

УДК 543.257.1;547.173.2

**КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СРЕДЕ АМФИПРОТНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ***Л. Н. Быкова и С. И. Петров*

Рассмотрены современные представления о кислотно-основных равновесиях в среде амфипротных растворителей (ацетонитриле, диметилформамиде, кетонах и других). Приведены данные по константам гомосопряжения замещенных фенола и бензойной кислоты в среде этих растворителей и расчет кривых кислотно-основного титрования. Обсужден вопрос о шкалах кислотности растворителей и их взаимном расположении в единой шкале кислотности. Подробно рассмотрены факторы, ограничивающие шкалу кислотности растворителя, вычисленную из его константы автопротолиза. Приведены данные по измерению относительных (практических) шкал кислотности неводных растворителей и их смесей при потенциометрическом титровании. Дано обоснование выбора оптимальных условий кислотно-основного титрования.

Библиография — 180 наименований.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

1. Введение . . . . .	2065
2. Кислотно-основные равновесия и расчет кривых титрования . . . . .	2066
3. Шкалы кислотности растворителей . . . . .	2076
4. Выбор оптимальных условий кислотно-основного потенциометрического титрования . . . . .	2086

**1. Введение**

За последнее время достигнуты значительные успехи в области физической и аналитической химии неводных растворов<sup>1-17</sup>. Это способствовало количественной оценке влияния свойств растворителя на свойства растворенного вещества и дальнейшему развитию теории кислотно-основного потенциометрического титрования в неводных растворах.

Исследование кислотно-основного взаимодействия в среде амфипротных растворителей, характеризующихся малыми кислотными и основными свойствами, показало, что общая схема равновесий в растворах электролитов (кислот, оснований и солей) включает большое число промежуточных стадий. В связи с этим количественная интерпретация этих взаимодействий гораздо более сложна, чем в водной среде или в среде растворителей, близких по свойствам к воде (низших спиртах, гликолях). Прогресс в этой области науки связан с тем, что измерены различными методами (спектрофотометрически, кондуктометрически, потенциометрически) не только константы диссоциации кислот и оснований в среде амфипротных растворителей, но и константы равновесий, характеризующие отдельные стадии кислотно-основного взаимодействия. Количественно охарактеризовано влияние воды и других доноров и акцепторов водородной связи на условия кислотно-основного взаимодействия в среде амфипротных растворителей. Выведенные Кольтгофом уравнения позволяют рассчитывать рН буферных растворов, а также кривые потенциометрического титрования в таких растворителях, как ацетонитрил, диметилформамид (ДМФ) и диметилсульфоксид.

Поскольку кислотно-основное взаимодействие в среде какого-либо растворителя обусловлено прежде всего кислотными и основными свойствами самого растворителя, необходимо рассмотрение вопроса о шкалах кислотности растворителей. Исследования в этой области содержат много новых данных по константам автопротолиза, единым нулевым коэффициентам активности протона, которые могут быть использованы для построения единой шкалы кислотности растворителей. Особое внимание заслуживает рассмотрение факторов, ограничивающих пределы шкал кислотности растворителей, так как в реальных условиях растворители, как правило, содержат примеси воды и других соразтворителей, искажающих их кислотно-основные свойства. Это делает необходимым исследование физико-химических свойств смешанных растворителей.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению новейших данных по кислотно-основному взаимодействию в среде амфипротных растворителей и шкалам кислотности растворителей. Большой поток информации в этой области делает необходимым постоянное обобщение и критическое рассмотрение публикуемых работ.

В заключении дано обоснование выбора оптимальных условий кислотно-основного потенциометрического титрования. Новые исследования, посвященные теории и практике кислотно-основного потенциометрического титрования, показали, что возможности этого метода еще далеко не исчерпаны<sup>18</sup>.

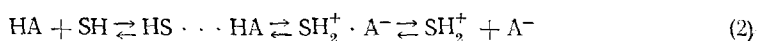
## 2. Кислотно-основные равновесия и расчет кривых титрования

При взаимодействии кислоты  $HA$  с основанием  $B$  в среде протолитического растворителя  $SH$  протекает ряд реакций, основными из которых являются следующие<sup>8, 19-21</sup>:

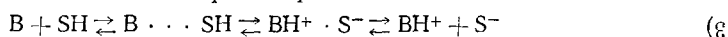
собственная ионизация растворителя



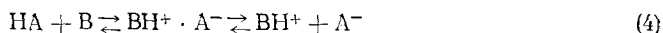
взаимодействие кислоты с растворителем



взаимодействие основания с растворителем



взаимодействие кислоты с основанием



В зависимости от свойств растворителя, кислоты и основания между этими равновесиями устанавливается определенная связь.

При титровании кислоты  $HA$  в среде растворителя  $SH$  стандартным раствором основания  $B$  реакция (4) будет основной<sup>19</sup>. Однако одновременно будет протекать побочная реакция (3) взаимодействия растворителя как кислоты с титрантом. Полнота протекания реакции (4) зависит от соотношения кислотных свойств кислоты  $HA$  и растворителя  $SH$ . Чем сильнее кислота  $HA$  и слабее кислота  $SH$ , тем полнее протекает реакция (4) и взаимодействие определяемой кислоты  $HA$  с титрантом  $B$  будет количественным. Чем слабее кислота  $HA$  и сильнее кислота  $SH$ , тем менее количественно протекает реакция (4).

При титровании основания  $B$  в среде растворителя  $SH$  стандартным раствором кислоты  $HA$  наряду с основной реакцией (4) протекает побочная реакция (2). Полнота протекания реакции (4) зависит от соот-

ношения основных свойств определяемого основания В и растворителя SH. Чем сильнее основные свойства растворителя SH и слабее определяемого соединения В, тем менее количественно протекает реакция (4) вследствие того, что в значительной мере протекает побочная реакция (2).

При титровании в водном растворе вследствие того, что соли полностью диссоциируют, а в качестве титрантов могут быть использованы растворы сильных кислот и оснований, для расчета кривых титрования необходимо знать концентрацию титруемых кислоты НА или основания В, их константы диссоциации  $K_A$  или  $K_B$  и константу автопротолиза воды  $K_s$ <sup>22, 23</sup>.

Расчет кислотно-основного равновесия в таких, подобных воде, растворителях, как метанол и этанол сходен с расчетом кривых титрования в воде, так как образование ионных пар происходит в незначительной степени, и соли — сильные электролиты. По сравнению с водой в этих растворителях значительно уменьшаются коэффициенты активности (при одинаковой ионной силе). Закон Дебая — Хюккеля может быть использован при значениях ионной силы раствора меньше 0,01<sup>19</sup>.

В среде других спиртов, диэлектрическая проницаемость которых меньше 24, расчеты кривых титрования усложнены, так как происходит образование ионных пар. В этом случае необходимо дополнительно учитывать константы диссоциации титрующего электролита и образующейся соли. Такие расчеты кривых титрования провели Кольтгоф и Брукенштейн<sup>19</sup> для уксусной кислоты. Эти авторы исследовали кислотно-основные равновесия в среде уксусной кислоты, измерили константы диссоциации электролитов и константу автопротолиза растворителя<sup>22</sup>. Вычисленные на основе этих данных кривые титрования хорошо согласуются с экспериментальными. Отсутствие данных по константам диссоциации электролитов, а иногда и константам автопротолиза растворителей не позволяет использовать уравнения Кольтгофа для расчета кривых титрования в спиртах с малыми диэлектрическими проницаемостями.

Значительный прогресс в последнее время достигнут при исследовании и интерпретации кислотно-основного взаимодействия в среде апротонных диполярных растворителей (ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид и др.). В этих растворителях, молекулы которых не способны к образованию водородных связей с анионами кислот и молекулами оснований, происходит образование водородных комплексов типа  $HA_2^-$  и  $B_2H^+$ .

Кольтгофу, Котци и др.<sup>24–26</sup> принадлежит большая заслуга в исследовании процессов кислотно-основного взаимодействия в среде ацетонитрила. Процесс образования комплексов за счет водородных связей между кислотой (НА или  $BH^+$ ) и сопряженным основанием ( $A^-$  или В) был назван гомосопряжением. Гомосопряжение в среде ацетонитрила всесторонне исследовано на примерах диссоциации замещенных фенолов и бензойной кислоты, аминов и других органических оснований<sup>21, 24–30</sup>.

Существование в растворе частиц типа  $HA_2^-$  предсказано теоретически<sup>31</sup>. В первую очередь, гомосопряжение определяется соотношением основностей молекул растворителя и аниона кислоты, степенью амфотерности молекул растворителя. Способность молекулы кислоты НА к образованию комплекса  $HA_2^-$  увеличивается с увеличением протоно-донорных свойств кислоты и протоно-акцепторных свойств ее аниона. Возможность образования внутримолекулярной водородной связи снижает способность кислоты к взаимодействию с анионом. Так, орто-замещенные фенолы и бензойные кислоты в меньшей степени, чем мета- и пара-

замещенные участвуют в процессе гомосопряжения. Гомосопряжение не имеет места при дополнительной стабилизации анионов кислот за счет внутримолекулярной водородной связи или резонанса (анионы пикриновой кислоты, 2,4-динитрофенола, 2,6-диоксibenзойной кислоты), а также в результате пространственного блокирования ионной группы (2,6-ди-*трет.*-бутилфенол)<sup>32, 33</sup>.

Кольтгоф<sup>25</sup> показал, что при расчете концентрации иона водорода в растворе слабой кислоты необходимо исходить из общей константы  $K_{2(\text{HA})}$ , которая включает константу диссоциации кислоты  $K_{\text{HA}}$  и константу гомосопряжения  $K_{\text{HA}_2^-}$ :

$$\begin{aligned}\text{HA} &\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- & K_{\text{HA}} &= \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-] \cdot f^2}{[\text{HA}]} \\ \text{HA} + \text{A}^- &\rightleftharpoons \text{HA}_2^- & K_{\text{HA}_2^-} &= \frac{[\text{HA}_2^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{A}^-]} \\ 2\text{HA} &\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}_2^- & K_{2(\text{HA})} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HA}_2^-] \cdot f^2}{[\text{HA}]^2} = K_{\text{HA}} \cdot K_{\text{HA}_2^-}\end{aligned}$$

Как показывают данные табл. 1, константа гомосопряжения  $K_{\text{HA}_2^-}$  для замещенных фенолов и бензойных кислот, как правило, достаточно большая величина. Сила замещенных фенолов и бензойных кислот в ацетонитриле возрастает с введением акцепторных заместителей. Найдено, что зависимости  $pK_{\text{HA}}$  от  $\sigma$ -констант заместителей для фенолов и бензойных кислот имеют линейный характер<sup>32, 33</sup>. Для бензойных кислот зависимость  $\lg K_{\text{HA}_2^-}$  от  $\sigma$  также носит линейный характер<sup>33</sup>. На рис. 1 приведены зависимости  $pK_{\text{HA}}$  и  $\lg K_{\text{HA}_2^-}$  от  $\sigma$ -констант заместителей для бензойных кислот (прямые I и II соответственно). Различный ход этих зависимостей связан с тем, что способность к гомосопряжению менее чувствительна к изменению структуры соединений.

