

УДК 54.36 : 541.122 : 541.145.15

МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ pK_{BH^+} СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ

Ю. Л. Халдна

Рассмотрены методы вычисления pK_{BH^+} слабых оснований на основании спектрометрических данных. Особое внимание удалено методам, основанным на принципе линейности свободных энергий. Показано, что ионизация слабого основания в сильнокислой среде описывается двумя величинами: pK_{BH^+} и сольватационным параметром.

Библиография — 77 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1174
II. Современное состояние метода функции кислотности	1175
III. Метод Эйтса — МакКелланда	1178
IV. Метод Баннета — Олсена	1179
V. Методы МСР и Кокса — Эйтса	1182
VI. Вычисление pK_{BH^+} без использования индикаторного отношения	1184

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние два десятилетия опубликовано свыше 2000 работ, посвященных исследованию основности слабых оснований¹. Разные аспекты этой проблемы подытожены в соответствующих обзорах и монографиях¹⁻¹⁰. Фундаментом для рассмотрения основности слабых оснований по сей день служит схема Брэнстеда — Лоури^{11, 12}:



где B и BH^+ — слабое основание и его сопряженная кислота соответственно. Равновесие (1) характеризуется константой основности основания^{4, 5}:

$$K_{BH^+} = a_B a_{H^+} / a_{BH^+}. \quad (2)$$

В рамках этого подхода явления специфической сольватации как для B -, так и для BH^+ -формы основания детально не рассматриваются. Влияние этих факторов на положение равновесия (1) учитывается в виде изменений соответствующих коэффициентов активности (f_B и f_{BH^+}).

Основность слабых оснований изучается в сильнокислых средах, где равновесие (1) заметно сдвинуто влево. Как правило, для этого используются бинарные системы вода — серная кислота и вода — хлорная кислота. В указанных более или менее концентрированных растворах H_2SO_4 и $HClO_4$ определяется так называемое индикаторное отношение^{4, 5} $I = [B]/[BH^+]$ исследуемого основания в зависимости от состава среды.

Примерно до 1970 г. значения I определялись главным образом методом УФ-спектроскопии^{4, 5}:

$$I = [B]/[BH^+] = (\epsilon - \epsilon_{BH^+}) / (\epsilon_B - \epsilon), \quad (3)$$

где ε_B , ε_{BH^+} и ε — молярные коэффициенты поглощения для В-формы, BH^+ -формы и их смеси соответственно. Этот метод позволяет исследовать основность также весьма мало растворимых оснований, поскольку можно использовать растворы исследуемых соединений с концентрацией 10^{-4} — 10^{-5} моль/л. Однако в УФ-спектрах нередко наблюдаются так называемые эффекты среды, что проявляется в непостоянстве значений ε_B и ε_{BH^+} в условиях, когда равновесие (1) смещено в соответствующее крайнее положение^{13, 14}. Для преодоления этой трудности предложен ряд методов, которые здесь не рассматриваются, поскольку они весьма детально изложены в книге Бернштейна и Каминского¹⁵.

По мере распространения и усовершенствования ЯМР-спектрометров метод ЯМР примерно с 1970 г. стал широко использоваться для определения индикаторного отношения слабых оснований в системах вода — сильная кислота. Метод ПМР позволяет работать с весьма разбавленными растворами слабых оснований: как правило, концентрация исследуемого основания варьируется в пределах 0,005—0,15 моль/л^{16—24}. Недостатком метода ПМР является то, что на смещение сигнала заметное влияние оказывают эффекты специфической сольватации^{23, 25—28}. Поэтому в принципе предпочтение следует отдать методу ЯМР ¹³C, так как в этом случае наблюдается сигнал от ядра, расположенного ближе к центру основности²⁸. Однако сигнал от ядра ¹³C в ~64 раза слабее, чем от ¹H (при равном числе атомов углерода и водорода и постоянном магнитном поле)²⁹, в связи с чем при ЯМР ¹³C необходима более высокая концентрация основания В в растворе (обычно 0,5—1,0 моль/л)^{29—31}.

Как в методе ПМР, так и в методе ЯМР ¹³C индикаторное отношение вычисляется по уравнению³⁰

$$I = [B]/[BH^+] = (\nu - \nu_{BH^+}) / (\nu_B - \nu), \quad (4)$$

где ν_B , ν_{BH^+} и ν — частоты, характеризующие В-форму, BH^+ -форму и их смесь соответственно.

Пока еще нет полной ясности в вопросе о том, насколько точно совпадают вычисленные по уравнению (4) значения I , если они получены с использованием метода ЯМР разных ядер (¹H, ¹³C, а также ³¹P). Так, в работах^{23, 24} отмечены расхождения между значениями I , полученными по данным ЯМР для разных ядер.

Несмотря на указанные трудности, изложенное ниже исходит из предположения, что либо методом УФ-спектроскопии, либо методом ЯМР (¹H или ¹³C) установлена зависимость индикаторного отношения слабого основания от состава системы вода — сильная кислота.

II. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТОДА ФУНКЦИЙ КИСЛОТНОСТИ

После определения по экспериментальным данным и уравнениям (3) или (4) значений I в зависимости от концентраций H_2SO_4 или $HClO_4$ встает вопрос о методе вычисления константы основности исследуемого слабого основания. Классический подход к этой проблеме основан на использовании подходящей функции кислотности⁴

$$pK_{BH^+} = H_x - \lg I, \quad (5)$$

где H_x — функция кислотности, описывающая протонизацию исследуемого основания (В). Такой метод вычисления pK_{BH^+} широко использовался до конца 60-х годов, поскольку считалось, что все электронейтральные основания, протонирующиеся согласно уравнению (1), следуют функции кислотности Гамметта H_0 ^{5, 32, 33}. Однако в настоящее время

известно уже более десяти не совпадающих между собой функций кислотности^{4, 20, 32-48}:

$$H_x = -\lg a_{H^+} - \lg \frac{f_x}{f_{xH^+}}, \quad (6)$$

где f_x и f_{xH^+} — коэффициенты активности индикатора X и его ионизированной формы XH^+ . Поскольку функций кислотности стало несколько, то соблюдение постулата Гамметта^{4, 5}

$$f_x/f_{xH^+} = f_v/f_{vH^+} \quad (7)$$

стало уже не правилом, а скорее исключением из него^{1, 10}. Если в интервале концентраций сильной кислоты, где по (3) определены значения I , требование (7) не выполняется, то вычисленное по (5) значение pK_{vH^+} не является термодинамической величиной^{4, 18}. С практической точки зрения встает вопрос о том, имеется ли в литературе функция кислотности, достаточно точно (см. ниже) описывающая протонизацию исследуемого основания²⁵. Необходимо иметь в виду, что значения pK_{vH^+} , вычисленные с применением разных функций кислотности, непосредственно нельзя сопоставить друг с другом в том смысле, что более отрицательному значению pK_{vH^+} не обязательно соответствует основание, протонизация которого на 50% («полупротонизация») наблюдается в более концентрированном растворе кислоты.

