты основания с $pK(H_2O) = 10—14$ усиливаются, но не достигают величины 4, 3 и проявляют свои индивидуальные свойства. Поэтому в среде уксусной кислоты оказалось возможным дифференцированно титровать двух-, трех- и четырехкомпонентные смеси оснований^{244–247}.

Для титрования оснований применяют смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом^{248, 249} или чистый уксусный ангидрид^{220, 250–256}. Уксусный ангидрид нашел применение в качестве дифференцирующего растворителя для раздельного титрования аминов, сульфоксидов и амидов²⁵⁷. Улучшение условий титрования оснований в среде уксусного ангидрида по сравнению с уксусной кислотой можно объяснить его более высокой диэлектрической проницаемостью.

В отличие от уксусной кислоты, уксусный ангидрид дифференцирует основания по всей шкале кислотности⁸⁹. Добавление к уксусной кислоте или к уксусному ангидриду углеводородов, их галогенопроизводных, диоксана и кетонов повышает резкость конечной точки титрования, что является следствием уменьшения ионного произведения среды^{205, 222, 223, 249, 251, 258–261}. Описано также использование в качестве среды для титрования оснований смеси муравьиной кислоты с уксусным ангидридом²⁶² и пропионовой кислоты²⁶³.

Из амфипротных растворителей в качестве сред для титрования ос-

нований используют, главным образом, спирты, кетоны и нитрилы. При титровании оснований в среде спиртов наблюдаются недостаточно резкие конечные точки титрования. Спирты не обладают высокими дифференцирующими свойствами в отношении оснований^{244, 264–267}. Для дифференцированного титрования смесей оснований широкое распространение получили кетоны, в частности, ацетон^{208, 233, 268–270}, метилэтилкетон^{244, 267, 271–275} и метилизобутилкетон^{268, 276}. В среде метилэтилкетона были дифференцированно оттитрованы двух-, трех- и четырехкомпонентные смеси сильных и слабых оснований^{267, 271, 275, 277}.

Широкое применение в качестве среды для титрования оснований находит ацетонитрил, который используют для титрования индивидуальных оснований^{208, 224} и дифференцированного титрования их смесей^{233, 278}. При титровании оснований в среде кетонов и ацетонитрила наблюдаются более резкие конечные точки титрования, чем при титровании в среде протогенных растворителей и спиртов, что можно, по-видимому, объяснить небольшими значениями ионного произведения этих растворителей.

Высокими дифференцирующими свойствами в отношении слабых оснований обладают также нитробензол и нитрометан. Найдено, что в среде нитробензола возможно раздельно титровать некоторые смеси оснований, $pK(H_2O)$ которых отличаются на единицу, а в нитрометане при различии pK компонентов смеси на 0,3 единицы²⁷⁸. Значительно улучшаются условия титрования в нитробензоле при добавлении к нему кислых растворителей^{279–281}. Исследования влияния добавок органических кислот на титрование в нитробензоле смеси диэтиламина и *m*-нитроамина показало, что прибавление к нитробензолу 11,1% смеси уксусной и муравьиной кислот (1:3) усиливают его дифференцирующие свойства²⁷⁹.

Из аprotонных растворителей для титрования оснований применяют углеводороды (бензол, хлорбензол, хлороформ, дихлорэтан и др.)^{268, 282–292}. При титровании в среде аprotонных растворителей, характеризующихся низкими значениями ДП (2–5), для повышения диэлектрической проницаемости раствора в качестве сопротивителей используют спирты, кетоны и нитрилы в отношении от 10:1 до 4:1^{267, 293–296}. Добавление спиртов снижает резкость конечной точки титрования по сравнению с добавлением кетонов и нитрилов²⁶⁷. В смешанных растворителях, представляющих собой смеси хлороформа или бензола с метилэтилкетоном или ацетонитрилом (4:1), многие диамины титруются как двухкислотные основания^{267, 294–296}. Появление вторых скачков титрования является следствием выделения в осадок средней соли диамина и хлорной кислоты, малорастворимой в среде аprotонных растворителей.

Основания титруют также в смешанных растворителях, таких как *m*-крезол+ацетонитрил (1:1)²⁹⁷, диоксан+хлороформ²³⁴, диоксан+уксусная кислота+нитрометан (75:5:20)²⁹⁸. Для титрования соединений основного характера использовались также метилцианид^{299, 300}, диметилсульфоксид¹⁹⁴, пиридин³⁰¹, этилацетат³⁰² и метилцеллозоль³⁰³. Описаны новые методы очистки и контроля чистоты некоторых неводных растворителей^{304–309}.

Растворители, применяемые для титрования кислот. Для определения соединений, которые в неводных растворах проявляют кислые свойства, в качестве сред для титрования используют аprotонные и протолитические (протофильные, протогенные и амфипротные) растворители.

Из аprotонных растворителей наибольшее применение находят хлороформ^{310, 311} и бензол^{312–314}. В аprotонных растворителях благодаря

низким значениям ДП можно титровать не только индивидуальные сильные, слабые и очень слабые кислоты, но и проводить дифференцированное титрование смесей кислот. Часто для увеличения ДП раствора используют сорасторовители: спирты^{190, 315, 316}, кетоны³¹⁷ и ацетонитрил^{318, 319} в отношении от 3:1 до 10:1.

Из амфипротных растворителей для этой же цели широко используют разнообразные спирты, кетоны, нитрилы, эфиры и другие растворители. Спирты, как наиболее доступные и дешевые растворители, находят широкое применение для титрования сильных и слабых кислот. Так, в среде метилового^{311, 320, 321}, этилового^{311, 321–325}, пропилового и изопропилового^{162, 311, 326–328}, бутилового, изобутилового и третичного бутилового^{162, 188, 189, 311} спиртов, а также в среде смесей спиртов друг с другом³²⁹, бензолом^{190, 315, 316}, диоксаном³²⁴, пиридином³³⁰ и кетонами^{331, 332}, можно титровать высшие жирные кислоты, дикарбоновые и неорганические кислоты, нитрофенолы и другие соединения. Сорасторовители берут для увеличения растворяющей способности спирта и для получения более резких скачков титрования. В спиртах, особенно низших (метиловом, и этиловом) хорошо титруются смеси неорганических кислот¹. В менее кислых спиртах, таких как изопропиловый, изобутиловый и третичный бутиловый, титруются смеси карбоновых кислот с фенолами и смеси дикарбоновых кислот^{188, 318, 333}.

Лучшими растворителями для титрования кислот служат кетоны. Неорганические и органические кислоты, фенолы и ряд других веществ можно титровать в среде ацетона^{193, 310, 311, 332–348}, метилэтилкетона^{310–312, 332–334, 347, 349–354}, метилбутил- и метилизобутилкетона^{193, 347} и смесях кетонов с водой^{350, 355, 356}, спиртом^{331, 332}, диметилформамидом³⁵⁰ и ацетонитрилом³¹⁸. Кетоны благодаря своему амфотерному характеру, невысоким значениям ДП и малым значениям K_s , являются прекрасными дифференциирующими растворителями. В среде кетонов успешно титруют не только двух-, трех-, четырехкомпонентные смеси разнообразных кислот, но даже пяти- шестикомпонентные смеси сильных, слабых и очень слабых кислот^{311, 333, 353, 354}. Хорошими дифференциирующими растворителями являются нитрилы^{162, 193, 310, 311, 333, 347, 357} и эфиры уксусной кислоты^{310, 311, 333}. В их среде хорошо титруются минеральные и органические кислоты и их смеси. Высокочастотным и потенциометрическим методами оттитрованы кислоты и их смеси в среде диоксана и смеси его с водой^{193, 358–361}.

Протофильтные растворители используют в качестве сред для титрования очень слабых кислот. В среде безводного этилендиамина^{193, 362–366} и бутиламина^{161, 316, 363} успешно титруют фенолы и слабые карбоновые кислоты. Титрование сильных, слабых и очень слабых кислот проводят в среде пиридина^{162, 193, 314, 330, 336, 337, 347, 358, 363, 365, 367–369} и пиперидина^{193, 363}. Благодаря низкому значению ДП (12,5) пиридин является хорошим дифференцирующим растворителем для титрования смесей сильных, слабых и очень слабых кислот. Наряду с аминами в качестве сред для титрования кислот можно использовать и некоторые амиды. В среде диметилформамида^{172, 193, 314, 332, 347, 362, 363, 365, 370–374} хорошо титруются различные производные фенолов, карбоновые и минеральные кислоты, но присутствие воды сильно искажает результаты титрования. Диметилформамид обладает слабоосновными свойствами, что дает возможность в его среде проводить дифференцированное титрование смесей кислот^{347, 371, 375}.

Из протогенных растворителей для титрования минеральных кислот используют безводные муравьиную и уксусную кислоты^{376–379}. В среде уксусной кислоты, отличающейся малым значением ДП, можно прово-

дить дифференцированное определение смесей неорганических кислот друг с другом и с органическими кислотами^{376–378}. Гликолевые растворители (смеси гликолей со спиртами, кетонами, углеводородами и их галогенпроизводными)^{162, 380–382} обладают слабыми кислыми свойствами. В среде гликолевых растворителей можно проводить определение минеральных и органических кислот и их смесей. Тетрагидрофуран^{162, 193, 383}, метиленхлорид^{382, 384, 386}, ацетилхлорид³⁸⁶ и производные ариламидов³⁸⁷ успешно используют как растворители для определения как индивидуальных карбоновых кислот, так и их смесей.

2. Титранты, применяемые для титрования неводных растворов

Титранты кислого характера. Для титрования неводных растворов соединений основного характера наибольшее распространение в качестве титранта получили растворы хлорной кислоты: уксуснокислые^{198–200, 202–204, 225–228, 230–234, 243–246}, диоксановые^{205, 210, 241, 251, 255, 257, 259, 266, 278, 286–288, 298, 388}, метилэтилкетоновые^{267, 273–275, 277, 294}, уксуснокислые в смеси с уксусным ангидридом (1 : 1)^{389, 390}, этаноловые³⁹¹, метилцеллозольвовые³⁰³, ацетонитриловые в смеси с *t*-крезолом²⁹⁷ и другие. Для дифференцированного титрования смесей диаминов, титруемых в среде бензола или хлороформа с ацетонитрилом (4 : 1), нами применены растворы HClO_4 в тех же растворителях^{267, 296}. Использование таких титрантов дало возможность получить кривые с более резкими скачками титрования, чем при использовании метилэтилкетонового раствора HClO_4 .

Некоторые исследователи для определения оснований применяли растворы HCl в изопропиловом спирте²⁶⁵ и метилизобутилкетоне²⁷⁶. Для титрования оснований в качестве титранта применяют сульфоновые кислоты, например, *p*-толуолсульфоновую кислоту в смеси этилового и изопропилового спиртов (1 : 1), в смеси хлороформа с 1% этилового спирта, диоксана и других растворителях^{268, 284, 285, 290, 392}, а также фторсульфоновую кислоту^{393–396}, трифторметилсульфокислоту³⁹⁷ и хлорсульфоновую кислоту³⁹⁸. Было установлено, что в уксуснокислой среде фторсульфоновая кислота является более сильной, чем хлорная, а стабильность ее растворов и простота приготовления дают основания считать ее лучшим титрантом по сравнению с хлорной кислотой³⁹³. Исследовано поведение метаноловых, этаноловых, смешанных (гликоль-метаноловых, гликоль-изопропаноловых, ацетоно-хлороформенных) титрованных растворов фторсульфоновой кислоты³⁹⁶ показало, что лучшие результаты достигнуты при титровании оснований метаноловым раствором фторсульфоновой кислоты.

Для титрования оснований применяют также пикриновую кислоту³⁹⁹, трихлоруксусную кислоту³⁹², перхлорат уксусного ангидрида⁴⁰⁰ и уксуснокислый раствор серного ангидрида⁴⁰¹.

Для установки титра раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте применен в качестве стандарта три(оксиметил)метиламин⁴⁰². По сравнению с бифталатом калия он отличается тем преимуществом, что растворяется в уксусной кислоте без нагревания, однако он является более слабым основанием, чем бифталат калия и дифенилгуанидин. Титр раствора HClO_4 устанавливают также по уротропину и пирамидону²⁴¹, титр раствора *p*-толуолсульфоновой кислоты — по стрихнину²⁸⁴.

Титранты основного характера. Для титрования соединений кислого характера в неводных средах в качестве титрантов приобрели наиболее широкое применение метаноловые^{320, 321, 343, 345}, этаноловые^{323, 331, 335, 340, 341, 375, 384}, изопропаноловые³⁸⁰ и смешанные⁴⁰³ стандартные растворы едкого кали и едкого натра. Широкое применение находят также

спиртовые и смешанные растворы алкоголятов щелочных металлов: метилаты^{314, 316, 324, 332, 337, 362, 365, 371, 404}, изопропилаты³²⁶, натрия, калия, лития и аминоэтилат натрия в среде этилендиамина³⁶⁶. Из органических оснований в качестве титрантов используют триэтаноламин³⁸², циклогексиламин³⁸³, дифенилгуанидин^{360, 361}, пиридин³⁷⁷ и пиперидин³⁸¹.

Самыми сильными основными титрантами в среде органических растворителей являются гидроокиси четвертичных аммониевых оснований: гидроокиси тетраметил-^{322, 328}, тетраэтил-^{310, 312, 334, 344, 347, 349–354} и тетрабутиламмония^{161, 188–190, 193, 336, 352, 367, 369, 387, 405, 406} и различные другие производные гидроокисей четвертичных аммониевых оснований. Так, были использованы растворы гидроокиси гексадецилtrimетиламмония¹⁹⁶, гидроокиси додецилtrimетиламмония³²⁷, и гидроокиси трибутилэтиламмония³⁶⁸. Изучение свойств различных производных гидроокисей четвертичных аммониевых оснований, факторов, влияющих на устойчивость неводных растворов четвертичных аммониевых титрантов⁴⁰⁷, исследование влияния структуры катиона четвертичных аммониевых оснований на титрование различных кислот⁴⁰⁸ позволили Харлоу установить, что самыми устойчивыми титрантами являются гидроокиси тетраметил-, тетрабутил- и тетраэтиламмония и наименее устойчивым — гидроокись trimетилбензиламмония.

В связи с неуклонным расширением областей применения четвертичных аммониевых оснований предложено несколько новых способов приготовления их растворов четвертичных аммониевых оснований. Харлоу и Уайльд предложили быстрый и удобный метод приготовления растворов гидроокисей четвертичных аммониевых оснований, основанный на реакции между гидроокисью калия и хлоридами четвертичного аммония в изопропиловом спирте⁴⁰⁹. Гурьев⁴¹⁰ для приготовления растворов гидроокисей тетраметил- и тетраэтиламмония использовал вместо окиси серебра окись ртути. Крешков с сотрудниками разработали очень удобный способ получения растворов гидроокисей четвертичных аммониевых оснований методом ионного обмена; титранты, получаемые этим способом отличаются высокой степенью чистоты⁴¹¹.