ТАБЛИЦА 1

Значения констант диссоциации  $K_{\text{HA}}$  и гомосопряжения  $K_{\text{HA}_2^-}$  замещенных фенолов и бензойных кислот в среде ацетонитрила

№№ пп	Соединение	$pK_{\text{HA}}$ <sup>28, 30, 32—34</sup>	$\lg K_{\text{HA}_2^-}$ <sup>27, 28, 30, 32, 33</sup>
1	o-Нитрофенол	22,0; 22,1; 21,2	2,0; 2,2
2	p-Нитрофенол	20,0	3,66; 3,15; 3,48;
		20,7; 21,0; 20,9	3,67
3	m-Нитрофенол	22,6	3,48
4	2,4-Динитрофенол	16,0	3,08
5	3,5-Динитрофенол	20,5; 20,8; 20,9	4,64
6	2,6-Динитрофенол	16,0; 15,34	2,08
7	2,6-Динитро-4-хлорфенол	15,0	1,00
8	4-Нитро-3-хлорфенол	19,95	3,62
9	2,4,6-Тринитрофенол	11,0	0,30
10	p-Оксибензойная кислота	20,8	3,05
11	Бензойная кислота	20,7	3,60
12	m-Бромбензойная кислота	19,5	3,75
13	3,4-Дихлорбензойная кислота	19,04	—
14	m-Нитробензойная кислота	19,29	4,03
15	p-Нитробензойная кислота	18,7	3,85
16	3-Нитро-4-хлорбензойная кислота	18,55	3,97
17	o-Нитробензойная кислота	18,24	3,98
18	3,5-Динитробензойная кислота	16,9	4,0; 4,22
19	2,4-Динитробензойная кислота	16,19	4,29

Для количественной характеристики протонно-донорной способности молекул бензойных кислот и протонно-акцепторной способности их анионов Кольтгоф и Чантони<sup>33</sup> измерили константы гетеросопряжения мо-

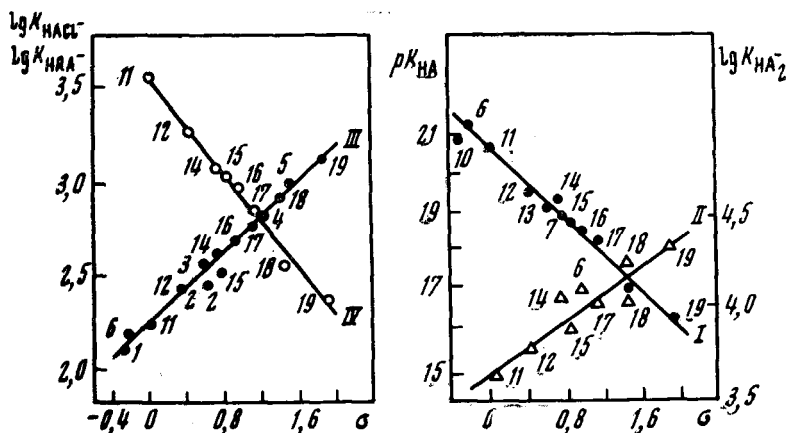
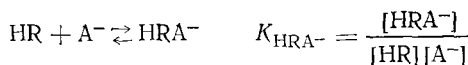
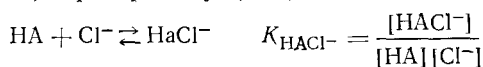


Рис. 1. Зависимости  $pK_{HA}$  (I),  $\lg K_{HA_2^-}$  (II),  $\lg K_{HACl^-}$  (III) и  $\lg K_{HRA^-}$  (IV)

замещенных бензойных кислот от  $\sigma$ -констант заместителей: 1 — *p*-метокси, 2 — *o*-иод, 3 — *o*-хлор, 4 — 2,6-дихлор, 5 — 2-нитро-5-хлор, 6 — 3,4-диметил, 7 — 3,5-дихлор, номера 10—19 соответствуют порядковым номерам табл.1

лекул кислот по отношению к основанию  $Cl^-$  и анионов кислот по отношению к кислоте *p*-бромфенолу ( $HR$ ):



Как показано на рис. 1 (прямые III и IV), протонно-донорная способность молекул возрастает, а протонно-акцепторная способность соответствующих анионов падает с ростом  $\sigma$ -констант заместителей. Суммарный эффект этих изменений от  $\sigma$ -констант отражается в зависимости  $\lg K_{HA_2^-}$  от  $\Sigma\sigma$  (прямая II). Аналогичные закономерности найдены для замещенных фенолов<sup>32</sup>.

Установлено, что гомосопряжение оказывает существенное влияние на форму кривых титрования кислот и оснований в среде ацетонитрила.

Кольтгоф<sup>25</sup> вывел уравнение, связывающее активность ионов водорода в растворе слабой кислоты и ее соли, константы диссоциации кислоты и гомосопряжения и аналитические концентрации кислоты  $C_A$  и соли  $C_C$ :

$$a_{H^+}^2 \cdot f^2 \cdot C_C - a_{H^+} \cdot f \cdot K_{HA} \{ (C_C + C_A) + K_{HA_2^-} (C_C - C_A)^2 \} + K_{HA}^2 \cdot C_A = 0 \quad (5)$$

При выводе уравнения (5) предполагалось, что: 1) соль  $R_4NA$ , образующаяся при взаимодействии кислоты  $HA$  с основанием  $R_4NOH$ , полностью диссоциирует; 2) соль  $R_4NHA_2$  также является сильным электролитом и 3) концентрация ионов водорода в растворе много меньше концентрации соли  $C_{H^+} \ll C_C$ . Уравнение (5) применимо лишь для тщательно очищенного растворителя, не содержащего примесей — доноров или акцепторов водородной связи (воды, метанола).

Рассмотрение уравнения (5) показывает, что в момент полунейтрализации  $a_{H^+} = \frac{K_{HA}}{f}$ , то есть рН раствора определяется показателем константы диссоциации кислоты. Форма кривой титрования в буферной области определяется величиной произведения  $K_{HA_2^-} \cdot (C_c + C_A)$  или  $K_{HA_2^-} \cdot C_A^0$ , где  $C_A^0$  — исходная аналитическая концентрация титруемой кислоты. Чем больше эта величина, тем больше наклон буферного участка кривой титрования, тем меньше скачок рН в конечной точке титрования и тем хуже условия раздельного титрования смеси кислот<sup>35</sup>.

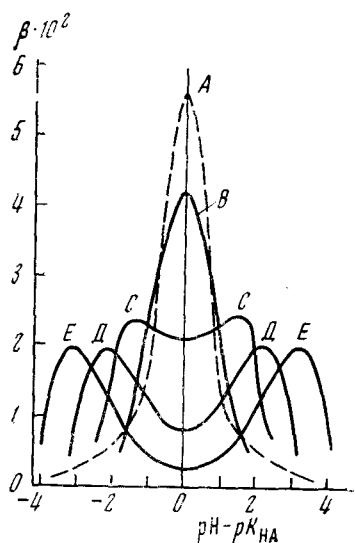


Рис. 2. Зависимость буферной емкости  $\beta$  от рН раствора смеси НА и  $(C_2H_5)_4NA$ : А — диссоциация без гомосопряжения; В —  $K_{HA_2^-} \cdot C_0 = 1$ ; С —  $K_{HA_2^-} \cdot C_0 = 10$ ; Д —  $K_{HA_2^-} \cdot C_0 = 10^2$ ; Е —  $K_{HA_2^-} \cdot C_0 = 10^3$

Расчет рН для буферного участка кривой титрования по уравнению (5) показывает, что при условии  $K_{HA_2^-} \cdot C_A^0 \geq 10^2$  на кривой титрования наблюдается перегиб в точке полунейтрализации<sup>25</sup>. Поскольку для ацетонитрила  $K_{HA_2^-}$  имеет порядок  $10^3$ — $10^4$  (табл. 1), то форма кривых титрования практически не искажается при значениях  $C_A^0 \leq 10^{-3}$ . В отсутствие гомосопряжения рН в ходе титрования от 1 до 99% нейтрализации увеличивается на 4 единицы. В случае гомосопряжения это изменение соответствует величине, равной  $\Delta pH = -\lg \frac{10^{-4}}{(K_{HA_2^-} \cdot C_A^0)^2}$ . Так, при

$K_{HA_2^-} \cdot C_A^0 = 10^3$   $\Delta pH$  составляет уже 10 единиц.

Кольтоф и Чантони<sup>25</sup> провели исследование буферной емкости растворов кислот и их тетраэтиламмониевых солей в зависимости от величины  $K_{HA_2^-} \cdot C_A^0$ .

Из уравнения (5) авторы получили выражение для количественной характеристики буферной емкости раствора ( $\beta$ ):

$$\beta = -2,303 \left[ \frac{K_{HA} \cdot K_{HA_2^-} - \{C_A^0 - 2C_c\}^2 + K_{HA} \cdot C_A^0 - 2C_c [H^+]}{[H^+] + 4K_{HA} \cdot K_{HA_2^-} \cdot \{C_A^0 - 2C_c\} - K_{HA}^2 / [H^+]} \right] \quad (6)$$

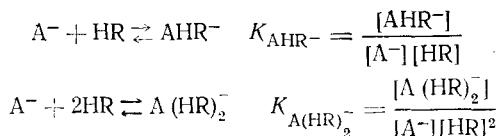
которое применимо для вычислений  $\beta$  почти на всем участке кривой нейтрализации в буферной области. На рис. 2 представлены зависимости буферной емкости  $\beta$  от рН раствора в смесях НА и  $(C_2H_5)_4NA$  при различных значениях  $K_{HA_2^-} \cdot C_A^0$ . Вычисления буферной емкости по уравнению (6) в момент полунейтрализации при условии  $K_{HA_2^-} \cdot C_0 \gg 1$  приводит к выражению:

$$\beta_{1/2} = -\frac{2,303}{2} \sqrt{\frac{C_0}{2K_{HA_2^-}}}$$

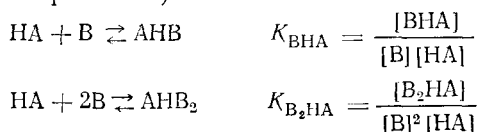
которое показывает, что  $\beta_{1/2}$  зависит от соотношения  $C_0/K_{HA_2^-}$  и тем меньше, чем меньше это соотношение.

Если гомосопряжение протекает в значительной степени и  $K_{\text{HA}_2^-} \cdot C_0 \geq 10$ , буферная емкость имеет два максимума, которые с увеличением  $K_{\text{HA}_2^-} \cdot C_0$  смещаются в более кислую и щелочную области соответственно от  $\text{pH}_{1/2}$ .

В качестве доноров и акцепторов водородной связи в апротонных диполярных растворителях могут выступать вода и спирты<sup>32, 33, 36-41</sup>. Кольтгоф и Чантони<sup>37</sup> количественно исследовали влияние этих примесей на кислотность растворов смесей слабых кислот и их солей в среде ацетонитрила. Они показали, что в присутствии донора водородной связи HR необходимо учитывать следующие равновесия образования комплексов:



Если вещество проявляет амфотерный характер, то благодаря его акцепторным по отношению к водородной связи свойствам имеют место равновесия (гетеросопряжение):



Выведено уравнение для расчета  $a_{\text{H}^+}$  в буферном растворе, учитывающее гетеросопряжение. Помимо допущений, принятых при выводе уравнения (5), предполагалось, что: 1)  $K_{\text{HA}}$  и  $K_{\text{HA}_2^-}$  не изменяются при введении в раствор HR и B; 2)  $\text{HA}_2^-$  не участвует в гетеросопряжении; 3) взаимодействие  $\text{A}^- \dots \text{HR}$  и  $\text{AH} \dots \text{B}$  происходит без передачи протона из-за чрезвычайно малых кислотных и основных свойств HR и B. Уравнение, связывающее  $a_{\text{H}^+}$  с аналитическими концентрациями кислоты и соли, равновесными концентрациями донора HR и акцептора B водородной связи и константой диссоциации кислоты, константами гомо- и гетеросопряжения, имеет вид:

$$\begin{aligned} a_{\text{H}^+}^2 \cdot f^2 \cdot W^2 \cdot C_c - a_{\text{H}^+} \cdot f \cdot K_{\text{HA}} \cdot V \cdot W \left\{ (C_c + C_A) + \frac{K_{\text{HA}_2^-}}{V \cdot W} (C_c - C_A)^2 \right\} + \\ + K_{\text{HA}}^2 \cdot V^2 \cdot C_c = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} V &= 1 + K_{\text{AHR}^-} \cdot [\text{HR}] + K_{\text{A}(\text{HR})_2^-} \cdot [\text{HR}]^2 + \dots \\ W &= 1 + K_{\text{BHA}} \cdot [\text{B}] + K_{\text{B}_2\text{HA}} \cdot [\text{B}]^2 + \dots \end{aligned}$$

Рассчитанные по уравнению (7) pH буферных растворов метансульфокислоты, пикриновой, 3,5-динитробензойной, салициловой, бензойной кислот и их тетраалкиламмониевых солей в среде ацетонитрила в присутствии добавок воды хорошо согласуются с измеренными до концентрации воды 0,7 M. На рис. 3 показано влияние воды и других доноров и акцепторов водородной связи на pH бензоатного буферного раствора при избытке кислоты или соли. Из рис. 3 видно, что при избытке соли в буферном растворе прибавление акцептора водородной связи диметилсульфоксида практически не изменяет pH буферного раствора, в то время как добавление доноров водородной связи значительно уменьшает pH раствора. При избытке кислоты в буферном растворе вода, мета-

нол и *n*-бутанол почти не изменяют pH, тогда как более сильные доноры и акцепторы водородной связи уменьшают или соответственно увеличивают pH раствора.

Из уравнения (7) следует, что при равенстве концентраций кислоты и соли активность ионов водорода определяется соотношением:

$$(a_{H^+})_{1/2} = \frac{V}{W} \cdot \frac{K_{HA}}{f}$$

Следовательно,  $pH_{1/2}$  в этом случае меньше на величину  $\lg \frac{V}{W}$ , чем  $pH_{1/2}$  буферного раствора, в котором имеет место только процесс гомосопряжения.

