

УДК 545.21

ТИТРОВАНИЕ В СРЕДЕ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ *

Дж. Лаговский

Со времени последнего обзора¹ значительно возрос уровень исследований, которые прямо или косвенно относятся к титрованию в среде неводных растворителей. Данный обзор включает относящуюся к этой теме литературу за период с октября 1967 года по октябрь 1969 года.

Различные виды титриметрических методов в неводных растворителях и многие данные по свойствам растворов, представленные в литературе, позволяют рассмотреть весь имеющийся материал по отдельным типам растворителей. Обзор методов титрования в среде различных неводных растворителей приведен в таблице английского текста.

Библиография — 398 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Типы растворителей	1814
II. Относительные шкалы кислотности	1823
III. Свойства растворителей	1824
IV. Экспериментальные методики	1825

I. ТИПЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Апротонные растворители. Отдельные сообщения о кислотно-основном взаимодействии в среде углеводородов², ароматических углеводородов^{3, 4}, их хлорпроизводных⁵ и чирометане⁶⁻¹² опубликованы наряду с обзором о кислотно-основных свойствах соединений в среде апротонных органических растворителей¹³; последний включает большое количество литературы.

Как и следовало ожидать, при исследовании кислотно-основных реакций в среде углеводородов и их галогенпроизводных^{2-5, 14} наиболее широко используется индикаторный метод. В сообщении⁵ сравниваются результаты спектрофотометрического метода исследования с результатами метода растворимости. Метод растворимости обычно дает завышенные результаты по сравнению со спектрофотометрическим. Была использована также интересная потенциометрическая методика титрования оснований в среде хлороформа и бензола растворами кислот¹². Используемая в этой работе ячейка состоит из следующих частей: Sb/корундовый диск (0,1 N KCl) Hg₂Cl₂/Hg.

Изменение основности аминов (*pH* в точке полунейтрализации раствором хлористого водорода) при относительно высокой концентрации гидрохлоридов аминов объясняют способностью этих солей к ассоциации. При очень низких концентрациях относительная основность всех исследованных аминов одинакова (*pK_a* от 3,3 до 3,7)³.

Константы равновесия реакций акридина с замещенными уксусными кислотами линейно связаны с величиной *pK* этих соединений в воде⁴. В среде бензола карбинольное основание кристаллического фиолетового медленно взаимодействует с кислотами с образованием окрашенной соли¹⁴. Кинетика этих реакций, так же, как и константы равновесия реакций, исследованы для одиннадцати протонных кислот и кислот Льюиса¹⁴.

* Analytical Chemistry, 42; 305R (1970). Сокращенный перев. с англ. Л. Н. Быковой и В. Д. Ардашниковой.

С помощью функции, подобной функции Гамметта, установлена зависимость констант равновесия и констант скорости от pK_a исследованных ароматических кислот.

Кислотно-основные реакции между протонными кислотами или кислотами Льюиса и азотсодержащими основаниями исследованы в среде нитрометана^{9, 10} потенциометрическим методом и методом индикаторного титрования⁸; в этом растворителе определены теплоты нейтрализации некоторых кислотно-основных пар⁷. Эти данные показывают, что сила кислот в нитрометане убывает в следующем порядке: кислоты Льюиса > фторсульфоновая > серная > муравьиная > уксусная. Направление реакций сольволиза и замещения, равно как и кажущийся уровень основности в нитрометане, свидетельствуют о том, что растворитель способен к самоионизации:



Определены области потенциалов, соответствующие изменению окраски серии стандартных индикаторов, таких как кристаллический фиолетовый, бромтимоловый синий, метиловый оранжевый, диметиловый желтый, метиловый нейтральный красный, малахитовый зеленый⁸, при взаимодействии с замещенными оксиными¹¹ в среде нитрометана.

Потенциометрическим методом в среде нитрометана определена относительная основность соединений типа $[\text{R}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{CH}_2$ (R — замещенная фенильная группа)⁶. Наблюдается линейная корреляция между значениями pK_a этих соединений и σ -константами Гамметта для заместителей.

Простые эфиры. Исследовано поведение водородного электрода в тетрагидрофуране (ТГФ)^{15, 16}. В растворах ТГФ, содержащих смеси слабых кислот и их натриевых солей и $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ в качестве электролита, водородный электрод дает потенциалы при нулевом токе, которые, очевидно, отражают значения pK исследованных кислот. Метод термометрического титрования был использован для определения концентрации реагента Гриньяра с использованием в качестве титранта изопропилового спирта¹⁷.

Спирты. Наибольший интерес в качестве растворителей при титретрических методах представляют спирты. Чистые спирты^{3, 18–38}, смеси спиртов^{20, 25, 39}, смеси спиртов с углеводородами^{27, 32, 40, 41}, галогенпроизводными углеводородами^{27, 28, 42, 43}, нитроуглеводородами²³, сложными эфирами²⁵, кетонами⁴¹, амидами^{39, 44}, диметилсульфоксидом⁴⁰, ацетонитрилом⁴⁰ и водой^{31, 45, 46} применяли в качестве растворителей при титровании различных соединений, которые проявляют кислотные^{19, 21, 24, 25, 27, 29–35, 37, 38, 40, 42–44} и основные^{36, 39, 47} свойства, а также солей^{20, 22, 48–50}.

Для установления конечной точки титрования применяли потенциометрический^{18–20, 26, 28, 29, 31, 33–35, 38, 44, 46, 50}, индикаторный^{18, 19, 23, 30, 36, 43, 48, 49, 51}, кондуктометрический^{24, 44}, высокочастотный^{22, 27, 45} и амперометрический²¹ методы. Эти методы были использованы для определения отдельных компонентов в смесях пиридинкарбоновых кислот²⁵, дикарбоновых кислот с ихmonoэфирами⁴², солей неорганических кислот⁴¹, солей органических кислот⁴¹, солей кислот и оснований⁴¹, солей цинка и редкоземельных элементов⁵⁰, фенолов²⁶, калиевых солей замещенных бензойных кислот и гидроокиси калия⁴⁹, дикарбоновых кислот²⁸.

Количественно исследованы реакции взаимодействия нитроэфиров с замещенными триаминами в среде ряда спиртов³⁷, смесей метанола с диметилсульфоксидом, диметилформамидом и бензолом⁴⁰. Изменение констант ионизации подчиняется уравнению типа уравнения Тафта, учитывающему как индуктивный, так и стерический эффекты, связанные с заместителями аминов и алкильными радикалами спиртов; полагают,

что изменение степени ионизации связано с изменением сольватации. Термодинамические константы ионизации полинитроалканов определены в среде метанола и этанола спектрофотометрическим методом²³. Значения pK для этих растворителей линейно зависят от соответствующих значений для водных растворов:

$$pK_{C_2H_5OH} = pK_{H_2O} - 3,8 \quad (2)$$

$$pK_{CH_3OH} = 1,1 pK_{H_2O} + 3,6 \quad (3)$$

Термодинамические функции ионизации тринитрометана получены из температурной зависимости pK этого соединения в этаноле ($\Delta H^0 = -4,97$ ккал/моль, $\Delta F^0 = 5,07$ ккал/моль, $\Delta S^0 = -33,72$ кал/моль). Равновесие между нитро- и ациформами нитрометана в метаноле исследовано полярографическим методом⁵².

Относительная кислотность ароматических аминов³⁶, галогензамещенных уксусных кислот³³, фенолов^{26, 35} и trimетилацилосилиланов²⁹ была определена в среде спиртов потенциометрическим^{26, 29, 33} и спектрофотометрическим^{35, 36} методами. Результаты обсуждены с точки зрения индуктивного^{26, 63, 35, 36} и стерических³⁵ эффектов и влияния растворителя^{26, 29, 36}. Наиболее основными являются ароматические амины, энталпия ионизации анилиний-иона больше в метаноле, чем в воде³⁶. По дифференцирующему действию в отношении фенолов спирты располагаются в следующий ряд: изопропиловый > изобутиловый > бутиловый > пропиоловый > этиловый > метиловый²⁶. Температурная зависимость основности воды в метаноле и этаноле установлена при изучении кинетики сольволиза окиси этилена, катализируемого кислотой⁵³. Константы автопротолиза ряда спиртов установлены при измерении констант равновесия для комплексов салициловой кислоты со спиртами в среде четыреххлористого углерода³⁰. Обширные термохимические исследования метанольных растворов⁵⁴ показали, что протонные кислоты по силе располагаются в следующий ряд: фторсульфоновая > серная > муравьиная, в то время как сила оснований уменьшается в ряду: метоксид натрия > метоксид калия > пищевая > *n*-бутиламин > триэтиламин > бензиламин > морфин > α -никотин > пиридин > хинолин.

Появилось несколько сообщений, посвященных природе взаимодействия растворенное вещество — растворитель для спиртов. Результаты термохимических исследований системы иодид щелочного металла — этиленгликоль⁵⁵, измерений электропроводности и вязкости хлорида лития в смесях метанол — диоксан⁵⁶, электропроводности алкоголяятов щелочных металлов^{57, 58} и дифенилиодониевых солей в метаноле⁵⁹ были рассмотрены с точки зрения изменения структуры растворителя. Влияние диэлектрической проницаемости растворителя на результаты высокочастотного титрования было исследовано на примере смесей метанола с хлороформом, бензолом и тетрахлорэтиленом²⁷. Приведены электродвигущие силы цепей с водородными электродами и коэффициенты активности HCl в смесях этанол — диоксан⁶⁰, этанол — гексан⁶¹ и этанол — бутанол⁶². Предложена единая шкала ионной активности и электродных потенциалов в смесях этанол — вода⁶³; метод основан на предположении, что эффект среды для тетрафенилбората триизоамил-*n*-бутиламмония можно равномерно распределить между катионом и анионом.

Кетоны. Несмотря на то, что появилось несколько сообщений, посвященных процессам ионизации в кетонах, основная часть работ относится к практическим аспектам методов титрования в среде этих растворителей. В кетонах были оттитрованы соединения, проявляющие кислотные^{19, 28, 31, 38, 44, 64–75} и основные^{51, 66, 76–85} свойства, а также сошли^{20, 22, 70, 78, 86}. Потенциометрический^{31, 38, 44, 64–67, 69, 71–73, 75–77, 83, 84, 86}

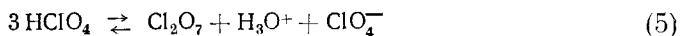
индикаторный⁵¹, кондуктометрический^{69, 79–82} и высокочастотный^{22, 85} методы были использованы при титровании в среде чистых кетонов^{19, 44, 54, 68, 71–73, 79, 80, 81, 83, 84}, а также смесей кетонов со спиртами^{65, 87} и водой^{31, 72, 74}. Описано применение кетонов при титровании смесей солей и органических оснований⁷⁸, органических оснований⁸⁴, аминов и N-окисей аминов⁷⁶, многоосновных кислот^{66, 68, 73}, двухосновных кислот^{28, 75} и β-нитроспиртов⁶⁴. Влияние воды было исследовано при дифференцированном титровании смесей фенолов и сильных кислот в среде ацетона и метилэтилкетона⁷³. Использование предварительно обработанных графитовых индикаторных электродов^{65–67} и кулонометрически генерированных протонов⁷⁷ и ионов гидроксила¹⁹ было успешным при кислотно-основном титровании в кетонах.