3. Способ определения эквивалентной точки

При титровании в неводных растворах широко используют визуальные и физико-химические способы определения эквивалентной точки. Наиболее распространенным методом титрования в неводных растворах остается потенциометрический метод^{26, 412–420}. При потенциометрическом титровании в качестве индикаторных электродов используют водородный⁴¹³, стеклянный^{413, 416}, графитовый⁴¹⁵, платиновый³¹⁶, окисно-платиновый⁴¹⁷, сурьмяный^{418, 421}, и хлоросеребряный электроды⁴¹⁹. Проведено сравнительное исследование различных систем электродов при титровании в уксусной кислоте и диметилформамиде⁴²⁰. Сравнение окисно-платинового и стеклянного электродов при кислотно-основном титровании в среде спиртов, кетонов, ацетонитрила, диметилформамида и смешанных растворителей показало⁴¹⁷, что при титровании с окисно-платиновым электродом наблюдаются большие скачки титрования, чем со стеклянным электродом.

Описан метод потенциометрического титрования при постоянной силе тока²⁹⁷, метод мертвовой точки³⁸⁹, хронопотенциометрический автоматический безбюджеточный метод титрования⁴²². Кондуктометрический^{25, 423}, высокочастотный^{25, 27, 87, 424} и спектрофотометрический^{245, 425} методы широко используются при титровании в неводных средах. Находят применение также методы хронокондуктометрического титрования в водно-

спиртовой среде⁴²⁶, термометрического титрования в среде ацетонитрила³⁵⁷, уксусной кислоты⁴²⁷ и ацетона⁴²⁸, кулонометрического⁴²⁹, люмометрического⁴³⁰, диэлектрометрического²⁹² и амперометрического титрования^{431, 432}. Ряд работ посвящен исследованию кислотно-основных индикаторов при титровании в неводных растворах^{433–444}.

IV. ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОСНОВАНИЙ

1. Титрование индивидуальных соединений

В среде неводных растворителей можно определять подавляющее большинство индивидуальных соединений, которые в неводных растворах проявляют основные свойства^{1–5}. К числу таких соединений относятся алифатические, ароматические и гетероциклические амины^{199, 206, 208, 220–222, 241, 261, 281, 284, 287, 290, 297, 390, 445}, диамины^{233, 267, 294–296, 446}, амиды^{230, 250, 251}, имиды²⁰⁷, аминооксиды, фосфинооксиды и ароматические N-окиси^{255, 447}, соединения, содержащие меркаптогруппу⁴⁴⁸, сульфонамиды⁴⁴⁹, пиразолоны^{225, 450}, витамины²⁰⁴, антигистамины^{205, 223}, антибиотики²⁵⁹, алкалоиды^{226, 228, 229, 234, 249, 285, 292, 293} и другие соединения^{198, 200, 224, 232, 234, 240, 256, 258, 286, 288, 289, 451, 452}.

Шкодин и Каркузаки⁴²¹ титровали очень слабые основания рК >12), такие как мочевина, тиомочевина, кофеин, теобромин и другие, в среде абсолютно безводной уксусной кислоты и ее смесях с уксусным ангидридом. Они показали, что даже при небольших добавках воды титрование этих соединений становится невозможным.

Методом потенциометрического титрования при постоянной силе тока в среде *t*-крезол — ацетонитрил (1:1) оттитрованы однокислотные и двухкислотные алифатические и ароматические амины и их нитропроизводные²⁹⁷, описаны методы микротитрования слабых оснований с рК(H₂O)=11 (пиперидин, бензидин, дифенилгуанидин, пиридин, хинин, стрихнин и др.) в среде хлороформа²⁸⁴, дихлорметана и хлорбензола²⁹⁰ раствором *p*-толуолсульфокислоты в среде хлороформ+этиловый спирт.

Показано, что в среде 2*M* бензольного раствора нитробензола, модифицированного органическими кислотами, такими как муравьиная, уксусная, трихлоруксусная очень слабые в воде основания (аналин, *p*- и *m*-хлоранилины, диэтиланилин, *o*-, *m*- и *p*-нитроанилины, дифениламин) в зависимости от добавленной кислоты ведут себя как сильные, средние или слабые основания²⁸¹.

Исследована возможность титрования амидов кислот и некоторых других слабоосновных соединений (ацетанилид и его производные) в среде уксусного ангидрида и его смесях с ацетоном и хлороформом (1:1)²⁵¹ и показано, что наличие электронодонорных групп усиливает основность и повышает четкость скачка титрования. Алкалоиды титруют в смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом и другими растворителями. Для увеличения резкости скачка титрования алкалоидов к растворителю добавляли ацетат ртути²⁴⁹. Показана возможность кондуктометрического титрования альдегидов и кетонов как оснований в среде H₂SO₄ тетра-(гидросульфато)-борной кислотой⁴⁵³.

В тех случаях, когда определяемые соединения не проявляют основных свойств в неводных растворах, их предварительно обрабатывают различными реагентами, превращая в соединения основного характера^{233, 237, 252}. Так, карбонильные соединения, реагируя с различными солями гидроксиамина или производными гидразина, превращаются в оксимы или фенилгидразоны, отличающиеся в среде уксусного ангидрида свойствами слабых оснований^{237, 252}. Диамины окисляются хлорани-

лом, а диимины восстанавливаются гидрохиноном в соединения основного характера, которые определяют титрованием²³³. Описан метод определения уксусного ангидрида в ацетилирующих смесях, основанный на его реакции с анилином, избыток которого оттитровывают в среде диэтиленгликоля⁴⁵⁴.

2. Титрование первичных, вторичных и третичных аминов

Для анализа смесей первичных, вторичных и третичных аминов продолжают применять метод ацетилирования первичных и вторичных аминов уксусным ангидридом^{201, 235, 303} и связывания первичных аминов салициловым альдегидом^{210, 264, 269, 298, 455} или фталевым ангидридом^{202, 456}.

Стрепихеев с сотрудниками²⁶⁹ определяли первичные, вторичные и третичные аминогруппы в многоядерных полиаминах в среде ацетон+уксусная кислота, применяя для связывания первичных аминов салициловый альдегид. Авторы²⁶⁹ показали, что фталевый ангидрид связывает не только первичные, но и вторичные аминогруппы. Другие исследователи также установили, что при длительном кипячении растворов первичных и вторичных аминов с повышенным содержанием вторичных аминов фталевый ангидрид реагирует с образованием нейтральных соединений. Для того, чтобы полученные продукты гидролизовать реакцию проводят в 98%-ной уксусной кислоте или в присутствии хлорной кислоты²⁰². Для связывания первичных и вторичных аминов применен лиромеллитдиангидрид в среде диметилсульфоксида¹⁹⁴. При использовании этого ацетилирующего реагента реакция идет быстрее. Предложен метод определения первичных, вторичных и третичных аминов, основанный на разных скоростях реакции образования тиомочевины при взаимодействии аминов с изотиоцианатами в среде уксусной кислоты. Через определенные промежутки времени отбирают пробы и титруют непреагировавший амин²³⁶.

Разработан метод определения третичных аминов в присутствии первичных и вторичных, основанный на связывании первичного и вторично-го аминов в виде производных тиомочевины по реакции с фенилизотиоцианатом и последующем титровании третичного амина в среде метилизобутилкетона. Однако этот метод не применим в тех случаях, когда вторичные амины являются N-вторичными алкиланилинами или орто-замещенными N-алкиланилинами, представляющими пространственные затруднения для реакции с фенилизотиоцианатом²⁷⁶. Для раздельного определения оксий аминов и третичных аминов последние связывают галоидным алкилом, превращая их в нейтральные соли четвертичных аммониевых оснований²⁶⁵.

Для качественного анализа смеси высших алифатических аминов в продуктах гидрирования нитрилов высших карбоновых кислот связывают первичные амины ацетилацетоном и ацидиметрически титруют вторичные амины, сумму первичных и вторичных аминов определяют титрованием после превращения их в дитиокарбаминовые кислоты⁴⁵⁷. В качестве растворителей используют хлороформ и метиловый спирт.

Для определения пиперазина, оксиэтилпиперазина и диоксиэтилпиперазина при их совместном присутствии два первых компонента смеси отделяют от диоксиэтилпиперазина осаждением сероуглеродом из раствора смеси в хлороформе²⁹⁹ и титруют диоксиэтилпиперазин. Осадок растворяют в метилцианиде и после ацетилирования определяют титрованием оксиэтилпиперазин.

Найдено, что при титровании аминов раствором *p*-толуолсульфоновой кислоты диэлектрометрическим методом кривые титрования первичных

и вторичных аминов отличаются от кривых титрования третичных аминов³⁹². Эта особенность использована для дифференцированного титрования смеси первичных, вторичных и третичных аминов. Описано определение третичных аминов в присутствии *n*-октилового спирта²²⁷ и первичных алифатических аминов в присутствии вторичных и третичных методом фотометрического титрования раствором 2-этилгексаналя⁴⁵⁸, а также метод определения первичных и вторичных диаминов в среде кетонов⁴⁵⁹.

3. Дифференцированное титрование смесей оснований

Особый интерес представляют методы, позволяющие раздельно определять каждый компонент сложных смесей оснований с очень близкими значениями $pK(H_2O)$. Так были оттитрованы двух-, трех- и четырехкомпонентные смеси оснований, такие как гидроокись тетраэтиламмония + *n*-бутиламин + диэтиланилин, пиперидин + *o*-фенантролин, пиперидин + бензимидазол + метилбензимидазол и другие в среде метилэтилкетона^{271, 275–277}, хинолин + анилин в ацетонитриле, нитробензоле и нитрометане²⁷⁸, диэтиланилин с анилином или *m*-нитроанилином в бензольном растворе нитробензола, модифицированном уксусной и муравьиной кислотами^{279–281}, смеси аминов, сульфоксидов и амидов и смеси фармацевтических препаратов в среде уксусного ангидрида^{89, 257}, смеси диаминов в смешанных растворителях, состоящих из аprotонного и амфпротонного растворителя^{267, 294–296}. Смеси слабых оснований титруют также в среде уксусной кислоты^{233, 244–247} и других растворителях^{260, 262}.

Разработан метод определения двух-, трех- и четырехкомпонентных смесей алифатических, ароматических или гетероциклических аминов, сульфоксидов и амидов карбоновых кислот титрованием в среде уксусного ангидрида. При титровании четырехкомпонентных смесей первый скачок титрования соответствует нейтрализации алифатического амина, второй — ароматического амина, третий — сульфоксидов и четвертый — амидов²⁵⁷. В среде уксусного ангидрида дифференцированно оттитрованы смеси слабых оснований с $pK(H_2O) = 10–14$ (амидопирин + антипирин, кофеин + фенацетин и др.)⁸⁹.

Нами разработан метод раздельного определения двух- и трехкомпонентных смесей диаминов иmonoаминов с диаминами в среде смешанных растворителей — хлороформе или бензоле с метилэтилкетоном или ацетонитрилом (4 : 1)^{267, 294–296}. Метод позволяет анализировать двухкомпонентные смеси *p*- и *o*- и *p*- и *m*-изомеров фенилендиаминов, гексаметилендиамин + *N*-изопропил-*N'*-фенил-*p*-фенилендиамин + *p*-фенилендиамин, тирамин + *o*- + *m*-фенилендиамины и ряд других смесей.

Кречков и Васильев разработали метод спектрофотометрического титрования трех- и четырехкомпонентных смесей слабых и очень слабых оснований ($pK(H_2O) > 13,5$) в среде уксусной кислоты^{244, 245}. На примере титрования смесей: *o*-нитроанилин + 4-метил-2-нитроанилин + *p*-броманилин; *o*-нитроанилин + *m*-нитроанилин + 4-метил-2-нитроанилин + + *p*-нитрозодиметиланилин и других показано, что спектрофотометрическим методом можно определять смеси при разнице в величинах $pK(H_2O) = 0,8–1,5$. В среде уксусной кислоты и ее смеси с ацетоном (1 : 4) оттитрованы смеси изомеров нитро-*o*-толуидинов и нитро-*p*-толуидинов, нитроанилина и нитро-*o*-анизидина²⁶⁰. Двух-, трех- и четырехкомпонентные смеси слабых оснований, $pK(H_2O) = 10–13,81$, титруют в среде уксусной кислоты и кондуктометрическим методом^{78, 247}.

Лоренц и Паркс²³³ показали возможность определения смесей *NN'*-диарил-*p*-фенилендиаминов и *NN'*-диарил-*p*-фенилендииминов в среде

уксусной кислоты. При содержании в смеси избытка NN'-диарил-*p*-фенилендиамина авторы добавляли хлоранил, а при содержании избытка NN'-диарил-*p*-фенилендинимина — гидрохинон. Описано определение смесей ациламидинов, таких как N-бензоилбензамин, N-тиобензоилбензамидин, дibenзамид и др.⁴⁶⁰.

V. ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ

В среде неводных растворителей можно определять всевозможные органические и неорганические соединения, которые проявляют кислые свойства. К числу таких соединений относятся фенолы, одно-, двух- и трехосновные алифатические и ароматические карбоновые кислоты, а также одно- и многоосновные неорганические кислоты, ангидриды и хлорангидриды кислот, енолы, имиды, амиды и другие соединения, такие как эфиры и спирты¹⁻⁵.

1. Титрование соединений, обладающих слабокислыми свойствами

Фенолы и их производные успешно титруют потенциометрическим методом в тетраметилгуанидине^{195, 196}, диметилсульфоксиде^{74, 75, 191}, третичном бутиловом спирте^{162, 188, 189, 405} и NN-диметилариламидах³⁸⁷. Ряд работ посвящен титрованию фенолов в этилендиамине^{362, 364}, диметилформамиде^{172, 362, 370, 372}, ацетоне³⁴⁷, метилэтилкетоне^{347, 349}, спиртах^{188, 328} и других растворителях^{331, 347}. Фенолы, крезолы и их производные определяют высокочастотным, кондуктометрическим^{190, 339, 345, 363} и спектрофотометрическим³²⁹ методами. Полициклические фенольные соединения титруют в среде пиридина в ацетона³³⁷, замещенные фенилмочевины — в среде бутиламина¹⁶¹ и ациламидины — в среде пиридина³⁶⁷. Дифференцированное титрование фенола с его нитропроизводными было проведено в среде метилэтилкетона³³³ и в других растворителях³⁴⁷ потенциометрическим методом, смесей изомеров крезола и ксиленона^{339, 345} в среде ацетона высокочастотным методом.

В среде неводных растворителей было проведено титрование ряда эфиров. Патчорник и другие³²⁴ установили, что в среде смеси этиловый спирт + диоксан сложные эфиры *p*-нитрофенола и сложные эфиры тиофенола ведут себя как кислоты и могут быть оттитрованы раствором CH₃ONa. Разработан метод анализа дистиллового эфира малоновой кислоты и его производных, основанный на реакции енолизации и последующем титровании образующейся кислоты в среде этилендиамина, диметилформамида или пиридина³⁶⁵. Исследовано титрование *p*-нитросфенилгидразонов альдегидов, кетонов и углеводородов как кислот в среде пиридина раствором гидроокиси тетрабутиламмония, нитрофенилгидразоны дикарбонильных соединений титруются как двухосновные кислоты³⁶⁹.

Харлоу⁴⁶¹ опубликовал интересную работу по исследованию влияния ионов калия на форму кривых потенциометрического титрования слабых кислот в пиридине. Установлено, что присутствие в титруемом растворе 10% ионов калия сильно уменьшает величину скачка потенциала в точке эквивалентности.