В настоящее время значения pK_{vH^+} вычисляют по уравнению (5) лишь в некоторых частных случаях, когда исследуется основность ряда структурно близких соединений, протонирующихся по некоторой (общей для данного ряда соединений) функции кислотности H_x . Для корректного применения этого метода расчета pK_{vH^+} следует проверить, насколько точно протонизация каждого исследуемого основания отвечает данной функции кислотности H_x . С этой целью уравнение (5) перепишем в виде³²

$$\lg I = aH_x - pK_{vH^+}, \quad (8)$$

где a — наклон зависимости $\lg I$ от H_x (часто наклон a обозначается как $d(\lg I)/dH_x$)^{4, 7}. Уравнение (8) решают методом наименьших квадратов, минимализуя отклонения по оси $\lg I$ ⁴⁹. Если протонизация данного основания отвечает функции H_x , то коэффициент регрессии a не отличается существенно от единицы (что проверяется с учетом ширины доверительного интервала значений a)⁴⁹. Обычно принимается, что основание В протонируется по H_x , если $a = 1 \pm 0,1$ ^{14, 32}.

Наряду с коэффициентом a метод наименьших квадратов позволяет вычислить и значение pK_{vH^+} с его доверительным интервалом. При применении уравнения (8) следует иметь в виду, что значения $\lg I$ не одноково точны; наиболее точны значения $\lg I$, близкие к нулю^{15, 50, 51}. Как правило, абсолютные значения $\lg I$, превышающие единицу, настолько неточны, что от их использования в уравнении (8) можно отказаться¹⁵. Для учета неравной точности значений $\lg I$ им присваивают веса $w = (s(\lg I))^{-2} \cdot \text{const}$, где средняя квадратическая ошибка определения значения $\lg I$ вычисляется по уравнению^{15, 32, 50-52}:

$$s(\lg I) = \pm 0,434 \frac{I+1}{I\Delta R} \sqrt{s_{vH^+}^2 + (I+1)^2 s^2 + I^2 s_B^2}, \quad (9)$$

где $\Delta R = \epsilon_B - \epsilon_{vH^+}$ (или $\Delta R = v_B - v_{vH^+}$, см. (3) и (4)); s_{vH^+} , s и s_B — средние квадратические ошибки определения ϵ_{vH^+} (v_{vH^+}), $\epsilon(v)$ и ϵ_B (v_B) соответственно. Если $s_{vH^+} = s = s_B$, то^{15, 32}

$$w = 1200 I^2 / (1+I)^2 (1+I+I^2). \quad (10)$$

ТАБЛИЦА 1

Значения $\lg a_{\text{H}^+}$ для водных растворов серной и хлорной кислот (25°)

Концентрация кислоты, масс. %	Раствор H_2SO_4		Раствор HClO_4	
	по данным ⁶³	по данным ⁶⁴	по данным ⁵³	по данным ⁵⁴
5	0,01	-0,12	-0,02	-0,04
10	0,63	0,49	0,56	0,78
20	1,77	1,58	1,91	2,05
30	2,90	2,70	3,26	3,36
40	4,31	4,10	4,97	4,98
50	6,00	5,72	7,22	7,11
60	7,97	7,44	—	9,41
70	—	9,48	—	—

Множитель 1200 введен в уравнение (10) для того, чтобы было $w=100$ при $I=1^{15}$.

Широкое признание получила точка зрения, согласно которой каждое слабое основание протонируется согласно своей индивидуальной функции кислотности^{1, 7, 10, 30, 39}. Следовательно, соблюдение условия $d(\lg I)/d\text{H}_X=1$ для некоторого ряда оснований наблюдается лишь в случае, если соответствующие индивидуальные функции кислотности H_X линейно зависят от H_X и наклоны этих зависимостей равны единице. Из уравнения (6) видно, что все функции кислотности содержат член $\lg a_{\text{H}^+}$, который является параметром среды и не зависит от природы слабого основания X. Зависимость $\lg a_{\text{H}^+}$ от состава систем вода — серная кислота и вода — хлорная кислота уже достаточно надежно установлена, хотя в концентрированных растворах кислот данные разных авторов еще не совпадают (см. табл. 1).

Из сказанного выше следует, что причину несовпадения разных функций кислотности следует искать в разных зависимостях $\lg f_X/f_{\text{XH}^+}=\varphi$ (от концентрации кислоты) для разных типов оснований. Коэффициент активности неионизированной формы f_X сравнительно легко определяется либо по растворимости, либо по коэффициенту распределения^{5, 7, 10}. Обнаружено, что для оснований разной структуры зависимости f_X от концентрации H_2SO_4 (или HClO_4) заметно отличаются друг от друга. Этот вопрос детально рассмотрен в обзоре¹⁰. Коэффициент активности ионизированной формы f_{XH^+} не поддается измерению; поэтому, согласно предложению Бойда^{6, 55}, вместо f_{XH^+} исследуется зависимость отношения

$$f_{\text{XH}^+}^* = f_{\text{XH}^+}/f_{\text{Et}_4\text{N}^+} \quad (11)$$

от концентрации H_2SO_4 (или HClO_4).

Методика определения $f_{\text{XH}^+}^*$ описана в работах^{6, 55, 56}. Считается, что в результате экранирования положительного заряда на атоме азота этильными группами ион Et_4N^+ не подвергается специфической сольватации^{6, 26, 57}. Поскольку этот вид сольватации представляет собой главную причину отклонения коэффициентов активности от единицы, то в его отсутствии принимается $f_{\text{Et}_4\text{N}^+}=1$ для всех случаев от воды до концентрированных растворов сильных кислот^{6, 26, 53}. Отношение $f_X/f_{\text{XH}^+}^*$ оказалось действительно зависящим как от концентрации сильной кислоты, так и от природы оснований X (см. рис. 1). Сущность явлений, вызывающих отклонения значений f_X и $f_{\text{XH}^+}^*$ от единицы, здесь не рас-

сматривается, поскольку это обсуждено в соответствующих обзорах^{1, 7, 10}.