Кондуктометрическим методом было исследовано равновесие в смесях аминов и протонных кислот, содержащих ацетон^{79–82}. Константы диссоциации $K_{\text{Bn}^+ \text{A}^-}$, $K_{\text{Bn}^+ \text{Ala}^-}$ и константы гомосопряжения K_{Ala^-} были определены для дихлорацетатов четвертичного аммония^{79, 80} и 3,5-динитробензоатов^{81, 82}. Кажущиеся значения pK , т. е. потенциалы полунейтрализации, некоторых ароматических поликарбоновых кислот линейно зависят от констант ионизации этих соединений в водном растворе согласно уравнению

$$pK_{\text{H}_2\text{O}} = 3,996 - 0,00525 E_{1/2} \quad (4)$$

Термохимическое измерение⁸⁸ теплот растворения и нейтрализации в среде ацетона показывает, что относительная сила кислот Льюиса и протонных кислот уменьшается в ряду $\text{SnBr}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{TiCl}_4 > \text{ZrCl}_4 > \text{GeCl}_4$ и $\text{HSO}_3\text{F} > \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 > \text{H}_2\text{SO}_4$. Основность уменьшается в ряду триэтиламин $>$ α-пиколин \approx пиридин. Эти данные предполагают, что и кислоты Льюиса и протонные кислоты способствуют образованию водородных ионов, и что процесс нейтрализации включает взаимодействие ионов H^+ с ионами $\text{CH}_2\text{COCH}_3^-$.

Кислоты. Уксусная кислота и ее смеси являются наиболее хорошо исследованными растворителями этого класса. Однако сообщения, касающиеся главных концепций титрометрических методов, относятся к очень сильноакислым растворителям: серной⁸⁹, пиросерной⁹⁰, $\text{HB}(\text{HSO}_4)_4$ ⁹⁰, фторсульфоновой^{90–92}, полифосфорной⁹³ кислотам и смесям $\text{HF}-\text{SbF}_3$ ⁹³ и $\text{SbF}_5-\text{HSO}_3\text{F}$ ⁹⁸. Равновесие, преобладающее в серной кислоте (>87 вес. %) рассмотрено с точки зрения физико-химических свойств этого соединения⁹⁴. Электролиз безводной хлорной кислоты и исследование электропроводности систем $\text{HClO}_4-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HClO}_4-\text{Cl}_2\text{O}_7$ предполагает, что чистая кислота подвергается самоионизации согласно уравнению⁹⁵:



Константа автопротолиза HClO_4 при 25° составляет $6,8 \cdot 10^{-7}$. Исследована степень протонизации некоторых простых газов и бинарных соединений в среде $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_3-\text{SO}_3$ ⁹⁶. Кроме того, протонизация ряда β-карбонильных соединений в среде SbF_3-HF была изучена методом ЯМР-спектроскопии⁹⁷. В смешанных растворителях с низкой кислотностью образовывались монокатионы, а дикатионы образовывались преимущественно при высокой кислотности. Константы равновесия этих реакций были определены в среде SbF_5-HF . Был предложен метод, позволяющий определять, обладают ли галоидангидриды достаточной основностью для образования донорно-акцепторных комплексов⁹⁸. Если галоидангидрид образует проводящий раствор в пиросерной кислоте, то он или содержит атом кислорода, достаточно основный, чтобы про-

тонизироваться сильными кислотами или ионизирует с образованием галоидсерной кислоты.

Детальное исследование⁹⁹ электропроводности 1:1 электролитов в муравьиной кислоте показывает, что большинство неорганических солей полностью диссоциированы в этом растворителе. Иодиды, нитраты, тиосульфаты в среде безводной муравьиной кислоты подвергаются сольволизу. Хлористый водород является достаточно сильным электролитом ($K_{дисс.} = 1,1 \cdot 10^{-2}$), а тетразолы ведут себя как слабые основания. Верхний предел величины константы автопротолиза муравьиной кислоты составляет $2,2 \cdot 10^{-7}$.

Уксусная кислота^{67, 100-104}, уксусный ангидрид^{83, 102, 105-109} или их смеси^{86, 110, 111} были использованы в качестве растворителей при определении органических оснований^{67, 83, 100, 104-106, 108, 109, 112, 113} или ацетатов металлов^{86, 110, 111} потенциометрическим^{67, 83, 101, 105-109, 111-113} или индикаторным^{100, 102, 104} методами титрования. Описаны также интерферометрический¹¹⁴ и термометрический¹¹⁵ методы титрования ацетатов металлов и азотсодержащих оснований в среде уксусной кислоты. В уксусной кислоте были оттитрованы многие соли четвертичных аммониевых оснований индикаторным¹¹⁶ и потенциометрическим¹¹³ методами. Анионы были определены в среде уксусной кислоты турбидиметрическим методом¹¹⁷ или амперометрическим методом с медными электродами¹¹⁸.

Описаны методы дифференцированного титрования в среде уксусной кислоты или уксусного ангидрида смесей сильных кислот¹¹⁹, ацетатов металлов¹¹¹, смесей солей¹¹⁰, пиразолонов¹⁰⁶ и пиридинзамещенных мочевин⁸³.

Ряд оксазинов¹⁰⁴ и аминоантрахинонов¹⁰² был предложен в качестве кислотно-основных индикаторов в среде уксусной кислоты; последний класс соединений может быть также использован в качестве редокс-индикаторов. Сравнение хроматограмм некоторых трифенилметановых индикаторов показало, что наиболее подходящими в среде уксусной кислоты являются такие индикаторы, как кристаллический фиолетовый, метиловый фиолетовый и малахитовый зеленый¹²⁰. Исследовано влияние солевого эффекта (LiCl) на ионизацию некоторых индикаторов¹²¹. Отношение $[\text{BH}^+]/[\text{B}]$ связано с концентрацией соли следующим выражением:

$$\lg [\text{BH}^+]/[\text{B}] = a + b \lg [\text{LiCl}] \quad (6)$$

где величины a и b характеризуют индикатор.

Из работ по технике титрования с использованием в качестве растворителя уксусной кислоты заслуживают внимания сообщение об использовании графитовых индикаторных электродов при потенциометрических измерениях^{67, 108} и сообщение об установке для автоматического потенциометрического титрования¹¹³. Описан метод определения уксусного ангидрида в уксусной кислоте¹²².

Относительно мало сообщений по количественному изучению равновесных процессов в среде уксусной кислоты. Потенциометрическим методом определены константы диссоциации ряда аминопроизводных в среде чистой уксусной кислоты¹¹², смесей уксусной кислоты с диоксаном¹²³ и уксусной кислоты с нитрометаном¹⁰³. Наблюдается увеличение относительной основности как сильных, так и слабых кислот с увеличением мольной доли диоксана в смеси¹²³. Высказано предположение, что это явление происходит вследствие положительного сдвига стандартного потенциала и подавления диссоциации ионной пары при уменьшении диэлектрической проницаемости смеси. Потенциометрический метод с использованием в качестве растворов сравнения ацетата натрия и перхлората натрия был использован для определения констант диссоциации

ионных пар ряда перхлоратов четвертичного аммония в среде уксусной кислоты¹²⁴.

Спектрофотометрическим методом исследовано взаимодействие алифатических кислот и кетонов³⁰. Уксусная кислота использована в качестве растворителя при криоскопическом исследовании смесей кетонов и фенолов, а также ацетальдегида и фенолов¹²⁵.

Сложные эфиры. Со времени последнего обзора исследования эфиров как неводных растворителей посвящены преимущественно растворам аprotонных кислот. Исследование теплот растворения и нейтрализации кислот Льюиса в среде этилацетата¹²⁶ и проводимости растворов кислот Льюиса в среде этилформиата¹²⁷ было предпринято для выяснения природы кислотно-основного взаимодействия в этих системах. Сила кислот Льюиса в среде этилацетата уменьшается в ряду $\text{SbCl}_5 \sim \text{SO}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{TiCl}_4 > \text{AlCl}_3 > \text{AsCl}_3$. Полагают, что обычное равновесие, включающее потерю протона и его сольватацию, имеет место и в этилформиате и в этилацетате. В среде этилацетата потенциометрическим методом титровали соли замещенных бензойных кислот¹²⁸. Относительная сила некоторых галогенидов металлов IV и V групп¹²⁹ и галогенидов ртути¹³⁰ определена индикаторным методом в среде бутилацетата^{129, 130}, этилбензоата¹²⁹, бензилацетата^{129, 130} и бутилфосфата¹³¹. Сравнение метода растворимости и спектрофотометрического метода при изучении кислотно-основного взаимодействия в среде этилформиата показывает, что последний метод дает более низкие результаты, чем первый⁵.

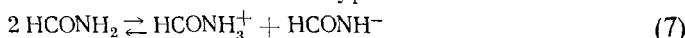
Некоторые исследования включают использование тетраалкоксисиланов в качестве сред при титровании. Относительная сила замещенных бензойных кислот измерена индикаторным методом в среде тетраметоксисилана¹³² и тетраэтоксисилана¹³³ с использованием в качестве основания N,N'-дифенилгуанидина. Титрование солей замещенных бензойных кислот¹²⁸ и четвертичных аммониевых пикратов¹³⁴ может быть осуществлено обычным потенциометрическим методом.

Относительная кислотность гидратной воды в солях металлов была определена в среде уксусной кислоты методом ИК-спектроскопии¹³⁵.

При окислительно-восстановительном титровании в качестве растворителя была использована смесь бутилфосфат — хлороформ^{136, 137}. В качестве окислителей для органических и неорганических соединений были использованы растворы Ce^{IV}, титрование проводили потенциометрическим^{136, 137} или индикаторным¹³⁷ методами.

Амиды кислот. В обзоре¹³⁸ обсуждаются физико-химические факторы и реакции сольволиза, которые используют при различных физико-химических методах титрования в среде амидов кислот. Описано титрование кислот^{24, 69, 131}, нитроалканов¹³⁹, антрахинонов¹⁴⁰, N-гетероциклических соединений^{100, 141} и силанолов¹⁴² в среде диметилформамида (ДМФ) и его смесей потенциометрическим^{69, 131, 140–142}, индикаторным^{100–139} и кондуктометрическим^{24, 69} методами. Исследованы кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства *p*-бензохинона в среде ДМФ¹⁴³. Описано исследование неорганических окислительно-восстановительных пар в среде ДМФ и их использование при потенциометрическом титровании^{144, 145}. Исследовано влияние воды при кислотно-основном титровании смесей кислот в среде ДМФ⁷³.

Кондуктометрическое исследование растворов протонных кислот и азотсодержащих оснований в среде формамида¹⁴⁶ показало, что растворитель подвергается самоионизации согласно уравнению



Исследование растворимости и электропроводности солей металлов в формамиде и N-метилформамиде показало, что в этих средах образу-

ются комплексы¹⁴⁷; энタルпии сольватации некоторых электролитов в формамиде, N-метилформамиде и ДМФ рассчитаны из циклов типа Борна — Габера¹⁴⁸. Методом ЯМР-спектроскопии исследована водородная связь между CH₃OH, C₆H₅SH, CHCl₃ и ДМФ¹⁴⁹. Показано, что взаимодействие этих соединений с диметилацетамидом сильнее, чем с ДМФ; для обоих амидов водородная связь уменьшается в ряду CH₃OH > C₆H₅SH > CHCl₃.

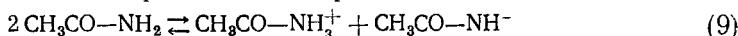
Потенциометрическим¹³¹ и индикаторным¹³⁹ методами определены константы ионизации нитроалканов¹³⁹ и карбоновых кислот¹³¹ в среде ДМФ. Значение pK_a в среде ДМФ больше, чем в ацетонитриле. Между кислотностью фенолов в воде и в ДМФ существует линейное соотношение

$$pK_{\text{ДМФ}} = -0,30 + 1,69 pK_{\text{H}_2\text{O}} \quad (8)$$

Зависимость для карбоновых кислот выражена прямой, расположенной на 5,5 единиц pK выше, чем для фенолов¹³¹.