2. Титрование монокарбоновых кислот

В среде неводных растворителей успешно титруют алифатические и ароматические карбоновые кислоты и их окси-, галоген-, нитро- и другие производные^{366, 406, 462}. Особенно большое значение имеет титрование

нерасторимых в воде высших жирных кислот^{315, 342, 463}, бензойной кислоты и ее производных, *α*- и *β*-нафталинкарбоновых кислот и их производных и ряда других кислот^{335, 352, 361}. Все карбоновые кислоты можно с достаточной степенью точности титровать в среде спиртов³⁴², кетонов^{193, 332, 338, 342}, хлороформа³³³, этилендиамина³⁶⁶, в смеси диоксана с водой^{359, 360} и в ряде других растворителей³¹⁵.

В среде дифференцирующих растворителей раздельно титруют смеси бензойной и салициловой кислот, а также *o*- и *m*-, *o*- и *p*-изомеров оксибензойной кислоты³³³. Дифференцированное титрование смесей нафталинкарбоновых кислот с их оксипроизводными³⁵² и нафтолами³³¹ проведено в среде кетонов. В среде третичного бутилового спирта дифференцированно титруют четырехкомпонентные смеси карбоновых кислот и фенолов¹⁸⁸. Васильев и Тумовский оттитровали двухкомпонентные смеси амфотерных соединений: 1-нафтиламин + 4-нитро-1-нафтиламин, 4-аминофенол + 2-нитро-4-аминофенол и другие, как кислоты метилатом натрия в среде ацетон + метanol (2:1) и как основания хлорной кислотой в среде уксусной кислоты²¹².

3. Титрование дикарбоновых кислот

В связи с огромным техническим значением дикарбоновых кислот, широко применяемых в производстве пластических масс, лакокрасочных материалов, синтетических волокон и других высокомолекулярных продуктов за последнее время опубликован ряд работ, посвященных титрованию в среде неводных растворителей дикарбоновых кислот и их смесей^{318, 335, 349, 350, 464, 465}. В среде неводных растворителей титруют ненасыщенные дикарбоновые кислоты (малеиновую, фумаровую, итаконовую, цитраконовую), насыщенные дикарбоновые кислоты (от щавелевой до себациновой) и ароматические дикарбоновые кислоты (изомеры фталевой кислоты), а также разнообразные смеси дикарбоновых кислот, в том числе смеси изомеров (малеиновой и фумаровой, итаконовой и цитраконовой), смеси кислот одного гомологического ряда (щавелевой и янтарной, себациновой и адипиновой). Титрование дикарбоновых кислот и их смесей осуществляют потенциометрическим³¹⁸ и высокочастотным^{374, 466–468} методами.

Дифференцированное определение смесей дикарбоновых кислот успешно проводят в среде изопропилового спирта, ацетона, метилэтилкетона, ацетонитрила и в среде смеси аprotонных растворителей со спиртами, кетонами и ацетонитрилом^{469–472}. Например, смесь малеиновой и фталевой кислот титруют в среде метилэтилкетона, смесь малеиновой и фумаровой кислот — в среде ацетонитрила, смесь себациновой и азелаиновой кислот — в среде хлороформ + ацетонитрил (4:1).

Нами разработаны методы количественного дифференцированного определения ароматических дикарбоновых кислот, например, смесей изо- и терефталевой кислот⁴⁶⁹, смесей фталевой, изо- и терефталевой кислот и др.⁴⁷⁰. Для определения всех трех изомеров предложен метод, основанный на проведении двух параллельных титрований смесей кислот в среде метилэтилкетона, причем одну навеску титруют раствором $(C_2H_5)_4NOH$, вторую — раствором KOH. По полученным кривым рассчитывают содержание каждого изомера в смеси^{351, 470}. Метод позволяет также определять трехкомпонентную смесь малеиновой, фумаровой и фталевой кислот³¹⁸.

В среде кетонов разработаны методы титрования смесей дикарбоновых кислот друг с другом³³⁵ и с неорганическими кислотами, например, с соляной³¹⁸, азотной и другими³⁴³.

4. Титрование неорганических кислот

В среде неводных растворителей можно быстро и с достаточной точностью определять индивидуальные неорганические кислоты, такие как фосфорная³⁷⁷, азотная^{188, 321, 377}, серная^{188, 355, 377, 382}, хлорная^{188, 377, 382} и другие^{188, 377}, а также проводить дифференцированное определение разнообразных смесей кислот. Так, титрование смесей неорганических кислот, например серной и хлорной³⁸⁵, осуществляют в среде метиленхлорида методом потенциометрического титрования. Заринский и Гурьев применили высокочастотный метод для дифференцированного определения смесей неорганических кислот в уксусной кислоте³⁷⁸ и в гликоловых растворителях³⁸⁰. Дифференцированное титрование двухкомпонентных смесей неорганических кислот, например, серной и фосфорной, азотной и фосфорной, серной и хлористоводородной и др. кондуктометрическим методом осуществлено в среде этилового спирта³²² и в уксусной кислоте³⁷⁶. Методом потенциометрического титрования можно раздельно определять смеси неорганических и органических кислот, например соляной и уксусной в метиленхлориде³⁸⁴, серной и фенолсульфокислоты в смеси диоксан + диэтиленгликоль³⁸¹, серной и сульфокислот³⁴⁴ и азотной иmonoхлоруксусной³⁴⁶ в среде ацетона, и серной и молочной кислот в среде изопропилового спирта³²⁶.

Дроздов и Колчина разработали потенциометрический метод анализа трехкомпонентной смеси хлористоводородной и метилфосфиновой кислот и моноизобутилового эфира метилфосфиновой кислоты, а также других смесей производных фосфорной кислоты, имеющих большое практическое значение⁴⁷³.

Нами разработаны методы титрования в среде кетонов и других дифференцирующих растворителях двух-, трех-, четырех-, пяти- и шестикомпонентных смесей сильных, слабых и очень слабых органических и неорганических кислот^{316, 353, 354}. Предложены методы определения смесей азотной кислоты с органическими кислотами (нитробензойными, нитрофенолами, α -оксиизомасляной кислотой) в среде метилэтилкетона³³⁴, и двух- и трехкомпонентных смесей азотной кислоты с моно-, ди- и окси-карбоновыми кислотами (азотная + адипиновая + щавелевая) в среде метанола^{320, 321}. Большое практическое значение в производстве фосфорной кислоты имеет предложенный метод анализа смесей фосфорной и серной, фосфорной и азотной кислот в присутствии триоктиламина¹.

5. Титрование ангидридов и хлорангидридов кислот

Определению ангидридов и хлорангидридов карбоновых кислот посвящен ряд работ^{313, 330, 474, 475}. Хлорангидриды алифатических и ароматических карбоновых кислот в среде тетрагидрофурана проявляют кислые свойства и могут быть оттитрованы раствором циклогексиламина³⁸³. Метод пригоден для определения любых хлорангидридов, в том числе, содержащих легко гидролизующиеся группы, а также двухатомных ароматических хлорангидридов. Предложен метод определения хлорангидрида кислоты в присутствии пиридина в среде диоксана, избыток воды удаляют уксусным ангидридом, а образовавшийся хлоргидрат пиридина титруют раствором хлорной кислоты³⁵⁸. Разработан метод анализа действительного содержания хлорангидридов карбоновых кислот в хлорангидридах. Метод основан на титровании хлорангидрида раствором едкого натра в среде этилового спирта до и после нагревания и позволяет определять содержание хлористоводородной и карбоновой кислот и хлорангидрида³²⁵.

Емелин и Свистунова предложили ряд методов определения ангидридов и хлорангидридов карбоновых кислот^{341, 348, 356}. Определение уксусного ангидрида в ацетилирующих смесях основано на реакции с анилином, избыток которого оттитровывают в диэтиленгликоле⁴⁵⁴, определение хлорангидрида изофталевой кислоты основано на взаимодействии хлорангидрида с анилином. Образовавшийся солянокислый анилин и изофталевую кислоту дифференцированно титруют потенциометрически в среде ацетона спиртовым раствором едкого натра.

VI. ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

В среде неводных растворителей можно титровать подавляющее большинство солей благодаря тому, что в неводных растворах кислые или основные свойства проявляют многие соли, которые в водном растворе являются нейтральными веществами. Методы титрования в неводных растворах позволяют определять не только индивидуальные соли, но и анализировать их многокомпонентные смеси, а также смеси солей с кислотами или с основаниями⁴⁷⁶.

1. Титрование индивидуальных солей

Ряд солей в среде протофильтных и амфипротных растворителей проявляют кислые свойства и могут быть оттитрованы как кислоты⁴⁷⁶. Например, неорганические соли, такие как фториды многовалентных металлов (Mo, Ta, Ti, Nb и W) успешно титруются в среде смешанного растворителя метилэтилкетон + бензол (1:1)³¹⁷, нитраты, бромиды и хлориды редкоземельных элементов — в среде ацетон + метанол (1:1); перхлораты лития и натрия — в среде пиридина³⁶⁸. Соли органических кислот, например, стеарат цинка титруют в среде этилового спирта³²³, стирафнат свинца — в этилендиамине⁴⁷⁷. Ясинский с сотрудниками титровали соли органических оснований, в том числе, пикраты аминов — в среде пиридина⁴⁰³, гексахлортеллуриты ароматических аминов — в среде ацетонитрила и диметилформамида⁴⁷⁸. Соли органических оснований и минеральных кислот хорошо титруются в среде метанола¹.

Ряд солей в среде протогенных и амфипротных растворителей проявляют основные свойства и могут быть оттитрованы как основания^{479–483, 496–498}. Например, неорганические соли, такие как хлориды⁴⁸⁴ титруют в среде диоксана, нитриты в присутствии нитратов — в метилэтилкетоне⁴⁷⁶, нитраты⁴⁸⁵ и сульфаты⁴⁸⁶ — в среде смеси уксусная кислота + уксусный ангидрид, карбонат аммония⁴⁸⁷ — в среде ацетона, соли редкоземельных элементов в среде уксусной кислоты, метилэтилкетона и смесей гликоля со спиртами^{488, 489}.

Большинство солей одноосновных органических кислот (ацетаты, формиаты, бензоаты, салицилаты, лактаты и др. лития, натрия, кальция, цинка, кобальта, марганца и других щелочных и щелочноземельных металлов) успешно титруют в среде уксусной кислоты и уксусного ангидрида, спиртов и кетонов^{476, 490–496}. Соли многоосновных органических кислот (щавелевой, винной и других) определяют титрованием в среде уксусной кислоты⁴⁹⁷. Соли органических оснований^{485, 499} также титруют как основания в среде уксусной кислоты^{500, 501}, уксусного ангидрида⁴⁹⁹ и в среде смесей уксусная кислота + уксусный ангидрид⁴⁸⁵. Описан метод определения связанный кислоты в солях гидразина, основанный на превращении гидразина в азин при взаимодействии с ацетоном и титровании образовавшейся кислоты раствором NaOH⁵⁰².

2. Титрование смесей солей

Использование неводных дифференцирующих растворителей позволяет проводить раздельное титрование смесей солей^{476, 503, 504}. Смеси солей, например ацетаты лития и кальция, бензоаты калия и цинка, адипинат натрия и бифталат калия и др. титруют как смеси оснований разной силы в среде метилэтилкетона⁵⁰⁵ и в смеси диоксан + вода (1 : 1)³⁵⁹. Смеси солей можно титровать и как смеси кислот разной силы в пиридине³⁶⁸ и метаноле¹. Интерес представляет разработанный метод анализа двух- и трехкомпонентных смесей нитратов редкоземельных элементов с нитратами других элементов (Ni+La, Al+Eu, Cr+Tb, Fe+Zn+La, Cr+Co+La) в среде метанол + ацетон¹. Разработан метод определения многокомпонентных смесей солей органических кислот, основанный на обработке анализируемой смеси солей хлорной или серной кислотой в среде метилэтилкетона и последующем дифференцированном титровании избытка хлорной или серной кислоты и выделившихся из солей кислот^{312, 506}.

3. Титрование смесей солей с кислотами или основаниями

Смеси солей с кислотами раздельно определяют методом прямого потенциометрического титрования, например, двухкомпонентные смеси хлората лития с хлорной кислотой, хлората натрия с бензойной кислотой, а также трехкомпонентные смеси хлоратов лития и аммония с хлорной кислотой — в среде пиридина³⁶⁸, смесь хлорида аммония с соляной кислотой — в среде ацетона^{510—512}.

Кречков, Яровенко и Милаев разработали метод анализа смесей редкоземельных элементов, основанный на переводе анализируемой смеси в нитраты, бромиды или хлориды действием соответствующих кислот с последующим дифференцированным титрованием избытка кислоты и смесей солей, проявляющих себя в среде ацетон + метанол кислотами разной силы (HNO_3+Lu , $\text{HNO}_3+\text{Lu}+\text{La}$, $\text{HNO}_3+\text{Dy}+\text{La}$)¹.

Разработанные методы анализа смесей солей, основанные на предварительной обработке анализируемого раствора более сильной кислотой могут быть использованы для анализа смесей солей с кислотами или основаниями^{340, 506—509}. Этим методом в среде метилэтилкетона можно титровать смеси ацетата натрия с уксусной кислотой, бензоата калия с бензойной кислотой, ацетата натрия с уксусной и салициловой кислотами и другие, а также такие смеси солей с основаниями, как бензоат калия с едким кали, ацетат натрия с салицилатом калия и едким кали и другие смеси^{505, 508, 509}. Предложен метод определения смесей солей с кислотами, основанный на обработке анализируемой смеси раствором HCl с последующим потенциометрическим титрованием образовавшихся кислот этаноловым раствором KOH ³⁴⁰.

Для дифференцированного определения смесей солей с соляной, азотной, серной, уксусной и другими кислотами предложен метод, основанный на взаимодействии анализируемой смеси с избытком раствора гидроокиси тетраэтиламмония с последующим потенциометрическим титрованием раствором хлорной кислоты в метилэтилкетоне избытка гидроокиси тетраэтиламмония и гидроокиси катиона анализируемой соли⁵¹³. Для раздельного определения смесей солей органических оснований с неорганическими кислотами нами предложен¹ комбинированный метод, сочетающий потенциометрическое титрование анализируемой смеси в среде метанола с методом ионного обмена.

4. Определение солей с применением ионного обмена

Применение ионного обмена в неводных растворах позволяет проводить дифференцированное определение разнообразных смесей солей, а также смесей солей с кислотами или с основаниями^{514–521}.

Яровенко, Саюшкина и Зеленина разработали методы анализа смесей солей, основанные на использовании ионного обмена в неводных растворах. Используя Н-катионный обмен, можно определять смеси солей, кислоты которых дифференцировано титруются в неводных растворах потенциометрическим методом. Например, смеси солей сильных неорганических кислот: сульфаты + хлориды, сульфаты + бромиды, сульфаты + нитраты, смеси солей сильных неорганических кислот и слабых органических кислот: нитраты (хлориды, бромиды) + бензоаты (салицилаты, пропионаты, валераты и др.), смеси солей органических кислот: салицилаты + бензоаты (пропионаты и др.).