Из изложенного выше следует, что гетеросопряжение может существенно влиять на форму кривой титрования в буферной области<sup>37, 42</sup>. Согласно уравнению (7) форма кривой определяется фактором<sup>25, 37</sup>:

$$\frac{C_0 \cdot K_{HA}}{V \cdot W}$$

Особый интерес для практики кислотно-основного титрования в ацетонитриле представляет исследование

влияния метанола, вводимого в титруемый раствор в ходе титрования, так как стандартные растворы гидроокисей четвертичного аммония обычно приготавливаются в бензол-метанольной среде. На рис. 4 представлены рассчитанные кривые потенциометрического титрования 0,02 М раствора 3,5-динитробензойной кислоты в среде ацетонитрила гидроокисью тетраалкиламмония с использованием уравнений (5) и (7). Расчеты проведены в пределах от 0,5 до 99% нейтрализации. Из рис. 4 видно, что влияние метанола существенно сказывается только после момента полунейтрализации. В присутствии *p*-бромфенола, более склонного к гетеросопряжению, кривая титрования имеет форму, идентичную кривой титрования слабой кислоты в воде. При этом  $pK_A$  3,5-динитробензойной кислоты уменьшается на 3 единицы по сравнению с  $pK_A$  в чистом растворителе.

Гомо- и гетеросопряжение в среде ацетонитрила менее свойственно основаниям, чем кислотам, поскольку ацетонитрил обладает большей сольватирующей способностью в отношении катионов, чем анионов. Эти процессы почти не сказываются при концентрации основания  $10^{-3}$  М. Однако некоторые водородные комплексы  $B_2H^+$  достаточно стабильны и их образование необходимо учитывать при количе-

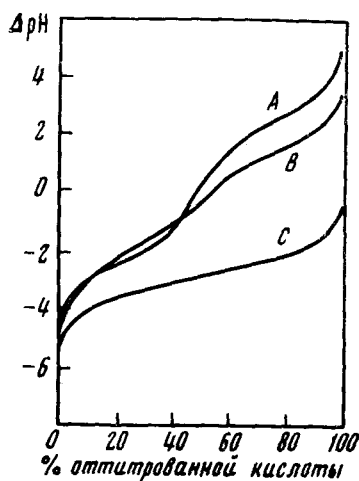


Рис. 4. Вычисленные по уравнению (7) кривые потенциометрического титрования 0,02 М раствора 3,5-динитробензойной кислоты:  
A — в отсутствие примесей; B — 0,1 М раствором  $R_4NOH$ , содержащим 10% метанола; C — в присутствии 0,5 М раствора *p*-бромфенола

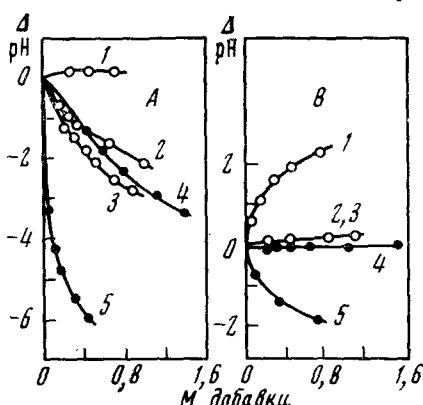
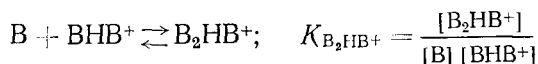
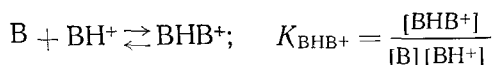


Рис. 3. Влияние примесей на pH бензоатного буферного раствора. A —  $C_A = 3,6 \cdot 10^{-3}$  М;  $C_0 = 3,05 \cdot 10^{-2}$  М;  $pH_0 = 23,40$ ; B —  $C_A = 6,5 \cdot 10^{-2}$  М;  $C_0 = 2,18 \cdot 10^{-3}$  М;  $pH_0 = 16,80$ ; 1 —  $(CH_3)_2SO$ ; 2 —  $n-C_4H_9OH$ ; 3 —  $CH_3OH$ ; 4 —  $H_2O$ ; 5 —  $p-BrC_6H_4OH$



ственной интерпретации кислотно-основных равновесий в ацетонитриле<sup>12, 24, 26, 29, 43</sup>. Показано<sup>24</sup>, что азотсодержащие основания в ацетонитриле образуют водородные комплексы не только состава (1:1)  $B_2H^+$ , но и более сложные:



Гомосопряжение возрастает с увеличением силы основания, числа атомов водорода у азота сопряженной основанию кислоты и зависит от стерических факторов (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Значения показателей констант диссоциации сопряженных оснований кислот  $pK_{BH^+}$  и значения логарифмов констант гомосопряжения в ацетонитриле<sup>24, 29</sup>

Основание	$pK_{BH^+}$	$\lg K_{BHB^+}$	$\lg K_{B_2HB^+}$
Аммиак	16,46	1,04	0,3
Метиламин	18,37	1,54	0,3
Диметиламин	18,73	1,49	-0,3
Триметиламин	17,61	0,78	—
Этиламин	18,40	1,49	0,3
Диэтиламин	18,75	0,3	—
Триэтиламин	18,46	—	—
<i>n</i> -Пропиламин	18,22	1,28	0,3
три- <i>n</i> -Пропиламин	18,10	—	—
<i>n</i> -Бутиламин	18,26	1,42	0,4
ди- <i>n</i> -Бутиламин	18,31	—	—
три- <i>n</i> -Бутиламин	18,09	—	—
трет.-Бутиламин	18,14	1,30	0
Изобутиламин	17,92	—	—
Диизобутиламин	17,88	—	—
Триизоамиламин	18,04	—	—
Пиперидин	18,92	1,42	—
Пирролидин	19,58	1,51	0,3
Пиридин	12,33	0,6	—
Анлин	10,56	—	—
<i>p</i> -Толуидин	11,25	—	—
Бензиламин	16,76	1,18	—
Моноэтанолламин	17,53	1,38	0,18
Морфолин	16,61	1,00	—
1,3-Дифенилгуанидин	17,90	—	—

Из данных по  $pK_{BH^+}$  следует, что в ацетонитриле все протонированные амины более слабые кислоты, чем в воде; это объясняется низкой основностью ацетонитрила<sup>24</sup>. Хотя в среднем  $\Delta pK_{BH^+}$  оснований в ацетонитриле и воде составляет 7,6 единиц, существует достаточно сложное количественное соотношение между значениями  $pK_{BH^+}(CH_3CN)$  и  $pK_{BH^+}(H_2O)$ . Так, в ацетонитриле по сравнению с водой стерические факты играют более важную роль<sup>29</sup>.

Из табл. 2 видно, что константы образования комплексов  $BHB^+$  в ацетонитриле примерно в 100 раз меньше, чем комплексов  $HA_2^-$ . Тенденция алифатических аминов к гомосопряжению растет в ряду:  $R_3N < R_2NH < RNH_2$ . Ароматические амины как более слабые основания ме-

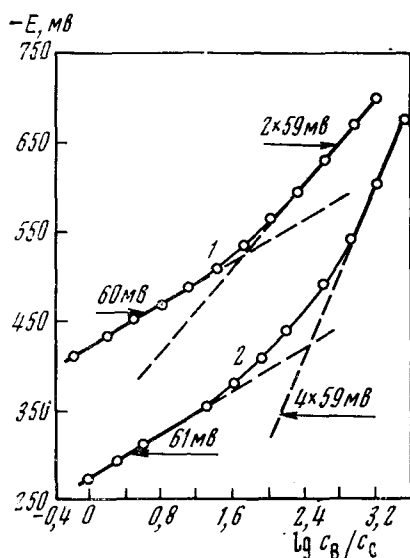


Рис. 5. Зависимости потенциала стеклянного электрода в буферных растворах: 1 — пиперидин и его пикрат при постоянной  $C_c = 5 \cdot 10^{-4} M$ ; 2 — гидразин и его перхлорат при постоянной  $C_c = 5 \cdot 10^{-4} M$

поддерживалась постоянной, а изменялась концентрация основания. В отсутствие гомосопряжения зависимость  $E = f\left(\lg \frac{[B]}{[BH^+]}\right)$  в соответствии с уравнением Нернста является линейной с наклоном 59 мВ (при 25°). В случае образования комплексов  $BH^+$  равновесные концентрации  $[B]$  и  $[BH^+]$  не будут равняться их аналитическим концентрациям, поскольку

$$[B] = C_B - [BHV^+] \text{ и } [BH^+] = C_c - [BHV^+]$$

и зависимость  $E$  от  $\lg \frac{C_B}{C_c}$  будет отклоняться от линейной. При большом

избытке основания зависимость  $E = f\left(\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}}\right)$  опять становится линей-

ной, но с наклоном 118 мВ (рис. 5, кривая 1). Образование комплексов более сложного состава приводит к наклону, равному  $n \times 59$ , где  $n$  — число молекул основания, связанных с протонированным основанием, т. е.  $B_nHV^+$ . На рис. 5 (кривая 2) показана подобная зависимость для буферного раствора, состоящего из гидразина и его перхлората. Из рис. 5 следует, что эффект гомосопряжения для оснований в ацетонитриле проявляется лишь при достаточно больших соотношениях  $\frac{C_B}{C_{BH^+}} \geq 100$ .

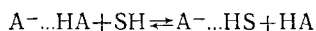
В отсутствие гомосопряжения или при концентрации титруемого основания меньше  $10^{-3} M$  кривые нейтрализации оснований в ацетонитриле подобны кривым нейтрализации в водном растворе<sup>26</sup>.

Явления гомо- и гетеросопряжения наблюдаются и в других апротонных дипольных растворителях, таких как диметилсульфоксид<sup>44, 45</sup>, диметилформамид<sup>46–50</sup>, сульфолан<sup>51</sup> и ацетон<sup>52</sup>.

нее способны к гомосопряжению, чем алифатические амины. Для диаминов образование  $BHV^+$  уменьшается при возрастании числа метиленовых групп, что связано со стабилизацией катиона за счет внутримолекулярной водородной связи<sup>29</sup>.

При рассмотрении влияния гомосопряжения на форму кривых нейтрализации оснований найдено, что, как и в случае кислот, образование водородных комплексов приводит к уменьшению буферной емкости раствора и уменьшению изменения pH вблизи конечной точки титрования<sup>24</sup>. Основным эффектом гомосопряжения проявляется в начале титрования и перед точкой эквивалентности, где или основание, или соль находятся в большом избытке. На рис. 5 показано влияние гомосопряжения на изменение потенциала стеклянного электрода в буферных растворах, в которых концентрация соли

Диметилсульфоксид является более основным растворителем по сравнению с ацетонитрилом. Поэтому молекулы диметилсульфоксида вступают с анионом в реакцию, конкурирующую с процессом гомосопряжения:



Это приводит к тому, что фенолы и бензойные кислоты в среде диметилсульфоксида проявляют меньшую тенденцию к образованию комплексов  $HA^-$  (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Значения показателей констант диссоциации  $pK_{HA}$  и логарифмов констант образования комплексов  $\lg K_{HA^-}$  некоторых кислот в среде диметилсульфоксида<sup>44</sup>

Кислота	$pK_{HA}$	$\lg K_{HA^-}$
Пикриновая	-1,0	—
2,6-Диоксибензойная	3,1	—
4-Хлор-2,6-динитрофенол	3,5	—
2,6-Динитрофенол	4,9	—
Салициловая	6,8	0,48
3,5-Динитробензойная	7,4	0,36
2,6-Ди-трет.-бутил-4-нитрофенол	7,6	—
3,5-Динитрофенол	10,6	0,48
p-Нитрофенол	11,0	0,60
o-Нитрофенол	11,0	0,78
Бензойная	11,1	0,78
Уксусная	12,6	0,48
5,5-Диэтилбарбитуровая	13,0	—
Фенол	16,4	1,60

Как следует из табл. 3, константы образования комплексов  $HA^-$  в диметилсульфоксиде примерно в 100 раз меньше, чем в среде ацетонитрила (табл. 1). Как следствие этого, кривые потенциометрического титрования кислот в среде диметилсульфоксида характеризуются более выраженной буферной областью и соответственно более резким изменением pH в конечной точке титрования.

ТАБЛИЦА 4

Значения показателей констант диссоциации кислот  $pK_{HA}$  и логарифмов констант гомосопряжения  $\lg K_{HA^-}$  в среде диметилформамида<sup>50</sup>

Кислота	$pK_{HA}$	$\lg K_{HA^-}$
Пикриновая	1,4	—
Хлористоводородная	3,2	2,2
2,6-Диоксибензойная	3,56	—
2,6-Динитро-4-хлорфенол	4,7	—
2,6-Динитрофенол	5,9	—
2,4-Динитрофенол	6,3	—
Салициловая	8,23	1,7
3,5-Динитробензойная	8,9	3,2
p-Нитробензойная	10,6	2,6
3,5-Динитрофенол	11,3	3,2
p-Нитрофенол	12,5	2,3
Бензойная	12,25	2,4
Уксусная	13,4	2,6

Диметилформамид несколько менее основен, чем диметилсульфоксид, поэтому гомосопряжение для кислот в его среде протекает в большей степени, чем в среде диметилсульфоксида, но в меньшей степени, чем в среде ацетонитрила<sup>46-50</sup>. Константы гомосопряжения в диметилформамиде примерно в 10 раз меньше, чем в ацетонитриле (табл. 4).