В среде ДМФ измерена электропроводность различных галогенидов¹⁵⁰ и солей метакриловой кислоты¹⁵¹. Число переноса для Li⁺ в ДМФ при 25° составляет 0,295; его подвижность 23,62 $\text{ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-2}$ и число сольватации в области концентраций 0,08—0,55 N составляет 3,24¹⁵². Энтропии сольватации галогенидов щелочных металлов, определенные из данных по их растворимости в ДМФ, были использованы для оценки абсолютных парциальных моляльных энтропий индивидуальных ионов в этом растворителе¹⁵³.

Измерения электропроводности протонных кислот и азотсодержащих оснований¹⁵⁴, так же, как и результаты кислотно-основного кондуктометрического титрования¹⁵⁵ в расплавленном ацетамиде, показывают, что растворителю свойственна реакция автопротолиза:



Протонные кислоты по силе в ацетамиде могут быть расположены в следующий ряд: фторсульфоновая > серная > пикриновая > трихлоруксусная > салициловая > дихлоруксусная > монохлоруксусная > бензойная > уксусная. Водородный электрод был использован для определения констант диссоциации 15 слабых кислот в среде ацетамида при 90°¹⁵⁶. Шкала pH в этом растворителе была сопоставлена со шкалой pH в воде при использовании шкалы кислотности $R_0(\text{H})$. Последняя была основана на использовании ферроценовой окислительно-восстановительной системы. Различие в ионизации этих кислот в ацетамиде и в воде объясняется различием в сольватации, поскольку оба растворителя имеют близкие значения диэлектрических проницаемостей.

Электропроводность тетраалкиламмониевых солей в N-метилацетамиде показывает, что ионы четвертичного аммония разрушают структуру этого растворителя, в противоположность их поведению в водных растворах¹⁵⁷.

Тетраметилмочевина^{158, 159} и тетраметилгуанидин^{160—162} привлекают внимание как неводные растворители. При кондуктометрическом титровании одно- и многоосновных кислот и солей аммония раствором гидрокси тетрабутиламмония получены кривые с соответствующим числом конечных точек титрования¹⁶⁰. Несколько конечных точек получено при титровании нитрофенолов, что объясняется образованием комплексов Мейзенхаймера. Восемь индикаторов из двадцати одного исследованного рекомендованы для использования при кислотно-основном титровании в тетраметилгуанидине. При титровании кислот в среде тетраметилгуанидина использовали также потенциометрический и индикаторный методы^{161, 162}. Из потенциометрических данных были рассчитаны значения кажущихся pK_a .

Описана методика титрования в среде тетраметилмочевины очень слабых и сильных кислот и оснований сильных и средней силы¹⁵⁸. Для определения конечной точки титрования могут быть использованы как потенциометрический¹⁵⁸, так и индикаторный¹⁵⁹ методы.

Амины. В общих обзорах о свойствах аммиака¹⁶³ и гидразина¹⁶⁴ содержатся полезные сведения о кислотно-основных свойствах соединений в среде этих растворителей. Водородный электрод был использован для определения pK_a различных кислот в жидким аммиаке при -60° ¹⁶⁵. Конечная точка при кислотно-основном титровании в этом растворителе может быть определена с помощью стеклянного электрода, чувствительного к катионам¹⁶⁶.

Пиридин^{70, 141, 144, 145, 167} и этилендиамин¹⁴¹ были использованы в качестве растворителей при кислотно-основном титровании ареносульфонатов аммония⁷⁰, бензотриазолов¹⁴¹, неорганических кислот¹⁶⁷ и при окислительно-восстановительном титровании органических соединений с использованием неорганических окислительно-восстановительных пар^{144, 145}.

Поведение, неорганических кислот в среде пиридина исследовано с помощью водородного электрода; установлен порядок относительной силы кислот: хлорная > иодистоводородная > азотная > бромистоводородная > хлористоводородная¹⁶⁷.

Нитрилы. Константы ионизации некоторых полинитроалканов¹³⁹ и азотистых оснований¹⁶⁸ определены в среде ацетонитрила индикаторным методом. В зависимости от силы оснований *p*-нафтолбензоин или *m*-крезолсульфонаталин могут быть использованы в качестве индикаторов при титровании смесей одно- и двухкислотных оснований. Смеси алифатических аминов и аммиака до первой эквивалентной точки могут быть оттитрованы потенциометрическим методом или с индикатором нейтральным красным. При кондуктометрическом титровании слабых оснований раствором хлорной кислоты получены неясные конечные точки. Однако прибавление слабой кислоты, такой как 3,5-динитробензойная, переводит основание в сильно диссоциирующую соль $\text{BH}^+\text{A}_2\text{H}^-$; в этих условиях могут быть получены резкие конечные точки при кондуктометрическом титровании. Измерены две константы ионизации тетраметиленбензидина в среде ацетонитрила $K_1=10^{-8,3}$; $K_2=10^{-10,3}$ ¹⁶⁹. Определены константы диссоциации $pK_{\text{дисс.}}$ индикаторов сульфо-пара-замещенных фенолфталеинов, метилового оранжевого и азо-фиолетового в среде ацетонитрила¹⁷⁰. Вследствие того, что ионная пара IH^+A^- и ион HI^+ имеют одинаковые спектральные характеристики, использование индикаторов, содержащих положительно заряженную кислотную форму (HI^+), для определения активности ионов водорода в ацетонитриле ограничено.

Электрод Ag/AgNO_3 был использован в качестве электрода сравнения при потенциометрических измерениях в среде ацетонитрила¹⁷¹.

В ацетонитриле потенциометрическим методом можно успешно анализировать бинарные смеси щелочных солей металлов и смеси аминокислот²⁰. Эти смеси в среде ацетонитрила могут быть оттитрованы также с индикаторами фенолфталеином и тимоловым зеленым. Оловоорганические хлориды типа $\text{R}_{4-n}\text{SnCl}_n$ ($n=2,3$) могут быть оттитрованы галогенидами четвертичного аммония или мышьяка с использованием молибденовой дифференциальной электродной системы¹⁷²; предполагается, что продуктами этой реакции являются пентакоординационные соединения типа $\text{R}_{4-n}\text{SnCl}_{n+1}$.

Соли двухвалентной меди были использованы в качестве окислителей при окислительно-восстановительном титровании органических соединений и иодидов металлов^{173, 174}. Нитрат меди окисляет иодид-ион до три-

иодидного комплекса, а перхлорат меди окисляет I^- до молекулярного иода.

Приведены данные по электропроводности растворов четвертичных аммониевых солей в ацетонитриле^{175, 176} и валеронитриле¹⁷⁷, а также тетрафенилборатов и перхлоратов щелочных металлов в ацетонитриле. Наблюдается заметная ассоциация в первых двух случаях; в последнем случае проводимость типична для растворов сильных электролитов¹⁷⁸.

Сульфоланы. Раствор безводной хлорной кислоты в сульфолане рекомендован в качестве устойчивого титранта^{179, 180}. Предварительные электрохимические исследования в сульфолане позволили выбрать подходящий электрод сравнения для этого растворителя¹⁸¹.

Исследована электропроводность растворов перхлоратов щелочных металлов и четвертичного аммония^{182, 183}. Соли в сульфолане в основном имеют слабую тенденцию к ассоциации¹⁸³; определены также числа сольватации исследованных катионов¹⁸².

Диметилсульфоксид. Недавно появились обзоры по использованию диметилсульфоксида как растворителя при кислотно-основном титровании^{184, 185}. Диметилсульфоксид (ДМСО) используют в качестве растворителя при титровании карбоновых кислот^{186, 187} фенолов¹⁸⁶, неорганических кислот¹⁸⁷⁻¹⁸⁹, четвертичных аммониевых солей¹⁹⁰, углеводородов¹⁹¹ и N-гетероциклических соединений¹⁹². Конечные точки титрования определяют потенциометрическим методом с висмутовым¹⁸⁶⁻¹⁸⁸ и стеклянным¹⁸⁹ электродами.

Значения кажущихся pK (потенциалов полунейтрализации) соединений кислотного характера в среде диметилсульфоксида, определенные с висмутовым электродом, были сопоставлены с константами диссоциации их в воде; соотношения для фенолов, алифатических карбоновых кислот и замещенных бензойной кислоты даны соответственно уравнениями:

$$E_{1/2} \text{ ДМСО} = -150-75 pK_{\text{H}_2\text{O}} \quad (10)$$

$$E_{1/2} \text{ ДМСО} = -125-60 pK_{\text{H}_2\text{O}} \quad (11)$$

$$E_{1/2} \text{ ДМСО} = -60-100 pK_{\text{H}_2\text{O}} \quad (12)$$

Диметилсульфоксид проявляет более слабое нивелирующее действие в отношении карбоновых кислот, чем вода¹⁸⁸.

Для определения pK_a большого числа кислот и оснований в среде ДМСО был использован водородный электрод^{193, 194}. Потенциометрические исследования растворов кислот, оснований и их смесей показывают, что ионное произведение ДМСО равно $10^{-33,3}$,^{193, 194}. Константы диссоциации нейтральных и катионных кислот, измеренные в среде ДМСО, сопоставлены с соответствующими значениями для ацетонитрила¹⁹⁰. Поскольку в растворах кислот в среде ДМСО водородные связи образуются в значительной степени, константа гомосопряжения $K_{\text{HA}_2^-}$ в сто раз меньше, чем в среде ацетонитрила. Значения pK углеводородов определены спектрофотометрическим методом в среде смешанных растворителей диметилсульфоксид — уксусная кислота и диметилсульфоксид — трипропиламин¹⁹¹. С помощью стеклянного электрода в среде ДМСО определена вторая константа диссоциации серной кислоты; величина pK (14,5) на 11,4 единицы меньше, чем в среде ацетонитрила.

Метод э. д. с. и криоскопический метод были использованы для определения коэффициента активности хлорида лития в ДМСО¹⁹⁵; определены также энталпии растворения галогенидов щелочных металлов в среде ДМСО¹⁹⁶. В противоположность прежним данным, на основе рассчитанных энталпий растворения в среде ДМСО галогенид-ионы располагаются в том же порядке, что и в воде: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Детальные исследования, включающие ИК-спектроскопию, измерения электропровод-

ности и вязкости растворов $\text{HCl}-(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, показывают, что твердый кристаллический комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{SO}\cdot\text{HCl}$ ионизирован в растворе в виде $[(\text{CH}_3)_2\text{SOH}^+]\text{Cl}^-$ ¹⁹⁷.

Расплавы солей. Имеется несколько обзоров, содержащих данные по титрованию в среде этих неводных растворителей. Полезнымы являются общее обсуждение свойств расплавленных карбонатов как кислотно-основных растворителей¹⁹⁸, а также обзор по теоретическим основам и методам потенциометрических измерений в среде расплавленных солей¹⁹⁹. Интересен также краткий обзор по кондуктометрическим методам исследования в расплавленных солях²⁰⁰. Появился обширный обзор по измерению электропроводности 56 расплавленных фторидных систем²⁰¹.

При титровании в среде расплавленных солей наиболее широко применяют потенциометрический метод^{180, 202, 203}, хотя имеется также сообщение по индикаторному методу²⁰⁴. Исследована возможность использования стеклянных электродов в расплавах нитрат натрия — нитрат серебра²⁰⁵. С использованием уравнений, основанных на ионообменной теории мембранных потенциалов, рассчитаны теоретические потенциалы, которые согласуются с определенными экспериментально в этих системах. Исследовано поведение электродов из стекла пирекс и из мягкого стекла в смесях нитратов лития и калия при 150—200°²⁰⁶. Мягкие стеклянные электроды оказались в общем более стабильными и менее чувствительными к посторонним катионам в растворах, не содержащих ионов натрия. Выяснено поведение ионов водорода и кислорода в расплавах NaAlCl_4 ²⁰³. Протоны реагируют с растворителем с образованием сильнокислых ионов Al_2Cl_7^- :



Потенциометрическое титрование этого иона ионами кислорода [полученными из $\text{Ba}(\text{OH})_2$] с использованием алюминиевого индикаторного электрода предполагает, что O^{2-} является сильным трехкислотным основанием. Кислоту NaPO_3 титровали в расплаве нитрата калия при 350° растворами карбонатов калия и натрия потенциометрическим методом¹⁸⁰. Скачки потенциалов на кривых титрования соответствуют простому соотношению кислота — основание. Кажущаяся кислотность катионов уменьшается в ряду: $\text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$.