Используя OH-анионный обмен, можно дифференцированно определять смеси солей, основания которых дифференцировано титруются в неводных растворах. Применение анионного обмена в Cl⁻ или NO₃⁻-формах позволяет определять смеси сульфатов, хлоридов и нитратов.

VII. ТИТРОВАНИЕ МОНОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Методы титрования неводных растворов нашли широкое применение для анализа мономерных и полимерных соединений.

1. Титрование элементоорганических соединений

Среди элементоорганических соединений наибольшее применение неводные растворы нашли в анализе кремнийорганических мономеров и полимеров. Кречков⁵²² разработал теоретические основы анализа мономерных и полимерных кремнийорганических соединений в неводных растворах и показал возможность их практического использования. В неводных растворах титруют алкилхлорсиланы^{523, 524}, фосфор-, бор-, серу- и водородсодержащие кремнийорганические соединения^{525–535}, алкилацетоксисиланы^{536–538}, силанолы и силоксаны⁵³⁹. Описан кондуктометрический метод титрования триметилхлорсилана, диметилдихлорсилана и метилтрихлорсилана в среде ацетонитрила органическими основаниями, содержащими третичные атомы азота (пиридин, хинолин, 8-оксихинолин, диметиламиноантипирин и др.)⁵²³.

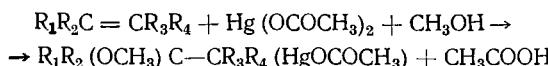
Дроздов и Таракян⁵³¹ разработали метод потенциометрического титрования алкилтиоцианатсиланов в присутствии алкилацетоксисиланов в среде ацетонитрила. Описан метод раздельного определения борсодержащих кремнийорганических соединений в присутствии кремнийорганических соединений, имеющих в своем составе хлор и фосфор⁵³⁴.

Исследована возможность потенциометрического и кондуктометрического титрования алкилсиликатфосфорных кислот в спиртах, кетонах и ацетонитриле^{527, 529, 530} и установлено, что триэтилсиликаталкилфосфоновые кислоты количественно можно определять без предварительного разделения в присутствии соответствующих триэтилсиликаталкилфосфоновых эфиров или алкилхлорсиланов. Исследовано также поведение алкилсиланов, гексаалкилдисилоксанов и триэтилсиланолята натрия в среде жидкого фтористого водорода методом электропроводности и установлена возможность кондуктометрического определения индивидуальных алкилсиланолов, гексаалкилдисилоксанов и их бинарных смесей⁵³⁹.

Мышляева и другие^{540, 541} разработали новый метод количественного определения кремния в кремнийорганических соединениях, основанный на их разложении фтористоводородной кислотой и последующем кондуктометрическом титровании в среде неводных растворителей образующейся кремнефтористоводородной кислоты раствором бензидина, толидина и других органических аминов.

2. Титрование мономерных соединений

Один из методов определения ненасыщенных мономерных соединений основан на реакции оксимеркурирования:



Балятинская и Турьян^{542–544} применили эту реакцию для определения чистоты винильных замещенных пиридинового ряда, таких как 2-метил-5-винилпиридин, стирол, метилстирол и 2,4-диметилстирол. Выделившуюся в результате реакции уксусную кислоту в количестве, эквивалентном содержанию определяемого мономера, титруют метаноловым раствором KOH. Показана возможность дифференцированного определения *цис*-, *транс*-изомерных кислот (фумаровой и малеиновой, мезакновой и цитраконовой, олеиновой и элаидиновой)⁵⁴⁵. Определение *цис*- и *транс*-изомерных форм кислот сводится к нахождению общей кислотности и определению содержания *цис*-изомера по указанной выше реакции оксимеркурирования с последующим потенциометрическим титрованием непрореагировавшего ацетата ртути в неводной среде. Скорость взаимодействия *транс*-изомера с ацетатом ртути в 20 раз меньше скорости взаимодействия с *цис*-изомером.

Описан микрометод определения ацетиленового водорода, основанный на взаимодействии монозамещенных ацетилена с $AgClO_4$ с выделением $HClO_4$. Выделившуюся $HClO_4$ титруют раствором триоксиметиламинометана⁵⁴⁶.

Методы неводного титрования находят применение для определения содержания остаточного мономера в полимере. Так, предложен метод определения метиламина в меламиновых смолах титрованием образца смолы уксуснокислым раствором $HClO_4$ в среде смеси уксусная кислота + уксусный ангидрид (8 : 2) в присутствии индикатора кристаллического фиолетового. Аналогичным методом можно определять содержание бензогуанамина в бензогуанаминовых смолах. Гурецкий и Торянник определяли связанные двухосновные кислоты в полиэфирных смолах⁵⁴⁷. Метод основан на потенциометрическом титровании в неводных растворах продуктов омыления смол.

3. Титрование функциональных групп в органических соединениях

В среде неводных растворителей можно определять содержание карбоксильных³⁷¹, алcoxильных^{548–551}, гидроксильных^{552–554}, эпоксидных²⁹¹, динитрофенильных⁵⁵⁵ и других функциональных групп⁵⁵⁶ в органических соединениях.

Кандиф и Маркунас⁵⁴⁹ разработали метод определения алcoxигрупп, основанный на реакции алcoxигрупп с HI с образованием алкил iodida, который в среде пиридина образует алкилпиридиновый гало-

ген, дифференцированно титруемый с избытком НІ раствором гидроокиси тетрабутиламмония. При определении аллоксигрупп в высших спиртах предложено определять количество образующегося алкилиодида без его отгонки⁵⁴⁸.

Описан метод определения гидроксильных групп⁵⁵² в органических веществах в присутствии карбонильных соединений, простых эфиро-, аминов, аллоксисоединений и сложных углеводородных смесей прямым титрованием амидом лития и алюминия в среде тетрагидрофурана. Гидроксильные группы определяют также при помощи 3,5-динитробензоилхлорида⁵⁵³, который количественно реагирует с гидроксильными группами с образованием динитробензоата, титруемого в среде пиридина как слабая кислота.

Предложен метод определения соединений с эпоксидной или этилениминной группами титрованием в среде хлороформа раствором хлорной кислоты в присутствии избытка бромида или иодида четвертичного аммониевого основания²⁹¹. Содержание ацетоксигрупп в различных замещенных ацетоксисиланах определяют методом потенциометрического титрования в среде метилэтилкетона метаноловым раствором метокси натрия^{536, 537}.

Метод титрования в неводных растворах широко применяют для определения функциональных концевых групп в высокомолекулярных соединениях. Этот метод является наиболее быстрым и удобным для определения молекулярных весов линейных конденсационных полимеров, молекулярный вес которых обычно не превышает 20000^{557–559}. Определяют карбоксильные^{391, 560, 561}, гидроксильные^{562, 563}, аминогруппы^{254, 391, 564}. Карбоксильные группы в полиамидах определяли титрованием в среде горячей смеси 2,6-ксиленол + хлороформ⁵⁶⁰ и в пропаргиловом спирте³⁹¹. Большим недостатком этих методов является необходимость растворения полиамидов при таких высоких температурах, при которых некоторые из них разлагаются. Для определения аминогрупп полиамиды растворяют в смеси фенол + этанол⁵⁶⁴ и *m*-крезол + изопропиловый спирт (2 : 1)³⁹¹. Разработан метод анализа полимерных соединений ряда бензимидазола, основанный на определении NH-группы элементарного звена полимера титрованием в среде метилэтилкетона + муравьиная кислота (4 : 1)⁵⁶⁵. В среде неводных растворителей определяют первичные, вторичные и третичные аминогруппы в многоядерных полиаминах^{269, 456}.

Предложен метод определения гидроксильных групп в высокомолекулярных спиртах, продуктах присоединения окиси этилена к высшим спиртам и в сложных смесях, включающих спирты, парафины, олефины, эфиры, кислоты и карбонильные соединения, основанный на ацетилировании уксусным ангидридом в среде смешанного растворителя: этилацетат + *n*-тексан с добавлением хлорной кислоты в качестве катализатора⁵⁶². Подобным методом определяли гидроксильные группы в полиоксиалкиленовых сложных эфирах⁵⁶³. Гидроксильные группы определяли также в многоядерных фенольных соединениях⁵⁶⁶.

Гурецкий и Рыбальченко⁵⁶⁷ предложили быстрый метод определения эпоксидных групп в модифицированных кремнийорганическими соединениями эпоксидных смолах. Метод основан на титровании эпоксидных смол в среде уксусной кислоты, насыщенной раствором КВг, уксусно-кислым раствором НВг. Добавление КВг к раствору позволяет существенно ускорить реакцию гидробромирования эпоксидных групп. Эпоксидные группы в среде неводных растворителей определяли и другие исследователи⁵⁶⁸.

VIII. АНАЛИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Методы неводного титрования успешно используются для анализа сырья, полупродуктов и готовой продукции в фармацевтической, пищевой промышленности, а также в производстве пластических масс, при контроле различных стадий промышленного процесса сульфирования, переработке каменного угля и в других производствах. Особенно широкое распространение получили методы титрования фармацевтических препаратов^{198, 200, 204, 206, 209, 223, 225, 232, 234, 242, 259, 261, 266, 268, 286, 288, 289, 569–577}. В среде неводных растворителей можно титровать не только индивидуальные фармацевтические препараты основного или кислого характера, но и их смеси. Так, Измайлов, Дзюба и Георгиевский⁵⁷¹ анализировали комбинированные препараты: смеси слабых кислот (люминал, веронал, аспирин) со слабыми основаниями (пирамидон, кофеин, кодеин). Основания определяли в смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом (1 : 4), а кислоты — в смеси диметилформамида с бензолом (1 : 3).

Методами титрования в неводных растворах определяют содержание антиоксидантов (NN'-дизамещенные-*p*-фенилендиамина) и ускорителей полимеризации (дифенилуганидин), вводимых в каучуки и резиновые смеси^{233, 446, 578}. Определяемые основания предварительно экстрагируют из резиновых смесей ацетоном. Содержание жирных кислот в каучуках определяют полярографическим методом⁵⁷⁹.

Грибова и Хмельницкая²⁶⁴ разработали метод анализа производственной смеси моно-, ди- и триэтаноламинов. Одним из авторов³³⁸ разработан метод контроля производства 2,4-дихлорфеноксикусной кислоты, а также метод анализа сульфомасс, содержащих серную и сульфокислоты³⁴⁴. Описан метод анализа порохов в неводных растворах. Пробу обрабатывают дихлорметаном и определяют содержание дифениламина, 2-нитродифениламина, 2,4-динитродифениламина и N-нитрозодифениламина при совместном присутствии²²⁰.

Емелин и другие предложили метод определения содержания пиридинового и нитрильного азота в сополимере акрилонитрила с метилвинылпиридином⁵⁸⁰. Пиридиновый азот в виде амина определяют в нитрометане титрованием раствором хлорной кислоты, а нитрильный азот — в диметилформамиде титрованием раствором пиперидина. Эти же авторы определяли уксусный ангидрид в ацетилирующих смесях⁴⁵⁴. Разработаны быстрые методы аналитического контроля качества сырого фталевого ангидрида, полученного каталитическим окислением нафталина⁵⁸¹, методы определения *n*-бутиламина в расплаве капролактама²⁷⁰ и третичных аминов в растворах керосина²²⁷.

Описан метод определения серы в газе сжиганием ее в атмосфере кислорода с последующим кондуктометрическим титрованием образовавшейся серной кислоты в водно-этанольной среде⁵⁸². Двуокись углерода, полученную при сожжении органических соединений, поглощают диметилформамидом и титруют бензольно-метаноловым раствором CH₃OK⁵⁸³. Разработан метод определения следов углерода в металлах, сплавах и керамике, основанный на нагревании образца в токе кислорода, поглощении образующейся двуокиси углерода ацетоном и последующем титровании⁵⁸⁴.

Аммиачный азот в солях аммония и аммонийных удобрениях дифференцированно определяли методом обратного титрования в среде ацетона и других неводных растворителях^{585–587}.

Методы титрования в неводных растворах используют также для определения пиридиновых оснований в фенолах²³⁸, примесей кислоты в этилсиликате⁵⁸⁸ и поверхностно-активных веществ^{327, 340}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тезисы докладов научно-технич. конф. по аналит. химии неводных р-ров и их физико-химич. свойствам, М., 1965.
2. I. Gyenes, Titrálás nemvizes közegben, Budapest, 1960.
3. J. Kucharský, L. Šafářík, Titration nevodných prostředích, Praha, 1961.
4. J. Kucharský L. Šafářík, Titration in Nonaqueous Solvents, Amsterdam, London, New York, 1964.
5. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Кислотно-основное титрование в неводных растворах, «Химия», М., 1967.
6. W. Huber, Titrationen in nichtwasserigen Lösungsmitteln, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M., 1964.
7. G. Schill, Svensk Kem. Tidskr. 73 (9), 425 (1961).
8. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Н. Ш. Алдарова, Усп. химии, 31, 490 (1962).
9. C. A. Streuli, Analyt. Chem., 34, 302R (1962), 36 363R (1964).
10. C. A. Van der Werf, Acids, Bases and the Chemistry of the Covalent Bond, 1961.
11. С. Сикарадзима, Сайсин-но бунсэки кагаку, 1962, № 13, 110.
12. М. Масуи, Kagaku, Chemistry, 17, 935 (1962).
13. А. П. Крещков, Тр. комиссии по аналит. химии АН СССР, 13, 290 (1963).
14. Мун Ен Чай, Пунсон хважак, Ж. аналит. химии, 2, 115 (1963).
15. Т. Касима, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 10 (12), 38R (1963).
16. C. A. Johnson, Manufact. Chemist, 34, (4), 165 (1963).
17. L. Meites, Handbook of Analytical Chemistry, Ost. ed., Mc Graw-Hill, N. Y., 1963.
18. R. G. Bates, Determination of pH, theory and practice, New York — London — Sydney, 1964.
19. А. П. Крещков, Основы аналитической химии, т. II, «Химия», 1965.
20. E. J. King, Acid-Base Equilibria, Pergamon Press, 1965.
21. M. R. F. Ashworth, Titrimetric Organic Analysis, N. Y., 1964.
22. Г. Шарло, Методы аналитической химии, пер. с франц. под ред. Ю. Ю. Мурье, «Химия», 1965.
23. Ф. Критч菲尔д, Анализ основных функциональных групп в органических соединениях, пер. с англ. М. А. Володина, «Мир», 1965.
24. T. C. Waddington, Nonaqueous Solvent Systems, Academic Press, N. Y., 1965.
25. J. T. Stock, W. C. Purdy, Lab. Prächt., 11, 21 (1962).
26. J. T. Stock, W. C. Purdy, Там же, 11, 116 (1962).
27. B. A. Заринский, И. А. Гурьев, Зав. лаб., 29, 1157 (1963).
28. G. Fabbri, Ann. Chimica, 52 (9—10), 983 (1962).
29. H. O. Spaanschus, Analyt. Chem., 33, 1334 (1961).
30. А. И. Финкельштейн, Е. Н. Бойцов, Зав. лаб., 26, 959 (1960).
31. Т. Упо, Ю. Окадзаки, Якугаку дзасси, J. Pharmac Soc. Japan, 81, 1292 (1961), РЖХим, 1962, 123D200.
32. С. Усами, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 10, 137 (1961); РЖХим., 1961, 20D178.
33. В. Н. Дмитриева, Е. Ю. Новик, Зав. лаб., 27, 395 (1961).
34. В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, Т. А. Алексеева, Г. Г. Белоус, Ж. аналит. химии, 16, 477 (1961).
35. Ю. Окадзаки, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 11, 1147 (1962), РЖХим, 1963, 14F211.
36. В. Вајганд, Т. Пастор, Гласник Хем. друштва, Београд, 27 (5—6), 263 (1962).
37. В. Вајганд, Т. Пастор, Там же, 28 (1), 1 (1963).
38. V. Vajgand, T. Pastor, J. Electroanalyt. Chim., 8, 40 (1964).
39. В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, И. А. Шкодина, Л. А. Мельник, ЖХО, 34, 376 (1964).
40. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, Ж. аналит. химии, 20, 244 (1965).
41. L. R. Mc Coy, H. B. Magik, мл., Analyt. Chem., 37, 591 (1965).
42. J. Francisca, Rev. chim. Bucharest, 12, 38 (1961).
43. А. К. Бабко, Л. В. Маркова, Зав. лаб., 30, 648 (1964).
44. R. H. Flowers, R. J. Gillespil, E. A. Robinson, Canad. J. Chem., 38, 1363 (1960).
45. А. М. Сухотин, ЖФХ, 34, 63 (1960).
46. G. Charlot, Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. Közb., 15 (3), 254 (1961).
47. М. И. Усанович, Сб. Казахск. ун-т к 40-летию респ., 1961, стр. 237.
48. А. П. Крещков, Ж. аналит. химии, 17, 6 (1962).
49. H. Mackle, P. A. G. O'Hage, Trans. Faraday Soc., 58, 1912 (1962).
50. В. В. Гутман, Сб. Успехи неорган. и элементоорган. химии, ИЛ, М., 1963, стр. 216.
51. C. L. Lapierre, Farmaco, Ed. prat., 18 (12), 65 (1963).
52. M. A. Bergard, Bull. Union physiciens, 58, 475, 598 (1964).