Расчет буферной области кривой титрования кислот и оснований в среде ДМФ и диметилсульфоксида может быть осуществлен так же, как и для ацетонитрила. Что касается кетонов, то подобные расчеты не могут быть проведены, поскольку нельзя принять допущения, которые имели место при выводе уравнения (5) для расчета рН в среде ацетонитрила.

### 3. Шкалы кислотности растворителей

Кислотно-основные равновесия в среде какого-либо растворителя обусловлены в первую очередь кислотно-основными свойствами самого растворителя. Поэтому вопрос о кислотно-основном взаимодействии тесно связан с вопросом о шкалах кислотности растворителей. Протяженность шкал кислотности определяется величиной константы автопротолиза растворителя, а их взаимное расположение на шкале рН — соотношением энергий пересольватации протонов в различных растворителях (см.<sup>8</sup>, гл. X;<sup>53</sup>, гл. VII, VIII).

Измайлов<sup>54, 55</sup> предложил единые нулевые коэффициенты активности протонов  $\gamma_{\text{H}^+}$ , величины которых определяются изменением энергии сольватации протонов при их переносе из бесконечно разбавленного неводного раствора в бесконечно разбавленный водный раствор. Величина  $\gamma_{\text{H}^+}$  дала возможность Измайлову<sup>54, 56</sup> создать единую шкалу кислотности растворителей:

$$\text{pA} = \text{pH}_p - \lg \gamma_{\text{H}^+},$$

где величина  $\text{pH}_p$  принимает значения от 0 до величины  $\text{p}K_s$  растворителя, а величина  $\lg \gamma_{\text{H}^+}$  показывает смещение кислотного предела шкалы неводного растворителя по отношению к кислотному пределу шкалы воды.

Строгий термодинамический подход при определении коэффициентов активности отдельных ионов трудно осуществим, так как теоретические расчеты энергии сольватации имеют меньшую точность, чем различия в энергиях сольватации при переходе от растворителя к растворителю; экспериментальные методы не дают однозначного ответа в тех случаях, когда величина диффузионно-фазового потенциала значительна. Поэтому для определения величины  $\lg \gamma_0$  ионов было предложено несколько методов, каждый из которых связан с определенными нетермодинамическими допущениями<sup>14, 53-64</sup>. Проблема оценки величин  $\gamma_0$  ионов занимала внимание многих исследователей. Грюнвальд называл их «вырожденными коэффициентами активности», Бейтс — «эффектами среды», Паркер — «коэффициентами активности растворителей», Кольгоф — «коэффициентами распределения».

Большой вклад в теорию единых нулевых коэффициентов активности ионов, в первую очередь ионов водорода, и практику их экспериментального определения внесли Измайлов, Александров и другие исследователи Харьковской школы физико-химиков<sup>54-56, 65-68</sup>. Исследования последних лет показали, что интерес к единым нулевым коэффициентам активности протонов возрос в связи с дальнейшей разработкой методов измерения рН в неводных растворах и развитием теории кислотно-основного взаимодействия<sup>69-76</sup>. Однако данных по  $\lg \gamma_{\text{H}^+}$  для растворителей, ис-

пользуемых при кислотно-основном титровании, мало, и они противоречивы<sup>44, 56, 73, 74</sup>.

Измайлов<sup>56</sup> на основе имеющихся в то время данных по  $pK_s$  и  $\lg \gamma_{\text{OH}^+}$  в единую шкалу кислотности  $pA$  включил всего пять растворителей. В настоящее время единая шкала кислотности включает уже тринадцать растворителей<sup>77</sup>. Для определения констант автопротолиза растворителей используют различные методы<sup>78–89</sup>. Критическая оценка известных в литературе значений  $pK_s$  амфипротных растворителей приведена в<sup>77</sup>. В табл. 5 приведены значения  $pK_s$  и  $\lg \gamma_{\text{OH}^+}$  для некоторых растворителей, широко используемых в аналитической практике.

ТАБЛИЦА 5

Значения показателей констант автопротолиза  $pK_s$  некоторых растворителей при 25° и значения  $\lg \gamma_{\text{OH}^+}$

Растворители	$pK_s$ <sup>77–85</sup>	$\lg \gamma_{\text{OH}^+}$ <sup>44, 56, 67</sup>
Муравьиная кислота	6,2	10,0
Уксусная кислота	14,5	—
Этиленгликоль	15,6	—
Вода	14,0	0
Метиловый спирт	16,7	3,1
Этиловый спирт	19,5	3,9
Изопропиловый спирт	22,0	4,2
трет.-Бутиловый спирт	26,8	—
Ацетон	32,5	4,7
Метилэтилкетон	31,0	—
Ацетонитрил	33,3	7,9
Диметилформамид	29,4	—
Диметилсульфоксид	33,3	—1,5

Измерение кислотности в среде неводных растворителей и построение шкал кислотности проводится также на основе функции  $H_0$  и  $H_-$ ,  $R(H)$ <sup>90–98</sup>. Измайлов (см. 8, гл. X) показал, что функции  $H_0$  и  $H_-$  не могут отражать активность ионов водорода в неводном растворе вследствие различного влияния среды на коэффициенты активности ионов и молекул индикаторов. Те же недостатки имеют и другие функции кислотности  $H_R$ ,  $H_A$ ,  $H_+$ ,  $H_{2+}$ , предложенные позже<sup>99, 100</sup>.

При потенциометрическом титровании в неводных растворах главным образом используют цепи с переносом<sup>1, 2, 4</sup>. В качестве индикаторного электрода обычно используют стеклянный электрод, достоинства которого хорошо известны, а в качестве электродов сравнения — каломельный или хлоросеребряный. Поведение стеклянного электрода в неводных и смешанных растворителях описано в ряде работ<sup>101–116</sup>. Показано, что во многих неводных средах сохраняется водородная функция стеклянного электрода. Однако применимость стеклянного электрода в неводных растворах может быть ограничена в сильно кислых и сильно щелочных средах. Использование электродов сравнения в неводных средах описано в<sup>117–122</sup>.

Цепи с переносом характеризуются наличием жидкостной границы между двумя растворами, на которой возникает диффузионно-фазовый потенциал, что приводит к некоторой неопределенности при измерении активности протонов (см. 8, гл. X; <sup>53</sup>, гл. VII, VIII). Высказано, однако, предположение, что ошибка, обусловленная наличием жидкостного соединения в цепи с переносом, является постоянной в среде данного раст-

ворителя и мало зависящей от природы электролита и активности протонов (см.<sup>53</sup>, гл. VIII). Экспериментальные исследования подтвердили это предположение<sup>67, 68, 123, 124</sup>.

Непосредственное измерение величины диффузионно-фазового потенциала  $E_j$  невозможно, а оценка ее весьма затруднительна. Определение  $E_j$  становится возможным в том случае, если известны коэффициенты активности протонов (см.<sup>53</sup>, гл. VIII). Но так как данные по  $\lg \gamma_{\text{H}^+}$  противоречивы, то и значения  $E_j$  не всегда могут быть оценены однозначно<sup>60-62, 67, 69</sup>. В ряде работ приведены значения  $E_j$  при измерениях с водным каломельным электродом для метилового, этилового и изопропилового спиртов, ацетонитрила, диметилформамида и диметилсульфоксида и показано, что значения  $E_j$  могут достигать нескольких единиц рН<sup>57, 69, 125-127</sup>. Имеются данные, которые свидетельствуют о том, что при замене водного раствора хлорида калия в электроде сравнения на метаноловый значение  $E_j$  уменьшается<sup>60, 112</sup>. В случае жидкостной границы между двумя апротонными диполярными растворителями  $E_j$  не превышает 20 мВ<sup>60</sup>.

Проблема оценки величин  $E_j$  и  $\lg \gamma_{\text{H}^+}$  в последнее время успешно решается с помощью величины  $\delta$ , предложенной Бейтсом (см.<sup>53</sup>, гл. VIII,<sup>124</sup>), представляющая собой их разность:

$$\delta = \bar{E}_j - \lg \gamma_{\text{H}^+}$$

где  $\bar{E}_j$  — диффузионно-фазовый потенциал в ед. рН.

Данные по измерению  $\delta$  в водно-спиртовых средах показывают, что в смешанных растворителях величина  $\delta$  вплоть до 80 вес. % спирта мала (см.<sup>54</sup>, гл. VIII). Полагают, что в этой области составов происходит взаимная компенсация  $E_j$  и  $\lg \gamma_{\text{H}^+}$ . Дальнейшее увеличение содержания спирта в смеси приводит к резкому увеличению  $\delta$  до 2—2,5 ед. рН. Значения  $\delta$  измерены для смесей воды со спиртами, ацетоном, диоксаном, диметилформамидом, диметилсульфоксидом и другими растворителями<sup>67, 68, 128-130</sup>. Ход изменения  $\delta$  с составом смеси объясняется изменением структуры и кислотно-основных свойств смешанных растворителей.

Наряду с вопросом о протяженности шкал кислотности растворителей и их взаимном расположении большое значение при кислотно-основном титровании имеет вопрос, связанный с рассмотрением факторов, которые ограничивают шкалы кислотности растворителей. Интервал значений рН, соответствующий теоретической шкале кислотности растворителя  $pK_s$ , вычисленной из константы автопротолиза, далеко не всегда может быть полностью использован при кислотно-основном титровании в среде данного растворителя. К ограничению теоретической шкалы кислотности растворителя приводит влияние следующих факторов. Прежде всего, в качестве титрантов щелочного характера обычно используют растворы оснований, не содержащих ионы лиата растворителя, так как приготовление последних часто практически невозможно. Многие растворители отличаются небольшими значениями диэлектрической проницаемости, и поэтому в их среде не могут существовать кислоты и основания, равные по силе ионам лиония и лиата растворителя. Концентрации определяемых соединений и титрантов, как правило, соответствуют 0,01—0,1 М растворам, что также уменьшает скачок рН при титровании. И, наконец, использованию всей шкалы кислотности растворителя при титровании мешает также потеря чувствительности индикаторных, в частности стеклянных, электродов в сильно кислой или сильно щелочной областях.

Особенно значительное ограничение шкалы кислотности растворителей с незначительными кислотными или основными свойствами происхо-

дит вследствие наличия в растворителях примесей воды, спиртов, гликолей и других соразтворителей с достаточно выраженными кислотными или основными свойствами<sup>131, 132</sup>. Известные в литературе данные по константам автопротолиза смешанных растворителей показывают, что прибавление первых порций воды к изопропиловому спирту, ацетону или диметилсульфоксиду приводит к резкому увеличению константы автопротолиза и соответственно уменьшению шкалы кислотности растворителя<sup>96, 97, 114, 133–135</sup>.

В смеси двух протолитических растворителей SH и MH имеют место четыре основные взаимосвязанные равновесия, которые обуславливают протолиз в среде данного смешанного растворителя<sup>132, 136–141</sup>:



Константа автопротолиза смешанного растворителя в первом приближении будет представлять собой произведение равновесных концентраций ионов лиония и ионов лиата смешанного растворителя:

$$K_s = (C_{\text{SH}_2^+} + C_{\text{MH}_2^+})(C_{\text{S}^-} + C_{\text{M}^-})$$

В зависимости от кислотных и основных свойств компонентов смешанного растворителя и его состава в каждом конкретном случае будут устанавливаться определенные соотношения между активностями отдельных ионов в растворе. Если кислотность и основность компонентов смеси близки, то протолиз в среде смешанного растворителя будет обусловлен всеми четырьмя равновесиями. Только при составах смесей, близких к чистым растворителям, протолиз будет, в основном, соответствовать автопротолизу индивидуальных растворителей. Примерами таких смесей являются смеси воды с этиленгликолем.

В том случае, если кислотность и основность растворителя MH больше, чем растворителя SH, то в растворе смешанного растворителя автопротолизом растворителя SH можно пренебречь (смеси ацетона с водой):

$$K_s = C_{\text{MH}_2^+} \cdot C_{\text{M}^-}$$

Для смесей двух растворителей, один из которых характеризуется более выраженными кислотными (SH), а другой — основными свойствами (MH), протолиз в среде смешанного растворителя будет определяться, в основном, равновесием (III) (смеси воды с аминами):

$$K_s = C_{\text{MH}_2^+} \cdot C_{\text{S}^-}$$

Если основности растворителей, составляющих смесь, близки, а кислотность растворителя MH больше, чем растворителя SH (смеси ДМФ с водой), константу автопротолиза смешанного растворителя можно представить следующим выражением (равновесия II и IV):

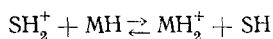
$$K_s = (C_{\text{MH}_2^+} + C_{\text{SH}_2^+}) \cdot C_{\text{M}^-}$$

В том случае, если кислотные свойства компонентов смеси близки, а основные свойства растворителя MH больше, чем растворителя SH (смеси воды с метанолом), выражение для константы автопротолиза сме-

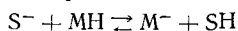
шанного растворителя будет иметь вид (равновесия II и III):

$$K_s = C_{\text{MH}_2^+} \cdot (C_{\text{M}^-} + C_{\text{S}^-})$$

Прибавление растворителя МН, основность которого больше основности растворителя SH, приводит к ограничению кислотного предела шкалы кислотности смешанного растворителя вследствие протекания реакции:



Если кислотность растворителя МН больше кислотности растворителя SH, то прибавление растворителя МН к растворителю SH приводит к ограничению основного предела шкалы кислотности смешанного растворителя; при этом протекает реакция:



На рис. 6 в качестве примера приведены три случая ограничения пределов шкал кислотности неводных растворителей с незначительными кислотными или основными свойствами в присутствии примесей воды.

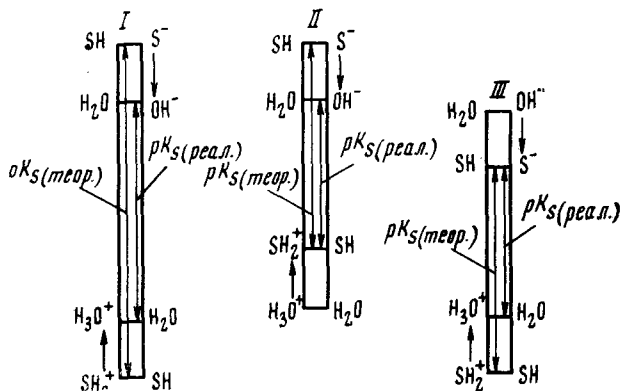


Рис. 6. Влияние воды на шкалы кислотности неводных растворителей:

I — кислотность и основность воды больше соответствующих свойств растворителя; II — кислотность воды больше, а основность меньше соответствующих свойств растворителя; III — основность воды больше, а кислотность меньше соответствующих свойств растворителя

При выборе условий кислотно-основного титрования необходимо знать влияние сорастворителей на характер изменения каждого из пределов шкал кислотности растворителей. Поскольку, как упоминалось выше, определение активностей отдельных ионов встречает большие трудности, то установление закономерностей изменения пределов шкал кислотности смешанных растворителей на основе строгого термодинамического подхода трудно осуществимо. В литературе имеются данные по величинам  $\lg \gamma_{\text{H}^+}$ , определяющим изменение кислотного предела шкалы кислотности смешанного растворителя, для смесей воды с метиловым, этиловым и изопропиловым спиртами, а также воды с ацетоном<sup>57, 67, 68, 74</sup>. Эти данные показывают, что прибавление воды приводит к ограничению кислотного предела шкалы кислотности спиртов и ацетона, поскольку эти растворители характеризуются менее выраженными основными свойствами по сравнению с водой.





титрантов. На рис. 7 приведены относительные шкалы кислотности воды и неводных растворителей. Из рис. 7 видно, что растворители характеризуются различной протяженностью и различным положением шкал  $E_s$  относительно шкалы кислотности воды.

Было показано, что одним из основных факторов, определяющих положение пределов относительной шкалы кислотности растворителя по

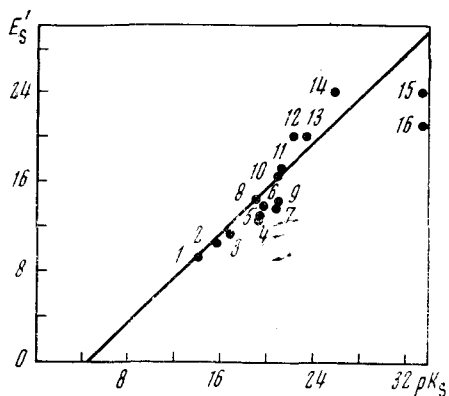


Рис. 8. Сопоставление показателей констант автопротолиза растворителей  $pK_s$  и относительных шкал кислотности  $E'_s$ : 1 — вода, 2 — этиленгликоль, 3 — метиловый спирт, 4 — этиловый спирт, 5 — *n*-пропиловый спирт, 6 — *n*-бутиловый спирт, 7 — *n*-амиловый спирт, 8 — *i*-бутиловый спирт, 9 — *i*-амиловый спирт, 10 — *i*-пропиловый спирт, 11 — *втор*-бутиловый спирт, 12 — *трет*-бутиловый спирт, 13 — диметилформамид, 14 — метилэтилкетон, 15 — ацетонитрил, 16 — диметилсульфоксид

тиформамид, диметилсульфоксид и пиридин, характеризующиеся наименьшей кислотностью.

На рис. 8 дано сопоставление протяженности шкал  $E'_s$  и  $pK_s$  растворителей<sup>83</sup>. Значения  $E'_s$  и  $pK_s$  взяты из работ<sup>80, 81, 84, 85, 88, 112, 144, 150–153</sup>. За исключением точек, относящихся к ацетонитрилу и диметилсульфоксиду, существует линейная зависимость между величинами  $E'_s$  и  $pK_s$ . Расположение точек ниже прямой, проведенной соответственно уравнению ( $C_{HClO_4}$  и  $C_{R_4NOH}$  — концентрации  $HClO_4$  и  $R_4NOH$  при измерении пределов шкалы  $E'_s$ )

$$E'_s = pK_s + \lg (C_{HClO_4} \cdot C_{R_4NOH}) \quad (9)$$

легко объясняется неполнотой диссоциации  $HClO_4$  и  $R_4NOH$  в среде некоторых растворителей, а также наличием примесей воды и метанола в растворителях, поскольку растворы  $R_4NOH$  приготавливались в бензол-метанольной среде, а растворы  $HClO_4$  — из 70%-ного водного раствора.

Поскольку методика измерения относительных шкал кислотности растворителей и уравнение (9) позволяют получить значения  $pK_s$ , которые ниже истинных, то расположение точек выше прямой может свидетельствовать лишь о том, что известные в литературе значения констант автопротолиза ряда растворителей (*трет*-бутилового спирта, метилэтилкетона, диметилформамида) неверны. Следовательно, сопоставление шкал кислотности растворителей  $E'_s$  и  $pK_s$  позволяет решить вопрос о до-

отношению к пределам шкалы воды, являются кислотные и основные свойства растворителя<sup>149</sup>. Сопоставление пределов относительной шкалы кислотности с параметрами, характеризующими основные и кислотные свойства растворителей, показало, что с уменьшением основных свойств растворителя наблюдается смещение кислотного предела шкалы  $E_A$  в область большей активности протона, а с уменьшением кислотных свойств растворителя наблюдается смещение основного предела шкалы  $E_B$  в область меньшей активности протона. Так, наиболее высокие значения кислотных пределов относительных шкал кислотности имеют кетоны, ацетонитрил, нитробензол и нитрометан, характеризующиеся наименьшей основностью; наиболее высокие значения основных пределов относительных шкал кислотности имеют кетоны, ацетонитрил, диметил-

стоверности экспериментально полученных значений  $K_s$  растворителей, как это было показано в работе<sup>83</sup>.

Сопоставление взаимного расположения шкал кислотности растворителей  $E_s'$  и  $pK_s$  в единой шкале кислотности Измайлова  $pA$  приведено на рис. 9<sup>83</sup>. Зачерненные участки соответствуют тем частям шкалы  $pK_s$ , которые по тем или иным причинам не могут быть использованы при титровании. Одной из таких причин, как уже говорилось, является неполнота диссоциации  $HClO_4$  и  $R_4NOH$  в некоторых растворителях. Зачерненные участки могут отражать также влияние диффузионно-фазового потенциала цепи, используемой при измерении пределов шкалы  $E_s'$ .

При измерении пределов шкалы  $E_s'$  растворы  $R_4NOH$  были приготовлены в бензол-метанольной смеси (1:5), поэтому исследованные растворители содержали некоторое количество метанола и бензола, а также примеси воды. Вода и метанол характеризуются более ярко выраженными кислотными или основными свойствами по сравнению со многими растворителями амфипротного и апротонного диполярного типа (кетоны, ацетонитрил, диметилсульфоксид и др.). Поэтому естественно, что одной из причин, ограничивающей пределы шкал кислотности растворителей с малыми кислотными или основными свойствами, является наличие в них воды, метанола и подобных им сорастворителей.

Метод измерения относительных шкал кислотности оказался эффективным не только при исследовании химико-аналитических свойств индивидуальных растворителей, но и при исследовании свойств различных их смесей, широко используемых при титровании<sup>154—158</sup>. Установлены общие закономерности изменения пределов относительных шкал кислотности смешанных растворителей.

Показано, что протяженность и положение шкалы кислотности смешанного растворителя зависит в основном от протяженности и положения шкал компонентов смеси (рис. 10). Если пределы шкал кислотности индивидуальных растворителей значительно различаются, то наблюдается неаддитивное составу изменение пределов шкалы кислотности смешанного растворителя. Наиболее резкое изменение пределов шкалы кислотности наблюдается при добавлении первых порций сорастворителей с более низкими значениями пределов шкалы кислотности. Характер изменения пределов шкалы  $E_s$  смешанных растворителей объясняется изменением кислотных и основных свойств смеси по сравнению со свойствами отдельных компонентов, поскольку неаддитивно составу изменяются кислотные и основные свойства смешанного растворителя (см.<sup>8</sup>, гл. VII).

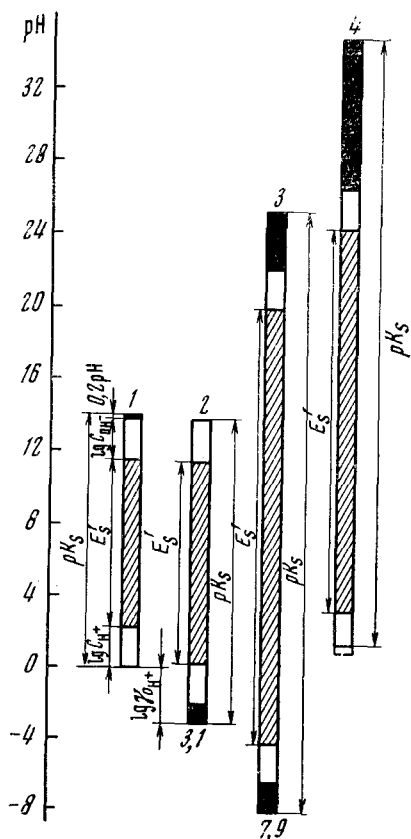


Рис. 9. Сопоставление шкал кислотности растворителей  $E_s'$  и  $pK_s$  в единой шкале кислотности  $pA$ : 1 — вода, 2 — метиловый спирт, 3 — ацетонитрил, 4 — диметилсульфоксид

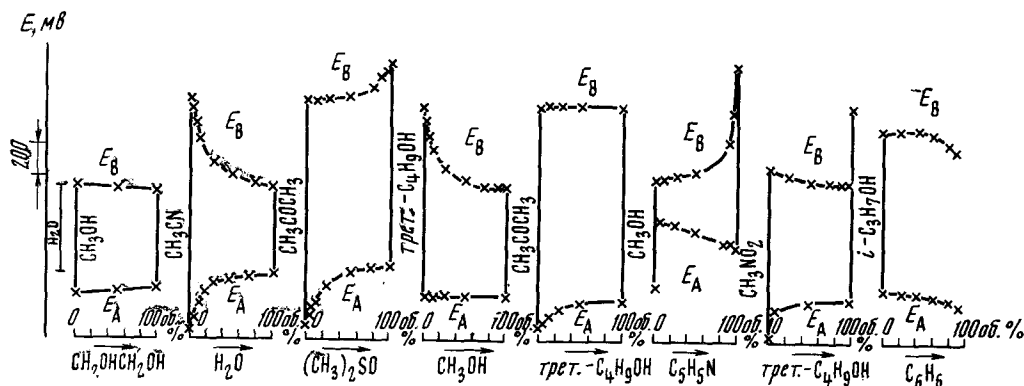


Рис. 10. Относительные шкалы кислотности смешанных растворителей при различном соотношении компонентов

Измерения относительных шкал кислотности смесей протолитических растворителей с апротонными показали, что прибавление апротонного растворителя в количестве 40—50% практически не влияет на величину пределов шкалы протолитического растворителя<sup>150</sup>. Характер изменения пределов шкал кислотности смесей не связан с изменением диэлектрической проницаемости, если последняя не слишком мала ( $\epsilon > 10-15$ )<sup>156</sup>.

При сравнении шкал  $E_s$  и полярности растворителей по шкале  $E_T$  наблюдается определенная связь между этими величинами<sup>151</sup>. Для протолитических растворителей, как правило, уменьшение полярности соответствует увеличению относительной шкалы кислотности. Если один из растворителей имеет больший кислотный, а другой основной предел шкалы  $E_s$ , то при переходе от растворителя к растворителю изменение кислотных или основных свойств может не соответствовать изменению полярности смесей. В этих случаях на кривой зависимости величины предела от состава смеси появляется минимум (смеси пиридина с водой, метанолом и этиленгликолем и смеси нитрометана со спиртами) (рис. 10).

Сопоставление протяженности относительных шкал кислотности смешанных растворителей в единицах рН с показателями константы автопротолиза  $pK_s$ , известными в литературе, показало, что ход изменения этих величин один и тот же. Следовательно, характер изменения шкал  $E_s'$  смешанных растворителей правильно отражает харак-

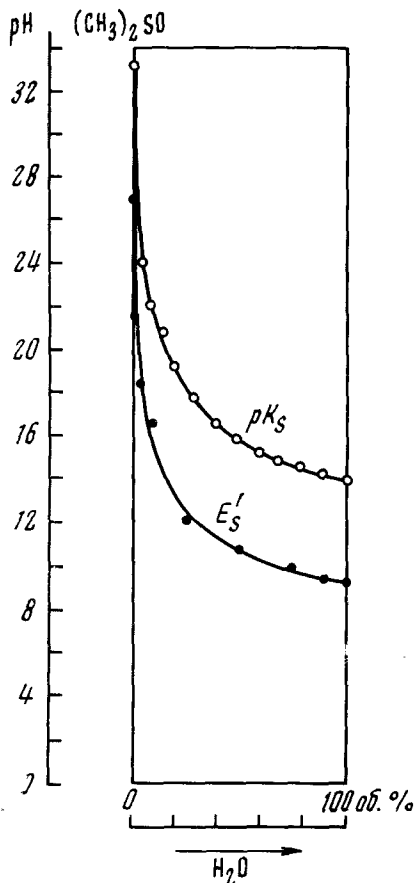


Рис. 11. Сопоставление шкал кислотности  $pK_s$  и  $E_s'$  смеси диметилсульфоксида с водой

тер изменения  $pK_s$  смешанных растворителей, как это показано на примере смеси воды с диметилсульфоксидом (рис. 11).

Сопоставление изменения кислотных пределов  $\Delta E_A$  шкал кислотности  $E_s$  смесей метилового, этилового и изопропилового спиртов и ацетона с водой с данными по величинам  $\delta$ <sup>67, 68, 128, 129</sup> показало, что ход изменения  $\Delta E_A$  смесей соответствует изменению величины  $\delta$  (рис. 12). Это подтверждает вывод, что положение кислотного предела шкалы  $E_s$  в единой шкале кислотности определяется в основном изменением основности растворителя и диффузионно-фазового потенциала цепи, используемой при измерении пределов шкалы  $E_s$ .

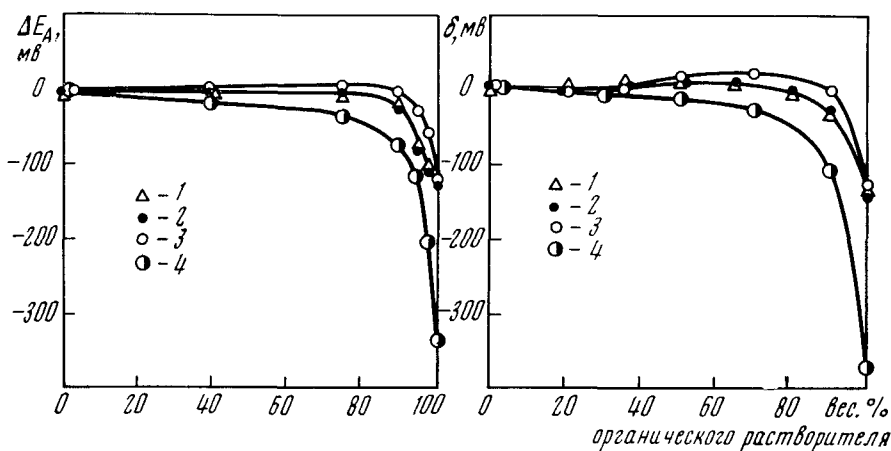


Рис. 12. Сопоставление кислотных пределов  $\Delta E_A$  относительных шкал кислотности смесей воды с метиловым (1), этиловым (2) и изопропиловым (3) спиртами и ацетоном (4) с величинами  $\delta$

Общий характер изменения пределов шкал  $E_s$  смешанных растворителей позволил вывести эмпирические уравнения для расчета кислотного и основного пределов шкалы кислотности смесей в зависимости от состава смеси. С помощью этих уравнений может быть проведена экстраполяция и рассчитаны значения пределов и протяженности шкал кислотности чистых растворителей. Это особенно важно для растворителей с незначительными кислотными и основными свойствами<sup>159</sup>. На основе шкал  $E_s$  чистых растворителей можно оценить значения их  $pK_s$ <sup>77</sup>.

Из изложенного следует, что исследование химико-аналитических свойств смешанных растворителей методом измерения относительных шкал кислотности позволило: во-первых, установить основные факторы, определяющие практическую шкалу кислотности растворителя при потенциометрическом титровании; во-вторых, установить общие закономерности изменения пределов шкал кислотности смешанных растворителей; в-третьих, выяснить роль воды и подобных ей соразтворителей (спиртов, гликолей) при кислотно-основном титровании; в-четвертых, предложить простой метод оценки констант автопротолиза растворителей с незначительными кислотными или основными свойствами.

#### 4. Выбор оптимальных условий кислотно-основного потенциометрического титрования

В связи с широким развитием методов кислотно-основного титрования все более актуальным становится вопрос обоснования выбора оптимальных условий титрования. Научные основы использования неводных растворителей при кислотно-основном титровании развиты в трудах Измайлова (см. <sup>8</sup>, гл. XI, <sup>160, 161</sup>). Исходя из теории ошибок титрования, разработанной Роллером, Измайлов обосновал основные случаи улучшения условий кислотно-основного титрования. При этом выбор условий титрования кислот, оснований, смесей кислот или смесей оснований осуществляется на основе сопоставления констант автопротолиза растворителей  $K_s$  и констант диссоциации кислот  $K_A$  или оснований  $K_B$ . Условия титрования при допущении полной диссоциации титранта и образующейся соли, отсутствия солевого эффекта характеризуются константой титрования  $K_T$  ( $C_A$  и  $C_B$  — концентрации кислоты и основания):

$$\text{для кислот } K_T = \frac{K_s}{K_A C_A}; \text{ для оснований } K_T = \frac{K_s}{K_B C_B}$$

$$\text{для смесей кислот } K_T = \frac{K_{A_1} C_{A_1}}{K_{A_2} C_{A_2}} (K_{A_1} < K_{A_2}) \text{ и}$$

$$\text{для смесей оснований } K_T = \frac{K_{B_1} C_{B_1}}{K_{B_2} C_{B_2}} (K_{B_1} < K_{B_2})$$

При переходе от воды к неводным растворителям улучшение условий титрования слабых кислот и оснований, а также смесей кислот и смесей оснований происходит в том случае, если значительно уменьшается константа титрования.

При рассмотрении случаев улучшения условий титрования Измайлов имел данные по константам автопротолиза таких растворителей, как спирты, уксусная и муравьиная кислоты, жидкий аммиак и гидразин. Расчет значений  $pK_T$  кислот и оснований на основе этих данных в целом приводил к согласию теории с практикой. Использование появившихся позднее данных по константам автопротолиза ацетонитрила, диметилформамида и диметилсульфоксида для оценки  $pK_T$  фенола и его моонитропроизводных не подтверждало известного факта улучшения условий титрования слабых кислот при переходе от воды к этим растворителям <sup>150</sup>. Наблюдаемое кажущееся противоречие теории и практики кислотно-основного титрования можно было объяснить тем, что известные в литературе значения констант автопротолиза вышеуказанных растворителей неверны. Использование новейших данных по  $K_s$  ацетонитрила и диметилсульфоксида при расчете  $pK_T$  показывает значительное улучшение условий титрования фенолов в среде этих растворителей по сравнению с водой.

Критическое рассмотрение имеющихся в литературе данных по константам автопротолиза растворителей и константам диссоциации определяемых соединений показывает, что выбор условий титрования на основе известных значений  $K_s$  и  $K_{\text{дисс.}}$  для большинства практически важных растворителей неосуществим. Во-первых, известно мало значений  $K_s$  растворителей и  $K_{\text{дисс.}}$  электролитов, а достоверность их в ряде случаев невелика <sup>77</sup>. Во-вторых, титрование осуществляется, как правило, не в среде индивидуальных растворителей, а для смешанных растворителей практически нет данных по  $K_s$  и  $K_{\text{дисс.}}$ . В-третьих, выбор условий титрования на основе  $K_s$  и  $K_{\text{дисс.}}$  включает ряд допущений, которые не-

применимы в случае растворителей с малой ионизирующей способностью. В-четвертых, в случае апротонных диполярных растворителей, в среде которых кислотно-основное взаимодействие связано с большим числом промежуточных стадий, условия титрования не могут быть определены сопоставлением констант автопротолиза растворителей и констант диссоциации электролитов.

В своей работе Шарло<sup>162</sup> излагает принципы кислотно-основного титрования в неводных средах и исходит из тех же основных положений, что и Измайлов. Предсказание кривой титрования осуществляется путем сопоставления шкал кислотности растворителей  $pK_s$  со значениями  $pH$  различных кислотно-основных пар, соответствующих моменту полунейтрализации кислоты ( $pH = pK$ ). Однако автор указывает, что из-за отсутствия данных о взаимном расположении шкал кислотности неводных растворителей этот способ применим для оценки условий титрования лишь в среде одного растворителя.

В качестве химико-аналитической характеристики определяемого соединения в неводном растворе часто используют потенциал полунейтрализации  $E_{1/2}$ <sup>1, 2, 4, 163–179</sup>. В водном растворе вследствие полной диссоциации образующейся соли и ее хорошей растворимости  $pH$  в точке полунейтрализации равен  $pK_{дисс.}$  и, следовательно, потенциал полунейтрализации является функцией только константы диссоциации. В большинстве случаев  $E_{1/2}$  в неводном растворе, как мера относительной кислотности электролитов, правильно отражает ход изменения их констант диссоциации, что подтверждается наличием линейной зависимости между  $E_{1/2}$  и  $pK_{A(нр)}$ <sup>112</sup>. Поэтому величина потенциала полунейтрализации электролита в неводном растворителе определяется в основном теми же факторами, что и константа диссоциации.

Если электролит является более сильной кислотой, чем ионы лиония растворителя, то потенциал полунейтрализации электролита будет нивелирован до уровня потенциала полунейтрализации  $SH_2^+$ ; потенциал полунейтрализации основания более сильного, чем ионы лиата растворителя, нивелируется до уровня потенциала полунейтрализации ионов лиата  $S^-$ . Если кислота или основание являются более слабыми электролитами, чем растворитель как кислота или основание соответственно, то потенциалы полунейтрализации их лежат вне пределов шкалы кислотности этого растворителя, и эти электролиты не могут быть оттитрованы в его среде как кислота или основание.

Положение  $E_{1/2}$  электролита в единой шкале кислотности растворителей зависит в основном от силы электролита в среде данного растворителя и активности протона в ионах лиония. Величина потенциала полунейтрализации электролита в неводном растворе зависит не только от факторов, определяющих величину константы диссоциации электролита, но и от факторов, которые определяют форму кривой титрования в буферной области. Таким образом, потенциал полунейтрализации электролита по сравнению с константой диссоциации имеет ряд преимуществ при выборе условий потенциометрического титрования. В ряде же случаев необходимо знать не только величину потенциала полунейтрализации, но и форму кривой титрования электролита в буферной области<sup>35</sup>.

Ван-дер-Хейде и Дамен<sup>143</sup> сделали попытку обосновать выбор условий титрования. Однако для обоснования выбора условий титрования они сопоставили потенциалы полунейтрализации кислот с кислотными пределами эмпирических шкал кислотности растворителей, зависящими от основности растворителей, в то время как условия титрования кислот определяются кислотными свойствами растворителя. Это привело авторов к неправильному выводу о том, что между изменением потенциалов

полунейтрализации кислот при переходе от растворителя к растворителю и пределами шкал кислотности нет определенной связи. В результате предложенные Ван-дер-Хейде комбинации растворитель — титрант для кислот и оснований различных групп не имеют строгой научной основы, а способ выбора условий титрования по ним сложен и малоэффективен.

Дальнейшие исследования в этой области показали, что основной предел  $E_B$  относительной шкалы кислотности растворителя определяет возможность титрования в его среде слабых кислот, а кислотный предел  $E_A$  — возможность титрования слабых оснований, так как потенциалы полунейтрализации слабых кислот расположены вблизи основного, а слабых оснований — вблизи кислотного предела шкалы  $E_s$  растворителя. Чем больше основной и кислотный пределы шкалы  $E_s$  растворителя по сравнению с пределами шкалы воды, тем больше возможность титрования в среде данного растворителя слабых кислот и оснований, нетитруемых в водном растворе<sup>144, 150, 156</sup>. Величина скачков потенциалов при титровании электролитов в среде данного растворителя может быть приблизительно определена как разность между основным для кислот и кислотным для оснований пределами шкалы растворителя и потенциалом полунейтрализации электролита.

Протяженность относительной шкалы кислотности растворителя характеризует возможность дифференцированного титрования в его среде смесей кислот или оснований. Сдвиг относительной шкалы кислотности растворителя в основную область создает благоприятные условия для дифференцированного титрования смесей слабых кислот и кислот средней силы. Сдвиг шкалы кислотности растворителя в кислотную область улучшает условия раздельного титрования смесей сильных кислот.

При рассмотрении условий дифференцированного титрования смесей оснований следует учитывать, что положение кислотного предела шкалы определяет условия титрования смесей слабых оснований, а положение основного предела — условия титрования смесей сильных оснований.

Дифференцирующее действие растворителей проявляется в различной степени в отношении кислот и оснований различной силы и природы. Использование зависимостей потенциалов полунейтрализации кислот и оснований от показателей кислотности их в воде и от значений  $\sigma$ -констант Гамметта позволяет предсказывать потенциалы полунейтрализации электролитов в неводных растворах на основе  $pK_A(H_2O)$  и  $\sigma$ <sup>165–179</sup>:

$$\Delta E_{1/2} = A \cdot pK_A(H_2O) + B \quad (10)$$

$$\Delta E_{1/2} = A' \cdot \Sigma \sigma + B' \quad (11)$$

$\Delta E_{1/2}$  — потенциал полунейтрализации электролита по отношению к стандарту.

Для определения возможности дифференцированного титрования смеси электролитов по  $pK_A(H_2O)$  или  $\sigma$ -константам и по уравнениям (10) и (11) находят значения их потенциалов полунейтрализации в неводных растворах и затем определяют их разность. При достаточно резко выраженной буферной области кривых титрования индивидуальных соединений разность  $E_{1/2}$  двух электролитов в 150–200 мВ обычно достаточна для раздельного титрования их в смеси<sup>163</sup>. При более резком изменении потенциала в буферной области эта разность может возрасти до 300 мВ.

При переходе от воды к неводным растворителям электролиты различных реакционных серий образуют отдельные зависимости  $\Delta E_{1/2}$  от  $pK_A(H_2O)$  или  $\sigma$ -констант<sup>150</sup>. Это приводит к тому, что при переходе от воды к неводным растворителям в одних случаях улучшаются условия раздельного титрования смесей электролитов с близким значением



$pK_A$  ( $H_2O$ ), а в других — ухудшаются условия раздельного титрования смесей электролитов с различным значением  $pK_A$  ( $H_2O$ ).

Результаты измерения относительных шкал кислотности смешанных растворителей позволяют сделать выводы о влиянии соразтворителей на изменение условий титрования в среде данного растворителя и об использовании смешанных растворителей для улучшения условий титрования индивидуальных соединений и их смесей. Установлено, что прибавление воды, метанола, гликолей и им подобных растворителей ухудшает условия титрования слабых кислот и оснований, а также смесей электролитов в среде растворителей с незначительными кислотными или основными свойствами, так как ограничивает шкалу кислотности этих растворителей<sup>156</sup>.

Как и в случае индивидуальных растворителей, выбор условий титрования в среде смешанных растворителей осуществляется путем сопоставления потенциалов полунейтрализации электролитов с пределами шкал кислотности смесей. Если добавляют соразтворитель с целью улучшения растворяющей способности среды, но при этом стремятся сохранить свойства основного растворителя, то допустимые содержания соразтворителей определяются по зависимостям  $\Delta E_A$  и  $\Delta E_B$  от состава смеси (рис. 10). Если добавляют соразтворитель с целью улучшения условий титрования, то следует иметь в виду, что значительное улучшение условий титрования можно получить только после прибавления более 90 об. % соразтворителя.

При рассмотрении вопроса об использовании растворителей при кислотно-основном титровании необходимо учитывать влияние растворителя, вводимого в анализируемый раствор с титрантом<sup>180</sup>. Особенно это относится к растворам  $R_4NOH$ , обычно приготавливаемым в спирто-бензольных смесях. Установлено допустимое содержание различных спиртов в смесях, на которых готовят титранты. Однако выбор спирта и содержание его в смеси часто ограничено также растворимостью  $R_4NOH$ , устойчивостью растворов и способом их приготовления.

Описанный выше метод выбора оптимальных условий кислотно-основного потенциометрического титрования на основе шкал кислотности  $E_s$  растворителей и потенциалов полунейтрализации  $E_{1/2}$  определяемых соединений обладает следующими достоинствами. Во-первых, учитывает влияние многих факторов, определяющих условия титрования (количества и свойств соразтворителей, силы и концентрации титрантов, образования осадков солей в процессе титрования их, и т. д.), а во-вторых, позволяет выбирать условия титрования в среде смешанных растворителей.

\* \* \*

Рассмотрение кислотно-основных равновесий в среде амфипротных растворителей показало, что схема кислотно-основного взаимодействия Измайлова (см. <sup>8</sup>, гл. VIII), включающая ряд взаимосвязанных процессов образования продуктов присоединения молекул растворителя к молекулам электролита и образования сольватированных ионов и ионных пар, должна быть дополнена новыми равновесиями. Для растворителей, характеризующихся незначительными кислотными свойствами, как убедительно показал Кольтгоф на примере ацетонитрила, диметилсульфоксида и диметилформамида, этими дополнительными равновесиями являются процессы гомо- и гетеросопряжения. Установлены факторы, определяющие степень протекания процессов гомо- и гетеросопряжения, и показано, что при количественной интерпретации кислотно-основного взаимодействия и расчета pH растворов электролитов необходимо учитывать константы, характеризующие эти равновесия.

Новейшие исследования по определению констант автопротолиза растворителей показали, что многие амфипротные растворители (ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид, кетоны) характеризуются большой протяженностью шкал кислотности. Выявлены факторы, ограничивающие пределы шкал кислотности растворителей, и установлены закономерности изменения пределов шкал кислотности смешанных протолитических растворителей. Выяснена важная роль воды (и подобной ей растворителей) при объяснении протолиза в среде смешанных растворителей.

Исследования в области кислотно-основного взаимодействия в среде амфипротных растворителей способствовали развитию теории кислотно-основного потенциометрического титрования. Использование констант диссоциации электролитов и гомо- и гетеросопряжения позволяет проводить расчет кривых титрования в буферной области. Переход от теоретических шкал кислотности растворителей, вычисленных на основе констант автопротолиза, к реальным шкалам возможен на основе величин  $\delta$ , учитывающих суммарный эффект нулевого коэффициента активности протона и диффузионно-фазового потенциала при измерениях в цепях с переносом. Влияние многочисленных факторов, определяющих условия кислотно-основного титрования, отражается на величинах относительной (реальной) шкалы кислотности растворителя  $E_s$  и потенциала полунейтрализации электролита  $E_{1/2}$ . Знание этих химико-аналитических характеристик позволяет осуществлять выбор оптимальных условий титрования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Денеш, Титрование в неводных средах, перевод с англ. под ред. И. П. Белецкой, «Мир», М., 1971.
2. I. Gyenes, Titrationen in nichtwässrigen Medien, Academiai Kiado, Budapest, 1970.
3. J. J. Lagowsky, *Analyt. Chem.*, **42**, 305R (1970).
4. А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян. Кислотно-основное титрование в неводных растворах, «Химия», М., 1967.
5. Л. Н. Быкова, А. П. Крешков, Н. А. Казарян, И. Д. Певзнер, *Усп. химии*, **37**, 677 (1968).
6. А. П. Крешков, Тр. научно-технич. конф. МХТИ им. Д. И. Менделеева, в. **64**, 14 (1970).
7. А. Р. Kreshkov, *Talanta*, **17**, 1029 (1970).
8. Н. А. Измайлов, *Электрохимия растворов*, «Химия», М., 1966.
9. Н. А. Измайлов, Избранные труды, «Наукова думка», Киев, 1967.
10. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, «Химия», Л., 1968.
11. R. G. Bates, *Hydrogen-Bonded Solvent Systems*, ed. par A. K. Covington et P. Jones, Taylor and Francis Ltd., Londres, 1968.
12. J. F. Coetzee, C. D. Ritchie, *Solute-solvent interaction*, New York Dekker, 1969.
13. G. Charlot, B. Tremillon, *Chemical Reactions in Solvent and Melts*, transl. by J. J. Harvey, Pergamon Press, 1969.
14. A. J. Parker, *Chem. Revs.*, **69**, 1 (1969).
15. R. G. Pearson, *Surv. Progr. Chem.*, New York — London, **5**, 1 (1969).
16. М. И. Усанович, Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований, изб. труды, «Наука» Каз. ССР, Алма-Ата, 1970.
17. В. И. Дулова, Н. В. Личкова, Л. П. Ивлева, *Усп. химии*, **37**, 1893 (1968).
18. E. C. Toren, Jr. R. P. Buck, *Analyt. Chem.*, **42**, 284R (1970).
19. I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein, в кн. *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff, P. J. Elving, ed. John Wiley Sons, Inc., N. Y., 1959, ч. 1, т. гл. 10.
20. J. F. Coetzee, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **4**, 45 (1967).
21. J. F. Coetzee, G. P. Cunningham, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2534 (1965).
22. Г. А. Лайтинен, *Химический анализ*, перевод с англ. под ред. Ю. А. Клячко, «Химия», М., 1966.
23. Г. Шарло, *Методы аналит. химии*, перевод с фр. под ред. Ю. Ю. Лурье, «Химия», М., 1969, т. 1.
24. J. F. Coetzee, G. R. Padmanabhan, G. P. Cunningham, *Talanta*, **11**, 93 (1964).

25. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., J. Am. Chem. Soc., **87**, 4428 (1965).
26. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., S. Bhowmik, *Analyt. Chem.*, **39**, 1627 (1967).
27. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., J. Phys. Chem., **70**, 856 (1966); **73**, 4029 (1969).
28. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., S. Bhowmik, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5430 (1966).
29. J. F. Coetzee, G. R. Padmanabhan, Там же, **87**, 5005 (1965).
30. J. F. Coetzee, G. R. Padmanabhan, J. Phys. Chem., **69**, 3193 (1965).
31. J. E. Ricci, *Hydrogen ion concentration*, University Press, Princeton, 1952.
32. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., J. Am. Chem. Soc., **91**, 4621 (1969).
33. M. K. Chantooni, мл., I. M. Kolthoff, Там же, **92**, 7025 (1970).
34. J. Juillard, C. r., **C 262**, 241 (1966).
35. Л. Н. Быкова, Ж. аналит. химии, **26**, 226 (1971).
36. M. K. Chantooni, мл., I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1582 (1967).
37. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., *Analyt. Chem.*, **39**, 1081 (1967).
38. M. K. Chantooni, мл., I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3320 (1968).
39. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., Там же, **91**, 25 (1969).
40. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., Там же, **91**, 6907 (1969).
41. M. K. Chantooni, мл., I. M. Kolthoff, Там же, **92**, 2236 (1970).
42. Идзучи Кинсунэ, Караку, *Chemistry (Japan)*, **24**, 658 (1969).
43. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., J. Am. Chem. Soc., **91**, 2875 (1969).
44. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., Там же, **90**, 23 (1968).
45. M. K. Chantooni, мл., I. M. Kolthoff, Там же, **90**, 5961 (1968).
46. J. Juillard, J. chim. phys., **63**, 1190 (1966).
47. J. Juillard, B. Loubinoux. C. r., **C 264**, 1680 (1967).
48. J. Juillard, A. Mallet, Там же, **C 264**, 2098 (1967).
49. J. Juillard, J. chim. phys., **67**, 691 (1970).
50. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., H. Smagowsky, *Analyt. Chem.*, **42**, 1622 (1970).
51. D. H. Morman, G. A. Harlow, Там же, **39**, 1869 (1967).
52. T. Jasinski, E. Z. Pawlak, *Zesz. nauk. Wyzwsza szkowa ped. Gdanska. Mat. fiz. chim.*, **8**, 115, 141, 155 (1968).
53. Р. Бейтс, Определение pH, теория и практика, перевод с англ. под ред. Б. П. Никольского и М. М. Шульца, «Химия», Л., 1968.
54. Н. А. Измайлов, ЖФХ, **23**, 639 (1949).
55. Н. А. Измайлов, ДАН, **127**, 104 (1959).
56. Н. А. Измайлов, в сб. Современные методы и приборы для определения состава, свойств и состояния вещества, в. I, pH и гН-метрия, ЦИНТИ, М., 1962, стр. 16.
57. E. Grunwald, B. Berkowitz, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4939 (1951).
58. I. M. Kolthoff, J. J. Langane, W. D. Larson, Там же, **60**, 2512 (1938).
59. A. J. Parker, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **5**, 173 (1967).
60. A. J. Parker, R. Alexander J. Am. Chem. Soc., **90**, 3313 (1967).
61. О. Попович, *Analyt. Chem.*, **38**, 558 (1966).
62. J. F. Coetzee, J. J. Campion, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2513 (1967).
63. В. А. Плесков, Усп. химии, **16**, 254 (1947).
64. Н. А. Измайлов, ДАН **126**, 1033 (1959).
65. Н. А. Измайлов, Там же, **149**, 1103 (1963).
66. Н. А. Измайлов, Ю. А. Кругляк, Там же, **134**, 1390 (1960).
67. В. В. Александров, А. А. Бурахович, Вестник ХГУ, серия хим., **1970**, в. 1, № 46, 10, 14.
68. В. В. Александров, А. А. Бурахович, ЖФХ, **44**, 2047 (1970).
69. M. Alfenaar, C. L. de Ligny, *Rec. trav. chim.*, **86**, 1185 (1967).
70. K. Schwabe, E. Ferse, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **70**, 849 (1966).
71. J. Courtot-Coupez, A. Laouenan, M. Le Demézét, C. r., **C 267**, 1475 (1968).
72. J. Courtot-Coupez, M. M. Ch. Madec, M. Le Demézét, Там же, **C 270**, 1397 (1970).
73. M. Le Demézét, *Bull. soc. chim. France*, **1970**, 4550.
74. J. Juillard, Там же, **1968**, 1894.
75. R. Gaboriaud, J. chim. phys., **67**, 349 (1970).
76. A. Alfenaar, C. L. de Ligny, *Rec. trav. chim.*, **86**, 929 (1967).
77. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, Усп. химии, **39**, 1631 (1970).
78. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4239 (1932).
79. S. Bruckenstein, I. M. Kolthoff, Там же, **78**, 2974 (1956).
80. K. K. Kundi, M. K. Das, *J. Chem. and Eng. Data*, **9**, 82 (1964).
81. G. Briere, B. Crochon, N. Félici, C. r., **254**, 4458 (1962).
82. B. Gutbezahl, E. Grunwald, J. Am. Chem. Soc., **75**, 565 (1953).
83. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, Ж. аналит. химии, **25**, 5 (1970).

84. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., J. Phys. Chem., **72**, 2270 (1968).
85. J. Courtot-Coupez, M. Le Demézét, Bull. soc. chim. France, **1969**, 1033.
86. С. И. Петров, Л. Н. Быкова, Реакц. способн. орг. соедин., Тарту, **7**, в. 2 (24), 490 (1970).
87. А. П. Крешков, Н. Ш. Алдарова, Н. Т. Смолова, А. И. Рягузов, ЖФХ, **44**, 1126 (1970).
88. А. П. Крешков, Н. Ш. Алдарова, Б. Б. Танганов, Там же, **44**, 2089 (1970).
89. А. П. Крешков, Н. Т. Смолова, Н. Ш. Алдарова, И. И. Кудрейко, Там же, **45**, 573 (1971).
90. L. P. Hammett, Chem. Revs., **13**, 61 (1938).
91. R. G. Bates, G. Schwarzenbach, Helv. chim. acta, **38**, 699 (1955).
92. R. Stewart, J. P. O'Donnell, Canad. J. Chem., **42**, 1681 (1964).
93. E. C. Steiner, J. D. Starkey, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2751 (1967).
94. H. Strehlow, в кн. The Chemistry of Neu-Aqueous Solvents, J. J. Lagowski, Academic Press, Inc., N. Y., 1966, стр. 129.
95. J. Vedel, Ann. Chim., **2**, 335 (1967).
96. R. Gaboriaud, R. Schaal, O. Fillaux, J. chim. phys., **66**, 730 (1969).
97. J. C. Halle, R. Gaboriaud, R. Schaal, Bull. soc. chim. France, **1969**, 1851.
98. G. Demange-Guerin, Talanta, **17**, 1075 (1970).
99. C. H. Rochester, Quart. Revs. London. Chem. Soc., **20**, 511 (1966).
100. K. E. Howlett, Sci. Progr., **53**, 297 (1965).
101. Н. А. Измайлов, М. А. Бельгова, ЖОХ, **8**, 1873 (1938).
102. Н. А. Измайлов, А. М. Александрова, Там же, **19**, 1403 (1949); **20**, 2127 (1950).
103. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов, Н. П. Дзюба, Там же, **20**, 1999 (1950); **23**, 27 (1953).
104. A. L. Bacarelle, E. Grunwald, H. P. Marschall, E. L. Purlee, J. Org. Chem., **20**, 747 (1955).
105. A. L. Bacarelle, E. Grunwald, H. P. Marschall, E. L. Purlee, Там же, **62**, 856 (1958).
106. E. Römberg, K. Cruse, Ztschr. Electrochem., **63**, 404 (1959).
107. J. P. Morel, P. Seguele, J. C. Pariaud, C. r., **253**, 1326 (1961).
108. D. Wegmann, J. P. Esearfail, W. Simon, Helv. chim. acta, **45**, 826 (1962).
109. G. A. Harlow, Analyt. Chem., **34**, 48 (1962).
110. Glyass Electrodes for Hydrogen and Other Cationes, Principles and Practice ed. by G. Eisenmann, N. Y., 1967.
111. R. G. Bates, см. <sup>94</sup>, стр. 97.
112. K. Norberg, Talanta, **13**, 745 (1966).
113. J. A. Martin, J. Duperis, Bull. soc. chim. France, **1968**, 138.
114. Л. С. Гуляева, В. В. Александров, Т. С. Секачева, Промышл. хим. реактивов и особо чистых веществ, **1968**, в. 12 (18), 329.
115. Б. А. Королев, Б. И. Степанов, Изв. вузов, Хим. и хим. технол., **11**, 1193 (1968).
116. J. Juillard, Bull. soc. chim. France, **1970**, 2040.
117. D. J. G. Ives, G. J. Janz, Reference Electrode, Academic Press, N. Y., 1961.
118. J. Brenet, J. chim. phys., **66**, 1057 (1969).
119. Н. Е. Хомутов, Тр. Моск. хим.-техн. ин-та им. Д. И. Менделеева, **1969**, в. 62, 134, 137.
120. C. W. Manning, W. C. Purdy, Anal. chim. acta, **51**, 124 (1970).
121. I. Fried, H. Barak, J. Electroanal. Chem., **27**, 167 (1970).
122. M. L. Berardelli, G. Pecci, B. Serosati, J. Electrochem. Soc., **117**, 781 (1970).
123. H. Strehlow, Ztschr. phys. Chem., **24**, 240 (1960).
124. R. G. Bates, M. Paalo, R. A. Robinson, J. Phys. Chem., **67**, 1833 (1963).
125. I. M. Kolthoff, F. G. Thomas, Там же, **69**, 3049 (1965).
126. G. Douhéret, Bull. soc. chim. France, **1970**, 2093.
127. R. Gaboriaud, C. r., **C 270**, 1925 (1970).
128. G. Douhéret, Bull. soc. chim. France, **1967**, 1412.
129. G. Douhéret, Там же, **1968**, 513, 3122.
130. M. R. Reynand, M. G. Champetier, C. r., **C 269**, 777 (1969).
131. J. Desbarres, Bull. soc. chim. France, **1965**, 3240.
132. С. И. Петров, Л. Н. Быкова, Ж. аналит. химии, **25**, 1687 (1970).
133. J. Koskikallio, Suomen Kemistil, **B 30**, 111 (1957).
134. O. Fillaux, R. Gaboriaud, R. Schaal, C. r., **C 263**, 989 (1966).
135. R. Gaboriaud, J. Lelièvre, R. Schaal, Там же, **C 266**, 746 (1968).
136. R. Gaboriaud, Ann. chim., **2**, 201 (1967).
137. S. K. Banerjee, K. K. Kundu, M. H. Das, J. Chem. Soc., **1967**, A, 166.
138. R. Gaboriaud, C. r., **C 263**, 282 (1966); **C 264**, 157, 934 (1967).
139. R. Gaboriaud, J. chim. phys., **65**, 1155 (1968).

140. R. Gaboriaud, J.-L. Brisset, Там же, **67**, 1715 (1970).  
141. J.-L. Brisset, R. Gaboriaud, R. Schaal, Там же, **67**, 1726 (1970).  
142. H. B. van der Heijde, E. A. F. M. Dahmen, *Anal. chim. acta*, **16**, 378 (1957).  
143. H. B. van der Heijde, Там же, **17**, 512 (1957).  
144. А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, З. Г. Благодатская, В. Д. Ардашникова, *Ж. аналит. химии*, **23**, 271 (1968).  
145. А. П. Крешков, Н. Ш. Алдарова, Н. Т. Смолова, М. В. Славгородская, Там же, **24**, 1100 (1969).  
146. Н. Ш. Алдарова, Б. Б. Танганов, *ЖОХ*, **39**, 1280 (1969).  
147. Н. А. Баранов, Н. А. Власов, Л. П. Потехина, О. Ф. Шепотько, *Ж. аналит. химии*, **25**, 2069 (1970).  
148. Н. А. Власов, Н. А. Баранов, *Нефтепереработка и нефтехимия*, Научн. техн. сб., **1970**, № 5, 36.  
149. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, *Тр. Моск. хим.-техн. ин-та им. Д. И. Менделеева*, **1968**, в. 58, 283.  
150. Л. Н. Быкова, *Ж. аналит. химии*, **24**, 1781 (1969).  
151. С. И. Петров, Л. Н. Быкова, *См.*<sup>149</sup>, стр. 287.  
152. А. П. Крешков, Л. П. Сенечкая, Т. А. Маликова, *ЖФХ*, **24**, 284 (1968).  
153. A. Tézé, R. Schaal, *С. г.*, **253**, 114 (1961).  
154. А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, З. Г. Благодатская, *Изв. вузов, Хим. и хим. технол.*, **11**, 1223 (1968).  
155. А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, З. Г. Благодатская, *Тр. I конфер. по аналит. химии и р-ров и их физ.-хим. с-вам*, изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., **1968**, ч. I, стр. 115.  
156. А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, В. Д. Ардашникова, *Ж. аналит. химии*, **24**, 1453 (1969).  
157. Н. Ш. Алдарова, Н. Т. Смолова, Г. В. Туровцева, *См.*<sup>119</sup>, стр. 235.  
158. А. П. Крешков, Н. Ш. Алдарова, М. В. Славгородская, *ЖОХ*, **41** (1971).  
159. С. И. Петров, Л. Н. Быкова, *Ж. аналит. химии*, **24**, 1629 (1969).  
160. Н. А. Измайлов, Там же, **4**, 267, 275 (1949).  
161. Н. А. Измайлов, *Зав. лаб.*, **26**, 29 (1960).  
162. G. Charlot, *Ind. chim. belge*, **31**, 1223 (1966).  
163. И. А. Гурьев, Л. И. Гуськова, *Тр. по химии и хим. технол.*, **1968**, в. 2 (20), 94.  
164. H. B. van der Heijde, *Anal. chim. acta*, **16**, 329 (1957).  
165. Л. Н. Быкова, З. Г. Благодатская, *Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева*, **1967**, в. 54, 116.  
166. А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, З. Г. Благодатская, *Ж. аналит. химии*, **23**, 123 (1968).  
167. А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, З. Г. Благодатская, *См.*<sup>155</sup>, стр. 33.  
168. Л. Н. Быкова, А. П. Крешков, И. Д. Певзнер, *См.*<sup>155</sup>, стр. 28.  
169. Н. А. Казарян, А. П. Крешков, Е. С. Рубцова, *См.*<sup>155</sup>, стр. 37.  
170. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, *См.*<sup>86</sup>, стр. 403.  
171. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, З. Г. Благодатская, *ЖОХ*, **40**, 2299 (1970).  
172. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, В. Д. Ардашникова, Е. С. Рубцова, *См.*<sup>171</sup>, стр. 2305.  
173. Н. А. Баранов, Н. А. Власов, Л. П. Потехина, *Нефтепереработка и нефтехимия*, Научно-технич. сб., **1970**, № 6, 41.  
174. Г. М. Гальперн, Я. А. Гурвич, Н. Ф. Крючкова, *Ж. аналит. химии*, **25**, 1819 (1970).  
175. R. Morales, *Anal. chim. acta*, **48**, 309 (1969).  
176. А. П. Крешков, Н. Ш. Алдарова, А. И. Тарасов, В. А. Васнев, С. З. Виноградова, М. В. Славгородская, Т. И. Митайшвили, В. В. Коршак, *См.*<sup>86</sup>, стр. 279.  
177. В. В. Коршак, А. П. Крешков, С. В. Виноградова, Н. Ш. Алдарова, В. А. Васнев, Е. Л. Баранов, М. В. Славгородская, А. И. Тарасов, Т. И. Митайшвили, *См.*<sup>86</sup>, стр. 286.  
178. А. П. Крешков, И. Я. Гурецкий, Н. Т. Смолова, А. И. Рягузов, *Ж. аналит. химии*, **25**, 451 (1970).  
179. А. П. Крешков, Н. Ш. Алдарова, Н. Т. Смолова, Г. В. Туровцева, *См.*<sup>178</sup>, стр. 1392.  
180. Л. Н. Быкова, В. Д. Ардашникова, З. Г. Благодатская, *ЖПХ*, **43**, 1155 (1970).