Описаны химические и электрохимические свойства SbCl_3 ²⁰⁷; расплав SbCl_3 используют как растворитель, который обладает донорно-акцепторными свойствами в отношении Cl^- ²⁰². Электрод Sb/SbCl_3 пригоден как индикаторный электрод на Cl^- в расплаве SbCl_3 . Результаты потенциометрического титрования $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ и TiCl как сильных доноров Cl^- растворами AlCl_3 как сильными акцепторами позволяют рассчитать ионное произведение растворителя ($K_i = [\text{Cl}^-][\text{SbCl}_2^+]$; $pK_i = 7,8 \pm 0,5$).

Кажущиеся константы диссоциации 2,4-динитрофенола и второй ступени диссоциации лимонной кислоты были определены в расплавах хлоридов и бромидов натрия и калия, нитрата и перхлората натрия; данные обработаны на основе упрощенного уравнения Дебая — Хюкеля²⁰⁴.

II. ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ШКАЛЫ КИСЛОТНОСТИ

Возрос интерес к общей проблеме относительной кислотности в пределах одного растворителя, а также к проблеме кислотности в различных растворителях. Большая часть работ по относительной кислотности в среде одного растворителя была рассмотрена в предыдущих разделах, но некоторые представлены в этом разделе.

Опубликованы обзоры по проблемам общих концепций кислотно-основного взаимодействия²⁰⁸, дифференцирующего действия кислородсо-

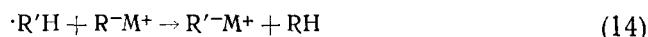
держащих растворителей на силу кислот²⁰⁹ и относительной кислотности СН-кислот²¹⁰⁻²¹². Предложен термодинамический метод установления шкал кислотности в неводных растворителях²¹³.

Обсуждена универсальная шкала кислотности растворов при любой температуре и в любом растворителе²¹⁴. Метод основан на измерении значений pH в растворителе и учете изменения химического потенциала при переносе протона в гипотетический раствор с активностью, равной единице в водном растворе при 25°.

Предложено несколько экспериментальных методов определения относительной кислотности. Так, за относительную шкалу кислотности в среде данного растворителя принята разность потенциалов полунейтрализации HClO_4 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ ²¹⁵. Измерена относительная шкала кислотности 38 растворителей. Установлены линейные зависимости между кислотными и основными пределами относительных шкал кислотности растворителей и соответственно их основными и кислотными свойствами²¹⁶. Зависимость между шкалами кислотности смесей вода — диметилсульфоксид, вода — этанол, вода — ацетонитрил, вода — серная кислота была установлена при измерении потенциала водородного электрода по отношению к электроду ферроцен/ферроциний-ион, потенциал которого, как полагают, неизменен во всех растворителях²¹⁷. Обсуждается возможность корреляции параметров полярографического восстановления металлоорганических соединений со значением pK_a соответствующих СН-кислот²¹⁸. Такая корреляция возможна, если коэффициенты переноса электронов равны и зависят только от электродного потенциала. Относительная основность ряда эфиров и ангидридов определена методом ЯМР путем измерения химсдвига хлороформа, растворенного в этих растворителях²¹⁹. Предложен метод измерения pK_a одноосновных кислот с использованием цепи с переносом²²⁰; преимущество метода состоит в отсутствии необходимости установления шкалы pH.

Свойства кислотно-основной пары в данном растворителе могут быть предсказаны на основе pK этой пары в воде и влияния растворителя на кислотно-основную пару такого же типа²²¹; для цепей этого метода кислотно-основные пары классифицированы по типу HB^+/B , $\text{H}_2\text{B}^{2+}/\text{BH}^+$, HA^-/A^- , $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$ и ROH/R^+ .

Рассмотрены три метода получения солей щелочных металлов очень слабых протонных кислот²²²:



Обсуждены термодинамические ограничения каждого метода.

III. СВОЙСТВА РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Химические и физико-химические свойства гексаметилфосфортиамида²²³, двуокиси серы²²⁴ и ковалентных оксихлоридов²²⁵ описаны в обширных обзорах. Обсуждены общие принципы, определяющие растворяющую способность растворителя и способность к различным видам сольватации²²⁶. Появился обзор по основным физико-химическим свойствам полиэлектролитов²²⁷.

Различными методами изучены факторы, определяющие взаимодействие растворителя с молекулами и ионами. Подробно рассмотрены результаты и методы кондуктометрического исследования электролитов в этаноле, диоксане, диметилформамиде, ацетонитриле, нитрометане и

ацетоне²²⁸, обсуждены теоретические аспекты свойств растворов электролитов в среде этих растворителей. Результаты кондуктометрических исследований растворов солей в чистых растворителях^{229, 230} и смесях растворителей^{231–233} рассмотрены с точки зрения ионной ассоциации^{230–233}, а также с точки зрения сольватации^{231–233}. Константы равновесия ионной ассоциации в смесях метанол — диоксан, ацетон — диоксан, диметилсульфоксид — диоксан связаны с величиной диэлектрической проницаемости растворителя^{232, 233}. Для изучения ассоциации тетраалкиламмониевых солей в четыреххлористом углероде и бензole использован эбулиоскопический метод²³⁴. Для данного катиона ассоциация возрастает в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{ClO}_4^-$. Для данного аниона ассоциация уменьшается с увеличением длины алкиламмониевого радикала. Обсуждаются эмпирические параметры для характеристики полярности растворителей как фактора, влияющего на химическое равновесие⁸⁷. Влияние растворителя на диссоциацию нейтральных и катионных кислот рассмотрено с точки зрения электростатической теории^{235, 236}.

Со времени последнего обзора исследование термодинамических свойств веществ в среде неводных растворителей привлекает значительное внимание. Абсолютные энтропии ионов в неводных растворителях $[S^0_2(X)]$ могут быть представлены уравнением

$$\bar{S}_2^0(X) = a + b\bar{S}_2^0(\text{H}_2\text{O}), \quad (17)$$

где a и b — константы, характеризующие растворитель, а \bar{S}_2^0 — абсолютная энтропия иона в воде²³⁷. Парциальная моляльная энтропия электролита увеличивается в ряду амиак < диметилформамид = этанол < метанол < метилформамид < формамид < вода. Влияние растворителя на свободную энергию растворенного вещества исследовано для аммиака²³⁸, расплава солей²³⁸, ацетонитрила²³⁹, диметилсульфоксида²⁴⁰, смесей диоксан — вода^{241, 242} и метанол — вода²⁴³ различными методами.

Термодинамические характеристики сольватации в смешанных растворителях обсуждаются на основе электростатической теории сольватации²⁴⁴. Предложен новый метод определения теплот растворения солей в чистых и смешанных растворителях²⁴⁵. Сольватация галогенид-ионов и ионов серебра в метаноле, диметилсульфоксида, ацетонитриле, диметилформамиде, нитрометане, сульфолане и диакрилкарбонате исследована с использованием коэффициентов активности, определенных потенциометрическим методом²⁴⁶. Степень взаимодействия растворителя с LiClO_4 , AgBF_4 ; $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ и $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ изучена в среде ТГФ, 2-метилтетрагидрофурана, тетрагидропирана и диоксана методом ЯМР-спектроскопии²⁴⁷.

Влияние водородной связи на кислотно-основное равновесие в неводных растворителях обсуждалось в работах^{248–250}.

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Имеется ряд обзоров по практическим аспектам титрования в среде неводных растворителей^{47, 251–258}. Для определения констант диссоциации слабых кислот в водной среде был использован полярографический метод, который может быть полезен для некоторых неводных растворителей²⁵⁹. Метод основан на равновесии, которое устанавливается между ионами SO_3^{2-} и слабой кислотой; концентрация HSO_3^- определяется полярографическим методом:



Быстрый полуавтоматический метод титрования двух-, трех-, четырех- и пятикомпонентных смесей кислот в среде неводных растворителей описан в²⁶⁰. Описан прибор, позволяющий измерять электропроводность неводных растворов электролитов с использованием поля высокой частоты²⁶¹. Среду для титрования индивидуальных кислот и их смесей можно выбрать на основе эмпирических зависимостей, которые получены для нитрилов, кетонов, эфиров, углеводородов, их производных и смесей этих растворителей:

$$\Delta E_{1/2} = B(pK_{H_2O}) - A \quad (19)$$

Здесь $\Delta E_{1/2}$ — разность потенциалов полунейтрализации исследуемой кислоты и бензойной²⁶². Константы A и B табулированы для соответствующих растворителей. В качестве стандарта для установления титров растворов кислот и оснований в различных неводных растворителях предложен перхлорат аммония²⁶³. В среде ацетона, метанола, этанола, метилэтилкетона, ДМФ и смеси бензол — метанол он ведет себя как кислота, а в среде смеси уксусной кислоты — уксусный ангидрид является основанием.

Новый точный термодинамический метод позволяет рассчитать стандартные электродные потенциалы в среде неводных растворителей и их смесей²⁶⁴. Метод использует стандартные электродные потенциалы в водном растворе и свободную энергию сольватации ионов. Предлагается определять относительную величину pH в неводных растворах посредством измерения потенциала цепи²⁶⁵: стеклянный электрод (используемое вещество в растворителе S) солевой мостик/каломельный электрод. Обсуждается оценка жидкостного потенциала в таких цепях. Исследовано специфическое влияние ДМФ и уксусной кислоты на потенциал стеклянного электрода²⁶⁶. Правильность показаний стеклянного электрода зависит от состава стекла. Сообщается об использовании висмутового микроэлектрода как индикаторного при кислотно-основном титровании²⁶⁷, твердого мембранныго Cu^{2+} электрода как индикаторного при комплексонометрическом титровании²⁶⁸ и чувствительного к катионам стеклянного электрода²⁶⁹.

Описано применение кислотно-основных индикаторов в неводных средах²⁷⁰. Синтезированный новый индикатор для кислотно-основного титрования в неводных средах²⁷¹. Константы кислотности ряда индикаторов в смесях воды с амином или уксусной кислотой рассмотрены с точки зрения сольватации²⁷². Функция кислотности H_0 установлена в среде вода — 2-бутоксиэтанол с использованием в качестве индикаторов первичных аминов²⁷³.

Дополнение переводчиков

Со времени опубликования обзора Дж. Лаговского появилось большое число новых работ, посвященных физической и аналитической химии неводных растворов. Краткий обзор наиболее интересных из этих работ приведен ниже. В него включены также некоторые работы советских и иностранных ученых, которые не вошли в приведенный выше обзор^{274—276}.

Внимание различных авторов продолжает привлекать исследование свойств аптонных диполярных растворителей, таких как ДМФ, ДМСО, гексаметилфосфотриамид и метилпирролидон^{277—287}. Рассмотрены вопросы, связанные с сольватацией ионов и молекул электролитов в индивидуальных и смешанных растворителях^{284—289}.

Большое внимание уделяется определению кислотности неводных растворов^{290—294}. В этой связи рассмотрены вопросы, связанные с сольватацией протона, способами сценки диффузионно-фазовых потенциалов и работой индикаторных электродов и электродов сравнения в различных средах^{290—292, 295—302}. Исследовано поведение ион-селективных мембранных электродов в неводных растворителях³⁰³.