53. V. Z. Heymann, H. Klaus, H. Surawski, *Chemie in Niederen Fettsäuren und ihren Derivaten*, Berlin Akad.-Verl., 1963.
54. M. Cocivera, E. Grunwald, Ch. F. Jumper, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3234 (1964).
55. G. T. Austin, H. F. Austin, *Chem. Engng.*, **71** (18), 81 (1964).
56. Е. Ф. Иванова, В. В. Александров, *ЖФХ*, **38**, 878 (1964).
57. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, *Ж. структ. химии*, **5**, 23 (1964).
58. К. П. Мищенко, С. В. Шадский, *Теор. и эксп. химия*, **1**, 60 (1965).
59. К. П. Мищенко, В. П. Тунгусов, *Там же*, **1**, 55 (1965).
60. I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein, M. K. Chantooni, мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3927 (1961).
61. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., *J. Phys. Chem.*, **66**, 1675 (1962).
62. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 426 (1963).
63. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., *Там же*, **85**, 2195 (1963).
64. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., *Там же*, **87**, 1004 (1965).
65. S. Muney, J. F. Coetzee, *J. Phys. Chem.*, **66**, 89 (1962).
66. J. F. Coetzee, G. R. Padmanabhan, *Там же*, **66**, 1708 (1962).
67. J. F. Coetzee, D. K. McGuire, *Там же*, **67**, 1810 (1963).
68. J. F. Coetzee, D. R. Padmanabhan, *Talanta*, **11**, 93 (1964).
69. J. Desbarres, *Bull. soc. chim. France*, **1962**, 2103.
70. G. Favini, I. R. Bellonovo, *Ann. chimica*, **52**, 1017 (1962).
71. W. B. Schappa, F. C. Schmidt, R. E. Bayeur, J. Y. Kim, P. W. Brewster, *Record Chem. Progr. (Ktesge Hooker Sci. Lib.)*, **22**, 197 (1961).
72. L. W. Margle, J. S. Fritz, *Analyt. Chem.*, **35**, 1223 (1963).
73. L. W. Margle, J. S. Fritz, *Там же*, **35**, 1305 (1963).
74. I. M. Kolthoff, T. B. Reddy, *Inorg. Chem.*, **1**, 189 (1962).
75. E. C. Steiner, J. M. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 382 (1965).
76. K. K. Kundu, M. N. Das, *J. Chem. a. Engng Data*, **9**, 82 (1964).
77. А. М. Шкодин, *ЖФХ*, **34**, 1625 (1960).
78. Л. П. Садовничая, Автографат канд. диссерт., МХТИ им. Д. И. Менделеева, Москва, 1965.
79. А. М. Шкодин, Л. П. Садовничая, *ЖФХ*, **36**, 1826 (1962).
80. А. М. Шкодин, Л. П. Садовничая, *Укр. хим. ж.*, **30**, 773 (1964).
81. А. М. Шкодин, Л. П. Садовничая, *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **7**, 568 (1964).
82. B. Temillon, *Bull. soc. chim. France*, **1960**, 1940, 1949.
83. Н. А. Измайлова, Э. Л. Гуревич, *Оптика и спектроск.*, **10**, 767 (1961).
84. D. Wegmann, Diss. Dokt. Naturwiss., Eidgenöss. techn. Hochschule Zürich, Juris-verl., 1962, стр. 61, ill.; РЖХим., **1964**, 9Б648Д.
85. D. Wegmann, W. Simop, *Helv. Chim. acta*, **45**, 962 (1962).
86. M. A. Bernard, G. Chauchepet, A. Chemin, *Bull. soc. chim. France*, **1963**, 988.
87. И. А. Гурьев, Автографат канд. диссерт. ГЕОХИ им. В. И. Вернадского, Москва, 1965.
88. Ю. А. Фиалков, Ю. Я. Боровиков, *Укр. хим. ж.*, **30**, 119 (1964).
89. В. П. Георгиевский, Автографат канд. диссерт., ХНИХФИ, Харьков, 1964.
90. M. Tanaka, G. Nakagawa, *Analyt. chim. acta*, **33**, 543 (1965).
91. R. W. Taft, P. L. Levins, *Analyt. Chem.*, **34**, 436 (1962).
92. O. W. Kolling, J. L. Lambert, *Inorgan. Chem.*, **4**, 170 (1965).
93. В. И. Дулова, Автографат док. диссерт., ТашГУ, Ташкент, 1962.
94. В. И. Дулова, Н. Г. Мурыгина, *ДАН Уз. ССР*, **1960**, № 7, 32.
95. В. И. Дулова, Н. В. Вострилова, *Там же*, **1961**, № 4, 39.
96. В. И. Дулова, Л. П. Ивлева, *Узб. хим. ж.*, **1962**, № 2, 28.
97. В. И. Дулова, Н. В. Личкова, *ДАН Уз. ССР*, **1963**, № 3, 29.
98. Н. В. Личкова, В. И. Дулова, *Узб. хим. ж.*, **1964**, № 3, 12.
99. Н. В. Личкова, В. И. Дулова, *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **7**, 10 (1964).
100. C. H. Rochester, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 676.
101. C. L. de Ligny, *Rec. trav. chim.*, **79**, 73 (1960).
102. C. L. de Ligny, *Там же*, **79**, 268 (1960).
103. C. L. de Ligny, *Там же*, **79**, 699 (1960).
104. С. П. Мискидъян, И. А. Волина, *Укр. хим. ж.*, **27**, 774 (1961).
105. A. Foucaud, P. Le Guellec, *C. r.*, **252** [20], 3063 (1961).
106. A. Dorabialkska, W. Swiatkowski, *Zesz. nauk. Politechn. lodzki*, **1964**, № 55, 129; РЖХим., **1965**, 3Б717.
107. P. H. Grantham, E. K. Neisburger, J. H. Weisburger, *J. Organ. Chem.*, **26**, 1008 (1961).
108. M. L. Dondon, M. T. Páris, *J. chim. phys. et phys. chim. biol.*, **58**, 222 (1961).
109. H. Bekkum, P. E. Verrade, B. H. Webster, *Proc. Koninkl. nederl. akad. wet.*, **64**, 161 (1961); РЖХим., **1961**, 22Б422.
110. G. M. Hoop, J. M. Tedder, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4853.
111. B. D. England, D. A. House, *Там же*, **1962**, 4421.

112. T. Shedlovsky, *Electrolytes*, Oxford — London, New York — Paris, Pergamon Press, 1962, стр. 146.
113. S. R. Jagasia Kum, B. C. Haldar, J. Indian Chem. Soc., **40**, 287 (1963).
114. Л. А. Май, ЖОХ, **33**, 3126 (1963).
115. A. L. Cohen, W. M. Jones, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3397 (1963).
116. J. Skolik, Zesz. nauk Wydzsa szkola ekon. Poznaniu, **1963**, No. 10, 119.
117. J. Juillard, M. L. Dondon, Bull. soc. chim. France, **1963**, 2535.
118. H. R. Allcock, Canad. J. Chem., **41**, 945 (1963).
119. D. Dal Monte, E. Sandri, Ann. chimica, **54**, 486 (1964).
120. J. Podlaha, Chem. zvesti, **18** (1), 9 (1964).
121. J. Juillard, Bull. soc. chim. France, **1964**, 3069.
122. K. C. Ong, R. A. Robinson, R. G. Bates, Analyt. Chem., **36**, 1971 (1964).
123. Х. Сано, Осака когэ гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., **11**, 293 (1960); РЖХим, **1962**, 8D18.
124. Х. Сано, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., **12**, 17 (1961); РЖХим, **1962**, 13D16.
125. И. Д. Табагуа, Автореф. канд. диссерт., ХГУ им. А. М. Горького, Харьков, 1963.
126. И. Д. Табагуа, Тр. Сухумского Гос. пед. ин-та, **15**, 119 (1962).
127. И. Д. Табагуа, М. М. Цурцулля, Н. А. Измайлова, Там же, **15**, 103 (1962).
128. И. Д. Табагуа, ЖФХ, **37**, 1545 (1963).
129. В. В. Александров, Л. Л. Спивак, Л. К. Захарченко, Там же, **38**, 58 (1965).
130. Н. А. Измайлова, Л. Л. Спивак, Там же, **36**, 757 (1962).
131. A. L. Popov, J. C. Marschall, J. Inorg. Nucl. Chem., **19**, 340 (1961).
132. A. L. Popov, J. C. Marschall, Там же, **24**, 1667 (1962).
133. M. Mandel, P. Decroly, Trans. Faraday Soc., **56**, 29 (1960).
134. M. Mandel, P. Decroly, *Electrolytes*, Oxford — London, New York — Paris, Pergamon press, 1962, стр. 176.
135. M. Mandel, P. Decroly, Bull. Soc. chim. belg., **73**, 741 (1964).
136. M. Mandel, P. Decroly, Nature, **201**, N 4916, 290 (1964).
137. R. C. Paul, P. S. Guraya, B. R. Sreenathan, Indian J. Chem., **1** (8), 335 (1963).
138. V. Willi, Ztschr. phys. Chem. (BRD), **26**, 42 (1960).
139. Н. А. Измайлова, Э. Л. Гуревич. Оптика и спектроск., **11**, 67 (1961).
140. R. P. Bell, R. R. Robinson, Trans. Faraday Soc., **57**, 965 (1961).
141. M. S. Newman, H. Boden, J. Am. Chem. Soc., **83** (1), 115 (1961).
142. A. Corsini, A. M. Iih, Q. Fernando, H. Freiser, Analyt. Chem., **34**, 1090 (1962).
143. A. Fisher, W. J. Mitchell, J. Packer, R. D. Topsom, J. Vaughan, J. Chem. Soc., **1963**, 2892.
144. А. Н. Пеп, Н. Н. Магдесиева, В. В. Титов, Ю. К. Юрьев, В. М. Пешкова, Вестн. МГУ, Химия, **1963**, № 3, 70.
145. И. П. Ефимов, О. Д. Лагунова, Н. Н. Магдесиева, В. В. Титов, Ю. К. Юрьев, В. М. Пешкова, Там же, **1963**, № 5, 49.
146. M. M. Davis, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3623 (1962).
147. M. Rumens, B. Tremillon, Bull. soc. chim. France, **1964**, 1049.
148. V. M. Atkins, C. B. Monk, J. Chem. Soc., **1961**, 1817.
149. M. Liler, Там же, **1962**, 4272.
150. R. Stewart, M. R. Granger, Canad. J. Chem., **39**, 2508 (1961).
151. A. Steitwieser, Jr., J. I. Brauman, J. H. Hammons, A. H. Pudjaat-maka, J. Am. Chem. Soc., **87**, 384 (1965).
152. G. Favim, I. R. Bellon, Ann. chimica, **50**, 285 (1960).
153. E. Grunwald, E. Price, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4517 (1964).
154. O. Popovych, Analyt. Chem., **36**, 878 (1964).
155. R. Stewart, J. P. O'Donnell, Canad. J. Chem., **42**, 1681 (1964).
156. F. Pellerin, France parfums, **5**, 387 (1962).
157. K. Nikolicić, Арх. фармац. Сербо-хорв., **12**, 349 (1962).
158. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований. «Химия», М.—Л., 1964.
159. D. Feakins, W. A. Last, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., **1964**, 2387.
160. R. R. Miron, D. M. Hercules, Analyt. Chem., **33**, 1770 (1961).
161. M. L. Cluett, Там же, **34**, 1491 (1962).
162. N. T. Crabb, F. E. Critchfield, Talanta, **10**, 271 (1963).
163. J. W. Elder, R. P. Mariella, Canad. J. Chem., **42**, 1106 (1964).
164. W. A. Henderson, Jr., C. A. Streuli, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5791 (1960).
165. L. G. Chatten, L. E. Harris, Analyt. Chem., **34**, 1495 (1962).
166. R. Martin, Austral. J. Chem., **15**, 409 (1962).
167. V. G. Jander, H. Surawski, Ztschr. Elektrochem., **65**, 527 (1961).