Разность двух произвольно выбранных функций кислотности H_x и H_y при некоторой заданной концентрации сильной кислоты определяется по уравнению

$$H_x - H_y = \lg \frac{f_y f_{xH^+}}{f_{yH^+} f_x}, \quad (12)$$

по которому можно судить о достоверности полученных независимым способом^{7, 10} значений f_x/f_{xH^+} и f_y/f_{yH^+} . Соответствующая проверка показала, что разность функций кислотности действительно может быть вычислена, исходя из значений f_x/f_{xH^+} и f_y/f_{yH^+} ^{10, 58}. Поэтому нет сомнения в том, что

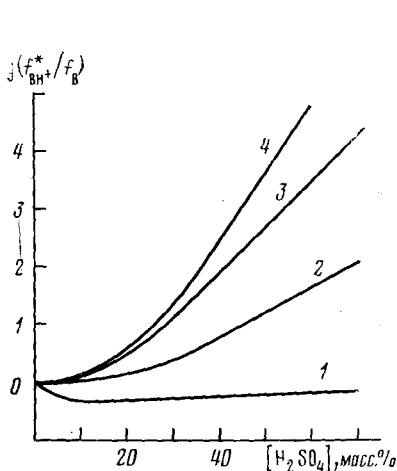


Рис. 1

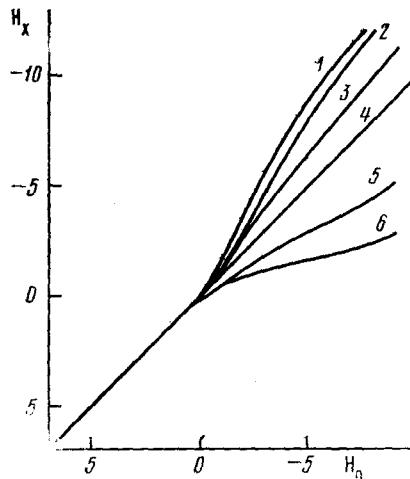


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg f_{BH^+}/f_B$ от концентрации серной кислоты в системе $H_2O-H_2SO_4$: 1 — для олефинов, 2 — для N,N' -диметилзамещенных ароматических аминов (H_0'' — индикаторы³⁹), 3 — для замещенных ароматических аминов (H_0 — индикаторы³²), 4 — для замещенных бензамидов (H_A — индикаторы³⁴)

Рис. 2. Зависимость разных функций кислотности (H_x) от H_0^{32} в водных растворах серной кислоты ($25^\circ C$): 1 — $H_{R'}$ ⁴³, 2 — H_c ³⁵, 3 — H_0'' ³⁹, 4 — H_0 ³², 5 — H_A ³⁴, 6 — H_{con} ⁴⁰

в общем случае для любой функции кислотности H_x отношение $f_x/f_{xH^+} \neq 1$ ^{1, 10}. Именно это обстоятельство делает выполнение постулата Гамметта (7) относительно редким событием и снижает ценность классического метода вычисления pK_{BH^+} ⁵⁸⁻⁶².

III. МЕТОД ЭЙТСА — МАККЛЕЛЛАНДА

Этот метод⁶³ возник в связи с тем, что для многих слабых оснований не удалось найти функции кислотности H_x , для которой $d(\lg I)/dH_x = 1,00$. По данным Эйтса и МакКелланда, между любыми значениями H_x и H_0 в первом приближении существует пропорциональная зависимость⁶³:

$$H_x = mH_0. \quad (13)$$

Подставляя (13) в (5), получим уравнение Эйтса для определения pK_{BH^+} ⁶³:

$$\lg I = mH_0 - pK_{BH^+}. \quad (14)$$

Это уравнение решается методом наименьших квадратов с учетом неравной точности значений $\lg I$ (см. уравнения (9) и (10)).

Вычисленное по (14) значение pK_{BH^+} выражает основность основания В в его индивидуальной шкале кислотности $H_B = -\lg a_{H^+} f_V / f_{BH^+}$; т. е. это значение pK_{BH^+} дает нам величину H_B в таком растворе, где $\lg I = 0$ ¹⁴. Нередко вместо pK_{BH^+} вычисляется значение H_0 в растворе, где $\lg I = 0$, т. е. величина $H_0^{(1/2)}$. Подставляя $\lg I = 0$ в уравнение (14), получим

$$H_0^{(1/2)} = \frac{1}{m} pK_{BH^+}. \quad (15)$$

Значение H_0 ^{32, 33} при полуопротонизации исследуемого основания ($H_0^{(1/2)}$) в некоторых работах рассматривается в качестве величины его pK_{BH^+} в H_0 -шкале кислотности^{9, 17, 19, 64, 65}.

Метод Эйтса — МакКлелланда основан на предположении о прямой пропорциональности между H_x и H_0 (13). Эта линейная зависимость соблюдается лишь приближенно и имеет точку излома вблизи $H_0 = 0$, так как в pH-области $m = 1$ для всех H_x (см. рис. 2). Вследствие этого теряется ясный физический смысл вычисляемых по (14) значений pK_{BH^+} , которые не представляют собой термодинамических величин, отнесенных к стандартному состоянию в воде. В лучшем случае эти pK_{BH^+} могут рассматриваться как величины, отнесенные к стандартному состоянию в растворе кислоты, где $H_0 = 0$ (т. е. 4,8 mass.% H_2SO_4 или 4,0 mass.% $HClO_4$).

IV. МЕТОД БАННЕТА — ОЛСЕНА

Метод Баннета — Олсена⁶⁶ для вычисления pK_{BH^+} базируется на линейной зависимости

$$\lg Q_1 = a \lg Q_2 + b, \quad (16)$$

где $Q_1 = [B_1][H^+]/[B_1H^+]$; $Q_2 = [B_2][H^+]/[B_2H^+]$; B_1 и B_2 — произвольно выбранные слабые основания; в качестве численного значения $[H^+]$ пользуются молярной концентрацией H_2SO_4 или $HClO_4$ ⁶⁶. Соблюдение указанной линейной зависимости (16) проверялось в работах^{68, 66, 67} для разных оснований B_1 и B_2 . Оказалось, что эта зависимость имеет общий характер и отклонения от нее, как правило, не превышают ошибок эксперимента⁶⁷.

С целью вывода уравнения для вычисления pK_{BH^+} Баннет и Олсен⁶⁶ стандартизировали шкалу сравнения, т. е. основание B_2 . В качестве последнего был выбран некий гипотетический первичный ароматический амин с $pK_{BH^+} = 0$. Для такого амина $\lg[B_2]/[B_2H^+] = H_0$ и

$$\lg Q_2 = H_0 + \lg [H^+]. \quad (17)$$

Следует подчеркнуть, что выбор функции кислотности H_0 в качестве шкалы сравнения не имеет принципиального значения: в принципе H_0 в (17) можно заменить любой аналогичной функцией кислотности. Функция H_0 выбиралась лишь потому, что она наиболее тщательно измерена и широко известна.

После подстановки (17) в (16) и преобразования получаем выражение:

$$H_0 - \lg I_1 = \Phi(H_0 + \lg [H^+]) - b, \quad (18)$$

где $I_1 = [B_1]/[B_1H^+]$ и $\Phi = 1 - a$. Если условие $\Phi = \text{const}$ сохраняется от стандартного состояния в воде (где $H_0 - \lg [H^+] = 0$) до растворов кис-

лоты, использованных для измерения I_1 , то легко заметить, что $-b = -pK_{B_1H^+}$ (так как в стандартном состоянии $H_0 - \lg I_1 = pK_{B_1H^+}$). Подставляя значение $-b = pK_{B_1H^+}$ в (18), получим уравнение Баннета — Олсена для вычисления $pK_{B_1H^+}$ ⁶⁶:

$$H_0 - \lg I_1 = \Phi(H_0 + \lg [H^+]) + pK_{B_1H^+} \quad (19)$$

При применении уравнения (19) следует учесть неравную точность значений $\lg I_1$ (см. (9) и (10)), рассматривая значения H_0 и $[H^+]$ как абсолютно точные.

Путем сочетания формул (5) и (19) легко показать, что^{1, 68}:

$$H_x + \lg [H^+] = (1 - \Phi)(H_0 + \lg [H^+]). \quad (20)$$

Эта зависимость между функциями кислотности H_x и H_0 свободна от недостатка, отмеченного в случае более простой формулы Эйтса — Мак Клелланда (13). Зависимость (20) не имеет излома вблизи $H_0 = 0$, характерного для (13) (см. рис. 2 и 3), поскольку как $H_x + \lg [H^+]$, так и $H_0 + \lg [H^+]$ стремятся к нулю по мере приближения к стандартному состоянию в воде. По зависимостям (20), изображенным на рис. 3, можно судить о постоянстве величины Φ для всех случаев от воды до концентрированных растворов сильных кислот. Как видно из рис. 3, $\Phi = \text{const}$ в умеренно концентрированных растворах кислоты. При высоких концентрациях H_2SO_4 в ряде случаев величина Φ уже не постоянна. За счет этого вводится некоторый элемент неопределенности в значения $pK_{B_1H^+}$, полученные по (19) путем далекой экстраполяции (от концентрированных растворов кислоты).

С целью уточнения интервала возможных ошибок в значениях $pK_{B_1H^+}$, вычисленных по (19), в работах^{69, 70} обращено внимание на то, что в принципе в уравнении (19) функция H_0 может быть заменена любой аналогичной шкалой кислотности. Критерием применимости последней служит соблюдение линейных зависимостей типа (20). Если в (16) в качестве стандартного основания B_2 использовать некое гипотетическое основание с $pK_{B_2H^+} = 0$, которое протонируется без эффектов специфической сольватации, т. е. согласно шкале кислотности $\lg a_{H^+}$, то уравнения (19) и (20) примут соответственно вид⁶⁹:

$$-\lg a_{H^+} - \lg I_1 = \Phi(-\lg a_{H^+} + \lg [H^+]) + pK_{B_1H^+}, \quad (21)$$

$$H_x + \lg [H^+] = (1 - \Phi)(-\lg a_{H^+} + \lg [H^+]). \quad (22)$$

Как видно из рис. 4, пропорциональность, т. е. условие $\Phi = \text{const}$ соблюдается в случае уравнения (22) лучше, чем для аналогичной зависимости с H_0 (уравнение (20)) (см. рис. 3)⁷⁰. Поэтому значения $pK_{B_1H^+}$, вычисленные по (21), ближе к соответствующим термодинамическим величинам, чем вычисленные по (19). Для $pK_{B_1H^+} > -3$ формулы (19) и (21) дадут лишь несущественно отличающиеся значения $pK_{B_1H^+}$ ⁶⁹. Однако для очень слабых оснований с $pK_{B_1H^+} < -3$ расхождения в значениях $pK_{B_1H^+}$, полученных по (19) и (21), доходят до трех единиц $pK_{B_1H^+}$ ⁶⁹. Такие расхождения в значениях $pK_{B_1H^+}$ вызваны в первую очередь нарушением линейной зависимости (20) при высоких концентрациях сильной кислоты⁷⁰.

В результате широкого применения метода Баннета — Олсена в настоящее время общее признание получила точка зрения, согласно которой для количественной характеристики основности слабого основания, кроме $pK_{B_1H^+}$ требуется еще и значение сольватационного параметра Φ . Такая интерпретация параметра Φ была дана уже Гамметом⁶⁸ и получила дальнейшее развитие в работах Модена и Скоррано¹. Сольватаци-

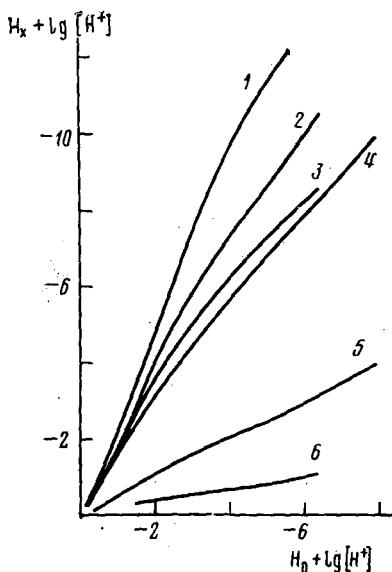


Рис. 3

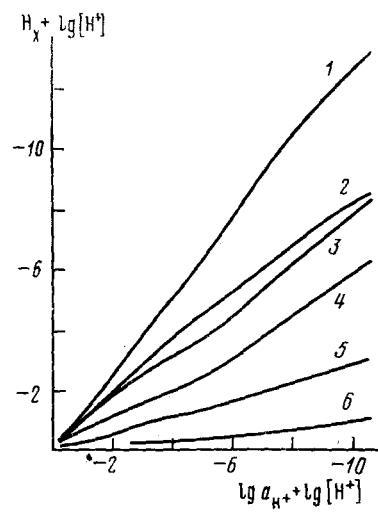


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость между функциями кислотности согласно Беннету и Олсену^{66, 68} (см. уравнение (20); водные растворы серной кислоты, 25°C): 1 — $H_x = H_R^{43}$; 2 — $H_x = -\lg a_{H^+}^{54}$; 3 — $H_x = H_M^{42}$; 4 — $H_x = H_0^{32}$; 5 — $H_x = H_A^{34}$; 6 — $H_x = H_{ROH}^{40}$

Рис. 4. Зависимость величин $H_x + \lg [H^+]$ от $(-\lg a_{H^+} + \lg M)$ для различных функций кислотности H_x в водных растворах серной кислоты (25°C): 1 — $H_x = H_R^{43}$; 2 — $H_x = H_M^{42}$; 3 — $H_x = H_0'''^{39}$; 4 — $H_x = H_0^{32}$; 5 — $H_x = H_A^{34}$; 6 — $H_x = H_{ROH}^{40}$

циональный параметр Φ не зависит от pK_{BH^+} слабого основания и определяется его природой. Величина Φ стандартизована так, что для воды $\Phi = 1^{1, 20}$ и для первичных аминов $\Phi = 0^{1, 66}$. Разным типам слабых оснований соответствуют следующие значения Φ : арилкарбинонам от $-1,02$ до $-1,59$, азуленам $-0,70$, третичным ароматическим аминам от $-0,33$ до $-0,48$, амидам от $+0,42$ до $+0,55$, спиртам $+0,85$ и т. д. Связь между значениями Φ и сольватационными эффектами при протонизации слабых оснований рассматривается в обзоре¹.

Для сравнения Φ с m из уравнения (14) отметим, что при высоких концентрациях кислоты значение $\lg [H^+]$ мало по сравнению с абсолютным значением H_0 . Поэтому в этих условиях уравнение (19) практически эквивалентно уравнению (14) с $m = 1 - \Phi$, что подтверждается и непосредственным сравнением значений m и $1 - \Phi$ ¹.

По своему содержанию как классическое уравнение Беннета — Олсена (20), так и его модификация (22) сводятся к линейным зависимостям свободных энергий. Действительно, из уравнений (20) и (22) соответственно следует, что^{66, 68}

$$\lg \frac{f_{H^+} f_X}{f_{XH^+}} = (1 - \Phi) \lg \frac{f_{H^+} f_B}{f_{BH^+}}, \quad (23)$$

$$\lg \frac{f_{XH^+}}{f_X} = \Phi \lg f_{H^+}. \quad (24)$$

Уравнения (23) и (24) указывают на линейные зависимости между изменениями свободной энергии соответствующих частиц.

V. МЕТОДЫ МСР И КОКСА — ЭИТСА

Обнаруженная Баннетом и Олсеном зависимость (23) привлекла к себе внимание итальянской исследовательской группы Марзиано, Цимино и Пассерини (сокращенно этот коллектив обозначается как группа МСР). Указанная группа авторов⁷¹ решила отказаться от построения шкалы сравнения $\lg(f_{\text{H}^+}f_{\text{B}}/f_{\text{BH}^+})$ (в уравнении (20)) с применением функции кислотности Гаммета H_0 . Вместо этого они предложили рассматривать слабые основания с частично перекрывающимися областями ионизации⁷¹:

$$\lg \frac{[X]}{[XH^+]} + \lg [H^+] = n_X \left(\lg \frac{[B]}{[BH^+]} + \lg [H^+] + pK_{\text{BH}^+} \right) - pK_{\text{XH}^+}, \quad (25)$$

где $[H^+]$ — молярная концентрация сильной кислоты, X представляет собой несколько более слабое основание, чем B. Линейная зависимость (25) позволяет определить pK_{XH^+} следующего индикатора X в данном ряду и соответствующий наклон графика зависимости (25)

$$n_X = \lg \frac{f_{\text{H}^+}f_X}{f_{\text{XH}^+}} / \lg \frac{f_{\text{H}^+}f_B}{f_{\text{BH}^+}}. \quad (26)$$

Применяя уравнение (25) к следующему индикатору Y (причем $pK_{\text{YH}^+} < pK_{\text{XH}^+}$), определяем значение n_Y :

$$n_Y = \lg \frac{f_{\text{H}^+}f_Y}{f_{\text{YH}^+}} / \lg \frac{f_{\text{H}^+}f_X}{f_{\text{XH}^+}}. \quad (27)$$

Путем повторения этой процедуры шаг за шагом определяются все относительные наклоны n_X, n_Y, \dots, n_Z вплоть до самого слабого основания Z. Предполагая, что n_X, n_Y, \dots, n_Z постоянны, т. е. производные типа $d(\lg f_{\text{H}^+}f_Y/f_{\text{YH}^+})/d(\lg f_{\text{H}^+}f_X/f_{\text{XH}^+})$ не зависят от I (определенного по уравнению (3)) соответствующих оснований, нетрудно связать первый член (B) в данном ряду со следующими (X, Y, ..., Z):

$$\begin{aligned} \lg \frac{f_{\text{H}^+}f_B}{f_{\text{BH}^+}} &= \frac{1}{n_X} \lg \frac{f_{\text{H}^+}f_X}{f_{\text{XH}^+}} = \frac{1}{n_X n_Y} \lg \frac{f_{\text{H}^+}f_Y}{f_{\text{YH}^+}} = \dots = \\ &= \frac{1}{n_X n_Y \dots n_Z} \lg \frac{f_{\text{H}^+}f_Z}{f_{\text{ZH}^+}} = -M_c. \end{aligned} \quad (28)$$

По уравнению (28) вычислялась так называемая функция из коэффициентов активности M_c ⁷¹. Для этого использовались значения n_X, n_Y, \dots, n_Z и значения

$$\lg \frac{f_{\text{H}^+}f_Z}{f_{\text{ZH}^+}} = -pK_{\text{ZH}^+} - \lg \frac{[Z][H^+]}{[ZH^+]}. \quad (29)$$

Если функция M_c известна, то pK_{BH^+} произвольно выбранного слабого основания B определяется из линейной зависимости⁷¹:

$$\lg I + \lg [H^+] = n_B M_c - pK_{\text{BH}^+} \quad (30)$$

с использованием метода наименьших квадратов и учетом неравной точности, определенных по (3) значений I (см. уравнение (10)).

К сожалению, значения шкалы M_c , вычисленные по разным рядам слабых оснований, не совпадают * в случае растворов, содержащих бо-

* Расхождения шкал M_c обусловлены тем, что для их построения использовались полученные с помощью (3) значения I в областях перекрывания соседних индикаторов, где абсолютные значения $\lg I$ больше (0,7—1,1), с чем неизбежно связана относительно невысокая точность их определения (см. уравнение (10)).

ТАБЛИЦА 2
Значения M_c , X и $\lg c_{\text{H}^+}$ для водных растворов серной и соляной кислоты

Концентрация кислоты, mass.%	Раствор H_2SO_4			Раствор HClO_4	
	$-10 \cdot M_c^{72}$	X^{73}	$\lg c_{\text{H}^+}^{73}$	X^{73}	$\lg c_{\text{H}^+}^{69}$
5	0,172	0,103	-0,205	0,091	-0,293
10	0,354	0,231	0,117	0,212	0,018
15	0,555	0,387	0,315	0,371	0,209
20	0,785	0,573	0,461	0,571	0,349
25	1,053	0,790	0,577	0,819	0,459
30	1,358	1,038	0,674	1,116	0,552
35	1,706	1,317	0,757	1,468	0,633
40	2,096	1,628	0,828	1,879	0,705
45	2,526	1,969	0,891	2,354	0,773
50	2,999	2,345	0,945	2,908	0,833
55	3,514	2,763	0,992	3,561	0,891
60	4,075	3,238	1,033	4,337	0,941
65	4,682	3,795	1,069	5,241	0,977
70	5,338	4,459	1,097	6,220	1,022
74	5,896	5,080	1,118	6,983	1,057
80	6,786	6,150	1,143	—	—
84	7,427	6,906	1,133	—	—
90	8,547	7,985	0,996	—	—
95	9,808	8,989	0,654	—	—
99	—	10,754	-0,153	—	—

лее 40 mass.% H_2SO_4 ⁷¹. Авторы изложенного подхода отдают предпочтение шкале M_c , вычисленной по ионизации гамметовских индикаторов (протонирующихся симбатно функции кислотности H_0)⁷¹. Поэтому МСР-группа исследователей разработала новую методику вычисления шкалы M_c на основе всех возможных значений I , относящихся ко всей области ионизации (обычно $0,1 \leq I \leq 1$). Однако в соответствующей статье⁷² приведены лишь новые значения M_c для водных растворов серной кислоты (см. табл. 2), но не содержится конкретных данных о методе расчета M_c .

В те же годы (1976—1977 гг.) и независимо от группы МСР над этой же проблемой работали также Кокс и Эйтс⁷³. Признавая универсальность зависимости (23), они записывают ее в виде

$$\lg \frac{f_{\text{H}^+} f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}} = m^* \lg \frac{f_{\text{H}^+} f_{\text{B}^*}}{f_{\text{B}^*\text{H}^+}} = m^* X, \quad (31)$$

где B^* — некое гипотетическое стандартное основание. Величина X идентична $-M_c$, однако Кокс и Эйтс предлагают называть ее избыточной кислотностью (excess acidity)⁷³. Согласно Коксу и Эйтсу, значение pK_{BH^+} слабого основания В вычисляется по уравнению⁷³

$$-\lg I - \lg c_{\text{H}^+} = m^* X + pK_{\text{BH}^+}, \quad (32)$$

где c_{H^+} — концентрация гидратированных протонов в растворе (см. табл. 2). Это уравнение решается методом наименьших квадратов с учетом неравной точности значений I (см. уравнение (10)).

В отличие от работы⁷², Кокс и Эйтс приводят детальное описание математических процедур, использованных для расчета X ⁷³. Не вдаваясь в подробности алгоритма, отметим лишь, что значения X получаются итерационным методом по уравнению

$$X = \frac{1}{m^*} (-\lg I - \lg c_{\text{H}^+} - pK_{\text{BH}^+}), \quad (33)$$

в котором первоначально задаются произвольные значения pK_{Bn^+} и m^* . Полученная приближенная оценка шкалы использовалась в свою очередь для уточнения значений pK_{Bn^+} и m^* по уравнению (32) и т. д. Указанная процедура повторяется до достижения не изменяющихся более значений X^{73} . При этом использовались значения I , полученные по уравнению (3) во всей области ионизации для 165 оснований в растворе, содержащем 0—99,5 *масс. %* H_2SO_4 и для 76 оснований в растворе, содержащем 0—78 *масс. %* HClO_4 .

В табл. 2 приведены шкалы X для водных растворов серной и хлорной кислот. Из табл. 2 видно, что значения X в общем близки к значениям $-M_c$, умноженным на 10 (введение этого масштабного множителя влияет лишь на значения сольватационного параметра). Несмотря на это, значения pK_{Bn^+} , вычисленные с использованием X и M_c , часто отличаются друг от друга более чем на 0,3 единиц pK_{Bn^+} ⁷³. Правда, этот вывод относится к значениям pK_{Bn^+} , полученным с применением первоначальной шкалы M_c ⁷¹ (от применения которой ее авторы к настоящему времени уже отказались). Но пока не получено значений pK_{Bn^+} , вычисленных на основе новой шкалы M_c ⁷². Авторы этой шкалы⁷² возражают от ее применения ввиду того, что они хотят усовершенствовать методику расчета pK_{Bn^+} так, чтобы в доверительном интервале pK_{Bn^+} отражалась бы и ширина доверительного интервала шкалы M_c (см. уравнение (30)).

В дополнительных таблицах к работе⁷³ проведено обширное сопоставление значений pK_{Bn^+} , полученных с применением X -шкалы (по уравнению (32)), методом Баннета — Олсена (по уравнению (19)) и методом функции кислотности (по уравнению (5)). Как правило, эти значения pK_{Bn^+} близки друг другу (с точностью $\pm 0,2$ единицы pK_{Bn^+}). Однако наряду с этим встречаются и такие различия в значениях pK_{Bn^+} , которые превышают 1 единицу pK_{Bn^+} . Отметим, что уравнения (5) и (32) дадут совпадающие значения pK_{Bn^+} только в том случае, если все индикаторы, использованные для построения соответствующей функции кислотности H_x , имеют равные значения m^* (с точностью $\pm 0,1$ ⁷⁴, см. уравнение (32)).

VI. ВЫЧИСЛЕНИЕ pK_{Bn^+} БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНДИКАТОРНОГО ОТНОШЕНИЯ

Все перечисленные выше методы расчета pK_{Bn^+} исходили из значений индикаторного отношения I , вычисленных по уравнению (3) (или по (4)). В результате широкого распространения ЭВМ в настоящее время заслуживает внимание методика вычисления pK_{Bn^+} (и сольватационного параметра) непосредственно из результатов эксперимента (т. е. из значений ε или v), минуя стадию определения I по уравнениям (3), (4)^{20, 75}. Указанный подход реализуется следующим образом: из уравнения (3) легко получить:

$$\varepsilon = \frac{I\varepsilon_B + \varepsilon_{\text{Bn}^+}}{1 + I} \quad (34)$$

(аналогичное выражение получается из уравнения (4)). Далее, применяя любой из рассмотренных выше методов расчета pK_{Bn^+} (т. е. одно из уравнений (8), (14), (19), (21), (30) или (32)), выводится зависимость $\lg I$ от pK_{Bn^+} параметров среды P и сольватации $S(\text{H}_0, H_x, c_{\text{H}^+}, X, M_c$ относятся к параметрам среды P , m , Φ , n , m^* относятся к параметрам сольватации S):

$$\lg I = F(pK_{\text{Bn}^+}, P, S);$$

откуда

$$I = 10^{F(pK_{\text{Bn}^+}, P, S)}. \quad (35)$$

Подставляя (35) в (34), получим систему из k трансцендентных уравнений ($k \geq 3$) с двумя неизвестными (pK_{Bn^+} и S). Задача сводится теперь к нахождению таких значений pK_{Bn^+} и S , при которых некоторая функция от величины расхождения расчета с экспериментом, например

$$\Psi = \sum_{i=1}^{i=k} (\epsilon_{i,\text{расч}} - \epsilon_{i,\text{эксп}})^2 \quad (36)$$

имела бы минимальное значение. Из-за нелинейного характера полученной системы уравнений минимум функции Ψ не может быть найден стандартным методом регрессионного анализа. Поэтому сформулированная задача решается одним из итерационных методов. В настоящее время существует и применяется большое количество таких методов решения систем уравнений⁷⁶. Из них можно здесь упомянуть методы Ньютона (и его модификаций)⁷⁶, скорейшего спуска⁷⁶ и варьирования коэффициентов⁷⁷. Выбор метода решения системы трансцендентных уравнений во многом определяется возможностями применяемой ЭВМ и наличием подходящих подпрограмм.

Следует отметить, что в принципе описанная методика обработки экспериментальных данных позволяет определить не только pK_{Bn^+} и S , но и один из параметров предельных форм²⁰, т. е. ϵ_B или ϵ_{Bn^+} , входящих в (34). Тогда из системы трансцендентных уравнений ($k \geq 4$) определяются не два, а три неизвестных. Однако в последнем случае появляется опасность впасть в «игру цифр» (эта опасность особенно велика, если на кривой зависимости ϵ от состава среды не наблюдается более или менее четкого плато вблизи предельной формы, т. е. ϵ_B или ϵ_{Bn^+}).

Итак, за последние годы произошли существенные изменения в методах расчета pK_{Bn^+} слабых оснований. На задний план отступили метод функции кислотности (уравнение (5)) и метод Эйтса — МакКелланда (14)). От первого из них отказались в результате появления множества функций кислотности, что указывает на ограниченность постулата Гаммета (7). Метод Эйтса — МакКелланда потерял свою актуальность из-за своего эмпирического приближенного характера и потери значимости базисной функции кислотности (H_0).

Вместо этих старых методов расчета в настоящее время выдвигаются новые методы, основанные на принципе линейности свободных энергий (ЛСЭ) (см. уравнение (23)). Из этих методов пока наибольшей популярностью пользуется метод Беннета — Олсена (уравнение 20)). Однако ввиду использования в нем функции кислотности H_0 , построенной на основе постулата Гаммета (7), предпочтение следует дать более новым и свободным от этого недостатка методам. К числу последних относятся идентичные по своей сущности методы группы MCP (с M_c -функцией) и Кокса — Эйтса (с X -функцией). К преимуществам этих методов можно отнести следующее: во-первых, вычисление pK_{Bn^+} с применением функции X (M_c) основывается на предельно простом и ясном теоретическом фундаменте: требуется лишь соблюдение принципа ЛСЭ (23). Во-вторых, отпадает необходимость пользоваться множеством функций кислотности. Каждая сильнокислая система характеризуется только одной функцией типа $X(M_c)$ и каждое слабое основание имеет два параметра (pK_{Bn^+} и m^*), описывающих его ионизацию. Параметр m^* может рассматриваться как мера сольватацион-

ных взаимодействий со средой (небезынтересно отметить, что $m^* \approx 1 - \Phi^{73}$).

Наряду с указанными положительными сторонами следует однако иметь в виду и то, что шкалы X и M_e пока еще не совпадают, что говорит о необходимости продолжения работ по уточнению и унификации шкалы типа X .

ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Arnett, G. Scorrano, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **13**, 84 (1976).
2. E. M. Arnett, *Progress in Physical Organic Chemistry*, v. 1, J. Wiley and Sons, N. Y.—London—Sydney, 1963, p. 223.
3. N. C. Deno, *Survey of Progress in Chemistry*, v. 2. Acad. Press, N. Y., 1964, p. 155.
4. C. H. Rochester, *Acidity Functions*, Acad. Press, London—N. Y., 1970.
5. М. И. Винник, Успехи химии, **35**, 1922 (1966).
6. R. H. Boyd, *Solute Solvent Interactions*, Marcel Dekker, N. Y., 1969, p. 97.
7. Ю. Л. Халдна, Реакц. способн. орг. соед., **5**, 489 (1968).
8. G. A. Olah, A. M. White, *Chem. Rev.*, **70**, 561 (1970).
9. M. Liler, *Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid*, Acad. Press, N. Y., 1971.
10. K. Yates, R. A. McClelland, *Progress in Physical Organic Chemistry*, v. 11. J. Wiley and Sons, N. Y.—London—Sydney, 1974, p. 323.
11. J. N. Brönsted, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **42**, 718 (1923).
12. T. M. Lowry, *Chem. Ind.*, **42**, 43 (1923).
13. C. C. Greig, C. D. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6453 (1968).
14. Г. Ф. Терещенко, Т. И. Смирнова, Г. И. Колдобский, В. А. Островский, А. С. Енин, Л. И. Багал, Ж. орг. химии, **8**, 236 (1972).
15. И. Я. Бернштейн, Ю. Л. Каминский, Спектрометрический анализ в органической химии, «Химия», Л., 1975, стр. 155.
16. G. C. Levy, J. D. Cargioli, W. Racela, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6238 (1970).
17. M. Liler, *J. Chem. Soc., B*, **1971**, 334.
18. A. Levi, G. Modena, G. Scorrano, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6585 (1974).
19. P. Haake, R. D. Cook, G. H. Hurst, Там же, **89**, 2650 (1967).
20. P. Bonvicini, A. Levi, V. Lucchini, G. Modena, G. Scorrano, Там же, **95**, 5960 (1973).
21. D. W. Earls, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1976**, 1641.
22. W. J. Spillane, J. B. Thompson, Там же, **1977**, 580.
23. Н. К. Скворцов, Г. Ф. Терещенко, Б. И. Ионин, А. А. Петров, Ж. общ. химии, **46**, 521 (1976).
24. Н. К. Скворцов, Г. Ф. Терещенко, Б. И. Ионин, А. А. Петров, Там же, **43**, 981 (1973).
25. G. Scorrano, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 132 (1973).
26. T. A. Modro, W. F. Reynolds, K. Yates, *Canad. J. Chem.*, **54**, 1439 (1976).
27. A. Koeberg-Telder, H. Cerfontain, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1975**, 226.
28. H. Cerfontain, A. Koeberg-Telder, C. Kruk, *Tetrahedron Letters*, **42**, 3639 (1975).
29. Г. Леви, Г. Нельсон, Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков, «Мир», М., 1975, стр. 17.
30. R. A. McClelland, W. F. Reynolds, *Canad. J. Chem.*, **54**, 718 (1976).
31. Ю. Р. Сийур, М. Мяги, Ю. Л. Халдна, Э. Т. Липпмаа, Реакц. способн. орган. соед., **8**, 267 (1971).
32. C. D. Johnson, A. R. Katritzky, S. A. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6654 (1969).
33. S. A. Attiga, C. H. Rochester, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1974**, 1624.
34. J. T. Edward, S. C. Wong, *Canad. J. Chem.*, **55**, 2492 (1977).
35. M. Reagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5506 (1969).
36. R. L. Hinman, J. Long, Там же, **86**, 3796 (1964).
37. T. G. Bonner, J. Phillips, *J. Chem. Soc., B*, **1966**, 650.
38. C. Tissier, M. Tissier, *Bull. chim. soc. France*, **1972**, 2109.
39. E. M. Arnett, G. W. Mach, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2671 (1964).
40. D. J. Lee, R. Cameron, Там же, **93**, 4724 (1971).
41. K. Yates, R. A. McClelland, Там же, **95**, 3055 (1973).
42. Т. К. Родина, Ю. Л. Халдна, Реакц. способн. орган. соед., **7**, 391 (1970).
43. M. J. Cook, N. L. Dassanayake, C. D. Johanson, A. R. Katritzky, T. W. Toone, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 760 (1975).
44. P. Bonvicini, A. Levi, V. Lucchini, G. Scorrano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1972**, 2267.
45. J. Janata, G. Jansen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1972**, 1656.
46. J. Mindl, M. Večera, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 3621 (1971).
47. J. T. Edward, I. Lantos, G. D. Derdall, S. C. Wong, *Canad. J. Chem.*, **55**, 812 (1977).
48. S. R. Lockerente, P. van Brandt, A. Bruylants, *Bull. Sci. Acad. roy. Belge*, **58**, 23 (1972).

49. В. П. Спиридонос, А. А. Лопаткин, Математическая обработка физико-химических данных, Изд. МГУ, М., 1970.
50. A. J. Kresge, H. J. Chen, Anal. Chem., 41, 74 (1969).
51. V. C. Armstrong, R. B. Moodie, J. Chem. Soc., B, 1968, 275.
52. Ю. Р. Сийегур, Ю. Л. Халдна, Реакц. способн. орган. соед., 7, 211 (1970).
53. T. A. Modro, K. Yates, J. Janata, J. Am. Chem. Soc., 97, 1492 (1975).
54. Ю. Л. Халдна, И. А. Коннель, Реакц. способн. орган. соед., 13, 89 (1976).
55. R. H. Boyd, J. Am. Chem. Soc., 85, 1555 (1963).
56. Т. К. Родина, Ю. Л. Халдна, Реакц. способн. орган. соед., 7, 1273 (1970).
57. Б. С. Крумальз, К. П. Мищенко, Д. Г. Трабер, Теор. экспер. химия, 7, 98 (1971).
58. K. Yates, H. Wai, G. Welch, R. A. MacClelland, J. Am. Chem. Soc., 95, 418 (1973).
59. E. M. Arnett, R. P. Quirk, J. J. Burke, Там же, 92, 1260 (1970).
60. K. Yates, S. A. Shapiro, Canad. J. Chem., 50, 581 (1972).
61. R. Paccerini, N. C. Marziano, P. Traverso, Gazz. Chim. Ital., 105, 901 (1975).
62. A. J. Kresge, H. J. Chen, L. E. Hakka, J. Kouba, J. Am. Chem. Soc., 93, 6174 (1971).
63. K. Yates, R. A. McClelland, J. Am. Chem. Soc., 89, 2686 (1967).
64. P. Olavi, I. Virtanen, M. Maikkula, Tetrahedron Letters, 47, 4855 (1968).
65. D. W. Farlow, R. B. Moodie, J. Chem. Soc., B, 1970, 334.
66. J. F. Bunnett, F. Olsen, Canad. J. Chem. 44, 1899 (1966).
67. N. C. Marziano, P. G. Traverso, R. C. Passerini, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, 306.
68. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», М., 1972, стр. 355.
69. Ю. Л. Халдна, И. А. Коннель, Х. И. Куура, Реакц. способн. орган. соед., 14, 212 (1977).
70. Ю. Л. Халдна, И. А. Коннель, Х. И. Куура, Там же, 15, 13 (1978).
71. N. C. Marziano, G. M. Cimino, R. C. Passerini, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 1915.
72. N. C. Marziano, P. G. Traverso, A. Tomasin, R. C. Passerini, Там же, 1977, 309.
73. R. A. Cox, K. Yates, J. Am. Chem. Soc., 100, 3861 (1978).
74. R. A. Cox, R. Stewart, Там же, 98, 488 (1976).
75. R. I. Zalevski, G. E. Dunk, Canad. J. Chem., 47, 2263 (1969).
76. В. Л. Загускин, Справочник по численным методам решения уравнений, Физматгиз, М., 1960.
77. Ю. Л. Халдна, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 1976, № 384, 118.

Тартуский государственный университет
Кафедра аналитической химии