Опубликован ряд работ по определению констант автопротолиза неводных растворителей и оценки их с использованием различных методов сравнительного расчета^{304—312}. Сравнительная оценка значений констант автопротолиза неводных растворителей, полученных различными авторами, приведена в³¹³.

Выяснена роль воды при кислотно-основном взаимодействии в среде растворителей с различными свойствами³¹⁴⁻³¹⁷. Показано, что незначительные примеси воды в растворителях, кислотные или основные свойства которых мали, приводят к резкому увеличению их констант автопротолиза. Установлены общие закономерности изменения пределов шкал кислотности смешанных протолитических растворителей³¹⁸. Приведены эмпирические уравнения для расчета значений кислотного и основного пределов относительных шкал кислотности смешанных растворителей³¹⁹. Измерены относительные шкалы кислотности различных бинарных смесей^{318, 320-322}.

Многие работы посвящены исследованию дифференцирующего влияния растворителей на силу электролитов^{313, 323-330}. Определены константы диссоциации различных групп электролитов в среде неводных растворителей^{324-329, 331-344}. Широко используется метод измерения потенциалов полунейтрализации электролитов в неводных растворах³⁴⁵⁻³⁶⁰. Исследовано влияние воды на диссоциацию различных соединений в неводных средах и измерены константы диссоциации их в среде смешанных растворителей^{355, 361-370}. Рассмотрена связь кислотности и основности органических соединений с их строением^{351, 359, 360, 364, 371-378}.

На основе измерений относительных шкал кислотности растворителей и потенциалов полунейтрализации определяемых соединений дано обоснование выбора оптимальных условий кислотно-основного потенциометрического титрования³⁷⁹. Этот метод позволяет учитывать влияние различных сорасторителей, содержащихся в неводном растворителе в качестве примесей, вносимых в титруемый раствор с определяемым соединением или титрантом и образующихся в процессе нейтрализации^{318, 320, 322, 320}. Исследовано влияние природы титранта на относительную шкалу кислотности ацетона³⁸¹. Исследованы условия кислотно-основного титрования в среде пропиленкарбоната³⁸². Данна количественная оценка условий титрования оснований и их смесей в неводных растворителях³⁸³. Рассмотрено влияние природы титранта и воды на кривые кислотно-основного титрования^{384, 385}. Предложены новые титранты и установочные вещества при титровании неводных растворов^{386, 387}. Описаны методы определения воды в различных растворителях³⁸⁸⁻³⁹⁰.

Для установления конечной точки титрования используют методы термокаталитического, хронокондуктометрического, кулонометрического, амперометрического и фототурбидиметрического титрования³⁹¹⁻³⁹⁸.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Harlow, D. H. Moggan, *Analyt. Chem.*, **40**, 418R (1968).
2. И. Р. Гутман, В. М. Мильман, А. Я. Владими尔斯кая, Нефтепереработка и нефтехимия, 1967, № 9, 43.
3. R. R. Grinstead, J. C. Davis, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1630 (1968).
4. T. Jasinski, H. Smagowski, *Roczniki Chem.*, **41**, 363 (1967).
5. R. Kogewa, Там же, **41**, 1783 (1967).
6. Т. Я. Медведь, Б. А. Королев, К. С. Юдина, Б. И. Степанов, М. И. Кабачник, Теор. и эксперим. химия, **4**, 116 (1968).
7. R. C. Paul, R. Kaushal, K. S. Dhindsa, S. S. Pahil, S. C. Ahluwalia, *J. Indian Chem. Soc.*, **44**, 964 (1967).
8. R. C. Paul, R. Kaushal, S. S. Pahil, Там же, **44**, 920 (1967).
9. R. C. Paul, R. Kaushal, S. S. Pahil, Там же, **44**, 995 (1967).
10. R. C. Paul, R. Kaushal, S. S. Pahil, Там же, **46**, 26 (1969).
11. Z. Stransky, V. Stuzka, *Chem. Zvesti*, **22**, 424 (1968).
12. B. Waligora, M. Paluch, *Chem. analit. (Warsaw)*, **13**, 421 (1968).
13. M. M. Davis, *Nat. Bur. Stand. (US), Monogr.*, **1968**, № 105.
14. S. R. Bhowmik, S. R. Palit, *J. Indian Chem. Soc.*, **44**, 1049 (1967).
15. C. Chevrot, J. Perichon, R. Buvet, *C. r.*, **C267**, 456 (1968).
16. J. Perichon, R. Buvet, *Bull. Soc. chim. France*, **1967**, 3697.
17. R. D. Parker, T. Vilimovs, *Analyst (London)*, **93**, 330 (1968).
18. J. S. Fritz, F. E. Gainor, *Talanta*, **15**, 939 (1968).
19. F. E. Gainor, *Nucl. Sci. Abstr.*, **21** (24), 47013 (1967).
20. Г. М. Гальперин, В. А. Ильина, Л. П. Петрова, Ф. П. Сидельковская, Зав. лаб., **34**, 416 (1968).
21. J. Nejtmankova, M. Nejtmank, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **34**, 504 (1969).
22. G. Непгюн, Е. Рунгог, *Mikrochim. Acta*, **1968**, 841.
23. А. И. Иванов, В. И. Словецкий, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, *ЖФХ*, **41**, 830 (1967).
24. T. Jasinski, Z. Pawlak, *Zeszyt nauk Wydzsa szkola ped. Gdanska, Mat. fiz. chem.*, **7**, 117 (1967).
25. В. К. Кондратов, Е. Г. Новиков, Ж. аналит. химии, **22**, 1881 (1967).
26. А. П. Кречков, Л. Н. Быкова, З. Г. Благодатская, Там же, **23**, 123 (1968).

27. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, О. Ф. Кириллова, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **10**, 386 (1967).
28. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. Т. Смолова, Там же, **10**, 504 (1967).
29. А. П. Крещков, В. А. Дроздов, В. Н. Князев, ЖФХ, **41**, 790 (1967).
30. А. П. Крещков, Л. П. Сенецкая, Т. А. Маликова, Там же, **42**, 284 (1968).
31. А. П. Крещков, С. В. Василева, П. А. Андреев, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, **1968**, в. 58, 273.
32. M. Lugowska, M. Machtinger, Bull. Soc. chim. France, **1968**, 5084.
33. С. Могеац, Там же, **1968**, 31.
34. Л. В. Мышляева, И. В. Седова, И. Г. Отрошенко, В. В. Пекшева, см.³¹, стр. 262.
35. C. H. Rochester, B. Rossall, J. Chem. Soc., **1967B**, 743.
36. H. Schmid, A. Machka, W. Melhardt, Montash. Chem., **99**, 443 (1968).
37. X. P. Тимотхеус, А. И. Тальвик, Реакц. способность орг. соединений, Тарту, **1966**, в. 3, 174.
38. А. И. Васютинский, А. А. Ткач, Ж. аналит. химии, **24**, 911 (1969).
39. Н. А. Чачапурдзе, Л. С. Калинина, В. И. Покровская, Пласт. масцы, **1968**, № 8, 57.
40. X. P. Тимотхеус, А. И. Тальвик, см.³⁷, стр. 158.
41. А. Н. Яровенко, К. А. Комарова, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, **1966**, в. 51, 246.
42. А. П. Крещков, Н. А. Казарян, К. Н. Шулунова, Ж. аналит. химии, **23**, 1199 (1968).
43. L. Nyitrai, Gyogyszereszet, **10**, 215 (1966).
44. S. K. Chatterjee, Indian J. Chem., **7**, 605 (1969).
45. T. Fernandez, E. Casassa, An. Quim., **64**, 315 (1968).
46. А. П. Крещков, Н. А. Казарян, Е. С. Рубцова, Зав. лаб., **34**, 533 (1968).
47. C. K. Mann, Electroanal. Chem., **3**, 57 (1969).
48. T. A. Kiss, T. M. Sugakui, Mikrochim. acta, **1968**, 102.
49. А. П. Крещков, Л. П. Сенецкая, Т. А. Маликова, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, **1967**, в. 54, 122.
50. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, С. М. Милаев, Н. Ш. Алдарова, Тр. Вост.-Сиб. технол. ин-та, **1**, 61 (1966).
51. В. И. Дулова, Н. Р. Молчалова, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **11**, 980 (1968).
52. D. Jannakoudakis, P. G. Navridis, Chim. Chron. A, **33** (10) 107 (1968).
53. P. O. I. Virtanen, Suom. Kemistilehti B, **42**, 199 (1969).
54. R. C. Paul, H. M. Kapil, S. S. Pahil, S. C. Ahluwalia, Indian J. Chem., **6**, 720 (1968).
55. В. П. Тунгусов, К. П. Мищенко, Ж. структ. химии, **8**, 1005 (1967).
56. А. М. Шкодин, Н. К. Левицкая, В. Д. Ложников. Электрохимия, **3**, 1474 (1967).
57. J. Barthel, G. Schwitzgebel, Ztschr. Phys. Chem., **154**, 173 (1967).
58. J. Barthel, G. Schwitzgebel, Там же, **154**, 181 (1967).
59. О. А. Птицына, Г. Г. Лятиев, В. Н. Крищенко, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 955.
60. А. М. Шкодин, Т. П. Согоян, Л. И. Козынюк, Укр. хим. ж., **34**, 135 (1968).
61. А. М. Шкодин, Т. П. Согоян, Там же, **34**, 1234 (1968).
62. А. М. Шкодин, Т. П. Согоян, Там же, **35**, 363 (1969).
63. O. Porousch, A. J. Dill, Analyt. Chem., **41**, 456, 2037 (1969).
64. В. М. Аксененко, Е. Г. Аксененко, Зав. лаб., **34**, 535 (1968).
65. J. Vercik, M. Sakrt, Chem. Zvesti, **22**, 755 (1968).
66. J. Vercik, M. Sakrt, K. Derzsiova, Там же, **22**, 761 (1968).
67. J. Vercik, Z. Illadky, Proc. Conf. Appl. Phys.-Chem. Methods Chem. Analys., Budapest, **1**, 142 (1966).
68. М. Н. Челнокова, Л. Н. Дубровина, Ж. аналит. химии, **23**, 1076 (1968).
69. A. Francina, A. Lamotte, J. C. Merlin, C. r., **C267**, 763 (1968).
70. T. Jasinski, R. Kogawa, Chem. analit. (Warsawa), **13**, 1319 (1968).
71. В. К. Кондратов, Е. Г. Новиков, Ж. аналит. химии, **23**, 631 (1968).
72. А. П. Крещков, П. А. Андреев, С. В. Василева, см.⁴⁹, стр. 111.
73. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, З. Г. Благодатская, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **11**, 1223 (1968).
74. О. А. Найденова, Зап. Ленингр. сельскохоз. ин-та, **117** (1), 46 (1968).
75. З. Ф. Шахова, Е. Н. Семенёвская, А. А. Меркулова, Ж. неорг. химии, **13**, 1890 (1968).
76. Н. Н. Безингер, Г. Д. Гальперн, Н. Т. Иванова, Г. А. Семишко, Ж. аналит. химии, **23**, 1538 (1968).
77. G. D. Christian, Analyt. chim. acta, **46**, 77 (1969).