168. A. Tézé, R. Schaal, C. r., **253**, 114 (1961).
 169. R. Schaal, A. Tézé, Bull. soc. chim. France, **1961**, 1783.
 170. P. W. Brewster, F. C. Schmidt, W. B. Schaap, J. Phys. Chem., **65**, 990 (1961).
 171. C. Jacquinot-Vermesse, R. Schaal, C. r., **254**, 3679 (1962).
 172. M. Tézé, R. Schaal, Bull. soc. chim. France, **1962**, 1372.
 173. C. B. Riolo, T. F. Soldi, Ann. Chimica, **50**, 1540 (1960).
 174. H. M. Buck, W. Bloemhoff, L. J. Oosterhoff, Tetrahedron Letters, N 9, 5 (1960).
 175. G. H. Schenk, M. Ozolins, Talanta, **8**, 109 (1961).
 176. H. J. Emeleus, K. M. Mackay, J. Chem. Soc., **1961**, 2666.
 177. C. B.-Riolo, T. F. Soldi, C. Ouhipinti, Ann. chimica, **51**, 1178 (1961).
 178. M. Ozolins, G. H. Schenk, Analyt. Chem., **33**, 1035 (1961).
 179. A. I. Mottlau, N. E. Fischer, Там же, **34**, 714 (1962).
 180. E. T. Hitchcock, P. J. Philip, Analyt. chim. acta, **27**, 501 (1962).
 181. E. T. Hitchcock, P. I. Elving, Там же, **28**, 301 (1963).
 182. C. B.-Riolo, R. Rerego, Ann. Chimica, **54**, 552 (1964).
 183. M. E. Peach, T. C. Waddington, J. Chem. Soc., **1961**, 1238.
 184. G. H. Schenk, M. Ozolins, Analyt. Chem., **33**, 1562 (1961).
 185. A. Corsini, Q. Fernando, H. Freiser, Там же, **34**, 1090 (1962).
 186. R. K. Rehm, R. J. Robinson, Там же, **35**, 1010 (1963).
 187. А. П. Кречков, В. И. Васильев, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Менделеева, 1963, в. 44, 125.
 188. J. S. Fritz, L. W. Margle, Analyt. Chem., **34**, 921 (1962).
 189. L. W. Margle, J. S. Fritz, Там же, **35**, 1431 (1963).
 190. C. B. Rialo, T. F. Soldi, Ann. chimica, **54**, 923 (1964).
 191. Б. Д. Богомолов, Е. Д. Гельфанд, Изв. вузов, лесной ж., **1962**, № 3, 149.
 192. K. K. Barnes, C. K. Mann, Analyt. Chem., **36**, 2502 (1964).
 193. M. I. Fauth, M. Frandsen, B. R. Haylik, Там же, **36**, 380 (1964).
 194. R. Harper, S. Siggia, J. G. Hanna, Там же, **37**, 600 (1965).
 195. T. R. Williams, M. Lauenschleger, Talanta, **10**, 804 (1963).
 196. T. R. Williams, J. Custer, Там же, **9**, 175 (1962).
 197. J. J. Heffergen, H. M. Koehler, J. Pharmac. Sci., **50**, 583 (1961).
 198. H. Auterhoff, C. Becker, Arch. Pharm. Berlin, **293**, 1021 (1960).
 199. R. Goupil, Chim. Analyt., **42**, 300 (1960).
 200. P. Kerny, J. P. Billon, F. Bigcart, Ann. Pharm. France, **18**, 901 (1960).
 201. S. W. Nicksic, S. H. Judd, Analyt. Chem., **32**, 998 (1960).
 202. Г. А. Клигер, А. Н. Башкиров, Н. Н. Безингер, Ю. Б. Каган, Нефтехимия, **1**, 397 (1961).
 203. I. Baye, E. Posgay, Pharm. Zentralh., **100** (2), 65 (1961).
 204. A. Bianchi, Farmaco, Ed. Prat., **16**, 475 (1961).
 205. E. G. Clair, L. G. Chatten, J. Pharm. Sci., **50**, 848 (1961).
 206. I. Conu, R. Simionovici, A 2-a sesiune a Inst. de cercetari chim. farmac. Comunicari. Bucuresti, 1961, стр. 153.
 207. H. Ellert, T. Jasinski, N. Galicka, Acta polon. pharmac., **18**, 521 (1961).
 208. I. Gyenes, A. László, Magyar Kém. folyóirat, **67**, 166 (1961).
 209. M. Hädicke, K. Howorka, Pharm. Zentralh., **100**, 3 (1961).
 210. H. E. Malone, Analyt. Chem., **33**, 575 (1961).
 211. J. A. Gautier, F. Pellerin, Ann. pharmas. franc., **19** (3), 190 (1962).
 212. А. П. Кречков, В. И. Васильев, Л. А. Тумовский, Тр. МХТИ им. Менделеева, 1965, в. 48, 39.
 213. И. С. Симон, Н. П. Дзюба, Ю. В. Шестенко, Аптечное дело, **13** [5], 68 (1964).
 214. G. L. Szendey, J. Pharm. Sci., **51**, 906 (1962).
 215. G. Goldstein, D. L. Manning, H. E. Zeitel, Analyt. Chem., **34**, 1169 (1962).
 216. M. Rink, R. Lux, Arch. Pharm., Mitt. Deut. Pharm. Ges., **31**, 117 (1961).
 217. H. Ellert, T. Jasinski, K. Murcinkowska, Acta polon. pharmac., **17**, 29 (1960).
 218. Ким Ган, Мун Ен Чх, Ким Чен Гу, Пунсок хвахак, **4**, 100 (1965).
 219. N. M. Serencha, J. G. Hanna, E. J. Kucharc, Analyt. Chem., **37**, 1116 (1965).
 220. L. Marville, J. Tranchant, Chim. analyt., **43**, 169 (1961).
 221. P. R. Naidu, V. R. Krishnan, Analyt. Chem., **33**, 497 (1961).
 222. M. Rink, R. Lux, Dtsch. Apoth. Ztg., **101**, 911 (1961).
 223. M. Rink, M. Riemhofer, Arch. Pharm., Berlin, **294**, 197 (1961).
 224. J. Sokolowski, S. Kolka, Chem. analit. (Polska), **6**, 429 (1961).
 225. M. Steresch, R. Simionovici, St. Popa, Rev. Chim. Bucharest, **12**, 233 (1961).
 226. S. M. Wang, R. W. Hunter, J. Pharm. Sci., **50**, 265 (1961).

227. С. Deptula, Chem. analit. (Polska), **6**, 91 (1961).
228. М. Я. Тропп, Н. П. Дзюба, Мед. пром. СССР, **1962**, № 4, 27.
229. J. Bauer, E. Posgay, R. Majlat, Pharm. Zhalle, **101**, 476 (1962).
230. T. Higuchi, C. H. Barnstein, H. Ghassemi, W. E. Perez, Analyt. Chem., **34**, 400 (1962).
231. W. Kończal, B. Malek, Biul. Inst. rośl. leczn., **8**, 145 (1962).
232. N. László, Acta pharmac. Hung., **32**, 27 (1962).
233. O. Lorenz, C. R. Parks, Analyt. Chem., **34**, 394 (1962).
234. L. Nyitrai, Acta pharmac. hung., **32**, 251 (1962).
235. K. Liniek, C. Peciar, Chem. Zvesti, **16**, 692 (1962).
236. J. G. Nappa, S. Siggia, Analyt. Chem., **34**, 547 (1962).
237. Н. П. Дзюба, М. О. Казарин, Фармацевт. ж., **1963**, № 4, 39.
238. В. В. Носков, Науч. тр. Вост. н.-и. углехим. ин-та, **16**, 265 (1963).
239. Е. Кларре, D. Peteri, Ztschr. analyt. Chem., **194**, 417 (1963).
240. K. A. Sopors, T. Higuchi, Analyt. Chem., **32**, 93 (1960).
241. R. Vasiliev, J. Fruchter, M. Jesu, Rev. chim. Bucharest, **14**, 302 (1963).
242. N. Z. Bruja, Там же, **15**, 285 (1964).
243. V. Kapišinská, J. Čaplovič, Chem. průmysl., **14** (2), 93 (1964).
244. А. П. Крещков, В. И. Васильев, Ж. аналит. химии, **17**, 908 (1962).
245. А. П. Крещков, В. И. Васильев, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **6**, 24 (1963).
246. А. П. Крещков, В. И. Васильев, Ж. аналит. химии, **19**, 1508 (1964).
247. А. М. Шкодин, Л. П. Садовицкая, В. С. Панченко, Там же, **17**, 540 (1962).
248. H. D. Stachel, F. Eiden, Pharm. Ztg. Ver. Apotheker, Ztg., **105**, 1330 (1960).
249. E. Posgay, Pharm. Zentralh., **101**, 471 (1962).
250. J. Berger, I. Uldall, Acta chem. scand., **18**, 1311 (1964).
251. L. G. Chatten, C. K. Orbeck, J. Pharmac. Sci., **53**, 1306 (1964).
252. D. B. Cowell, B. D. Selby, Analyst, **88**, 974 (1963).
253. H. Ellert, T. Jasinski, I. Pawelczak, Acta polon. pharmac., **19**, 69 (1962).
254. M. E. Puthoff, J. H. Benedict, Analyt. Chem., **36**, 2205 (1964).
255. D. C. Wimer, Там же, **34**, 873 (1962).
256. Н. П. Дзюба, В. П. Георгиевский, Мед. пром. СССР, **17**, № 11, 31 (1962).
257. Н. Н. Безингер, Г. Д. Гальперин, М. А. Абдурахманов, Ж. аналит. химии, **16**, 91 (1961).
258. N. Adler, Analyt. Chem., **34**, 1668 (1962).
259. L. Mázor, K. M. Rápa, Ztschr. analyt. chem., **184**, 272 (1961).
260. А. П. Крещков, В. И. Васильев, Зав. лаб., **31**, 30 (1965).
261. R. B. Maybury, J. R. Baggett, R. Rayfer, J. Assoc. Offic. Chemists, **46**, 1060 (1963).
262. H. Felikamp, Dtsch. Apoth. Ztg., **101**, 207 (1961); 8 (11), 4811 (1961).
263. S. Przyszlakowski, Acta polon. pharmac., **17**, 395 (1960).
264. Е. А. Грибова, Е. Ю. Хмельницкая, Зав. лаб., **31**, 417 (1965).
265. L. D. Metcalfe, Analyt. Chem., **34**, 1849 (1962).
266. R. Vasiliev, V. Scintee, E. Sisman, Rev. Chim. Bucharest, **13**, 56 (1962).
267. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, И. Д. Певзнер, Ж. аналит. химии, **19**, 890 (1964).
268. S. Hiroshi, J. Pharm. Soc. Japan, **81**, 164 (1961).
269. Ю. А. Стрепихеев, А. А. Заликин, А. Л. Чимишьян, Ж. аналит. химии, **18**, 1262 (1963).
270. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, И. Д. Певзнер, Вестник науч. и техн. и эконом. информ., НИИЭХим., **1965**, № 1, 3.
271. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. Ш. Шемет, Тр. МХТИ им. Менделеева, **1961**, в. 32, 327.
272. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. Ш. Шемет, Ж. аналит. химии, **16**, 331 (1961).
273. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. Ш. Шемет, ЖОХ, **32**, 2397 (1962).
274. А. П. Крещков, Н. Ш. Алдарова, Тр. Комис. по аналит. химии, АН СССР, **13**, 315 (1963).
275. А. П. Крещков, Н. Ш. Алдарова, Ж. аналит. химии, **19**, 537 (1964).
276. M. Miller, D. A. Keayworth, Talanta, **10**, 1131 (1963).
277. Н. Ш. Шемет, Автореф. канд. диссерт. МХТИ им. Менделеева, М., 1961.
278. T. Jasinski, H. Smagowski, Zesz. nauk. Wydz. szkola ped. Gdansku, Mat., fiz., chem., **3**, 81 (1964).
279. S. Kiciak, J. Minczewski, Chem. analit. (Polska), **8**, 425 (1963).
280. J. Minczewski, S. Kiciak, Там же, **7**, 975 (1962).
281. J. Minczewski, S. Kiciak, Там же, **8**, 239 (1963).
282. T. Jasinski, E. Andrulewicz, Там же, **9**, 667 (1964).
283. R. Vasiliev, V. Scintee, M. Mangy, Farmacia (Bucharest), **9**, 239 (1961).

284. L. Šafářík, Českosl. farmac., **11**, 387 (1962).
 285. L. Šafářík, Там же, **12**, 363 (1963).
 286. R. Vasiliev, V. Scînteie-Pazarina, Pharmazie, **18**, 746 (1963).
 287. R. Vasiliev, J. Fruchter, M. Jecu, Rev. chim. Bucharest, **14**, 303 (1963).
 288. R. Vasiliev, V. Scînteie-Pazarina, E. Sisman, Там же, **14**, 352 (1963).
 289. R. Vasiliev, E. Sisman, Там же, **14**, 533 (1963).
 290. L. Šafářík, Mikrochim. acta, **1963**, № 1, 26.
 291. R. R. Jay, Analyt. Chem., **36**, 667 (1964).
 292. M. Sobiczewska, Farm. Polska, **20**, 35 (1964).
 293. M. Klavehn, H. Rochelmeier, J. Seyfried, Dtsch. Apoth. Ztg., **101**, 75 (1961).
 294. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, И. Д. Певзнер, ДАН, **150**, 99 (1963).
 295. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, И. Д. Певзнер, ЖОХ, **35**, 1332 (1965).
 296. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, И. Д. Певзнер, Авт. свид. СССР, 161770, 21/1 1963; Бюлл. изобр., № 8, 01.IV.1964.
 297. G. R. Svoboda, Analyt. Chem., **33**, 1638 (1961).
 298. W. Huber, Angew. Chem., **72**, 865 (1960).
 299. E. Toldy, F. Csillag, T. Bóbák, I. Gyenes, Magyar Kém. Foly., **67**, 180 (1961).
 300. C. A. Mainville, L. G. Chatten, J. Pharm. Sci., **53**, 154 (1964).
 301. H. Ellert, T. Jasinski, K. Weclawska, Acta polon. pharmac., **19**, 75 (1962).
 302. R. C. Paul, D. Singh, K. C. Malhotra, Res. Bull. Panjab Univ., **13**, 163 (1962).
 303. J. E. Ruch, F. E. Critchfield, Analyt. Chem., **33**, 1569 (1961).
 304. J. F. Coetzee, G. P. Cunningham, D. K. Gupte, G. R. Padmanabhan, Там же, **34**, 1139 (1962).
 305. Я. И. Турия и, В. А. Алиферова, Зав. лаб., **30**, 284 (1964).
 306. G. A. Clarke, S. Sandler, Chem. Analyst., **50**, 76 (1961).
 307. W. M. Wanick, Analyt. Chem., **34**, 296 (1962).
 308. R. E. Moskalyk, L. G. Chatten, M. Regnagowski, J. Pharm. Sci., **50**, 179 (1961).
 309. H. J. Ferrangi, J. G. Heider, Microchem., J., **7**, 194 (1963).
 310. Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, **13**, 309 (1963).
 311. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Ж. прикл. химии, **35**, 1575 (1962).
 312. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, И. Я. Зельманова, Зав. лаб., **29**, 295 (1963).
 313. L. Vargza, Talanta, **10**, 503 (1963).
 314. R. Vasiliev, M. Mangi, Rev. Chim., Bucharest, **12**, 736 (1961).
 315. R. D. Tiwari, I. P. Sharma, Ztschr. analyt. chem., **195**, 267 (1963).
 316. D. H. Mathews, G. M. Buglass, D. H. Mathews, J. R. Brown, T. R. Welch, J. Appl. Chem., **12**, 48, 64 (1962).
 317. А. П. Крещков, В. А. Дроzdov, Е. Г. Власова, С. В. Власов, Ю. А. Буслаев, Атомная энергия, **11**, 553 (1961).
 318. Н. Т. Смолова, Автореф. канд. диссерт., МХТИ им. Менделеева, М., 1964.
 319. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. Т. Смолова, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **7**, 189 (1964).
 320. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Е. С. Рубцова, Ж. аналит. химии, **20**, 492 (1965).
 321. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Е. С. Рубцова, Ж. прикл. химии, **33**, 1251 (1965).
 322. A. Tallec, D. Peltier, Bull. Soc. scient. Bretagne Sci. math. phys. et natur., **1961** (1963), **36** (3, 4), 203.
 323. C. A. Lucchesi, C. F. Hirn, Chem. Analyst, **50** (4), 109 (1961).
 324. M. Wilchek, A. Pathochoropnik, Bull. Res. Council Israel, **A11** (3), 239 (1962).
 325. K. Burger, E. Schulek, Talanta, **4**, 120 (1960).
 326. M. Fedoroňko, K. Linek, C. Pečiar, Chem. zvesti, **17** (3), 194 (1963).
 327. M. Йосихира, X. Исиватори, X. Кониси, Абура кагаку J. Japan oil Chem. Soc., **11**, (2) 81 (1962); РЖХим., **1963**, 4Г185.
 328. I. Wudzińska, A. Leffert, Chem. analit. (Polska), **9**, 487 (1964).
 329. А. П. Крещков, Ю. Я. Михайленко, Л. А. Тумовский, Ж. аналит. химии, **19**, 1293 (1964).
 330. S. Görog, F. Trischler, Acta chim. Acad. scient. hung., **26** (1), 437 (1961).
 331. Л. Н. Быкова, С. Т. Ращевская, Н. А. Казарян, Е. С. Рубцова, Зав. лаб., **31**, 415 (1965).
 332. S. K. Sinha, R. M. Kulakarni, K. R. K. Rao, Analyt. Chem., **36**, 894 (1964).
 333. Н. А. Казарян, Автореф. канд. диссерт., МХТИ им. Менделеева, М., 1962.

334. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, М. С. Русакова, Н. А. Казарян, Зав. лаб., **28**, 11 (1962).
335. А. И. Малышев, Зав. лаб., **28**, 927 (1962).
336. В. К. Кондратов, Н. Д. Русянова, В. Г. Кокшаров, Г. Ф. Беляева, Ж. аналит. химии, **20**, 1255 (1965).
337. R. P. Mitra, S. K. Chatterjee, J. Scient. and Ind. Res., **B20**, 310 (1961).
338. Е. А. Грибова, Зав. лаб., **27**, 1455 (1961).
339. Б. Н. Ершов, В. А. Покровская, Пласт. массы, **1961**, № 7, 65.
340. А. И. Малышев, О. К. Смирнов, Зав. лаб., **29**, 1173 (1963).
341. Е. А. Емелин, Н. Ф. Смысlova, Я. А. Царфин, Там же, **29**, 1169 (1963).
342. К. Опо, B. Matsushita, Hiroshima Daigaku Kôgakubu, Kenkyû Hôkoku, **8**, 77 (1960).
343. О. М. Подуровская, В. Е. Петракович, Зав. лаб., **27**, 157 (1961).
344. Е. А. Грибова, Там же, **27**, 154 (1961).
345. Б. П. Ершов, В. Л. Покровская, С. П. Двуглов, Пласт. массы, **1961**, № 10, 58.
346. Н. П. Дзюба, Ц. И. Сатановская, XI м I чна промислов I ств, **1960**, № 3, 60.
347. А. П. Крещков, В. А. Дроэдов, С. И. Петров, Тр. МХТИ им. Менделеева, **1961**, в. 32, 318.
348. Е. А. Емелин, Г. П. Свистунова, Ж. аналит. химии, **30**, 1010 (1965).
349. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Н. Т. Смолова, В сб. Передовые методы хим. технол. и контроля производства. Ростов-на-Дону, Ростовск. ун-т, 1964, стр. 325.
350. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. Т. Смолова, Ж. аналит. химии, **19**, 156 (1964).
351. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. Т. Смолова, Пласт. массы, **1964**, № 10, 49.
352. Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Е. С. Рубцова, Вест. техн. и экон. информ. НИИТЭХим, **1964**, № 8, 28.
353. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Ж. аналит. химии, **16**, 129 (1961).
354. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Изв. вузов. Химия и хим. технол., **4**, 20 (1961).
355. L. R. Leake, G. F. Reynolds, Talanta, **9**, 413 (1962).
356. Е. А. Емелин, Н. Ф. Смысlova, Зав. лаб., **31**, 421 (1965).
357. E. J. Forman, D. N. Hume, Talanta, **11**, 129 (1964).
358. C. Неппарт, Chim. analyt., **44**, 61 (1962).
359. В. А. Заринский, И. А. Гурьев, Ж. аналит. химии, **19**, 1429 (1964).
360. И. А. Гурьев, В. А. Заринский, Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1964, вып. I (9), 136.
361. В. А. Заринский, И. А. Гурьев, Ж. аналит. химии, **19**, 37 (1964).
362. S. Bruckenstein, L. M. Mukkerjee, J. Phys. Chem., **66**, 2228 (1962).
363. E. L. Grove, W. S. Jeffery, Talanta, **7**, 56 (1960).
364. W. R. Heumann, Titrimetric methods. Proc. Symp. Cornwall, Ont, Can. 121 (1961), C. A., **57**, 6584 c (1962).
365. J. Inczédy, O. Gimési, Acta chim. Acad. Scient. hung., **31**, 347 (1962).
366. D. Lefort, J. Sorbe, Oleagineux, **16**, 13 (1961).
367. B. H. Beggs, R. D. Spence, Anal. chem., **34**, 1590 (1962).
368. W. M. Banick, R. A. Holzer, мл, Там же, **35**, 1413 (1963).
369. W. T. Robinson, Jr., A. J. Sensabaugh, P. C. Markunas, Там же, **35**, 770 (1963).
370. B. Salvesen, Medd. Norsk. Farm. Slesk, **23**, № 10, 177 (1961).
371. С. Арита, К. Такэсита, Ц. Като, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sect., **64**, 192, A9 (1961).
372. Н. П. Дзюба, В. П. Георгиевский, Фармацевт. ж., 1962, № 1, 11.
373. G. Demange-Guerin, J. Badoz-Lambling, Bull. soc. chim. France, **1964**, 3277.
374. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, О. Ф. Кириллова, Ж. аналит. химии, **20**, 840 (1965).
375. Я. И. Турьян, В. Г. Баранова, Б. А. Алиферова, Там же, **18**, 121 (1963).
376. B. Sansoni, Angew. Chem., **76**, 184 (1964).
377. В. А. Заринский, И. А. Гурьев, Ж. аналит. химии, **18**, 1306 (1963).
378. В. М. Бокина, В. А. Заринский, Л. М. Штифман, Там же, **19**, 635 (1964).
379. В. А. Заринский, И. А. Гурьев, Тр. по химии и хим. технологии (Горький), **2**, 267 (1963).
380. В. А. Заринский, И. А. Гурьев, Ж. аналит. химии, **20**, 294 (1965).
381. Е. А. Емелин, Г. И. Свистунова, Я. А. Царфин, Зав. лаб., **28**, 548 (1962).

382. Е. А. Е м е л и н, Г. П. С в и с т у н о в а, Там же, **27**, 1458 (1961).
383. L. J. Lahg, Analyt. Chem., **32**, 1166 (1960).
384. Е. А. Е м е л и н, Н. Ф. С м я с л о в а, Я. А. Ц а р ф и н, Зав. лаб., **28**, 929 (1962).
385. Е. А. Е м е л и н, Я. А. Ц а р ф и н, Пласт. массы, **1964**, № 10, 51.
386. R. Ch. Paul, S. P. Narula, P. Meyer, S. K. Gondal, J. Scient. a. Industr. Res., **B21** (11), 552 (1962).
387. Ch. A. Reynolds, J. Little, M. Patterson, Analyt. Chem., **35**, 973 (1963).
388. The Pharmacopoeia of the United States of America, Sixteenth Revision, 1960.
389. V. Vajgand, T. Pastor, Glasnik Hem. Društva, Beograd, **28** (2), 73 (1963).
390. Тао Дунь, Юй Син-юнь, Яосюэ сюэбао, Acta Pharmac. sinica, **8** (5), 203 (1960); РЖХим., **1961**, 8D161.
391. S. Wolf, B. Möbus, Ztschr. analyt. Chem., **186**, 914 (1962).
392. М. И с и д а т е, Х. Н и с и д з а в а, Х. С а н о, И. Х о р и к о с и, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, **81**, 1300, 1307, 1313 (1961); РЖХим., 1962, 16D141.
393. R. C. Paul, S. S. Pahil, K. C. Malhotra, S. K. Vasishth, J. Scient. a. Industr. Res., **B21**, 41 (1962).
394. R. Ch. Paul, S. K. Vasishth, K. C. Malhotra, S. S. Pahil, Analyt. Chem., **34**, 820 (1962).
395. R. Ch. Paul, K. R. Kapoor, S. S. Pahil, Res. Bull. Panjab Univ., **14**, 29 (1963).
396. R. Ch. Paul, S. S. Pahil, Analyt. chim. acta, **30**, 466 (1964).
397. E. S. Lane, Talanta, **8**, 849 (1961).
398. R. Ch. Paul, S. K. Vasishth, K. C. Malhotra, S. S. Pahil, J. Sci. a. Ind. Res., **B21**, 528 (1962).
399. М. И с и д а т е, Х. Н и с и д з а в а, Х. С а н о, И. Х о р и к о с и, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, **81**, 1303 (1961); РЖХим., 1962, 13D165.
400. G. Jander, H. Surawski, Ztschr. Elektrochem., **65**, 469 (1961).
401. R. Ch. Paul, K. R. Kapoor, S. S. Pahil, J. Sci. a. Ind. Res., **21** (11), 533 (1962).
402. T. R. Williams, J. D. Harley, Chem. Analyst, **50** (4), 114 (1961).
403. T. Jasiński, T. Misak, Chem. analit. (Polska), **9**, 113 (1964).
404. T. Jasiński, R. Hippo, Zesz. nauk. Wyższa szkoła ped. Gdańsk, Mat., fiz., chem., **3**, 93, 1963 (1964).
405. L. W. Marple, J. S. Frits, Analyt. Chem., **34**, 796 (1962).
406. D. L. Zetzel, C. E. Meloan, Там же, **36**, 2474 (1964).
407. G. A. Harlow, Там же, **34**, 1487 (1962).
408. G. A. Harlow, Там же, **34**, 1482 (1962).
409. G. A. Harlow, G. E. A. Wild, Там же, **34**, 172 (1962).
410. И. А. Гурьев, Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1962, в. I, 210.
411. А. П. Крещков, Е. Н. Саюшкина, В. А. Дроzdov, Ж. прикл. химии, **33**, 2400 (1965).
412. M. L. Cluett, Analyt. Chem., **36**, 2199 (1964).
413. J. T. Stuck, W. C. Purdy, Lab. Practice, **11**, 191 (1962).
414. J. Badoz-Lambling, J. Desbarres, J. Tacussel, Bull. soc. chim. France, **1962**, 52.
415. J. Berčík, Z. Hladký, Chem. zvesti, **17**, 95 (1963).
416. A. T. Cheng, R. A. Howald, D. L. Miller, J. Phys. Chem., **67**, 1601 (1963).
417. Е. Петракович, О. М. Подуровская, Я. И. Турьян, Ж. аналит. химии, **20**, 785 (1965).
418. B. Valigóga, M. Paluch, Chem. analit. (Polska), **9**, 239 (1964).
419. M. Paolo, R. G. Bates, R. A. Robinson, Analyt. Chem., **37**, 462 (1965).
420. F. Pellerin, D. Demay, Ann. pharmac. franc., **20**, 661 (1962).
421. А. М. Шкодин, Л. И. Каркузаки, Ж. аналит. химии, **15**, 676 (1960).
422. А. П. Крещков, Г. П. Свистунова, В. Д. Матвеев, Вестн. научно-техн. и эконом. информ., ВНИИТЭХИМ, 1965, № 5, 9.
423. N. van Meurs, E. A. M. F. Dahmen, J. Electroanalyt. Chem., **1**, 458 (1960).
424. И. А. Гурьев, В. А. Заринский, Ж. аналит. химии, **18**, 698 (1963).
425. S. Bruckenstein, M. M. T. K. Gracias, Analyt. Chem., **34**, 975 (1962).
426. А. П. Крещков, Т. А. Худякова, А. П. Адрон, А. П. Арабатский, Пласт. массы, **1965**, № 7, 511.
427. H. J. Keily, D. N. Nume, Analyt. Chem., **36**, 543 (1964).
428. G. A. Vanghan, J. J. Swindenbank, Analyst, **90**, 594 (1965).
429. G. Johnson, Talanta, **11**, 789 (1964).
430. M. Dimbat, G. A. Harlow, Analyt. chem., **34**, 450 (1962).
431. V. Vajgand, T. Pastor, J. Electroanalyt. Chem., **8**, 49 (1964).
432. W. Ruskul, Chem. analit. (Polska), **8**, 797 (1963).
433. W. C. Purdy, J. T. Stock, Chem. Analyst, **50** (3), 88 (1961).
434. O. W. Kolling, Trans. Kansas Acad. Sci., **63**, 67 (1960).
435. И. М. Коренман, Е. М. Переялчикова, В. С. Этлис, Тр. по химии и хим. технол. (Горький), в. 2, 284 (1960).