78. К. И. Евстратова, В. И. Куро в, Н. А. Гончарова, А. И. Иванова, В. Я. Соломко, Ж. аналит. химии, **22**, 1160 (1967).
79. T. Jasinski, Z. Pawlak, Roczniki Chem., **41**, 1943 (1967).
80. T. Jasinski, Z. Pawlak, Zesz. nauk Wyzsza szkola ped. Gdanska, Mat. fiz. chem., **8**, 115 (1968).
81. T. Jasinski, Z. Pawlak, Там же, **8**, 141 (1968).
82. T. Jasinski, Z. Pawlak, Там же, **8**, 155 (1968).
83. В. К. Кондратов, Е. Г. Новиков, Ж. аналит. химии, **22**, 1245 (1967).
84. А. П. Крещков, Н. Ш. Алдарова, А. А. Изыннеев, Тр. Бурятск. комплексн. н.-иссл. ин-та АН СССР, Сиб. отд., **1966**, в. **20**, 233.
85. Л. П. Крылова, О. И. Подосиновикова, В. Б. Лосев, Лакокрасочн. матер. и их примен., **1968**, № **1**, 46.
86. А. Н. Яровенко, Л. А. Бондарева, см.³¹, стр. 298.
87. C. Reichardt, K. Dimroth, Fortschr., **11**, 1 (1968).
88. R. C. Paul, R. Kumar, K. S. Dhindsa, S. C. Ahluwalia, S. P. Narula, Indian J. Chem., **6**, 641 (1968).
89. R. J. Gillespie, Inorg. Sulphur. Chem., **1968**, 563.
90. R. J. Gillespie, Canad. Chem. Educ., **4**, (3), 9 (1969).
91. R. J. Gillespie, Accounts Chem. Res., **1**, 202 (1968).
92. R. C. Thompson, Inorg. Sulphur Chem., **1968**, 587.
93. R. Oda, Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi, **25**, 1192 (1967).
94. О. И. Качурина, ЖФХ, **41**, 2245 (1967).
95. N. Bout, J. Potier, Rev. Chim. Miner., **4**, 621 (1967).
96. R. J. Gillespie, G. P. Perez, Inorg. Chem., **8**, 1233 (1969).
97. D. M. Brower, Rec. trav. chim., **87**, 225 (1968).
98. R. C. Paul, V. P. Kapila, K. C. Malhotra, Chem. Commun., **11**, 644 (1968).
99. T. C. Wehman, A. I. Popov, J. Phys. Chem., **72**, 4031 (1968).
100. C. Hennart, G. Bertelaar, Ind. chim. Belge, **32**, 893 (1967).
101. W. Jedrzejewski, J. Badecka-Jedrzejewska, Chem. analit. (Warsawa), **14**, 73 (1969).
102. I. Krausz, A. Endori-Havas, M. Kaldy, E. Fodor, Ann. Univ. Sci. Budapest, Rolando Eotvos Nominatae Sect. Chim., **10**, 77 (1968).
103. V. Plichon, Bull. Soc. chim. France, **1967**, 2382.
104. Z. Stransky, V. Stuzka, Chem. Zvesti, **22**, 341 (1968).
105. Н. Н. Безингер, Г. Д. Гальперн, Ж. аналит. химии, **23**, 635 (1968).
106. В. П. Георгиевский, Н. П. Дзюба, Там же, **22**, 128 (1967).
107. Е. Г. Новиков, В. К. Кондратов, Там же, **23**, 955 (1968).
108. Ш. М. Шаламберидзе, А. В. Гоциридзе, Г. Е. Деканозидзе, Тр. ин-та фармакохимии АН Груз. ССР, **1967**, Сер. 1, в. 10, 82.
109. М. И. Якушкин, В. М. Евгашин, Р. В. Базилева, Conf. Chem. Chem. Process. Petrol. Natur. Gas, Plenary lecture, Budapest, 1965 (Pub. 1968), 666.
110. А. П. Крещков, Л. Б. Кузнецова, Ж. аналит. химии, **24**, 508 (1969).
111. А. П. Крещков, А. Н. Яровенко, Л. А. Бондарева, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **12**, 123 (1969).
112. T. Jasinski, J. S. Gorecki, Zesz. nauk Wyzsza szkola ped. Gdanska, Mat. fiz. chem., **7**, 97 (1967).
113. А. П. Крещков, Г. П. Свищунова, В. Д. Матвеев, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **11**, 58 (1968).
114. V. J. Vajgand, T. J. Todorovski, Glas. Hem. Drus., Beograd, **31**, 153 (1966).
115. V. J. Vajgand, T. A. Kiss, F. F. Gaal, I. J. Zsigrai, Talanta, **15**, 699 (1968).
116. S. Groszkowski, H. Hasztar, Chem. analit. (Warsawa), **13**, 385 (1968).
117. В. А. Борк, Л. А. Швыркова, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **10**, 1094 (1967).
118. В. А. Борк, К. С. Сальникова, Ж. аналит. химии, **23**, 901 (1968).
119. T. Jasinski, Z. Pawlak, Chem. analit. (Warsawa), **11**, 999 (1966).
120. M. Zahradnick, L. Safarik, S. Stefek, M. Blesova, Sci. Pharm. Proc., 25th, 1965 (pub. 1966), 2, 205 (1966).
121. R. Gaboiaud, C. r., **C265**, 425 (1967).
122. P. Kovacs, Acta pharm. Hung., **39** (2), 88 (1969).
123. O. W. Kolling, D. A. Garber, Analyst. Chem., **39**, 1562 (1967).
124. O. W. Kolling, Там же, **40**, 956 (1968).
125. В. Д. Рыжов, Р. М. Куликова, ЖХХ, **39**, 740 (1969).
126. R. C. Paul, S. K. Rehani, S. S. Rahil, S. C. Ahluwalia, Indian J. Chem., **7**, 712 (1969).
127. R. C. Paul, R. Dev, J. L. Vashist, Там же, **7**, 377 (1969).
128. T. Jasinski, Z. Kokot, Chem. analit (Warsawa), **14**, 67 (1969).
129. Н. Г. Мурыгина, В. И. Дулова, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **11**, 511 (1968).
130. В. И. Дулова, Н. В. Личкова, Л. П. Ивлева, ЖХХ, **37**, 1181 (1967).

131. С. М. Петров, Ю. И. Уманский, *ЖФХ*, **41**, 1374 (1967).
132. T. Jasinski, Z. Kokot, W. Grabowska, *Roczniki Chem.*, **42**, 1925 (1968).
133. T. Jasinski, Z. Kokot, W. Grabowska, Там же, **41**, 1773 (1967).
134. T. Jasinski, Z. Kokot, *Chem. analit* (Warsawa), **13**, 111 (1968).
135. В. М. Удовенко, В. П. Стасевич, И. Г. Суглобова, Д. Н. Суглобов, *Радиохимия*, **10**, 6 (1968).
136. Н. С. Mгithyunjaya, *Curr. Sci.*, **36**, 537 (1967).
137. Н. С. Mгithyunjaya, A. R. V. Murthy, *Indian J. Chem.*, **5**, 430 (1967).
138. R. C. Paul, *New Pathways Inorg. Chem.*, **1968**, 233.
139. В. И. Словецкий, А. И. Иванов, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, *ЖФХ*, **41**, 834 (1967).
140. В. П. Георгиевский, Н. П. Дзюба, Ж. аналит. химии, **24**, 286 (1969).
141. V. Karpinska, A. Plachova, *Chem. Prum.*, **18**, 607 (1968).
142. А. П. Кречков, В. А. Дроzdov, В. Н. Князев, Пласт. массы, **1969**, № 2, 69.
143. J. Badoz-Lambling, G. Demange-Guerin, *Analyt. Letters*, **2**, 123 (1969).
144. Z. Hladky, J. Vrestal, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **34**, 984 (1969).
145. Z. Hladky, J. Vrestal, Там же, **34**, 1098 (1969).
146. R. C. Paul, O. C. Vaidya, *Indian J. Chem.*, **6**, 151 (1968).
147. M. L. Berardelli, G. Pistoia, A. M. Polearo, *Ric. Sci.*, **38**, 814 (1968).
148. D. V. S. Jain, B. S. Lark, S. P. Kochar, V. K. Gupta, *Indian J. Chem.*, **7**, 256 (1969).
149. C. R. Kanekar, C. L. Khetrapal, K. V. Ramiah, C. A. Indirachary, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **A66** (4), 189 (1967).
150. G. Pistoia, G. Pesci, B. Serosati, *Ric. Sci.*, **37**, 1167 (1967).
151. В. П. Барabanov, А. И. Курмаева, В. З. Богданов, *Изв. вузов, Химия и хим. технол.*, **12**, 102 (1969).
152. R. C. Paul, J. P. Singla, S. P. Nagula, *J. Phys. Chem.*, **73**, 741 (1969).
153. C. M. Criss, E. Luksha, Там же, **72**, 2966 (1968).
154. R. C. Paul, J. P. Singla, R. Dev, *Indian J. Chem.*, **7**, 170 (1969).
155. R. C. Paul, R. Dev, Там же, **7**, 392 (1969).
156. S. Guiot, B. Tremillon, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **18**, 261 (1968).
157. R. D. Singh, P. P. Rastogi, R. Gopal, *Canad. J. Chem.*, **46**, 3525 (1968).
158. S. L. Culp, J. A. Caruso, *Analyt. Chem.*, **41**, 1329 (1969).
159. S. L. Culp, J. A. Caruso, Там же, **41**, 1876 (1969).
160. M. L. Anderson, R. N. Hamner, Там же, **40**, 940 (1968).
161. J. A. Caruso, G. G. Jones, A. I. Popov, *Analyt. Chim. Acta*, **40**, 49 (1968).
162. J. A. Caruso, A. I. Popov, *J. Phys. Chem.*, **72**, 918 (1968).
163. J. J. Lagowski, *Chemistry*, **41**, 10 (1968).
164. D. Bauer, *Bull. soc. chim. France*, **1968**, 4313.
165. J. Badoz-Lambling, M. Herlem, A. Thiebault, *Analyt. Letters*, **2**, 35 (1969).
166. R. A. Shiruba, W. L. Jolly, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5289 (1968).
167. L. M. Mukherjee, J. J. Kelly, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2348 (1967).
168. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., S. Bhowmik, *Analyt. Chem.*, **39**, 1627 (1967).
169. J. P. Saget, V. Plichon, *Bull. Soc. chim. France*, **1969**, 1395.
170. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., S. Bhowmik, *Analyt. Chem.*, **39**, 315 (1967).
171. B. Kratochvil, E. Lorah, C. Garber, *Analyt. Chem.*, **41**, 1793 (1969).
172. G. Tagliavini, P. Zanella, *Analyt. chim. Acta*, **40**, 33 (1968).
173. H. C. Mрутхуняя, A. R. V. Murthy, *Analyt. Chem.*, **41**, 1186 (1969).
174. H. C. Mрутхуняя, A. R. V. Murthy, *Indian J. Chem.*, **7**, 403 (1969).
175. I. Y. Ahmed, C. D. Schmulbach, *Inorg. Chem.*, **8**, 1411 (1969).
176. S. Minc, L. Wervlan, *Roczniki Chem.*, **40**, 1989 (1966).
177. J. J. Banewicz, J. A. Maguire, P. S. Shih, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1960 (1968).
178. R. L. Kay, B. J. Hales, G. P. Cunningham, Там же, **71**, 3925 (1967).
179. J. F. Coetzee, R. J. Bertozzi, *Analyt. Chem.*, **41**, 860 (1969).
180. A. M. S. El Din, H. D. T. El Din, A. A. El Hosary, *Electrochim. Acta*, **13**, 407 (1968).
181. J. Desbarres, P. Pichet, R. L. Benoit, Там же, **13**, 1899 (1968).
182. M. Della Monica, U. Lamanna, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4329 (1968).
183. M. Della Monica, U. Lamanna, L. Jannelli, *Gass. chim. Ital.*, **97**, 367 (1967).
184. A. Collumeau, *Bull. Soc. chim. France*, **1968**, 4317.
185. J. A. Martin, J. Duperis, Там же, **1968**, 138.
186. T. Jasinski, E. Kwiatkowski, *Zesz. nauk Wyzsza szkola ped. Gdanska, Mat. fiz. chem.*, **8**, 101 (1968).
187. T. Jasinski, E. Kwiatkowski, Там же, **8**, 107 (1968).

188. T. Jasinski, E. Kwiatkowski, Там же, **8**, 111 (1968).
189. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., J. Am. Chem. Soc., **90**, 5961 (1968).
190. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., S. Bhowmik, Там же, **90**, 23 (1968).
191. R. Khun, D. Rewicki, Ann. Chem., **706**, 250 (1967).
192. R. Morales, Analyt. Chem., **40**, 1148 (1968).
193. J. Courtot-Coupez, M. Le Demezet, Bull. soc. chim. France, **1969**, 1033.
194. J. Courtot-Coupez, M. Le Demezet, С. р., **C266**, 1438 (1968).
195. G. Holleck, D. R. Cogley, J. N. Butler, J. Electrochem. Soc., **116**, 952 (1969).
196. R. F. Rodewald, K. Mahendran, J. L. Bear, R. Fuchs, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6698 (1968).
197. J. A. Olabe, M. C. Giordano, A. J. Arvia, Electrochim. Acta, **12**, 907 (1967).
198. G. J. Janz, J. Chem. Ed., **44**, 581 (1967).
199. C. G. M. Dijkhuis, R. Dijkhuis, G. J. Janz, Chem. Revs., **68**, 253 (1968).
200. T. P. Madhavan, Trans. Soc. Advan. Electrochem. Sci. Technol. (Karaikudi), **2**, 6 (1967).
201. G. D. Robbins, J. Electrochem. Soc., **116**, 813 (1969).
202. D. Bauer, P. Texier, С. р., **C266**, 602 (1968).
203. G. Letisse, B. Tremillon, J. Electroanalyt. Chem. Interfacial Electrochein., **17**, 371 (1968).
204. R. Fischer, Bull. soc. chim. France, **1967**, 2094.
205. R. H. Doremus, J. Phys. Chem., **72**, 2877 (1968).
206. G. G. Bombi, G. A. Mazzocchin, M. Fiorani, J. Electroanalyt. Chem. Interfacial Electrochein., **20**, 195 (1969).
207. P. Texier, Bull. Soc. chim. France, **1968**, 4315.
208. V. Bagaw, Chem. Listy, **62**, 280 (1968).
209. В. И. Дулова, Н. В. Личкова, Л. П. Ивлева, Усп. химии, **37**, 1893 (1968).
210. А. И. Шатенштейн, И. О. Шапиро, Усп. химии, **37**, 1946 (1968).
211. A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory in Organic Chemistry, Univ. of California, Berkeley, 1965.
212. A. Streitwieser, Recent Studies of Acidities of Hydrocarbons, Univ. of California, Berkeley, 1967.
213. R. Gaboriaud, Ann. Chim., **2**, 201 (1967).
214. C. L. de Ligny, M. Aliepaag, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **86**, 1182 (1967).
215. А. П. Кречков, Л. Н. Быкова, З. Г. Благодатская, В. Д. Ардашникова, Ж. аналит. химии, **23**, 271 (1968).
216. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, см. ³¹, стр. 283.
217. J. Vedel, Ann. Chim., **2**, 335 (1967).
218. К. П. Бутин, А. Н. Кашин, И. П. Белецкая, О. А. Рeutов, J. Organometal. Chem., **16**, 27 (1969).
219. C. Agami, M. Andrac-Taussig, Bull. soc. chim. France, **1968**, 952.
220. J. C. Pariaud, J. Dumas, R. Mauger, С. р., **C264**, 847 (1967).
221. A. Collumeau, Bull. Soc. chim. France, **1968**, 5087.
222. W. L. Jolly, Inorg. Chem., **6**, 1435 (1967).
223. H. Normant, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **6**, 1046 (1967).
224. W. Karcher, H. Hecht, Chem. Nichtwaessrigen Ionis. Loesungsm., **3**, 79 (1967).
225. V. Gutmann, Halogen Chem., **2**, 399 (1967).
226. G. Cauquis, Introd. Method Electrochim., Rec. Trav. Sess. 1964—1965, **1**, 125 (1967).
227. В. П. Барабанов, Тр. Казанск. хим.-техн. ин-та, **1967**, в. 36, 290.
228. J. Barthel, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **7**, 260 (1968).
229. F. Barriera, G. J. Hills, Trans. Faraday Soc., **64**, 1359 (1968).
230. J. T. Skinner, E. L. Cussler, R. M. Fuoss, J. Phys. Chem., **71**, 4455 (1967).
231. W. L. Marshall, A. S. Quist, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., **58**, 901 (1967).
232. G. Pistoia, A. M. Polearo, S. Schiavo, Ric. Sci., **37**, 227 (1967).
233. G. Pistoia, A. M. Polearo, S. Schiavo, Ric. Sci., **37**, 300 (1967).
234. П. А. Загорец, А. В. Очкун, см. ³¹, стр. 48.
235. R. Reynaud, Bull. soc. chim. France, **1967**, 4605.
236. R. Reynaud, С. р., **C264**, 1796 (1967).
237. C. M. Criss, R. P. Held, E. Luksha, J. Phys. Chem., **72**, 2970 (1968).
238. J. A. Plambeck, Canad. J. Chem., **47**, 1401 (1969).
239. F. Lolmann, Chem. Phys. Lett., **2**, 659 (1968).
240. M. E. Clark, J. L. V. Bear, J. Inorg. Nuclear Chem., **31**, 2619 (1969).
241. H. P. Bennetto, D. Feakins, Hydrogen-Bonded Solvent Systems, Proc. Symp., A, **1968**, 235.
242. H. P. Bennetto, D. Feakins, K. G. Lawrence, J. Chem. Soc., A, **1968**, 1493.
243. A. L. Andrews, H. P. Bennetto, D. Feakins, K. G. Lawrence, R. P. T. Tomkins, Там же, A, **1968**, 1486 (1968).
244. J. Padova, J. Phys. Chem., **72**, 796.

245. Г. А. Крестов, И. В. Егорова, Теор. и эксперим. химия, **4**, 623 (1968).
 246. R. L. Benoit, Inorg. Nucl. Chem. Lett., **4**, 723 (1968).
 247. D. Nicholls, M. Szwarc, J. Phys. Chem., **71**, 2727 (1967).
 248. S. K. Chatterjee, Canad. J. Chem., **47**, 2323 (1969).
 249. R. J. N. Hargraves, Talanta, **15**, 1345 (1968).
 250. I. M. Kolthoff, M. K. Chantopon и др., Analyt. Chem., **39**, 1080 (1967).
 251. Л. Н. Быкова, А. П. Крешков, Н. А. Казарян, И. Д. Певзнер, Усп. химии, **37**, 677 (1968).
 252. J. M. García Diez, Galenica Acta, **20** (3—4), 95 (1967).
 253. W. Huber, Titrations in Non-aqueous Solvents, Academic Press, N. Y. 1967.
 254. R. Janssen, Ind. chim. Belge, **32**, 1307 (1967).
 255. B. Kratochvil, Chem. Can., **20**, (12), 19 (1968).
 256. А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Кислотно-основное титрование в неводных средах, «Химия», М., 1967.
 257. J. J. Lagowski, The Chemistry of Non-aqueous Solvents, vol. II: Acidic and Basic Solvents, Academic Press, N. Y., 1967.
 258. R. Schaal, Mises J. Sci., **2**, 139 (1967).
 259. А. Г. Волошин, ЖФХ, **41**, 2074 (1967).
 260. А. П. Крешков, Г. П. Свистунова, Ж. аналит. химии, **24**, 321 (1969).
 261. В. П. Барабанов, С. Г. Санников, И. А. Ключков, Электрохимия, **3**, 1253 (1967).
 262. И. А. Гурьев, З. М. Гурьева, Тр. по химии и хим. технологии, Горький, 1968, в. 2, 97.
 263. А. И. Бусев, В. К. Акимов, И. А. Емельянова, Ж. аналит. химии, **23**, 616 (1968).
 264. Н. Е. Хомутов, см. ³¹, стр. 147.
 265. M. Alfenaag, Ned. Chem. Ind., **9** (10), 186 (1967).
 266. И. С. Ивановская, М. М. Шульц, Электрохимия, **4**, 1045 (1968).
 267. B. Waligora, M. Paluch, A. Kagoński, Zeszyt Nauk. Uniwers. Jagiellon. Pr Chem., **11**, 271 (1966).
 268. G. A. Rechnitz, N. C. Keniry, Analyt. Lett., **2**, 395 (1969).
 269. J. E. McClure, T. B. Reddy, Analyt. Chem., **40**, 2064 (1968).
 270. J. F. Duchemin, Inform. Quim. Analys., **21** (3), 105 (1967).
 271. H. Strzelecka, M. Simalty, Bull. soc. chim. France, **1968**, 832.
 272. R. Gaboriaud, C. r., **C264**, 934 (1967).
 273. J. G. Tillett, R. C. Young, J. Chem. Soc., B 1968, 209.

Дополнительная литература *

274. Тр. I Всесоюзн. конф. по аналит. химии неводн. р-ров и их физ.-хим. св-вам, изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, **1968**, ч. I и II.
 275. A. Collumeau, Effects de solvant sur les équilibres acids-bases, Bibliogr. CEA, 1969, № 147.
 276. Y. E. Coetzee, C. D. Ritchie, Solute-solvent interaction, N. Y., Dekker, 1969.
 277. C. Agami, M. Caillot, Bull. soc. chim. France, **1969**, 1990.
 278. C. Agami, Там же, **1969**, 2183.
 279. M. Breant, G. Demange-Guerin, Там же, **1969**, 2935.
 280. А. Норман, Усп. химии, **39**, 990 (1970).
 281. R. L. Benoit, G. Chouix, Canad. J. Chem., **46**, 3215 (1968).
 282. M. Breant, M. Dupin, С. г. **C269**, 306 (1969).
 283. Goro Wada, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 890 (1969).
 284. G. Chouix, R. L. Benoit, J. Am. Chem. Soc., **91**, 6221 (1969).
 285. R. Fuchs, I. L. Bear, R. F. Rodewald, Там же, **91**, 5797 (1969).
 286. D. Feakins, K. H. Khoo, J. Chem. Soc., **1970A**, 361.
 287. В. Ф. Чесноков, И. М. Боховкин, А. П. Орлова, Е. Г. Веселкова, ЖОХ, **38C**, 12 (1968).
 288. В. Ф. Чесноков, И. М. Боховкин, И. В. Хазова, Там же, **39**, 500 (1969).
 289. K. Dimroth, C. Reichardt, Lieb. Ann. Chem., **727**, 93 (1969).
 290. В. В. Александров, Л. С. Гуляева, ЖФХ, **43**, 1116 (1969).
 291. В. В. Александров, А. А. Бурахович, Там же, **44**, 2047 (1970).
 292. В. В. Александров, А. А. Бурахович, Вестник Харьковск. ун-та, № 46, сер. хим., 1970, в. 1, 10, 14.
 293. В. П. Барабанов, Р. В. Хайрулин, Тр. Казанского хим.-технол. ин-та, 1969, в. 40, ч. 2, 99.
 294. J. C. Halle, R. Gaboriaud, R. Schaal, Bull. Soc. chim. France, **1970**, 2047.
 295. J. Courtot-Coupez, M. Ch. Madec, M. Le Démézet, С. г., **C270**, 1329 (1970).

* Составлена переводчиками.

296. M. K. Chantoppi, мл., I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., **92**, 2236 (1970).
 297. R. Gaboriaud, С. г., **C270**, 1925 (1970).
 298. R. Reinaud, G. Champetier, Там же, **C269**, 777 (1969).
 299. Л. С. Гуляева, В. В. Александров, Т. С. Секачева, Пром. хим. реактивов и особо чист. в-в, **1968**, в. 12 (18), 329.
 300. J. Juillard, Bull. soc. chim. France, **1970**, 2040.
 301. Н. Е. Хомутов, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, **1969**, в. 62, 134, 137.
 302. J. Végelet, J. chim. phys., **66**, 1054 (1969).
 303. N. A. Kazarian, E. Rungg, Anal. chim. acta, **51**, 213 (1970).
 304. I. M. Kolthoff, M. K. Chantoppi, мл. J. Phys. Chem., **72**, 2270 (1968).
 305. А. П. Корешков, Н. Ш. Алдарова, Б. Б. Танганов, ЖФХ, **44**, 2089 (1970).
 306. С. И. Петров, Л. Н. Быкова см. ³¹, стр. 287.
 307. А. П. Крещков, Н. Ш. Алдарова, Л. П. Сенецкая, М. В. Славгородская, ЖФХ, **43**, 2638 (1969).
 308. А. П. Крещков, Н. Ш. Алдарова, Н. Т. Смолова, Там же, **43**, 2846 (1969).
 309. А. П. Крещков, Н. Ш. Алдарова, Б. Б. Танганов, М. В. Славгородская, Там же, **44**, 224 (1970).
 310. А. П. Крещков, Н. Ш. Алдарова, Б. Б. Танганов, Там же, **44**, 504 (1970).
 311. А. П. Крещков, Н. Ш. Алдарова, Н. Т. Смолова, А. И. Рягузов, Там же, **44**, 1126 (1970).
 312. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, Ж. аналит. химии, **25**, 5 (1970).
 313. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, Усп. химии, **39**, 1630 (1970).
 314. С. И. Петров, Л. Н. Быкова, Ж. аналит. химии, **25**, 1687 (1970).
 315. R. Gaboriaud, J. Zebievge, R. Schaal, С. г., **266C**, 746 (1968).
 316. J. C. Halle, R. Gaboriaud, R. Schaal, Bull. Soc. chim. France, **1969**, 1851.
 317. R. Gaboriaud, R. Schaal, J. chim. phys., **66**, 730 (1969).
 318. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, В. Д. Ардашникова, Ж. аналит. химии, **24**, 1453 (1969).
 319. С. И. Петров, Л. Н. Быкова, Там же, **24**, 1629 (1969).
 320. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, З. Г. Благодатская, см. ²⁷⁴, ч. 1, стр. 115.
 321. Н. Ш. Алдарова, Б. Б. Танганов, ЖОХ, **39**, 1280 (1969).
 322. Н. Ш. Алдарова, Н. Т. Смолова, Г. В. Туроццева, см. ³⁰¹, стр. 235.
 323. Н. П. Комарь, Зав. лаб. **34**, 513 (1968).
 324. С. И. Петров, Л. Н. Быкова, Реакц. способн. орг. соед., Тарту, **7**, в. 2 (24), 490 (1970).
 325. Н. Р. Молчанова, В. И. Дулова, ЖФХ, **44**, 1542 (1970).
 326. В. И. Дулова, Л. И. Гуреева, в сб. Комплексообраз., межмолек. взаимодействие и соосаждение в некот. системах, Днепропетровск, 1970, стр. 50.
 327. Н. Р. Молчанова, В. И. Дулова. Там же, стр. 61.
 328. В. И. Дулова, Н. Р. Молчанова, Л. П. Журавлева, Там же, стр. 65.
 329. В. И. Дулова, Н. С. Гордиенко, В. Л. Дубина, Там же, стр. 69.
 330. Н. Г. Фалеев, Ю. Н. Белоконь, В. М. Беликов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 73.
 331. J. Bessiere, Anal. chim. acta, **52**, 55 (1970).
 332. J. Bessiere, Bull. soc. chim. France, **1969**, 3353, 3356.
 333. R. H. Erlich, A. I. Rorov, J. Phys. Chem., **74**, 338 (1970).
 334. К. И. Евстратова, Н. А. Гончарова, В. В. Белозерская, Электрохимия, **5**, 116 (1969).
 335. J. Badoz-Lambing, M. Heglem, Anal. Lett., **2**, 35 (1969).
 336. M. Heglem, A. Thiebault, Bull. soc. chim. France, **1970**, 383.
 337. W. M. Waithmann, W. Simon, Helv. chim. acta, **52**, 2054 (1969).
 338. А. А. Григорьева, Л. Л. Спивак, ЖФХ, **44**, 440 (1970).
 339. К. И. Евстратова, Н. А. Эль Раббат, Н. А. Кунина, Там же, **43**, 2850 (1969).
 340. I. M. Kolthoff, M. K. Chantoppi, мл., J. Phys. Chem., **73**, 4029 (1969).
 341. J. Juillard, J. chim. phys., **67**, 691 (1970).
 342. A. J. Zille, J. T. Stock, Analyt. Chem., **42**, 527 (1970).
 343. Л. Н. Быкова, А. П. Крещков, И. Д. Певзнер, см. ²⁷⁴, ч. 1, стр. 28.
 344. Л. Н. Быкова, А. П. Крещков, З. Г. Благодатская, Там же, стр. 33.
 345. Н. А. Казарян, А. П. Крещков, Е. С. Рубцова, Там же, ч. 1, стр. 37.
 346. R. Mogales, Anal. chim. acta, **48**, 309 (1969).
 347. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, В. Д. Ардашникова, Е. С. Рубцова, ЖОХ, **40**, 2305 (1970).
 348. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, З. Г. Благодатская, ЖОХ, **40**, 2299 (1970).
 349. Г. М. Гальперн, Я. А. Гурвич, Н. Ф. Крючкова, Ж. аналит. химии, **25**, 1819 (1970).
 350. А. П. Крещков, Н. Ш. Алдарова, Н. Т. Смолова, Г. В. Туроццева, ЖОХ, **39**, 1877 (1969).

351. В. А. Дроздов, А. П. Крешков, А. Д. Романова, Там же, **40**, 104 (1970).
352. А. Д. Романова, В. А. Дроздов, см. ³⁰¹, стр. 242.
353. Н. Ш. Алдарова, Б. Я. Ерышев, Б. Б. Танганов, Там же, стр. 230.
354. А. П. Крешков, Н. Ш. Алдарова, Б. Б. Танганов, Ж. аналит. химии, **25**, 362 (1970).
355. А. П. Крешков, И. Я. Гурецкий, Н. Т. Смолова, А. И. Рягузов, Там же, **25**, 451 (1970).
356. Л. Н. Быкова, Там же, **26**, 224 (1971).
357. Б. В. Прокопьев, Т. В. Кашик, см. ²⁷⁴, ч. 1, стр. 53.
358. Н. Г. Федоров, В. М. Аксененко, В. И. Словецкий, ЖФХ, **18**, 1508 (1969).
359. А. П. Крешков, Н. Ш. Алдарова, А. И. Тарасов, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, М. В. Славгородская, Т. И. Митайшвили, В. В. Коршак, см. ³²⁴, стр. 279.
360. В. В. Коршак, А. П. Крешков, С. В. Виноградова, Н. Ш. Алдарова, В. А. Васнев, Е. Л. Баранов, М. В. Славгородская, А. И. Тарасов, Р. И. Митайшвили, Там же, стр. 286.
361. I. M. Kolthoff, M. K. Chantoppi ml., J. Am. Chem. Soc., **91**, 6907 (1969).
362. J. Juillard, C. r., **C268**, 2251 (1969).
363. M. Ohtaki, Bull. Soc. Chim. Japan, **42**, 1573 (1969).
364. М. И. Гунар, О. Н. Власов, К. Д. Швецова-Шиловская, Реакц. способн. орг. соед., Тарту, **6**, в. 2 (20), 364 (1969).
365. В. А. Науменко, Л. П. Adamovich, A. L. Gershun, Вестн. Харьковск. ун-та, 1970, № 46, сер. хим., в. 1, 72.
366. J. A. Gowland, G. H. Semid, Canad. J. Chem., **47**, 2953 ((1969)).
367. B. Sep, L. H. Adcock, Anal. chim. acta, **50**, 287 (1970).
368. С. М. Петров, Ю. И. Уманский, Н. Д. Голикова, Ф. С. Хабибова, Л. А. Сафиуллина, ЖФХ, **43**, 2964 (1969).
369. M. Postel, J. Vedel, C. r., **C269**, 372 (1969).
370. O. W. Kolling, W. L. Sooreg, Analyt. chem., **42**, 758 (1970).
371. Б. А. Королев, Н. А. Розенельская, Б. И. Степанов, ЖОХ, **39**, 1161 (1969).
372. Б. И. Степанов, Б. А. Королев, Н. А. Розенельская, Там же, 2105 (1969).
373. Н. А. Розенельская, Б. А. Королев, Б. И. Степанов, ЖОрХ, **5**, 130 (1969).
374. С. Н. Rochester, B. Rossall, Trans. Faraday Soc., **65**, 1004 (1969).
375. I. Mentre, R. Gaboriaud, R. Schaal, C. r., **C269**, 1583 (1969).
376. T. Trible, J. G. Traunham, J. Am. Chem. Soc., **91**, 379 (1969).
377. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, см. ³²⁴, стр. 403.
378. I. Kondo, T. Matsui, N. Tokuga, Bull. Soc. Chim. Japan, **42**, 1037 (1969).
379. Л. Н. Быкова, Ж. аналит. химии, **24**, 1781 (1969).
380. Л. Н. Быкова, В. Д. Ардашникова, З. Г. Благодатская, ЖПХ, **43**, 1155 (1970).
381. А. П. Крешков, Н. А. Алдарова, Н. Т. Смолова, М. В. Славгородская, Ж. аналит. химии, **24**, 1100 (1969).
382. Н. А. Баранов, Н. А. Власов, Л. П. Потехина, О. Ф. Шепотько, Там же, **25**, 2069 (1970).
383. Н. П. Дзюба, см. ²⁷⁴, ч. 1, стр. 22.
384. T. Jasinski, H. Smagowski, Chem. analit. (Polska), **14**, 917 (1969).
385. Изд уцу Кинсукэ, Караку, Chemistry (Japan), **24**, 658 (1969).
386. W. R. Neumann, A. Boucharad, L. Safarik, Canad. J. Chem., **47**, 3509 (1969).
387. B. Kratochvil, P. F. Quiggin, Analyt. Chem., **42**, 492 (1970).
388. А. М. Львов, В. А. Климов, Л. И. Семенова, Ж. аналит. химии, **23**, 1192 (1968).
389. А. Н. Береснев, В. Б. Форов, В. С. Мирзаянов, Н. В. Мациева, Там же, **24**, 280 (1969).
390. Б. М. Булыгин, И. Г. Фолифорова, Там же, **24**, 1762 (1969).
391. L. S. Vulk, S. M. Vulk, Thermometric Titrimetry, Oxford, Pergamon Press, 1969, Ch. VII.
392. М. С. Гойзман, ДАН СССР, **184**, 599 (1969).
393. А. П. Крешков, Т. А. Худякова, Ж. аналит. химии, **25**, 11 (1970).
394. L. K. Hiller, мл., Analyt. Chem., **42**, 30 (1970).
395. P. Wuelfing, мл., E. A. Fitzgerald, мл., H. H. Richtal, Там же, **42**, 299 (1970).
396. А. П. Крешков, В. А. Борк, П. И. Селивощин, Ж. аналит. химии, **25**, 1202 (1970).
397. В. А. Борк, Л. А. Швыркова, Л. Б. Ким, Там же, **25**, 1079 (1970).
398. А. П. Крешков, М. И. Лебедева, Б. И. Исаева, Там же, **25**, 1710 (1970).