436. S. S. Sandhu, A. K. Datta, R. C. Paul, Current Sci., **29** (5), 181 (1960).
437. O. W. Kolling, T. S. Stevens, Analyt. Chem., **33**, 1384 (1961).
438. M. Rink, M. Reimhofer, Pharmaz. Stg., **107** (14), 462 (1962).
439. O. W. Kolling, T. L. Stevens, Analyt. Chem., **34**, 1653 (1962).
440. I. Gyenes, Acta pharmac. hung., **32** (6), 241 (1962).
441. A. A. Schilt, Analyt. chem. acta, **26**, 134 (1962).
442. M. M. Caso, M. Cefola, Там же, **29**, 127 (1963).
443. M. R. Crampton, V. Gold, Proc. Chem. Soc., N 9, 298 (1964).
444. Камо Коуми, Japan. Analyst, **13**, 514 (1964).
445. J. E. Dubois, P. C. Lacaze, С. г., **252**, 748 (1961).
446. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Л. А. Скрипко, И. Д. Певзнер, Каучук и резина, **1964**, № 12, 47.
447. C. W. Muth, R. S. Darlak, W. H. Englisch, A. L. Hammeg, Analyt. Chem., **34**, 1163 (1962).
448. J. Bawer, M. C. Posgay, Acta pharmac. hung., **31**, 43 (1961).
449. E. Mutschler, H. Rochelmeier, Pharmazie, **15**, 582 (1960).
450. M. Marjanovic, Z. Blagojevic, Аpx. фармация, **12**, 330 (1962).
451. M. J. Blake, E. P. Siegel, J. Pharm. Sci., **10**, 944 (1962).
452. M. C. B. Hotz, A. H. Spong, J. Chem. Soc., **1962**, 4283.
453. D. E. Leyden, D. L. Smith, A. L. Underwood, Analyt. Chem., **35**, 307 (1963).
454. Е. А. Емелин, Г. П. Свистунова, Зав. лаб., **27**, 971 (1961).
455. Е. А. Бирнс, Е. А. Лоулер, Analyt. Chem., **35**, 802 (1963).
456. Е. А. Емелин, Я. А. Царфин, Ж. аналит. химии, **17**, 759 (1962).
457. M. Okta wiec, Prace Inst. hutn., **14**, 203 (1962).
458. Y. G. Liu, C. A. Reupclas, Analyt. Chem., **34**, 542 (1962).
459. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, И. Д. Певзнер, Л. А. Скрипко, Ж. прикл. химии, **34**, 200 (1966).
460. B. H. Begg, R. D. Spencer, Analyt. Chem., **34**, 1950 (1962).
461. G. A. Harlow, Там же, **34**, 143 (1962).
462. T. K. Choy, J. J. Quattrone, мл., M. Elefant, Analyt. chem. acta, **29**, 114 (1962).
463. R. D. Tiwari, K. C. Srivastava, Proc. Nat. Acad. Sci. India, A **32** (1), 69 (1962); R. D. Tiwari, K. C. Srivastava, J. P. Sharma, Ztschr. analyt. Chem., **187**, 161 (1962).
464. A. P. Kreschkow, Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna-Merseburg, **6** (3—4), 255 (1964).
465. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. Т. Смолова, Вестн. научно-техн. и эконом. информ., ВНИИТЭХИМ, **1965**, № 1, 7.
466. Л. Н. Быкова, О. Ф. Кириллова, Тр. МХТИ им. Менделеева, **1965**, в. 48, 31.
467. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, О. Ф. Кириллова, Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технология, **7**, 914 (1964).
468. Л. Н. Быкова, О. Ф. Кириллова, Вестн. научно-техн. и эконом. информ., ВНИИТЭХИМ, **1965**, № 4, 10.
469. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. Т. Смолова, Авт. св. СССР, 161726, заяв. 2.02.63; опубл. 10.04.64.
470. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. Т. Смолова, Авт. св. СССР, 161725, заяв. 08.02.63; опубл. 01.04.64.
471. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. Т. Смолова, Пласт. массы, **1962**, № 6, 51.
472. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. Т. Смолова, Лакокрасочн. материалы и их применение, **1963**, № 1, 45, № 3, 50.
473. А. П. Крещков, В. А. Дроздов, Н. А. Колчина, Ж. аналит. химии, **19**, 1177 (1964); Зав. лаб., **2**, 160 (1965).
474. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, В. Г. Нападайло, Ж. аналит. химии, **16**, 226 (1961).
475. H. W. Wharton, Analyt. Chem., **37**, 730 (1965).
476. И. Я. Зельманова, Автореф. канд. диссерт., МХТИ им. Менделеева, М., 1965.
477. S. K. Sinha, S. R. Natu, R. M. Kulkarni, Curr. Sci., **31** (11), 457 (1962).
478. T. Jasinski, Z. Kokot, H. Smagowski, Chem. analit. (Polska), **8**, 521 (1963).
479. В. П. Георгиевский, Н. П. Дзюба, Н. А. Измайлова, Фармацевт. ж., **1963**, № 4, 27.
480. J. Kraimarc, Ceskosl. farmac., **9**, 458 (1963).
481. B. L. Serrano, Inform. quim. analit., **14** (2), 41 (1960).
482. T. Jasinski, R. Hipp, Chem. analit. (Polska), **9**, 319 (1964).
483. J. Gyenes, Acta pharmac. hung., **31** (2), 55 (1961).
484. C. Hennart, F. Vieillet, Chim. analyt., **44**, 61 (1962).
485. E. Posgay, Acta pharmac. hung., **33** (1), 9 (1963).

486. G. Goldstein, O. Manis, O. L. Manning, *Analyt. Chem.*, **33**, 266 (1961).
487. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, В. Н. Невская, Вестн. техн. и эконом. информ. ВНИИТЭХИМ, **1964**, № 6, 27.
488. Е. Г. Алексеенко, В. В. Серебренников, Тр. Томского ун-та, **157**, 25 (1963).
489. Е. Г. Алексеенко, В. В. Серебренников, Там же, **157**, 181 (1963).
490. Х. Бойчиков, Фармация, **13** (2), 38 (1963).
491. А. Н. Яровенко, К. А. Комарова, Тр. МХТИ им. Менделеева, **1966**, в. 49, 246.
492. V. Vajagand, T. Pastor, *Glasnik Hem. Drustva, Belgrad*, **28**, 75 (1963).
493. R. B. Rashbrook, *Analyst*, **87**, 826 (1962).
494. R. Saviliev, E. Sisman, M. Jesu, J. Chialda, *Farmacia (RPR)*, **8** (3), 271 (1960).
495. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, С. М. Милаев, Н. Ш. Алдарова, Ж. аналит. химии, **21**, 34 (1966).
496. Л. С. Калинина, М. В. Барулина, Пласт. массы, **1961**, № 4, 47.
497. M. L. Richardson, *Analyt. chim. acta*, **24**, 46 (1961).
498. Л. П. Сенецкая, Т. А. Маликова, Технич. и эконом. информ. Методы анализа и контроля пр-ва в хим. пром., **1966**, в. 1, 20.
499. B. Salvesen, *Medd. Norsk. farmac. selskap*, **23** (7), 141 (1961).
500. H. Feuer, B. F. Vincent, мл., *Analyt. Chem.*, **35**, 598 (1963).
501. J. Waugh, *Pharm. Zentralh.*, **100**, 6 (1961).
502. В. М. Аксененко, Л. Г. Федотова, Зав. лаб., **30**, 671 (1964).
503. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, И. Я. Зельманова, Лакокрасочные материалы и их применение, **1964**, № 5, 49.
504. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, И. Я. Зельманова, В сб. Передовые методы хим. технол. и контроля произ-ва, Ростов-на-Дону, Ростовск. ун-т, 1964, стр. 321.
505. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, И. Я. Зельманова, Изв. вузов. Химия и хим. технол., **6**, 15 (1963).
506. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, И. Я. Зельманова, Ж. аналит. химии, **17**, 780 (1962).
507. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, И. Я. Зельманова, Авт. свид. СССР 147361 (21.05.62), Бюлл. изобр., **1962**, № 10.
508. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, И. Я. Зельманова, ДАН, **143**, 348 (1962).
509. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, И. Я. Зельманова, Авт. свид. СССР 154432 (06.01.62), Бюлл. изобр., **1963**, № 9.
510. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, В. Н. Невская, Ж. аналит. химии, **19**, 725 (1964).
511. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, В. Н. Невская, Химия в сел. хоз., **1964**, № 5, 2.
512. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, В. Н. Невская, Там же, **1965**, № 11, 21.
513. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, В. Н. Невская, Зав. лаб., **31**, 274 (1965).
514. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, Л. Н. Зеленина, Лакокрасочные материалы и их применение, **1965**, № 4, 58.
515. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, Е. Н. Саюшкина, Л. Н. Зеленина, Ж. аналит. химии, **19**, 409 (1964).
516. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, Е. Н. Саюшкина, Л. Н. Зеленина, Маслоб. жир. пром., **1964**, № 3, 26.
517. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, Е. Н. Саюшкина, Л. Н. Зеленина, Тр. МХТИ им. Менделеева, **1965**, в. 48, 43.
518. А. Н. Яровенко, К. А. Комарова, Е. К. Крещкова, Вестн. научно-технич. и экономич. информ. ВНИИТЭХИМ, **1965**, № 3, 18.
519. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, Е. Н. Саюшкина, Л. Н. Зеленина, Там же, **1965**, № 1, 10.
520. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, Е. Н. Саюшкина, Л. Н. Зеленина, Изв. вузов. Химия и хим. технол., **8**, 196 (1965).
521. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, Л. Н. Зеленина, Вестн. научн.-технич. и экономич. информ. ВНИИТЭХИМ, **1965**, № 4, 11.
522. А. П. Крещков, Тр. МХТИ им. Менделеева, **1961**, в. 32, 333.
523. А. П. Крещков, В. А. Дроздов, Э. С. Кубиак, ЖХХ, **31**, 3099 (1961).
524. Л. В. Мышляева, Ю. Я. Михайленко, В. В. Краснощеков, Е. А. Кучкарев, Тр. МХТИ им. Менделеева, **1964**, в. 43, 139.
525. А. П. Крещков, В. А. Дроздов, Р. Р. Тарасянц, Авт. свид. СССР 156742 (25.V.1962).
526. Р. Р. Тарасянц, Тр. МХТИ им. Менделеева, **1963**, в. 44, 149.

527. В. А. Дроздов, Р. Р. Тарасянц, Там же, 1963, в. 44, 143.
528. А. П. Крещков, В. А. Дроздов, Р. Р. Тарасянц, Пласт. массы, 1963, № 7, 58.
529. А. П. Крещков, В. А. Дроздов, Р. Р. Тарасянц, Там же, 1963, № 4, 57.
530. В. А. Дроздов, Р. Р. Тарасянц, Е. Г. Власова, З. А. Кубяк, Изв. вузов. Химия и хим. технол., 6, 960 (1963).
531. А. П. Крещков, В. А. Дроздов, Р. Р. Тарасянц, Зав. лаб., 30, 413 (1964).
532. А. П. Крещков, В. А. Дроздов, Р. Р. Тарасянц, Авт. свид. СССР 161948 (13.IV.1963).
533. А. П. Крещков, В. А. Дроздов, Р. Р. Тарасянц, В. Н. Князев, Вестн. научн. технич. и экономич. информ. ВНИИТЭХИМ, 1964, № 9, 38.
534. Р. Р. Тарасянц, Автореф. канд. диссерт. МХТИ им. Менделеева, М., 1965.
535. А. П. Крещков, В. А. Дроздов, И. Ю. Орлова, ЖХХ, 36, 307 (1966).
536. В. А. Дроздов, Е. Г. Власова, Тр. Комис. по анал. химии АН СССР, 13, 187 (1963).
537. А. П. Крещков, В. А. Дроздов, Е. Г. Власова, Авт. свид. СССР 137229 (15.07.1960).
538. Е. Г. Власова, Автореф. канд. диссерт., МХТИ им. Менделеева, М., 1964.
539. А. П. Крещков, С. В. Власов, В. А. Дроздов, Е. Г. Власова, ЖФХ, 38, 738 (1964).
540. А. П. Крещков, Л. В. Мышиляева, О. Б. Хачатуров, В. В. Краснощеков, Ж. аналит. химии, 18, 1375 (1963).
541. В. В. Краснощеков, Автореф. канд. диссерт., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1964.
542. Л. Н. Балятинская, А. П. Крещков, И. Я. Турьян, Ж. аналит. химии, 19, 1025 (1964).
543. А. П. Крещков, Л. Н. Балятинская, Вестн. науч. технич. и экономич. информ., НИИТЭХИМ, 1965, № 1, 24.
544. А. П. Крещков, Л. Н. Балятинская, Я. И. Турьян, Пласт. массы, 1963, № 2, 52.
545. А. П. Крещков, Л. Н. Балятинская, Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 6, 43.
546. M. Gutterson, T. S. Ma, Microchem. J., 5, 601 (1961).
547. А. П. Крещков, И. Я. Гурецкий, В. П. Торяник, Вестн. науч. технич. и экономич. информ., НИИТЭХИМ, 1965, № 4, 14.
548. S. Ehrlich-Rogozinski, A. Patchornik, Bull. Res. Council Israel, A-11, 190 (1962).
549. R. H. Cundiff, P. C. Markins, Analyt. Chem., 33, 1028 (1961).
550. S. Ehrlich-Rogozinski, A. Patchornik, Там же, 36, 840 (1964).
551. B. Budešinský, J. Körbl, Mikrochim. acta, 1960, N 3, 369.
552. D. E. Jordan, Analyt. chim. acta, 30, 297 (1964).
553. R. H. Cundiff, P. C. Markins, Analyt. Chem., 33, 1030 (1961).
554. H. Zuberbühler, Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 27, 384 (1961).
555. B. Smith, A. Haglund, Acta chem. scand., 15, 675 (1961).
556. C. A. Reynolds, Rec. Chem. Progr., 24, 157 (1963).
557. Методы исследования полимеров, перев. с англ. под ред. Праведникова, ИЛ, М., 1961.
558. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы опр. молек. весов и полидисперсности высокомол. соед. Изд. АН СССР, М., 1963.
559. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клайна, перев. с англ. под ред. А. П. Крещкова, ИЛ, М., 1963.
560. M. J. Maurice, Analyt. chim. acta, 26, 406 (1962).
561. S. O. Thompson, G. Chesters, Analyt. Chem., 36, 655 (1964).
562. D. E. Jordan, J. Amer. Oil Chemists Soc., 41, 500 (1964).
563. R. S. Stetzler, C. F. Smullin, Analyt. Chem., 34, 194 (1962).
564. Л. А. Цаплина, Е. Е. Потапова, И. И. Шаркова, Вестн. науч. технич. и экономич. информ., ВНИИТЭХИМ, 1961, № 1, 28.
565. А. П. Крещков, Н. Ш. Алдарова, Изв. вузов. Химия и хим. технол., 8, 316 (1965).
566. R. P. Mitra, S. K. Chatterjee, Indian J. Chem., 2, 85 (1964).
567. А. П. Крещков, И. Я. Гурецкий, М. А. Рыбальченко, Вестн. науч. технич. и экономич. информ., ВНИИТЭХИМ, 1965, № 3, 12.
568. E. A. M. F. Dahmen, Chem. weekbl., 57, 257 (1961).
569. N. K. Basu, S. K. Ghosh, Indian J. Pharm., 23, 148 (1961).
570. H. C. Chiang, J. Pharm. Sci., 50, 885 (1961).
571. Н. А. Измайлова, Н. П. Дзюба, В. П. Георгиевский, Мед. пром. СССР, 16, № 4, 17 (1962).
572. Н. А. Измайлова, Н. П. Дзюба, В. П. Георгиевский, Там же, 17, № 1, 28 (1963).

573. B. Vasiliev, E. Sisman, M. Mangi, Farmacia, **9**, 723 (1961).
574. B. Vasiliev, V. Scintle, I. Fruchter, Rev. chim., **13**, 170 (1962).
575. T. Medwick, F. Schiesswohl, J. Pharm. Sci., **52**, 843 (1963).
576. Я. М. Перельман, К. И. Евстратова, Аптечное дело, **1963**, № 1, 45.
577. К. М. Барашков, Там же, **1964**, № 1, 77.
578. J. R. Davies, Analyst, **90**, 216 (1965).
579. В. Н. Проворов, Н. И. Панасова, Каучук и резина, **22**, 56 (1963).
580. Е. А. Емелин, Г. П. Свищунова, Я. А. Царфин, Зав. лаб., **27**, 283 (1961).
581. Z. Bellen, Acta chim. Acad. scient. hung., **26**, 417 (1961).
582. W. Takens, Gas, **82** (7), 123 (1962).
583. J. A. Grant, J. A. Hunter, W. H. S. Massie, Analyst, **88**, 134 (1963).
584. W. G. Boyle, Jr., F. B. Stephens, W. Sunderland, Analyt. Chem., **37**, 933 (1965).
585. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, В. Н. Невская, Химия в сел. хоз., **1965**, № 4, 19.
586. В. Н. Невская, Автореф. канд. диссерт., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1965.
587. Л. Д. Камбулова, Р. И. Хмель, В. Н. Невская, А. П. Сафонова, Вестн. науч. технич. и экономич. информ., ВНИИТЭХИМ, **1965**, № 3, 16.
588. Л. М. Штифман, В. В. Ласточкин, В. А. Заринский, Зав. лаб., **30**, 543 (1964).

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева