

А. П. Крешков

АНАЛИТИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ
НЕВОДНЫХ
РАСТВОРОВ



МОСКВА, «ХИМИЯ», 1982

Крешков А. П.

Аналитическая химия неводных растворов. — М.: Химия, 1982. — 256 с., ил.

В книге рассмотрены важнейшие свойства, используемые для характеристики неводных растворителей, и классификация растворителей. Описаны химические реакции в конкретных наиболее употребляемых неводных растворителях.

Дан критический обзор и оценка теорий кислот и оснований, подробно изложена протонно-электронно-гидридная концепция, ее преимущества.

Рассмотрены нивелирующе-дифференцирующее действие растворителей и критерий выбора неводного растворителя для аналитических целей, а также влияние растворителя на поведение и различные характеристики растворенного вещества.

Предназначена для химиков-аналитиков — работников научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий, будет полезна также преподавателям, аспирантам и студентам химических вузов.

256 с., 15 табл., 28 рис., список литературы 783 ссылки.

Рецензент: докт. хим. наук. М. И. Шапаронов

Редактор Г. И. Белан

Художественный редактор Н. М. Биксентеев

Художник А. И. Малкин

Технический редактор О. В. Тюрина

Корректор П. Б. Иванецкая

ИБ № 812

Сдано в наб. 28.09.81. Подп. в печ. 24.12.81. Т-30438. Формат 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 16,0. Усл. кр.-огт. 16,0. Уч.-изд. л. 18,39. Тираж 9000 экз. Заказ № 2084. Цена 1 р. 40 к. Изд. № 1660.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Москва, Стромынка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

К 1804000000-106
050(01)-82 17-81

© Издательство «Химия», 1982 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Список сокращений названий растворителей	7
РАЗДЕЛ I	
НЕВОДНЫЕ РАСТВОРЫ И НЕВОДНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ	
Глава 1. Неводные растворы	8
1.1. Понятие о неводных растворах	10
1.2. Классификация и некоторые свойства неводных растворов	11
1.3. Краткий исторический очерк	12
Глава 2. Неводные растворители	13
2.1. Общие сведения о неводных растворителях	13
2.2. Основные принципы классификации неводных растворителей	14
Глава 3. Важнейшие свойства неводных растворителей, применяемых в аналитической химии	29
3.1. Характеристика кислотно-основных свойств	29
3.2. Сила кислот и оснований в неводных средах	31
3.3. Сольватирующая способность растворителя	32
3.4. Диэлектрическая проницаемость растворителя	34
3.5. Ионная ассоциация	34
3.6. Донорное число	38
3.7. Константа автопротолиза растворителя	38
РАЗДЕЛ II	
ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ	
Глава 4. Реакции в кислотных растворителях	44
4.1. Реакции в безводной уксусной кислоте	44
4.2. Реакции в уксусном ангидриде	55
4.3. Реакции в безводной серной кислоте	60
4.4. Реакции в жидком безводном фториде водорода	67
Глава 5. Реакции в основных растворителях	75
5.1. Реакции в жидком аммиаке	76
5.2. Реакции в этилендиаминах	86
5.3. Реакции в пиридине	87
Глава 6. Реакции в амфипротных растворителях — спиртах	89
Глава 7. Реакции в апротонных растворителях	98
7.1. Реакции в жидком диоксиде серы	100
7.2. Реакции в жидком тетраоксиде азота	101
Глава 8. Реакции в диполярных апротонных растворителях	102
8.1. Реакции в ацетонитриле	103
8.2. Реакции в кетонах	108
8.3. Реакции в амидах — N,N-диметилформамиде	112
8.4. Реакции в гексаметилфосфортриамиде	115
8.5. Реакции в N-метилпирролидоне-2	116
8.6. Реакции в диметилсульфоксиде	118
8.7. Реакции в некоторых других ДАР	126

РАЗДЕЛ III

ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Глава 9. Критический разбор и оценка современных теорий кислот и оснований	131
9.1. Краткий исторический обзор	131
9.2. Теория электролитической диссоциации Аррениуса	132
9.3. Теория сольвосистем	133
9.4. Теория Бренстеда — Лоури	134
9.5. Донорно-акцепторная теория Льюиса	136
9.6. Теория Усановича	137
9.7. Теоретические воззрения других ученых	139
9.8. Принцип Пирсона (ЖМКО)	145
9.9. Протонно-электронно-гидридная концепция кислот и оснований (ПЭГ)	151

РАЗДЕЛ IV

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Глава 10. Нивелирующее и дифференцирующее действие растворителей	167
10.1. Влияние растворителей на кислотно-основные свойства электролитов	167
10.2. Нивелирующее действие растворителей	168
10.3. Дифференцирующее действие растворителей	171
10.4. Нивелирующе-дифференцирующее действие растворителей	175
10.5. Критерии и методы выбора растворителя для нивелирующе-дифференцирующего титрования электролитов	183
10.6. Значение нивелирующе-дифференцирующего действия в аналитической химии	203
Глава 11. Влияние растворителя на поведение растворенного вещества	208
11.1. Схемы взаимодействия электролитов с растворителями	208
11.2. Влияние природы растворителя на силу электролитов	214
11.3. Динамические равновесия в процессе кислотно-основного титрования в среде неводных растворителей	220
11.4. Влияние растворителя на растворимость вещества	226
11.5. Влияние растворителя на полярографическое поведение вещества	228
11.6. Влияние растворителя на устойчивость комплексных соединений и на ассоциацию	230
11.7. Влияние растворителя на окислительно-восстановительные свойства растворенного вещества	231
11.8. Влияние растворителя на ионообменное равновесие	234
Литература	235
Предметный указатель	254

ПРЕДИСЛОВИЕ

В течение многих десятилетий химики-аналитики имели дело преимущественно с реакциями, протекающими в водных средах. Поэтому химические и физико-химические методы анализа, применявшиеся до недавнего времени в аналитической практике, основывались, главным образом, на изучении именно таких реакций. В результате этого среди химиков-аналитиков укоренилось представление о воде как о растворителе, занимающем исключительное положение, не свойственное другим растворителям. Это мнение отражено во многих теориях аналитической химии.

По этому поводу Конанд и Холл, предложившие применять в аналитической химии безводную уксусную кислоту в качестве среды для титрования оснований, справедливо заметили, что «многие химические явления окутаны густым туманом вследствие нашей рабской преданности воде».

В настоящее время в аналитической химии приобрели исключительно большое значение новые методы анализа, основанные на использовании реакций в неводных средах. Например, в аналитической практике получило широкое распространение титрование неводных растворов. Этот очень важный метод исследования применяется для определения состава разнообразных индивидуальных неорганических, органических и элементоорганических соединений и количественного анализа их смесей. Количественные данные, получаемые методом неводного титрования, используются для определения функциональных групп, изучения кинетики химических реакций, определения физико-химических констант электролитов и растворителей, изучения механизма химических превращений, для разработки, модернизации и интенсификации методов синтеза, обеспечения оптимальных режимов химико-технологических процессов и т. д.

В практике титрования неводных растворов оказалось возможным использовать не только общеизвестные реакции всех типов, применяемые при титровании водных растворов, но и многие другие реакции (сольволиза, ионного обмена, вытеснения, алкокси-меркурирования, азосочетания, аминирования, конденсации и т. д.).

Изложение всех вопросов аналитической химии неводных растворов, тесно переплетающейся со смежными областями науки (неорганической, органической и физической химией, электрохимией и термодинамикой неводных растворов и др.), освещающими основные аспекты соответствующих разделов химии неводных растворов, представляет собой нелегкую задачу. Попытка всестороннего освещения этой темы в небольшой по объему монографии, к сожалению, практически безнадежна.

Для рационального решения поставленной задачи автор, не затрагивая материал рецептурного характера, систематизировал свойства неводных растворов и сведения о реакциях, протекающих в неводных средах, представляющие особый интерес для химиков-аналитиков. Главное внимание в книге уделено фундаментальным проблемам аналитической химии неводных растворов. При этом автор стремился избежать повторений уже известных и тем более устаревших или потерявших со временем свое первоначальное значение вопросов, а также рассмотрения разделов, которые на высоком научном уровне изложены в других монографиях, посвященных химии неводных растворов.

В монографию не включена теория и практика качественного анализа неорганических и органических веществ, а также методы идентификации органических соединений и универсальные методы разделения и концентрирования с применением неводных растворителей. Гравиметрические методы анализа неводных растворов не рассмотрены вследствие незначительного их применения в аналитической практике.

В книге обсуждены работы видных советских и зарубежных ученых и отражен многолетний опыт работы автора с сотрудниками в области химии неводных растворов.

Автор надеется, что настоящая монография вызовет интерес у химиков-аналитиков, работающих в этой весьма перспективной области науки, а также будет способствовать стимулированию дальнейших исследований неводных растворов.

В заключение автор выражает глубокую благодарность канд. хим. наук Л. Б. Кузнецовой и Т. Ниязханову, оказавшим помощь при подготовке рукописи, и особую признательность официальному рецензенту профессору МГУ докт. хим. наук Михаилу Ивановичу Шахпаронову за ценные замечания и пожелания, немало способствовавшие улучшению книги.

Профессор А. П. КРЕШКОВ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ НАЗВАНИЙ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

АА	— Амилацетат	МП	— N-Метилпирролидон-2
АкН	— Акрилонитрил	МПК	— Метилпропилкетон
АН	— Ацетонитрил	МФА	— N-Метилформамид
АХ	— Ацетилхлорид	МЦ	— Метилцеллозоль
		МЭК	— Метилэтилкетон
БА	— Бутилацетат	НБ	— Нитробензол
БН	— Бензонитрил	НМ	— Нитрометан
БуОЛ	— Бутанол		
БутН	— Бутиронитрил	ОкОЛ	— Октанол
БХ	— Бензилхлорид		
БЦ	— Бензилцианид	ПГ	— Пропиленгликоль
		ПД	— Пиридин
ГА	— Гептилацетат	ПеОЛ	— Пентанол
ГеОЛ	— Гексанол	ПК	— Пропиленкарбонат
ГМФТА	— Гексаметилфосфортриамид	ПН	— Пропионитрил
ГпОЛ	— Гептанол	ПрОЛ	— Пропанол
ГТЭА	— Гидроксид тетраэтиламония		
		СОХ	— Селеноксидхлорид
ДМАА	— Диметилацетамид	СХ	— Сульфурилхлорид
ДМК	— Диметилкетон (ацетон)	ТБуОЛ	— трет-Бутанол
ДМСА	— Диметилсульфонамид	ТБФ	— Трибутилфосфат
ДМСО	— Диметилсульфоксид	ТГФ	— Тетрагидрофуран
ДМФА	— Диметилформамид	ТМС	— Тетраметилсульфон (сульфолан)
ДФФОХ	— Дифенилфосфорокси-хлорид	ТМФ	— Триметилфосфат
ДХЭ	— Дихлорэтан	ТХ	— Тионилхлорид
ДХЭК	— Дихлорэтиленкарбонат	ТХЭК	— Тетрахлорэтиленкарбонат
ДЭАА	— Диэтилацетамид		
ДЭТА	— Диэтилтолуамид	УА	— Уксусный ангидрид
ДЭФА	— Диэтилформамид	УК	— Уксусная кислота
ДЭЭ	— Диэтиловый эфир		
ИАА	— Изоамилацетат	ФА	— Формамид
ИБА	— Изобутилацетат	ФОХ	— Фосфороксидхлорид
ИБН	— Изобутиронитрил	ФФОДФ	— Фенилфосфороксидфторид
ИБуОЛ	— Изобутанол	ФФОДХ	— Фенилфосфороксидхлорид
ИПА	— Изопропилацетат		
ИПрОЛ	— Изопропанол	ЭА	— Этилацетат
МА	— Метилацетат	ЭГ	— Этиленгликоль
МАА	— N-Метилацетамид	ЭДА	— Этилендиамин
МБК	— Метилбутилкетон	ЭК	— Этиленкарбонат
МеОЛ	— Метанол	ЭС	— Этиленсульфит
МИБК	— Метилизобутилкетон	ЭтОЛ	— Этанол
МК	— Муравьиная кислота		

НЕВОДНЫЕ РАСТВОРЫ И НЕВОДНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Глава I

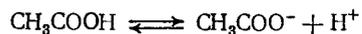
НЕВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

Развитие взглядов на природу растворов тесно связано с общим ходом развития науки и производства. С тех пор как знаменитый английский химик и физик Роберт Бойль разработал в 1663 г. общие понятия о качественном химическом анализе в растворах, а выдающийся русский ученый М. В. Ломоносов ввел в практику систематическое применение весов при химических исследованиях и открыл в 1756 г. закон сохранения вещества, а известный французский ученый Гей-Люссак в 1824—1832 гг. впервые применил метод титрования, положив начало объемному (титриметрическому) методу анализа, химики использовали для своих физико-химических и химико-технологических исследований преимущественно водные растворы. Вследствие этого большое внимание уделялось теоретическим и экспериментальным исследованиям именно этих растворов. В то же время неводные растворы оставались мало исследованными.

Глубокое и всестороннее изучение неводных растворов показало, что многие воззрения, выработанные химиками на основе обобщения многочисленных научно-экспериментальных данных, полученных при исследовании водных растворов, оказались ошибочными.

Своеобразной иллюстрацией к сказанному может служить сопоставление особенностей водных и неводных растворов уксусной кислоты и некоторых других веществ.

Во всех учебниках, справочниках и монографиях органическое соединение с формулой CH_3COOH называют уксусной (метанкарбоновой, этановой) кислотой. Водные растворы CH_3COOH обладают кислым вкусом, вызывают превращение синего лакмуса в красный, нейтрализуют основания; водные растворы CH_3COOH проводят электрический ток. По теории электролитической диссоциации CH_3COOH является слабой кислотой, частично диссоциирующей в водном растворе с образованием ионов водорода и ацетат-ионов:



$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}; \quad pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,75$$

Однако, как показывают современные исследования, название уксусная кислота совершенно неверно для неводных растворов.

1. Термин «кислота» неприменим к неводным растворам, потому что в этих растворах нет динамического равновесия между ионами водорода и ионами гидроксидов, вызываемого диссоциацией молекул воды как растворителя.

2. Уксусная кислота, действительно проявляющая себя в водных растворах как кислота, в некоторых неводных растворах, например в жидком фториде водорода, ведет себя как основание.

3. Являясь электролитом в водных растворах, CH_3COOH в ряде неводных растворителей не проводит электрического тока и, следовательно, по теории электролитической диссоциации не является ни кислотой, ни основанием.

4. На электропроводность растворов электролитов оказывает известное влияние диэлектрическая проницаемость ϵ растворителя, поэтому с позиций теории Аррениуса естественно ожидать, что в растворителях с меньшей ϵ CH_3COOH должна проводить электрический ток хуже, чем в средах с высоким значением ϵ ; однако растворы CH_3COOH в пиробензоле ($\epsilon = 34,75$) — растворителе с высоким значением ϵ , вопреки ожиданию проводят электрический ток хуже, чем в бутиламин ($\epsilon = 5,3$) и в воде ($\epsilon = 78,3$). Более того, в бутиламин уксусная кислота проявляет более кислые свойства, чем в воде; сам бутиламин, не проводящий тока в растворе уксусной кислоты как более сильное основание, ведет себя в растворе диссоциации уксусной кислоты в среде бутиламина выше, чем в воде. Понятия о силе электролита в водной среде строятся, как известно, на представлении о полной или частичной диссоциации данного вещества на ионы. Применительно к неводным растворам эти понятия приобретают другой смысл, так как сила кислоты обуславливается способностью электролита проявлять в той или иной степени протонно-донорные свойства по отношению к растворителю и ионизироваться с образованием промежуточных соединений — ионных пар (подробней см. ниже).

5. Безводная уксусная кислота состоит из образованных за счет водородных связей устойчивых при температуре до 250°C димеров $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$. Лишь при смешивании $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ с водой происходит образование мономолекулярной формы, сопровождающееся сжатием объема смеси*; максимальная плотность водного раствора уксусной кислоты 1,0748 отвечает форме моногидрата, что соответствует молярному отношению 1:1, т. е. 77% (мол.) CH_3COOH и 23% (мол.) H_2O . Следовательно, мономолекулярная форма уксусной кислоты присуща ее водным растворам.

Таким образом, поведение растворенного вещества в значительной степени зависит от природы и строения растворителя, в котором оно растворено, что легко можно подтвердить и другими примерами. Так, сильные минеральные кислоты практически полностью диссоциируют в водных растворах, а в среде безводной CH_3COOH становятся слабыми и отличаются по своей силе друг от друга. Ацетаты щелочных металлов, не содержащие, как известно, в своем составе гидроксильных групп — носителей щелочных свойств электролитов, в среде безводной уксусной кислоты ведут себя как типичные основания.

В то же время такие соединения, как BCl_3 , AlCl_3 и др., не содержащие в своем составе водорода, проявляют в неводных растворах кислые свойства и нейтрализуют основания.

Наряду с сильным влиянием, оказываемым неводными растворителями на электропроводность растворов и кислотно-основные свойства растворенных в них веществ, в неводных растворах сильно меняются другие физико-химические свойства (растворимость, окислительно-восстановительные свойства, комплексобразование и т. п.) и термодинамические характеристики растворов (теплоемкость, теплоты растворения, сольватация и т. д.).

Не вдаваясь в подробности рассмотренных явлений; отметим, что современные исследования растворов различных веществ в неводных растворителях и в сжиженных газах показали: в этих растворителях помимо ионов, предусматриваемых теорией электролитической диссоциации, имеются и другие ионы и молекулы,

* Сжатие объема объясняется образованием за счет водородных связей соединений CH_3COOH с H_2O : $(\text{CH}_3\text{COOH})_2 + (\text{H}_2\text{O})_2 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

вызывающие аномалии в поведении этих растворов. Аномалии подобного рода обуславливаются взаимодействием растворенного вещества с растворителем. На значение химического взаимодействия между растворителем и растворенным веществом впервые указал Д. И. Менделеев [1].

Обсуждая взгляды Аррениуса, Оствальда, Нернста и других ученых, придерживающихся теории электролитической диссоциации, Менделеев уже 70 лет тому назад писал: «На мой взгляд, факты, показывающие отступление от общего правила ($i=1$), относясь преимущественно к электролитам и слабым водным растворам, скорее всего показывают, что растворитель не только рассеивает растворенное вещество, удаляет его молекулы друг от друга, как при переходе в пар, но и действует химически на растворенное вещество...» [2, т. I, с. 539].

1.1. ПОНЯТИЕ О НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Обычно растворами называют равновесные гомогенные (однородные) системы, представляющие собой смеси двух или нескольких веществ, в которых все компоненты равномерно диспергированы до размеров молекул, атомов, ионов или ассоциатов.

Растворами также называют фазы, состоящие из двух или большего числа независимых компонентов, концентрации которых при заданных температуре и давлении можно изменять независимо друг от друга. В книге Шахпаронова [3] справедливо указывается, что поскольку однокомпонентные фазы могут отличаться по изотопному составу, то их тоже можно рассматривать в качестве растворов.

Кроме того, в жидком аргоне, например, даже полностью очищенном от изотопных примесей, кроме атомов аргона имеются неустойчивые ассоциаты Ar_2 , Ar_3 ... Ar_n . Поэтому жидкий аргон тоже имеет общие черты с растворами. С этих позиций даже химически чистая вода, как известно, содержащая в своем составе ионы водорода, гидроксония, мономерные и полимерные молекулы H_2O , $(H_2O)_2$... $(H_2O)_n$, к тому же отличающиеся по изотопному составу, строго говоря, может быть отнесена к растворам. С позиций термодинамики различия между однокомпонентными системами и растворами, образующимися при смешении нескольких веществ, конечно, существенны, но с позиций молекулярной теории, как отмечает Шахпаронов [3], эта разница не так уж принципиальна.

Неводным раствором называют раствор, состоящий из двух или большего числа диспергированных компонентов, одним из которых является неводный растворитель. Неводный раствор, содержащий 99% (мол.) спирта и 1% (мол.) этилата натрия, мы будем называть 1%-ным этанольным раствором этилата натрия, а смесь 90% (мол.) воды и 10% (мол.) спирта — 10%-ным водным раствором спирта. Вода минеральных источников, рек и озер относится к водным растворам; нефть является неводным раствором, хотя она и может содержать примеси воды.

Помимо неводных растворов, получаемых на основе жидких при обычных условиях неорганических и органических веществ или

сжиженных газов (молекулярных жидкостей), к ним относятся системы на основе расплавленных солей (ионные расплавы) и сплавов металлов.

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Деление растворов на водные и неводные вызвано в основном тем, что вода является наиболее часто встречающимся в природе растворителем, способным растворять многие неорганические и органические вещества, и давно применяется в практике и науке, в том числе и в аналитической химии. С развитием науки и появлением новых методов химического анализа наряду с водными растворами в практику аналитических исследований постепенно вошли неводные растворы, где растворителем в принципе может быть любое вещество, кроме воды. Прежнее представление об особой, исключительной роли воды как растворителя постепенно сменилось пониманием того, что вода лишь один из многих полезных для аналитических целей растворителей, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки, свою область применимости и неповторимые особенности.

Свойства неводных растворов одного и того же вещества, очевидно, определяются природой и поведением неводных растворителей. Поэтому классификация неводных растворов обычно базируется на характеристиках неводных растворителей.

Жидкие неводные растворители можно подразделить на диэлектрики, полупроводники, ионные и электронные проводники. Электропроводность диэлектриков не превышает $10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, у полупроводников она лежит в интервале от 1 до $10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, у проводников электропроводность обычно больше $1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Эта классификация, как и другие, разумеется, не лишена недостатков. Так, между диэлектриками, электронными и ионными проводниками нельзя провести четкой границы и известны неводные растворители и неводные растворы с промежуточными свойствами.

Электронные твердые и жидкие проводники представляют собой, как правило, металлы и их сплавы. Здесь они рассматриваться не будут. Ограничимся описанием тех из применяемых в аналитической химии неводных растворов, которые можно приготовить на основе либо ионных проводников, либо диэлектриков. Учитывая задачи аналитической химии и сложившиеся в этой области знания традиции, будем различать растворы, полученные на основе кислых, основных, амфипротных неводных растворителей, а также апротонных растворителей, которые будем подразделять на полярные и неполярные.

Для решения задач химического анализа, в частности, имеют значение следующие свойства неводных растворителей.

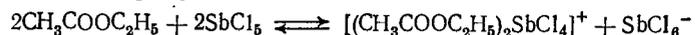
1. Иная, чем в воде растворимость исходных реагентов и продуктов химических реакций. Например, в безводной серной кислоте сульфат меди, образующийся в ходе реакции



выпадает в осадок. В водном растворе этого не происходит, так как сульфат меди в воде растворяется хорошо.

2. Другая чем в водных растворах сила кислот и оснований (см. гл. 3). Например, в водных растворах HNO_3 — сильная кислота, CH_3COOH — слабая кислота, H_2S — очень слабая кислота. В жидком аммиаке сила этих кислот различается несущественно.

3. Возможность протекания таких реакций, которые не идут в водной среде. Например, растворы пентахлорида сурьмы в этилацетате проводят ток, так как при взаимодействии SbCl_5 и $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ образуются ионы:



Многие реакции, медленно протекающие в водных средах или не протекающие совсем, в тысячи раз ускоряются в некоторых неводных растворителях. В то же время выявлены многие общие реакции, характерные как для водных, так и неводных растворов.

Например, известная реакция окисления сероводорода иодом



протекает в водном растворе слева направо; в газопаровой фазе в отсутствие растворителя идет в обратном направлении, в неводных растворителях, например в CCl_4 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, она не идет совсем.

Указанные особенности неводных растворов позволили разработать и внедрить в практику множество новых методов химического анализа. В частности, выявилась возможность дифференцированно титровать в неводных средах многокомпонентные системы, которые невозможно оттитровать в водных растворах.

1.3. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Работы Каленберга, Форландера, Фолина и др., опубликованные в иностранной литературе, послужили поводом для некоторых авторов [4—7] утверждать, что первые работы по аналитической химии неводных растворов были выполнены зарубежными учеными. Однако это является следствием недостаточной осведомленности указанных авторов. На самом деле одновременно с иностранными учеными, а иногда и опережая их, исследованием неводных растворов занимались и русские ученые [8]. Так, уже в 1795 г. русский химик, академик Т. Е. Ловиц применил в химико-аналитических целях неводный растворитель (спирт) для разделения растворимых в нем хлоридов кальция и стронция от нерастворимого в этаноле хлорида бария [9]. Позднее аналогичные работы, но уже с ацетоном, были выполнены Г. В. Москаленко — учеником С. Н. Реформатского [10].

Теоретические и экспериментальные исследования русских химиков внесли неоценимый вклад в дело развития химии неводных растворов. Например, первые работы по теории неводных растворов связаны с именем Д. И. Менделеева, учение которого охватывает всю область растворов [11]. В 1865 г. была опубликова-

на его докторская диссертация «О соединении спирта с водой» [1]. Учение Д. И. Менделеева о растворах оказало огромное влияние на направление работ многих химиков как в нашей стране, так и за рубежом.

В 80-х годах прошлого столетия Н. А. Меншуткин пришел к выводу, что скорость реакций зависит от природы растворителя [12].

Обширные исследования электропроводности спиртовых растворов электролитов были осуществлены русским академиком Р. Э. Ленцем в 1883—1884 гг. В конце прошлого столетия систематические исследования неводных растворов начал П. И. Вальден. В 1889—1891 гг. появились работы И. А. Кабукова, посвященные химии неводных растворов. Он впервые обнаружил явление аномальной электропроводности в неводных растворах. Затем последовали работы В. Пашкова [30], Д. П. Коновалова и др. В. А. Плотников — представитель Киевской школы, исследовавшей неводные растворы в начале нашего столетия, доказал, что ряд веществ образует растворы, хорошо проводящие электрический ток, с растворителями, считавшимися ранее непригодными для этой цели.

В более поздние годы учение о неводных растворах получило свое дальнейшее развитие в трудах таких ученых, как А. И. Шатенштейн, М. И. Усанович, Н. А. Измайлов, А. М. Шкодин, В. В. Александров, К. П. Мищенко и Г. А. Полторацкий, Г. А. Крестов, Т. А. Худякова, М. И. Шахпаронов и многих других. Исследования Н. П. Комаря и его школы также в значительной мере способствовали развитию химии неводных растворов.

Из зарубежных исследователей, внесших существенный вклад в развитие аналитической химии неводных растворов, следует отметить таких ученых, как Контант, Холл, Вернер, Кольгоф (США), Шарло (Франция), Дамен (Нидерланды), Денеш (Венгрия), Томичек (Чехословакия) и др.

Исторические и библиографические сведения приведены в работах [13—16], физические и физико-химические аспекты теории растворов изложены в [3, 17—22].

Вопросам аналитической химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам был посвящен ряд совещаний и Всесоюзных конференций (ВКНР), а также международных симпозиумов и конференций (ICNAS) в Румынии, Чехословакии, Венгрии, Франции, США, Японии, Англии, Австрии, ФРГ, что свидетельствует о большом значении, которое придается неводным растворам.

Глава 2

НЕВОДНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ

2.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Круг проблем химии неводных растворителей весьма обширен, а число таких растворителей очень велико. Для всестороннего освещения неводных растворителей, применяемых только в аналитической химии, понадобилось бы написать не один том, поэтому ограниченные рамки небольшой монографии, рассмотрим лишь некоторые современные представления о неводных растворителях.

К неводным растворителям относятся все растворители, кроме воды:

а) жидкие углеводороды и их галоген- и нитропроизводные, спирты, гликоли, простые и сложные эфиры, кетоны, безводные фтористоводородная, серная, жидкие карбоновые кислоты, их ангидриды и амиды, пиридин, нитрилы, цианистый водород, серо-

углерод, сульфолан, пропиленкарбонат, метилцеллозольв, тетрагидрофуран, трибутилфосфат и т. п. [23—26];

б) сжиженные газы — аммиак, диоксид серы, сероводород, нитрозилхлорид, тетраоксид азота и в принципе жидкий гелий, аргон, водород и др. [23, 24, 26];

в) расплавленные соли и солевые смеси, преимущественно галогениды, нитраты, сульфаты, карбонаты металлов; расплавленные оксиды — триоксид и пентаоксид фосфора и др.; легкоплавкие металлы — натрий, калий, ртуть, сплав Вуда и др. [27] (физико-химические свойства расплавов см. в [28]).

К наиболее многочисленной группе жидких неводных растворителей, широко применяемых в аналитической химии, относятся бензол, хлороформ, метанол, этанол, изопропанол, *трет*-бутанол, этилен- и пропиленгликоли и их эфиры, трибутилфосфат, ацетон и метилэтилкетон, муравьиная и уксусная кислоты, уксусный ангидрид, этилендиамин, пиридин, формамид, N,N-диметилформамид, N-метилпирролидон-2, гексаметилфосфортриамид, пропиленкарбонат, нитрометан, ацетонитрил и пропионитрил, диметилсульфоксид, хлорсульфоновая, фторсульфоновая, трихлор (фтор) уксусная кислоты, а также их смеси [4, 5, 29].

Необходимые данные о наиболее важных физических свойствах неводных растворителей, средствах и методах их очистки и обезвоживания, а также технике эксперимента с ними можно найти в [5, 30—32].

Многие неводные растворители, так же как и воду, очень трудно (а порой практически невозможно) получить в абсолютно чистом виде вследствие их чрезвычайно высокой способности растворять самые разнообразные органические и неорганические вещества. Поэтому даже растворители квалификации хч содержат незначительные количества примесей (побочные продукты синтеза растворителя, воду, кислоты, основания, диоксид углерода, кислород и др.). Однако умеренное содержание некоторых посторонних примесей во многих случаях не оказывает пагубного влияния на процесс анализа в неводных средах.

2.2. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ КЛАССИФИКАЦИИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Единой общепринятой классификации неводных растворителей не существует. Обычно их классифицируют в зависимости от их природы, химических и физических свойств, назначения и т. д.

В аналитической химии наибольшее значение имеет классификация, основанная на признаках влияния растворителя на свойства растворенного вещества.

Разные авторы подходят к классификации растворителей с различных позиций. Так, Денеш [5] делит все растворители на 5 групп: апротонные инертные, дифференцирующие, кислотные, основные и смешанные растворители. Однако такого рода класси-

фикация не может быть оправдана. Она построена не по единому признаку и не выявляет существенного различия между растворителями в зависимости от их протонно-донорно-акцепторных свойств и влияния на относительную силу растворенных в них электролитов. В этом отношении более предпочтительна классификация Кольтгофа, хотя и она не лишена некоторых недостатков.

2.2.1. Классификация Кольтгофа по кислотно-основным свойствам

Глава американской школы химиков-аналитиков Кольтгоф делит растворители [33, 34] на основе их кислотно-основных свойств на два класса: *амфипротные* (HS) и *апротонные* (S). Растворители, которые проявляют себя одновременно и как брэнстедовские кислоты и основания, относятся к амфипротным. Амфипротные растворители, которые являются более сильными кислотами, чем вода, Кольтгоф называет *протогенными*, а являющиеся более сильными основаниями — *протофильными*. Так, диметилсульфоксид, являющийся более слабой кислотой ($K=5 \cdot 10^{-18}$), чем многие другие слабые кислоты (в том числе и вода), и проявляющий более основные свойства, чем вода, согласно указанной классификации должен относиться к протофильным растворителям, с чем, конечно, нельзя согласиться, учитывая другие его специфические свойства, характерные для полярных (диполярных) апротонных растворителей.

Гидроксилсодержащие растворители (вода, метанол, этанол, фенолы, гликоли и др.), кислотно-основные свойства которых занимают промежуточное положение между противоположными по своему характеру протофильными и протогенными растворителями, относятся к одной группе — к *нейтральным* растворителям. Фенолы и гликоли относятся [4] к *кислотным* растворителям.

Растворители, у которых кислотно-основные функции выражены настолько слабо, что следы примесей, таких как вода, сильно влияют на их свойства, Кольтгоф относит к классу *апротонных* растворителей и делит их на три группы:

а) *протофобные диполярные*: ацетонитрил, ацетон, сульфолан (они являются более слабыми основаниями, чем вода);

б) *протофильные диполярные*: N,N-диметилформамид, пиридин, диметилсульфоксид (они являются более сильными основаниями, чем вода);

в) *инертные*: углеводороды, галогенпроизводные углеводородов, которые отличаются очень слабыми кислотными и основными свойствами.

Рассматриваемая классификация растворителей, на первый взгляд довольно логичная, однако, не безупречна. Во-первых, хорошо известно, что резкой границы между отдельными типами растворителей по их кислотно-основным свойствам провести нельзя; во-вторых, не обоснован выбор воды в качестве стандарта;

в-третьих, классификация не выявляет важнейших свойств растворителей, проявляющих нивелирующе-дифференцирующий эффект (все перечисленные группы растворителей, в том числе и вода, не говоря уже о спиртах, в той или иной степени оказывают нивелирующе-дифференцирующее действие в отношении определенных групп электролитов); в-четвертых, многие растворители выпадают из указанной классификации (например, уксусный ангидрид, простые и сложные эфиры и др.); в-пятых, одни и те же растворители попадают в разные группы (например, протофильный и апротонный диметилсульфоксид и др.); в-шестых, ни гликоли, ни фенолы нельзя отнести к нейтральным растворителям и т. д.

2.2.2. Классификация растворителей по их способности к образованию водородной связи

Атомы водорода, имеющие сильную химическую связь с каким-либо атомом (фтором, хлором, бромом, кислородом, азотом, фосфором, углеродом и др.), могут образовывать с другим электроотрицательным атомом слабую водородную связь, обозначаемую тремя точками ($X-H \cdots Y$ или $F \cdots H-F$). Водородная связь широко распространена и сильно влияет на свойства растворителей. Эту связь могут образовывать, по мнению некоторых авторов, атомы не только с сильным сродством к электрону, но и со слабым сродством, как, например, атомы инертных газов (аргон, ксенон), а также молекулы ранее считавшегося инертным растворителем CCl_4 .

Обзор и анализ теорий и классификаций по этому принципу приведен в книгах Татевского [35] и Шахпаронова [3].

Согласно классификации [13] рассматриваемой ниже, все растворители делятся на 5 групп:

способные к образованию благодаря ассоциации их молекул объемной (трехмерной) сетки водородных связей и характеризующиеся высокой диэлектрической проницаемостью при сравнительно малом дипольном моменте (вода, муравьиная кислота, гликоль, глицерин, аминокислоты и другие, хорошо смешивающиеся друг с другом жидкости);

способные к образованию двухмерной сетки водородных связей (спирты, фенолы, одноосновные карбоновые кислоты);

не способные к образованию двухмерной и трехмерной сетки водородных связей, но способные к образованию водородной связи с другими протонсодержащими соединениями (амины, эфиры, альдегиды, кетоны и другие вещества, содержащие атомы кислорода, азота, фтора);

способные к образованию водородной связи, но не имеющие атомов, способных акцептировать протоны (хлороформ, дихлорэтан и др.; водород, входящий в состав молекул такого рода растворителей, способен образовывать водородную связь с молекулами растворителей 1, 2 и 3 групп);

не способные к образованию водородной связи.

Образование водородных связей, представляющих собой одну из форм слабых химических взаимодействий, имеет существенное значение в аналитической химии неводных растворов, поскольку влияет на силу электролитов и другие свойства вещества [36]. Следует иметь в виду, что водородная связь может связывать два атома разных молекул (межмолекулярная) и одной и той же молекулы (внутримолекулярная).

2.2.3. Классификация растворителей по характеру участия в протонно-донорно-акцепторном взаимодействии

По характеру участия в протонно-донорно-акцепторном взаимодействии в данных конкретных условиях и в зависимости от химической природы партнера растворители подразделяются на *протонные (протолитические)* и *апротонные (непротолитические)*. Последние практически не вступают в протолитическое взаимодействие с растворенным электролитом.

Протолитические растворители делятся на три группы: 1) *кислотные, или протогенные*; 2) *основные, или протофильные*, 3) *амфипротные, или амфотерные*.

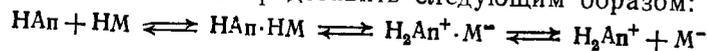
2.2.3.1. Кислотные, или протогенные, растворители

Эта группа растворителей представляет собой индивидуальные химические соединения, проявляющие явно выраженные кислотные свойства. Молекулы таких растворителей склонны к реакциям взаимодействия с основаниями и оказывают весьма существенное влияние на их силу.

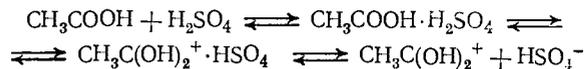
Кислотные, или протогенные, растворители по сравнению с такими растворителями, как вода, спирты, амины, аммиак и другие вещества с большим сродством к протону, имеют меньшее протонное сродство. К протогенным, например, относятся безводные CH_3COOH и H_2SO_4 . Интересно, что при смешивании этих двух растворителей H_2SO_4 ведет себя по отношению к CH_3COOH как протогенный растворитель. Уксусная кислота проявляет в отношении H_2SO_4 протонно-акцепторный характер, т. е. является основанием. Таким образом, протогенные растворители следует рассматривать вместе как группу, имеющую в целом более выраженные кислотные свойства, чем другие растворители по отношению к ней.

С таких позиций к протогенным растворителям относятся жидкие HCl , HBr , HI , безводные CH_3COOH , H_2SO_4 , HNO_3 , $HCOOH$, $CH_2ClCOOH$, $CHCl_2COOH$, CCl_3COOH , CF_3COOH , H_3PO_4 , $ClSO_3H$, FSO_3H , $H_2S_2O_7$, $H_2S_4O_{13}$, $(CH_3CO)_2O$, гликоли, крезолы, целлозольв.

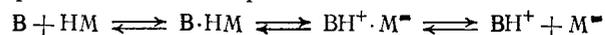
Схему взаимодействия слабой кислоты HA_n с протогенным растворителем HM можно представить следующим образом:



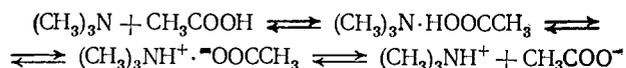
Например:



Схему взаимодействия растворенного основания В с протогенным растворителем можно представить так:



Например:



Как видно из приведенных схем, молекулы одного и того же вещества (например, CH_3COOH), относящегося к протогенным растворителям, могут проявлять кислотный характер в отношении оснований [например, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$] и вести себя как основание в отношении растворителей с более выраженным протогенным характером (например, H_2SO_4).

Поэтому понятие «протогенный» относится к растворителю только в отношении определенного партнера, принимающего непосредственное участие в процессе кислотно-основного взаимодействия.

Протогенный растворитель, проявляя в особых случаях протонно-донорно-акцепторные функции, не является в классическом понимании амфотерным веществом, у которого кислотные и основные свойства выражены в одинаковой степени, как, например, у воды. Протогенный растворитель просто отличается повышенной протонно-донорной функцией по сравнению с водой. Его молекулы проявляют основной характер только в отношении тех растворителей, у которых протонно-донорные функции проявляются сильнее.

2.2.3.2. Основные, или протофильные, растворители

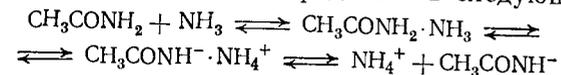
Эта группа растворителей представляет собой индивидуальные органические или неорганические соединения, проявляющие ярко выраженный основной характер. Молекулы таких растворителей склонны к реакциям взаимодействия с кислотами и оказывают весьма существенное влияние на их силу.

Основные, или протофильные, растворители по сравнению с такими растворителями, как вода, спирт, уксусная кислота и другие вещества с большим сродством к электрону, имеют более высокое протонное сродство.

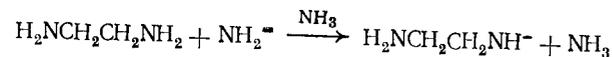
Поведение основных растворителей по отношению к растворенным в них кислотам и основаниям аналогично поведению протогенных растворителей, но противоположно по направлению.

К протофильным растворителям относятся NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HCONH_2 , HCONHCH_3 , CH_3CONH_2 и др.

Схему взаимодействия основного растворителя (например, жидкого аммиака) с растворенным в нем более слабым основанием (например, ацетамидом) можно представить следующим образом:



Однако молекулы основных растворителей могут проявлять и кислые свойства в реакциях кислотно-основного взаимодействия с партнером, обладающим более сильным протонным сродством. Например:



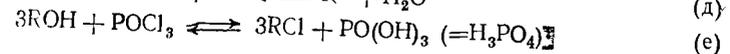
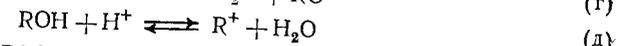
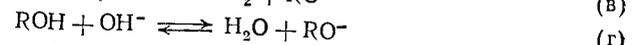
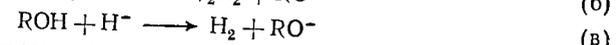
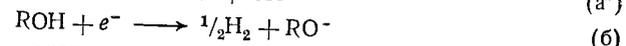
При оценке кислотно-основного характера растворителя рекомендуется придерживаться правила: протофильный, или основной, растворитель характеризуется более высоким протонным сродством по отношению к своему партнеру. Его молекулы проявляют кислотный характер только по отношению к тем партнерам, у которых протонно-акцепторные функции проявляются сильнее, чем у воды.

2.2.3.3. Амфотерные, или амфипротные, растворители

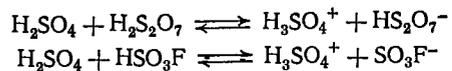
Эта группа растворителей представляет собой индивидуальные, преимущественно гидроксилсодержащие соединения, проявляющие подобно воде слабо выраженный как кислотный, так и основной характер. Они являются более слабыми кислотами, чем протогенные растворители и более слабыми основаниями, чем протофильные растворители, т. е. по своему кислотно-основному характеру они занимают промежуточное положение между двумя указанными группами растворителей.

При взаимодействии с кислотами амфипротные растворители ведут себя как основания, а с основаниями — как кислоты. Другими словами, они являются типично амфотерными соединениями.

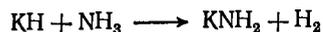
Амфотерный характер гидроксилсодержащих растворителей обусловлен несколькими причинами, а именно: способностью проявлять протонно-донорный характер (а'); отщеплять гидроксильные группы (а''); реагировать с сильными основаниями (электронами) (б), носителями электронов (в) и (г); сильными кислотами (ионами водорода) (д) и носителями протонов (е):



Конечно, понятие «амфотерный» (или «амфипротный») применительно к растворителям является условным. Амфотерный характер свойствен многим растворителям (в том числе и отнесенным нами к группе кислотных и основных). Например, такой типично протогенный растворитель, каким является безводная серная кислота, вступая во взаимодействие с атакующим агентом, проявляющим более сильные протонно-донорные свойства (как, например, пиросерная и фторсульфоновая кислоты), ведет себя как основание:



А такой типично основной растворитель, каким является жидкий аммиак, при действии атакующего агента, являющегося более сильным акцептором протона (как, например, гидриды металлов), реагирует как кислота:



Даже такие растворители, о которых сложилось представление как о соединениях инертных (бензол, толуол, гексан и др.), способны при известных условиях проявлять свойства кислот и оснований, т. е. тоже обладают амфотерным характером. Однако эти соединения мы не будем причислять к амфипротным растворителям, руководствуясь изложенными выше соображениями.

К амфипротным растворителям относятся вода, низкомолекулярные спирты, а иногда к этой группе причисляют ацетон, этилметилкетон и другие кетоны, реагирующие в энольной форме, целлозольв (моноэтиловый эфир гликоля), а также диметилсульфоксид, имеющий скорее основной характер, и фенол, проявляющий более кислотные свойства по сравнению со спиртами, и другие растворители.

2.2.3.4. Апротонные растворители

Помимо рассмотренных выше протолитических растворителей существует довольно большая группа апротонных. В отличие от протогенных, протофильных и амфипротных апротонные растворители не проявляют отчетливо протонно-донорно-акцепторные функции (например, бензол). Они относятся к неэлектролитам.

Апротонные растворители представляют собой индивидуальные жидкости, характеризующиеся по сравнению с водой низким значением диэлектрической проницаемости и обладающие низким или нулевым дипольным моментом. Поэтому кислоты, основания и соли в них заметно не диссоциируют. Во многих апротонных растворителях хорошо растворяются неорганические и органические соединения, но кислотно-основное реагирование в их среде, в отличие от характера взаимодействия в протолитических растворителях происходит с участием слабых сил взаимодействия. В этих рас-

творителях, отличающихся низкими значениями диэлектрических проницаемостей, превалируют процессы ассоциации, сопровождающиеся образованием ионных двойников и продуктов присоединения молекул друг к другу.

К числу апротонных растворителей кроме бензола обычно относят тетрахлорид углерода, хлороформ, сероуглерод, хлористый бензол, *n*-гексан, циклогексан и др.

Все исследователи отмечают условный характер деления растворителей на протолитические и апротонные. Дело в том, что даже такой типичный апротонный растворитель, каким является бензол, проявляет при определенных условиях в среде протогенных растворителей основные, а в сильно протофильных — кислотные свойства.

Одним из важных для химиков-аналитиков фактом является то, что сильные в воде кислоты становятся в апротонных растворителях слабыми, т. е. сила кислот в них резко меняется (по сравнению с таковой в водных растворах).

Вследствие того что кислотно-основные свойства у апротонных растворителей выражены очень слабо и обычными способами их трудно определить, добавление к таким растворителям даже незначительных примесей (например, воды) выявляет их протолитический характер, а исследования дейтерообменных реакций убеждают в том, что и водородсодержащие апротонные растворители способны к реакциям изотопного обмена и образованию водородных связей [37, 38].

К апротонным также относится особая группа растворителей, отличающихся в некоторых отношениях от только что рассмотренных апротонных растворителей и известных под названием «полярные» или «диполярные» апротонные растворители (ДАР).

2.2.4. Классификация растворителей по характеру участия в электронно-донорно-акцепторном взаимодействии

К растворителям, участвующим в электронно-донорно-акцепторных взаимодействиях, относятся кислоты, основания, амфотерные соединения. Но, как известно, кислотами могут быть вещества, которые не являются донорами протонов, а основаниями — вещества, не являющиеся акцепторами протонов. Больше того, существуют кислоты, не содержащие в своем составе водорода, и есть основания, содержащие неподеленную пару электронов (например, аммиак), которые могут проявлять не только основные, но и кислотные свойства.

Существует довольно большая группа растворителей, которые в отличие от протолитических склонны к электронно-донорно-акцепторному взаимодействию, сопровождающемуся образованием координационных связей между молекулами растворенного вещества и растворителя. Растворение вещества в такого рода растворителе представляет собой *специфическое* кислотно-основное взаи-

модействие и описывается в рамках «координационной» модели Драго и Пурселла [23, с. 201—237], хорошо согласующейся с экспериментальными данными. Эта концепция акцентирует внимание, следовательно, не на протонно-донорно-акцепторных свойствах, а на электронно-донорно-акцепторных свойствах растворителя и его сольватирующей способности.

2.2.4.1. Координирующие и некоординирующие растворители

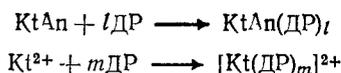
С позиции координационной теории все растворители делят [23, 39] на две группы: координирующие и некоординирующие.

Растворители, способные образовывать координационную связь с акцепторами электронных пар, называются *донорными* растворителями. В противоположность им растворители, образующие координационную связь с донорами электронных пар, Гутман называет [40, 41] *акцепторными* растворителями.

Эти два класса растворителей отличаются по сольватирующей способности: донорные растворители преимущественно сольватируют катионы металлов; акцепторные растворители сольватируют анионы.

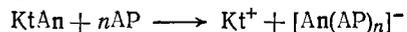
Каждую из этих групп разделяют также на растворители, содержащие подвижные протоны, или растворители с водородными мостиками, и на растворители, не содержащие подвижных протонов и не связанные водородными мостиками.

Донорный растворитель (ДР) взаимодействует с молекулами или катионами — акцепторами неподеленных пар электронов:



Катионы металлов, проявляя кислотные свойства, координируясь с молекулами донорного растворителя, образуют сольваты.

Акцепторный растворитель (АР) взаимодействует с донорными соединениями или анионами — донорами неподеленных пар электронов; при этом происходит их сольватация:



Следует заметить, что сольватация анионов акцепторными растворителями проявляется в меньшей мере, чем сольватация катионов донорными растворителями.

Данная классификация растворителей при всем ее значении для координационной химии также не безупречна. Во-первых, не все растворители можно точно разграничить и отнести к той или иной группе. Во-вторых, несомненно, что донорно-акцепторный характер растворителя, отнесенного к той или иной группе, зависит от природы и характера взаимодействующих с ним партнеров; в-третьих, некоторые растворители в зависимости от условий могут вести себя и как акцепторные, и как донорные растворители.

2.2.4.2. Полярные, или дипольные, апротонные растворители

В последнее время химии различных научных направлений стали уделять все большее внимание полярным апротонным растворителям, которые часто в международной литературе называют дипольными апротонными растворителями (ДАР), относящимся к координирующим растворителям и характеризующимся рядом специфических особенностей.

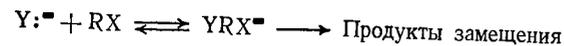
Дипольные апротонные растворители представляют собой индивидуальные жидкости, характеризующиеся более высокими значениями диэлектрических проницаемостей ($\epsilon > 15$) и дипольными моментами ($\epsilon > 2D$), чем у рассмотренных ранее апротонных растворителей.

К дипольным апротонным растворителям относятся ацетон, метилэтилкетон, нитрометан, нитробензол, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид, гексаметилфосфортриамид, N-метилпирролидон-2, пропиленкарбонат, ацетонитрил, пропионитрил, бензонитрил, диметилсульфоксид, диметилсульфон и тетраметилсульфон (сульфолан) или их смеси с диметилсульфоксидом и др.

Дипольные апротонные растворители не содержат атомов водорода, склонных к наблюдаемому у амфипротных растворителей отщеплению или образованию водородных связей, но они способны вступать в побочные реакции (например, гомо- и гетеросопряжения).

ДАР, содержащие атомы водорода, связанные только с атомами углерода, в лучшем случае являются плохими донорами при образовании водородной связи, очень слабыми кислотами и очень медленно вступают в реакции дейтерообмена с D₂O. Растворители с атомами водорода, связанными с более отрицательными атомами (кислородом, серой, азотом, галогенами), образуют водородные связи с акцепторами протонов и быстро обменивают атомы водорода на дейтерий.

Реакции нуклеофильного замещения в среде ДАР протекают значительно быстрее, чем в протолитических растворителях. Это указывает на особую структуру ДАР. В то же время реакции сольволиза и диссоциации протекают медленнее в ДАР, чем в протолитических растворителях. Например, N-метилформамид относится к слабым протофильным растворителям, а нитрометан — к слабым ДАР, но многие бимолекулярные реакции между анионами и незаряженными частицами



протекают более чем в 100 раз быстрее в нитрометане, чем в N-метилформамиде.

Такие ДАР, как диметилформамид, диметилсульфоксид, гексаметилфосфортриамид (ГМФТА), более отчетливо проявляют основной характер и способны присоединяться к водородной связи

по месту положения аниона; такая связь в апротонных растворителях отсутствует. Этим объясняется, почему анионы намного сильнее сольватируются протолитическими растворителями, чем ДАР, которые образуют вокруг катионов сольватную оболочку, на периферии которой располагаются гидрофобные алкильные группы сольватированного иона. Например, с диметилсульфоксидом образуются сольватированные катионы $\{Kt[OS(CH_3)_2]_m\}^{n+}$.

Вследствие образования сольватной оболочки указанного типа значительно ослабляются кулоновские межкатионные силы.

Наконец, следует отметить, что дипольные апротонные растворители относятся к сильно поляризованным, но не более очень слабых протолитических растворителей (фторзамещенные, спирты, фтористый водород, вода, метанол, формамид, аммиак и т. д.). Это в особенности относится к ГМФТА. Поэтому их взаимодействие с сильно поляризуемыми анионами (I^- , SCN^- , ClO_4^-) протекает сильнее, чем в протолитических растворителях. Этим объясняется то обстоятельство, что поляризующиеся анионы (например, пикраты) сильнее сольватируются ДАР, чем протолитическими растворителями.

Паркер [42, 43] высказал соображения о том, почему ДАР являются подходящей средой для успешного осуществления многих реакций, и тем самым способствовал развитию учений о механизмах реакций, начатые Вайн-Джонсом и Эйрингом и продолженные Фаунбергом, Винштейном, Ингольдом и др. [44—47].

ДАР применяют в физической химии для широкого круга исследований в области кинетики, катализа, электрохимии, термодинамики ионных процессов в неводных растворах; в органической химии — для изучения механизмов органических реакций, для ускорения медленно протекающих химических процессов, увеличивающих свои скорости в неводных растворителях в сотни тысяч и миллионы раз; в аналитической химии для разработки новых методов анализа неводных растворов, экстракции, дифференцированного титрования многокомпонентных смесей электролитов, которое невозможно осуществить в водных растворах, и т. д.

2.2.5. Классификация растворителей по характеру их нивелирующе-дифференцирующего действия на силу электролитов

2.2.5.1. Нивелирующие растворители

Растворители классифицируют и по характеру их влияния на силу электролитов. Поясним это на примерах. В водной среде самой сильной кислотой являются ионы гидроксония независимо от того, какая кислота была растворена в воде. Например, все так называемые сильные кислоты ($HClO_4$, HCl , HBr , HI , HNO_3 и т. п.) существуют в водных растворах в виде гидроксониевых ионов —

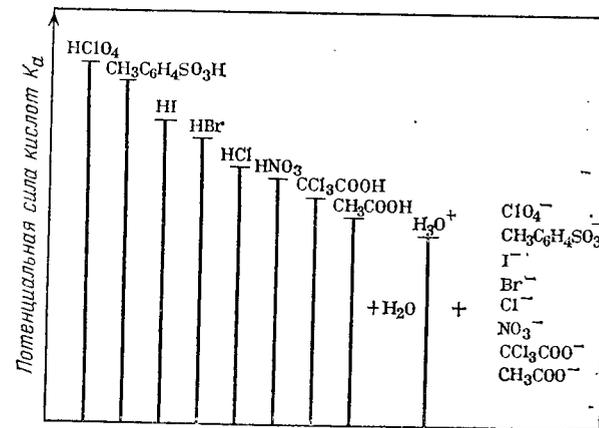
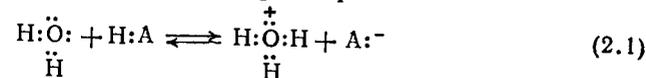


Рис. 1. Нивелирующее действие воды как растворителя на силу сильных кислот.

H_3O^+ , образующихся в результате взаимодействия этих кислот с водой, являющейся слабым акцептором протонов:



Таким образом, в соответствии с уравнением (2.1) все сильные кислоты уравниваются (нивелируются) в силе под влиянием амфипротного растворителя — H_2O , являющейся слабым основанием (протонное сродство $\lambda_{H_2O} = 773$ кДж/моль). Этот эффект называют «нивелирующим» и говорят, что вода оказывает нивелирующее действие на силу сильных кислот (рис. 1). Естественно возникает вопрос, почему только на силу сильных кислот? Это объясняется тем, что слабые кислоты являются слабыми донорами протонов, а вода в свою очередь является относительно слабым акцептором протонов, что мешает их взаимодействию друг с другом по типу взаимодействия сильных кислот с водой.

Из уравнения (2.1) следует: чем сильнее протонно-акцепторный характер растворителя, тем более отчетливо сказывается его нивелирующий эффект в отношении все большего числа кислот. Например, жидкий аммиак, отличающийся от воды протофильным характером и более высоким протонным сродством ($\lambda_{NH_3} = 890$ кДж/моль), является нивелирующим растворителем по отношению не только к сильным, но и к слабым кислотам.

Аналогичным образом протогенный растворитель, например CH_3COOH , является нивелирующим растворителем в отношении оснований, реагируя с большинством общеизвестных сильных оснований и уравнивая их по силе со своим ацетат-ионом, являющимся сильным основанием.

Самые сильные основные свойства в воде проявляют OH^- -ионы. Сила всех так называемых сильных оснований (NH_2 , H^- , $C_2H_5O^-$

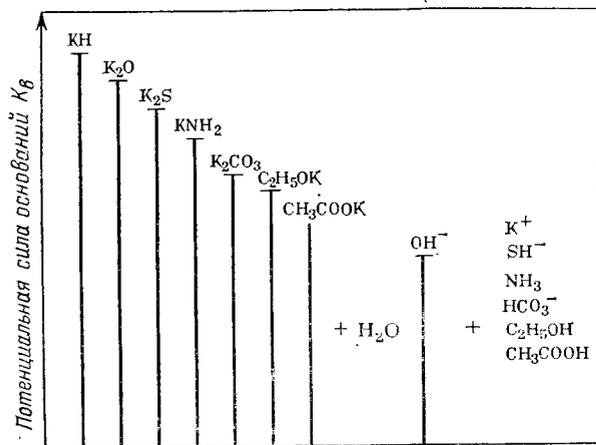
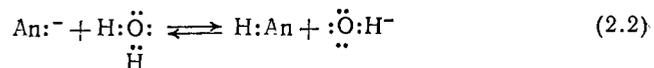


Рис. 2. Нивелирующее действие воды как растворителя на силу сильных оснований.

и др.) под влиянием воды также уравнивается (рис. 2) согласно уравнению



Поэтому применять в водных растворах основания более сильные, чем гидроксиды щелочных металлов, нецелесообразно — они все равно, частично нейтрализуясь водой, проявляющей слабые кислотные свойства, образуют в водном растворе OH^- -ионы.

Сравнивая уравнения (2.1) и (2.2), можно сделать заключение, что в результате взаимодействия растворенного вещества с данным растворителем, сопровождающегося нивелирующим эффектом, образуются катионы (H_3O^+ в воде) и анионы растворителя (OH^- в воде). Однако такого рода превращения можно наблюдать и в случае, например, слабой кислоты или слабого основания, растворенных соответственно в растворителях, не проявляющих в отношении их нивелирующего эффекта (в том числе и в воде). Следовательно, одного лишь образования катионов или анионов, независимо от меры их образования (концентрации), недостаточно для проявления растворителем нивелирующего действия.

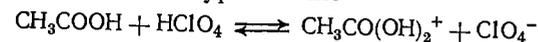
Растворители, в которых сила разных кислот (оснований, солей) уравнивается, называются *нивелирующими* растворителями. Строго говоря, нивелирующими растворителями являются такие, в среде которых не проявляются значительные различия в силе электролитов и в которых кислоты (основания, соли) различной природы не изменяют соотношения в своей силе, характерные для водных растворов.

2.2.5.2. Дифференцирующие растворители

Различия в силе сильных электролитов в ряде случаев трудно определить точно, применяя общеизвестные методы исследования их водных растворов. Во всяком случае, при кислотном-основном титровании смесей сильных кислот или оснований не наблюдается резко различных скачков титрования, которые наблюдаются при титровании смесей электролитов разной силы. Однако многие сильные кислоты и основания, примерно одинаковые по силе в водных растворах, отличаются друг от друга по силе в других растворителях.

Наряду с нивелирующим эффектом в отношении одних электролитов растворители могут обладать дифференцирующим эффектом в отношении других электролитов. Например, электролиты, которые ведут себя в воде как сильные кислоты (основания), резко различаются (дифференцируются) в силе под влиянием дипольных апротонных растворителей. В таких случаях применяют термин «дифференцирующий эффект» или *дифференцирующее действие растворителя*.

Растворители, в среде которых проявляются значительные различия в силе кислот, оснований и солей, называют *дифференцирующими растворителями*. Например, жидкий аммиак, отличающийся относительно высоким сродством к протону, является нивелирующим растворителем в отношении сильных и слабых кислот, а безводная CH_3COOH — слабый акцептор протонов — является дифференцирующим растворителем в отношении сильных кислот: HClO_4 , HCl , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4 и др. Хлорная кислота является наиболее сильной и поэтому практически полностью реагирует с CH_3COOH согласно уравнению



Хлористоводородная кислота и другие кислоты в среде безводной уксусной кислоты проявляют более слабые кислотные свойства по сравнению с хлорной кислотой. При этом сильные кислоты проявляют свои протонно-донорные свойства в зависимости от их собственной константы кислотности — K_a и располагаются по силе в следующий ряд:



В очень сильно протогенных растворителях кислоты с малыми значениями K_a , например карбоновые кислоты, не проявляют кислотных свойств. По-видимому, у таких протогенных растворителей дифференцирующий эффект связан с подавлением сильными кислотами диссоциации слабых кислот и ассоциацией ионов в их среде.

По мере усиления протогенного характера растворителей все меньшее число кислот проявляют кислотные свойства в их среде, т. е. происходит дифференцирование их силы.

Вместе с тем в тех же растворителях происходит нивелирующие силы оснований. Например, в жидком HF даже углеводороды проявляют основные свойства [37, 38].

Жидкий аммиак, являющийся более сильным основанием, чем вода, проявляет себя дифференцирующим растворителем по отношению к сильным основаниям, являясь одновременно нивелирующим растворителем в отношении кислот. Так, неодинаковые по силе в воде кислоты HClO_4 , H_2SO_4 , CH_3COOH , HCN и др. уравниваются по своей силе в аммиаке. В среде аммиака кислоты количественно образуют аммонийные ионы — носители кислотных свойств в среде аммиака:



Вследствие того что ϵ_{NH_3} меньше $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ примерно в 5 раз, межмолекулярное взаимодействие в аммиаке проявляется значительно сильнее, чем в воде. В результате образуются ионные пары, чем и объясняется дифференцирующий эффект NH_3 в отношении сильных в воде оснований.

В жидком аммиаке проявляют свойства кислот не только общеизвестные сильные, слабые и очень слабые в воде кислоты, но и ароматические амины, алифатические нитросоединения, гетероциклические соединения (пиррол, индол, карбазон и др.), углеводы и даже углеводороды (ацетилен, трифенилметан и др.).

Дифференцирующий эффект того или иного растворителя выражается в резком увеличении показателей констант диссоциации растворенных веществ 1 и 2 ($\Delta pK = pK_1 - pK_2$) в данной среде по сравнению с другой. Например, pK салициловой кислоты в воде

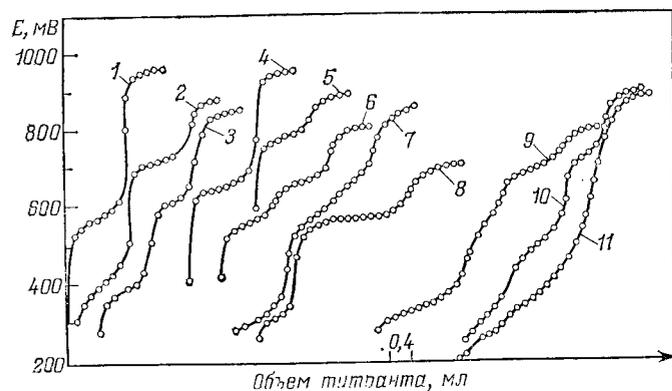


Рис. 3. Дифференцирующий эффект неводного растворителя. Кривые потенциометрического титрования оснований одной природной группы хлорной кислотой в уксусном ангидриде:

1 — антипирин; 2 — амидопирин; 3 — анальгин; 4 — кофеин; 5 — фенацетин; 6 — кофеин + фенацетин; 7 — амидопирин + кофеин; 8 — амидопирин + фенацетин; 9 — амидопирин + анальгин; 10 — амидопирин + антипирин; 11 — анальгин + антипирин.

2,97, а пикриновой 0,8. Разность $\Delta pK = 2,97 - 0,8 = 2,17$. Соответственно, в ацетоне — дифференцирующем растворителе: $\Delta pK = 9,53 - 3,17 = 6,36$. Это указывает на то, что ацетон является дифференцирующим растворителем в отношении салициловой и пикриновой кислот, поскольку ΔpK этих кислот возрастает в ацетоне более чем в три раза.

Особое место среди дифференцирующих растворителей занимают дипольные апротонные растворители, оказывающие весьма существенное влияние на поведение растворенного вещества при образовании раствора, обусловленное специфическим взаимодействием (межмолекулярным, ион-дипольным, донорно-акцепторным), структурой и природой смешиваемых веществ. Например, сильные кислоты (за исключением хлорной) в ДАР становятся слабыми, диссоциация оснований сильно уменьшается.

Резкие изменения относительной силы электролитов особенно четко наблюдаются в сильно дифференцирующих растворителях, таких как диметилкетон (ДМК), метилэтилкетон (МЭК), акрилонитрил (АН), диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), уксусный ангидрид (УА) и др. Графически это выражается в виде многоступенчатых кривых титрования (рис. 3).

Глава 3

ВАЖНЕЙШИЕ СВОЙСТВА НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

3.1. ХАРАКТЕРИСТИКА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ

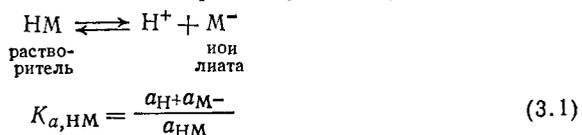
Важнейшими свойствами, в соответствии с которыми производится оценка степени соответствия неводного растворителя для тех или иных химико-аналитических целей, являются: 1) кислотно-основные свойства, а именно сродство к протону, обуславливающее выбор растворителя для кислотно-основного титрования индивидуального вещества и смесей веществ [13]; 2) сольватирующая способность, обуславливающая взаимодействие ионов с растворителем [48, 49]; 3) диэлектрическая проницаемость [50]; 4) донорное число, характеризующее донорно-акцепторное взаимодействие растворенного вещества с растворителем [40, 41] (физический смысл этой эмпирической характеристики крайне условен); 5) константа автопротолиза (ионное произведение) растворителя, характеризующая нивелирующе-дифференцирующие свойства растворителя.

Теоретические и экспериментальные работы, посвященные исследованию указанных свойств растворителей, обобщены в руководствах и монографиях [5, 13, 23, 24, 51].

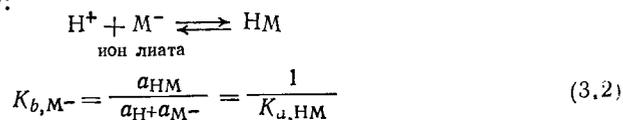
Кислотно-основные свойства неводного растворителя характеризуются следующими константами.

3.2. СИЛА КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

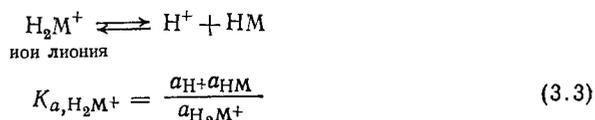
1. Константа *собственной (или истинной) кислотности*, присущей данному растворителю (*intrinsic constant of acidity*), $K_{a,нм}$, характеризует состояние установившегося кислотно-основного равновесия в среде с условно бесконечно большой диэлектрической проницаемостью, в вакууме или в водном бесконечно разбавленном растворе (так называемые стандартные условия):



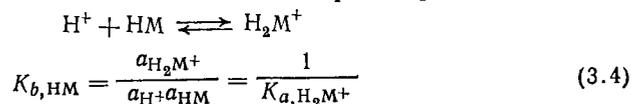
2. Константа *собственной основности ионов лиата* растворителя $K_{b,м^-}$ — обратная константе собственной кислотности растворителя, отражающая энергию сродства ионов лиата данного растворителя к протону:



3. Константа *собственной кислотности ионов лиония* растворителя $K_{a,н_2м^+}$:



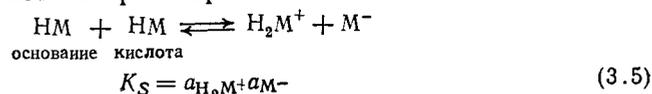
4. Константа *собственной основности растворителя* $K_{b,нм}$, обратная константе кислотности ионов лиония растворителя:



Константы $K_{a,нм}$, $K_{b,нм}$, $K_{a,н_2м^+}$, $K_{b,м^-}$ представляют собой термодинамические константы кислотности (или основности), соответствующие такой среде, в которой практически отсутствуют межйонные взаимодействия.

В отличие от констант диссоциации кислот и оснований, обычно снабжаемых индексами «А» и «В» соответственно, константы с индексами «а» и «b» характеризуют сам растворитель в стандартных условиях.

5. Константа автопротолиза, являющаяся важнейшей кислотно-основной характеристикой растворителя, K_S :



Все указанные константы взаимосвязаны.

Понятие о силе электролитов в водных растворах основано на представлении о полной или частичной диссоциации данного вещества, зависящей от его природы, концентрации раствора и т. д. Поэтому сильными кислотами в водных растворах принято называть такие, которые подобно HI , HBr , HCl практически нацело диссоциируют с образованием H_3O^+ -ионов; слабыми кислотами считают HF ($pK=3,18$), CH_3COOH ($pK=4,75$), HNO_2 ($pK=3,4$) — кислоты, диссоциирующие в незначительной степени ($\sim 1\%$); очень слабыми считают метаборную ($pK=9,12$), фенол ($pK=10$), угольную ($pK'=6,35$; $pK''=10,33$), диссоциирующие еще в меньшей степени ($< 1\%$). Аналогично сильными основаниями в водных растворах называют такие, которые подобно гидроксидам щелочных металлов диссоциируют практически нацело с образованием OH^- -ионов; слабыми — гидроксоцинк ZnOH^+ ($pK=4,40$), аммиак ($pK=4,75$), гидроксилламин ($pK=8,03$), диссоциирующие в незначительной степени ($\sim 1\%$); очень слабыми — анилин ($pK=9,42$), карбамид ($pK=13,82$), моногидроксоферри-ион ($pK=11,5$), диссоциирующие менее чем на 1% .

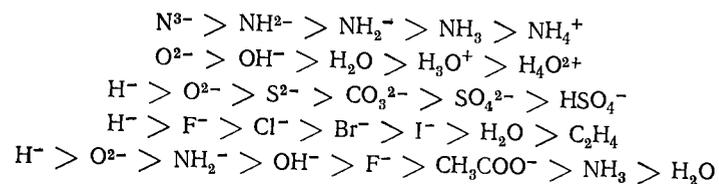
Степень диссоциации кислот и оснований определяют экспериментально кондуктометрическим, потенциометрическим, спектрометрическим методами и с помощью измерения скоростей реакций, катализируемых ионами водорода или гидроксила.

Таким образом, сила кислот в водном растворе представляет собой количественное выражение степени отщепления ионов водорода, а сила основания — ионов гидроксила.

Применительно к неводным растворам понятие «сила кислоты» (основания) имеет по крайней мере три различных значения.

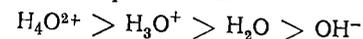
1. Сила кислоты (основания), обусловленная собственной кислотностью (основностью) вещества — способностью отдавать или присоединять протон, т. е. сродством к протону ионов или молекул вещества в вакууме — это сила электролита независимо от растворителя.

Например, сродство оснований к протону изменяется в такой последовательности:

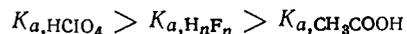


Таким образом, самым сильным основанием являются гидрид-ионы, имеющие самое большое протонное сродство.

Сила кислоты — величина, обратная протонному сродству, она изменяется в обратном направлении:



2. Сила кислоты (основания), обусловленная способностью отдавать протон растворителю или принимать протон от растворителя; в таком понимании сила кислоты (основания) зависит от природы и физико-химических свойств растворителя. Так, безводная уксусная кислота принимает протон от жидкого фтористого водорода, который по сравнению с ней проявляет более сильные кислотные свойства; в свою очередь фтористый водород принимает протон от более сильной хлорной кислоты:



3. Сила кислоты (основания), обусловленная способностью этих соединений ионизироваться с образованием промежуточных соединений — ионных пар, которые могут в известной мере диссоциировать на свободные или сольватированные ионы в среде данного растворителя. В этом случае сила кислоты (основания) тоже зависит от растворителя, но не так, как в случае 2. Ионные пары существуют при определенных условиях, в частности, этому способствуют низкие значения ϵ растворителей. При значительной тепловой флуктуации противоположно заряженные частицы, составляющие ионные пары, диссоциируют, чему весьма способствует сольватация ионов. Плохая сольватация или полное отсутствие сольватации благоприятствуют ассоциации ионов. Возможность образования ассоциатов зависит от соотношения между кулоновскими силами и энергией теплового движения.

3.3. СОЛЬВАТИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЯ

В процессе растворения вещества в растворителе в результате взаимодействий между частицами растворенного вещества и растворителя получаются соединения переменного состава, называемые сольватами. Связывание молекул неводного растворителя с частицами (ионами и молекулами) растворенного вещества называют *сольватацией*; для водных растворов применяют термин *гидратация*.

По Мищенко и Полторацкому [48], «под сольватацией следует понимать всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролитов в растворе», по Крестову [49] — всю совокупность взаимодействий, связанных с образованием ионного раствора определенного состава из ионов в газообразном состоянии и жидкого растворителя. Главным взаимодействием среди них является взаимодействие сольватируемых частиц с растворителем. Различают два типа сольватации ионов: первичную — химическую [52] и вторичную — физическую [52].

Первичная сольватация связана с образованием сольватов — соединений определенного состава. Молекулы растворителя в этом случае связаны с молекулами или ионами растворенного вещества, образуя одно целое — сольватную оболочку, характеризующуюся

определенным координационным числом сольватации*. Координационные числа сольватации, определенные разными авторами, обычно отличаются друг от друга. Сольватация, вообще говоря, не отождествляется с процессом комплексообразования, хотя сольваты часто называют сольватными комплексами.

Вторичная сольватация обусловлена молекулами растворителя, которые не принимают участия в первичной сольватации, но испытывают упорядочивающее влияние поля иона и электрически удерживаются на некотором расстоянии от первичной сольватной оболочки. Самойлов [53] подразделяет сольватацию на «ближнюю», характеризующуюся взаимодействием ионов, непосредственно примыкающих к ближним молекулам растворителя, и «дальнюю», представляющую собой взаимодействие с молекулами растворителя, не участвующими в «ближней» сольватации.

Природа сил сольватации. Общепринятого мнения о природе сил сольватации не существует. Авторы связывают понятие сольватации как с химическими процессами, так и с электрическим взаимодействием ионов с окружающими частицами [3, 54, 55]. Принято считать, что в разбавленных растворах преобладают электростатические силы, а в концентрированных — химические взаимодействия.

Заслуживают внимания работы по термодинамике сольватации Ивановой, обобщенные ею в [56] и начатые в пятидесятых годах под руководством Н. А. Измайлова, с именем которого связан плодотворный период развития в Харьковском университете физико-химии неводных растворов.

На основании экспериментальных данных Иванова пришла к заключению, что для объяснения сольватационных процессов в целом недостаточно одних только электростатических представлений или одних донорно-акцепторных взаимодействий, а необходим учет обоих названных аспектов.

Более подробные сведения о сольватации, рассматриваемой с разных позиций, и соответствующие библиографические ссылки можно найти в книгах Мищенко и Полторацкого [48], Крестова [49], Робинсона и Стокса [48], Самойлова [53], Дж. Гордона [55]. Однако несмотря на значительное число работ, посвященных этой проблеме, природу сольватации нельзя считать полностью установленной.

Структура сольватов. Дорош и Скрышевский [57] показали, что структура гидратного комплекса двухзарядных катионов с заполненной электронной оболочкой в концентрированном водном растворе представляет собой правильный октаэдр (рис. 4), в котором сольватируемые катионы гидратированы шестью молекулами H_2O . Комплексы типа $[\text{Kt}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ можно рассматривать как ионные ассоциаты $[\text{Kt}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}2\text{Cl}^-$.

* Координационным числом сольватации называют число молекул, непосредственно окружающих сольватируемый ион.

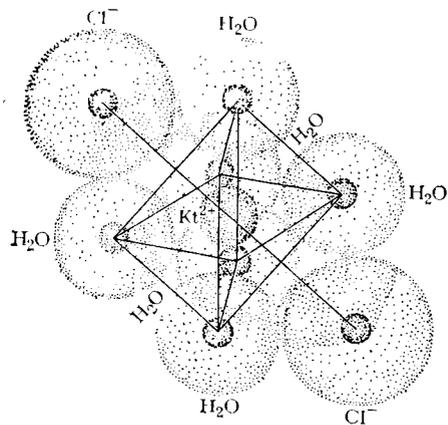


Рис. 4. Структура гидратной оболочки двухзарядного катиона Kt^{2+} в концентрированном водном растворе $KtCl_2$.

В неводных растворах электролитов также наблюдается определенная координация сольватных оболочек. Например, ионы лития в среде метанола образуют тетраэдрические сольваты, ионы магния — октаэдрические и т. д.

Сравнение сольватирующей способности диполярных апротонных растворителей с прото-

литическими растворителями. Катионы лучше сольватируются диполярными апротонными растворителями. ДАР, благодаря специфике их молекул, «прячут» катионы металлов в центре сольватной оболочки.

Анионы, как правило, сильнее сольватируются протолитическими растворителями. Лишь в некоторых случаях взаимодействие ДАР с сильно поляризуемыми анионами сильнее, чем взаимодействие протолитических растворителей.

Способность растворителя оказывать сольватирующее действие — одно из важнейших его свойств. Оно играет огромную роль в аналитической химии неводных растворов, поскольку от него зависит способность к образованию ионов. Чем больше сольватирующая способность растворителя, тем больше ионообразование.

3.4. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЯ

Исследования диэлектрических свойств растворителей, применяемых в аналитической химии, позволяют выяснить многие вопросы, связанные с процессом растворения анализируемого вещества, поведением вещества в среде данного растворителя и его взаимодействием с реагентами в растворах.

В растворителях, характеризующихся малыми значениями диэлектрической проницаемости ϵ , растворенное вещество обычно слабо диссоциирует или не диссоциирует совсем. Однако следует иметь в виду, что нередко встречаются отклонения от указанного правила. Так, хлорная кислота, являющаяся сильной кислотой в среде безводной уксусной кислоты ($\epsilon=6,6$), почти не диссоциирует в безводной серной кислоте ($\epsilon=100,5$).

Значения ϵ наиболее важных растворителей приведены в табл. 1.

3.5. ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ

Спектроскопические исследования указывают на отсутствие в водных растворах сильных электролитов нейтральных недиссоциированных молекул, в то время как в растворах слабых электролитов

Таблица 1. Диэлектрическая проницаемость и показатели констант автопротолиза (pK_s) наиболее важных неводных растворителей, применяемых в аналитической химии

Растворитель	ϵ^* при 25 °С	pK_s	Литература
Спирты			
Метанол	32,6	17,31	[66]
Этанол	24,3	18,54	[66]
		18,95	[67]
<i>n</i> -Пропанол	20,1	19,46	[66]
		19,33	[67]
Изопропанол	18,3	20,30	[66]
		20,80	[68]
<i>n</i> -Бутанол	17,7(20 °С)	20,05	[66]
		20,60	[69]
		20,10	[70]
Изобутанол	17,7	18,80	[70]
<i>трет</i> -Бутанол	10,9(30 °С)	24,50	[71]
		21,48	[66]
<i>n</i> -Пентанол	14,4[90]	19,33	[66]
		20,65	[69]
<i>n</i> -Гексанол	13,3	18,84	[66]
<i>n</i> -Гептанол	11,1[90]	18,77	[66]
<i>n</i> -Октанол	10,3(20 °С)	18,68	[66]
Этиленгликоль	34,5(20 °С)	15,80	[66]
		15,60	[67]
		15,72—15,76	[72, 73]
Пропиленгликоль	—	16,76	[66]
		16,98	[72]
Эфиры			
Метилацетат	6,7	22,50	[74]
Этилацетат	6,0	22,83	[74]
Изопропилацетат	—	22,25	[74]
Бутилацетат	5,01(20 °С)	23,28	[74]
Изобутилацетат	5,29	22,00	[74]
Амлацетат	4,75	24,25	[74]
Изоамилацетат	4,63	18,80	[74]
Гептилацетат	—	26,00	[74]
Кетоны			
Ацетон (диметилкетон)	20,9	21,40	[66]
		21,10	[70]
		23,05	[74]
Метилэтилкетон	18,4	21,53	[66]
		25,46	[75]
		25,70	[76]
		25,94	[74]
Метилпропилкетон	—	25,62	[74]
Метилбутилкетон	—	25,30	[74]
		19,80	[66]
Кислоты			
Жидкий HF	84(0 °С)	11,7	[23]
Серная кислота	100,5	3,62	[77]

Растворитель	ϵ^* при 25 °С	$\rho_{\text{КС}}$	Литература
Уксусная кислота	6,2	12,22	[78]
Муравьиная кислота	57,0(20 °С) 20,8	14,45	[79]
Уксусный ангидрид		6,66	[80]
		14,50	[81]
		12,3	[82]
Азотсодержащие соединения			
Пиридин	12,3		
Формаид	109,5	17,0	[74]
N,N-Диметилформаид	36,71	23,10	[74]
		25,3	[83]
N,N-Диметилацетиамид	37,8	23,95	[74]
N-Метилпирролидон-2		24,15	[74]
		25,6	[84]
Гексаметилфосфортриамид		20,56	[74]
Диэтилтолуамид		20,40	[74]
Ацетонитрил	38,0	19,5	[85]
		25,6	[86]
		33,3	[87]
Аммиак	22,7(−50 °С)	32,72	[88]
Серусодержащие соединения			
Диметилсульфоксид	45,0	36±1	[89]
		33,3	[68]
		32,30	[90]
		25,9	[83]
Сульфолан	42,0	25,45	[74]
Пропиленкарбонат	69,0	29,21	[91]
Метилцеллозольв	15,9	20,53	[83]

* Данные по ϵ взяты из книги Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л., Химия, 1978 г., 392 с.

они имеются. В то же время исследование растворов сильных электролитов показало, что по мере разбавления их электропроводность растет, что указывает на усиление диссоциации, казалось бы, полностью диссоциированного электролита.

Это хорошо объясняется наличием взаимодействия ионов сильного электролита друг с другом, сопровождающимся образованием ионных пар.

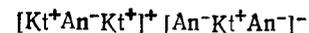
В 1913 г., исследуя зависимость электропроводности от концентрации, Саханов впервые выдвинул идею, объясняющую аномальную электропроводность растворов, образуемых растворителями с малой ϵ . Согласно его теории растворенное вещество не только диссоциирует на простые ионы, но и ассоциирует в агрегаты, диссоциирующие затем на комплексные ионы [58, 59].

В 1922—1925 гг. Семенченко изложил основы теории образования ионных пар. Он впервые высказал гипотезу об образовании ионных ассоциатов, согласно которой в концентрированных рас-

творах не наблюдается полная диссоциация; образующиеся ионы взаимодействуют между собой, давая частицы, состоящие из ионов, несущих противоположные заряды [60].

В 1926 г. теорию ассоциации развил Бьеррум, согласно которому все ионы противоположного знака, находящиеся на определенном расстоянии друг от друга, образуют ассоциаты — ионные пары, сохраняющие свою индивидуальность [18, 61].

В 1933 г. Фуосс и Краус [17, 62], исследуя водно-диоксидные растворы нитрата тетраизоамиламмония, подтвердили существование в них ассоциированных ионов. Уменьшение электропроводности они объяснили образованием ионных пар ($\text{Kt}^+ \cdot \text{An}^-$), не вносящих вклад в электропроводность вследствие своей нейтральности. По мере увеличения концентрации образуются более сложные агрегаты, например:

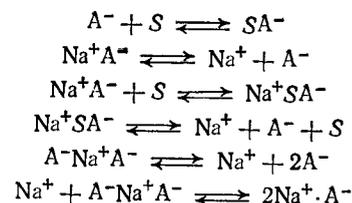


Образование ионных пар имеет большое значение в аналитической химии неводных растворов (см. гл. 9 и 11).

Ионная ассоциация, как отмечалось, находится в тесной связи с диэлектрической проницаемостью. В общем случае в растворителях с малой ϵ наблюдается сильная ассоциация, в растворителях с большой ϵ — практическое отсутствие ассоциации.

Любопытно отметить что, например, BaZrF_6 , BaBeF_4 в воде нерастворимы, в среде водно-органических растворителей в присутствии ацетона, ацетонитрила, N-метилпирролидона-2 они находятся в состоянии ионных двойников и ионных тройников (например, $\text{Ba}^{2+} \cdot \text{ZrF}_6^{4-} \cdot \text{Ba}^{2+}$), а в безводной серной кислоте ($\epsilon = 100,5$) диссоциируют с образованием ионов.

В растворах в общем случае возможно существование следующих равновесий:



где A^- — симметрично сольватированный анион; S — растворитель; SA^- — несимметрично сольватированный анион; Na^+ , $\text{Na}^+ \cdot \text{A}^-$ и $\text{Na}^+ \text{SA}^-$ обозначают соответственно сольватированные ионы натрия, контактную ионную пару и сольватно-разделенную пару (см. ниже).

Эти равновесия приводят к снижению электропроводности по мере увеличения концентрации раствора. При разбавлении ассоциаты разлагаются — соединяются — диссоциирует полнее.

Очевидно, что изменения электропроводности обусловлены не истинной (собственной) диссоциацией электролита, а кажущейся степенью диссоциации, зависящей от природы растворителя, концентрации раствора и т. д. Для бесконечно разбавленных растворов, где отсутствуют силы взаимодействия ионов вследствие отда-

ленности друг от друга, кажущаяся степень диссоциации близка к истинной степени диссоциации, свойственной данному электролиту, когда $a = \gamma c$ (где γ — коэффициент активности, равный единице).

В настоящее время теория ассоциации ионов Саханова — Семенченко — Бьеррума — Фуосса и Крауса получила дальнейшее развитие. Доказано образование двух различных по структуре и составу ионных пар: контактных $Kt^+ \cdot An^-$, представляющих собой ионные пары катионов и анионов, и сольватно-разделенных ионных пар $Kt^+_{\text{сол}} \| An^-_{\text{сол}}$, в которых катионы и анионы разделены сольватными оболочками растворителя; содержание их колеблется от 0 до 100% (см. гл. 11).

Существование ионных пар наряду с существованием нейтральных молекул доказано кондуктометрическими, спектральными, рентгенографическими, ЯМР, тензиметрическими и другими методами [64].

3.6. ДОНОРНОЕ ЧИСЛО

При растворении вещества в том или ином растворителе выделяется или поглощается энергия. Калориметрические измерения взаимодействия в дихлорэтано ряда кислород- и некоторых азотсодержащих растворителей с пентахлоридом сурьмы дают представления о силе этого типа взаимодействия. Для количественной характеристики донорно-акцепторных растворителей, к которым относятся дипольные апротонные растворители, Гутманн [40] использует так называемое *донорное число* — безразмерную величину, численно равную энтальпии ΔH , взятой с обратным знаком, химической реакции взаимодействия в дихлорэтано кислород- и азотсодержащих растворителей с $SbCl_5$ в качестве стандартного акцептора. Донорные числа некоторых исследованных донорных растворителей приведены в табл. 2.

Донорные числа DN можно определить экспериментально. Они позволяют предсказать донорно-акцепторное взаимодействие, увеличение или уменьшение растворимости электролитов, образование несольватированных комплексных анионов, найти зависимость между донорным числом и сольватацией и т. д. Таким образом, они в какой-то степени отражают характер донорно-акцепторного взаимодействия электролита с растворителем. Но, разумеется, DN играют второстепенную роль по сравнению с другими параметрами неводных растворителей.

3.7. КОНСТАНТА АВТОПРОТОЛИЗА РАСТВОРИТЕЛЯ

Многие растворители, применяемые в аналитической химии неводных растворов, подвергаются подобно воде автопротолизу, например:

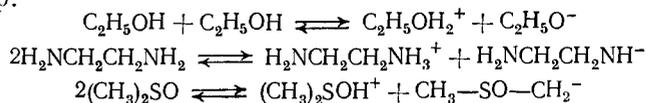
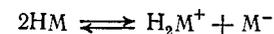


Таблица 2. Донорные числа DN и диэлектрическая проницаемость ϵ некоторых растворителей

Растворитель	DN [65]	ϵ при 25 °C
1,2-Дихлорэтан		10,36
Сульфурилхлорид	0,1	10,0
Тионилхлорид	0,4	9,25
Ацетилхлорид	0,7	15,8 ²²
Тетрахлорэтиленкарбонат	0,8	9,2
Бензонилхлорид	2,3	15 ²⁰
Нитрометан	2,7	35,9 ³⁰
Дихлорэтиленкарбонат	3,2	31,6
Нитробензол	4,4	34,8 ²³⁰
Уксусный ангидрид	10,5	20,8
Фосфороксихлорид	11,7	14,0
Бензонитрил	11,9	25,2
Селеноксихлорид	12,2	46,0
Ацетонитрил	14,1	38,0
Сульфолан (Тетраметилсульфон)	14,8	42,0
Пропандиол-1,2-карбонат (пропилен-карбонат)	15,1	69,0
Бензилцианид	15,1	18,4
Этилсульфит	15,3	41,0
Изобутиронитрил	15,4	20,4
Пропионитрил	16,1	27,7
Этиленкарбонат	16,4	89,1
Фенилфосфороксидифторид	16,4	27,9
Метилацетат	16,5	6,7
n-Бутиронитрил	16,6	20,3
Ацетон (диметилкетон)	17,0	20,9
Этилацетат	17,1	6,0
Вода	18,0	78,3
Фенилфосфороксидихлорид	18,5	26,0
Диэтиловый эфир	19,2	4,3
Тetraгидрофуран	20,0	7,6
Дифенилфосфороксихлорид	22,4	—
Триметилфосфат	23,0	20,6
Трибутилфосфат	23,7	6,8
N,N-Диметилформамид	26,6	36,71
N,N-Диметилацетамид	27,8	37,8
Диметилсульфоксид	29,8	45,0
N,N-Диэтилформамид	30,9	9,7
N,N-Диэтилацетамид	32,2	—
Циридин	33,1	12,3
Гексаметилфосфортриамид	38,8	30,0

Одни из молекул растворителя реагируют как кислоты, другие как основания. В общем виде



Катионы, образующиеся в процессе самодиссоциации растворителей, ведут себя по отношению к сильным основаниям как кислоты, анионы по отношению к сильным кислотам — как основания. Равновесие, устанавливающееся в процессе самодиссоциации рас-

творителя, характеризуется константой автопротолиза K_S :

$$K_S = [H_2M^+] [M^-] \quad (3.6)$$

или

$$K_S = a_{H_2M^+} a_{M^-} \quad (3.7)$$

Кисотно-основное равновесие автопротолиза зависит от природы растворителя и его склонности к образованию водородных связей, от донорно-акцепторного характера, сольватирующей способности и т. д.

Показатель константы автопротолиза, $pK = -\lg K_S$, служит мерой протяженности шкалы кислотности данного растворителя (для воды — 14, для этанола — 18,75, для диметилформамида — 27,0, для ацетонитрила — 33,3 и т. д.), представляющей собой предельный диапазон значений рН данного растворителя) от рН=0 ($a_{H_2M^+}=1$) до рН, численно достигающего значения pK_S ($a_{M^-}=1$).

С увеличением кислотности одного и того же типа растворителя закономерно уменьшается его pK_S . Например, для группы растворителей, представленных ниже, pK_S изменяется в таком порядке: $CH_3COOC_6H_{13} > CH_3COOC_5H_{11} > CH_3COOC_4H_9 > CH_3COOC_3H_7 > CH_3COOC_2H_5 > CH_3COOCH_3 > CH_3COOH > HCOOH$. Интересно, что в том же порядке увеличивается диэлектрическая проницаемость этих растворителей.

Растворители, отличающиеся наивысшими значениями pK_S , как правило, не содержат атомов водорода, способных к диссоциации. По характеру непосредственного участия в процессах кислотно-основного взаимодействия они относятся к группе диполярных апротонных растворителей, характеризующихся ярко выраженным дифференцирующим действием в отношении солей, кислот и оснований.

Наиболее достоверные значения pK_S некоторых растворителей приведены в табл. 1.

Следует обратить внимание, что данные по pK_S для одного и того же растворителя у разных авторов в ряде случаев различаются. Это объясняется многими причинами.

Для определения констант автопротолиза применяют кондуктометрический и потенциометрический методы или их сочетание со спектрофотометрическим методом [13] (определение K_S уксусной кислоты описано в [92, 93], спиртов в [66, 67, 69, 94, 95], уксусно-ангидрида в [81, 82], ацетонитрила в [86, 87, 96—99], других растворителей в [75, 76, 84, 91, 100—103].

Чаще применяют потенциометрический метод, основанный на измерении э. д. с. цепей с переносом или без переноса. Наличие диффузионного потенциала при измерении э. д. с. в цепях с переносом является одной из причин различия K_S одного и того же растворителя у разных авторов.

Поэтому отсутствие диффузионного потенциала в методе измерения э. д. с. без переноса делает его предпочтительным для многих исследователей.

Другими причинами являются недостаточно тщательная очистка растворителей, особенно склонных к поглощению из атмосферы паров воды, диоксида углерода и других примесей; неточное соблюдение методики определения; применение неточных химико-аналитических методов определения воды и других примесей в «очищенных» и «обезвоженных» растворителях. Это, в частности, относится к методу определения воды по Фишеру, уступающему по точности электрометрическим; спектроскопическим и хроматографическим методам.

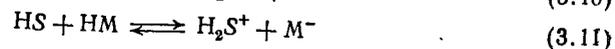
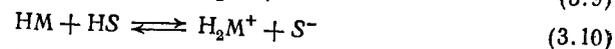
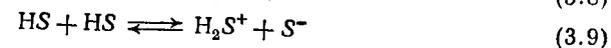
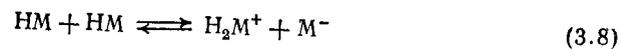
При соблюдении необходимых требований (использование для физико-химических измерений современной прецизионной аппаратуры, обеспечение абсолютного обезвоживания и очистки исходных растворителей от посторонних примесей, а также применение надежного химико-аналитического контроля их чистоты, точное соблюдение методики определения и приготовления вспомогательных реактивов, стандартных веществ, буферных растворов и т. п.) экспериментальное определение констант автопротолиза, как показывает опыт, гарантирует получение совпадающих результатов.

В статье Смоловой [90] дана теоретическая интерпретация константы автопротолиза, показано ее значение в исследовании протолитических процессов в системе растворитель — электролит и приведена сводная таблица значений pK_S спиртов. Данные получены методами измерения э. д. с. цепей без переноса, кондуктометрическим методом, а также методом сравнительного расчета. Значения pK_S , полученные разными методами, довольно хорошо совпадают.

В литературе встречается много работ, посвященных влиянию соразвителей на константу автопротолиза других растворителей [72, 104].

Опыт показывает, что добавление соразвителей, pK_S которых незначительно отличается от pK_S разбавляемого растворителя, практически не изменяет константу автопротолиза среды. При большой разнице в значениях pK_S смешиваемых растворителей константа автопротолиза изменяется.

В каждом отдельном случае константа автопротолиза смеси растворителей выражается уравнением, в состав которого входят соответствующие концентрации или активности ионов, определяемые из четырех взаимосвязанных уравнений протолиза данных растворителей НМ и НS [64, 105, 106]:



Таким образом, в смеси растворителей НМ+НС имеется два типа ионов лиония H_2M^+ и H_2S^+ , а также два вида ионов лиата M^- и S^- . Например, в безводной уксусной кислоте, смешанной

с водой, теоретически могут находиться $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ и H_3O^+ , а также CH_3COO^- и OH^- , в жидком аммиаке NH_4^+ и NH_2^- , а при добавлении к нему воды — H_3O^+ и OH^- . При этом кислотные свойства ионов лиония уменьшаются в следующем порядке: $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+ > \text{H}_3\text{O}^+ > \text{NH}_4^+$, а ионов лиата: $\text{NH}_2^- > \text{OH}^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$. В общем случае для смеси двух растворителей возможны пять различных ситуаций.

1. Кислотно-основные свойства одного из растворителей превалируют над таковыми соразтворителя. Это наблюдается при смешивании диполярных апротонных растворителей с протолитическими (например, метилэтилкетон + вода). В этом случае константа автопротолиза определяется ионным произведением протолитического растворителя:

$$K_{S, \text{HM}+\text{HS}} = K_{S, \text{HM}} = a_{\text{H}_2\text{M}^+} a_{\text{M}^-} = K_{S, \text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-} \quad (3.12)$$

2. Кислотно-основные свойства двух растворителей одинаковы. Это наблюдается при смешивании растворителей одного и того же класса химических соединений (например, этанола с пропанолом). Константа автопротолиза смеси определяется следующим уравнением:

$$K_{S, \text{HM}+\text{HS}} = (a_{\text{H}_2\text{M}^+} + a_{\text{H}_2\text{S}^+}) (a_{\text{M}^-} + a_{\text{S}^-}) \quad (3.13)$$

3. Смешаны основной растворитель с более кислым (например, метанол с этилендиамином). В этом случае

$$K_{S, \text{HM}+\text{HS}} = a_{\text{H}_2\text{M}^+} a_{\text{S}^-} \quad (3.14)$$

4. Кислотные свойства двух растворителей близки, а основные свойства заметно различаются, как это наблюдается при смешивании, например, *трет*-бутанола с ацетоном. Тогда

$$K_{S, \text{HM}+\text{HS}} = a_{\text{H}_2\text{S}^+} (a_{\text{S}^-} + a_{\text{M}^-}) \quad (3.15)$$

5. Основные свойства растворителей близки, а кислотные сильно различаются, как это наблюдается при смешивании диметилсульфоксида с водой. В этом случае

$$K_{S, \text{HM}+\text{HS}} = a_{\text{M}^-} (a_{\text{H}_2\text{M}^+} + a_{\text{H}_2\text{S}^+}) \quad (3.16)$$

Из приведенных уравнений вытекает, что сольватация ионов водорода в смешанном растворителе осуществляется молекулами обоих растворителей (H_2M^+ и H_2S^+), если их основные свойства мало отличаются друг от друга, или одним растворителем, основность которого значительно превышает основность соразтворителя. Ионами лиата будут анионы растворителей (M^- и S^-), если кислотные свойства растворителя и соразтворителя близки, либо преимущественно анионы растворителя, кислотные свойства которого выше соразтворителя.

Преимущества смешанных растворителей. Смешанные растворители очень часто имеют ряд преимуществ перед индивидуальными растворителями.

1. Одним из важнейших преимуществ смешанных растворителей является более высокая растворяющая способность в отношении веществ, плохо или совсем нерастворимых в индивидуальных растворителях.

Вейбель отмечает [107], что растворимость веществ в различных растворителях зависит от полярности молекул растворителя и растворенного вещества. Полярные молекулы обычно более растворимы в полярных растворителях, чем в неполярных (какими являются эфир или углеводороды). Неполярные молекулы, как правило, лучше растворяются в неполярных растворителях. Растворимость в этаноле занимает промежуточное значение между растворимостью в эфире и воде.

Очень важно учитывать, что добавление нескольких процентов воды к спирту или к некоторым другим растворителям сильно изменяет растворимость многих веществ в них. Необходимо помнить, в частности, что растворимость веществ в абсолютном этаноле резко отличается от растворимости в 96%-ном спирте.

2. Соразтворители очень часто препятствуют образованию осадков или эмульсий, образующихся в процессе взаимодействия реагирующих веществ в гомогенных системах.

3. Подбором соответствующих смесей растворителей можно изменять в желаемую сторону нивелирующе-дифференцирующие свойства среды, в которой проводится дифференцирующее титрование смесей электролитов, и снижать вязкость растворителя, отличающегося высокими дифференцирующими свойствами, но непригодного для титрования из-за высокой его вязкости.

4. Добавки дешевых, чаще всего инертных растворителей к дорогостоящим растворителям, отличающимся высокими дифференцирующими свойствами, снижают расходы на реагенты, улучшают эффективность их использования, повышают точность эксперимента, предотвращают протекание побочных реакций.

Ниже приведены примеры детально исследованных смешанных растворителей: диоксан — вода [108], этанол — вода [109], изопропанол — вода [110], этиленгликоль — вода [106], изопропанол — метилэтилкетон [96], метанол — пропиленгликоль [106], диметилсульфоксид — вода [106, 111], этиленгликоль — ацетон [112], изопропанол — ацетон [112]. Большое число смесей растворителей, пригодных для титрования кислот или оснований, обсуждено в книге Денеша [5].

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Глава 4

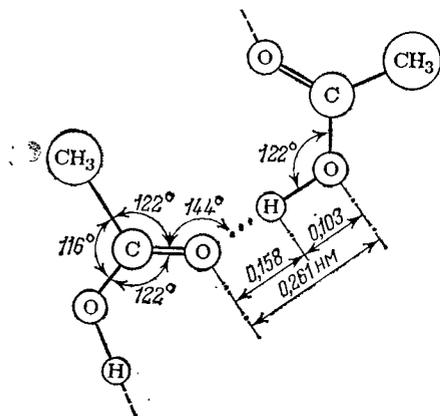
РЕАКЦИИ В КИСЛОТНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

4.1. РЕАКЦИИ В БЕЗВОДНОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

4.1.1. Общая характеристика уксусной кислоты как растворителя

Уксусная кислота является одним из наиболее важных протогенных растворителей, применяемых в аналитической химии неводных растворов. Впервые (1927 г.) безводная (ледяная) уксусная кислота (УК) была применена в качестве растворителя в химико-аналитических целях Холлом, Конантом и Вернером [113, 114] для титрования слабых оснований. С тех пор безводная уксусная кислота и ее смеси с другими растворителями (уксусным ангидридом, бензолом, хлорбензолом, хлороформом, дихлорэтаном, нитрометаном) широко применяются в аналитической химии неводных растворов [4, 5, 26, 33, 115].

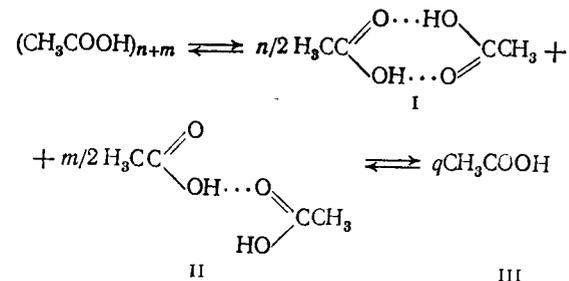
Спектральные исследования строения кристаллов УК показали, что ее молекулы представляют собой цепочечные полимерные ассоциаты $(\text{CH}_3\text{COOH})_n$, образованные за счет водородных связей



На основании спектров уксусной кислоты в растворах спиртов, эфиров, ацетонитрила, нитрометана и других растворителей най-

дено, что имеют место следующие равновесия:

Полимер \rightleftharpoons Димеры [кольцевой (I) и цепочечный (II)] \rightleftharpoons Мономер (III):

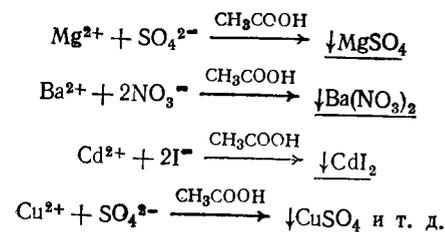


При плавлении уксусной кислоты большая часть цепочечных ассоциатов превращается в кольцевые димеры. Пары УК полностью состоят из кольцевых димеров [3]. Смешивание с инертными растворителями смещает указанное равновесие в сторону образования цепочечной структуры.

Безводная уксусная кислота как растворитель имеет следующие особенности: является протогенным растворителем; по сравнению с другими растворителями имеет низкую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon=6,3$) и сравнительно низкую вязкость ($31,04 \cdot 10^{-3}$ Па·с при 30°C); проявляет четко выраженный нивелирующий эффект в отношении более или менее сильных в воде оснований; в ее среде проявляют себя как протонные кислоты меньше соединений, чем в воде (в отношении сильных в воде минеральных кислот УК ведет себя как дифференцирующий растворитель); в среде УК протекает много реакций сольволиза неорганических и органических соединений (например, сольволизу подвергаются гидроксиды, карбонаты, оксикарбонаты, гидрокарбонаты, метоксиды и другие соединения).

4.1.2. Реакции обмена

С аналитических позиций большой интерес представляют реакции обмена, сопровождающиеся осаждением в УК малорастворимых соединений. Многие вещества, которые не растворяются в воде, хорошо растворяются в уксусной кислоте и, наоборот, многие хорошо растворимые в воде соединения не растворяются в уксусной кислоте. Благодаря этому в уксусной кислоте можно осуществить реакции осаждения — растворения, не протекающие в воде:



В уксусной кислоте электролиты находятся преимущественно в форме ионных пар, ионных тройников или более сложных ионных агрегатов (например, $K^+ \cdot CH_3COO^-$; $Ba^{2+} \cdot 2CH_3COO^-$, $Al^{3+} \cdot 3CH_3COO^-$ и др.), а свободные ионы существуют в незначительных концентрациях. Быстрое протекание многих реакций обмена в уксусной кислоте свидетельствует о том, что, несмотря на низкое значение ее диэлектрической проницаемости, растворенные в уксусной кислоте ассоциаты способны диссоциировать и, вступая в контакт с другими ионами (сульфидами, сульфатами, галогенидами, тиоцианатами, даже с нитратами и др.), образовывать с ними мало растворимые или слабо диссоциированные соединения.

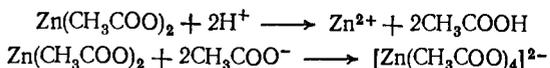
К таким реакциям обмена (типа кислотно-основного взаимодействия) в известном смысле можно отнести и реакции, протекающие при титровании ацетатов металлов (оснований) стандартными уксуснокислыми растворами кислот ($HClO_4$, HCl и др.). Например, в процессе титрования ацетата натрия (основания) в уксусной кислоте уксуснокислым раствором HCl происходит нейтрализация основания кислотой и осаждение хлорида натрия, как известно, хорошо растворимого в воде.

Реакции обмена в уксусной кислоте до настоящего времени далеко не полностью исследованы.

4.1.3. Сольватация и реакции образования межмолекулярных соединений

Процессы сольватации в уксуснокислых растворах выражаются в присоединении молекул CH_3COOH к катионам, анионам и молекулам растворенного вещества. Сольватация в уксусной кислоте происходит преимущественно за счет образования водородных связей. При этом образуются сольваты и молекулярные соединения со многими неорганическими и органическими соединениями. Усанович [116], исследуя бинарные системы, выделил ряд продуктов присоединения, например $SnCl_4 \cdot 2CH_3COOH$, проявляющих сильнокислотные свойства. Формулу указанного продукта можно представить в виде $H_2SnCl_4(CH_3COO)_2$.

Интересно отметить, что поведение многих ацетатов металлов в безводной уксусной кислоте напоминает поведение соответствующих гидроксидов в водных растворах. Так, ацетат натрия является самым сильным основанием, способным существовать в уксусной кислоте. Ацетат цинка, осаждаемый из уксуснокислого раствора хлорида цинка при добавлении небольшого количества ацетата натрия, ведет себя как амфотерное соединение, подобно гидроксиду цинка в воде, реагируя с кислотами как основание, а с основаниями — как кислота:



При высоких концентрациях ацетата натрия появляется осадок $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2CH_3COONa \cdot 4CH_3COOH$.

В литературе описано и много других реакций неорганических соединений, протекающих в среде безводной уксусной кислоты [30, в. 3, р. 242—337].

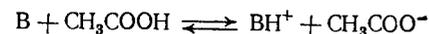
4.1.4. Реакции окисления — восстановления

В безводной уксусной кислоте протекают и реакции окисления — восстановления. Так, в уксуснокислых растворах в присутствии ацетата натрия монохлорид и трихлорид иода окисляет SO_3^{2-} до SO_4^{2-} , As^{III} до As^V , Sb^{III} до Sb^V , Fe^{II} до Fe^{III} и т. д. [117—119]. Растворы ацетата Co^{III} , получаемые растворением Co_2O_3 в безводной уксусной кислоте, обладают сильными окислительными свойствами [120].

Широко используется на практике электрохимическое окисление — восстановление в уксусной кислоте (анодное окисление некоторых металлов, восстановление ионов металлов и неметаллов, а также окисление — восстановление органических соединений [121]).

4.1.5. Кислотно-основные взаимодействия в среде уксусной кислоты

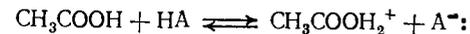
В реакциях с основаниями уксусная кислота ведет себя как донор протона:



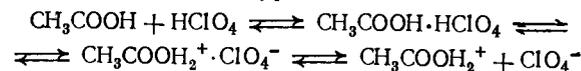
причем сила сильных в воде оснований (до $pK_B \approx 4,5$) нивелируется в среде уксусной кислоты, а сила более слабых оснований ($pK_B > 5$) дифференцируется. Например, CH_3COOH оказывает нивелирующее действие на пиперидин, диэтиламин, триэтиламин и дифференцирующее на *n*-хлоранилин, *n*-нитроанилин и ацетамид.

Уксусная кислота является настолько сильным протонным растворителем, что обладает способностью протонизировать не только слабые, но и очень слабые в воде основания.

В реакциях с кислотами CH_3COOH проявляет протонноакцепторный характер:



Например, хлорная кислота фактически полностью реагирует с уксусной кислотой согласно уравнению



образуя преимущественно ионные пары, причем сила сильных в воде кислот (до $pK_A \approx 4,5$) дифференцируется, а сила более слабых кислот нивелируется. Так, серная, хлористоводородная и азотная кислоты проявляют себя в среде безводной уксусной кислоты как более слабые электролиты.

Благодаря отчетливо проявляемому протонирующему характеру в отношении слабых и очень слабых оснований уксусная кислота может служить растворителем при их дифференцированном титровании, а благодаря способности акцептировать протоны сильных кислот CH_3COOH может применяться также и для дифференцированного титрования сильных минеральных кислот HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl и др.

Существует много веществ, не проявляющих основных свойств в водных растворах, но тем не менее способных образовывать соли. Такие соли могут быть получены при взаимодействии исходных веществ с эквивалентными количествами хлорной, хлористоводородной, серной и других кислот в среде уксусной кислоты. В присутствии воды подобные соли часто полностью гидролизуются. В процессе титрования оснований кислотами в среде уксусной кислоты наблюдается закономерное изменение концентрации ионов лиония, напоминающее изменение концентрации ионов водорода при кислотно-основном титровании в водных растворах, графически выражающихся в идентичных по форме кривых титрования.

4.1.6. Кривые кислотно-основного титрования

Основной реакцией при титровании оснований В в уксусной кислоте уксуснокислым раствором хлорной кислоты является образование ионной пары:



Константа образования указанной ионной пары выражается уравнением

$$K_{\text{BH}^+ \cdot \text{ClO}_4^-}^{(\text{обр})} = \frac{c_{\text{BH}^+ \cdot \text{ClO}_4^-}}{c_{\text{B}} c_{\text{HClO}_4}}$$

Используя правило электронейтральности и прибегая к ряду допущений, Кольтгоф и Брукенштейн [33, 122—126] разработали количественную интерпретацию кислотно-основного взаимодействия, наблюдаемого в процессе титрования уксуснокислых растворов оснований уксуснокислым раствором хлорной кислоты, и предложили соответствующие формулы для расчета. Так, концентрация ионов водорода $[\text{H}^+]$ в исходном растворе титруемого основания:

$$[\text{H}^+] = K_S / \sqrt{K_B \{ (c_B)_{\text{общ}} - K_S \} / [\text{H}^+]} \quad (4.1)$$

где K_S — константа автопротолиза CH_3COOH ; $(c_B)_{\text{общ}}$ — общая аналитическая концентрация основания: $(c_B)_{\text{общ}} = c_B + [\text{BH}^+] = c_B + [\text{Ac}^-]$.

или в приближенной форме:

$$[\text{H}^+] = K_S / \sqrt{K_B (c_B)_{\text{общ}}} \quad (4.2)$$

Концентрацию ионов водорода в смесях основания и их перхлоратов рассчитывают* по формуле

$$[\text{H}^+] = \frac{K_S \left[1 + \frac{K_{\text{BH}^+ \cdot \text{ClO}_4^-} c_{\text{BH}^+ \cdot \text{ClO}_4^-}}{K_B c_B} \right]}{1 + \frac{K_{\text{B}^+ \text{ClO}_4^-}}{K_S}} \quad (4.3)$$

При титровании довольно сильного основания можно пользоваться приближенным уравнением

$$[\text{H}^+] = \frac{K_S}{K_{\text{B}^+ \text{ClO}_4^-}} \sqrt{K_{\text{BH}^+ \cdot \text{ClO}_4^-} c_{\text{BH}^+ \cdot \text{ClO}_4^-} + K_B c_B}$$

Если $K_{\text{BH}^+ \cdot \text{ClO}_4^-} = K_B$, уравнение упрощается:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_S \sqrt{c/K_B}}{c_B} \quad (4.4)$$

где $c = c_B + c_{\text{BH}^+ \cdot \text{ClO}_4^-}$.

В точке эквивалентности концентрация ионов водорода вычисляется по формуле

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_S K_{\text{HClO}_4} / K_B} \quad (4.5)$$

По форме это уравнение аналогично уравнению, применяемому для вычисления $[\text{H}^+]$ в растворах солей, образованных катионами слабого основания и анионами слабых кислот [51].

В смесях перхлоратов с избытком титранта — хлорной кислоты — $[\text{H}^+]$ после точки эквивалентности может быть вычислена по формуле

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1 + \frac{(K_S + K_{\text{HClO}_4} c_{\text{HClO}_4}) / (K_{\text{BH}^+ \cdot \text{ClO}_4^-} c_{\text{BH}^+ \cdot \text{ClO}_4^-})}{K_{\text{HClO}_4} c_{\text{HClO}_4}}} \quad (4.6)$$

В присутствии большого избытка HClO_4

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HClO}_4} c_{\text{HClO}_4} / \sqrt{K_{\text{HClO}_4} c_{\text{HClO}_4} + K_{\text{BH}^+ \cdot \text{ClO}_4^-} c_{\text{HClO}_4}} \quad (4.7)$$

или в упрощенном виде

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{HClO}_4} c_{\text{HClO}_4}}{K_{\text{BH}^+ \cdot \text{ClO}_4^-} c_{\text{BH}^+ \cdot \text{ClO}_4^-}}} \quad (4.8)$$

В настоящее время достижения в области теории растворов и современной электронной вычислительной техники позволяют строить теоретические кривые титрования, не прибегая к решению уравнений (4.1) — (4.8).

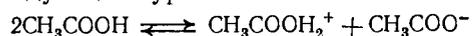
Общие принципы вычисления концентраций ионов водорода в водных растворах электролитов изложены в фундаментальных работах Н. П. Комаря [127—130].

* При расчете концентрации ионов водорода в смеси В с $\text{BH}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ необходимо принимать во внимание, что перхлораты не полностью диссоциируют в среде с CH_3COOH . Их константы диссоциации равны 10^{-5} и 10^{-6} .

Примерный метод расчета равновесных концентраций ионов в неводных растворах в процессе кислотно-основного титрования изложен в [131]. Точное определение точки эквивалентности при титровании неводных растворов рассмотрено в [132].

4.1.7. Автопротолиз уксусной кислоты

Самодиссоциацию уксусной кислоты можно представить приближенно в виде следующего уравнения:



Значение константы автопротолиза уксусной кислоты было установлено различными методами [36, 78, 133, 134]. Данные разных ученых оказались неодинаковыми и колеблются в пределах 10^{-10} — 10^{-15} . На основании критической оценки опубликованных данных о константе автопротолиза уксусной кислоты следует считать, что она выше, чем константа самодиссоциации воды.

Приведенное выше уравнение автопротолиза схематично. На самом деле в реакции самодиссоциации принимают участие ассоциаты молекул уксусной кислоты. При этом образуются более сложные сольватированные ионы лиония $[\text{H}^{+}_{n+1}(\text{CH}_3\text{COO})_n]^{+}$ и ионы лиата $[\text{H}^{+}_{n-1}(\text{CH}_3\text{COO})_n]^{-}$, что указывает на способность уксусной кислоты выступать в роли донора протона и акцептора собственного аниона.

Поскольку в уксусной кислоте наряду с сольватированными ионами лиония $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, определяемыми стандартными методами измерения кислотности, существуют также и ионы лиония, связанные в ионные пары, их необходимо учитывать при оценке силы кислот в растворителях с малыми значениями диэлектрической проницаемости.

4.1.8. Константы диссоциации электролитов в уксусной кислоте

Исследованию кислотно-основного взаимодействия и титрованию в уксусной кислоте посвящены многие работы Кольтгофа и Брукенштейна, Шкодина и Измайлова, Шварценбаха и Стенли и др. ученых.

Кольтгоф и Брукенштейн [123], используя спектрофотометрический и потенциометрический методы исследования, определили константы диссоциации многих кислот в уксусной кислоте. Среди работ отечественных ученых по определению констант диссоциации электролитов в CH_3COOH следует особо отметить труды Шкодина с сотрудниками [135]. В этой работе обобщен материал по исследованию электропроводности электролитов в кислых растворителях; рассмотрено влияние их на силу кислот, оснований и солей; изложена теория влияния кислых растворителей на диссоциацию электролитов; дан прогноз применения кислых растворителей в аналитической химии.

В [205] автор, рассматривая современное состояние учения об электропроводности и некоторые итоги исследований неводных растворов, обращает внимание на ряд особенностей, представляющих интерес для специалистов, работающих в области химии неводных растворов.

Шкодин [137, 138], используя ячейки без переноса, определил константы диссоциации исследованных Кольтгофом кислот; значения Шкодина оказались на два порядка выше: $pK_{\text{HCl}} = 5,45$; $pK_{\text{HBr}} = 4,10$; $pK_{\text{HClO}_4} = 2,85$; $pK_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4,5$.

Измерена также [139—142] электропроводность большого числа соединений, проявляющих основные свойства в среде уксусной кислоты. На основе этих данных определены константы диссоциации и удельные электропроводности, которые рассчитаны с помощью экстраполяционных методов Крауса и Брея, Фуосса и Крауса. Значения λ_0 находили также по уравнению Онзагера, а для пиридина, кроме того, — по уравнению Робинсона и Стокса. Все методы дали хорошо согласующиеся между собой результаты.

Константы диссоциации были также определены на основании данных об э. д. с. цепей с переносом и по кривым потенциометрического титрования. Значения pK , полученные потенциометрическим методом, согласуются с кондуктометрическими измерениями. Исследования Шкодина показали, что безводная уксусная кислота увеличивает силу всех оснований по сравнению с таковой в воде.

В работе [143] на основании констант диссоциации пиридина по данным Холла о кислотности оснований (pK_A) рассчитаны константы диссоциации 50 оснований в уксусной кислоте.

Константы диссоциации азотной, фосфорной и трифторуксусной кислот в CH_3COOH были определены [144] методом кондуктометрического титрования и методом экстраполяции Крауса и Брея. Однако следует иметь в виду, что экстраполяция в условиях чрезвычайно низких значений проводимости ненадежна [3, 130].

4.1.9. Методы титрования в среде уксусной кислоты

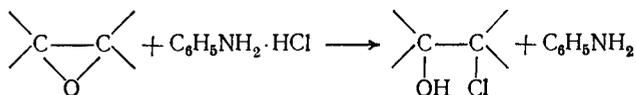
Одним из широко применяемых методов титрования соединений в безводной уксусной кислоте является метод непосредственного прямого или обратного титрования оснований стандартными растворами кислот или соответственно титрование кислот растворами оснований.

Другой метод основан на предварительном осаждении ионов металлов в виде гидроксидов, карбонатов, солей слабых органических кислот и т. д., на последующем растворении полученных осадков в безводной уксусной кислоте и титровании образующихся при этом ацетатов уксуснокислыми растворами сильных кислот.

Третий метод основан на превращении солей, непосредственно не титруемых в уксуснокислой среде, в ацетаты путем обработки их ацетатом ртути(II) и последующем титровании их обычным способом [145]. Вариацией этого метода является применение вме-

сто уксусной кислоты смешанных растворителей: безводная уксусная кислота — хлороформ, уксусная кислота — уксусный ангидрид и т. д. [5, 30].

Известен также метод титрования соединений, непосредственно не проявляющих кислотно-основных свойств. Он заключается в обработке таких соединений при соответствующих условиях другими и последующем кислотно-основном титровании выделяющихся продуктов реакции, которые четко проявляют кислотно-основные свойства. Например, при обработке анилинхлоргидратами эпокси соединений, содержащих эпокси группы, образуется свободный анилин:



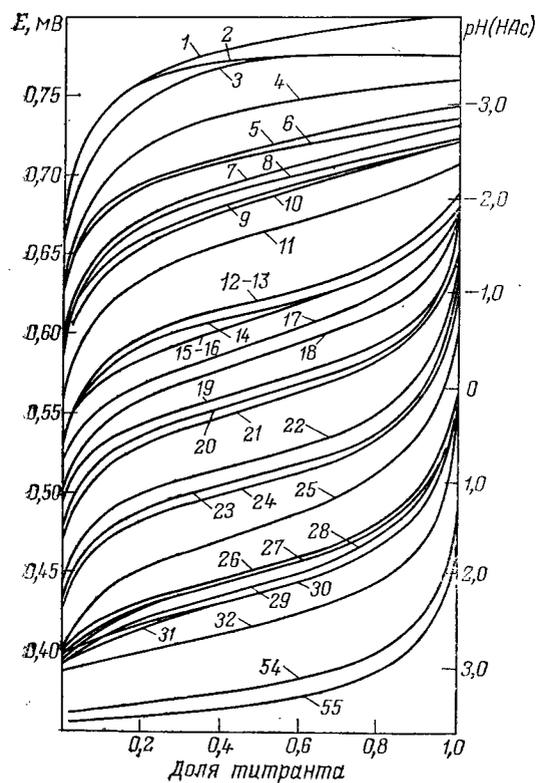
легко титруемый в среде CH_3COOH стандартным раствором хлорной кислоты.

Как показали исследования, безводная уксусная кислота оказалась во многих отношениях весьма подходящей средой для титрования широкого круга неорганических и органических соединений. Так, Холл, Конант и Вернер, используя ледяную уксусную кислоту, оттитровали потенциометрическим методом большое число органических оснований [113, 114, 146—148] (рис. 5).

Метод кислотно-основного титрования в уксуснокислой среде, осуществленный указанными авторами, был признан в аналитической химии и

Рис. 5. Кривые титрования 0,05 М растворов слабых в воде оснований хлорной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты:

I группа (1—11) — очень слабые основания, не дающие ощутимых скачков титрования; II группа (12—31) — основания средней силы, дающие заметные скачки титрования; III группа (32—55) — сильные основания, дающие резкие скачки титрования.



начал довольно быстро развиваться. Его начали интенсивно использовать и для титрования в других неводных растворителях.

Авторы [149] показали, что безводная уксусная кислота является хорошей средой и для титрования самых различных классов соединений (солей органических кислот и оснований, оксазолинов, аминоспиртов и др.).

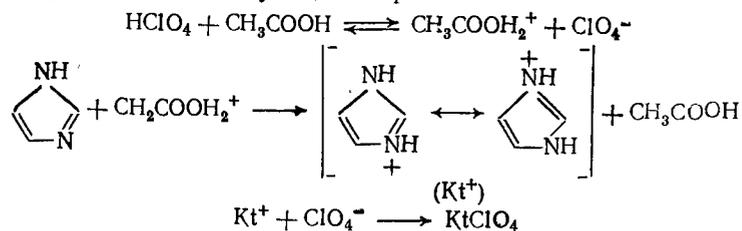
Шкодин показал, что в безводной уксусной кислоте можно не только титровать индивидуальные соединения, но и анализировать двух-, трех- и четырехкомпонентные смеси оснований. Так, ему удалось оттитровать следующие смеси: диэтиламин + дифениламин; диэтиламин + *n*-нитроанилин; *n*-хлоранилин + нитроанилин; диэтиламин + карбамид; диэтиламин + *n*-нитроанилин + дифениламин; диэтиламин + *n*-нитроанилин + карбамид; диэтиламин + *n*-хлоранилин + дифениламин + ацетамид; диэтиламин + *n*-хлоранилин + *n*-нитроанилин + ацетамид. На кривых кондуктометрического титрования для всех указанных систем получались четкие изломы, а на кривых потенциометрического титрования — четкие скачки [150]. Некоторые основания были оттитрованы в смешанном растворителе уксусная кислота — уксусный ангидрид.

Интересны методы титрования смесей аминокислот, смесей алифатических и ароматических аминов, первичных, вторичных и третичных аминов [151], осуществленные в различных растворителях с применением уксуснокислых растворов хлорной кислоты в качестве титранта.

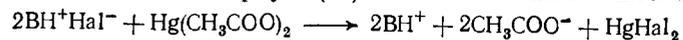
В литературе описаны также многочисленные примеры дифференцированного титрования в уксуснокислых растворах смесей солей органических оснований и неорганических и органических кислот [5, 30]. Шкодин и Измайлов [152] установили, что уксусная кислота играет дифференцирующую роль в отношении сильных кислот и может быть использована для дифференцированного титрования смесей сильных кислот: HClO_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ и др.

Описано также кислотно-основное титрование в среде уксусной кислоты, смешанной с муравьиной кислотой [153]. Известны и другие работы по дифференцированному титрованию в среде уксусной кислоты [154—156].

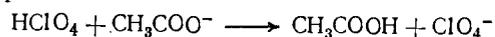
Вайбель и Кузнецова осуществили титрование уксуснокислых растворов некоторых имидазолов [157]. Кислотно-основное взаимодействие имидазолов с хлорной кислотой в уксусной кислоте можно представить следующим образом:



При титровании галогенида имидазолия в уксуснокислом растворе добавляют ацетат ртути(II) для связывания галоген-ионов:



В этом случае ацетат и галогенид ртути(II) находятся в недиссоциированном состоянии, а выделяющиеся в эквивалентном количестве ацетат-ионы количественно оттитровываются уксуснокислым раствором HClO_4 :



Борк и др. [158] исследовали полярографическое поведение нитратов, хлоридов, бромидов и роданидов в безводной уксусной кислоте. Разработаны методы амперометрического титрования указанных соединений с применением твердых микроэлектродов, основанные на осаждении анионов раствором ацетатов бария или кадмия в CH_3COOH .

Исаева [159] предложила метод амперометрического титрования сульфенамидов, основанный на их окислении бромом в уксуснокислой среде, и сульфат-ионов, основанный на осаждении их из раствора безводной уксусной кислоты избытком уксуснокислого раствора нитрата кадмия и на последующем титровании избытка кадмий-ионов стандартным раствором щавелевой кислоты.

Соломатин, Яковлев и Артемова [160] предложили способ ферроценометрического титрования элементов, отличающийся тем, что титрование проводят в среде $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl}$.

Для определения Mo^V применено потенциометрическое титрование раствором $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в среде ледяной уксусной кислоты [161].

Свистунова [162] разработала метод полуавтоматического потенциометрического безбюреточного титрования кислот и оснований в неводных растворах (рис. 6).

В [163] исследовано дифференцирующее действие смешанных растворителей: уксусная кислота — уксусный ангидрид; уксусная кислота — уксусный ангидрид — хлороформ. В [164] изучены условия биамперометрического титрования скандия, тория, свинца и лантаноидов в среде безводной уксусной кислоты.

Изучена возможность редокс-амперометрического титрования селена(IV) ферроценом в водно-уксусной среде [165]. Показана возможность регулирования редокс-потенциалов системы ферроцен — феррицений (Fec/Fec^+), что дает возможность для определения одних окислителей в присутствии других [166]. Томичек исследовал возможность редокс-титрования в среде безводной уксусной кислоты [6].

Титриметрический метод был успешно применен также для определения в среде уксусной кислоты алифатических и ароматических аминов и их производных, аминокислот, амидов кислот, сульфонамидов, алкалоидов, витаминов, пуринов, пиридинкарбоновых кислот, различных солей и т. д. [167—172].

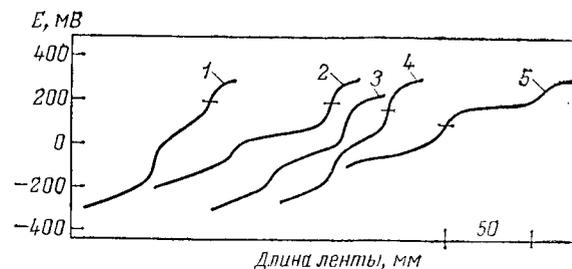


Рис. 6. Кривые полуавтоматического потенциометрического безбюреточного титрования раствором HClO_4 в безводной уксусной кислоте двухкомпонентных смесей оснований:

1 — гидроксид тетраэтиламмония + бензидин; 2 — бутиламин + пиридин; 3 — пиперидин + пиридин; 4 — триэтиламин + пиридин (в среде метилэтилкетона); 5 — бутиламин + *m*-хлоранилин (в среде смешанного растворителя: хлороформ — метилэтилкетон).

В связи с тем что при титровании электролитов в уксусной кислоте химики-аналитики встречаются с рядом трудностей, обусловленных, главным образом, присутствием в ней воды (или образованием воды в процессе кислотно-основного взаимодействия титруемого вещества с титрантом), рекомендуется добавлять к уксусной кислоте во время титрования уксусный ангидрид, связывающий воду, в результате чего резко возрастают скачки титрования и увеличивается точность определения [173].

Вместо уксусной кислоты и ее смесей с некоторыми другими растворителями для титрования многих соединений применяют также муравьиную, пропионовую, хлоруксусную и другие органические кислоты.

Указанные растворители отличаются некоторыми особенностями по сравнению с уксусной кислотой и в ряде случаев оказываются предпочтительнее. Например, муравьиная кислота отличается высокой ϵ , равной 56,1 ($\epsilon_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 6,3$), прекрасной растворяющей способностью и дифференцирующим эффектом по отношению к кислотам. Известно лишь небольшое число химических соединений, проявляющих кислотные свойства в среде безводной муравьиной кислоты, и, наоборот, большое число веществ проявляет себя в указанном растворителе как основания. Влияние безводной муравьиной кислоты на силу оснований исследовано в [174, 175, 176], монохлор- и трихлоруксусной кислоты в [177], масляной в [178], других кислот в [179].

4.2. РЕАКЦИИ В УКСУСНОМ АНГИДРИДЕ

4.2.1. Общая характеристика уксусного ангидрида как растворителя

Уксусный ангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ относится к классу кислотных растворителей, поскольку склонен к образованию ацетилий-ионов (CH_3CO^+) , проявляющих кислотный характер. Он является более

слабой кислотой, чем CH_3COOH ; в аналитической практике применяется в качестве среды для титрования разнообразных электролитов.

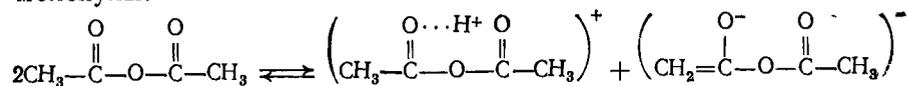
Впервые уксусный ангидрид (УА) в качестве неводного растворителя использовал Вальден. Большинство современных опубликованных работ [180—182] посвящено поведению оснований в уксусном ангидриде.

Усанович и Яцимирский [116, 183—185], исследовавшие кислотно-основное взаимодействие в уксусном ангидриде, показали, что протонные кислоты, ацетил- и бензоилхлориды ведут себя в уксусном ангидриде как кислоты, способные титроваться ацетатом натрия. Индийские ученые установили [186], что кислотами являются в $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ все ацетилсодержащие соединения.

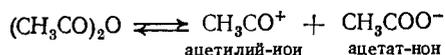
Фундаментальными исследованиями уксусного ангидрида как растворителя занималась Евстратова с сотр. [187—193]. Она сформулировала критерии, определяющие скачок потенциала при кислотно-основном титровании [194—196], разработала теоретические основы потенциометрического метода титрования, определила ионное произведение УА, исследовала кислотно-основное равновесие в УА, измерила константы диссоциации кислот и органических оснований в неводных растворах (и в том числе в УА).

4.2.2. Автопротолиз уксусного ангидрида

Сопоставляя возможные варианты самодиссоциации уксусного ангидрида, а именно отщепление протонов от метильной группы его молекулы:



и образование ацетилий- и ацетат-ионов:



Евстратова приводит убедительные доводы в пользу второго варианта.

Отсюда следует, что уксусный ангидрид не является донором свободного или сольватированного протона, т. е. протогенным растворителем в подлинном смысле этого слова. Он диссоциирует с образованием носителя протона — ацетилий-иона и ацетат-иона.

Методом э. д. с. в цепи с переносом, состоящей из хингидронного и хлорсеребряного электродов, в которой был устранен фазовый потенциал, а диффузионный сведен к минимуму, была определена константа автопротолиза $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, которая оказалась равной $1,4 \cdot 10^{-10}$. Таким же методом, но с применением метода последовательных приближений, который позволяет определить истинное значение стандартной э. д. с. цепи, а следовательно, найти

активность ионов лиония, Евстратова получила для константы автопротолиза УА значение $5,0 \cdot 10^{-13}$. Значение, найденное Яндером, составляет $3 \cdot 10^{-15}$ [173].

4.2.3. Титрование в среде уксусного ангидрида

В уксусном ангидриде можно титровать электролиты, проявляющие в его среде кислотно-основные свойства. Успешное титрование электролитов в среде УА осуществимо при условии, что константа титрования $K_T = (K_{\text{нап,II}}/K_{\text{нап,I}}) \leq 10^{-5}$, а дифференцированное титрование смесей кислот или оснований возможно при соотношении констант диссоциации, равном 10^{-4} .

В качестве титрантов, применяемых для титрования оснований в уксусном ангидриде, Евстратова считает наиболее целесообразным применять уксуснокислый раствор HClO_4 , а для определения кислот — ацетат калия. Это, вероятно, не всегда справедливо, поскольку определенную роль играют еще и природа титруемых веществ, и конкретные условия.

Поскольку протяженность абсолютных шкал кислотности УА и УК относительно мала (примерно в два раза меньше, чем, например, у ацетонитрила), для ее увеличения с целью улучшения условий титрования рекомендуется добавлять в уксусный ангидрид или в смесь его с уксусной кислотой другие неводные растворители (например, хлороформ). Это способствует резкому увеличению скачков титрования и улучшению условий дифференцированного титрования [197].

Использование уксусного ангидрида или его смесей с другими растворителями дало возможность количественно оттитровать [116, 198] многие соединения, которые не проявляют основные свойства в воде, уксусной кислоте или в ацетонитриле. Основным недостатком этого растворителя является его способность вступать в побочные реакции, сопровождающиеся образованием нежелательных продуктов.

Стреули [199] выявил в процессе титрования незаряженных и анионных оснований линейную зависимость, существующую между значениями $pK_A(\text{H}_2\text{O})$ и потенциалами полунейтрализации оснований в УА. Эта зависимость для незаряженных и анионных оснований различна, поскольку анионы являются более сильными основаниями в $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, чем в H_2O , по сравнению с незаряженными соединениями.

Установлена возможность прямого титрования галогенидов в уксусном ангидриде без добавления ацетатов ртути, что невозможно осуществить в других ранее исследованных растворителях [200]. Сила анионов слабых кислот в водных растворах нивелируется в среде УА. Водородсодержащие кислоты (как и основания, реагирующие с ними) ведут себя в уксусном ангидриде, как в протогенных растворителях, например в CH_3COOH .

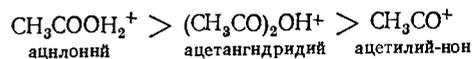
4.2.4. Дифференцирующее действие уксусного ангидрида

В уксусном ангидриде возможно дифференцированное титрование смесей сильных кислот и слабых незаряженных оснований (например, смесей хлоридов и бромидов четвертичных аммониевых оснований, смесей кислот $\text{HClO}_4 + \text{HCl}$, $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$, $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ и др.; смесей оснований антипирин + кофеин, кодеин + кофеин, амидопирин + кофеин + фенацетин, амидопирин + уротропин; смесей солей с кислотами или основаниями и т. д. [191]. Иногда для этих целей используют двух- и трехкомпонентные смеси УА с другими растворителями [201—204].

4.2.5. Кислотно-основные взаимодействия в среде уксусного ангидрида

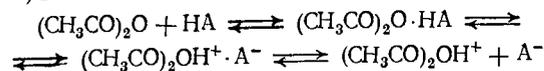
В уксусном ангидриде находятся нейтральные молекулы $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, катионы ацетилия CH_3CO^+ , ацетат-ионы CH_3COO^- и сольватированные нейтральными молекулами УА ионы ацетилия $\text{CH}_3\text{CO}^+ \cdot (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, или $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{O}^+$, которые и участвуют в процессах кислотно-основного взаимодействия с растворенным веществом.

В смешанном растворителе уксусный ангидрид — уксусная кислота имеются три типа ионов с кислотными свойствами. В порядке убывания силы они располагаются в следующий ряд [205]:



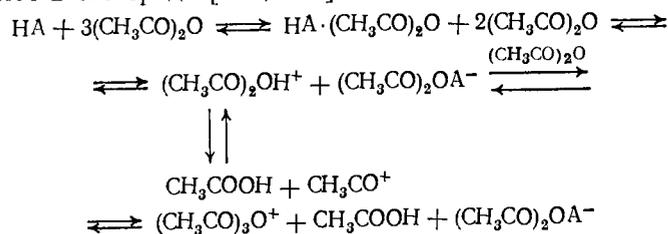
Кроме того, по-видимому, существуют и соответствующие сольватированные ионы ацетилия.

Сильные кислоты (фтор- и хлорсульфоновые, хлорная) образуют с $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ионные соединения, диссоциирующие по схеме



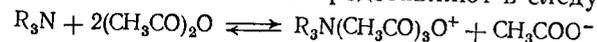
Более высокая ионизирующая способность уксусного ангидрида по сравнению с уксусной кислотой объясняется более высокой диэлектрической проницаемостью УА.

Исходя из уравнения самодиссоциации уксусного ангидрида, Евстратова и Гончарова предлагают следующую схему диссоциации кислот в его среде [190, 191]:



В пользу такого механизма диссоциации свидетельствует образование уксусной кислоты в смесях уксусного ангидрида с сильными кислотами.

Схему диссоциации оснований представляют в следующем виде:

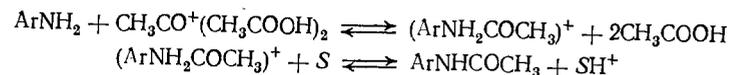


Наряду с указанными продуктами диссоциации кислот и оснований в среде уксусного ангидрида образуются ионизированные продукты, представляющие собой ионные пары и другие более сложные ассоциаты. В связи с этим интересно рассмотреть результаты экспериментального исследования кислотно-основного взаимодействия между компонентами реакционной среды в процессе ацилирования в среде уксусная кислота — уксусный ангидрид. Установлено [206] образование комплекса между компонентами ацилирующей среды, который диссоциирует на ионы легче, чем исходные вещества:



где C^+ — может представлять собой сольватированный димером уксусной кислоты ацетил-катион или протонизированную форму УА, сольватированную мономером кислоты: $\text{CH}_3\text{CO}^+ \cdot (\text{CH}_3\text{COOH})_2$ или $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{OH}^+ \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$, а C^- — ацетат-ион.

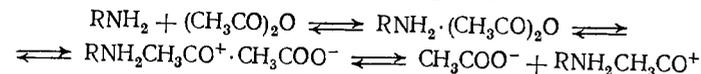
Механизм ацилирования ароматического амина ArNH_2 в смесях $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ — CH_3COOH можно представить в следующем виде:



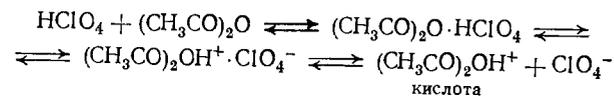
где S — молекула УА или УК либо ацетат-ион.

Кислотно-основное взаимодействие в процессе титрования оснований в уксусном ангидриде стандартным раствором хлорной кислоты может быть выражено следующими уравнениями.

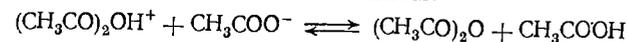
Растворение определяемого амина в УА:



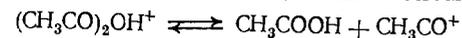
Растворение HClO_4 в УА:



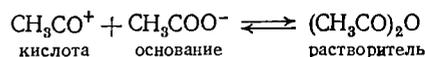
Взаимодействие кислоты с основанием:



Поскольку ацетангидридий можно представить в состоянии равновесия с уксусной кислотой и ацетилий-ионом:

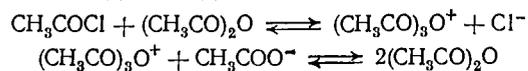


можно выразить взаимодействие кислоты с основанием следующим уравнением:

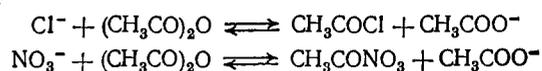


Следовательно, вещества, способные образовывать в среде УА ацетильи-ионы, являются кислотами, а соединения, диссоциирующие в УА с образованием ацетат-ионов, проявляют основные свойства.

Первые работы, посвященные исследованию кислотно-основных свойств уксусного ангидрида, были проведены около 40 лет назад Усановичем и Яцимирским [183]. Эти же авторы осуществили ацидиметрическое и алкалиметрическое титрования в среде УА [184]. Была доказана возможность титрования CH_3COCl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ и CCl_3COOH ацетатом натрия в растворах УА в присутствии цветных индикаторов. Авторы пришли к выводу, что реакция протекает в две стадии:



Было также установлено [185], что соли (в том числе и негидролизующиеся в водных растворах NaCl , KCl и др.) в уксусном ангидриде подвергаются сольволизу. Так, хлориды и нитраты при сольволизе образуют слабые апротонные кислоты — ацетилхлорид и ацетилнитрат:



При этом нейтральные и даже кислые в водных растворах соли имели в УА щелочную реакцию.

Предложен [207] метод потенциометрического титрования некоторых карбонатов в среде УА уксуснокислым раствором HClO_4 . Разработан метод отдельного определения хлоргидрата эфедрина (I) с теофиллином (II) и фенobarбиталом (III) в неводных растворах. Анализ смеси I и II и I и III основан на потенциометрическом титровании в среде УА — диоксан — бензол стандартным раствором метилата калия [208].

4.3. РЕАКЦИИ В БЕЗВОДНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

4.3.1. Общая характеристика серной кислоты как растворителя

Серная кислота H_2SO_4 является одним из важнейших растворителей, широко применяемым в различных областях химии и химической промышленности. Первые работы, посвященные исследованию серной кислоты как растворителя, были выполнены Кендаллем, Давидсоном, Гентчем, Гамметом, Усановичем, Джиллеспи, Робинсоном и др. [23].

Высокая вязкость и высокая температура кипения указывают на то, что серная кислота является сильно ассоциированным растворителем. Исследования показывают, что она имеет особую структуру, в которой каждая молекула H_2SO_4 связана посредством водородной связи с четырьмя другими такими же молекулами. Серная кислота как растворитель имеет следующие особенности:

- является протогенным растворителем;
- имеет высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 100,5$) и высокую вязкость ($2,45 \cdot 10^{-2}$ Па·с при 25°C);
- имеет самое высокое ионное произведение ($2,7 \cdot 10^{-4}$) среди других растворителей и самое малое значение $pK_s = 3,6$;
- характеризуется ярко выраженным нивелирующим эффектом в отношении сильных и слабых оснований.

Известно лишь небольшое число очень слабых оснований, которые не способны акцептировать протоны от серной кислоты. К ним относятся некоторые полинитросоединения, сульфурилхлорид, пикриновая и трихлоруксусная кислоты, диметилсульфат и др. Ее нивелирующее действие на силу основания можно сравнить с нивелирующим эффектом воды на силу кислот.

Сравнительно малое число соединений способны проявлять в среде безводной серной кислоты кислотные функции. Многие соединения, которые ведут себя в водных растворах как кислоты, являются акцепторами протонов в сернокислых растворах, т. е. проявляют свойства оснований. Так, одна из самых сильных кислот в водном растворе — хлорная кислота является в сернокислом растворе слабой кислотой, а азотная кислота, не говоря уже о более слабых кислотах, ведет себя как основание:

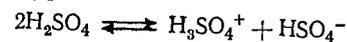


В растворах безводной серной кислоты устойчивы ионы нитрония, карбония и некоторых других реакционноспособных катионов, которые неустойчивы в водных растворах.

В серной кислоте как растворителе протекают многие очень важные химические реакции. Термодинамические характеристики диссоциации и сольватации серной кислоты в диоксанводных смесях приведены в [209].

4.3.2. Автопротолиз серной кислоты

Процесс самоионизации серной кислоты можно представить в виде следующего простого уравнения:



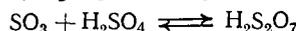
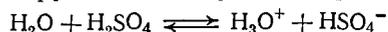
$$K_s = [\text{H}_3\text{SO}_4^+][\text{HSO}_4^-] = 2,7 \cdot 10^{-4}$$

Это значение является, как уже отмечалось, самым высоким из всех известных до настоящего времени значений констант автопротолиза растворителей (см. табл. 1).

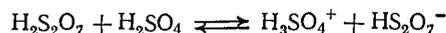
Для серной кислоты известны также уравнения самодиссоциации, связанной с самогидратацией ее молекул:



и последующим взаимодействием образующихся при этом воды и триоксида серы с другими молекулами серной кислоты:



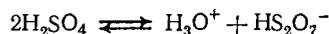
Пиросерная кислота в свою очередь ионизируется в сернокислой среде по уравнению



Суммарно имеем:



Исключая из данного уравнения компоненты, обуславливающие равновесие реакции автопротолиза, получим равновесие, называемое вторичной реакцией ионной самодиссоциации:



Ниже представлены значения констант равновесия всех реакций самодиссоциации безводной серной кислоты ($T=25^\circ\text{C}$) [23]:

$$K_S = [\text{H}_3\text{SO}_4^+][\text{HSO}_4^-] = 2,7 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{с.д} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}_2\text{O}_7^-] = 5,1 \cdot 10^{-5}$$

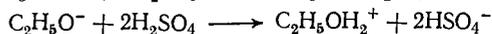
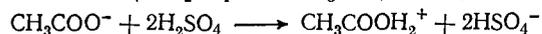
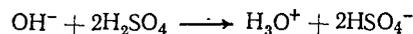
$$K_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7} = [\text{H}_3\text{SO}_4^+][\text{HS}_2\text{O}_7^-]/[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7] = 1,4 \cdot 10^{-2}$$

Наряду с существованием ионов (H_3SO_4^+ , H_3O^+ , HSO_4^- , HS_2O_7^-) в сернокислых растворах имеются ионные пары, например $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$, а также нейтральные молекулы, в том числе молекулы полисерных кислот $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$.

4.3.3. Кисотно-основные взаимодействия в среде серной кислоты

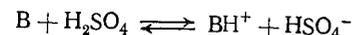
Несмотря на сильно протогенный характер, серная кислота способна реагировать не только как кислота, но и как основание. Роль кислоты в ее среде играют ионы лиония H_3SO_4^+ , а основания — гидросульфат-ионы HSO_4^- .

Подобно гидроксид-ионам в воде гидросульфат-ионы в H_2SO_4 являются самым сильным основанием. Этим объясняется нивелирование силы оснований в серной кислоте, поскольку реакции всех оснований сопровождаются образованием гидросульфат-ионов по уравнениям

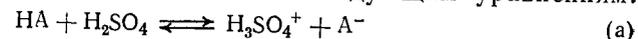


и т. д.

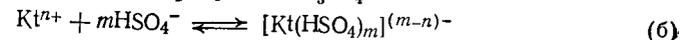
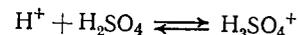
В общем виде



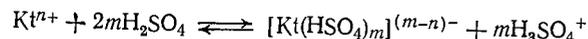
Лишь немногие соединения, являющиеся сильными донорами протонов (а) или акцепторами HSO_4^- -ионов (носителей электронов) (б), реагируют с H_2SO_4 согласно следующим уравнениям:



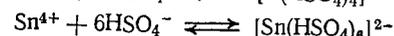
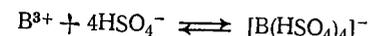
или



или



Например:

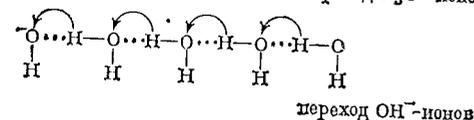
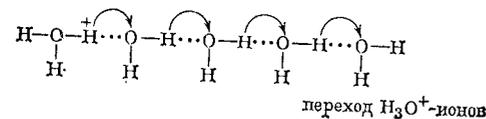


Таким образом, серная кислота, несмотря на ее резко выраженный протогенный характер, может проявлять наряду с кислотными свойствами и свойства оснований.

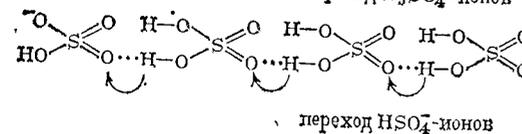
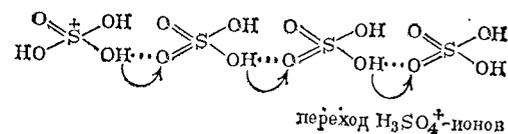
В H_2SO_4 кислотные свойства проявляют хлорная, хлор- и фторсульфоновая, тетрагидросульфатборная, гексагидросульфатоловянная, пиросерная и другие полисерные кислоты, пентафторид сурьмы во фторсульфоновой или фтористоводородной кислоте. Подавляющее же число известных в водных растворах кислот не проявляет кислотных функций в среде серной кислоты.

Измерение электропроводности раствора электролитов в серной кислоте выявило аномально высокую подвижность H_3SO_4^+ -

в H_2O :



в H_2SO_4 :



ионов, доказываемую результатами кислотно-основного кондуктометрического титрования (Джиллеспи, Робинсон и др.) в среде H_2SO_4 . Несмотря на высокую вязкость безводной серной кислоты, подвижности ионов лиония и лиата в ее среде сравнимы с подвижностями ионов гидроксония и гидроксила в водной среде. Механизм аномально высокой подвижности H_3SO_4^+ - и HSO_4^- -ионов, как и H_3O^+ - и OH^- -ионов, обусловлен переходом протона, как показано стрелками на схеме на с. 63.

Поэтому кислотно-основное титрование в серной кислоте протекает так же, как в водных растворах. Поскольку подвижности H_3SO_4^+ - и HSO_4^- -ионов выше подвижностей других ионов, кислотно-основное титрование лучше проводить кондуктометрическим методом.

Значения кислотной функции Гаммета

$$H_0 = pK_{\text{BH}^+} - \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

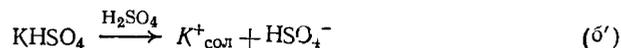
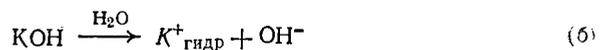
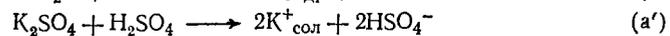
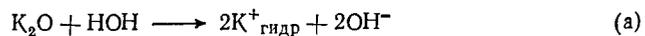
для растворов некоторых кислот в серной кислоте представлены в [210, 211].

4.3.4. Поведение некоторых неорганических веществ

Многие вещества хорошо растворяются в безводной серной кислоте, проявляя при этом, как правило, кислотный или основной характер, в зависимости от их природы. При этом кислоты, реагируя с серной кислотой согласно приведенному выше уравнению, образуют ионы лиония H_3SO_4^+ , а основания — ионы лиата HSO_4^- .

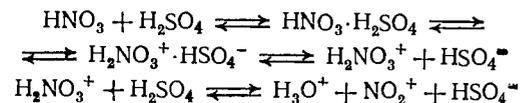
Вследствие высокой диэлектрической проницаемости и сильной полярности молекул, а также способности к образованию водородных связей H_2SO_4 лучше растворяет электролиты, которые в серной кислоте обычно проявляют свойства оснований, реже — кислот. Некоторые вещества, являющиеся в водных растворах электролитами, не диссоциируют в серной кислоте.

Соли неорганических кислот, растворимые в серной кислоте, подвергаются сольволизу в ее среде, образуя сильноосновные растворы. Многие соли (в том числе и сульфаты) не растворяются в серной кислоте. Растворимые сульфаты образуют соливаты. Средние соли серной кислоты и гидросульфаты в безводной серной кислоте ведут себя как сильные основания, что подобно поведению основных оксидов (а) и гидроксидов (б) в водных растворах:

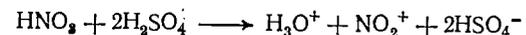


Приведем несколько примеров поведения неорганических веществ в безводной серной кислоте, заслуживающих, по нашему мнению, особого внимания.

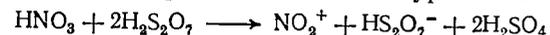
Взаимодействие азотной кислоты с серной можно представить следующей схемой:



Суммарно:

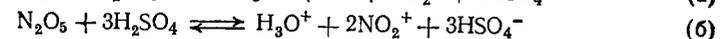
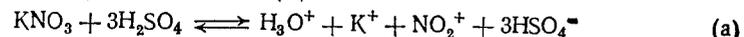


Реакция с олеумом протекает согласно уравнению

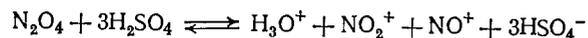


Существование катионов нитрования доказано [212—214] при исследовании криоскопических свойств, а также данными спектров комбинационного рассеяния, ЯМР-спектров и измерений электропроводности растворов.

Аналогично азотной кислоте ведут себя в серной кислоте нитраты (а) и динитропентаоксид (б):



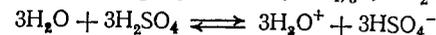
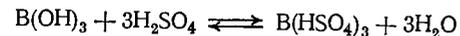
Тетраоксид азота образует смесь гидросульфатов нитрония и нитрозила:



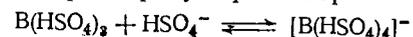
Таким образом, во всех рассмотренных выше случаях серная кислота является донором протона, а азотная кислота, проявляя свойства основания, акцептором протона.

Рассмотрим взаимодействие серной кислоты с H_3BO_3 , являющейся слабой кислотой в водном растворе.

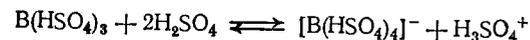
Борная кислота в H_2SO_4 ведет себя как основание:



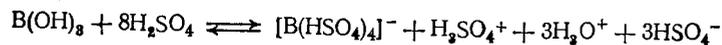
По аналогии с реакцией $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^-$, тригидросульфат бора образует комплекс тетрагидросульфата бора:



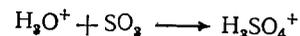
или



Суммарно:



В олеуме ион H_3O^+ связывался:



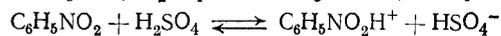
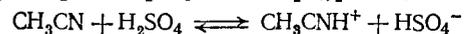
Следовательно, образование тетрагидросульфата бора при действии серной кислоты на тригидросульфат бора сопровождается увеличением концентрации ионов лиония.

Это указывает на то, что кислота $\text{HВ}(\text{HSO}_4)_4$ является достаточно сильной кислотой, а ее соли, по-видимому, не подвергаются сольволизу в безводной серной кислоте.

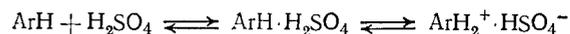
Подобные реакции протекают при растворении в H_2SO_4 и многих других неорганических соединений: воды, диоксида и триоксида серы, диоксида селена, олова(IV), мышьяка(III), хлористого водорода и др. [215].

4.3.5. Поведение некоторых органических соединений

Многие органические алифатические и ароматические соединения (альдегиды, кетоны, эфиры, нитросоединения, амины, нитрилы, галогенпроизводные, сульфоксиды, сульфоны и др.) растворяются в безводной серной кислоте, присоединяя протон и образуя кислоты, сопряженные основанию. В упрощенном виде реакции можно представить следующим образом:



Так ведут себя даже некоторые ароматические углеводороды:



Слабые в воде кислоты образуют сольваты с H_2SO_4 (Гантц, Ньюмен, Усанович).

В действительности процессы превращения растворенных веществ в серной кислоте протекают, конечно, значительно сложнее, чем представлено выше. Так, в литературе есть указания на то, что продукты, образующиеся при действии серной кислоты на эфиры, со временем полностью разлагаются с образованием соответствующих алкилгидросульфатов, которые могут превращаться в ионы карбония.

Трифенилметилкарбинол сначала образует при действии H_2SO_4 оксониевый ион, который, реагируя затем с другой молекулой растворителя, превращается в карбониевый ион:



Многие кремнийорганические соединения, получившие широкое применение в промышленности [216—220], ионизируются в серной кислоте [221] с образованием соответствующих алкил(арил)гидросульфатов:



4.3.6. Титрование в среде серной кислоты

Для химиков-аналитиков представляет интерес использование безводной серной кислоты в качестве уникального стандартного вещества, из которого легче всего приготовить раствор точного состава [222]. Убедительными доводами в пользу этого может служить возможность получения химически чистой 100%-ной серной кислоты с точностью 0,001—0,002%.

Определение серной кислоты с точностью до 0,05% можно осуществить методом термометрического титрования, основанным на большом различии между парциальными мольными энтальпиями воды, содержащейся в олеуме и в концентрированной серной кислоте [223].

Слабые основания и вода могут быть оттитрованы кондуктометрически стандартным раствором хлорной кислоты [224].

Грибова с сотр. [100] предложила оригинальный метод определения азотной кислоты в нитрующих смесях, представляющих собой смеси азотной и серной кислот. Метод основан на потенциометрическом титровании точной навески легко и однозначно титруемого при комнатной температуре х. ч. ацетанилида, растворенного в концентрированной серной кислоте. Титрование проводят сернокислым раствором точной навески анализируемой нитрующей смеси. В точке эквивалентности, когда заканчивается нитрование ацетанилида и появляется избыток азотной кислоты, наблюдается четкий скачок потенциала.

Этот метод можно использовать для определения HNO_3 в смесях с другими кислотами.

При исследовании безводной серной кислоты и большого числа бинарных смесей, содержащих серную кислоту, использовались главным образом криоскопический метод, измерение электропроводности, спектроскопия комбинационного рассеяния и инфракрасная реакция изотопного обмена водорода в среде дейтерированной H_2SO_4 и некоторые другие методы. Было также выполнено большое число исследований кислотно-основным кондуктометрическим методом титрования в абсолютной серной кислоте.

Однако в химико-аналитическом аспекте, на наш взгляд, проведено еще мало исследований и использованы далеко не все методы аналитической химии. По нашему мнению, эти работы должны быть продолжены. Следует ожидать, что весьма интересные теоретические и практические результаты будут получены при использовании электрохимических методов титрования.

4.4. РЕАКЦИИ В ЖИДКОМ БЕЗВОДНОМ ФТОРИДЕ ВОДОРОДА

4.4.1. Общая характеристика жидкого фторида водорода как растворителя

Жидкий фторид водорода как растворитель широко применяется для проведения разнообразных реакций, имеющих препаративное и промышленное значение. Это обусловлено его уникальными

физическими и химическими свойствами и некоторыми другими особенностями: при проведении реакций в его среде, как правило, не протекают побочные процессы; он обладает, как и безводная серная кислота, дегидратирующими свойствами; имеет низкую молекулярную массу, что позволяет использовать при работе с ним в промышленном масштабе оборудование малого размера и малые емкости для его хранения.

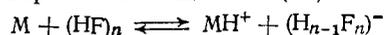
До недавнего времени использование жидкого фторида водорода ограничивалось вследствие его агрессивного действия на стекло и кварц и токсичности. Однако создание фторсодержащих пластмасс, стойких к HF, и соблюдение определенных мер техники безопасности дало возможность применять жидкий фторид водорода не только в химико-аналитических лабораториях, но и в промышленном масштабе в качестве среды для осуществления многих весьма важных реакций.

В безводном жидком фториде водорода протекают разнообразные типы реакций (обмена, комплексообразования, кислотно-основного взаимодействия, сольволиза, сольватации и образования молекулярных соединений, окисления — восстановления и др.). При этом многие реакции протекают совсем по-иному, чем в водных растворах.

По предположению одних ученых [225] молекулы фторида водорода ассоциированы и соединяются с помощью водородных связей в зигзагообразные цепочки с валентными углами $\text{H}-\text{F}-\text{H}$, равными $140 \pm 5^\circ$. Другие авторы [226] считают, что полимеры $(\text{HF})_n$ имеют кольцевую структуру (димер, тетрамер, гексамер). По данным [227], преобладают ассоциаты кольцевого строения, но существуют и полимеры цепного типа.

Жидкий фторид водорода как растворитель имеет ряд особенностей.

Он проявляет резко выраженный протогенный характер и является хорошо ионизирующим растворителем не только для неорганических, но и для органических и кремнийорганических соединений, которые проявляют в его среде электропроводность, характерную для соединений ионного типа, что объясняется протонизацией молекул растворенного вещества (M):

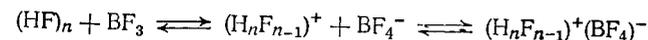


Фторид водорода по сравнению с другими растворителями имеет высокую диэлектрическую проницаемость; в 100 раз меньшую вязкость ($2,4 \cdot 10^{-4}$ Па·с при $6,25^\circ\text{C}$), чем у серной кислоты; пониженную, сравнительно с серной кислотой, растворяющую способность в отношении неорганических веществ и очень высокую в отношении органических соединений [30].

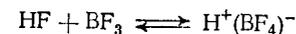
$(\text{HF})_n$ проявляет резко выраженный нивелирующий эффект в отношении оснований.

Во фториде водорода ведут себя как протонные кислоты ограниченное число соединений (хлорная, фторсульфоновая, метан-

фторсульфоновая и некоторые другие). Между тем в его среде являются кислотами многие его производные, например BF_3 , TiF_4 , SbF_5 и т. д., являющиеся акцепторами фторид-ионов — носителей электронов:



или в упрощенном виде:



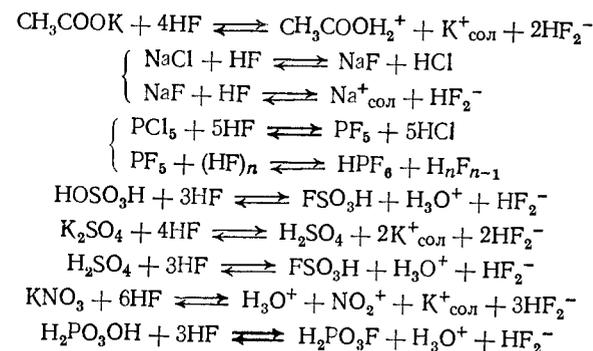
Протекание таких реакций обуславливается образованием комплексных ионов за счет свободных пар электронов у атомов соединений с координационно-ненасыщенной связью. Для элементов V группы периодической системы сила кислот указанного типа изменяется в следующем порядке:



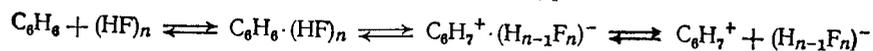
Наряду с указанными реакциями в жидком фториде водорода протекают реакции сольволиза неорганических и органических соединений.

4.4.2. Сольволиз

Многие вещества в среде жидкого фторида водорода подвергаются сольволизу вследствие высокой кислотности HF, например:

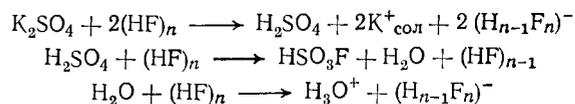


При этом было установлено, что реакции сольволиза протекают не только с соединениями, проявляющими основной или кислотный характер и подобными уксусной кислоте, ее ангидриду, хлорангидриду, спиртам, солям и др., но и с соединениями, которые в обычном смысле не являются кислотами или основаниями. Например, растворы бензола и алкилбензолов проводят электрический ток в жидком HF [233], что объясняется взаимодействием указанных веществ с растворителем, по уравнению

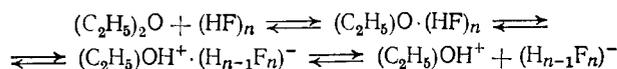


4.4.3. Другие реакции

В тех редких случаях, когда сольволиз в среде жидкого фторида водорода протекает не полностью или не протекает совсем, наблюдаются другие типы взаимодействия растворенного вещества с жидким фторидом водорода, а именно растворение веществ, сопровождающееся их диссоциацией с образованием сольватированных катионов и анионов, или взаимодействие растворителя с продуктами, образующимися в процессе сольволиза, например:



Могут протекать и реакции присоединения фторида водорода к основаниям (в том числе ко многим органическим соединениям), сопровождающиеся последующей ионизацией сольватов и частичной диссоциацией ионизированных ионных пар:



Вещества, проявляющие очень слабые основные свойства (гидрофториды, фенолы, трифторуксусная кислота и т. п.), растворяются в HF, но их растворы либо слабо проводят электрический ток, либо не проводят совсем.

Вследствие сольволиза, а также протекания перечисленных типов реакций, в жидком HF реакции обмена ионных соединений весьма редки. В них могут вступать в определенных условиях имеющиеся помимо сольватированных ионов фтора в небольших концентрациях хлорид-, бромид-, иодид-, перхлорат-, фторсульфонат-, сульфат-ионы.

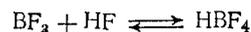
Большинство солей, образованных анионами других кислот, предпочтительно подвергается сольволизу. Исследованию поведения в HF фторидов металлов, неметаллов и органических соединений посвящены работы [228—232].

Фториды элементов первых групп Периодической системы в HF проявляют основные свойства и напоминают поведение гидроксидов металлов в водных растворах. При их растворении в жидком HF роль гидроксидов — носителей электронов играют фторид-ионы, увеличивающие концентрацию HF_2^- , $H_2F_3^-$, $H_3F_4^-$ и $(H_{n-1}F_n)^-$:

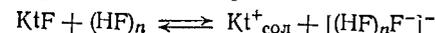


Фторид водорода при этом выступает в роли акцептора фторид-иона.

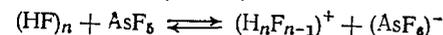
Фториды элементов последующих групп Периодической системы (преимущественно фториды неметаллов), наоборот, играют роль акцепторов фторид-ионов:



Таким образом, при взаимодействии фторидов металлов с $(HF)_n$ происходит, как видно из представленных уравнений, увеличение концентрации сольватированных катионов. В более общем виде уравнения реакций могут быть представлены следующим образом: фториды щелочных и щелочноземельных металлов, а также фториды некоторых элементов III и IV групп Периодической системы образуют отрицательно заряженные комплексные ионы:



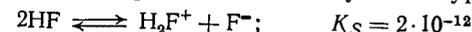
фториды других элементов (преимущественно фториды неметаллов) реагируют, образуя положительно заряженные комплексы $(H_nF_{n-1})^+$ и отрицательные $(MeF_6)^-$:



Известны комплексные соли $[KBF_4, AgPF_6, Ba(PF_6)_2]$ и др., которые иногда называют двойными, образованные катионами щелочных и щелочноземельных металлов и серебра с трифторидом бора и фторидами элементов V группы в жидком HF. Они ведут себя как типичные соли и вступают в реакции двойного обмена.

4.4.4. Автопротолиз фторида водорода

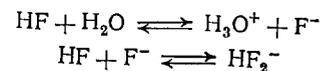
Процесс самоионизации жидкого фторида водорода подобно автопротолизу воды можно представить следующим уравнением:



Подобное уравнение, разумеется, упрощено, поскольку в реакции принимают участие ассоциаты молекул фторида водорода. В действительности как акцептором, так и донором протонов будут ассоциаты $(HF)_n$, являющиеся частью молекулярной сетки, построенной с помощью водородных связей. При этом образуются более сложные сольватированные ионы лиония $(H_{n+1}F_n)^+$ и ионы лиата $(H_{n-1}F_n)^-$. Степень самоионизации сильно зависит от наличия примесей. Поэтому действительное значение константы автопротолиза, вероятно, меньше указанного значения и в отсутствие примесей будет близко к K_S воды.

4.4.5. Кислотно-основные взаимодействия в среде фторида водорода

Как известно, в разбавленном водном растворе фторид водорода представляет собой слабую кислоту. Его взаимодействие с водой можно представить в виде



$$K_1 = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} \approx (2,4 \div 7,2) \cdot 10^{-4}$$

$$K_2 = \frac{[HF_2^-]}{[HF][F^-]} \approx 5 \div 25$$

Это указывает на то, что вторая реакция протекает практически полностью и в растворе преобладают гидрофторид-ионы, а фторид водорода не только проявляет функции донора протона, но и предпочтительно выступает в роли акцептора собственного фторид-иона.

Удивительно, что, хотя вода, так же как фторид водорода в разбавленном водном растворе, является слабой кислотой, константа превращения индикатора-основания в его ионную форму $In+HA \rightarrow InH^++A^-$ в безводном HF во много миллионов раз больше, чем в чистой воде. Это служит убедительным доказательством того, что жидкий фторид водорода (по сравнению с водой) является сильно протогенным растворителем, способным протонировать многие органические соединения, в том числе ароматические углеводороды, проявляющие свойства оснований.

Возвращаясь к приведенным выше уравнениям, следует сказать, что объяснение диссоциации HF в воде и присоединения F⁻-иона к молекуле HF, разумеется, носит упрощенный характер. На самом деле в реакциях участвуют ассоциаты молекул HF и H₂O, т. е. (HF)_n и (H₂O)_n и образуются (H_{n-1}F_n)⁻, [F(H₂O)_n]⁻, [H(H₂O)_n]⁺.

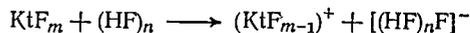
Реакции жидкого фторида водорода с основаниями. Соединения, выступающие в воде как сильные, слабые и очень слабые основания, легко вступают во взаимодействие со фторидом водорода.

Общее уравнение взаимодействия фторида водорода с основаниями можно представить схемой

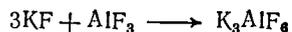


Как видно из уравнения, в реакциях с основаниями HF является донором протона.

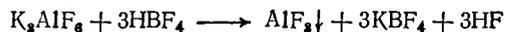
Вместе с тем фторид водорода, вступая во взаимодействие со многими основаниями, являющимися донорами F⁻-ионов, выступает в качестве их акцептора:



К числу оснований этого типа относятся преимущественно фториды щелочных и щелочноземельных металлов. Фториды алюминия и хрома (III) обладают амфотерными свойствами в безводном HF подобно гидроксидам Al(OH)₃ и Cr(OH)₃ в воде:

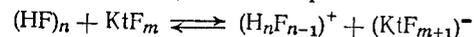


При действии на полученные при этом комплексные соли фторалюминиевой кислоты более сильной фторборной кислотой снова образуется осадок фторида алюминия:



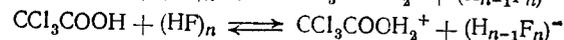
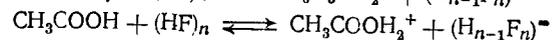
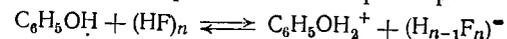
Фториды неметаллов проявляют кислотные свойства в отличие от фторидов — оснований. Общее уравнение их взаимодействия с

HF можно представить следующим образом:



В этом случае HF играет роль основания, являясь донором F⁻-ионов.

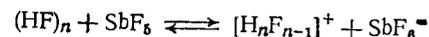
Реакции жидкого фторида водорода с кислотами. С подавляющим числом известных кислот жидкий HF реагирует как донор протонов, проявляя свой протогенный характер:



Первичные процессы взаимодействия (HF)_n с кислотами нередко сопровождаются вторичными реакциями, завершающимися образованием нитрония, фторсульфоновой кислоты и т. д.

Вследствие сильно протогенного характера фторида водорода многие известные в водных растворах кислоты проявляют по отношению к HF основные свойства, акцептируя его протоны. Лишь очень мало веществ способно в его среде проявлять кислотные функции, т. е. быть донорами протонов.

Вместе с тем известно немало производных HF, отличающихся четко проявляемыми кислотными свойствами в среде (HF)_n, которые конкурируют с фтористоводородной кислотой за F⁻-ионы. В конечном счете это приводит, как и в случае проявления фторидом водорода донорных свойств, к увеличению концентрации сольватированных ионов лиония, что наглядно видно из приведенного ниже уравнения реакции:



Сильно протогенным характером жидкого HF объясняются такие факты, как протонирование в жидком фториде водорода ряда органических соединений (в том числе и ароматических углеводородов, проявляющих свойства оснований в его среде) и проявление в его среде кислотных свойств лишь немногими соединениями, отличающимися резко выраженным кислотным характером в водных растворах. Примерами таких соединений кроме хлорной и фторсульфоновой являются фторсурьмяная, фтормышьяковая и фторфосфорная кислоты.

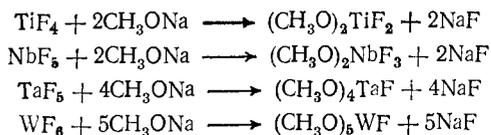
4.4.6. Титрование в среде жидкого фторида водорода

Жидкий фторид водорода является уникальным ионизирующим растворителем. Он практически не проявляет окислительных и восстановительных способностей. В отличие от других галогеноводородов HF не окисляется ни одним из известных окислителей до элементарного фтора, поэтому его можно применять для приготовления растворов любых окислителей и в его среде успешно проводить титрование по редокс-методу.

Фторид водорода применяют в качестве растворителя для кислотно-основного титрования, в особенности для титрования фторидов различных элементов. Фториды щелочных и щелочноземельных металлов, являясь донорами фторид-ионов, ведут себя в HF как основания. Следовательно, они могут быть оттитрованы стандартными неводными растворами кислот.

Фториды неметаллов, как было сказано выше, проявляют в среде (HF)_n кислотные функции, являясь акцепторами фторид-ионов, ведут себя как более сильные кислоты, чем сам (HF)_n. Следовательно, они могут быть оттитрованы стандартными неводными растворами оснований.

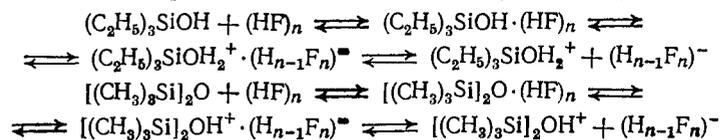
Фториды некоторых многовалентных металлов (титана, ниобия, тантала, молибдена и вольфрама) титруют потенциометрическим методом стандартным метанольным раствором метилата натрия в метилэтилкетоне или в его смеси с бензолом:



То обстоятельство, что растворение галогенидов бора, олова, титана, сурьмы и др. в жидком HF сопровождается увеличением концентрации сольватированных протонов, которые не входят в состав указанных галогенидов [234, 235], открывает возможность применения электрохимических методов для их титрования, поскольку получающиеся растворы отличаются очень высокой электропроводностью, уменьшающейся по мере прибавления к системе (HF)_n — KtF₅ — HKtF₆ воды. В точке эквивалентности электропроводность снова увеличивается [236].

Так как электропроводность и другие электрохимические свойства растворов фторидов в жидком фториде водорода отличаются друг от друга, возможно, по-видимому, определение индивидуальных фторидов или дифференцированное титрование их смесей по аналогии с титрованием галогенидов мышьяка, сурьмы, олова и других элементов в неводных растворах (С. М. Милаев). Доказано [237, 238], что кислотность галогенидов указанных элементов изменяется в соответствии с положением их в Периодической системе. В частности, фториды ведут себя как основания или кислоты разной силы [23].

Исследованию электропроводности некоторых кислородсодержащих кремнийорганических соединений в среде жидкого HF посвящена работа [230]. Диссоциация кремнийорганических соединений может быть представлена в виде следующих уравнений:



Это дает основание полагать, что с помощью кондуктометрического титрования в HF можно определять индивидуальные кремнийорганические соединения и анализировать их смеси по аналогии с титрованием кремнийорганических соединений [230] и фторидов [232] в других неводных растворителях. Этот метод будет иметь большое значение в связи с тем, что многие кремнийорганические соединения не растворяются в воде или гидролизуются в ней с образованием стойких нерасщепляющихся эмульсий. В среде же жидкого фторида водорода они диссоциируют с образованием ионных пар и сольватированных ионов, способных вступать в реакции кислотно-основного взаимодействия.

Фундаментальные исследования электропроводности ряда оснований и солей в жидком безводном HF при 0 °C показали, что электропроводность фторидов щелочных металлов в нем увеличивается в том же порядке, что и в воде и серной кислоте: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ \leq \text{Ti}^+$, электропроводность фторидов двухзарядных катионов увеличивается в ряду $\text{Pb}^{2+} \leq \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$, а электропроводность калиевых солей, образованных аннонами комплексных фторидов, изменяется [239] в ряду $\text{PF}_6^- = \text{AsF}_6^- > \text{BF}_4^- \leq \text{SbF}_6^-$.

Отсюда открываются обнадеживающие перспективы использования жидкого фторида водорода как растворителя для титрования электролитов и неэлектролитов, несмотря на традиционное предубеждение к нему как к сильнотоксичному веществу. Заметим, что в настоящее время титрование фтористоводородных растворов, равно как и работа с другими токсичными растворителями, представляющими опасность для здоровья человека, проводится в условиях, практически исключающих случаи отравления.

Глава 5

РЕАКЦИИ В ОСНОВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

К группе основных растворителей в зависимости от характера протонно-донорно-акцепторного взаимодействия относятся растворители, проявляющие ярко выраженные (превалирующие) основные свойства (аммиак, гидразин, гидроксилламин, амины и др.). Нередко к этой группе необоснованно относят и растворители, которые по другим, характерным только для них, особенностям принадлежат к классу диполярных апротонных растворителей (см. гл. 8).

Здесь подробно рассмотрим лишь реакции жидкого аммиака как наиболее типичного представителя основных растворителей. Реакции других основных растворителей — этилендиамина и пиридина — будут рассмотрены лишь вкратце (см. разд. 5.2 и 5.3).

5.1. РЕАКЦИИ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

Пожалуй, помимо воды, ни один из растворителей не исследован так всесторонне, как жидкий аммиак. О нем написано много книг, брошюр, монографий и обзорных статей [23—26, 77, 240, 241]. Поэтому мы остановимся лишь на вопросах, имеющих прямое отношение к теме монографии.

Начало химии жидкого аммиака было положено Франклином, Кэди и Краусом [240] с сотр. Они исследовали реакции в жидком аммиаке и физико-химические свойства аммиачных растворов. Большой вклад в развитие химии аммиака внесли советские ученые, например Шатенштейн и др., исследовавшие физико-химические свойства аммиака и аммиачных растворов неорганических и органических веществ [242—246].

5.1.1. Общая характеристика жидкого аммиака как растворителя

Жидкий аммиак в протолитическом отношении сильно отличается от воды и от рассмотренных выше протогенных растворителей.

Он относится к протофильным растворителям. Имеет относительно низкую диэлектрическую проницаемость и более высокое протонное сродство (890 кДж/моль), чем вода (773 кДж/моль). Основные свойства аммиака обуславливают высокую растворимость в нем соединений кислотного характера.

Молекулы аммиака NH_3 весьма склонны координироваться с ионами переходных элементов с образованием хорошо растворимых в аммиаке соединений — аммиакатов. Аммиак проявляет четко выраженный нивелирующий эффект в отношении кислот. В его среде является основаниями меньше число соединений, чем в воде. В отношении сильных оснований он ведет себя как дифференцирующий растворитель.

В жидком аммиаке протекают разнообразные реакции: обмена, осаждения — растворения, аммонирования, комплексообразования, аммонолиза, окисления — восстановления, кислотно-основного взаимодействия и другие.

Растворимость некоторых веществ в жидком аммиаке отличается от их растворимости в воде. Поэтому многие реакции в жидком аммиаке протекают по-иному чем в воде. Благодаря этому возможно использовать аммиак в аналитической химии для получения соединений, которые не осаждаются в воде или образуют ионные пары в среде аммиака.

Вода очень хорошо растворяется в жидком аммиаке, как и аммиак в воде.

5.1.2. Реакции обмена

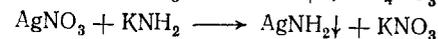
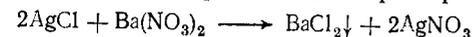
В жидком аммиаке растворяются многие неорганические ионные соединения, но лучшим растворителем он служит для органических соединений.

Таблица 3. Растворимость некоторых неорганических солей в жидком аммиаке (25°C, г/100 г. NH_3)

Соль	Растворимость	Соль	Растворимость
NH_4Cl	102,85	KNH_2	3,6
NH_4Br	237,9	KCl	0,04
NH_4I	368,4	KBr	13,5
NH_4SCN	312,0	KI	182,0
NH_4ClO_4	137,9	KCNO	1,70
NH_4NO_3	390,0	KClO_3	2,52
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	120,0	KBrO_3	0,002
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,0	Kl_3	0,0
$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$	0,0	KNO_3	10,4
$(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$	0,0	K_2SO_4	0,0
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0,0	K_2CO_3	0,0
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	253,2	AgCl	0,83
LiNO_3	243,66	AgBr	5,92
Li_2SO_4	0,0	AgI	206,84
NaNH_2	0,004	AgNO_3	86,04
NaF	0,35	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	80,22
NaCl	3,02	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	87,08
NaBr	137,95	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	97,22
NaI	161,9	BaCl_2	0,0
NaSCN	205,5	MnI_2	0,02
NaNO_3	97,6	ZnI_2	0,1
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,17	ZnO	0,0
Na_2SO_4	0,0	H_3BO_3	1,92

Из неорганических соединений в жидком аммиаке растворимы главным образом соли аммония и щелочных металлов (нитраты, нитриты, перхлораты, тиоцианаты), нитраты щелочноземельных металлов, хлориды, бромиды, иодиды и нитрат серебра, сероводород и некоторые другие соединения (табл. 3). При этом в отличие от растворимости в воде растворимость галогенидов серебра и щелочных металлов в жидком аммиаке изменяется в следующем порядке: иодиды > бромиды > хлориды > фториды.

Благодаря различной растворимости многих веществ в NH_3 и H_2O в среде аммиака успешно протекают многие реакции обмена, не идущие в водных растворах. Как, например:



При взаимодействии солей аммония с нитратами различных элементов получаются осадки разных цветов. Несомненно, что многие из реакций двойного обмена могут быть использованы в химико-аналитических целях. Растворимость некоторых органических соединений в жидком NH_3 качественно рассмотрена ниже.

1. **Углеводороды.** Алканы нерастворимы; алкены и алкины слегка растворимы; бензол хорошо растворим; толуол образует два жидких слоя, в нижнем слое содержится аммиак ниже 15 °С.

2. **Спирты.** Простые спирты и гликоли смешиваются с жидким аммиаком во всех отношениях: фенолы слегка растворимы.

3. **Карбоновые кислоты** образуют аммониевые соли; те из них, которые имеют низкую молекулярную массу, растворимы; растворимость уменьшается по мере увеличения молекулярной массы.

4. **Эфиры.** Сложные эфиры отличаются высокой растворимостью в жидком аммиаке, понижающейся по мере увеличения размеров алкильных радикалов. Простые эфиры умеренно растворимы, высокомолекулярные плохо растворимы.

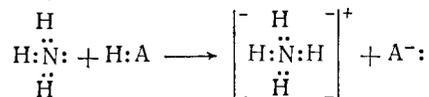
5. **Амины.** Низкомолекулярные амины растворимы, но по мере увеличения молекулярной массы растворимость снижается; кроме того, растворимость уменьшается в следующем порядке: первичные > вторичные > третичные.

6. **Другие азотсодержащие соединения.** Пиридин, хиолин, индол, пиррол, карбазид, триазолы, тетразолы, амиды и т. д. достаточно хорошо растворимы в жидком аммиаке.

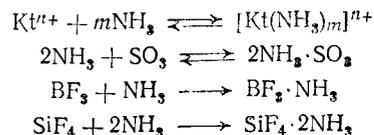
5.1.3. Реакции аммонирования

К реакциям аммонирования относятся реакции, которые сопровождаются соединением молекул аммиака с другими молекулами, атомами или ионами, образуя огромное число комплексных соединений. Наибольшее значение среди них имеют комплексные соединения аммиака с ионами металлов — аммиакаты, являющиеся аналогами соответствующих аквакомплексов, гидратов. Однако аммиакаты и гидраты существенно отличаются друг от друга [247].

В общем виде реакции аммонирования с водородсодержащими кислотами можно представить в виде следующего уравнения:



Примерами реакций аммонирования могут служить

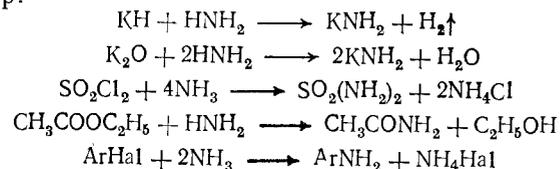


5.1.4. Реакции аммонолиза

К реакциям аммонолиза относятся реакции, в которых атом, ион или радикал соединения, подвергаемого аммонолизу, замещается на амидную ($-\text{NH}_2$), имидную ($=\text{NH}$) или нитридную ($\equiv\text{N}$)

группу. Так, аммиак реагирует с большим числом соединений, образуя разнообразные азотсодержащие соединения, формально являющиеся аналогами продуктов реакций гидролиза, протекающих в воде.

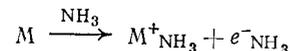
Например:



5.1.5. Реакции окисления — восстановления

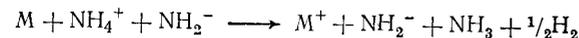
Жидкий аммиак является прекрасным растворителем для проведения многих редокс-реакций. В NH_3 растворяются некоторые металлы с низкими значениями ионизационных потенциалов и высокими энергиями сольватации (главным образом, щелочные и щелочноземельные металлы). Эквивалентная электропроводность растворов металлов в жидком аммиаке выше электропроводности других электролитов в водных и неводных растворах [248].

Все растворы металлов в жидком аммиаке, как правило, неустойчивы и разлагаются с образованием аммонизированных катионов и электронов [249]:

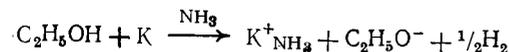
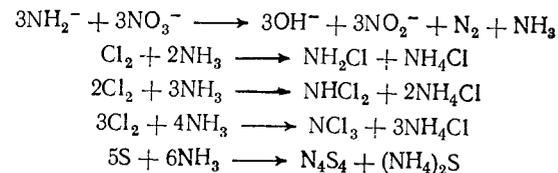


Возможно образование ионных пар аммонизированного иона металла и электрона — $\text{M}^+_{\text{NH}_3} \cdot e^-_{\text{NH}_3}$, одного аммонизированного катиона и двух аммонизированных электронов — $\text{M}^+_{\text{NH}_3} \cdot 2e^-_{\text{NH}_3}$, а также двух аммонизированных катионов и двух аммонизированных электронов — $2\text{M}^+_{\text{NH}_3} \cdot 2e^-_{\text{NH}_3}$. Более подробно эти вопросы рассмотрены в [23, 248, 249].

Растворение металлов в жидком аммиаке можно рассматривать как реакцию окисления — восстановления, уравнение которой можно представить в следующем виде:



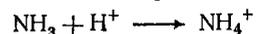
В жидком аммиаке протекают редокс-реакции, в которых принимают участие сильные окислители и сильные восстановители:



и т. д.

5.1.6. Кислотно-основные взаимодействия в среде аммиака

В реакциях с кислотами аммиак проявляет основные свойства:



В реакциях с сильными основаниями аммиак ведет себя как кислота:



Основность аммиака во много раз выше основности воды, а кислотность аммиака значительно ниже кислотности воды.

Кислоты с $pK=12$, т. е. очень слабые в воде кислоты, ведут себя в жидком аммиаке как сильные кислоты.

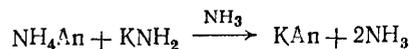
Сила кислот, проявляющих кислотный характер в водных растворах, нивелируется в жидком аммиаке.

Благодаря повышенному сродству аммиака к протону соли аммония отличаются большей устойчивостью, чем соли гидроксония. Например, NH_4^+Cl^- более устойчив, чем $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$.

Подобно воде и ее аналогам жидкий аммиак подвергается самодиссоциации. В результате образуются аммоний- и амид-ионы:



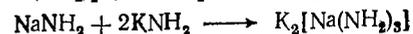
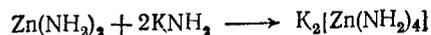
Константа автопротолиза $K_S = [\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-]$ имеет очень низкое значение, равное $1,9 \cdot 10^{-33}$ при -50°C [242]. По данным других авторов, оно равно $5 \cdot 10^{-27}$ и $2 \cdot 10^{-28}$ [250, 251]. NH_4^+ -Ионы, являясь аналогами H_3O^+ -ионов, имеют кислотный характер; NH_2^- -ионы — аналоги OH^- -ионов — обладают более сильными основными свойствами, чем OH^- -ионы в воде. Подвижности аммоний- и амид-ионов в жидком аммиаке равны 142 и 166 соответственно, т. е. значительно ниже подвижностей ионов гидроксония и гидроксила в воде (350 и 198 соответственно). Взаимодействия аммониевых солей с амидами металлов и неметаллов в среде жидкого аммиака представляют собой типичные кислотно-основные реакции:



Взаимодействия амид-ионов с другими соединениями (кроме NH_4^+ -солей), проявляющими кислотные свойства, также являются типичными реакциями кислотно-основного характера, например:

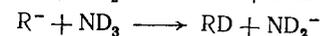


Подобно амфотерным гидроксидам цинка, алюминия и др., способным при растворении в избытке гидроксида калия или натрия образовывать гидроксокомплексы, многие амиды, имиды и нитриды металлов растворяются в жидком аммиаке в присутствии амида калия с образованием соответствующих амидокомплексов:



Жидкий аммиак как основание. Благодаря четко выраженному основному характеру аммиак оказывает сильное влияние на многие соединения. В жидком NH_3 ионизируются не только сильные и слабые в воде кислоты, но и некоторые вещества, не проявляющие кислотных свойств или играющие роль слабых оснований в воде. Последние ведут себя в его среде как кислоты (неорганические и карбоновые кислоты, фенолы, амиды и имиды кислот, гетероциклические соединения, углеводы, углеводороды и др.). Это доказывают, как показал Шатенштейн [37], реакции обмена дейтерием между дейтерированным аммиаком (ND_3) и углеводородами.

Например, реакция дейтерирования индана $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{RH})$ с ND_3 может быть представлена следующими уравнениями:

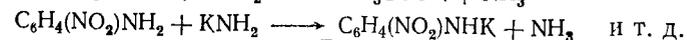
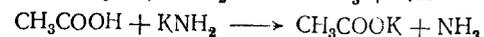


Все это свидетельствует о том, что жидкий аммиак является более сильным основанием, чем вода. Если сравнить показатели констант автопротолиза pK_S (см. табл. 1) и сопоставить абсолютные шкалы кислотности — основности воды и аммиака, то можно заключить, что основность аммиака приблизительно в 10^{12} раз выше основности воды.

При растворении в жидком аммиаке сильные в воде кислоты превращаются в соответствующие аммонийные соли.

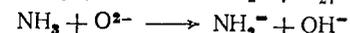
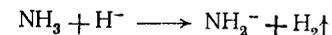
Вследствие более низкой диэлектрической проницаемости аммиака по сравнению с ϵ воды межмолекулярное взаимодействие в NH_3 проявляется сильнее, чем в H_2O . Коэффициенты электропроводности растворов сильных, слабых и очень слабых кислот в воде, различающиеся в сотни и тысячи раз, в жидком аммиаке для тех же кислот оказываются практически одинаковыми.

В жидком аммиаке основные свойства проявляет относительно небольшое число соединений. Самыми сильными основаниями в нем являются амиды металлов, содержащие в своем составе одинаковые с анионами растворителя амид-ионы. Они способны вступать в кислотно-основное взаимодействие со многими соединениями, являющимися в NH_3 кислотами:



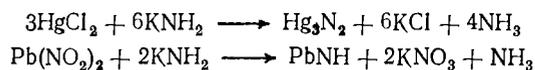
Жидкий аммиак как кислота. В общем виде взаимодействие аммиака как кислоты с сильным основанием может быть представлено уравнением $\text{NH}_3 + \text{X}^- \rightarrow \text{NH}_2^- + \text{HX}$ (H_2 , OH^- , H_2O и др.)

Например:



и т. д.

Реакции образования аминов, иминов, нитрилов металлов также можно рассматривать как процессы образования солей трехосновной кислоты H_3N :

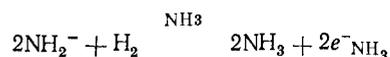


и т. д.

5.1.7. Реакции аммонизированных электронов

Исследование сольватированных (в частности, аммонизированных) электронов представляет исключительный интерес и позволяет понять образование таких электронов и их роль как активных элементарных частиц, обуславливающих течение многих химических, электрохимических и радиационных процессов.

Теоретические представления о природе сольватированных электронов и взаимодействии их с полярными растворителями, а также их спектральные характеристики рассмотрены в [252—254]. В химико-аналитическом аспекте большой интерес представляют работы американского ученого Джолли с сотр. [23, 255—262]. Им исследованы разнообразные реакции аммонизированных электронов [259]. Показано, что реакция молекулярного водорода с амид-ионами



может служить источником аммонизированных электронов для многих химических реакций. Авторы обращают внимание на реакции в металл-аммиачных растворах, сопровождающиеся выделением электронов и разрывом химической связи, как на многообещающую область химической науки. Реакции, протекающие в среде аммиака, систематизированы, приведена исчерпывающая литература. Следует отметить, что в литературе имеется больше указаний на реакции электронов в водной среде, чем на реакции более стабильных аммонизированных электронов. Исследование аммонизированных электронов имеет значительные преимущества по сравнению с изучением гидратированных электронов: гомогенные растворы аммонизированных электронов могут быть приготовлены в широком диапазоне концентраций и долго сохраняются; многие реакции электронов быстрее протекают в среде аммиака, чем в воде; продукты реакций аммонизированных электронов более устойчивы.

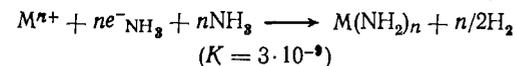
Ниже приведены примеры реакций аммонизированных электронов.

1. Реакция с аммиаком:

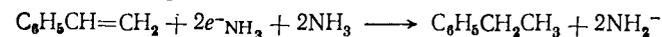


Экспериментально установлена константа равновесия этой обратимой реакции при комнатной температуре ($K=5 \cdot 10^4$) [258].

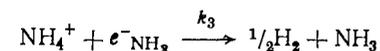
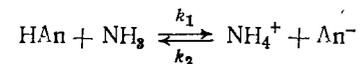
В присутствии ионов металлов, образующих относительно малорастворимые амиды, реакция протекает следующим образом:



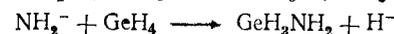
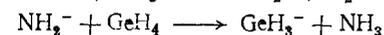
2. Реакция со стиролом:



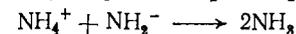
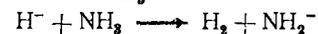
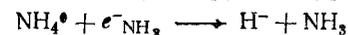
3. Реакции с протонными кислотами представляют наиболее важный тип реакций:



4. Реакции со слабыми кислотами. Взаимодействие слабой кислоты GeH_4 с аммонизированными электронами Джолли представляет следующим механизмом:



В некоторых случаях не исключается образование свободного аммония NH_4^0 , который далее реагирует по уравнениям



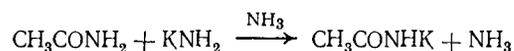
По аналогии высказывается мысль о возможности образования свободного гидроксония H_3O^0 .

5.1.8. Титрование в среде жидкого аммиака

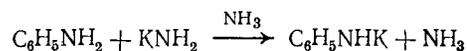
Рассмотренные выше реакции аммиака могут использоваться в химико-аналитических целях. Некоторые из них уже применяются в титриметрических методах анализа, но многие другие, потенциально представляющие большое практическое значение для аналитической химии, остаются пока неиспользованными.

Благодаря повышенной лабильности водорода в молекулах растворенных в жидком аммиаке веществ оказывается возможным успешно осуществлять их кислотно-основное титрование. К таким соединениям относятся сильные, слабые и очень слабые кислоты в воде (неорганические и органические кислоты, фенолы, амиды и имида кислоты, ароматические амины, нитросоединения и др.). Например, ацетамид проявляет в воде очень слабые кислот-

ные свойства ($K_A = 10^{-15}$). В жидком аммиаке он ведет себя как умеренно сильная кислота, благодаря чему его можно количественно оттитровать стандартным аммиачным раствором амида калия:



Анилин, как известно, проявляет в воде слабые основные свойства ($K_B \approx 10^{-10}$). В жидком аммиаке анилин ведет себя как слабая кислота; его также можно оттитровать амидом калия:



n-Нитроанилин является еще более слабым основанием, чем анилин ($K_B \approx 10^{-12}$). В жидком аммиаке нитроанилин оказывается более сильной кислотой, чем ацетамид.

Таким образом, сила указанных соединений как кислот в жидком аммиаке нивелируется. Поэтому многие соединения могут быть оттитрованы в его среде стандартными аммиачными растворами сильных оснований.

Перспективны для титриметрических методов анализа и реакции обмена, окисления — восстановления и другие, протекающие в жидком аммиаке.

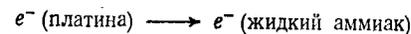
Для титрования разнообразных веществ (азотной кислоты, бензамида, ацетамида и др.) в среде жидкого аммиака применяют специальные установки. Одна из них описана Шатенштейном [263], осуществившим титрование растворов в жидком аммиаке и исследовавшим кислотно-основные индикаторы в NH_3 [242].

Титрантом при титровании кислот в среде жидкого аммиака служит, как уже отмечалось, стандартный аммиачный раствор амида калия. Кислоты средней силы в воде могут быть оттитрованы дифференцированно в NH_3 . Количественно можно дифференцированно оттитровать бензамид и другие амиды кислот [255]. Техника химических и физико-химических исследований в жидком аммиаке и других сжиженных газах изложена в [30].

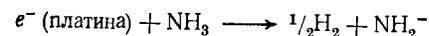
Джолли провел очень интересные исследования по титрованию в среде жидкого аммиака [260], подтвердившие, что многие вещества, не проявляющие кислотных свойств в водных растворах, ведут себя в NH_3 как кислоты средней силы. Благодаря этому жидкий аммиак представляет собой растворитель, позволяющий проводить в его среде кислотно-основное титрование указанных веществ. Джолли использовал кулонометрическое титрование, позволяющее избежать употребления стандартных растворов, которые кипят при температуре ниже комнатной ($-33,38^\circ\text{C}$) [31].

Конкретно титрантом в этом случае являются аммонизированные электроны, отличающиеся сильно основным характером (см. гл. 9). Конечную точку титрования (КТТ) определяли с помощью индикаторов или потенциометрическим методом. КТТ соответствует эквивалентному количеству электричества и определяемого вещества.

В основе электродного процесса лежит растворение электронов:



Побочной реакцией может быть



Однако эта реакция не приводит к ошибке титрования, так как амид-ионы депротонируют кислоты



нейтрализуя эквивалентное количество определяемой кислоты.

Кривая титрования характеризуется двумя скачками: первый соответствует содержанию кислоты; второй обусловлен присутствием воды, которая содержится в аммиаке, в реагентах и в стеклянной посуде и от которой практически невозможно освободиться.

При титровании слабых кислот вместо удаления воды исследователи прибегали к предварительному определению ее в неводной среде, а впоследствии авторы стали прибавлять в анализируемую среду известное количество воды, связанной в кристаллической соли ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Вода ведет себя в аммиаке как одноосновная кислота, титруемая до образования OH^- -ионов.

Кулонометрическим методом оттитрованы в среде аммиака хлорид аммония; бортрифторамин; гуанидиний-ионы, реагирующие как двухосновная кислота; сульфамид, проявляющий себя как двухосновная кислота; карбамид, являющийся в среде NH_3 моно-кислотой; дифениламин, действующий как слабая кислота, и т. д.

Несмотря на потенциальную возможность кислотно-основного титрования аммиачных растворов слабых кислот, не проявляющих кислотных свойств в водных растворах, оно не нашло пока широкого распространения, по мнению Джолли, главным образом из-за отсутствия простого метода определения КТТ. Самым простым методом такого рода является индикаторный способ, предложенный Шатенштейном [30]. Поскольку корректное использование индикаторов в аналитической химии неводных растворов требует знания величин pK , соответствующих изменению окраски индикаторов, были исследованы многие индикаторы и установлены нижний и верхний пределы резкого изменения окраски индикаторов, сведения о которых и соответствующую литературу можно почерпнуть из фундаментального исследования Джолли с сотр. [261].

Многочисленные реакции обмена, окисления — восстановления, аммонолиза, реакции неметаллов (фосфора, серы, иода) и металлов, растворимых в NH_3 , органических соединений (спиртов, карбоновых кислот, альдегидов и кетонов, алкилсульфокислот, алкил- и арилсульфоновых кислот, амидов и амидинов, гетероциклических азотсодержащих оснований) и др., протекающие в жид-

ком аммиаке, широко представлены в монографии Сислера [77].

Помимо указанных выше литературных источников рекомендуют также работы [264, 165].

5.2. РЕАКЦИИ В ЭТИЛЕНДИАМИНЕ

5.2.1. Общая характеристика этилендиамина как растворителя

Этилендиамин $(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_2)_2$ (ЭДА) относится к протофильным растворителям. Из многоатомных аминов он наиболее широко применяется в аналитической химии [26]. Впервые ЭДА был использован в качестве сильноосновного растворителя в титриметрическом методе анализа в 1948 г. [266] для титрования карбоновых кислот и фенолов. Позднее он был исследован в химико-аналитическом аспекте рядом ученых [267—271].

Канадские ученые [272] изучили кислотно-основное взаимодействие большого числа кислот различной силы в среде этилендиамина. В качестве основного титранта они использовали стандартные этилендиаминовые растворы монокристаллической соли этилендиамина $\text{LiHNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Установлено, что даже сильные в воде электролиты слабо диссоциируют в этилендиаминах. Это указывает на то, что в этом растворителе сила кислот изменяется не в соответствии с изменением их степени диссоциации, как в водных растворах, а определяется степенью ионизации продукта присоединения кислоты к этилендиамину. Это подтверждается другими авторами [273, 274], отмечающими, что в отличие от водных растворов разница между степенью диссоциации сильных и слабых электролитов в среде этилендиамина невелика и не является мерой силы кислот и оснований в нем.

5.2.2. Кислотно-основные взаимодействия в среде этилендиамина

Кислотно-основное взаимодействие ЭДА с кислотами сопровождается образованием ионов лиония ЭДА· H^+ и сопряженного основания растворенной кислоты — аниона кислоты:



Успешное титрование в среде ЭДА обуславливается рядом его физико-химических свойств: легкостью образования ионов лиония, относительно хорошей растворяющей способностью и т. п.

При титровании электролитов в среде ЭДА титрант должен иметь большую основность, чем анион титруемой кислоты. В работе [272] в зависимости от силы титруемого электролита скачки титрования литиевой солью этилендиамина изменялись от 1300 мВ для HCl до 150 мВ для дифенилметана, являющегося очень слабой кислотой [$\text{pK}(\text{H}_2\text{O}) = 35$].

Следует учитывать, что даже сильные в воде электролиты слабо диссоциируют в среде ЭДА.

Наличие трудно удаляемых примесей в ЭДА ограничивает его применение в научно-исследовательских лабораториях для прецизионных измерений [275].

5.3. РЕАКЦИИ В ПИРИДИНЕ

5.3.1. Общая характеристика пиридина как растворителя

Пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ относится к группе координирующих растворителей и имеет одно из самых высоких донорных чисел $\text{DN}_{\text{SbCl}_5} = 33,1$. Вследствие этого он образует большое число комплексных соединений [23, 247]. Электролиты в его среде относительно слабо диссоциируют, ионы находятся в ассоциированном состоянии. Наличие неподеленной электронной пары на атоме азота обуславливает его основные свойства [214]. Вследствие этого его часто относят к классу протофильных растворителей.

Пиридин является хорошим растворителем для неорганических и органических соединений. Кислотные свойства слабых кислот усиливаются в пиридине, который, проявляя основные свойства, является нивелирующим растворителем по отношению к ним. Соли и сильные кислоты дифференцируются в среде пиридина, отличающегося малым значением ϵ . Сильные кислоты по силе располагаются в пиридине следующим образом: $\text{HI} > \text{HNO}_3 > \text{HBr} > \text{HCl}$. Они образуют с пиридином соли пиридиния $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+\text{A}^-$.

Чистый пиридин или его смеси с другими растворителями (углеводородами, кетонами) довольно часто находят применение в аналитической химии. Он имеет относительно слабые основные свойства. По сравнению с сильноосновным растворителем гидразином, характеризующимся высокой ϵ и являющимся самым нивелирующим растворителем по отношению к кислотам, пиридин обладает большим дифференцирующим эффектом в отношении сильных кислот.

Пиридин в качестве растворителя применяется в титриметрических методах анализа для титрования минеральных, моно- и дикарбоновых кислот, фенолов и их производных, сульфаниламидов, оксиантрахинонов, салицилового альдегида, полимеров акриловой кислоты и т. д. [115].

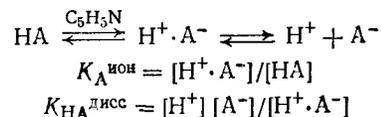
В работах Стреули [276, 277] приведены результаты количественного определения методами титриметрического анализа в пиридиновых растворах карбоновых кислот, фенолов, крезолов, хлорфенолов, нитрофенолов, динитрофенолов и др.

Пиридин используется также для дифференцированного титрования многокомпонентных смесей кислот, например, смесей азотной кислоты с оксикарбоновыми кислотами и фенолами [278], серной кислоты и гидроэтилсульфата [279], смесей серной кислоты с гидрометилсульфатом и др. [280—282].

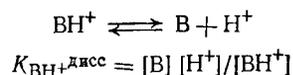
К числу недостатков пиридина относится токсичность и сильный неприятный запах, а также наличие трудно удаляемых посторонних примесей. Эти недостатки ограничивают его практическое применение в заводских и научно-исследовательских химико-аналитических лабораториях.

5.3.2. Кисотно-основные взаимодействия в среде пиридина

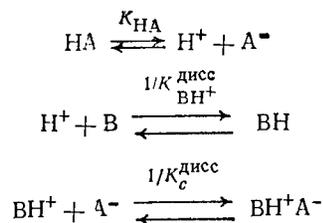
Обычно считают, что в пиридине — растворителе с низкой диэлектрической проницаемостью — находятся ионные пары как промежуточные звенья при диссоциации протолитических кислот [283, 284]:



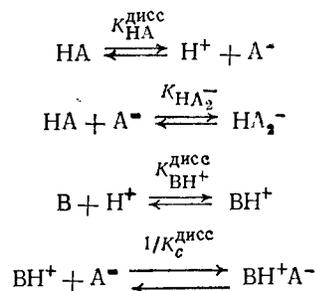
При диссоциации кислот аммонийного типа



Согласно Босу при титровании кислоты НА основанием В имеют место следующие равновесия:



Если имеется гомосопряжение (см. с. 104), то рассматривается следующая система равновесия:



Результаты спектрофотометрического исследования указывают, что $K_{\text{дисс}}$ полинитрофенолов и сульфоталенов исключает возможность образования ионных пар в среде пиридина [285]. На это

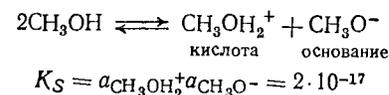
указывают и некоторые другие данные. Между тем соли аминов с HCl и HClO₄ диссоциируют в пиридине не полностью.

Очевидность гомосопряжения была подтверждена при титровании некоторых полинитрофенолов тетраметилгуанидином. Результаты спектроскопического исследования методами ИКС и комбинационного рассеяния природы ионных пар и термодинамики конверсии ионов рассмотрены в [64].

Глава 6

РЕАКЦИИ В АМФИПРОТНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ — СПИРТАХ

К типичным амфипротным растворителям относятся, главным образом, вода, гидроксилсодержащие неводные растворители — аналоги воды и спирты, проявляющие себя одновременно и как кислоты и как основания:

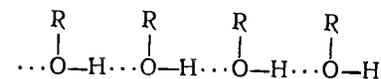


Спирты [168, 286—288] и их смеси с другими растворителями: с водой [289—292], кетонами [13, 293], эфирами [294, 295], петролейным эфиром [168], углеводородами и их галогенпроизводными [296—304], амидами [305], ацетонитрилом [306], диметилсульфоксидом [89] — нашли чрезвычайно широкое применение в аналитической химии неводных растворов [5, 115, 168].

В титриметрических методах анализа ранее всех других начали применять этанол. С давних пор его использовали для определения свободных кислот или кислотного числа при анализе нерастворимых в воде разнообразных масел, жиров, смолистых веществ и технических продуктов [115].

6.1.1. Общая характеристика спиртов как растворителей

Физические и химические свойства спиртов подробно описаны [214, 307, 308]. Отметим лишь следующее. В жидком и твердом состоянии молекулы спиртов подобно молекулам воды ассоциированы с помощью водородных связей:



чем и объясняются аномально высокие температуры кипения спиртов.

Константы автопротолиза большинства спиртов (см. табл. 1) определены с достаточной точностью, что позволяет надежно об-

основать выбор растворителя для конкретного титриметрического метода анализа. Несмотря на то что химиками предложено большое число самых разнообразных растворителей для аналитической практики, спирты до настоящего времени сохраняют одно из главных положений в аналитической химии неводных растворов. Это объясняется их свойствами: многие спирты при обыкновенной температуре бесцветные легкоподвижные жидкости (за исключением *трет*-бутанола с $T_{пл}=25,5^{\circ}\text{C}$ и $T_{кип}=82,8^{\circ}\text{C}$); сравнительно недорого, отличаются высокой растворяющей способностью даже в тех случаях, когда растворяемое вещество имеет относительно высокую молекулярную массу; пары их сравнительно мало токсичны; пригодны для индикаторных, потенциометрических, кондуктометрических, спектрофотометрических, хроматографических и других методов анализа неорганических, органических и элементоорганических соединений; некоторые из них (изопропанол, *n*-бутанол, *трет*-бутанол) характеризуются хорошими дифференцирующими свойствами; большинство из титруемых в среде спиртов, кислот и фенолов дают резкие скачки титрования; хорошо растворимы в других органических растворителях и смешиваются с водой в любых соотношениях, что представляет большие удобства для использования их в аналитической химии.

Основные отличия спиртов от воды заключаются в следующем.

Спирты характеризуются повышенной по сравнению с водой растворяющей способностью в отношении органических веществ, в то время как вода является лучшим растворителем для многих неорганических соединений. Смеси спиртов с водой хорошо растворяют как неорганические, так и органические соединения.

Согласно [309], кислотность спиртов изменяется в следующем порядке: изопропанол < *n*-пропанол < бутанол < этанол < вода < метоксипропанол < бензиловый спирт < метанол < 2-аминоэтанол < метоксиэтанол (метилцеллозольв) < пропиленгликоль < этиленгликоль.

Спирты отличаются от воды более низкими значениями диэлектрической проницаемости, проявляют дифференцирующее действие. Продукты взаимодействия, образующиеся в среде спиртов, находятся главным образом в недиссоциированном состоянии.

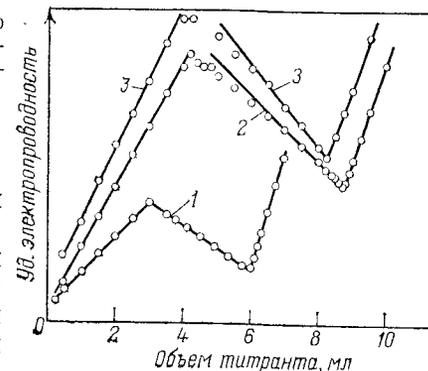
6.1.2. Дифференцирующее действие спиртов

Дифференцирующий эффект гидроксилсодержащих растворителей объясняется как уменьшением ϵ (по сравнению с ϵ_{H_2O}) и кислотности растворителей, так и размером и природой их радикалов.

Исследуя дифференцирующее действие кислородсодержащих растворителей (в том числе и спиртов), Дулова [310] пришла к выводу, что pK карбоновых кислот в алифатических спиртах возрастают с уменьшением ϵ растворителей больше, чем pK фенолов в тех же растворителях, что объясняется различием в ассоциации их ионов.

Рис. 7. Кривые кондуктометрического титрования алифатических дикарбоновых кислот 0,164 М раствором гидрокситетрабутиламмония в *трет*-бутаноле:

1 — щавелевая; 2 — янтарная; 3 — малоновая.



Особый интерес с позиции дифференцирующего действия представляют изопропанол и *трет*-бутанол, отличающиеся по сравнению с другими спиртами повышенным дифференцирующим эффектом в отношении веществ, проявляющих в их среде кислотный характер. По мнению Марпля [311], *трет*-бутанол является отличным дифференцирующим растворителем, в котором можно титровать кислоты. Наглядным примером могут служить кривые кондуктометрического титрования *трет*-бутаноловых растворов алифатических дикарбоновых кислот (рис. 7) [311].

Впервые *трет*-бутанол был применен в титриметрическом методе анализа в 1962 г. [312], а затем было исследовано его кислотно-основное равновесие [313]. Фундаментальное исследование *трет*-бутанола как растворителя проведено Кольтгофом и Чантоони [296].

В работах [95, 314, 315] потенциметрически исследовано нивелирующе-дифференцирующее действие спиртов (от метанола до *n*-октанола и *трет*-бутанола) в отношении моно- (от C_1 до C_{18}) и дикарбоновых кислот (от щавелевой до себациновой). Критериями нивелирующе-дифференцирующего действия растворителей считались: константы автопротолиза K_s и кислотности растворителя K_a , константа диссоциации электролитов в среде данного растворителя, а также значение pK_A и угла наклона прямых, отражающих зависимость

$$pK_{H_2A}(\text{ROH}) = fpK_{H_2A}(\text{H}_2\text{O}) \quad (6.1)$$

и

$$pK_{HA}(\text{ROH}) = fpK_{HA}(\text{H}_2\text{O}) \quad (6.2)$$

Исследования Смоловой и др. [95, 314—318] показали, что из всех спиртов нормального строения наибольшим дифференцирующим действием в отношении карбоновых кислот и их галогенпроизводных обладает *n*-бутанол, а из спиртов изомерного строения — *трет*-бутанол, причем спирты изомерного строения проявляют приблизительно одинаковое дифференцирующее действие в отношении дикарбоновых кислот.

По уменьшению дифференцирующего эффекта в отношении моно- и дикарбоновых кислот спирты располагаются в следующий ряд: *трет*-бутанол > *n*-бутанол > *n*-пентанол > *n*-гексанол > *n*-гептанол > *n*-октанол > *n*-пропанол > этанол > метанол.

Авторы разработали методы дифференцированного потенциометрического титрования смесей *трет*-бутанольных растворов дикарбоновых кислот: итаконной и изофталевой и терефталевой, маленовой, глутаровой, фумаровой, янтарной и терефталевой (и фумаровой), фумаровой и терефталевой, терефталевой и 3,4-нитрофталевой, малоновой и терефталевой, адипиновой и изофталевой, себациновой и изофталевой, а также трехкомпонентных смесей монокарбоновых кислот с дикарбоновыми.

Установлено, что на дифференцированное титрование близких по силе кислот существенное влияние оказывает наряду с другими известными факторами добавка «дифференцирующего» электролита, без которой подчас невозможно разделить оттитровать смесь веществ. Например, потенциометрический или хронопотенциометрический анализ смеси муравьиной и уксусной кислот проводят в присутствии салициловой (или фумаровой) кислоты в качестве дифференцирующего электролита:

<i>трет</i> -бутанол + бензольно-метанольный раствор ГТЭА + салициловая кислота		
растворитель	титрант	«дифференцирующий» электролит

а для анализа смеси уксусной и пропионовой кислот используют систему *трет*-бутанол + изопропанольный раствор изопропилата калия + хлорид цинка.

В некоторых случаях прибегают к титрованию двух или нескольких частей анализируемого раствора. Например, метод анализа трехкомпонентной смеси — муравьиной, уксусной и пропионовой кислот основан на потенциометрическом титровании двух аликвотных частей *трет*-бутанольного раствора: одну часть титруют бензольно-метанольным раствором ГТЭА в присутствии фумаровой кислоты, другую — изопропанольным раствором изопропилата калия в присутствии хлорида цинка и т. д.

Разработаны методы анализа и многих других двух- и трехкомпонентных смесей изопропанольных, изобутанольных и *трет*-бутанольных растворов смесей монокарбоновых кислот и их галогенпроизводных, смесей дикарбоновых кислот с монокарбоновыми кислотами и т. д. [319]. Дифференцирующее действие спиртов на силу кислот также рассмотрено Личковой [321].

Исследуя поведение солей редкоземельных элементов (РЗЭ) в среде спиртов, кетонов, амидов, углеводов и их галогенпроизводных, а также в среде смешанных растворителей, Милаев установил [321], что нитраты, хлориды и бромиды РЗЭ ведут себя в среде этих растворителей как сильные кислоты. Одним из смешанных растворителей, позволяющим производить дифференцированное титрование многокомпонентных смесей солей РЗЭ с солями других элементов и с кислотами, является смесь метанола с ацетоном.

Исследованы кислотные свойства спиртовых, метилкетоновых, диметилформамидных, диметилсульфоксидных раство-

ров перхлоратов РЗЭ и других элементов методом потенциометрического титрования [322—325]. Установлено, что наибольшим дифференцирующим эффектом в отношении указанных солей и хорошей растворяющей способностью обладают смешанные со спиртами растворители, отличающиеся высокими значениями pK_s .

Это подтверждают работы Балданова [326, 327], который исследовал кислотные свойства нитратов, хлоридов, бромидов, иодидов и перхлоратов бериллия, магния, кальция, стронция, бария и других элементов методами потенциометрического титрования, электропроводности и ЯМР в среде спиртов и других растворителей. Им предложен новый метод прямого титрования смесей солей магния, кальция, стронция и бария и их смесей с солями других элементов.

6.1.3. Природа дифференцирующего действия изомерных спиртов

Как было указано выше, изомерные спирты (изопропанол и *трет*-бутанол) по сравнению с метанолом проявляют повышенное дифференцирующее действие в отношении дикарбоновых кислот, которые можно рассматривать как смеси двух кислот одинаковой концентрации с константами диссоциации K_{H_2An} и K_{HAn^-} .

Значения pK_{H_2An} и pK_{HAn^-} для алифатических насыщенных дикарбоновых кислот в среде изомерных спиртов (табл. 4) были определены Смоловой [328] методом измерения э. д. с. цепей с переносом, а также методом сравнительного расчета. Показатели pK рассчитывались по уравнению Гендерсона:

$$pK_{H_2An} = pK_{ст} - \frac{E_{1/2}(H_2An)}{59}$$

$$pK_{HAn^-} = pK_{ст} - \frac{E_{1/2}(HAn^-)}{59}$$

Здесь $pK_{ст}$ — показатель константы диссоциации стандарта (бензойная или салициловая кислоты, х^ч); $E_{1/2}$ — потенциал полунейтрализации:

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(H_2An) - E_{1/2, ст}$$

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(HAn^-) - E_{1/2, ст}$$

Следует отметить, что подобно тому, как с каждым годом уточняются значения констант автопротолиза неводных растворителей, уточняются и pK кислот и оснований в неводных растворах. В работах разных авторов приводятся порой весьма противоречивые данные, иногда отличающиеся друг от друга на несколько порядков. В особенности это относится к K_{HAn^-} , которые в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью слишком малы для экспериментального определения. Кроме того, вторая ступень диссоциации дикарбоновых кислот сильно подавляется первой ступенью диссоциации H_2An . Разумеется, истинное значение константы диссоциации HAn^- не имеет столь большого практического значения в микроаналитическом аспекте, как константа автопротолиза растворителя.

Как видно из таблицы, разность ΔpK уменьшается по мере увеличения расстояния между двумя карбоксильными группами в молекуле кислоты. Указанные изомеры оказывают более слабый дифференцирующий эффект в отношении смесей алифатических

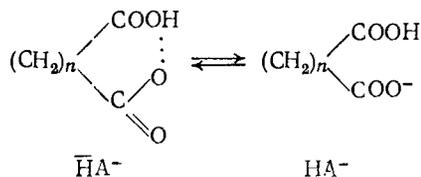
Таблица 4. pK_{H_2A} и pK_{HA^-} дикарбоновых кислот в спиртах изомерного строения [329]

Кислота	Изопропанол*		Изобутанол*		втор-Бутанол*		трет-Бутанол	
	pK_{H_2A}	pK_{HA^-}	pK_{H_2A}	pK_{HA^-}	pK_{H_2A}	pK_{HA^-}	pK_{H_2A}	pK_{HA^-}
Щавелевая	6,48	10,73	7,39	13,24	—	—	9,72	15,62
Малоновая	6,98	12,70	8,21	14,66	8,78	16,10	10,06	18,38
	6,95	14,50	7,84	14,90	8,21	15,90		
Янтарная	9,16	12,63	10,89	14,55	11,60	15,56	12,92	17,85
	9,13	13,90	9,80	14,50	10,60	15,50		
Глутаровая	9,35	12,27	11,27	13,98	12,04	14,67	13,21	15,92
	9,39	13,00	10,00	13,60	10,70	14,60		
Адипиновая	9,25	12,30	11,02	14,04	12,14	14,77	13,39	15,97
Пимелиновая	9,66	12,31	11,70	14,06	12,22	14,76	13,59	16,13
Пробковая	9,67	12,33	11,73	14,11	12,23	14,82	13,62	16,23
Азелановая	9,68	12,33	11,81	14,11	12,25	14,82	13,68	16,23
Себациновая	9,45	12,21	11,41	13,87	12,09	14,54	13,68	16,29

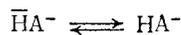
* В знаменателе — литературные данные, взятые из работы [306].

монокрбоновых кислот. Это объясняется в известной мере меньшей диэлектрической проницаемостью трет-бутанола ($\epsilon=12,47$), чем у метанола ($\epsilon=37,92$), и, как отмечают в своих новых работах Кольтгоф и Чантони [34, 296], образованием внутримолекулярной водородной связи в моноанионах дикарбоновых кислот в среде изопропанола и трет-бутанола.

В растворах некоторых дикарбоновых кислот существует следующее равновесие однозарядного аниона (HA^-):



т. е.



где $\bar{N}A^-$ — анион с водородной связью.

В водном растворе щавелевой, о-фталевой и фумаровой кислот не наблюдается образования $\bar{N}A^-$, так как вода сольватирует карбоксильные группы. Вследствие этого в водных растворах, а также в среде нормальных низкомолекулярных спиртов внутримолекулярная водородная связь в NA^- -ионах дикарбоновых кислот про-

является слабо. В трет-бутаноле, так же как в диполярных апротонных растворителях, являющемся значительно более слабым донором протона по сравнению с CH_3OH , равновесие $NA^- \rightleftharpoons \bar{N}A^-$ сдвигается вправо. Это объясняет то, что константа образования внутримолекулярной связи в NA^- -ионах намного больше в трет-бутаноле, чем в воде или метаноле.

Дифференцирующее действие трет-бутанола в отношении дикарбоновых кислот напоминает поведение диполярных апротонных растворителей, например АН, ДМСО и других.

Известно, что ΔpK двухосновных кислот в среде высокодифференцирующего растворителя (ВДР), например ацетонитрила — ДАР, больше, чем в воде:

$$\Delta pK(\text{ВДР}) > \Delta pK(\text{H}_2\text{O})$$

Поэтому, когда $\Delta pK(\text{H}_2\text{O})$ очень мало, чтобы оттитровать ступенчато H_2A , ее следует титровать в среде ВДР. Например, для янтарной кислоты:

в воде

$$pK_2 = 5,6, \quad pK_1 = 4,2$$

$$\Delta pK(\text{H}_2\text{O}) = 5,6 - 4,2 = 1,4$$

в ацетонитриле

$$pK_2 = 29,0, \quad pK_1 = 17,6$$

$$\Delta pK(\text{АН}) = 29,0 - 17,6 = 11,4$$

Благодаря этому наблюдается большой скачок при титровании янтарной кислоты гидроксидом тетраалкиламмония в среде ацетонитрила.

Большое значение $\Delta pK(\text{АН})$ по сравнению с $\Delta pK(\text{H}_2\text{O})$ объясняется сильной внутримолекулярной связью в NA^- в среде диполярных апротонных растворителей.

6.1.4. Химико-аналитическое исследование систем со спиртами

Певзнер [330] исследовала влияние ряда неводных растворителей, в том числе метанола и изопропанола, на свойства диаминов и разработала титриметрические методы их анализа в указанных средах.

Кудрейко и др. [331] исследовали влияние спиртов на поведение ненасыщенных дикарбоновых кислот методом хронопотенциометрического титрования; оценены значения показателей констант ионизации дикарбоновых кислот и определены значения pK_s бутанола, пентанола, гексанола и октанола.

Методом кислотно-основного потенциометрического титрования исследованы алифатические и ароматические аминокислоты в среде спиртов и в других растворителях [331—335]. Установлено, что указанные кислоты проявляют в среде спиртов близкие кислотно-

основные свойства. Для отдельного титрования смесей аминокислот и фармацевтических препаратов на их основе рекомендованы смешанные растворители: изоспирты с ДАР, уксусная кислота — ацетонитрил; уксусная кислота — уксусный ангидрид — хлороформ.

Хантургаев и др. [336] исследовали кислотно-основные свойства солей галлия, индия, таллия, селена, теллура и др. методом автоматического титрования в среде метанола, этанола, пропанола, изопропанола, бутанола, пентанола и других растворителей. Разработаны методы дифференцированного титрования смесей указанных солей в среде смешанных растворителей: изопропанол — ацетон и других.

Файзулаев и др. [337] изучили полярографическое поведение неводных растворов аминов, аминокислот, альдегидов и кетонов. Разработаны методы биамперометрического титрования с двумя медными индикаторными электродами изопропанольных растворов алифатических и ароматических аминов и некоторых аминокислот, основанные на кислотно-основном взаимодействии этих веществ с изопропанольным раствором HCl.

Разработан также метод прямого диаперометрического титрования альдегидов и кетонов и их смесей на фоне изопропанольного раствора пиридина, основанный на реакции оксимирования альдегидов и кетонов изопропанольным раствором гидрохлорида гидроксилamina [338].

Яровенко и Бартикова [339] впервые провели измерения электропроводности комплексных хлоридов платины, иридия, рутения, палладия, осмия и родия в среде алифатических спиртов и их смесей с ацетоном. Данные по электропроводности указанных комплексных соединений использованы ими для определения констант диссоциации электролитов.

В работе [340] измерены константы автопротолиза алифатических спиртов. Установлено, что величины $pK_s(\text{ROH})$, оцененные по корреляционным уравнениям, хорошо согласуются с литературными данными.

Балаятинская изучила влияние алифатических спиртов C_1-C_5 на скорость реакции алкоксимеркурирования олефинов и определила термодинамические характеристики сольватации перхлората ртути(II) в воде и спиртах [341].

Зеленина [342] измерила набухаемость катионитов в H-форме и анионитов в OH-форме в метаноле, изопропаноле, ацетоне и в других растворителях. Полученные данные были использованы в химико-аналитических целях.

Александров и Спирина [343] предложили составы нескольких образцов стандартных буферов и исследовали кислотность разбавленных растворов в системах пропанол-2 — вода, используя для этой цели метод Вольта-потенциалов [344].

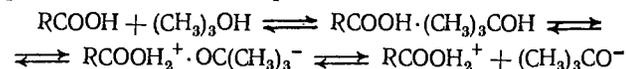
Изучено поведение ионоселективных электродов в неводных растворителях на примерах иодидселективного [329, 345], хлоридселективного [346] и фторидселективного мембранного электрода

[347—350]. Показано, что в водноорганических средах, содержащих метанол, этанол, диоксан, ацетон, селективные свойства электродов улучшаются с увеличением содержания органического компонента в смешанном растворителе [348].

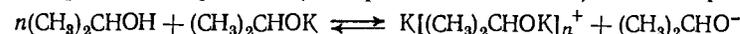
6.1.5. Кислотно-основные взаимодействия при титровании спиртовых растворов электролитов

Процесс титрования кислот RCOOH в среде *трет*-бутанола можно представить в виде следующих уравнений кислотно-основного взаимодействия:

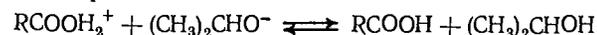
растворение кислоты в спирте



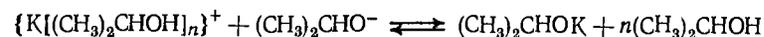
растворение титранта (изопропилата калия) в изопропаноле



кислотно-основное взаимодействие RCOOH₂⁺-ионов с изопропилат-ионами титранта



и сольватированных ионов калия с анионным основанием растворителя:



При титровании кислоты НАп в среде этанола другим титрантом, например бензольно-метанольным раствором ГТЭА, кислотно-основное равновесие обуславливается взаимодействием ионов лиония растворителя — катионной кислоты — C₂H₅OH₂⁺ с ионами гидроксила титранта.

Титрование аминов RNH₂ в этаноле диоксановым раствором хлорной кислоты можно представить следующим образом: автопротолиз растворителя



растворение амина в спирте



растворение титранта (хлорной кислоты) в диоксане (DO)



кислотно-основное взаимодействие ионов лиония диоксана с анионным основанием — этилат-ионами:



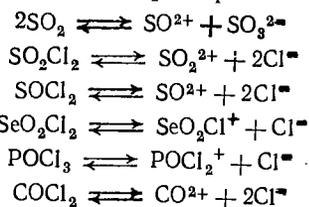
и катионной кислоты RNH₃⁺ с хлорат-ионами:



РЕАКЦИИ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Все апротонные растворители условно можно разделить по составу на две основные группы. Первую группу составляют апротонные растворители, не содержащие в своем составе водорода: SO_2SOCl_2 , SeO_2Cl_2 , COCl_2 , N_2O_4 , POCl_3 , SbCl_3 и др. Ко второй группе относятся растворители, содержащие в своем составе водород: C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, C_6H_{14} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и др.*

Кислотно-основные взаимодействия в апротонном растворителе первой группы по Льюису обычно рассматриваются с позиции автопротолиза растворителя. Например:



и т. д.

Кислотными свойствами обладают положительно заряженные ионы, а основными — отрицательно заряженные.

В апротонном растворителе вещество, способствующее увеличению концентрации катионов, является кислотой, а увеличению концентрации анионов — основанием.

В отличие от апротонных растворителей, не содержащих водорода, но способных подвергаться автопротолизу, апротонные растворители, содержащие водород, очень часто рассматриваются как «инертные» растворители, не способные диссоциировать, что не соответствует действительности. В среде апротонных растворителей возможно существование протолитического кислотно-основного равновесия [242], что доказывается обратимым изменением окраски индикаторов в их среде при добавлении основания и протонной кислоты.

Несмотря на то что в состав молекул апротонных растворителей второй группы входят атомы водорода, они в обычном смысле не являются донорами протонов и не участвуют как протогенные растворители в реакциях кислотно-основного взаимодействия. Кроме того, они не обладают и большим сродством к протонам, т. е. не являются акцепторами протонов и не участвуют в реакциях кислотно-основного взаимодействия как протофильные растворители, проявляющие акцепторные свойства.

*Особую группу апротонных растворителей составляют полярные, или дипольные, апротонные растворители (ДАР) (см. 2.2.4.2).

Тем не менее, как показывают реакции изотопного обмена водорода в среде жидкого дейтероаммиака, дейтеросерной кислоты и жидких дейтерийгалогенидов [37], «инертные» растворители, например углеводороды, в действительности проявляют кислотно-основные свойства. К кислотно-основным реакциям углеводородов можно отнести взаимодействие их с электронами, гидридами, гидроксидами, металлоорганическими соединениями, галогенидами алюминия, сурьмы и т. д. Например:

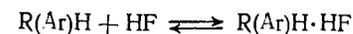


В то же время



и т. д.

Продукты их присоединения к кислотам



являются слабыми электролитами, растворы их не проводят электрический ток. Водородсодержащие апротонные растворители, как правило, слабо распадаются с образованием карбоний-ионов по уравнению



Чем сильнее HA и чем выше диэлектрическая проницаемость среды, тем вероятнее ионизация продукта присоединения, т. е. тем более отчетливо углеводороды проявляют основные свойства.

Следовательно, деление растворителей на группы по их протодонорным и акцепторным свойствам условно и распространяется лишь на те соединения, которые явно ведут себя как протогенные, протофильные или проявляют типично амфипротный характер.

Трудно переоценить значение апротонных (инертных) растворителей в аналитической химии, применяемых в самых разнообразных областях химико-аналитической практики, в частности, при титровании неводных растворов электролитов. Несмотря на их кажущуюся инертность, они в смеси с другими растворителями играют большую роль в протолитических реакциях.

Применение смесей апротонных растворителей с другими растворителями в ряде случаев дает некоторые преимущества. Во-первых, смеси растворителей отличаются лучшей растворяющей способностью, в особенности по отношению к веществам, нерастворимым в подходящих индивидуальных растворителях или достаточно полно не экстрагируемым ими или выпадающим в осадок в процессе титрования.

Во-вторых, добавление апротонных растворителей к протолитическим оказывает желаемое влияние на константу автопротолиза и сольватирующую способность среды, резкость конечных точек

титрования, способствующих более четкому определению точки эквивалентности. Это влияние связано с изменением диэлектрической проницаемости среды, так как значения ϵ большинства апротонных растворителей второй группы очень низкие. Расположим некоторые апротонные растворители в порядке возрастания ϵ . $\epsilon = 1 \div 2$: *n*-пентан и циклопентан, 2,2,4-триметилпентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан; $\epsilon = 2 \div 3$: циклогексан, метилциклогексан, *цис*- и *транс*-декалин, *n*-ксилол, бензол, мезитилен, *m*-ксилол, толуол, этилбензол, *o*-ксилол, тетралин.

В-третьих, употребление смесей вместо дорогих индивидуальных растворителей при массовых анализах дает и определенный экономический эффект.

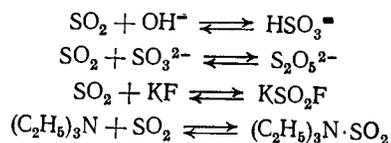
7.1. РЕАКЦИИ В ЖИДКОМ ДИОКСИДЕ СЕРЫ

Свойства жидкого SO_2 как растворителя рассмотрены в ряде работ [264, 351]. Он является превосходным растворителем для многих органических соединений и применяется как селективный экстрагент различных углеводородов. Он растворяет и неорганические соединения (сульфиты, галогениды и др.), с которыми образует сольваты. Сульфиты щелочных металлов являются типичными основаниями в среде SO_2 . Соединения, содержащие в своем составе SO_2^{2-} -группы (ионы), например SOCl_2 , являются кислотами в среде жидкого SO_2 .

В 1899 г. Вальден впервые установил, что жидкий SO_2 обладает хорошей ионизирующе-дифференцирующей способностью [352].

Диоксид серы обладает и некоторыми донорными свойствами, образуя со многими соединениями комплексы. Координация осуществляется за счет атомов серы [353].

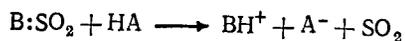
Наряду с донорными свойствами SO_2 проявляет и акцепторные в реакциях с гидроксидами, сульфитами, галогенидами, аминами и т. п.



В литературе [353] есть указания, что свободные SO_2^{2+} -ионы не играют важной роли в механизме реакций, протекающих в жидком SO_2 , а главная роль отводится переходу O^{2-} -ионов. Таким образом молекула SO_2 реагирует как кислота с основанием за счет координационной ненасыщенности атома серы:



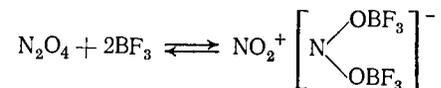
При добавлении кислоты протекает реакция



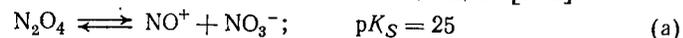
Помимо указанных выше реакций комплексообразования и кислотно-основного взаимодействия в среде жидкого диоксида серы протекают также и реакции сольволиза, обмена, окисления — восстановления, образования сольватов и др. [37, 40, 42].

7.2. РЕАКЦИИ В ЖИДКОМ ТЕТРАОКСИДЕ АЗОТА

Температура кипения тетраоксида азота N_2O_4 равна $21,3^\circ\text{C}$, что облегчает работу с ним как с растворителем. Он имеет низкую ϵ , равную 2,42, при 18°C , которая обуславливает полную неспособность соединений ионного типа ионизироваться в его среде. По своему электронному строению N_2O_4 — кислота Льюиса. Тетраоксид азота образует продукты присоединения с донорами неподеленных пар электронов (с аминами, кетонами, эфирами, диметилсульфоксидом и т. д.), проявляет себя как слабый донор электронов в отношении сильных акцепторов электронов, каким является, например, фторид бора — более сильная кислота Льюиса:



Таким образом, тетраоксид азота может проявлять свойства кислоты и основания и способен к самодиссоциации [354]:



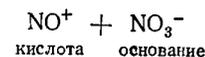
Кроме того, тетраоксид азота способен в очень малой степени диссоциировать по уравнению



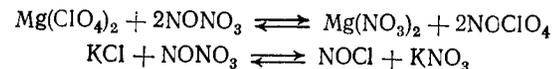
В соответствии с уравнением (а), вещества, содержащие в своем составе NO^+ -группы, ведут себя как кислоты в N_2O_4 , а содержащие NO_3^- -ионы — как основания. Например, нитрозилхлорид реагирует в среде N_2O_4 с нитратом серебра по уравнению



что можно рассматривать как реакцию кислотно-основного взаимодействия:



Известны также реакции сольволиза, протекающие в среде N_2O_4 :



и т. д. [40].

Тетраоксид азота благодаря высокому значению его pK_S может представлять большой интерес для химиков-аналитиков при использовании этого растворителя для дифференцированного титрования смесей электролитов в присутствии других диполярных апротонных растворителей с высокими значениями ϵ .

РЕАКЦИИ В ДИПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

К диполярным апротонным растворителям (ДАР) обычно относят алкилзамещенные амиды кислот (N-метилформамид; N,N-диметилформамид, N-метилацетамид; N,N-диметилацетамид; гексаметилфосфортриамид и др.); нитрилы (ацетонитрил, бензонитрил, пропионитрил, акрилонитрил—АкН, нитрил триметилуксусной кислоты и др.); кетоны (ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон—МИБК, диметилсульфоксид и др.) и другие соединения. Практически невозможно в книге данного объема дать полное описание всех представителей ДАР и рассмотреть реакции, протекающие в их средах. Поэтому ограничимся лишь краткими сведениями о некоторых важнейших и типичных представителях ДАР, наиболее широко применяемыми в аналитической химии.

В отличие от протогенных растворителей в состав ДАР не входят лабильные атомы водорода. Поэтому они являются относительно слабыми кислотами. Некоторые ДАР обладают четко выраженными основными свойствами. Например, ДМСО является более сильным основанием, чем вода и пиридин.

Другие ДАР, являясь сильными акцепторами протонов, проявляя при определенных условиях и электронно-акцепторные свойства. Интересно отметить, что для бензойной кислоты в среде ДМСО $pK_A = 10,0$, а в воде 4,2.

Одной из важнейших особенностей ДАР является склонность к образованию координационных связей, обусловленных специфическим кислотно-основным взаимодействием координирующих растворителей «coordinating solvents» с молекулами растворенного вещества (Драго и Пурселл) [23].

В диполярных апротонных растворителях в процессе их взаимодействия с растворенным веществом лучше сольватируются катионы — акцепторы неподеленных пар электронов; анионы вследствие электроотрицательного характера не сольватируются совсем или сольватируются очень слабо, образуя ионные пары.

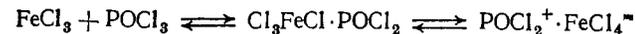
Одним из важнейших преимуществ ДАР в аналитической химии является возможность наблюдать в процессе титрования электролитов в их среде более резкие скачки титрования, чем во многих других растворителях. Это позволяет дифференцированно титровать многокомпонентные смеси веществ и более точно определять содержание отдельных компонентов анализируемых смесей.

В среде диполярных апротонных растворителей наблюдаются также реакции гомо- и гетероконъюгации (сопряжения) (см. ниже).

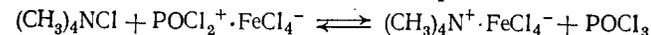
Координационная модель взаимодействия в среде ДАР. Драго и др. [23] предложили модель, основанную на предпосылке ко-

ординации растворителя, хорошо согласующуюся с экспериментом.

По теории сольво-систем растворение вещества в ДАР протекает по схеме

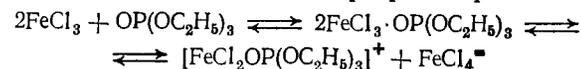


Тогда уравнение реакции, протекающей при титровании смеси хлоридом тетраалкиламмония, можно представить так:



Однако рентгенографическое исследование строения и изучение спектров комбинационного рассеяния и ИК-спектров указывает на то, что в противоположность теории сольвосистем, предусматривающей координацию хлора в продуктах присоединения, на самом деле координированным атомом в продуктах присоединения POCl_3 является кислород [355]: $\text{FeCl}_3 \cdot \text{OPCl}_3$, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OPCl}_3$, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{OPCl}_3$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$ и т. д.

Такое взаимодействие FeCl_3 с POCl_3 доказано экспериментально на примере реакции присоединения FeCl_3 к триэтилфосфату, не содержащему в своем составе хлора, что исключает возможность образования FeCl_4^- за счет ионов хлора растворителя:



Таким образом, координационная модель объясняет поведение FeCl_3 в ДАР без учета ионизации растворителя на основе донорно-акцепторных свойств растворителя и на его сольватирующей способности.

Не касаясь подробностей, рассмотрим реакции, протекающие в среде нескольких ДАР. Читателей, интересующихся методами исследования координации и ее термодинамикой, отсылаем к оригинальной литературе [23].

8.1. РЕАКЦИИ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

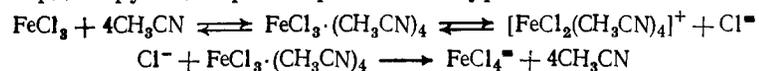
8.1.1. Общая характеристика ацетонитрила как растворителя

Ацетонитрил CH_3CN (АН) является превосходным растворителем, смешивающимся с водой в любых соотношениях и широко применяемым в аналитической химии. Тем не менее реакции ацетонитрила как растворителя с неорганическими и органическими соединениями изучены еще недостаточно. В настоящее время исследованы реакции обмена, сольватации, сольволиза, окисления — восстановления, кислотно-основного взаимодействия, гомо- и гетеросопряжения и комплексообразования.

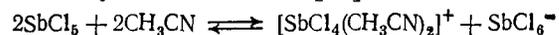
Реакции комплексообразования. В отличие от протолитических растворителей, участвующих в протолитических реакциях или способных к образованию водородных связей, диполярные апротонные растворители (в том числе и ацетонитрил), являющиеся

льюисовыми основаниями, способны, главным образом, образовывать комплексы с кислотами.

Например, хлорид железа (III) реагирует [23] с ацетонитрилом как координирующим растворителем по уравнению



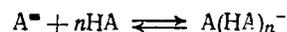
Пентахлорид сурьмы реагирует с АН с образованием комплексных ионов следующего состава [40]:



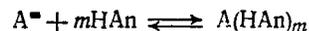
Другими словами, главными комплексными частицами, образующимися в среде диполярных апротонных растворителей, к которым относится АН, являются: $[\text{M}^{n+}\text{Cl}_{n+1}\text{S}_4]^-$ и $[\text{M}^{n+}\text{Cl}_{n-1}\text{S}_4]^+$ (где S — молекула координирующего растворителя).

К реакциям комплексообразования в среде ацетонитрила можно отнести также реакции гомо- и гетероконъюгации (сопряжения) [49].

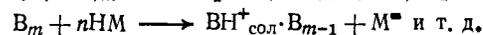
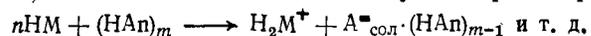
Под термином «гомоконъюгация», или «гомосопряжение», подразумевается соединение (сопряжение) анионов кислоты, проявляющих свойства основания, с молекулой (или молекулами) этой же кислоты:



Гетероконъюгация, или гетеросопряжение, определяется как явление сопряжения анионов одной кислоты с молекулами других кислот:



Явление конъюгации в среде растворителя может быть объяснено протонно-донорно-акцепторным взаимодействием ассоциатов кислот $(\text{HAn})_m$ и оснований B_m с молекулами растворителей НМ:



$$K_{\text{A}^-_{\text{сол}} \cdot (\text{HAn})_{m-1}}^{\text{обр}} = \alpha_{\text{A}^-_{\text{сол}}} \cdot (\text{HAn})_{m-1} / (\alpha_{\text{A}^-_{\text{сол}}} \alpha_{\text{HAn}})$$

$$K_{\text{BH}^+_{\text{сол}} \cdot \text{B}_{m-1}}^{\text{обр}} = \alpha_{\text{BH}^+_{\text{сол}}} \cdot \text{B}_{m-1} / (\alpha_{\text{BH}^+_{\text{сол}}} \alpha_{\text{B}})$$

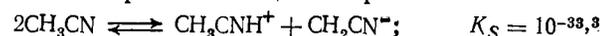
Это было подтверждено теоретическими исследованиями кислотно-основного равновесия американскими учеными, по модели которых возможно существование следующих частиц: НА, Н⁺, А⁻, АНА⁻, НАН⁺, (НА)₂, А(НА)₂⁻, Н(НА)₂⁺, (НА)₃, А(НА)₃⁻, Н(НА)₃⁺ [356].

Комплексы, образующиеся в результате реакций сопряжения, достаточно устойчивы. Кольтгоф отмечает, что в ряде случаев [357], используя явление конъюгации, добавляют в титруемое основание избыток слабой кислоты HAn, которая превращает осно-

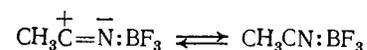
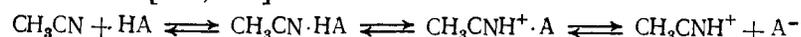
вание в хорошо диссоциирующую гомоконъюгированную соль ВН⁺Ап₂Н. Гомоконъюгированный анион сам по себе является основанием и может быть оттитрован хлорной кислотой.

Кислотно-основные взаимодействия. Исследованию кислотно-основного равновесия и определению констант диссоциации кислот и оснований в ацетонитриле посвящены многие работы Кольтгофа, Коутзи, Чантоони и др. [87, 97, 357—361].

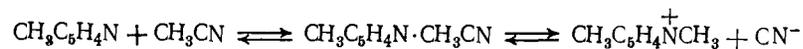
Константа автопротолиза ацетонитрила



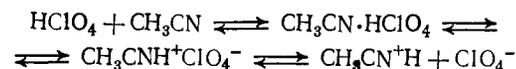
Ацетонитрил, как правило, ведет себя как основание в отношении кислот [362; 363]:



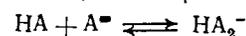
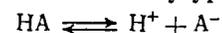
Но он может реагировать и с основанием, например с пиколином [364]:



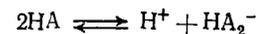
Хлорная кислота ведет себя в среде АН как самая сильная кислота:



Другие сильные в воде кислоты, подвергаясь гомо- и гетеросопряжению, диссоциируют по общему уравнению



Суммарно:



Нивелирующе-дифференцирующие действия ацетонитрила и его смесей с другими растворителями (например, с хлороформом) на кислоты и основания исследованы в [365, 366]. Установлено, что ацетонитрил обладает высоким дифференцирующим действием в отношении карбоновых кислот. В его среде возможно отдельно титровать смеси моно- и дикарбоновых кислот (табл. 5).

Все скачки титрования достаточно резки.

Однако, по мнению Кольтгофа [357], ацетонитрил является не очень подходящим растворителем для титрования смесей кислот вследствие наблюдаемого гомосопряжения большинства кислот с их собственными анионами и гетеросопряжения с анионами других кислот. Это объясняется тем, что карбоновые кислоты в ацетонитриле характеризуются очень малыми значениями констант диссоциации. Например, $K(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 2 \cdot 10^{-21}$. Вследствие этого анионы карбоновых кислот в среде АН являются относительно

Таблица 5. Значения pK_{H_2A} , pK_{HA-} и ΔpK дикарбоновых кислот в ацетонитриле и в воде

Кислота	pK_{H_2A}		pK_{HA-}		ΔpK	
	АН	H ₂ O	АН	H ₂ O	АН	H ₂ O
Щавелевая	14,5	1,2	27,7	4,2	13,2	3,0
Малоновая	15,3	2,8	30,5	5,7	15,2	2,9
Янтарная	17,6	4,2	29,0	5,6	11,4	1,4
Глутаровая	19,2	4,3	28,0	5,4	8,8	1,1
Адипиновая	20,4	4,5	26,9	5,4	6,5	0,9
Азелаиновая	20,9	4,5	24,8	5,6	3,9	1,1
Фумаровая	18,6	3,0	22,9	4,5	4,3	1,5
о-Фталевая	14,3	2,1	29,8	5,4	15,5	3,3

сильными основаниями и дают очень большой скачок при титровании их стандартными растворами хлорной кислоты. Однако при использовании сильно разбавленных растворов кислот гомоконъюгация, как показывает опыт, не оказывает существенного влияния и не искажает кривые титрования. Для титрования оснований в ацетонитриле обычно используются диоксановые [367], уксуснокислые [368], нитрометановые и нитроэтановые [369], метилэтилкетонные [29], ацетонитрильные [370] и другие неводные растворы хлорной кислоты. Кольтгоф с сотр. [357] исследовал визуальный, спектрофотометрический, потенциометрический и кондуктометрический методы титрования в среде АН незаряженных и одновалентных анионных оснований нитрометановым раствором хлорной кислоты.

8.1.2. Титрование в среде ацетонитрила или в смесях его с другими растворителями

Ацетонитрил и его смеси с водой, хлороформом, метанолом, этанолом, фенолом, диэтиловым эфиром, уксусной кислотой, ацетоном, метилэтилкетонном, бензолом и др. широко применяются для титрования индивидуальных веществ и смесей кислот или оснований [5, 6, 132, 367].

Например, дифференцированно оттитрованы в среде смешанного растворителя ацетонитрил — уксусная кислота метилэтилкетонным раствором хлорной кислоты смеси аминокислот (рис. 8) [332, 334]. В среде ацетонитрил — уксусная кислота методом дифференцированного титрования уксуснокислым раствором хлорной кислоты проанализированы смеси изомерных *о*-, *м*-, *п*-аминобензойных кислот [334] (рис. 9).

Инструментальные методы кислотно-основного титрования в среде ацетонитрила изложены в цитированных статьях Кольтгофа с сотр., а также в работах [115, 371].

Жолновач и др. [372—376] исследовали электропроводность растворов иодида натрия в смесях ацетонитрил — бензол, ацето-

нитрил — мезитилен, ацетонитрил — хлороформ. В процессе изучения термодинамических характеристик диссоциации NaI в указанных смесях растворителей установлено дифференцирующее действие температуры на силу электролита, объясняемое структурными изменениями самого смешанного растворителя в связи с изменением его состава и температуры.

Пластун [377—379] исследовала процессы кислотно-основного взаимодействия, протекающие в ацетонитриле и других растворителях, и условия потенциометрического титрования кислот. Выведены соответствующие уравнения кривой титрования кислот и по теоретическим кривым потенциометрического титрования установлены критерии титрования, которыми являются значения термодинамических констант диссоциации и константы автопротолиза растворителя K_s . Построено большое число теоретических кривых титрования и проведено экспериментальное сопоставление их с теоретическими кривыми потенциометрического титрования пикриновой кислоты раствором триэтиламина и пиридина в среде ацетонитрила.

В работе [380] исследована зависимость кислотно-основных свойств серусодержащих дикарбоновых кислот от обратной величины расстояния между карбоксильной группой и сульфидными и бисульфидными мостиками в среде ацетонитрила и других растворителей.

Определены термодинамические константы диссоциации сульфаниловой, метаниловой и ортоаниловой кислот в смесях ацето-

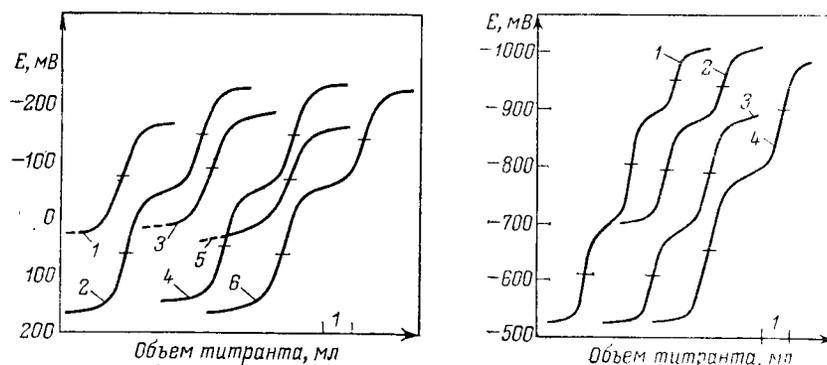


Рис. 8. Кривые потенциометрического титрования двухкомпонентных смесей аминокислот хлорной кислотой в среде уксусной кислоты (1, 3, 5) и в смеси уксусной кислоты с ацетонитрилом (2, 4, 6):

1, 2 — β -аланин + *п*-аминобензойная кислота; 3, 4 — β -фенил- β -аланин + *п*-аминобензойная кислота; 5, 6 — ϵ -аминокапроновая кислота + *п*-аминобензойная кислота.

Рис. 9. Кривые потенциометрического титрования смесей изомерных аминокислот в среде ацетонитрил — уксусная кислота уксуснокислым раствором хлорной кислоты:

1 — *о*-, *м*- и *п*-аминобензойные кислоты; 2 — *м*- и *п*-аминобензойные кислоты; 3 — *о*- и *м*-аминобензойные кислоты; 4 — *о*- и *п*-аминобензойные кислоты.

нитрила с водой, позволяющие судить о возможностях дифференцированного титрования смесей изомерных аминокислот в среде ацетонитрила [381].

Методом потенциометрического титрования исследованы дифференцирующие свойства этил-, бутил-, пропиламилацетатов, а также ацетонитрила и смешанных растворителей [382].

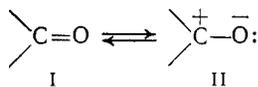
8.2. РЕАКЦИИ В КЕТОНАХ

8.2.1. Общая характеристика кетонов как растворителей

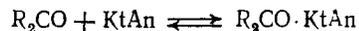
Кетоны являются превосходными растворителями и широко применяются в аналитической химии. Наибольшее значение в аналитической практике среди кетонов приобрели ацетон, метилэтилкетон, 4-метилпентанон-2 (метилизобутилкетон).

Указанные дипольные апротонные растворители характеризуются четко выраженным дифференцирующим эффектом в отношении многих электролитов [29, 151].

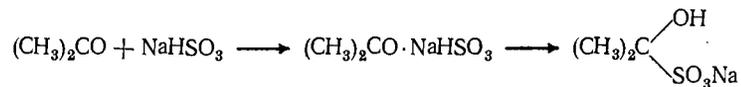
Образование координационных связей. Химические свойства кетонов (реакции присоединения, протонизация при атаке основаниями и др.) обусловлены высоким дипольным моментом карбонила ($>2,7D$), положительным зарядом его углеродного атома и дальнейшей поляризуемостью двойной связи под влиянием различных факторов:



Другими словами, химические свойства кетонов обуславливаются электронным смещением по направлению к атому кислорода (формула II). Электроотталкивающие алкильные группы способствуют указанному смещению. Поэтому кетоны проявляют типичные свойства полярных растворителей, склонных к образованию координационных связей. Координированным атомом в продуктах присоединения является кислород:



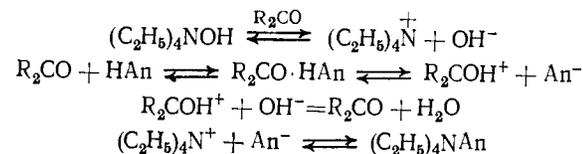
Например:



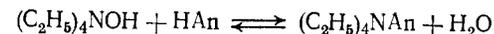
Механизм реакций присоединения к карбонильной группе обусловлен нуклеофильной атакой углерода карбонильной группы реагентом X.

Кислотно-основное взаимодействие. Процессы взаимодействия титруемых карбоновых кислот с основным титрантом, например с

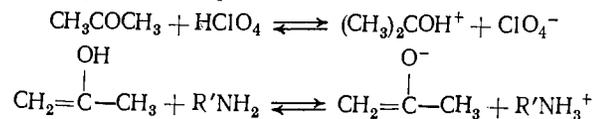
$(C_2H_5)_4NOH$, в среде кетонов можно представить в виде



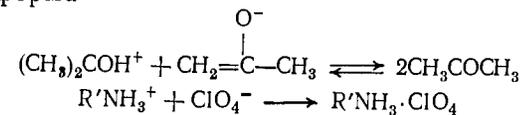
Суммарно:



Процессы взаимодействия оснований, титруемых кислотным титрантом, например хлорной кислотой, в среде кетонов можно представить следующим образом:



енольная форма

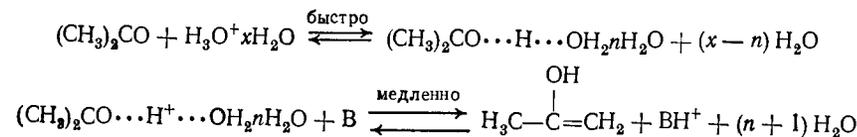


Суммарно:



Исследование кислотно-основных реакций, протекающих в среде кетонов, показывает, что кетоны в реакциях с кислотами ведут себя как основания.

Обстоятельному исследованию основности многих широко применяемых органических растворителей посвящена работа [383]. Показано, что уже в умеренно кислых водных растворах происходит образование гидрата протонированного ацетона. Образовавшийся протонированный гидрат отличается от непротонированного более высокой реакционной способностью. При этом сохраняется структура карбонильной группы ацетона, что доказывают УФ-спектры поглощения. В сильно кислых растворах происходит полная передача протона молекуле кетона, о чем свидетельствуют глубокие изменения в УФ-спектре поглощения. Поляризуемость π -связи карбонильной группы и наличие положительного заряда у углеродного атома сказывается на поведении водородных α -атомов соседнего с карбонилем углеводородного звена. Благодаря этому многие кетоны подвержены реакции енолизации. Пальм с сотр. [384, 385] пришел к выводу, что енолизация в ацетоновых растворах кислот протекает по схеме



В ацетоне при комнатной температуре содержится всего лишь $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ енольной формы [214], а в гептановом растворе ацетон существует преимущественно в енольной форме [386]. Это указывает на то, что и другие растворители могут также оказывать сильное влияние на состояние динамического равновесия кетоенольной таутомерии, ускоряемой под воздействием ионов водорода и ионов гидроксила.

Кондуктометрический метод изучения основности слабых оснований и общие теоретические предпосылки количественного исследования зависимости реакционной способности органических соединений от их строения и от растворителя (в частности, ацетона и других оксониевых оснований) рассмотрены Пальмом [387, 388].

8.2.2. Титрование в среде кетонов

Кетоны и их смеси с другими растворителями (с водой, спиртами, пиридином, диметилсульфоксидом, диметилформамидом, ацетонитрилом, бензолом, хлороформом и др.) широко применяются для титрования индивидуальных веществ и смесей разнообразных кислот, оснований и солей (в том числе минеральных, моно-, ди- и поликарбоновых, насыщенных и ненасыщенных кислот, применяемых в производстве высокомолекулярных соединений, азотсодержащих мономеров и полимеров, смесей солей элементов одинаковых и разных групп Периодической системы и т. д.).

В среде кетонов титруются растворимые и не растворимые в воде соединения; вещества, титрование которых в водных растворах неприменимо для их определения; наконец, в кетонах возможно титрование рекордно многокомпонентных смесей, которые не всегда возможно дифференцированно оттитровывать в других растворителях. Если принять во внимание дешевизну кетонов и легкую доступность, то можно сказать, что кетоны наряду со спиртами относятся к самым распространенным растворителям в химико-аналитической практике.

Харлоу и др. [389] показали, что очень слабые кислоты наряду с сильными могут быть оттитрованы в метилэтилкетоне. Были также опубликованы результаты исследований [390] по применению метилизобутилкетона как дифференцирующего растворителя для ряда смесей кислот и азотсодержащих алифатических и ароматических оснований.

В работах [391—397] подробно изучены уникальные дифференцирующие свойства ацетона и метилэтилкетона. В качестве титрантов рекомендовано использовать стандартные метилэтилкетонные растворы хлорной кислоты для инструментальных методов дифференцированного титрования оснований, а также гидроксиды калия и тетраалкиламмония в том же растворителе для титрования кислот.

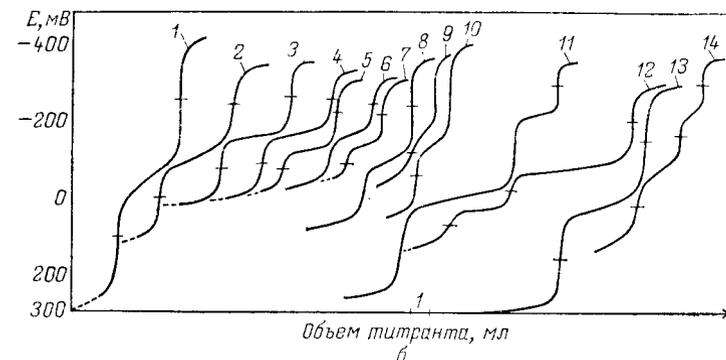
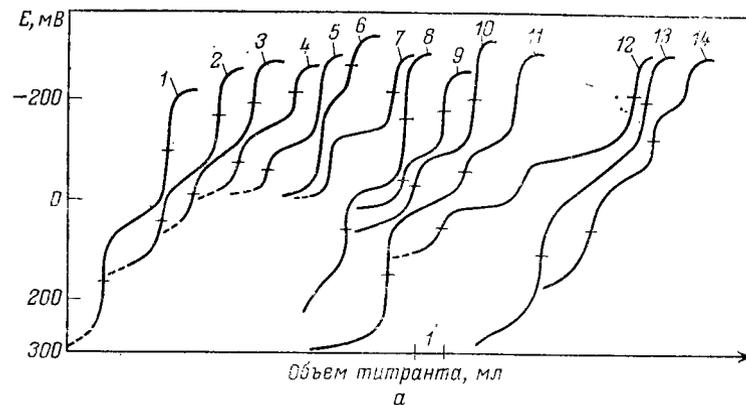


Рис. 10. Кривые потенциометрического титрования дикарбоновых кислот и их смесей в среде ацетона 0,1 н. спиртовым раствором КОН (а) и CH_3OK (б): 1 — щавелевая; 2 — малоновая; 3 — янтарная; 4 — глутаровая; 5 — адипиновая; 6 — азеланная; 7 — себацಿನовая; 8 — фталевая; 9 — изофталевая; 10 — терефталевая; 11 — щавелевая и азеланная; 12 — малоновая и адипиновая; 13 — щавелевая и изофталевая; 14 — фталевая и азеланная.

Инструментальные методы кислотно-основного титрования в среде кетонов рассмотрены также в [398—406].

Исследования Славгородской и др. [407] показали, что при использовании ацетона как растворителя создаются наиболее благоприятные условия для дифференцированного титрования анионных и нейтральных кислот стандартными спиртовыми растворами гидроксида или метилата калия (рис. 10).

Танганов [408] исследовал кислотно-основные свойства неводных растворов алифатических дикарбоновых кислот, содержащих серу и мостиковые группы общей формулы $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{—M—}(\text{CH}_2)_n\text{—COOH}$, где М: —S— , —S—S— , —(O)S(O)— , —S(O)—S(O)— . Показано, что дифференцирующее действие в отношении указанных соединений сильнее всего у ацетона: $\text{RON} < \text{ДМФА} < \text{АН} < \text{ДМК}$.

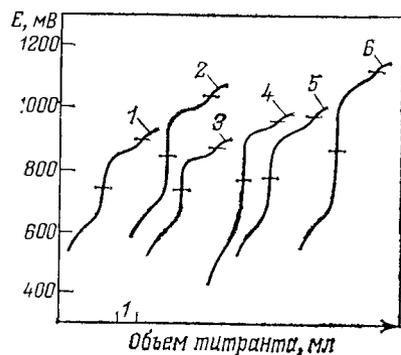


Рис. 11. Кривые потенциометрического титрования смесей анилидов с бензойными кислотами:

1 — 4-нитробензанилид+бензойная кислота; 2 — 4-бромбензанилид+бензойная кислота; 3 — 4-хлорбензанилид+бензойная кислота; 4 — 4-нитробензанилид+4-нитробензойная кислота; 5 — 4-бромбензанилид+4-бромбензойная кислота; 6 — 4-хлорбензанилид+4-хлорбензойная кислота.

Ацетон, метилэтилкетон в смеси с гексаметилфосфортриамидом был применен для потенциометрического титрования *трет*-бута-

нольно-бензолным раствором $(C_4H_9)_4NOH$ серусодержащих дикарбоновых кислот [409, 410], мономерных и полимерных соединений ряда бензимидазола и гетероциклических соединений [411]. Показано, что анилиды алифатических и ароматических карбоновых кислот проявляют кислотные свойства в ацетоне и метилэтилкетоне. Кислотные свойства анилидов обусловлены их диссоциацией по типу протонных кислот при протолитическом разрыве связи N—H под влиянием растворителей [412]. Разработаны методы дифференцированного потенциометрического титрования двух- и трехкомпонентных смесей бензанилидов и их смесей с бензойными кислотами (рис. 11) в среде ДМК, ПД, ДМФА и других растворителей [412].

Евстратова с сотр. выполнила исследования по определению констант диссоциации оснований в ацетоне и метилэтилкетоне, констант диссоциации кислот в метилэтилкетоне, ионного произведения МЭК, было проведено кислотно-основное титрование в среде ацетона, изучены свойства и применение цветных индикаторов в ацетонводных растворах [413] и т. д.

В среде ацетона и других диполярных апротонных растворителях возможно осциллополярграфическое дифференцированное определение дикарбоновых кислот [414].

8.3. РЕАКЦИИ В АМИДАХ — N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

8.3.1. Общая характеристика амидов как растворителей

N-Алкилпроизводные амидов кислот, а также некоторые другие диполярные апротонные растворители, содержащие в своем составе атомы азота, широко применяются в аналитической химии [23, 169, 415]. К этой группе растворителей относятся диметилформамид, гексаметилфосфортриамид, N-метилпирролидон-2 и другие.

Стокингер и Сирс [416] синтезировали ряд N-метил- и N,N-диметилпроизводных метансульфонамидов, диэлектрическая проницаемость которых выше, чем ϵ воды и аналогов амидов карбо-

вых кислот. Жидкие сульфонамиды можно рассматривать как потенциальные неводные растворители, несомненно представляющие большой интерес для химиков. Например, диметилсульфонамид (ДМСА) легко растворяет органические соединения, включая соли четвертичных аммониевых оснований; его $\epsilon = 80,3$, вязкость — $3,15 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Исследование подтверждает, что он является очень хорошей диссоциирующей средой для растворимых в нем электролитов. В качестве очень перспективного неводного растворителя предложен [417] также 3-метил-2-оксазолидон $CH_3-CH_2-CO-N-CH_3$.

Указанные растворители являются основаниями. От других основных растворителей, например этилендиамина, они отличаются более слабыми основными свойствами и высоким дифференцирующим эффектом в отношении фенолов, кислот и др. Они легкодоступны, менее гигроскопичны, инертны в отношении диоксида углерода, легко подвергаются очистке и обезвоживанию и поэтому более широко применяются в аналитических лабораториях, чем этилендиамин.

Химические свойства диметилформаида и его смесей с N-метилацетамидом описаны в [418].

Диметилацетамид по своим донорным свойствам по отношению к $FeCl_3$ превосходит ацетонитрил, тетраметилсульфон, нитрометан и др., составляющих группу растворителей, сольватирующая способность которых считается достаточно высокой, а донорные свойства по отношению к катиону железа(III) низкими.

Донорные свойства N-метилацетаида слабее, чем у ДММА, но сольватирующая способность больше благодаря образованию водородной связи с хлорид-ионами (анионная сольватация).

Диполярные апротонные растворители указанного типа, являясь основаниями, вытесняют из координационной сферы ионы хлора, проявляющие более слабые основные свойства. При этом образуются главным образом комплексы $[M^{n+}S_6]^n$, где S — молекула растворителя.

Аналогичным образом на основе координационной модели можно объяснить свойства и других полярных апротонных растворителей.

8.3.2. Титрование в среде N,N-диметилформаида

Наиболее широкое применение в аналитической практике среди амидов кислот приобрел N,N-диметилформаид (ДМФА). Его используют для титрования индивидуальных веществ (нитрогуанидина, оксина и др.), а также для дифференцированного титрования смесей одноосновных кислот (олеиновой и янтарной, бензойной и салициловой и др.), смесей двухосновных кислот, для анализа лигнина и т. д.

Так, Дил и Уайлд [268] оттитровали слабые кислоты в среде диметилформаида и этилендиамина. Они показали, что ДМФА можно успешно использовать для потенциометрического титрова-

ния фенолов и их производных, полифенолов, смесей фенолов с сильными кислотами.

Инструментальные методы кислотно-основного титрования в среде ДМФА описаны также в [419—428]. Дифференцированные методы потенциометрического титрования N,N-диметилформамидных растворов двух- и трехкомпонентных смесей бензанилидов и их смесей с карбоновыми кислотами разработаны Гальперн с сотр. [412]. Соответствующие кривые титрования представлены на рис. 11.

В работе [429] представлены результаты исследования химико-аналитического поведения и кислотных свойств хлоральамидов карбоновых кислот общей формулы $CCl_3CH(OH)NHCOR$. Установлено, что хлоральамиды проявляют в ДМФА свойства слабых кислот. Указанные амиды в водных растворах являются нейтральными соединениями. Диметилформамид, являясь основным растворителем, одновременно усиливает и выравнивает кислотные свойства хлоральамидов рассматриваемой серии.

Фундаментальные исследования кислотно-основных свойств производных пиримидина и пурина в ДМФА и ДМСО проведены Веверисом [430]. Значения pK_s ДМФА (см. табл. 2) свидетельствуют об относительно большой шкале кислотности ДМФА, обуславливающей пригодность его как растворителя для дифференцированного титрования многокомпонентных смесей пиримидина. Автор разработал методы количественного определения в среде ДМФА и ДМСО свыше 80 индивидуальных окси-, меркапто-, amino- и карбоксипроизводных пиримидина и пурина, нуклеозидов и нуклеозидфосфорных кислот, а также методы дифференцированного титрования свыше 60 двух- и трехкомпонентных смесей пиримидинов, пуринов и пиримидинов с пуринами [431—440].

Кашик и Рассолова осуществили потенциометрическое титрование бензамидов общей формулы $CH_2=CHOC_6H_4NHCOC_6H_4R$ в среде ДМФА, ацетона, ацетофенона, пиридина и трибутилфосфата [441].

Ружичка [442] разработал титриметрические методы определения гидросиламина, ацетоксима, циклогексаноноксима, β -фурилодноксима, салицилальдегидоксима, β -изатинноксима, диметиламинобензальдегидоксима, *n*-хлорбензальдегидоксима, диметилглиоксима и т. п., основанные на восстановлении формиатного комплекса Ti^{III} в среде смешанного растворителя: глицерин — ДМФА. При определении производных гидросиламина применяется метод обратного титрования избытка Ti^{III} диметилформамидным раствором $CuCl_2$.

Кубяк и Добровская [443] предложили методы анализа смесей дихлорсалициловых кислот и дисхлорфенолов, основанные на потенциометрическом титровании дихлорсалициловых кислот в среде смешанного растворителя ДМФА—АН (1:1) метанольным раствором КОН и последующем определении примесей методом тонкослойной хроматографии.

Зелениной [444] предложен способ количественного определения эпоксидных групп в органических соединениях, основанный на взаимодействии анализируемого вещества с диметилформамидным раствором $H_2NOH \cdot HCl$ и на последующем кислотно-основном титровании избытка реагента.

Барабанов и др. [445] исследовали электрохимические свойства неводных растворов полиэлектролитов на основе сополимеров метилметакрилата с кислотами акрилового ряда: метилметакрилата с винилсульфо кислотой и т. д. Установлено, что наиболее удобными средами для изучения полиэлектролитов в растворе являются диполярные апротонные растворители, в частности, диметилформамид и ацетон. Разработаны методы потенциометрического и кондуктометрического титрования неводных растворов полиэлектролитов с целью определения содержания ионогенных групп в полимере и характеристик строения макромолекулярной цепи.

Индийские ученые Верма и Бател описали использование диметилформамидных растворов монобромида нода для определения ксантогенатов никеля в присутствии ацетата кадмия [446].

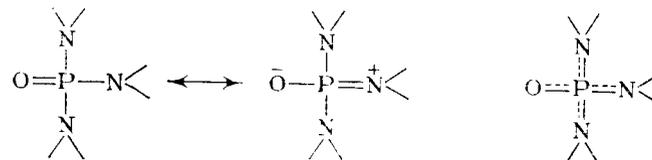
Для среды ДМФА установлены значения pK_1 , pK_2 и ΔpK дикарбоновых кислот $C_2—C_{10}$ [134].

8.4. РЕАКЦИИ В ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДЕ

Алдарова и Танганов [447] изучили в химико-аналитических целях физико-химические свойства апротонного органического растворителя — гексаметилфосфортриамида (ГМФТА), использованного ими в качестве среды для титрования веществ слабокислого характера. Ранее этот растворитель в аналитической практике не применялся.

ГМФТА $[(CH_3)_2N]_3P=O$ обладает хорошей растворяющей способностью по отношению к неорганическим и органическим веществам и высокомолекулярным соединениям [448].

Для него предлагаются следующие структуры:

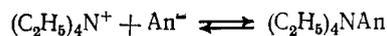
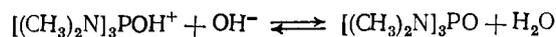
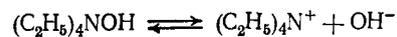
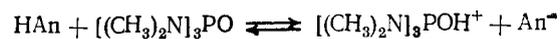


ГМФТА имеет одновременно электроноакцепторный и электронодонорный характер. По сравнению с другими ДАР (ДМФА, ДМСО, ТМС) ГМФТА имеет меньшее значение диэлектрической проницаемости и большую основность. Благодаря электронодонорной способности ГМФТА образует комплексные соединения с неорганическими и органическими соединениями (хлороформом, полигалогенидами этана, спиртами, гликолями, фенолами, аминами, никотиновой и толуиловыми кислотами, солям металлов). Сольва-

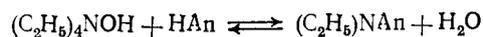
таца осуществляется по атому кислорода P=O-группы, а не по атому азота.

Обстоятельный обзор физических и физико-химических свойств ГМФТА, примеры использования его в качестве реакционной среды — донора и акцептора электронов, сравнение с другими полярными апротонными растворителями приведены в [448, 449].

Взаимодействие карбоновых кислот с основным титрантом в среде ГМФТА можно представить в следующем виде:



Суммарно:



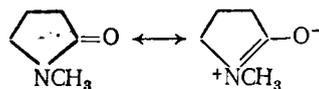
Исследование взаимодействия между молекулами диполярных апротонных растворителей (ДМФА, ДМСО, ГМФТА и др.) и растворенного вещества (о-аминофенолом, бисаминофенолом и др.) методами УФ- и ИК-спектроскопии [450—453] показало, что ГМФТА является достаточно хорошим дифференцирующим растворителем в отношении фенолов и бисфенолов. По степени дифференцирующего действия в отношении указанных веществ ДАР располагаются в следующий ряд: ДМТА > ДМФА > ГМФТА > ДМСО > ДМАА.

Образование сольватных комплексов осуществляется посредством водородной связи. При этом в роли акцептора протона выступает кислород.

8.5. РЕАКЦИИ В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ-2

8.5.1. Общая характеристика N-метилпирролидона как растворителя

Применению в аналитической практике N-метилпирролидона-2 (МП)



способствовали работы Гальперн и Гурвич [454—459].

N-Метилпирролидон хорошо растворяет многие неорганические и органические соединения. Он используется в качестве экстрагента в процессе промышленного получения непредельных углеводов,

в качестве среды для проведения многих химических реакций, электрохимических исследований [460, 461] и т. д. По кислотно-основным свойствам МП ближе всего к ДМСО и ДМФА и является более основным растворителем, чем вода.

Гальперн [455] разработала потенциометрические методы титрования карбоновых кислот, фенолов, пространственно-затрудненных бисфенолов, оксифенилкетонов и методы дифференцированного титрования в среде МП смесей бисфенолов с другими органическими соединениями, а также смеси оснований. Она измерила константы диссоциации кислот, фенолов и органических оснований в МП и получила линейные корреляционные зависимости $pK_{\text{МП}} = f[pK_{\text{H}_2\text{O}}]$ и $pK_{\text{МП}} = f(\sigma)^*$, характеризующие нивелирующее дифференцирующее действие МП в отношении электролитов различной природы. Вычислены также показатели констант титрования изученных электролитов и показано, что в МП улучшаются условия титрования кислот и фенолов.

Молекула МП образует водородные связи за счет взаимодействия атома кислорода карбонильной группы, являющейся электронодонорной частью, с донорами протона. Он отличается несколько более высокой основностью по сравнению с ДМФА [461, 462]. Относительно основности его в сравнении с диметилсульфоксидом в литературе имеются противоречивые сведения. МП хорошо сольватирует катионы и в этом отношении напоминает ДМФА и ДМСО [463, 464], но анионы значительно слабее сольватируются в среде МП.

Константа автопротолиза N-метилпирролидона. Найдено, что pK_s (МП) = 24,15 [74] и 25,6 [84].

Установлено, что сильные в воде кислоты (HClO_4 , HI , *n*-толуолсульфокислота) ведут себя как сильные кислоты и в МП. Уксусная, бензойная и азотная кислоты являются более слабыми в среде МП, чем в воде (табл. 6).

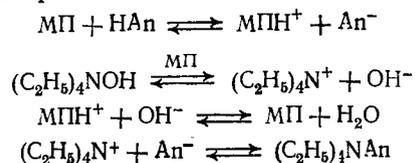
Таблица 6. Значения pK_A в воде и в N-метилпирролидоне-2

Кислота	pK_A		ΔpK_A
	H_2O	МП	
Уксусная	4,75	10,9	6,15
Хлоруксусная	2,9	10,9	7,6
Дихлоруксусная	1,3	9,4	8,1
Муравьиная	3,75	10,0	6,25
Бензойная	4,2	10,5	6,3
Салициловая	3,0	9,8	6,8
Щавелевая (I)	1,3	9,2	7,9

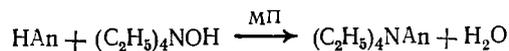
* Где σ — константы Гаммета или Тафта.

8.5.2. Титрование в среде N-метилпирролидона

Взаимодействия титруемых кислот и фенолов стандартными растворами оснований (например, гидроксидом тетраалкиламмония) в среде МП можно представить в виде



Суммарно:



В МП, как и в других ДАР, протекают реакции гомо- и гетеро-сопряжения, зависящие от концентрации растворов.

В качестве примеров, иллюстрирующих значение МП в аналитической химии, приведем раздельное определение компонентов в смесях 2,2'-бисфенолов с аминфенолами, оксифенолкетонами, минеральными и органическими кислотами, выполненное Гальперн [455].

Значение этих работ нетрудно себе представить, если учесть, что алкилфенолы являются исходными продуктами для синтеза 2,2'-бисфенолов. В связи с этим в процессе производства бисфенолов возникает острая необходимость в анализе их смесей с алкилфенолами. Благоприятные условия для дифференцированного титрования таких смесей создаются в среде МП (рис. 12).

МП был использован также в качестве растворителя при титровании бензолкарбоновых кислот высокочастотным методом [465].

8.6 РЕАКЦИИ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (ДМСО) впервые был получен в 1967 г. выдающимся русским химиком Зайцевым — учеником Бутлерова, путем окисления диметилсульфида [466].

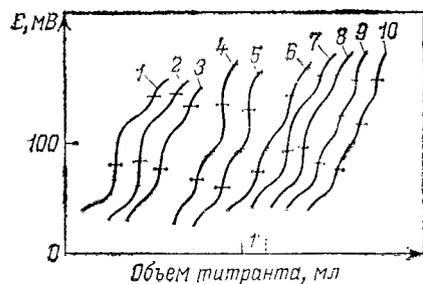


Рис. 12. Кривые потенциометрического титрования смесей 2,2'-бисфенолов с фенолами в среде N-метилпирролидона-2:

1 — 2,2'-метиленбис(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) (1)+2-*трет*-бутил-4-метилфенол; 2 — 2,2'-тиобис(4-метил-6-кумилфенол) + 2-кумил-4-метилфенол; 3 — 2,2'-тиобис(4-*трет*-бутилфенол) + 4-*трет*-бутилфенол; 4 — 1+2-окси-4-метоксибензофенол; 5 — 1+2-окси-4-этоксифенилпентадодецилкетон; 6 — 1+4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутилдидибензилсульфид; 7 — 1+2,2'-бис(4-оксифенилпропан); 8 — 1+4,4'-метилен-бис(2-метил-6-*трет*-бутилфенол); 9 — 1+4,4'-тиобис(2-метил-6-*трет*-бутилфенол); 10 — 1+4,4'-тиобис(2,6-диметилфенол).

В настоящее время в химической литературе уделяется особое внимание ДМСО, применение которого в химии и химической технологии, биохимии и медицине с каждым годом все расширяется. Наиболее обстоятельными и современными обзорами, посвященными химии ДМСО, являются работа Жманта [467] и фундаментальная монография Мартина и Хаутхола [89].

Химики-аналитики также не оставили без внимания ДМСО, имеющего ряд преимуществ по сравнению с другими растворителями и экстрагентами, применяемыми в аналитической химии неводных растворов.

8.6.1. Общая характеристика диметилсульфоксида как растворителя

Большой интерес, проявляемый к ДМСО, объясняется многими причинами. Диметилсульфоксид является одним из наиболее интересных представителей среди диполярных апротонных растворителей, к которым он относится (имеются некоторые сомнения относительно его апротонного характера [468]), и характеризуется специфическими свойствами. Он является лучшим растворителем среди ДАР, смешивается с водой, спиртом, эфиром и многими другими растворителями; в его среде и в смесях его с другими растворителями растворяются многие неорганические и органические соединения; он превосходно растворяет вещества, содержащие гидроксильные или другие протондонорные группы, даже в тех случаях, когда молекулярная масса растворяемого вещества относительно высока. ДМСО растворяет углеводы (сахар, крахмал, производные целлюлозы), протеины, полиамиды, полиуретаны, полициклические ароматические и гетероциклические соединения и т. д. В табл. 7 представлены сведения о растворимости в ДМСО некоторых соединений — доноров водородной связи. Для подобных соединений ДМСО является лучшим растворителем, чем вода.

Галогениды, нитраты, тиоцианаты, перхлораты и некоторые другие соли щелочных металлов полностью диссоциируют в ДМСО, который является сильно сольватирующим растворителем [55].

С водой, кислотами и солями Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} и др. ДМСО образует комплексы $[\text{Fe}(\text{ДМСО})_6]^{3+}$, $[\text{CoCl}_3(\text{ДМСО})]^-$, $[\text{CoCl} \cdot (\text{ДМСО})_3]^+$, $[\text{Ni}(\text{ДМСО})_6]^{2+}$ и т. д.

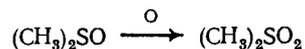
Диметилсульфоксид преимущественно проявляет основные свойства ($pK=0,91 \div 1,0$) [469] и способен вступать в кислотно-основное взаимодействие с сильными кислотами, образуя соответствующие соли. Он может быть оттитрован как основание уксуснокислым раствором хлорной кислоты в среде уксусного ангидрида.

Следует заметить, что ДМСО является преимущественно окислителем. Однако он достаточно устойчив к восстановлению, что является большим достоинством при использовании его в качестве растворителя в полярографическом анализе.

Таблица 7. Растворимость S в ДМСО соединений — доноров водородной связи (г/100 мл ДМСО) [467]

Вещество	S	
	20÷30 °C	90÷100 °C
Глицерин	Смешивается 0,1	0,3 25÷40 (150 °C)
Метионин		
Полиамид	Смешивается 100	Смешивается Смешивается
Олеиновая кислота		
Пальмитиновая кислота	15	85
Поливиниловый спирт	2	
Стеариновая кислота	2	
Крахмал (растворимый)	40	
Тиокарбамид		

Окисляется ДМСО в бензольном, хлороформном, уксуснокислом, дихлорэтановом и эфирном растворах моноперфталевой кислотой:



В то же время ДМСО достаточно стоек к действию окислителей, и именно это дает возможность использовать его в качестве среды для окислительных реакций с участием молекулярного кислорода, тетраоксида азота, тетраацетата свинца и в электролитических процессах.

Он восстанавливается иодистоводородной кислотой:



При количественных его определениях выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом. Он восстанавливается также в этанольном растворе соединениями олова(II), титана(III):



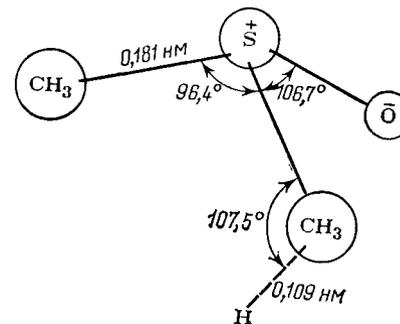
По сравнению с протолитическими растворителями ДМСО является относительно слабой кислотой, слабее, чем дифенилметан и диметилсульфолан с $pK=2,7$ и $2,8$ соответственно; показатель константы автопротолиза ДМСО очень высок ($31,4 \div 33,3$), а по некоторым данным достигает 36 ± 1 [89].

ДМСО — наиболее широко распространенный нуклеофильный реагент, проявляющий себя в зависимости от природы партнера как слабое или относительно сильное основание. Он играет роль лиганда при образовании непрочных сольватов или более прочных комплексных ионов с ионами металлов и выступает в качестве донора электронов.

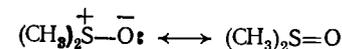
В присутствии сильных оснований, например трет-бутилата калия, C—H-связь в ДМСО способна ионизироваться, что сопровождается рядом интересных химических превращений [470—472].

При выполнении многочисленных синтезов ДМСО применяют в качестве растворителя. В литературе широко комментируются и обсуждаются примеры влияния ДМСО на скорость реакций. Например, при переходе от системы метилат калия — метанол к системе трет-бутилат калия — ДМСО наблюдается увеличение скорости реакции в миллион раз [308, 473, 474].

В отличие от молекул своего аналога — ацетона, молекулы ДМСО имеют неплоское тетраэдрическое строение:

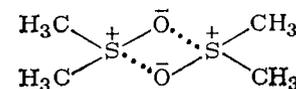


ДМСО представляет собой резонансный гибрид следующих структур:



Так как дипольный момент ДМСО равен 4,11, S=O-связь является сильно полярной.

В твердом состоянии ДМСО представляет собой высокоассоциированное соединение $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_n$. В жидком состоянии имеет цепочечную структуру. Исследования методом ИК-спектроскопии растворов ДМСО в CCl_4 указывают на образование циклического димера:



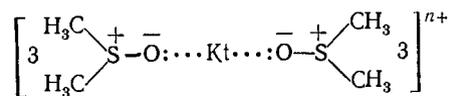
конкурирующее с образованием цепочечных полимеров.

Структура ДМСО обуславливает его свойства как донора неподеленной пары электронов, основания, лиганда и нуклеофильного агента. Поэтому ДМСО способен к ассоциации с поляризуемыми и неполярными молекулами и с ионными соединениями.

ДМСО реагирует с ионами металлов двояким образом: через кислородные атомы он, как правило, образует комплексные соединения с координационным числом, равным шести $[\text{Kt}(\text{DMSO})_6]^{n+}$, а при образовании комплексов через серу — равным четырем, например $[\text{Pd}(\text{DMSO})_4]^{2+}$. По способности вступать в реакции комп-

лексообразования ДМСО (DN=29,8) уступает только пиридину [40]: пиридин > ДМСО > ДМАА > ДМФА > ДЭЭ > ДМК.

Сольватация в среде диметилсульфоксида. Многие классы химических соединений растворяются в ДМСО. Значительная растворимость многих соединений в ДМСО объясняется их легкой сольватацией в его среде. ДМСО как соединение с неподеленной парой электронов особенно эффективно сольватирует катионы по схеме



Исследованием сольватации в среде ДМСО с помощью различных методов (X-лучей, ИК- и ЯМР-спектроскопии, криоскопии, диэлькометрии, полярографии и др.) посвящено много работ [475]. В обзоре Батлера [476] освещены исследования по электрохимии ДМСО. Первые работы в этой области были выполнены Кольтгофом и Редди. Полярографические исследования опубликованы в [477]. Курто-Купец и др. [478] изучали изменение электроактивности в ДМСО в зависимости от характера электрода, погруженного в раствор электролита, и содержания воды в ДМСО. Были изучены области электроактивности растворителя для следующих электродов: вращающегося платинового, графитового, платинированного платинового, серебряного и ртутного; было отмечено сильное влияние воды.

Кольтгоф и Чантоони потенциометрически измерили константы диссоциации серной кислоты по второй ступени в ацетонитриле и диметилсульфоксиде [479] и установили, что разность между значениями $pK_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ в воде, ацетонитриле и диметилсульфоксиде очень велика и составляет 2,0; 25,9 и 14,5 соответственно.

В среде ДМСО, ацетонитрила, ацетона и спиртов изучено [480] комплексообразование Cu^{II} , Bi^{III} , Sb^{III} , As^{III} с F^- , Br^- , I^- и дифенилдиселенфосфат-ионами. Установлено влияние растворителей на спектральные и термодинамические свойства комплексов и разработаны селективные и чувствительные методы спектрофотометрического определения Bi , Sb и As .

Соломатин и др. [481] изучали влияние ДМСО и других растворителей и концентраций кислот (HClO_4 , H_2SO_4 , HCl) и солей на реальный потенциал системы феррициений — ферроцен, изменяющийся в пределах 0,1—0,66 В. Установлено, что E_p увеличивается с усилением донорных свойств растворителя.

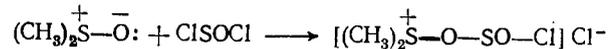
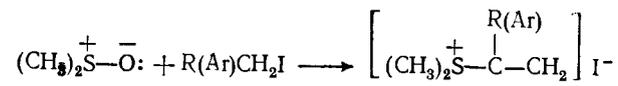
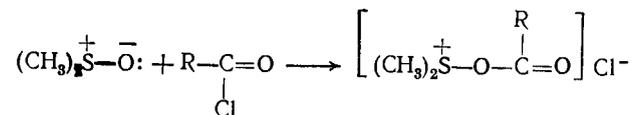
Разработан метод тонкослойной хроматографии около 50 ионов металлов на стеклянных пластинках, покрытых тонким слоем носителя — антимоната олова в Н-форме [482]. Применялись различные растворители, в том числе ДМСО— H_2O . Используя смесь ДМСО и 6 М HNO_3 (1:1), авторы разделили бинарные смеси: La или Ce с Pr, Nd и Sm; Ga с Tl и Y; Y^{IV} с Ti, Nb и Ta; Tl^{IV} и U^{VI} .

С помощью смеси ДМСО и 3 М HNO_3 авторам удалось разделить бинарные смеси Fe^{III} с V^{IV} и Be. В присутствии 12 М HNO_3 разделяются Hg^{II} с Cd или Zn, смесь Tl^{I} с Al^{III} . Ванадий может быть отделен количественно от ионов магния, висмута, железа, тория, церия, хрома, циркония, гафния, титана, марганца, меди, индия, иттрия, кальция, кобальта, талия, ниобия и серебра.

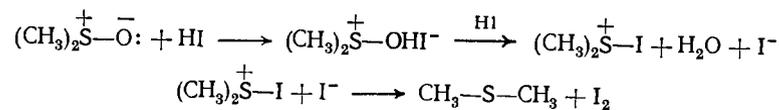
8.6.2. Кислотно-основные взаимодействия и титрование в среде ДМСО

ДМСО, как было указано выше, является акцептором протонов, т. е. ведет себя как слабое или сильное основание, в зависимости от партнера, принимающего участие в данной реакции. При определенных условиях ДМСО проявляет также слабые протондонорные свойства, являясь относительно слабой кислотой. Результаты измерения силы некоторых кислот в ДМСО свидетельствуют о том, что для многих из них кислотность (pK_A) в воде выше, чем в ДМСО, вопреки представлениям о том, что основность ДМСО выше основности воды [468].

Электронодонорными свойствами ДМСО объясняются многочисленные реакции его с соединениями, характеризующимися наличием определенных функциональных групп:



Электроноакцепторные свойства ДМСО проявляются при нуклеофильной атаке по атому серы. Так, восстановление ДМСО иодистоводородной кислотой [483] можно представить следующим образом:



Этим объясняется склонность ДМСО к реакциям окисления — восстановления, в которых он выступает преимущественно как окислитель с образованием диметилсульфида при действии слабых восстановителей и диметилсульфона при взаимодействии с сильными окислителями.

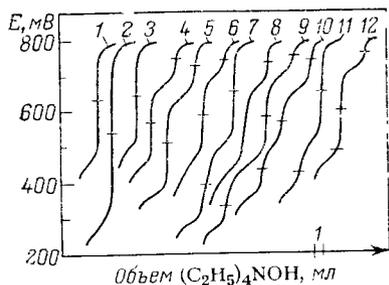
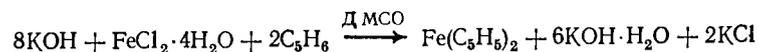


Рис. 13. Кривые потенциметрического титрования 6-замещенных производных пурина и их смесей в среде ДМСО:

1 — 6-метилпурин; 2 — 6-хлорпурин; 3 — 6-аминопурин; 4 — 6-оксипурин; 5 — 6-меркаптопурин; 6 — 6-аминопурин+6-оксипурин; 7 — 6-бромпурин+6-аминопурин; 8 — 6-метилпурин+6-меркаптопурин; 9 — 6-хлорпурин+6-оксипурин+6-аминопурин; 10 — 6-меркаптопурин+6-аминопурин; 11 — этилмеркаптопурин+гидроксиламинпурин; 12 — 6-диметиламинпурин+6-бензоиламинпурин.

В растворах ДМСО как растворителя протекают многие реакции окисления — восстановления, дегидратации, замещения конденсации, присоединения, отщепления и др. Он служит также отличной реакционной средой для синтеза элементоорганических соединений. Интересным вариантом реакции Джолли, сопровождающимся образованием ферроцена, является взаимодействие цикlopentadiена и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с гидроксидом калия, который ведет себя в ДМСО как протонирующий и дегидратирующий реагент:



Диметилсульфоксид широко применяется при выполнении титриметрических определений. Приведем некоторые характерные примеры. Веверис [440, 484] исследовал условия потенциметрического титрования рибонуклеозидов в среде ДМСО и предложил методы анализа конкретных 6-замещенных производных пурина и их двухкомпонентных смесей (рис. 13).

В качестве объектов исследования использовали пуриновые рибонуклеозиды — гуанозин, инозин, аденозин и ксантозин, их 6- и 8-меркапто- и 8-бромпроизводные, пиримидиновые рибонуклеозиды — уридин, и его 5-метил, 5-бром и 5-нитропроизводные.

Установлено, что в среде ДМСО рибонуклеозиды обладают довольно четко выраженными кислотными свойствами, носителями которых являются имино- ($=\text{NH}$) и меркаптогруппы ($-\text{SH}$). Кислотные свойства оксигрупп в рибозной части молекул выражены значительно слабее, чем кислотные свойства имино- или меркаптогрупп.

В работе [484] излагается потенциметрический метод титрования оротовой кислоты и смесей ее с тио-, нитро- и другими производными в среде ДМСО, в котором анализируемые соединения достаточно хорошо растворяются. Найдено, что лучшим титрантом является изопропаноловый раствор гидроксида тетраэтиламония. Кривые титрования смесей в зависимости от титруемых объектов имеют два, три и четыре скачка потенциала, которые позволяют определить количественное содержание каждого компонента в смеси с достаточной точностью.

Разработан титриметрический метод определения содержания азота в азотсодержащих удобрениях [485]. Метод основан на прямом титровании нитрата аммония раствором метилата натрия в неводной среде (ДМСО и др.).

Предложен метод определения содержания галогенов в органических и кремнийорганических соединениях [486]. Метод основан на реакции нуклеофильного замещения галогенов этилендиамином в среде ДМСО, ДМФА и других растворителей. Определение завершается потенциметрическим титрованием галогенид-ионов раствором нитрата серебра.

На основании ранее предложенного принципа [487—489] разработан также спектрофотометрический метод титрования фторидных комплексов урана(VI) и тория(IV) в среде смешанного растворителя H_2O —ДМСО (10:90) растворами солей калия в присутствии металлдиоксидатора нитхромазо, относящегося к бисазо-замещенным хромотроповой кислоты, при $\text{pH}=6$ [490].

По некоторым соображениям ионы калия с анионами комплексных фторидов урана и тория образуют в присутствии ДМСО, как и в других случаях, нейтральные ионные ассоциаты: $\text{K}_2^+ \cdot \text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$ и $\text{K}_2^+ \cdot \text{ThF}_6^{2-}$, более устойчивые, чем комплексы с металлдиоксидатором. Реакции протекают без образования твердой фазы. Возможное дифференцированное титрование смеси определяемых элементов.

Аналогичен предыдущему и спектрофотометрический метод титрования комплексных фторидов ниобия и тантала в среде H_2O —ДМСО (10:90) растворами солей калия с нитхромазо, позволяющий определять тантал и ниобий при совместном присутствии [491].

Изучение добавок различных растворителей показало, что они оказывают различное влияние на ассоциацию в системе калий — нитхромазо — комплексный фторид — соразтворитель. Большой эффективностью в этом отношении отличается ДМСО. Образующимся соединениям приписывается состав $\text{K}_2^+[\text{NbOF}_5]^{2-}$ и $\text{K}_2^+[\text{TaF}_7]^{2-}$.

Разработан метод определения микроколичеств рения(VII) спектрофотометрическим титрованием в среде H_2O —ДМСО с нитхромазо, основанный на образовании ионных пар $\text{K}^+ \cdot \text{ReO}_4^-$ [492].

В спектрофотометрическом титровании использована и реакция образования ионных ассоциатов хлорат- и перхлорат-ионов с ионами калия, осуществляемая в условиях, исключающих образование твердой фазы. Металлдиоксидатором служил нитхромазо, чувствительно реагирующий в слабокислых растворах на ионы калия [171]. Реакция зависит от природы и концентрации органического соразтворителя. Сравнительное изучение разных растворителей показало, что фотометрическое детектирование образования ионных пар $\text{K}^+ \cdot \text{ClO}_3^-$, $\text{K}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ наиболее успешно проходит в среде 50%-ного ДМСО.

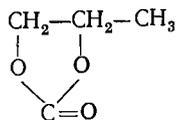
При титровании растворов, содержащих смеси хлоратов и перхлоратов, на кривой титрования наблюдаются два излома, что позволяет проводить их дифференцированное титрование, основанное на образовании ионных пар, усиливающимся при добавлении к воде ДМСО.

Однако нельзя считать полностью доказанным, что именно ассоциация ионов в смешанных водно-органических системах обеспечивает четкие изломы на кривых титрования некоторых ионов, так как существование предполагаемых ионных пар в рассмотренных примерах не подтверждено современными физическими и физико-химическими методами исследования. Кроме того, не учтено, что перхлораты и некоторые другие соли щелочных металлов хорошо диссоциируют в ДМСО, отличающимся высокими сольватирующими свойствами и легко образующим с водой и солями комплексы. И, наконец, полностью игнорируется равновесие, устанавливаемое между контактными («тесными») и сольватно-разделенными («рыхлыми») ионными парами.

8.7. РЕАКЦИИ В НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ДАР

8.7.1. Пропиленкарбонат (пропандиол-1,2-карбонат, ПК)

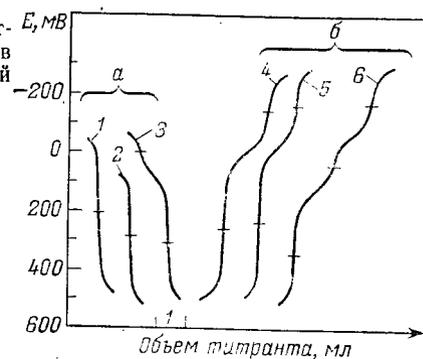
Пропиленкарбонат относится к классу диполярных апротонных растворителей и представляет собой сложный циклический эфир 1,2-пропиленгликоля и угольной кислоты:



Пропиленкарбонат как растворитель наиболее подробно изучен в химико-аналитическом аспекте Барановым, Власовым [493], Болытцем и др. [494, 495]. Он хорошо растворяет многие неорганические и органические соединения, имеет слабо выраженные кислотно-основные свойства и относительно большую абсолютную шкалу кислотности и высокое значение диэлектрической проницаемости, не имеет запаха, безвреден, нелетуч. Он применяется в промышленности в качестве растворителя полиакрилонитрила, полиамидов и других полимеров, а также в качестве экстрагента ароматических углеводов. В аналитической химии ПК используется в качестве среды для титрования неорганических и органических соединений, а также в качестве экстрагента.

Баранов [496] разработал методы потенциометрического титрования многих органических оснований (алифатических и ароматических аминов, диаминов, гетероциклических оснований, аминокислот) и неорганических и органических кислот (азотной, хлористоводородной, хлорной, адипиновой, малеиновой, фталевой, фумаровой, щавелевой, янтарной, монокарбоновых кислот от C₁ до

Рис. 14. Кривые потенциометрического титрования некоторых оснований и кислот в среде пропиленкарбонат — метанол хлорной кислотой (а) и гидроксидом калия (б):
1 — капроат натрия; 2 — формат натрия; 3 — капроат натрия+салицилат натрия; 4 — бензоат натрия+бензойная кислота; 5 — гидроксид натрия+капроат натрия; 6 — гидроксид натрия+салицилат натрия+ацетат натрия.



С₁₂) с пропиленкарбонатным раствором хлорной кислоты в качестве титранта.

В среде пропиленкарбоната возможно отдельно титровать двух-, трех- и четырехкомпонентные смеси оснований (например, гидроксид тетраэтиламония+дифенилгуанидин+N,N-дибутиламин+α-нафтиламин), а также смеси кислот (например, 2,4,6-тринитрофенол+2,6-динитрофенол+m-нитрофенол).

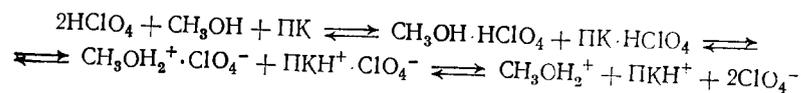
Изучено поведение ацетатов и нитратов некоторых элементов в среде пропиленкарбонат — метанол. Указанные соли ведут себя как электролиты разной силы: ацетаты проявляют основные свойства, а нитраты ведут себя как кислоты, основания или нейтральные соединения. Доказана возможность отдельного титрования смесей ацетатов, а также смесей нитратов [497, 498].

В среде ПК дифференцированно титруют смеси кислот, ΔrK_{A(N₂O)} которых составляет для алифатических монокарбоновых кислот около 2 единиц, для дикарбоновых — 0,5, для m- и n-производных бензойной кислоты — 1,1, для o-производных — 1,6, для производных фенола — 2 единицы. Раздельно титруются и смеси оснований, rK которых различаются примерно на 1—2 единицы.

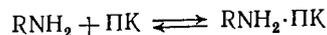
ПК можно рекомендовать для титрования соединений, мало растворимых в других растворителях. На рис. 14 представлены кривые потенциометрического титрования некоторых оснований и кислот в среде пропиленкарбонат — метанол. При титровании смесей солей с кислотами или основаниями использовался метод обратного титрования, основанный на взаимодействии анализируемой смеси с хлорной кислотой и последующим дифференцированным титрованием смеси гидроксидом калия.

Реакции, протекающие в процессе титрования пропиленкарбонатных растворов оснований стандартным пропиленкарбонатно-метанольным раствором хлорной кислоты, можно представить в следующем виде:

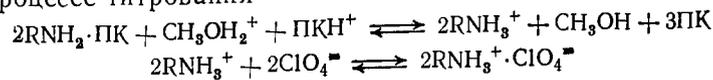
в растворе титранта



в растворе основания

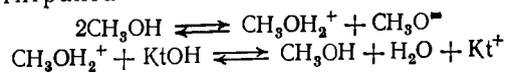


в процессе титрования



Титрование кислот в свою очередь можно представить в виде следующей схемы:

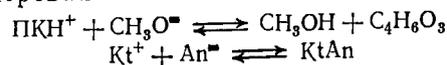
в растворе титранта



в растворе кислоты



в процессе титрования



ПК по своему дифференцирующему эффекту в отношении некоторых электролитов не уступает другим ДАР.

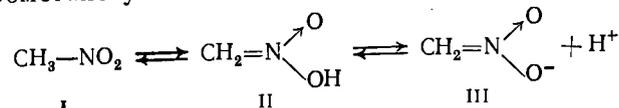
Интересно исследование методами ядерного протонного резонанса и потенциометрии селективной сольватации фторид-ионов водой в смесях пропиленкарбонат — вода [499], а также спектрофотометрическое исследование пропиленкарбоната как экстрагента [494, 495]. Реакции пропиленкарбоната рассмотрены в [497, 500—502].

8.7.2. Нитрометан

Нитрометан CH_3NO_2 (НМ) проявляет слабо кислый характер, а также действует как слабое основание Льюиса. НМ является слабым координирующим растворителем ($DN=2,7$).

Как кислота он титруется бензолно-метанольными, изопропанольными или пиридиновыми растворами метилата натрия и гидроксида метилтрибутиламмония в среде пиридина, ацетонитрила или ацетона. В сернокислых растворах он ведет себя как основание [503].

В нитрометане устанавливается следующее равновесие:



(I — обычная форма; II — аци-форма, III — анион аци-формы)

$$K = \frac{[\text{II}]}{[\text{I}]} = 1 \cdot 10^{-7}; \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{III}]}{[\text{II}]} = 5,6 \cdot 10^{-4}$$

Нитрометан применяется как растворитель в титриметрических методах анализа [115, 504] и при получении различных комплексных соединений.

Стреули [505] отмечает, что нитрометан отличный растворитель для титрования слабых органических оснований (аминов, амидов, мочевины и ее производных и т. д.). Им успешно оттитрованы в среде нитрометана N-этил-XN-метиламин, пиридин, N,N-диметиланилин, N,N-дифенилгуанидин, N-пирролидон-2, трис-2-цианоэтил-амин, этил-*n*-нитробензиламидат и другие. Установлено, что пиридин, который в водном растворе является более слабым основанием, чем N,N-диэтиланилин или N-этил-N-метиланилин, является более сильным основанием, чем указанные соединения в нитрометане. Карбамид как основание также значительно сильнее дифениламина в нитрометановом растворе. В [505] приведены полные данные о pK около 30 исследованных оснований в CH_3NO_2 .

Исследовано поведение оснований в НМ и проведено потенциометрическое титрование нитрометановых растворов аминов и фосфинов [506, 508]. В связи с тем что НМ трудно поддается очистке, в работе [508] обсуждается проблема его очистки от сопутствующих примесей (воды, нитроэтана, 2-нитропропана и в особенности пропионитрила), которые, как утверждают авторы, всегда присутствуют в нитрометане. Некоторые примеси нитрометана отличаются более выраженным комплексующим действием, чем сам растворитель. Вот почему эта проблема представляет особый интерес для химиков-аналитиков.

В работе [509], посвященной разработке методов анализа ароматических диаминов и некоторых полиамидов на их основе методом потенциометрического титрования в цепи с переносом, измерены термодинамические константы диссоциации ароматических диаминов в среде нитрометана (табл. 8). Установлено, что в среде НМ возможно дифференцированное титрование ряда двухкомпонентных смесей диаминов стандартным нитрометановым раствором хлорной кислоты.

Таблица 8. Константы диссоциации ароматических диаминов в нитрометане

Диамин	pK_I	pK_{II}
2,2'-Диаминдифенилсульфон	$5,20 \pm 0,03$	—
2,3'-Диаминдифенилсульфон	$6,24 \pm 0,01$	—
3,3'-Диаминдифенилсульфон	$5,19 \pm 0,01$	$3,87 \pm 0,01$
3,4'-Диаминдифенилсульфон	$5,29 \pm 0,04$	$2,98 \pm 0,02$
4,4'-Диаминдифенилсульфон	$4,84 \pm 0,04$	$3,00 \pm 0,01$
4,4'-Диаминдобензилсульфон	$7,12 \pm 0,03$	$5,77 \pm 0,01$
4,4'-Диаминдифенилсульфид	$7,16 \pm 0,02$	$4,79 \pm 0,01$
4,4'-Диаминдифенилметан	$8,10 \pm 0,04$	$6,62 \pm 0,02$
4,4'-Диаминдифенилоксид	8,8	—
<i>n</i> -Фенилендиамин	$9,81 \pm 0,02$	—
<i>m</i> -Фенилендиамин	$8,49 \pm 0,03$	$3,89 \pm 0,03$
<i>o</i> -Фенилендиамин	$7,86 \pm 0,01$	—

Помимо чистого нитрометана в работе [509] применяли также его смеси с другими растворителями: нитрометан — уксусный ангидрид, нитрометан — уксусная кислота — бензол и др. Смешанный растворитель нитрометан — уксусный ангидрид создает благоприятные условия для титрования слабых оснований, так как уксусный ангидрид не только усиливает основные свойства слабых оснований в воде, но и связывает следы воды, а нитрометан обуславливает хорошую электропроводность и смешиваемость титруемых растворов.

Разработана методика потенциометрического титрования в среде нитрометана замещенных дипиперидилбензаминалей в присутствии пиперидина диоксановым раствором хлорной кислоты [510].

8.7.3. Некоторые другие ДАР

В аналитической практике нашли также применение следующие растворители: уайт-спирит [31, 115], диоксан [5, 6], метилен-хлорид [511—513], 1,2-дихлорэтан [40], сульфоланы [514, 515], бутиламин [516], этилацетат [40], триметилфосфат [40], трибутилфосфат [517, 518], тетраметилкарбамид [519], тетрагидрофуран [519], тетраалкоксисиланы [520, 521], тетраметилгуанидин [522—524], гликоли [4], целлозолвы — простые эфиры этиленгликоля [115], карбитолы — простые эфиры диэтиленгликоля [31], сверхкислоты [525—529] и другие [530—533].

Сверхкислотами «superacids» называют $H_2SO_4-HSO_3F$, HSO_3F , HSO_3F-SbF_5 , $HSO_3F-SbF_5-SO_3$, $H_2SO_4-SO_3$, CF_3SO_3H ; из них самой сильной системой ($H_0=20$) является $HSO_3F-SbF_5-SO_3$ [527]. К ним примыкают конденсированные фосфорные кислоты.

Применение сверхкислотных сред позволяет обнаруживать высокоэлектрофильные катионы: ионы карбония и неорганические ионы S_8^{2+} , S_4^{2+} , Se_4^{2+} , Hg_3^{2+} и др. [527].

Недавно опубликованы работы японских химиков, посвященные определению Fe^{2+} -ионов и общего содержания железа в железных рудах путем разложения их конденсированной фосфорной кислотой [534], а также определению алюминия, железа, титана в бокситах, осуществляемым принципиально тем же путем [535]. Содержание железа(II) определяли титрованием в присутствии конденсированной фосфорной кислоты бихроматом калия или фотометрическим методом с 1,10-фенантролином после экстракции метилизобутилкетон; титан — с помощью *N*-бензоил-*N*-фенилгидроксиламина; алюминий — в виде оксината и т. д.

РАЗДЕЛ III

ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Глава 9

КРИТИЧЕСКИЙ РАЗБОР И ОЦЕНКА СОВРЕМЕННЫХ ТЕОРИЙ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Среди реакций в неводных растворителях наибольшее теоретическое и практическое значение имеют реакции кислотно-основного взаимодействия. Их используют в разнообразных областях химии, химической технологии и связанных с ней других областях промышленности.

В аналитической химии реакции кислотно-основного взаимодействия нашли наиболее широкое применение в титриметрических методах анализа — самых распространенных из всех химических и физико-химических методов, используемых в анализе водных и неводных растворов.

Исследование природы, физико-химических свойств кислот и оснований и реакций кислотно-основного взаимодействия издавна представляло собой одну из важнейших задач химии, что объясняется огромным практическим значением кислот и оснований. В настоящее время учение о кислотах и основаниях приобрело особое значение в связи с успешным развитием физической и аналитической химии неводных растворов.

9.1. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

В пределах обозримого прошлого существовало множество гипотез и теорий о природе и сущности кислот и оснований. Наиболее важными из них были следующие теории: кислородная — Лавуазье (1778), водородная — Дэви (1814) — Дюлонг (1816) — Либих (1838), дуалистическая — Берцелиус (1819). На смену им пришли теория электролитической диссоциации шведского физико-химика Аррениуса (1888), теория сольвосистем американских химиков Кэди (1896) — Франклина (1905) — Крауса (1922), теория сопряженных кислот и оснований датского химика Бренстеда (1923) и английского ученого Лоури (1923), донорно-акцепторная теория американского физико-химика Льюиса (1924).

Наиболее широкое распространение среди химиков-неоргаников получили теория Аррениуса и теория Бренстеда — Лоури, а среди химиков-органиков — воззрения Льюиса. Однако дальней-

шие теоретические и экспериментальные исследования показали ограниченность, а подчас и несостоятельность этих теорий, которые во многих случаях находятся в явном противоречии с практикой. Несвершенство указанных теорий стало совершенно очевидным в результате работ советских ученых А. И. Шатенштейна [242], М. И. Усановича [116], Н. А. Измайлова [13] и других.

Подробное и всестороннее изложение теорий кислот и оснований и полные библиографические сведения о них приведены в работах [5, 16, 61, 116, 242, 536].

Нужно полагать, что читатели знакомы с этими теориями, поэтому, не вдаваясь в подробности, связанные с их содержанием, остановимся лишь на принципиальных особенностях теорий, получивших наибольшую известность.

9.2. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ АРРЕНИУСА

Гипотеза электролитической диссоциации Аррениуса, предусматривающая образование при диссоциации кислот ионов водорода [H^+ , или, точнее, H_3O^+ , или $H_9O_4^+(H^+ \cdot 4H_2O)^+$], а при диссоциации оснований ионов гидроксидов (OH^- , или, точнее, $[OH(H_2O)_3]$), сыграла положительную роль в развитии теории растворов и наших представлений о кислотах и основаниях. Однако, как уже упоминалось, несмотря на большое число приверженцев, она оказалась не в состоянии объяснить многие экспериментальные факты.

Одним из противников гипотезы Аррениуса был Менделеев, который в книге «Основы химии» [2] писал: «Считая вообще рассматриваемую гипотезу (Аррениуса — Крешков) не отвечающей действительности, я воздерживаюсь от ее подробного изложения в этом сочинении» ([2], с. 402). И далее: «гипотеза электролитической диссоциации... несогласима со многими фактами» ([2], с. 538).

Он прозорливо отмечал, что недостаточно только физического подхода для объяснения поведения растворенного вещества. Согласно Менделееву, растворение вещества сопровождается проявлением химического сродства между растворенным веществом и растворителем и вызывает образование сольватов различного состава. Многочисленные исследования водных и неводных растворов подтвердили обоснованность взглядов Менделеева.

Противниками гипотезы Аррениуса были также и другие выдающиеся ученые. Д. П. Коновалов отмечал, что гипотеза Аррениуса объясняет электропроводность диссоциацией растворенного вещества в растворе, где в действительности имеет место явление ассоциации. Коновалов считал, что электропроводность обуславливается химическим взаимодействием электролита с растворителем; последнее подтверждается работами других ученых.

Особое место среди критиков взглядов Аррениуса принадлежит русскому ученому И. А. Каблукову, являвшемуся в свое время

сторонником этой гипотезы. Каблуков, исследовавший неводные растворы электролитов, впервые открыл явление аномальной электропроводности, противоречащее гипотезе электролитической диссоциации. Исследуя растворы HCl , он показал, что в то время как водный раствор хлорида водорода хорошо проводит ток, его бензольные и ксильные растворы тока не проводят, а эфирные и спиртовые растворы HCl проводят ток хуже, чем водные. Все это свидетельствовало о том, что растворитель не является индифферентной средой в отношении HCl [537, 538], и доказывало существование химического взаимодействия между растворенным веществом и растворителем, сопровождавшимся образованием различных продуктов.

Дальнейшие исследования показали, что многие вещества, не являющиеся электролитами в водных растворах, проводят электрический ток в среде неводных растворителей (см. гл. 1). Теория Аррениуса, сводящая все многообразие кислот и оснований к двум типам электролитов, диссоциирующим с образованием ионов водорода, являющимся единственным носителем кислотных свойств, и ионов гидроксидов — единственным носителем основных свойств, оказались не в состоянии объяснить эту аномалию.

В то время как согласно Аррениусу основополагающим принципом является наличие аквасистемы (водного раствора), в которой воде приписывается исключительная способность вызывать диссоциацию растворенного в ней вещества, известно практически неограниченное число неводных и смешанных водно-органических растворов, в которых тоже существуют кислоты и основания, но ничего общего не имеющие с кислотами и основаниями Аррениуса.

В настоящее время теория электролитической диссоциации Аррениуса представляет собой частный случай общей теории кислот и оснований и применима лишь к сильно разбавленным водным растворам слабых электролитов.

9.3. ТЕОРИЯ СОЛЬВОСИСТЕМ

Как показали исследования Кэди, Франклина, Крауса и др., существует много растворителей, в среде которых протекают кислотно-основные реакции, аналогичные реакциям, наблюдающимся в водной среде, т. е. основные и кислотные свойства могут проявлять не только соединения, диссоциирующие с образованием гидроксид-ионов и свободных (или сольватированных) ионов водорода, но и другие вещества, не образующие указанных ионов (табл. 9).

Подобные особенности некоторых растворителей, самодиссоциирующих по типу воды и образующихся в процессе нейтрализации, обусловили создание теории сольвосистем. Согласно этой теории, кислотами и основаниями являются не только вещества, диссоциирующие с образованием ионов водорода и ионов гидроксидов, но и другие химические соединения, образующие катионы и анионы, идентичные катионам и анионам данного растворителя.

Таблица 9. Ионы лиония и соответствующие им ионы лиата, образующиеся в процессе автопротолиза растворителей

Растворитель	Ионы лиония (кислота)	Ионы лиата (основание)
Анлин	$C_6H_5NH_2^+$	$C_6H_5NH^-$
Ацетамид	$CH_3CONH_3^+$	CH_3CONH^-
Ацетонитрил	CH_3CNH^+	CH_2CN^-
Гидразин	$N_2H_5^+$	$N_2H_3^-$
Диоксид серы жидкий	SO_2^+	SO_2^-
Метанол	$CH_3OH_2^+$	CH_2O^-
Муравьиная кислота	$HCOOH_2^+$	$HCOO^-$
Серная кислота	$H_2SO_4^+$	HSO_4^-
Сероводород	H_3S^+	SH^-
Уксусная кислота	$CH_3COOH_2^+$	CH_3COO^-
Уксусный ангидрид	CH_3CO^+	CH_3COO^-
Формамид	$HCONH_3^+$	$HCONH^-$
Фтористый водород	H_2F^+	HF_2^-
Этанол	$C_2H_5OH_2^+$	$C_2H_5O^-$
Этилендиамин	$H_2NCH_2CH_2NH_3^+$	$H_2NCH_2CH_2NH^-$

Теория сольвосистем не получила широкого распространения, но сыграла известную положительную роль в развитии химии неводных растворов, доказав существование кислотно-основных свойств у других растворителей, о которых до этого не было ничего известно. Теория сольвосистем стимулировала исследование не только протолитических, но и апротонных растворителей и способствовала открытию многих новых соединений и реакций. Однако и эта теория оказалась ограниченной, в результате чего не нашла общего признания. Одним из ее недостатков является то, что она связывает понятия «кислота» и «основание» с растворителем. Между тем хорошо известно, что кислотно-основной характер многих веществ проявляется и в отсутствие растворителей.

9.4. ТЕОРИЯ БРЕНСТЕДА — ЛОУРИ

Согласно теории Бренстеда — Лоури кислотами являются химические соединения, способные отдавать протоны (доноры протонов); основаниями — вещества, способные присоединять протоны (акцепторы протонов). С этой точки зрения общим носителем кислотных свойств являются ионы водорода.

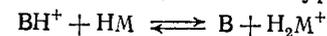
Эта теория сыграла положительную роль и помогла объяснить механизмы многих реакций. Но и она не лишена существенных недостатков. Так, хотя эта теория и опирается на основные положения термодинамики, количественные расчеты на основе ее не согласуются со многими опытными данными. Кроме того, ее представления ограничиваются протонсодержащими веществами, против чего обосновано выступали Усанович, Льюис и другие ученые.

Возражая против культа протона в теории Бренстеда — Лоури, Льюис указывал, что ограничение группы кислот веществами, со-

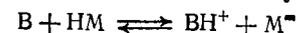
держащими водород, аналогично по существу с ограничением группы окислителей веществами, содержащими кислород. Это возражение Льюис основывал на существовании апротонных кислот. М. И. Усанович, поддерживая точку зрения Льюиса, указывает и на другие недостатки теории [116].

С одной стороны, по Бренстеду, кислотами стали называть лишь те соединения, которые содержат в своем составе водород. Между тем в настоящее время известно много веществ, не содержащих водорода, но проявляющих свойства кислот, например $AlCl_3$, BCl_3 , $TiCl_4$, SiF_4 , $SbCl_5$ и др. Кроме того, известно много типичных реакций кислотно-основного взаимодействия, в которых ни одно из реагирующих веществ не содержит водорода и не является донором протона (см. ниже). С другой стороны, Бренстед относит к апротонным веществам, не участвующим в протолитическом взаимодействии, углеводороды, которые, как известно, содержат водород. Между тем в настоящее время доказано наличие кислотно-основных свойств у углеводородов, что лишний раз свидетельствует об ограниченности теории Бренстеда.

Измайлов отмечает, что схема диссоциации оснований по Бренстеду неверна. Бренстед ошибочно рассматривает не диссоциацию оснований В, а протонный обмен образовавшейся из основания катионной кислоты BH^+ , согласно уравнению



Эта схема дает неправильное представление о том, что диссоциация основания сопровождается образованием ионов лиония H_2M^+ , не ионов лиата, действительно являющихся одним из продуктов взаимодействия основания с молекулами растворителя:

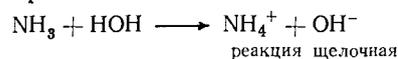


и обуславливающих основной характер среды.

Согласно приведенному уравнению взаимодействие основания с растворителем предшествует процессу диссоциации протонированного основания, реагирующего по типу катионной кислоты. Диссоциация основания в данном растворителе обусловлена константой кислотности растворителя или константой основности ионов лиата. Чем выше $K_{a(NM)}$ и чем ниже $K_{b(NM)}$, тем сильнее диссоциирует основание. Другими словами, вопреки схеме Бренстеда, диссоциация основания не зависит от константы кислотности ионов лиония или константы основности растворителя. Следовательно, при диссоциации основания в данном растворителе происходит его протонирование за счет протонов растворителя, проявляющих себя кислотой в отношении растворенного основания, а не наоборот, как это вытекает из схемы Бренстеда, согласно которой протонированное основание BH^+ передает протон растворителю, играющему роль основания.

Проиллюстрируем сказанное на примере аммиака, обуславливающего щелочную среду водного раствора. Его диссоциация вы-

глядит следующим образом:



По Бренстеду же, наоборот, катионная кислота NH_4^+ реагирует с молекулами воды:



Указанные и некоторые другие недостатки теории Бренстеда, построенной на признании исключительных свойств ионов водорода, свидетельствуют о несостоятельности этой теории, ограничивающейся лишь протонсодержащими кислотами и отрицающей существование апротонных кислот.

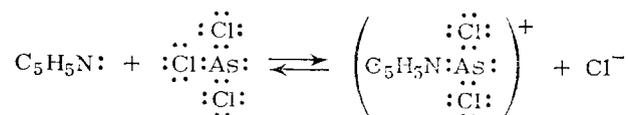
9.5. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ ТЕОРИЯ ЛЬЮИСА

По теории Льюиса соединения, являющиеся донорами электронных пар, называют основаниями, а вещества, проявляющие акцепторный характер в отношении свободных пар электронов — кислотами (кислотами Льюиса или сокращенно L-кислотами).

Таким образом, теория Льюиса объясняет кислотно- и основные свойства веществ с позиции их строения. Это является одним из существенных недостатков рассматриваемой теории. Не только строение, но и состав и многие другие, неучитываемые Льюисом факторы, определяют проявление веществом кислотно-основного характера. Теория Льюиса не объясняет кислотные свойства многих кислот (в том числе как содержащих, так и не содержащих в своем составе водород), ограничиваясь узкими рамками кислотно-основных реакций, которые протекают по донорно-акцепторному механизму. Например, сопоставляя электронные формулы молекул аммиака и хлорида мышьяка (III)



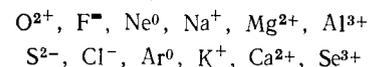
с позиций теории Льюиса, можно сказать, что оба рассматриваемых соединения должны обладать основными свойствами, так как атомы азота и мышьяка обладают свободными парами электронов. Между тем это не соответствует действительности. Хлорид мышьяка (III) реагирует с пиридином, обладающим основным характером, как кислота:



Аммиак также может проявлять кислотные свойства.

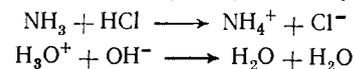
Другим недостатком этой теории является то, что она ограничивается соединениями, характеризующимися ковалентной связью и основывается подчас на их гипотетических структурных формулах.

Усанович указывает [116], что теория Льюиса не дает возможности предсказывать кислотные и основные свойства веществ на основании электронной конфигурации атомов, входящих в их состав, и не в состоянии объяснить различия в кислотно-основных свойствах веществ, имеющих одну и ту же электронную конфигурацию, например, $2s^22p^6$ и $3s^23p^6$:



Электронная конфигурация первого ряда принадлежит неону; второго — аргону. По Льюису, все указанные ионы, имеющие по четыре свободные пары электронов, должны обладать одинаковыми основными свойствами. Однако, как известно, это не так.

Далее Усанович приводит примеры следующих реакций:



в которых ни одна из кислот не содержит атомов с недостающей парой электронов. Больше того, некоторые из них, как, например HCl , имеют избыток свободных электронных пар:



Таким образом, теория Льюиса, отличающаяся известной широтой взглядов на кислоты и основания, не в состоянии удовлетворительно объяснить многие факты. Одной из положительных сторон воззрений Льюиса явился, по словам Усановича, протест против существующего в химии «культа протона», проповедуемого Бренстедом и его сторонниками.

9.6. ТЕОРИЯ УСАНОВИЧА

Особое место среди исследований, связанных с химией кислот и оснований, занимают работы М. И. Усановича [116], критически оценившего существующие теории кислот и оснований. Его работы в значительной степени способствовали пониманию различных подходов к объяснению кислотно-основного взаимодействия. Он предложил называть кислотами вещества, способные отдавать любые катионы (в том числе и протоны) и присоединять любые анионы; основаниями — вещества, способные отдавать анионы и присоединять катионы. Позднее Усанович ввел в литературу новую формулировку, назвав кислотами вещества, способные отдавать электроположительные частицы и присоединять электроотрица-

тельные, а основаниями — вещества, способные отдавать электроотрицательные частицы (в том числе и электроны) и присоединять электроположительные. В результате окислительно-восстановительные процессы становятся частным случаем кислотно-основного взаимодействия. При этом Усанович считает образование солей и нейтрализацию двумя сторонами кислотно-основного взаимодействия.

Таким образом, согласно Усановичу, SiO_2 является кислотой, потому что присоединяет анион O^{2-} в реакции с Na_2O , образуя анион SiO_3^{2-} , в реакции $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$ кислотой является хлор, потому что может присоединять электрон, а натрий — основание, так как он отдает электрон.

Теория Усановича сыграла, несомненно, положительную роль в развитии наших представлений о кислотах и основаниях. Критика Усановичем теорий Бренстеда и Льюиса безусловно правильна. Профессор Гелен дает высокую оценку его теории кислот и оснований. Однако многие авторы, критически разбирая положения Усановича, отмечают спорность и ошибочность некоторых его утверждений. Так, Шатенштейн отмечает, что чрезмерно широкое толкование понятий «кислота» и «основание», данное Усановичем, «лишает их свойственного им содержания, приводит к противоречиям и поэтому неплототворно...; определения (Усановича) неприменимы тогда, когда кислоты и основания реагируют в виде молекул» [242].

Н. А. Измайлов писал: «По Усановичу, любое вещество может быть кислотой или основанием, следовательно, классификация веществ на кислоты и основания, по Усановичу, как и формулировка понятий кислот и оснований, теряют свой смысл» [13].

По поводу того, что Усанович считает окислительно-восстановительные процессы особыми случаями кислотно-основных реакций, можно сказать следующее. Натрий, по Усановичу, является основанием, так как выделяет отрицательную частицу — электрон, но он также образует катион Na^+ и, следовательно, является кислотой. В связи с этим Измайлов отмечает, что «всякое нейтральное вещество выделяет одновременно катион и анион, и поэтому очень трудно сказать, к какому классу веществ относится данное вещество — к кислотам или основаниям» [13]. Заметим, что в то время как Усанович относит атомы натрия к основаниям, Пирсон относит их к «мягким кислотам». По нашему мнению, атомы натрия — восстановители, основанием являются электроны, а ионы натрия, образующиеся при окислении металлического натрия хлором, будут кислотой.

Следовательно, толкование Усановича, относящего реакции окисления — восстановления к реакциям кислотно-основного взаимодействия, не выдерживает критики. Или другой пример: по Усановичу, аммиак является основанием, потому что присоединяет протон. Однако NH_3 способен проявлять себя и как кислота, а это уже противоречит точке зрения Усановича.

9.7. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОЗЗРЕНИЯ ДРУГИХ УЧЕНЫХ

9.7.1. Взгляды Шатенштейна

А. И. Шатенштейн не предложил собственной теории кислот и оснований, но его работы, и особенно его монография «Теория кислот и оснований», привлекли большое внимание исследователей к проблеме кислот и оснований. На основании печатных работ Шатенштейна можно считать сторонником протолитической теории Бренстеда и взыскательным критиком теории сольвосистем Кэди и Франклина, донорно-акцепторной теории Льюиса и теории апротонных кислот Усановича.

Отдавая предпочтение протолитической теории Бренстеда и считая ее «наиболее приемлемой из предложенных до сих пор теорий кислот и оснований», Шатенштейн между тем писал, что не следует закрывать глаза на ее слабые стороны.

Придерживаясь того взгляда, что кислотность соединения обусловливается наличием в его составе водорода, являющегося единственным носителем этих свойств, Шатенштейн предложил называть «кислотоподобными апротонными веществами» соединения, которые в отличие от протонных кислот, т. е. доноров протонов, не отщепляют протона, но участвуют в равновесиях с акцепторами протонов (основаниями).

Позднее Шатенштейн предложил называть основанием электронодонорный реагент, обладающий сродством к протону, а кислотой — электроноакцепторный реагент, водород которого принимает участие в равновесной реакции с основанием через водородную связь или отдает ему протон.

Таким образом, Шатенштейн разделяет понятия «кислота» (для водородсодержащих соединений) и «кислотоподобное вещество» (для апротонных кислот).

Заслуга Шатенштейна состоит во введении представлений об углеводородах (служивших в глазах химиков инертными веществами) как веществах, проявляющих при определенных условиях свойства кислот или оснований. Это доказано исследованиями реакций изотопного обмена в неводных растворах [37, 38].

Углеводороды, участвуя в реакциях кислотно-основного взаимодействия, образуют преимущественно молекулярные соединения за счет водородных связей и при определенных условиях могут превращаться в кислой среде в положительные карбониевые ионы (например, $\text{R}^+\text{R}^+\text{R}^+\text{C}^+$) и в щелочной среде в отрицательные карбанионы (например, Ag_3C^-).

Карбокислоты и карбооснования являются более слабыми протолитами, чем обычные кислоты и основания. Поэтому, разумеется, нельзя их полностью отождествлять с кислотами или с основаниями, способными сильно диссоциировать в водных и неводных растворах.

9.7.2. Представления Измайлова

Со времени Менделеева развитие теории растворов шло в двух направлениях. Менделеев и сторонники его учения придерживались химической теории. Другие ученые, представителем которых был голландский химик Вант-Гофф, придерживались физической точки зрения на растворы. Но Менделеев и Вант-Гофф не противопоставляли химическую и физическую теории растворов.

Н. А. Измайлов (1907—1961) считал, что правильное решение проблемы растворов может быть найдено, лишь исходя из взглядов на растворы, как на некоторую физико-химическую категорию, находящуюся на грани физических и химических явлений [13].

Совместно со своими учениками и сотрудниками Шкодиным, Александровым, Безуглым, Ивановой, Дзюбой и другими Измайлов исследовал большое число неводных растворителей и растворов электролитов на их основе; им была обоснована единая шкала кислотности и показана несостоятельность других методов сравнения кислотности в различных растворителях; он доказал, что поведение электролитов в различных растворителях зависит не только от их физических свойств (например, от диэлектрической проницаемости, как это вытекает из теории Фуосса и Крауса), но и от химической природы растворенного вещества и растворителя; им разработана количественная теория диссоциации электролитов в растворах и предложена схема равновесий, отличная от схем, предложенных другими учеными. Главная роль по влиянию растворителя на силу электролитов отводится образованию продуктов присоединения сольватированных ионов и возможности их ассоциации.

Основные научные положения Измайлова подытожены в защищенной им в 1948 г. докторской диссертации [540] и обобщены в фундаментальной монографии «Электрохимия растворов» [13], в которой дан критический анализ мировой литературы по данному вопросу.

Гипотезу Аррениуса он считал не универсальной и ограниченной. В отношении теории сольвосистем Измайлов писал, что она не учитывает влияния растворителей на поведение кислот и оснований, которые проявляют свои свойства также и в апротонных растворителях. Возражая против теории Льюнса, он говорил, что «новые представления о строении атомов приведут к новым воззрениям на природу связи, к новой классификации и новым представлениям о кислотах и основаниях, хотя кислоты и основания существуют вне зависимости от наших представлений о строении атомов и природы связей». Критические замечания в адрес теории Бренстеда — Лоури и Усановича были изложены выше.

Интересно отметить, что Измайлов принял обоснование Шатенштейном необходимости выделения протонных кислот в отдельный класс химических веществ, отмечая исключительность поведения протона, отличающегося от всех остальных ионов. Касаясь

формулировок и понятий «кислота» и «основание», данных Шатенштейном, он указывал на условность этих понятий в том смысле, что проявление кислотных и основных свойств вещества зависит от его партнера по реакции, с чем нельзя не согласиться. Вместе с тем нельзя согласиться с тезисом, высказываемым Измайловым и Шатенштейном, что «любое вещество, содержащее водород, в определенных условиях может проявить кислотные свойства». Примерами такого противоречия является поведение гидридов, как известно, содержащих водород, но не проявляющих кислотных свойств, а являющихся сильным основанием.

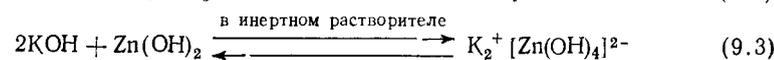
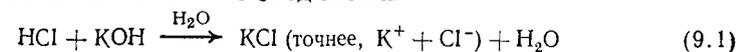
Наряду с рассмотренными выше гипотезами и теориями в литературе опубликованы и другие взгляды на кислоты и основания (Эберта — Конопика, Гутмана — Линдквиста и др. [5, 40]).

9.7.3. Взгляды Эберта и Конопика

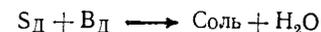
Согласно Эберту и Конопикау:

донор-кислота отщепляет катионы растворителя;
акцептор-кислота присоединяет анионы растворителя;
донор-основание отдает анионы растворителя;
акцептор-основание присоединяет катионы растворителя.

Кислотно-основное взаимодействие протекает между указанными противоположными типами соединений:



В первом случае HCl — донор-кислота (S_д), реагируя с KOH — донор-основанием (B_д), отдает катион растворителя, образуя соль и молекулу растворителя:

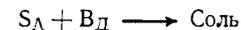


В отличие от донор-кислоты акцептор-кислота присоединяет анионы растворителя.

Во втором случае HCl — донор-кислота S_д, реагируя с акцептор-основанием B_а, присоединяющим катионы растворителя, образует соль: S_д + B_а → Соль.

В отличие от донор-основания акцептор-основание не отдает анионы растворителя, а присоединяет его катионы.

В третьем случае Zn(OH)₂ (точнее, H₂ZnO₂) — акцептор-кислота (S_а), реагируя с KOH — донор-основанием (B_д), образует соль:



В четвертом случае SO_2 — акцептор-кислота (S_A), реагируя с акцептор-основанием (B_A), связывает анион растворителя с образованием сульфит-анионов; в то же время ионы водорода растворителя образуют с акцептор-основанием ионы аммония. Реакция завершается образованием сульфита аммония:



И наконец, в пятом случае $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ — акцептор-основание (B_A), реагируя с BCl_3 — акцептор-кислотой (S_A), образует соль:



К соединениям, относящимся к группе S_A , авторы относят, например, PO_3^- , превращающийся при действии OH^- -ионов в HPO_4^{2+} ; к группе B_A — NH_3 ; к группе S_D — протонированные кислоты; к группе B_D — OH -основания.

Представленная схема Эберта — Конопика в известном смысле расширяет представления о кислотно-основном взаимодействии, хотя число типов реакций между кислотами и основаниями сильно расширяется. Но она ничего принципиально нового не вносит в наши представления о кислотах и основаниях. Она правильно отрицает один из основополагающих тезисов Бренстеда об образовании в любом процессе кислотно-основного взаимодействия новой пары сопряженных кислот и оснований. Из рассмотрения данной схемы следует, что, вопреки мнению некоторых исследователей, не всякое кислотно-основное взаимодействие между любой кислотой и любым основанием обязательно сопровождается получением соли, образующейся преимущественно при взаимодействии между недиссоциирующими молекулами кислоты и основания, и получением молекул растворителя, не образующихся в инертных растворителях или в отсутствие растворителя.

Взгляды Эберта и Конопика не дают представления о влиянии природы растворителя на поведение растворенного вещества и характер кислотно-основного взаимодействия. Понятия «донор-кислота», «акцептор-кислота», «донор-основание», «акцептор-основание» связываются с присоединением или отдачей (миграцией) катионов или анионов растворителя, между тем многие реакции протекают в отсутствие растворителей.

Реакции (9.1), (9.3), (9.4) в среде растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью практически не сопровождаются образованием солей, так как указанные соли являются сильными электролитами и поэтому соответствующие катионы и анионы остаются в растворе.

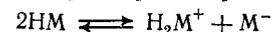
Пятый тип реакции представляет собой типичный случай взаимодействия льюисовских кислот и оснований и не связан ни с отдачей, ни с присоединением катионов или анионов.

9.7.4. Взгляды Гутмана и Линдквиста

Гутман и Линдквист, основываясь на представлениях Эберта и Конопика, рассматривают кислотно-основное взаимодействие как миграцию ионов (ионотропию) от одного соединения к другому, проявляемую в процессе взаимодействия с растворителем. Они различают катиотропное (миграция катионов) и аниотропное (миграция анионов) взаимодействия, связывая эти представления с теорией сольвосистем.

В катиотропных сольвосистемах, так же как и в схеме Усановича, донор катионов является кислотой, а акцептором протонов — основанием. В аниотропных сольвосистемах кислотой является акцептор анионов, а основанием — донор анионов. Схема ионотропного взаимодействия может быть представлена в наших обозначениях следующим образом.

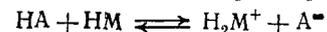
А. Миграция катиона в среде растворителя:



Например:



1. Проявление кислотных свойств донор-кислоты HA (взаимодействие, обуславливающее кислый характер среды):



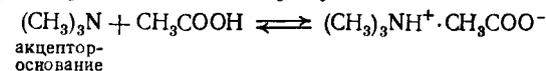
Например, в среде безводной уксусной кислоты:



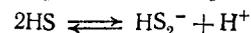
2. Проявление основных свойств акцептор-основания B (взаимодействие, обуславливающее основной характер среды):



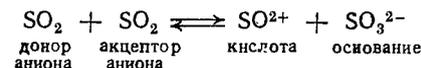
Например, в среде безводной уксусной кислоты:



Б. Миграция аниона в среде самого растворителя:



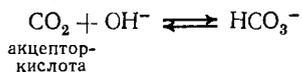
Например:



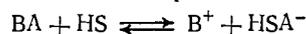
1. Проявление кислотных свойств акцептор-кислоты A (взаимодействие, сопровождаемое присоединением аниона кислоты молекулой растворителя и обуславливающее кислотный характер среды):



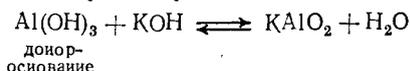
Например, в водной среде:



2. Проявление основных свойств донор-основанием ВА (взаимодействие, сопровождающееся образованием HSA):

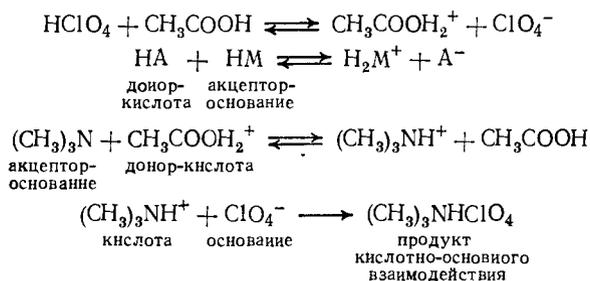


Например, в водном растворе:



Следовательно, вещество проявляет кислотные свойства, если оно переносит на молекулу растворителя катион. В том случае, когда вещество переносит анион, оно проявляет основные свойства. Если молекула растворителя переносит свой анион на молекулу растворенного вещества, то оно проявляет кислотные свойства, а если молекула растворителя переносит катион, то растворенное вещество проявляет основные свойства.

Например, взаимодействие хлорной кислоты с триметиламином в среде безводной уксусной кислоты может быть представлено следующим образом:



Как видно из приведенных уравнений, данная схема принципиально не отличается от схем, используемых в теории сольвосистем.

Легко себе представить, что HCl отдает протон молекуле воды, образуя ион гидроксония, но значительно труднее допустить, что гидроксид калия переносит OH⁻-ионы на молекулу воды, т. е. представить себе гидратацию OH⁻-ионов или допустить возможность гидратации ионов калия. Однако если считать, что KOH отдает K⁺-ионы молекулам растворителя, легко прийти к выводу, что KOH является кислотой, т. е. можно сделать заведомо неверные выводы. Возможность таких выводов является собой существенный недостаток ионотропной концепции. По Гутману — Линдквисту кислотно-основное взаимодействие протекает в присутствии растворителя, но хорошо известно, что многие реакции кислотно-основного взаимодействия протекают и в отсутствие рас-

творителя. В таком случае схема Гутмана — Линдквиста оказывается несостоятельной. Ее можно рассматривать как вариант теории Бренстеда, в котором донорно-акцепторный перенос ионов водорода заменен переносом ионов, а термин прототропные реакции соответственно термином ионотропные.

По существу взгляды Гутмана — Линдквиста основаны на взглядах Эберга — Конопика и повторяют некоторые представления Усановича. Кроме того, они возвращают нас к ныне уже оставленной теории сольвосистем. Поэтому ионотропной концепции можно адресовать и все недостатки, свойственные указанным выше теориям. В самом деле, если аммиак является и донором и акцептором протонов, согласно ионотропной концепции, то возникает вопрос, что же он, в конце концов, собой представляет — кислоту или основание? Если CaO является донором аниона, то, разумеется, он одновременно является и донором катиона Ca²⁺, что же в таком случае представляет собой CaO? Наконец, если можно еще, хотя и с большой натяжкой, говорить о миграции ионов электролитов, то как же судить о кислотно-основном характере неэлектролитов или соединений, в состав которых не входят ни катионы, ни анионы.

Все это говорит об абстрактности представлений ионотропной концепции, не внесшей существенного вклада в аналитическую химию неводных растворов.

9.8. ПРИНЦИП ПИРСОНА (ЖМКО)

Согласно Пирсону [541—543] многие неорганические и органические соединения в твердом, жидком и газообразном состоянии представляют собой комплексы льюисовых кислот и оснований. Например, MgCl₂ в твердом состоянии состоит из кислоты Mg²⁺ координированной шестью соседними Cl⁻-ионами — лигандами, проявляющими свойства основания. В водном растворе Mg²⁺-ионы координируются с шестью молекулами воды как с основанием, образуя сольватированные аква-ионы [Mg(H₂O)₆]²⁺. Ионы хлора также образуют кислотно-основные непрочные комплексы с водой [Cl(H₂O)_n]⁻.

C₂H₅OH рассматривается как комплекс иона C₂H₅⁺ (кислота) и гидроксил-иона OH⁻ (основание); CH₃COOC₂H₅ — как комплекс ацил-иона CH₃CO⁺ (кислота) с этоксил-ионом C₂H₅O⁻ (основание); CH₄ — как комплекс H⁺-ионов (кислота) с карбанионом CH₃⁻ (основание), т. е. как CH₃⁻H⁺.

Чтобы объяснить некоторые явления, Пирсон применил термины «жесткий» и «мягкий» для кислот и оснований, впервые предложенные Бушем [541].

«Мягкое» основание, по Пирсону, отличается наличием донорного атома высокой поляризуемости, низкой электроотрицательности и легкой окисляемости. К таким основаниям относятся: H⁻, I⁻, S₂O₃²⁻, CSN⁻, S²⁻ и другие.

Таблица 10. Классификация льюисовых кислот и оснований по Пирсону

Жесткие кислоты	Мягкие кислоты
H^+, Li^+, Na^+, K^+ $Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}$ $Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+}$ N^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+} $Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, As^{3+}$ $Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}$ $Pu^{4+}, Ce^{3+}, Hf^{4+}$ $UO_2^{2+}, (CH_3)_2Sn^{2+}, VO^{2+}$ MoO_3^{3+} $BeMe_2, BF_3, B(OR)_3$ $Al(CH_3)_3, AlCl_3, AlH_3$ $RPO_2^+, ROPO_2^+$ $RSO_2^+, ROSO_2^+, SO_3$ $I^+, I^{3+}, Cl^{7+}, Cr^{6+}$ RCO^+, CO_2, NC^+ НХ (молекулы с Н-связью)	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+$ $Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}, CH_3Hg^+,$ $Co(CN)_5^{2-}, Pt^{4+}, Te^{4+}$ $Ti^{3+}, Ti(CH_3)_3, BH_3, Ga(CH_3)_3,$ $GaCl_3, GaI_3, InCl_3$ RS^+, RSe^+, RTe^+ I^+, Br^+, HO^+, RO^+ $I_2, Br_2, ICN, \text{ и т. д.}$ Тринитробензол, хлоранил, хиноны, тетрацианэтилен и т. д. Большинство металлов Карбониевые ионы
Занимают промежуточное положение	
$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, V(CH_3)_3, SO_2,$ $NO^+, Ru^{2+}, Os^{2+}, R_3C^+, C_6H_5^+, GaH_3$	
Жесткие основания	Мягкие основания
H_2O, OH^-, F^- $CH_3CO_2^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}$ $Cl^-, CO_3^{2-}, ClO_4^-, NO_3^-$ ROH, RO^-, R_2O NH_3, RNH_2, N_2H_4	R_2S, RSH, RS^- $I^-, SCN^-, S_2O_3^{2-}$ $R_3P, R_3As, (RO)_3P$ CN^-, RNC, CO C_2H_4, C_6H_6 H^-, R^-
Занимают промежуточное положение	
$C_6H_5NH_2, C_5H_5N, N_3^-, Br^-, NO_2^-, SO_3^{2-}$	

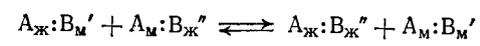
«Жесткое» основание имеет противоположные свойства. Его донорный атом характеризуется низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью, трудно окисляется и связывается со свободными орбиталями высокой энергии. К таким основаниям относятся: $F^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^-, H_2O, OH^-, O^{2-}, NH_3$ и другие.

«Мягкая» кислота имеет атом-акцептор большого размера с малым положительным или нулевым зарядом и легко возбуждаемые внешние электроны. К ним относятся большинство металлов: $Cu^+, Ag^+, Hg^+, I^+, RO^+, I_2$, тринитробензол и другие.

«Жесткая» кислота характеризуется противоположными свойствами: акцепторный атом имеет высокий положительный заряд, малый размер и не имеет легко возбуждаемых внешних электронов, например: $H^+, Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, As^{3+}, Si^{4+}, Ti^{4+}, BF_3, SO_3, CO_2, I^{5+}, I^{7+}$ и т. д.

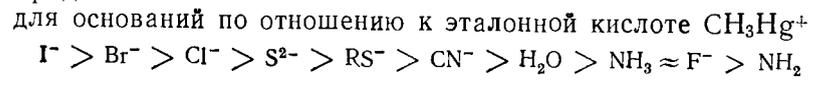
Простейшей жесткой кислотой являются ионы водорода, простейшим мягким основанием — гидрид-ионы (табл. 10).

Согласно принципу Пирсона жесткие кислоты предпочтительно координируются с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями, что можно представить в виде следующего уравнения:

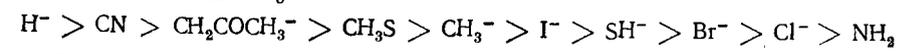


где $B_{м'}$ мягче, им $B_{ж'}$.

Разумеется, «жесткость» и «мягкость» понятия относительные. Уменьшение мягкости оснований (кислот) по отношению к эталонному соединению кислоты (основания) иллюстрируют следующие ряды:



по отношению к CH_3OH



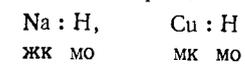
Таким образом, помимо терминов «сильные» и «слабые» кислоты и основания характеризуются еще терминами «жесткие» и «мягкие», причем указанные понятия имеют разный смысл.

Накопление мягких оснований — лигандов у атома акцептора преобразует его в мягкий, а жестких — в жесткий. Поэтому, например, BH_3 — мягкая кислота, а BF_3 — жесткая кислота.

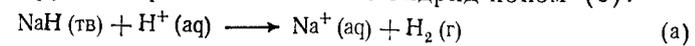
9.8.1. Объяснение некоторых явлений с позиции ЖМКО

Принцип жестких и мягких кислот и оснований приводит к объяснению и уяснению многих известных фактов и позволяет предсказывать некоторые результаты. Так, используя этот принцип, можно рассматривать термодинамическую стабильность с позиции кислотно-основного взаимодействия: $A^+ : B^- \rightarrow A : B$.

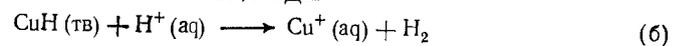
Сравним два соединения — гидрид натрия и гидрид меди:



Из принципа ЖМКО можно сделать вывод о том, что CuH более стабилен, чем NaH . Действительно, теплота реакции гидролитического расщепления гидрида натрия показывает, что натрий-ион легко координируется с молекулами воды (а), в то время как Cu^+ -ион координируется предпочтительно с гидрид-ионом (б):



$$H^\circ = -183,1 \text{ кДж}$$



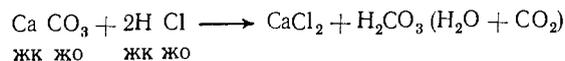
$$H^\circ = +21,8 \text{ кДж}$$

Еще Берцелиусом было подмечено, что некоторые металлы встречаются в природе в виде оксидов или карбонатов, например, относящиеся к жестким кислотам ионы железа, алюминия, титана, кремния и др. встречаются преимущественно в виде оксидов; ионы магния, кальция, стронция, бария — в виде карбонатов; и оксиды, и карбонаты относятся к жестким основаниям.

Мягкие кислоты (ионы меди, ртути, свинца, кадмия и др.) находятся в природе преимущественно связанными с мягкими основаниями. Это подтверждает общий принцип кислотно-основного взаимодействия; жесткие кислоты предпочтительно координируются с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями.

В литературе приводится много примеров применения принципа ЖМКО для объяснения разных явлений. Рассмотрим некоторые из них. Например: 1. RS^+ — мягкая кислота, потому что небольшой положительный заряд атома-акцептора серы, имеющей две пары слабо удерживаемых валентных электронов, обуславливает мягкий кислотный характер указанного радикала. 2. Дисульфид $RSSR$ более стабилен, чем соответствующее неизвестное соединение $RSOR$, потому что RS^+ — мягкая кислота, а RS^- — мягкое основание, а RO^- — жесткое основание. 3. Жесткость любого элемента увеличивается с увеличением степени его окисления. Для того чтобы получить стабильное соединение, ион в высокой степени окисления должен быть окружен жестким основанием (O^{2-} , OH^- , F^- и т. д.). Для стабилизации элемента в низшей степени окисления он, наоборот, должен быть скоординирован с мягким основанием (I^- , CN^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, C_2H_4 и т. д.).

Известно большое число реакций, наглядно иллюстрирующих принцип ЖМКО в аналитической химии. Например, разложение карбонатов кислотой:



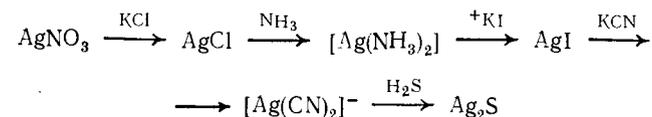
где более жесткая кислота H^+ замещает менее жесткую кислоту Ca^{2+} , или реакция маскирования железа (III) в присутствии кобальта (II) при действии роданида аммония:



где более жесткое основание F^- вытесняет мягкое основание SCN^- из роданида более жесткой кислоты Fe^{3+} . Комплекс $[Co(SCN)_4]^{2-}$ не изменяется, поскольку в нем мягкая кислота Co^{2+} связана с мягким основанием SCN^- .

Подтверждают принцип и примеры комплексообразования мягких кислот с мягкими основаниями. Так, комплексы AgI_2^- и I_3^- устойчивы, а AgF_2^- и I_2F^- нестабильны, так как Ag^+ и I_2^- — мягкие кислоты, а F^- — более жесткое основание, чем I^- .

Различной устойчивостью комплексных соединений объясняются многие известные факты превращения одних комплексных соединений в другие. Например:



где мягкая кислота Ag^+ в указанной последовательности превращается в конечном счете в наиболее стабильный $Ag-S-Ag$ (мягкая кислота — мягкое основание), а NO_3^- — жесткое основание; Cl^- — менее жесткое основание, чем NO_3^- ; NH_3 — менее жесткое основание, чем Cl^- ; I^- — мягкое основание; S^{2-} — более мягкое основание, чем I^- .

На основании принципа ЖМКО объясняют и многие реакции, используемые в неорганической и органической химии, в частности, реакции нуклеофильного замещения. Однако понятия «жесткие» и «мягкие» кислоты и основания расплывчаты, связаны со многими условностями и используются главным образом для качественной характеристики.

9.8.2. Оценка принципа ЖМКО

Понятия «жесткий» и «мягкий», предложенные впервые Бушем и использованные Пирсоном для объяснения некоторых явлений, не поддаются точному количественному определению. На основании этого принципа кислотные свойства приписываются необоснованно не только ионам металлов, но и большинству металлов и неметаллов. Галогены и их ионы встречаются буквально во всех классификационных группах: большое число ионов и молекул совсем не находят себе места в таблицах Пирсона.

В то время как понятия «сильная» или «слабая» кислота (основание) отождествляется с позиции теории электролитической диссоциации с представлением о силе, т. е. степени электролитической диссоциации, термины «жесткий» и «мягкий», как уже отмечалось, расплывчаты и связаны со многими неизвестными. Понятия «жесткий» и «мягкий» у Пирсона взаимоисключают друг друга, нет градаций более жесткой (мягкий) или менее, а ведь есть кислоты и основания, отличающиеся друг от друга «жесткостью» и «мягкостью». Более того, есть и кислоты, которые трудно отнести к тому или иному типу. Однако модель Пирсона исключает дифференциацию по степени жесткости (мягкости).

Драго и Кэблер приводят наглядный пример того, когда мягкий донор, такой как сера в тетрагидрофуране, более энергично реагирует с более жесткой кислотой триметилалюминием, чем с мягкой кислотой I_2 . Это находится в противоречии с положением ЖМКО, согласно которой «мягкое предпочтительно соединяется

(реагирует) с мягким, жесткое предпочитает жесткое». На основании многих исследований Драго и Кэблер приходят к выводу, что концепция Пирсона ЖМКО некорректна.

Это осложняет использование принципа ЖМКО на практике, в частности, для предсказания направления реакций.

Предлагаемая Пирсоном классификация является качественной и не дает возможности проводить количественные расчеты. Кроме того, деление кислот и оснований на мягкие и жесткие основано на теории кислот и оснований Льюиса, которая, как указано выше, имеет весьма существенные недостатки, исключающие возможность использования ее в качестве отправного критерия кислотности и основности.

В ряде случаев при решении вопроса, к какой группе относится тот или иной комплекс, на основании ЖМКО его можно толковать как угодно. Можно, например, молекулы метана рассматривать как CH_3^+H^- , т. е. как комбинацию мягкая кислота — мягкое основание, и можно как соединение H^+CH_3^- , т. е. жесткая кислота — мягкое основание.

Льюис, а вместе с ним Пирсон не учитывают влияния среды на поведение данного вещества, проявляющего себя по-разному в различных растворителях. Поэтому, хотя принцип ЖМКО и объясняет некоторые факты, пользуясь им, нельзя предвидеть поведение того или иного вещества в данных конкретных условиях.

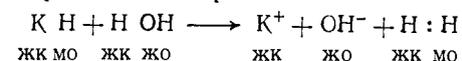
В силу указанных причин положения, высказываемые Пирсоном, носят дискуссионный характер. Например, по Пирсону, аммиак относится к жестким основаниям, но он, как известно, проявляет и свойства кислоты. Доказательством служит существование нитридов, разлагающихся в большинстве случаев водой с выделением аммиака. Металлы по Пирсону — мягкие кислоты; по Усановичу они, наоборот, являются основаниями; согласно излагаемой ниже протонно-электронно-гидридной концепции металлы — восстановители.

Реакции, объясняемые с помощью принципа жестких и мягких кислот и оснований, можно с меньшим успехом объяснить и иными способами, основанными на количественных данных, а именно на использовании термодинамических констант диссоциации, устойчивости комплексов, производений растворимости, констант автопротолиза растворителей и др.

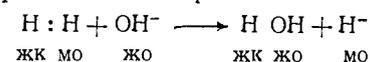
Известно, например, что сильные кислоты вытесняют слабые кислоты из их солей: менее стойкие комплексы превращаются в более стабильные; реакции идут в сторону образования слабых электролитов, малорастворимых веществ, комплексных соединений и т. д. Поэтому, по нашему мнению, понятия «жесткая» или «мягкая» кислота (основание) не имеют особого значения в аналитической химии, тем более в рассматриваемой в данной книге аналитической химии неводных растворов.

Например, реакция взаимодействия гидроксида щелочного металла с водой, как известно, протекает с образованием малораствори-

мого в воде газообразного водорода:

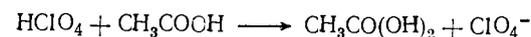


Согласно Пирсону реакция должна была предпочтительно пойти в обратном направлении с образованием комбинации жк—жо:



но это противоречит действительности.

Реакция между хлорной и безводной уксусной кислотой протекает по уравнению



и может быть истолкована, по Пирсону, как реакция вытеснения более жесткой кислотой (CH_3COOH) менее жесткой кислоты (HClO_4), что не соответствует истине.

По Пирсону выходит, что H^+ — жесткая кислота независимо от того, в какой среде и в каком виде она участвует в тех или иных реакциях. Однако известно, что безводная уксусная кислота по отношению к сильной хлорной кислоте ведет себя как основание, несмотря на то что в ее состав входит жесткая кислота H^+ . Понятия «жесткий» и «мягкий» условны и не опираются на количественную сторону. Это в конечном счете и приводит к критике положений Пирсона, высказанной Драго и Кэблером: «концепция ЖМКО не выдерживает критики как количественная модель» [544].

9.9. ПРОТОННО-ЭЛЕКТРОННО-ГИДРИДНАЯ КОНЦЕПЦИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ (ПЭГ)

Как показано выше, ни одну из предложенных ранее гипотез и теорий кислот и оснований нельзя считать приемлемой для объяснения всех фактов и явлений, наблюдающихся в неводных растворах. Отсюда вытекает очевидная необходимость нового подхода к объяснению кислотно-основного взаимодействия.

Многолетние исследования в области химии неводных растворов привели нас к новым понятиям «кислота» и «основание», отличающимся от общеизвестных представлений, но в то же время не противоречащим некоторым общеизвестным положениям.

На протяжении многих лет в своей научно-экспериментальной работе в области аналитической химии неводных растворов мы пользовались как рабочим инструментом протонно-электронно-гидридной концепцией кислот и оснований, оказавшейся на практике достаточно плодотворной.

Согласно ПЭГ к кислотам и основаниям относят вещества (молекулы, атомы, ионы, а также электроны и протоны), проявляющие соответственно кислотные или основные свойства. Вступая

во взаимодействие друг с другом, они ведут себя как антиподы, т. е. как вещества, обладающие противоположными кислотно-основными свойствами.

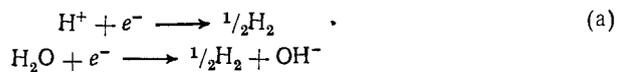
При этом кислотно-основные функции могут проявлять вещества, относящиеся к различным классам химических соединений неорганической или органической природы, содержащие, а также и не содержащие водород, но являющиеся носителями протонов или электронов, причем одно и то же вещество в зависимости от изменяющихся условий может вести себя и как кислота, и как основание.

Другими словами, кислотные функции присущи протонам (самым сильным кислотам) или носителям протонов (самыми сильными кислотами из которых являются сольватированные протоны); основные функции свойственны электронам (самым сильным основаниям) или носителям электронов (самыми сильными основаниями среди них являются сольватированные электроны или гидрид-ионы).

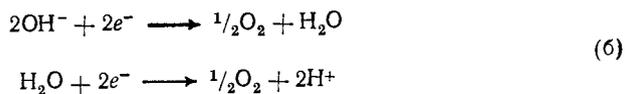
9.9.1. Основные положения ПЭГ

Исследуя воздействие электрического тока на кислоты в неводных растворах, мы установили, что в неводных растворах электролиты ведут себя иначе, чем в водных. Как известно, вода и ее ионы при прохождении постоянного тока способны восстанавливаться на катоде (а) и окисляться на аноде (б), реагируя согласно следующим уравнениям:

на катоде



на аноде



Образующиеся при этом ионы гидроксидов (а) могут нейтрализовать кислоты, а образующиеся ионы водорода (б) — основания. В неводных растворах, в которых указанных процессов не наблюдается вследствие отсутствия равновесия, устанавливающегося в воде между ионами водорода и гидроксидов, нейтрализация кислот происходит в процессе непосредственного взаимодействия сольватированных электронов $e^-_{\text{сол}}$ с ионами лиония кислоты:

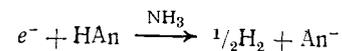


или

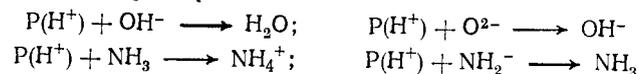


(где HM — молекула растворителя), т. е. в неводных растворах электроны проявляют свойства сильных оснований.

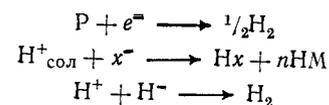
Это также согласуется с наблюдением Джолли, продемонстрировавшего практическую возможность кислотно-основного титрования в среде жидкого аммиака аммонизированными электронами, генерируемыми на поверхности инертного металлического (платиновое) катода [260]:



Подобная картина наблюдается также при взаимодействии протонов Р с носителями электронов (OH^- , NH_2^- , S^{2-} , O^{2-} и др.), а также с нейтральными соединениями (NH_3 , H_2S , H_2O , RNH_2 и др.), отличающимися относительно высокими значениями протонного сродства. Например:



Это привело нас к протонно-электронно-гидридной концепции (ПЭГ) кислот и оснований [545—547], покоящейся на следующих основополагающих реакциях протонов (или носителей протонов) с электронами (или носителями электронов, в том числе с гидрид-ионами — антиподами положительных ионов водорода):



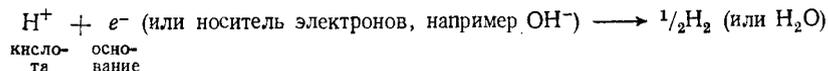
При этом под протонами Р помимо свободных или сольватированных катионов водорода подразумеваются также связанные протоны, входящие вместе с нейтронами в атомные ядра химических элементов. Таким образом, протоны проявляют свойства кислот независимо от того, способны они или не способны отщепляться в виде ионов водорода, а свойства кислот могут проявлять вещества, не содержащие в своем составе водорода. В то же время многие вещества, содержащие атомы водорода, ведут себя как основания. Например: NH_3 , CH_3ONa , KOH , CaH_2 , LiAlH_4 и др.

В свое время наличие в соединении атомов водорода, способных к образованию положительных ионов водорода (сольватированных протонов), считалось непрременным условием кислоты и давало возможность объяснить ярко выраженные кислотные свойства водородсодержащих соединений, не наблюдающиеся у апротонных кислот. Такое выделение атома водорода среди прочих оправдывалось особым положением водорода в Периодической системе элементов Менделеева, малыми размерами его ионов, большой подвижностью, способностью отщепляться, реагировать в водных растворах с неблагородными металлами с образованием газообразного водорода или образовывать водородную связь. Концепция ПЭГ исходит из положения, что протоны могут и не отщепляться, но оказывать тем не менее влияние на кислотную функцию данного соединения, зависящую при прочих равных условиях от порядко-

вого номера элемента, радиусов ионов и степени их окисления, электронной структуры атомов или ионов, входящих в состав соединений, природы и характера связанных анионов и т. д. Массы ядер не играют первостепенной роли в химических превращениях, так как силы взаимодействия определяются скорее электронными и ядерными зарядами, чем массами [539].

9.9.2. Кислоты

Кислотой является вещество, которое вступает в кислотно-основное взаимодействие с другим веществом (основанием), отличающимся от него более высоким протонным средством:

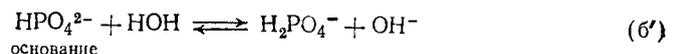
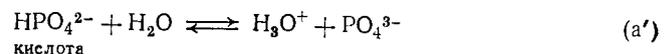
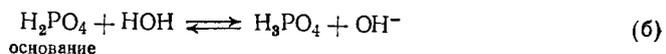
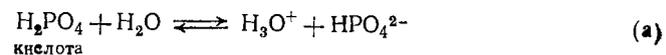


Исследование неводных растворов показало, что так же как образование ионов водорода, несущих положительный заряд, обуславливает кислотные свойства HCl, HBr, HI и др., так и образование многих других ионов, несущих положительный заряд (литий, натрий, калий и др.) или два, три, четыре и пять положительных зарядов (бериллий, магний, кальций, алюминий, галлий, индий, германий, олово, мышьяк, сурьма, висмут и др.), обеспечивает кислотную функцию соответствующих соединений, и они проявляют себя кислотами разной силы.

С позиции предложенной нами концепции (ПЭГ) кислотные свойства в зависимости от среды (растворителя) проявляют не только общеизвестные протонные неорганические кислоты, но и органические кислоты, содержащие группы O—H, C—H, COOH сульфоновые, фосфоновые, амино- и др., а также свободные и сольватированные протоны и соединения, несущие связанные протоны — носители протонов: H₃O⁺, CH₃OH⁺, C₂H₅OH₂⁺, NH₃, NH₄⁺, N₂H₅⁺, RNH₃⁺, R₂NH₂⁺, R₃NH⁺, H_nF⁺_{n-1}, H₃SO₄⁺, H₂NO₃⁺, HCOOH₂⁺, CH₃CO⁺, CH₃COOH₂⁺, H₃S⁺, H₂NCH₂CH₂NH₃⁺, CH₃CONH₃⁺, K⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Ge⁴⁺, Sn⁴⁺, As³⁺, Sb³⁺, Bi³⁺, UO₂²⁺, VO₂²⁺, VO₃³⁺, SO₃H⁺, NO⁺, H₂SOF⁺, SO²⁺, карбониевые ионы и многие другие.

К кислотам относятся и положительно заряженные комплексные и сольватированные ионы, которые могут образоваться в водных и неводных растворах, а в отсутствие растворителя под влиянием различных факторов (электролитической и термической диссоциации, таутомеризации, поляризации, диспропорционирования, действия электрических зарядов, столкновения с атакующими их основаниями и т. д.), и отрицательно заряженные соединения, комплексные и сольватированные ионы, характеризующиеся относительно более высокими константами кислотности по сравнению с их константами основности — HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, HOOC—COO⁻ и т. д.

Например, константы кислотности H₂PO₄⁻ и HPO₄²⁻, диссоциирующих согласно уравнениям



соответственно равны

$$K_a = 2,0 \cdot 10^{-7}; \quad K_b = 0,91 \cdot 10^{-12}$$

$$K_{a'} = 3,6 \cdot 10^{-13}; \quad K_{b'} = 5,0 \cdot 10^{-8}$$

Это указывает на то, что H₂PO₄⁻ предпочтительно диссоциирует как кислота, а HPO₄²⁻ — как основание.

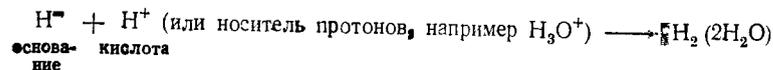
К кислотам также относятся некоторые координационно-ненасыщенные соединения, не имеющие (подобно протонам) свободных пар электронов для образования стабильной электронной структуры одного из его атомов, но способных присоединять чужую пару электронов: BCl₃, AlCl₃, PCl₃, (C₆H₅)₃C⁺ — и протолитические (главным образом, протогенные) растворители (в том числе и H₂O).

Электролиты, хорошо диссоциирующие в водных растворах и проявляющие сильнокислотные свойства, слабо диссоциируют во многих органических растворителях. Тем не менее они в среде неводных растворителей могут проявлять сильные кислотные свойства. Это объясняется не диссоциацией их в неводных растворах, а следствием проявления сильного средства к электронам (в том числе к свободной паре электронов).

Из всех указанных кислот самыми сильными кислотами являются свободные или сольватированные протоны.

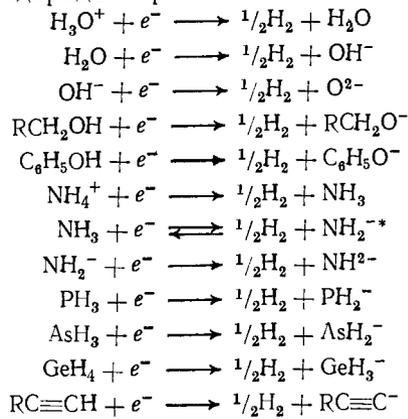
9.9.3. Основания

Основанием является вещество, которое вступает в кислотно-основное взаимодействие с другим веществом (кислотой), обладающим более низким средством к протону:



Самые сильные основные свойства проявляют свободные или сольватированные электроны, нейтрализующие не только общеизвестные неорганические и органические кислоты, носители прото-

нов, но и ионы водорода хорошо известных сильных оснований*:



Эти и подобные им реакции электронов по существу резко отличаются от реакций окисления — восстановления, при которых электроны переносятся от одного вещества — восстановителя к другому веществу — окислителю.

Кроме электронов свойства оснований в соответствующих средах и определенных условиях могут проявлять не только общеизвестные неорганические и органические основания, но и соединения, несущие связанные электроны, — носители электронов — отрицательно заряженные простые, сложные, комплексные и сольватированные ионы, которые могут образоваться в водных и неводных растворах, а также в отсутствие растворителя под влиянием различных факторов, а именно: H^- , OH^- , SH^- , O^{2-} , S^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $\text{H}_{n-1}\text{F}_n^-$, CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, NH_3 , NH_2^- , SeOCl_3^- , SO_2Cl_3^- , COCl_3^- , $\text{R}(\text{Ar})\text{NH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, карбанионы и другие.

Взаимодействие таких оснований с кислотами сопровождается образованием слабых электролитов, молекул неэлектролитов, прочных комплексов, малорастворимых в данной среде веществ.

Кроме отрицательно заряженных ионов основные свойства могут проявлять положительно заряженные сложные, комплексные и сольватированные ионы, имеющие в данной среде более высокие константы основности, чем константы кислотности, а также координационно-насыщенные соединения, обладающие (подобно гидрид-ионам) свободными парами электронов для образования более устойчивых электронных конфигураций одного из своих атомов, способных обобществлять их с координационно-ненасыщенными атомами других соединений, например MO , MOH , MNH_2 (M — металл), $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ и т. п.; протофильные растворители (в том числе и H_2O).

* Исследуя отмеченную реакцию аммиака методом ЭПР, Джолли определил [548] концентрацию электронов и константу равновесия этой реакции ($K = 5 \cdot 10^4$ при 25°C).

Таблица 11. Протонное сродство

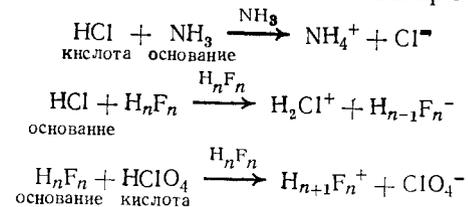
Носители электронов	Носители протонов	кДж/моль	Носители электронов	Носители протонов	кДж/моль
C_2H_4	C_2H_5	720	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	1444
H_2O	H_3O^+	773	HCOO^-	HCOOH	1453
NH_3	NH_4^+	890	CN^-	HCN	1457
ClO_4^-	HClO_4	1193	F^-	HF	1520
HSO_4^-	H_2SO_4	1239	OH^-	H_2O	1604
I^-	HI	1285	NH_2^-	NH_3	1754
Br^-	HBr	1319	SO_4^{2-}	HSO_4^-	1803
NO_3^-	HNO_3	1340	CO_3^{2-}	HCO_3^-	2085
Cl^-	HCl	1361	S^{2-}	HS^-	2265
HS^-	H_2S	1436	O^{2-}	OH^-	2575
CH_3COO^-	CH_3COOH	1436	H^-	H^+	2575

Важнейшей количественной характеристикой оснований является ярко выраженное сродство к протону (табл. 11). Как видно, наиболее слабым основанием является этилен, за ним следует вода. Наиболее выраженным сродством к протону обладают носители электронов: CO_3^{2-} , S^{2-} , O^{2-} , H^- . Из них самым сильным основанием являются гидрид-ионы, отличающиеся самым большим протонным сродством.

Таким образом, понятие «кислота» и «основание» распространяется на более широкий ассортимент химических соединений, к которым необходимо отнести не только содержащие лабильные атомы водорода и ионы гидроксила, но и те соединения, которые при определенных условиях (и, прежде всего, в зависимости от среды и атакующего агента) проявляют свойства кислот или оснований. В отличие от других теорий кислот и оснований предлагаемая концепция, как видно, не требует непременно наличия в составе кислоты атома водорода. Согласно ПЭГ кислотно-основное взаимодействие может протекать не только между веществами, содержащими водород, но и между апротонными кислотами и основаниями, являющимися носителями протонов и электронов. При этом одно и то же вещество в зависимости от различных условий может проявлять в одних случаях свойства кислот, а в других — свойства оснований.

9.9.4. Влияние среды

В различных растворителях по-разному ведут себя не только электролиты, но и образующие их ионы, проявляющие различные по силе кислотные или основные свойства. Например:



При растворении HCl в амфипротном растворителе (H₂O) кислотные свойства проявляют ионы водорода, слабые основные — Cl⁻-ионы; в прототфильном растворителе (NH₃)HCl проявляет более сильные кислотные свойства, чем в воде (в то же время Cl⁻-ионы практически не проявляют даже признаков основных свойств в столь сильно прототфильном растворителе, каким является NH₃, и, наконец, в прототгенном растворителе (H_nF_n) HCl не проявляет кислых свойств, а является основанием, тогда как Cl⁻-ионы проявляют в указанном растворителе основные свойства.

Из этого следует, что не все катионы (в том числе и ионы водорода) и анионы (в том числе и гидроксид-ионы) всегда непременно, т. е. независимо от среды, проявляют в одинаковой степени кислотные или основные свойства.

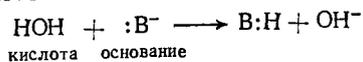
9.9.5. Кисотно-основные взаимодействия

Многие процессы кислотно-основного взаимодействия протекают очень быстро, но благодаря современной технике физико-химического эксперимента представилась возможность исследовать их.

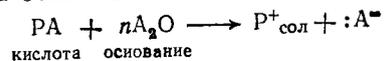
Реакции кислотно-основного взаимодействия могут протекать не только в водных и неводных растворах, но и в вакууме (между протонами и электронами), в воздушной и газовой среде, в сжиженных газах, в жидких средах и расплавах.

Основные процессы кислотно-основного взаимодействия можно представить на примере следующих реакций.

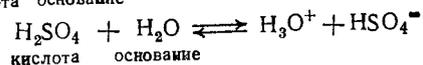
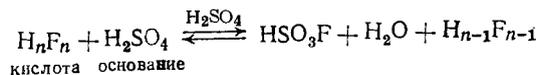
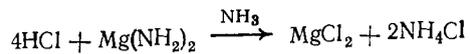
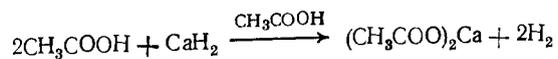
Вода в реакциях с оксидами, гидридами, амидами, алкоксидами и другими сильными основаниями нивелирует их силу, проявляя свойства кислоты:



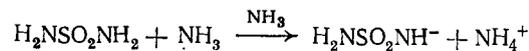
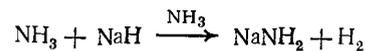
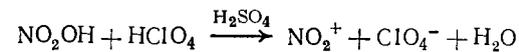
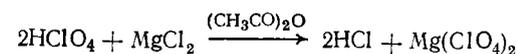
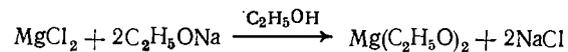
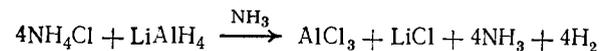
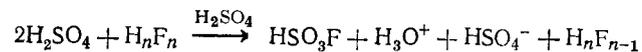
Вода в реакциях с сильными кислотами нивелирует их силу, проявляя свойства основания:



(где P—H⁺, NH₄⁺, Mⁿ⁺, H₂M⁺ и другие носители протонов).



Суммарно:



9.9.6. Практическое значение ПЭГ

Протонно-электронно-гидридная концепция отличается от известных ранее теорий кислот и оснований, но не противоречит некоторым укоренившимся в химии положениям. Она дополняет их, являясь естественным развитием представлений о кислотах и основаниях, основы которых заложены русской школой во главе с Д. И. Менделеевым и продолжены советскими учеными.

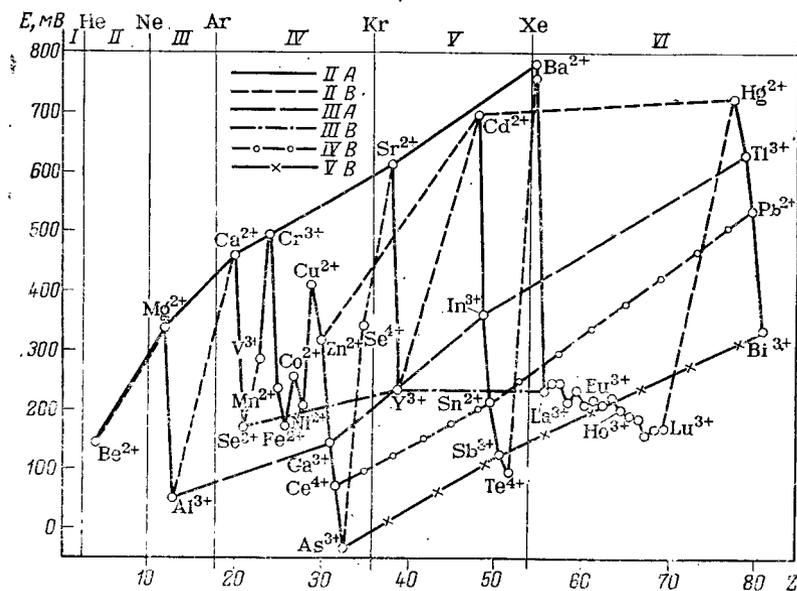


Рис. 15. Зависимость кислотно-основных свойств (E, мВ) иодидов некоторых элементов от порядкового номера Z элемента в среде метилэтилкетона.

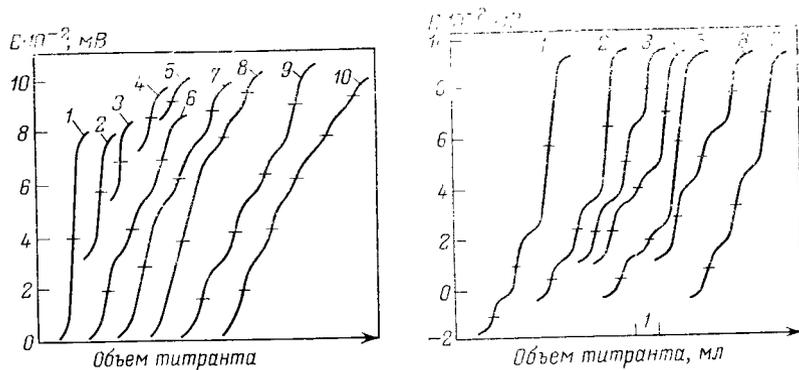


Рис. 16. Кривые автоматического потенциометрического титрования перхлоратов магния, кальция, стронция, бария и их двух-, трех- и четырехкомпонентных смесей с хлорной кислотой в среде бутанола — ацетона:

1 — HClO_4 ; 2 — $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; 3 — $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$; 4 — $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$; 5 — $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$; 6 — $\text{HClO}_4 + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$; 7 — $\text{HClO}_4 + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$; 8 — $\text{HClO}_4 + \text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$; 9 — $\text{HClO}_4 + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$; 10 — $\text{HClO}_4 + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

Рис. 17. Кривые автоматического потенциометрического титрования трехкомпонентных смесей иодидов мышьяка (III), сурьмы (III) и висмута (III) с иодистоводородной кислотой с иодидами других элементов 0,1 н. изопропаиольным раствором гидроксида калия в среде метилэтилкетона:

1 — $\text{HI} + \text{AsI}_3 + \text{MnI}_2$; 2 — $\text{AsI}_3 + \text{SbI}_3 + \text{BiI}_3$; 3 — $\text{As} + \text{BiI}_3 + \text{TlI}_3$; 4 — $\text{SbI}_3 + \text{MgI}_2 + \text{CaI}_2$; 5 — $\text{AsI}_3 + \text{GaI}_3 + \text{MnI}_2$; 6 — $\text{SbI}_3 + \text{CaI}_2 + \text{SrI}_2$; 7 — $\text{AsI}_3 + \text{FeI}_2 + \text{CaI}_2$.

Изложенные представления имеют значение для решения некоторых практических задач. Так, исследование неводных растворов позволило установить на основании ПЭГ определенные закономерности в изменении кислотно-основных свойств в зависимости от положения элементов в Периодической системе, степени окисления элементов, ионных радиусов и физико-химических свойств растворителей (рис. 15). Например, установлено, что нитраты, хлориды, иодиды, перхлораты бериллия, магния, кальция, стронция, бария и некоторые другие соединения проявляют в неводных растворах различные по силе кислотно-основные свойства. Это позволило разработать новые методы дифференцированного титрования многокомпонентных смесей указанных солей [238, 325, 549] (рис. 16, 17).

9.9.7. Основные отличия ПЭГ от других теорий кислот и оснований

1. ПЭГ пригодна в отличие от гипотезы Аррениуса для объяснения реакций кислотно-основного взаимодействия, протекающих в неводных растворах, в которых не существует равновесия, устанавливающегося в воде между ионами водорода и гидроксидом.
2. Впервые выдвинуто положение, что свойства оснований

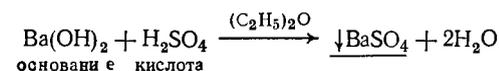
проявляют электроны (а не вещества, которые отдают электроны — по Усановичу), или носители электронов, из которых самым сильным основанием являются гидрид-ионы — антиподы протонов, а свойства кислот проявляют протоны (и не только свободные — по Бренстеду, но и связанные) — антиподы электронов, или носители протонов, из которых самой сильной кислотой являются в данной среде ионы лития — антиподы ионов лития.

3. Согласно ПЭГ в отличие от теории сольвосистем многие вещества могут проявлять кислотно-основной характер не только в среде того или иного растворителя, но и в отсутствие растворителя.

4. В отличие от теории Бренстеда ПЭГ постулирует существование кислот, и не содержащих в своем составе водорода. В этом отношении ПЭГ солидарна с воззрениями Льюиса и Усановича.

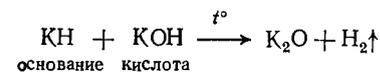
5. Согласно ПЭГ реакции между кислотой и основаниями не всегда сопровождаются образованием новой кислоты и нового основания (вопреки точке зрения Бренстеда), соли или молекул растворителя (вопреки Усановичу). Среда определяет кислотно-основное поведение вещества. Во многих случаях кислотно-основного взаимодействия наблюдается образование газов, малорастворимых осадков, очень слабых электродов (в том числе и молекул такого рода растворителей), устойчивых сложных или комплексных ионов, ионных пар или ионных тройников и более сложных ассоциатов.

Например:

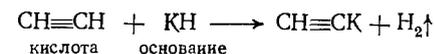


Образующийся осадок практически не растворяется в среде диэтилового эфира. Вода в среде данного растворителя представляет собой очень слабый электролит. Таким образом, оба продукта реакции фактически выходят из взаимодействия, не проявляя кислотно-основных свойств.

Другой пример:



Третий пример:



и т. д. (см. ниже).

6. В отличие от теории Бренстеда реакции кислотно-основного взаимодействия, по ПЭГ, не заключаются в простом переходе протонов от кислоты к основанию. Реагирующие вещества претерпевают ряд сложных превращений (ассоциацию, сольватацию, комплексообразование, ионизацию, диссоциацию), завершаю-

щихся в конечном счете соединением протонов или носителей протонов с генерируемыми электронами или носителями электронов, обусловливаемым направляющими этих реакций. При этом образование соли и молекул растворителя совершенно не обязательно.

7. В отличие от положений теории Усановича реакции, сопровождающиеся переходом электронов от одного вещества — восстановителя — к другому веществу — окислителю, не относятся к реакциям кислотно-основного взаимодействия, а считаются реакциями окисления — восстановления.

8. Согласно ПЭГ, вещество может проявлять себя и как кислота, и как основание в зависимости от среды. Например, гидросульфат и дигидрофосфат натрия в воде проявляют кислотные свойства, а в среде безводной серной кислоты являются основаниями.

9. В ПЭГ нет необходимости строго разграничивать понятия «кислота — донор протонов» и «кислотоподобное апротонное вещество» (по Шатенштейну).

10. В отличие от взглядов Усановича на все катионы всегда и неизменно проявляют кислотные свойства и не все анионы ведут себя как основания.

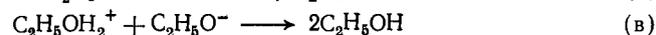
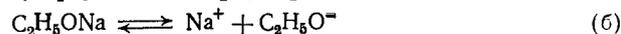
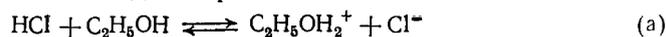
11. ПЭГ решительно восстает против концепции, поддерживающей тезис о том, что любое вещество, содержащее водород, в определенных условиях может проявлять кислотные свойства (Шатенштейн и Измайлов).

12. В отличие от электронной теории обобщенных кислот и оснований Льюиса концепция ПЭГ покоится на том, что кислоты нейтрализуются носителями электронов или электронами (в том числе в частных случаях и за счет обобществления свободных пар электронов льюисовых оснований), основания нейтрализуются протонами или носителями протонов, проявляющими акцепторный характер по отношению к электронам (в том числе в частных случаях и за счет обобществленных свободных пар электронов льюисовых оснований). Другими словами, в то время как теория Льюиса рассматривает только случаи ковалентной связи, исключая другие процессы взаимодействия, ПЭГ пригодна и для других химических связей.

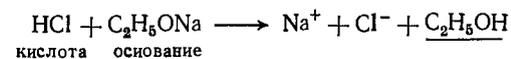
9.9.8. Классификация кислотно-основного взаимодействия по ПЭГ. Направляющие реакции

I. Реакции, сопровождающиеся образованием слабых электролитов (в том числе нейтральных молекул растворителей).

1. Взаимодействие в среде этанола хлорида водорода с этанольным раствором этоксида натрия:

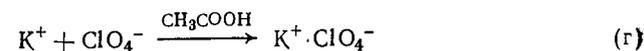
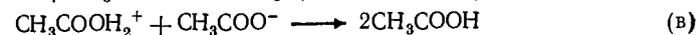
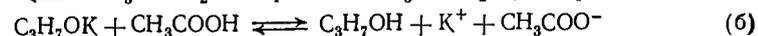
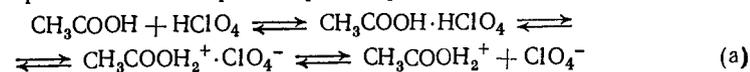


Суммарно:

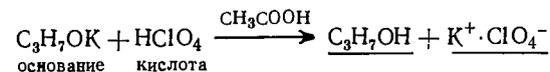


Здесь направляющими реакцию (подчеркнуты) являются нейтральные молекулы растворителя.

2. Взаимодействие в безводной уксусной кислоте хлорной кислоты с пропанольным раствором пропоксида калия:

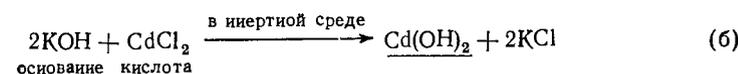


Суммарно:



Здесь направляющими реакцию являются нейтральные молекулы растворителя и ионные пары $\text{K}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$.

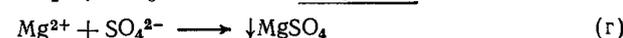
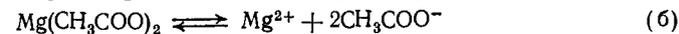
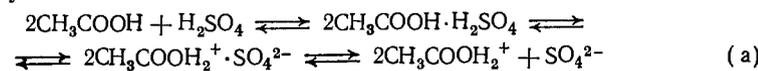
3. Взаимодействия, сопровождающиеся вытеснением сильными кислотами или основаниями более слабых кислот или оснований:



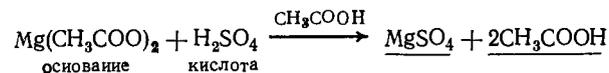
В подобных случаях реакции направляются в сторону образования более слабых кислот и оснований.

II. Реакции, сопровождающиеся образованием нерастворимых в данной среде соединений (осадков или газов).

1. Взаимодействие ацетата магния с серной кислотой в безводной уксусной кислоте:

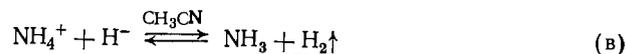
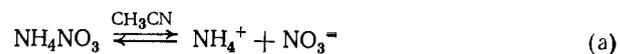


Суммарно:

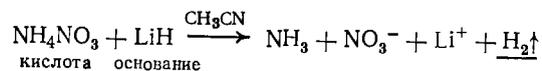


Реакция идет в сторону образования нерастворимого в CH_3COOH осадка MgSO_4 и более слабой, чем H_2SO_4 , уксусной кислоты.

2. Взаимодействие гидрида лития с нитратом аммония в среде ацетонитрила:

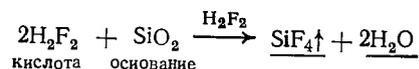


Суммарно:



Реакция идет в сторону образования газа.

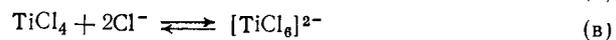
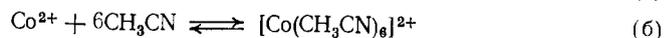
3. Взаимодействие HF с диоксидом кремния



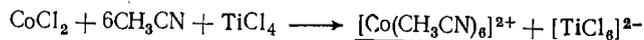
Реакция идет в сторону образования газа и слабого электролита H₂O.

III. Реакции, сопровождающиеся образованием комплексов или сложных ионов.

1. Взаимодействие хлоридов кобальта(II) с более сильными акцепторами ионов хлора (хлоридами титана, олова(IV), сурьмы(V) и др.) в среде ацетонитрила:

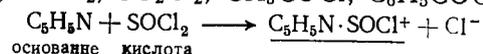


Суммарно:



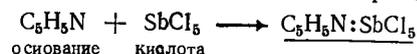
Реакция в данном случае направляется в сторону образования сольватированных катионов переходных металлов и гексахлоридных комплексных анионов, образующих между собой ионные пары.

2. Взаимодействие пиридина с оксигалогенидными растворителями (NOCl, SOCl₂, SO₂Cl₂, CH₃COCl, C₆H₅COCl и др.):



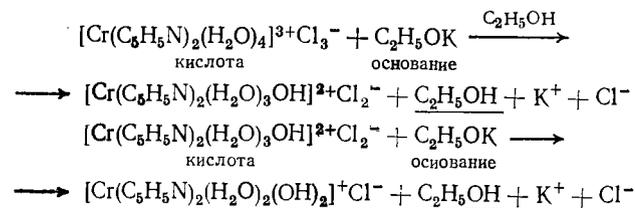
Реакция направляется образованием комплексных ионов.

3. Взаимодействие пиридина с пентахлоридом сурьмы:



Реакция направляется образованием ковалентного соединения за счет обобщения неподеленной пары электронов атома азота пиридина.

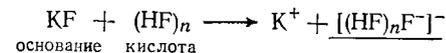
4. Взаимодействие тетраквадипиридинхромхлорида с этокси-дом калия в водно-этанольном растворе:



и т. д.

Реакция течет в сторону образования слабого электролита — спирта и более устойчивых в данной среде новых комплексных соединений.

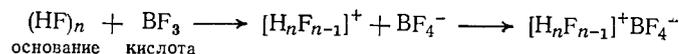
5. Взаимодействие жидкого фторида водорода с фторидами элементов первых групп Периодической системы:



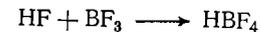
Фторид водорода является здесь кислотой, а фториды — основаниями, напоминая в этом отношении гидроксиды металлов в водных растворах.

Реакция направляется в сторону образования комплексных ионов.

6. Взаимодействие жидкого фторида водорода с акцепторами фторид-ионов:



или в упрощенном виде:

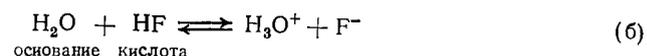
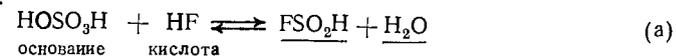


Фторид водорода здесь основание. Течение реакции обусловливается образованием отрицательных комплексных ионов за счет свободных пар электронов у атомов фтора фторида водорода.

7. Образование ионов лиония и лиата:



8. Взаимодействие жидкого фторида водорода с безводной серной кислотой:



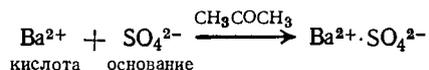
Суммарно:



Реакцию направляют образующиеся гидрофторидные ионы, сольватированные ионы водорода и комплексное соединение — фторсульфовая кислота.

IV. Реакции, сопровождающиеся образованием в неводных растворах ионных пар, тройников и более сложных ассоциатов.

Исследуя влияние органического соразтворителя и pH исходного водного раствора на взаимодействие Ва-ионов с анионными формами элементов IV, V, VI групп Периодической системы, Межлумян [487] установила, что взаимодействие согласно уравнению



становится более эффективным по мере увеличения доли ацетона в бинарной смеси растворителя.

Указанное взаимодействие протекает без образования твердой фазы и объясняется, согласно современной теории ассоциации ионов Саханова — Семенченко — Бьеррума — Фуосса — Крауса, образованием соответствующих ионных пар и тройников.

Металлоиндикаторным методом в присутствии нитромазо исследована стехиометрия взаимодействия анионных форм W^{VI} , Mo^{VI} , Cr^{VI} , Se^{VI} , SO_4^{2-} , V^{V} , Zr^{IV} , Hf^{IV} и других элементов с Ba^{2+} -ионами в среде смешанного растворителя вода — ацетон. Установлен состав образующихся ионных пар и тройников: $\text{Ba}^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$, $\text{Ba}^{2+} \cdot \text{SeO}_4^{2-}$, $\text{Ba}^{2+} \cdot \text{SeO}_4^{2-}$, $\text{Ba}^{2+} \cdot \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Ba}^{2+} \cdot \text{MoO}_4^{2-}$, $\text{HWO}_4^- \cdot \text{Ba}^{2+} \cdot \text{HWO}_4^-$, $\text{VO}_3^- \cdot \text{Ba}^{2+} \cdot \text{VO}_3^-$, $\text{Ba}^{2+} \cdot \text{ZrF}_8^{4-} \cdot \text{Ba}^{2+}$, $\text{Ba}^{2+} \cdot \text{HfF}_8^{4-} \cdot \text{Ba}^{2+}$ и т. д.

Взаимодействие Ba^{2+} -ионов с фторидными комплексными ионами циркония, гафния и бериллия практически протекает полностью в присутствии 50% ацетона, ацетонитрила, диметилформамида, N-метилпирролидона и других растворителей.

Это позволило разработать новые избирательные и чувствительные методы спектрофотометрического титрования микрограммовых количеств серы, селена, хрома, циркония, гафния, ванадия, молибдена и вольфрама и дифференцированные методы титрования их бинарных смесей [488, 489].

РАЗДЕЛ IV

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Глава 10

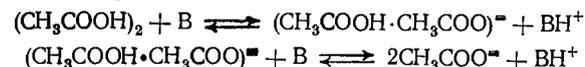
НИВЕЛИРУЮЩЕЕ И ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

С позиций аналитической химии важнейшими характеристиками растворов, которые сильно изменяются в зависимости от природы и физико-химических свойств растворителя, являются растворение — осаждение, сольватация, комплексообразование, кислотно-основные свойства, электропроводность, ред-окс потенциалы, характер электродных реакций, основные параметры полярографической волны (потенциалы полуволны, предельный ток и т. д.).

В данной главе остановимся на влиянии растворителей лишь на кислотно-основные свойства растворенного вещества.

10.1. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Апротонные растворители, такие как гексан, циклогексан, бензол, толуол, тетрагидрид углерода и др., не вступают непосредственно в кислотно-основное взаимодействие с растворенным веществом, но тем не менее оказывают известное влияние на силу кислот и оснований, воздействуя на образование ассоциатов. Например, ассоциаты образуются между кислотами и анионами в процессе кислотно-основного титрования. Они более устойчивы, чем димеры карбоновых кислот:



Вследствие этого в ряде случаев наблюдается ступенчатая диссоциация, вызывающая появление двух скачков титрования на потенциометрической кривой или двух изломов на кондуктометрической.

Наиболее существенное влияние на силу электролитов оказывает протолитические растворители, участвующие в протолитическом взаимодействии с растворенным веществом.

Диполярные апротонные растворители промежуточного положения между указанными группами аprotонных и протонных растворителей.

Влияние растворителей на силу кислот, оснований и солей зависит от физико-химических свойств электролитов (от сродства к протону молекул и анионов, энергии кристаллической решетки, энергии сублимации), а также от химических свойств растворителя (от протонного сродства его молекул, энергии сольватации ионов и молекул) и его физических свойств (диэлектрической проницаемости, вязкости, дипольного момента).

Очень часто, как было указано в гл. 2, неводные растворители по их влиянию на относительную силу кислот, оснований и солей и по их способности изменять силу электролитов делят на два класса: дифференцирующие и нивелирующие [13, 550]. Понятия и представления о дифференцирующих и нивелирующих растворителях оставались до самого последнего времени недостаточно четкими и часто смешивались с классификацией растворителей по их протонно-донорно-акцепторным свойствам. В данной книге эти понятия четко разграничены.

10.2. НИВЕЛИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Исследуя диссоциацию солей в разных растворителях, Вальден установил, что в ряде растворителей (в том числе и в различающихся значениями диэлектрической проницаемости) многие соли одинаково хорошо диссоциируют. На основании этого, например, гидроксилсодержащие растворители с различными диэлектрическими проницаемостями (HOH , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и т. п.), в которых соли примерно одинаково диссоциированы, Вальден назвал нивелирующими, т. е. сглаживающими различия в силе электролитов. Типичным нивелирующим растворителем в отношении солей является вода. Как известно, почти все соли в воде независимо от их природы — сильные электролиты. Между тем в ряде растворителей с одинаковой диэлектрической проницаемостью степени диссоциации одних и тех же солей сильно различаются. Например, в метаноле ($\epsilon=31,5$), ацетонитриле ($\epsilon=37,5$), нитробензоле ($\epsilon=34,89$) и нитрометане ($\epsilon=38,57$) коэффициенты электропроводности $\lambda/\lambda_0=\alpha$ одних и тех же солей резко различаются.

Как было указано выше, одним из главных факторов, влияющих на поведение растворенного вещества в растворе (например, CH_3COOH), способного проявлять различную степень диссоциации в разных растворителях, и даже диссоциировать по разному типу (как кислота, основание), является химическая природа растворителя, а не только его диэлектрическая проницаемость.

В полярных растворителях, проявляющих преимущественно основной характер, наиболее сильной кислотой является ион лиония растворителя (H_3O^+ , NH_4^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ и т. д.). Сила кислот в таких растворителях нивелируется. Верхний предел силы кислоты определяется силой иона лиония данного растворителя.

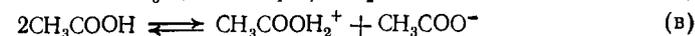
Согласно Рантчу чем слабее основные свойства растворителя, тем меньшее число кислот превращается в ионы лиония и тем меньшее число кислот нивелируется в среде таких растворителей.

В полярных растворителях, проявляющих преимущественно кислотный характер, наиболее сильными основаниями являются ионы лиата растворителя (OH^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, NH_2^- и т. д.). Сила оснований в таких растворителях уравнивается. Верхний предел силы основания определяется силой иона лиата. Например, в жидком H_nF_n почти все электролиты, проявляющие в воде кислотные свойства (кроме HClO_4 , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ и некоторых других), являются основаниями.

Из сказанного выше вытекает очень важный вывод: нивелирующий эффект проявляется в данном растворителе только в отношении определенных электролитов, а не всех веществ. Другими словами, понятие «нивелирующий» нельзя приписывать тому или иному растворителю независимо от химической природы растворенного в нем вещества, т. е. партнера, участвующего в равновесии, которое устанавливается в данной среде.

Одно из важнейших свойств, обуславливающих нивелирующее действие растворителей в отношении определенных классов соединений, является степень кислотности или основности данного растворителя.

Существование в растворе сильных кислот или оснований объясняется самодиссоциацией амфипротного (а), основного (б) или кислого (в) растворителя:



В растворителях этих типов кислоты могут существовать в форме сольватированных ионов лиония. В водных растворах сильные кислоты представляют собой полностью диссоциированные электролиты, распадающиеся с образованием ионов гидроксония, которые являются самыми сильными кислотами в водной среде. Диссоциация происходит вследствие взаимодействия с водой растворенной кислоты (HNaI , HNO_3 , HClO_4 и др.), являющейся более сильным донором протонов, чем растворитель (вода), и полностью реагирующей с водой по уравнению



или в общем виде



Образование ионов гидроксония подавляет электролитическую диссоциацию воды в соответствии с уравнением (а). Вследствие этого кислоты, потенциально более сильные, т. е. отличающиеся более сильно выраженной собственной кислотностью, чем H_3O^+ ,

нивелируются при растворении в воде: сила самых сильных кислот уменьшается, сила более слабых повышается, но никогда не превышает верхний предел кислотности ионов гидроксония (см. рис. 1).

Аналогичная картина наблюдается при растворении в воде сильных оснований (H^- , O^{2-} , S^{2-} , CO_3^{2-} , NH_2^- и т. д.), полностью реагирующих с водой с образованием ионов лиата растворителя (OH^-), обуславливающих верхний предел основности, достижимый в водной среде:

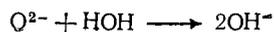


или в общем виде



Сила оснований при растворении в воде нивелируется (см. рис. 2).

Образующиеся гидроксид-ионы подавляют диссоциацию воды согласно уравнению (а). Другими словами, происходит процесс, который обычно принято называть гидролизом по аниону. Поэтому любое более сильное основание, чем гидроксид-ионы, гидролизуясь ионами воды, приводит к резкому возрастанию концентрации OH^- -ионов:



Вследствие чего основания, отличающиеся большим протонным сродством (собственной основностью), чем OH^- -ионы, уравниваются в своей силе при растворении в воде: сила самых сильных оснований уменьшается, сила более слабых — повышается, но никогда не превышает верхнего предела основности гидроксид-ионов.

Следовательно, максимальный предел силы кислоты или основания предопределяется собственной кислотностью или основностью растворителя, ионов лиония и лиата.

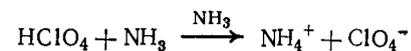
Отсюда следуют некоторые важные выводы.

1. Нивелирующий эффект объясняется специфическим взаимодействием растворенного вещества с растворителем и обусловлен собственной кислотностью или основностью растворителя (ионов лиония и лиата), а также химической природой растворенного вещества и растворителя.

2. Наиболее эффективные нивелирующие растворители для кислот характеризуются сильноосновными свойствами, например, прототфильные растворители, имеющие относительно сильные протонно-акцепторные свойства.

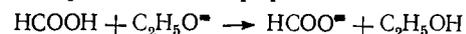
В соответствии с этим правилом нивелирующим растворителем в отношении многих кислот является, например, жидкий

аммиак, в нем сила всех сильных кислот уравнивается до собственной кислотности ионов аммония:



Нивелирующий эффект в отношении кислот выражается тем сильнее, чем более сильными основными свойствами обладает данный растворитель.

3. Наиболее эффективными нивелирующими растворителями в отношении оснований являются протогенные растворители, которые обладают ярко выраженными протондонорными свойствами. В соответствии с этим нивелирующими растворителями в отношении многих оснований являются безводные муравьиная и уксусная кислоты, которые полностью реагируют с большинством оснований с образованием формиат- и ацетат-ионов:



Нивелирующий эффект в отношении оснований выражается тем сильнее, чем более сильно выражены кислотные свойства выбранного растворителя. Например, муравьиная кислота отличается более сильно выраженным нивелирующим эффектом в отношении оснований, чем CH_3COOH .

Наряду с этим следует иметь в виду, что в то время как сильные (в воде) основания полностью превращаются в среде CH_3COOH в ацетаты, слабые и очень слабые (в воде) основания реагируют с уксусной кислотой не полностью, поэтому различия в силе слабых оснований в известных пределах сохраняются. То же справедливо и в отношении уравнивания силы сильных кислот в прототфильных растворителях и сохранения различия очень слабых кислот в их средах.

Как показывают исследования неводных растворов, нивелирующий эффект растворителя связан не только с химической природой, но и с физическими и физико-химическими свойствами растворителя, с его структурой.

10.3. ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Помимо рассмотренного выше нивелирующего действия растворители оказывают и противоположное (дифференцирующее) действие в отношении растворенных в них веществ [13, 66, 511, 551]. В среде дифференцирующих растворителей наблюдается резкое различие в силе электролитов даже в тех случаях, когда в водных растворах его не было.

Например, pK_A *o*-оксибензойной и пикриновой кислот в воде соответственно равны: 2,98 и 0,80, а $\Delta pK_A = 2,18$. В то же время в среде этанола и ацетона их pK_A и соответственно ΔpK_A заметно различаются: в этаноле pK_A равны 8,60 и 3,93; $\Delta pK_A = 4,67$; в ацетоне pK_A равны 9,53 и 3,17, а $\Delta pK_A = 6,36$.

Такие растворители называют дифференцирующими растворителями.

По Гантчу, чем слабее основные (кислотные) свойства растворителя, тем слабее нивелирующее их действие в отношении кислот (оснований) и тем сильнее их дифференцирующее действие. Растворители, проявляющие слабые основные (кислотные) свойства, оказывают дифференцирующее действие на силу кислот (оснований). Дифференцирующее действие таких слабоосновных растворителей распространяется и на сильные и на слабые кислоты. При этом в дифференцирующих растворителях соотношения в силе электролитов различных природных групп иные, чем в воде. Изменение соотношения силы слабых и сильных кислот увеличивается в десятки, сотни и тысячи раз.

Обычно дифференцирующие растворители не являются ярко выраженными донорами или акцепторами протонов. В большинстве случаев они представляют собой апротонные или дипольные апротонные растворители, как правило, активно не участвующие в кислотно-основном равновесии. В такого рода растворителях верхний предел кислотности или основности не ограничивается силой ионов литония или литата.

Дифференцирующее действие растворителей обусловлено несколькими причинами:

взаимодействием растворенного вещества с растворителем, сопровождающимся образованием разнообразных продуктов реакции (в том числе продуктов присоединения);

ассоциацией растворенного электролита, зависящей не только от свойств электролита, но и от характера среды, в которой происходит взаимодействие между молекулами и ионами растворенного вещества и растворителя;

диссоциацией, зависящей от физических и химических свойств растворителя, в особенности от его ϵ (подмечено, что в ряде случаев с уменьшением ϵ растворителя возрастает вероятность образования ионных ассоциатов);

комплексообразованием, обусловленным химической природой растворителя (в частности, свойствами координирующих растворителей, характеризующихся определенными донорными числами), а не только их диэлектрической проницаемостью;

полярностью, энергией взаимодействия ионов и молекул, энергией сольватации ионов и молекул, протонным средством (молекул и анионов) и обратной его величиной (для катионов).

Короче говоря, влияние растворителей на силу электролитов зависит от индивидуальных свойств самих электролитов, а также от физико-химических свойств растворителей.

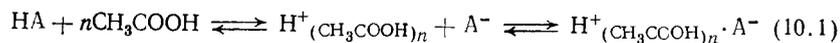
Характер дифференцирующего действия различных растворителей в отношении одних и тех же электролитов неодинаков. По мере усиления кислотных свойств растворителей (K_a) сильнее проявляется дифференцирующее действие в отношении сильных в воде кислот и, наоборот, усиливается нивелирующее действие

в отношении оснований. По мере усиления основных свойств растворителей проявляется дифференцирующее действие в отношении сильных в воде оснований. По мере уменьшения ϵ растворителей одной и той же природной группы дифференцирующее действие растворителей, как правило, увеличивается среди основных растворителей (исключение составляет пиридин).

Для объяснения дифференцирующего эффекта растворителей данных о химической природе растворителя часто недостаточно. Например, протогенный растворитель CH_3COOH оказывает дифференцирующее действие в отношении сильных кислот, а муравьиная кислота, отличающаяся более резко выраженным протогенным характером по сравнению с уксусной кислотой, не оказывает, вопреки ожиданиям, заметно дифференцирующего эффекта в отношении сильных кислот, которые дифференцируются CH_3COOH .

Это явление принято объяснять различными значениями диэлектрических проницаемостей указанных растворителей: $\epsilon(\text{CH}_3\text{COOH})=6,15$, $\epsilon(\text{НСOOH})=58,5$, т. е. примерно в 10 раз выше, чем диэлектрическая проницаемость уксусной кислоты.

Диссоциацию сильных кислот в CH_3COOH можно представить в виде следующего уравнения:



При этом разнозаряженные ионы преимущественно образуют ионные пары, диссоциирующие по-разному в зависимости от характера и природы аниона. Чем выше концентрация H^+ - и A^- -ионов, тем более сильной кислотой проявляет себя исходный электролит. В растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью (например, НСOOH) диссоциация ионных пар усиливается. Из этого следует, что на силу электролита оказывает влияние не только кислотно-основной характер растворителя, но и его диэлектрическая проницаемость, способность к сольватации молекул и ионов и природа растворенного в нем вещества.

Наиболее типичным случаем дифференцирующего действия растворителей является взаимодействие растворенных веществ, принадлежащих к разным химическим группам, с растворителями разных классов, например, при переходе от воды к ацетону, от спиртов к ацетонитрилу, от пиридина к метилэтилкетону и т. д.

Зависимость дифференцирующего действия растворителей от их кислотно-основных свойств. В протогенных растворителях происходит дифференцирование силы кислот вследствие того, что большое число веществ, проявляющих в водных растворах кислотные свойства, в протогенных растворителях их не проявляют. В протофильных растворителях то же происходит с основаниями.

Дипольные апротонные растворители, например метилэтилкетон, оказывают дифференцирующее действие практически в

одинаковой степени на силу веществ и с кислотными, и с основными функциями.

Дифференцирующее действие растворителей одной природной группы в ряде случаев тем выше, чем ниже их диэлектрическая проницаемость. Например, протогенные растворители — безводная уксусная ($\epsilon=6,15$), трихлоруксусная ($\epsilon=4,6$) и масляная ($\epsilon=2,97$) кислоты в отличие от муравьиной кислоты ($\epsilon=57,0$), нивелирующей кислоты и основания, дифференцируют не только сильные минеральные кислоты, но и очень слабые в воде основания ($pK=10\div 14$).

Растворители с малой диэлектрической проницаемостью, например пиридин ($\epsilon=12,3$), который проявляет основные свойства, в отличие от прототфильных растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью, например гидразина ($\epsilon=52$), дифференцируют сильные основания и очень слабые в воде кислоты.

Дифференцирующий эффект растворителя в зависимости от типа кислот. Сила многоосновных кислот (типа H_2CO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.) в процессе ступенчатой диссоциации постепенно падает вследствие образования анионных кислот (типа HCO_3^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и др.), которые имеют меньшие константы диссоциации. Соответственно дифференцирующее действие растворителей в отношении этих кислот различно. Например, в водном растворе H_3PO_4 диссоциирует по типу кислоты, $H_2PO_4^-$ проявляет преимущественно кислотные свойства, HPO_4^{2-} реагирует как основание. Дифференцирующий эффект неводных растворителей проявляется иначе в отношении нейтральных и анионных кислот. Так, в ряде неводных растворителей не только HPO_4^{2-} , но и $H_2PO_4^-$ имеет преимущественно основной характер. То же самое можно сказать и о различном дифференцирующем действии неводных растворителей по отношению к катионным кислотам типа $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$, $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$, $[CrPu_2(H_2O)_n]^{3+}$, $[CrPu_2(H_2O)_{n-1}OH]^{2+}$, $[CrPu_2(H_2O)_{n-2}(OH)_2]^+$ и т. д., нейтральных (NH_3 , $C_6H_5NH_2$) и анионных оснований $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Al(H_2O)(OH)_5]^{2+}$, катионных оснований $HONH_3^+$, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ и др.

Типы дифференцирующего действия растворителей. Измайлов предположил, что одной из причин дифференцирующего действия растворителей является образование разных продуктов присоединения в зависимости от природы, физических и физико-химических характеристик растворителей. Он установил три типа дифференцирующего действия.

К первому типу относится дифференцирующее действие сильно протогенных растворителей с относительно низкими значениями ϵ . Сильные кислоты в таких растворителях не проявляют кислотных свойств или становятся очень слабыми кислотами. Так, $HClO_4$, HCl , HBr , HI , HNO_3 и др., которые в водных растворах проявляют себя как сильные кислоты, в среде безводной CH_3COOH становятся слабыми и дифференцируются по силе.

Карбоновые кислоты, являющиеся слабыми кислотами в водных растворах, под влиянием подавляющих их диссоциацию протогенных растворителей уже не проявляют кислотных свойств.

Дифференцирующее действие сильно прототфильных растворителей проявляется аналогично в отношении оснований.

Ко второму типу, наиболее известному и широко используемому в практике аналитической химии неводных растворов, относится дифференцирующее действие апротонных растворителей, не содержащих гидроксильных групп. Сила кислот одной природной группы в таких растворителях изменяется приблизительно одинаково, а разных групп не одинаково, что объясняется различным изменением энергии сольватации анионов $A_{сол}$.

В то время как первый и второй тип дифференцирующего действия обусловлены химическими свойствами растворителя, третий тип дифференцирующего действия на электролиты одной и той же природной группы связан преимущественно с диэлектрическими проницаемостями растворителей, обуславливающих ассоциацию ионов — образование ионных пар и более сложных продуктов, численно определяемых значениями констант ассоциации ионов $K_{асс}$.

Изменение относительной силы электролитов в пределах одной природной группы (выражающееся в большем угле наклона прямых зависимости их pK в различных растворителях) обусловлено дифференцирующим действием, зависящим от диэлектрической проницаемости растворителя, а изменение при переходе от одной природной группы электролитов к другой (выражающееся на графике pK в виде разных прямых) объясняется дифференцирующим действием, зависящим от химической природы электролита и растворителя.

10.4. НИВЕЛИРУЮЩЕ-ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Многочисленные экспериментальные исследования показали, что каждый растворитель является в той или иной мере и дифференцирующим, и нивелирующим. Одни растворители обладают более сильно выраженным дифференцирующим, чем нивелирующим, действием; другие, наоборот, — нивелирующим действием в отношении определенной группы электролитов.

Одни и те же растворители могут оказывать дифференцирующее действие на одни электролиты и нивелирующее на другие. Так, протогенные растворители нивелируют основания, которые в их среде, как правило, становятся одинаково сильными, и дифференцируют силу минеральных кислот. Прототфильные растворители, наоборот, нивелируют сильные и слабые кислоты и дифференцируют сильные основания и очень слабые кислоты. Поэтому деление всех растворителей на две самостоятельные про-

тивоположные группы нивелирующих и дифференцирующих растворителей принципиально неверно. Даже вода, которая, по мнению многих исследователей, относится к нивелирующим растворителям, оказывает дифференцирующее действие в отношении некоторых кислот, обладающих малым отношением второй константы диссоциации к первой ($K_{\text{IIAB, II}} : K_{\text{IIAB, I}} \leq 10^{-4}$).

Таким образом, не прибегая к делению растворителей на две противоположные группы, целесообразно рассматривать нивелирующе-дифференцирующие свойства растворителей как две стороны одного и того же явления, подобно окислительно-восстановительным свойствам. Подытоживая данные о дифференцирующем и нивелирующем действии растворителя, можно сделать следующие выводы.

1. Дифференцирующее действие неводных растворителей вызывает изменение соотношения в силе электролитов и объясняется специфическим действием растворителя на растворенное вещество: подавлением диссоциации кислот сильно протогенными и оснований сильно прототфильными растворителями и уменьшением диссоциации под влиянием неводных растворителей с низкими значениями диэлектрической проницаемости; неравномерным изменением значений rK_A и rK_B растворенных электролитов по сравнению с их значениями в водных растворах и связанным с этим резким изменением ΔrK_A и ΔrK_B ; различным влиянием на силу слабых и сильных кислот и слабых и сильных оснований; например, сила минеральных кислот под влиянием протогенных растворителей снижается в меньшей мере, чем сила слабых кислот, а сила сильных оснований под влиянием прототфильных растворителей — в большей степени, чем сила слабых оснований.

2. Дифференцирующее действие растворителя объясняется сильным влиянием его природы, строения, химических и физических свойств, а также влиянием физико-химических свойств растворенного вещества (способность к комплексообразованию, сольватации и образованию водородной связи, принадлежность к определенному классу соединений и т. п.).

3. Сила кислот и оснований в большинстве неводных растворителей, как правило, уменьшается, по сравнению с наблюдаемой в воде, чем и обуславливается дифференцирующий эффект растворителей.

4. Понижение значения диэлектрической проницаемости растворителя одной и той же природной группы способствует дифференцирующему действию растворителя в отношении данных электролитов (для протогенных растворителей в отношении сильных кислот и очень слабых оснований; для прототфильных растворителей — в отношении сильных оснований и очень слабых кислот).

5. Уменьшение силы кислот или оснований обусловлено не только диэлектрической проницаемостью растворителя. Напри-

мер, в формаиде ($\epsilon=109,0$) сила кислот уменьшается, т. е. в этом случае большую роль играет природа растворителя, а не его диэлектрическая проницаемость. В случае пиридина ($\epsilon=12,3$) существенную роль играет его диэлектрическая проницаемость — сила кислот в нем уменьшается, несмотря на его основной характер.

6. В отличие от нивелирующего действия растворителя дифференцирующий эффект не обуславливается в первую очередь протонно-донорно-акцепторными свойствами растворителя. Это видно из того, что наиболее эффективные дифференцирующие растворители отличаются более ярко выраженным апротонным характером (в особенности дипольные апротонные растворители).

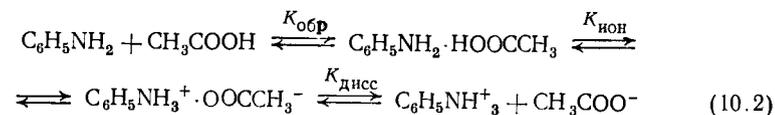
7. Наряду с дифференцирующим действием в отношении одних веществ растворители могут проявлять нивелирующей эффект в отношении других веществ.

10.4.1. Влияние диэлектрической проницаемости растворителя

Диэлектрическая проницаемость является одним из важнейших свойств растворителя. Поэтому представляет определенный интерес проследить за ее влиянием на нивелирующе-дифференцирующий эффект растворителя.

Очень часто электропроводность растворов связывают с диэлектрической проницаемостью растворителя. Между тем известно много примеров того, что неэлектролиты или слабые электролиты в водных растворах, которые не проводят электрический ток, в гексане, циклогексане, бензоле, толуоле, тетрахлориде углерода и в других растворителях с низкими значениями ϵ хорошо проводят ток в некоторых других растворителях подобного рода.

Например, безводная CH_3COOH и анилин не проводят тока, но CH_3COOH в среде анилина, отличающегося низким значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon=6,89$), проводит ток лучше, чем в других растворителях с низкими значениями диэлектрической проницаемости. Это объясняется взаимодействием растворенного вещества с растворителем:



Таким образом, не только диэлектрическая проницаемость растворителя влияет на поведение одного и того же электролита в неводных растворах. Причина электропроводности лежит во взаимодействии растворенного вещества с растворителем.

Исследования Каблукова, Нернста и Томсона показали, что как правило, чем больше ϵ растворителя, тем лучше диссоцииру-

ет растворенный в нем электролит. Однако наряду со значением ϵ на поведение электролита также оказывает существенное влияние и химическая природа растворителя. Известны растворители, характеризующиеся приблизительно одинаковыми значениями ϵ , в которых одно и то же растворенное вещество ведет себя по-разному. Например, в нитрометане ($\epsilon=35,9$), нитробензоле ($\epsilon=34,8$), метаноле ($\epsilon=32,6$) некоторые электролиты диссоциируют хорошо, а многие другие — плохо.

Вальден нашел, что в воде и в спиртах (нивелирующих растворителях) различные по своей природе соли являются сильными электролитами, а в нитробензоле, нитрометане и пиридине (дифференцирующих растворителях) эти соли ведут себя неодинаково. На основании этого все растворители классифицируют на нивелирующие (в которых электролиты хорошо и примерно одинаково диссоциируют) и дифференцирующие (в которых электролиты диссоциируют по-разному, благодаря чему в этих средах они различаются константами диссоциации $K_{дисс}$ или соответственно значениями pK).

Кислотная сила растворенного вещества значительно увеличивается в сильноосновном растворителе. Чем сильнее основные свойства растворителя, тем сильнее его влияние на слабые кислоты. Все кислоты становятся одинаково сильными в основных растворителях. Например, в среде жидкого аммиака слабая синильная кислота по своей силе приближается к азотной кислоте в водном растворе. Благодаря этому слабые кислоты можно титровать в неводных растворителях.

Равным образом кислотные растворители сильно влияют на основания. Чем сильнее кислотные свойства растворителя, тем сильнее его влияние на слабые основания. В сильнокислом растворителе основные свойства растворенного вещества значительно увеличиваются. Все основания становятся одинаково сильными. Этанол в жидком фториде водорода является явно выраженным основанием, а уксусная кислота проявляет основные свойства в жидком H_nF_n .

Один и тот же электролит под влиянием разнообразных неводных растворителей, характеризующихся различными протолитическими свойствами и разными значениями диэлектрической проницаемости, может быть сильным или слабым электролитом и даже совсем потерять электролитические свойства. Так, α -нафтиламин является слабым основанием ($pK_B=10,01$) в водной среде, очень сильным основанием ($pK_B=0,88$) в среде безводной муравьиной кислоты (протогенный растворитель), а в жидком аммиаке и других протофильных растворителях совсем не проявляет основных свойств.

В протофильном растворителе, каким является гидразин, обладающий высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon=52$), слабые кислоты [$pK(H_2O)=3\div 9$] полностью диссоциированы, т. е. проявляют сильнокислые свойства. В то же время в среде прото-

фильного растворителя пиридина ($\epsilon=13,51$) сильные в воде хлорная, хлористоводородная, бромистоводородная и другие кислоты проявляют слабокислые свойства ($pK=3\div 5$). Таким образом, слабые основания (типа α -нафтиламина) в среде протогенных растворителей, имеющих высокую диэлектрическую проницаемость, проявляют сильноосновные свойства, а в среде протофильных растворителей ведут себя как неэлектролиты.

Точно так же сила кислот в протофильных растворителях существенно зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. Чем выше диэлектрические проницаемости двух сравниваемых, например, протофильных растворителей, тем более диссоциированы кислоты. В растворителях, имеющих очень малую диэлектрическую проницаемость, большинство электролитов практически не диссоциирует.

Вообще же растворители с повышенными значениями диэлектрической проницаемости (гидразин, муравьиная кислота, N-метилформамид и др.) способствуют образованию и разделению ионов; растворители с низкими значениями диэлектрической проницаемости (хлороформ, хлорбензол, CH_3COOH и др.) препятствуют образованию ионов и способствуют образованию ионных ассоциатов. Но это правило соблюдается далеко не всегда.

Покажем это на примерах. Ионы аммония в воде ($\epsilon=78,54$) и этаноле ($\epsilon=24,33$) — растворителях, проявляющих одинаковую степень основности, несмотря на различие их диэлектрических проницаемостей, практически характеризуется одинаковой кислотностью. Но кислотность уксусной кислоты в среде этанола, отличающегося более низким значением диэлектрической проницаемости, чем ϵ_{H_2O} , значительно снижается по сравнению с ее кислотностью в водном растворе.

Вследствие одинаковой степени кислотности уксусной кислоты и ионов аммония в водном растворе они раздельно не титруются. При использовании растворителя с низкой диэлектрической проницаемостью, понижающего кислотность уксусной кислоты, возможно дифференцированное титрование указанной смеси.

Другой пример. Обе карбоксильные группы многих дикарбоновых кислот в водном растворе титруются совместно и одновременно. Но в среде растворителя с более низким значением ϵ кислотность анионных кислот ($HOOC-COO^-$, $HOOC-CH_2-COO^-$ и т. д.) снижается сильнее, чем кислотность нейтральных молекул кислоты. Поэтому, используя подходящий растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью, можно раздельно оттитровать обе карбоксильные группы дикарбоновой кислоты.

Это явление объясняется следующим образом. В первом примере в процессе взаимодействия ионов аммония с водой согласно уравнению $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ между участвующими в протолитическом взаимодействии компонентами не наблюдается кулоновского притяжения, сила которого обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости среды. Протолитическое взаи-

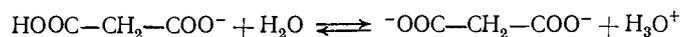
действие катионной кислоты NH_4^+ в этом случае зависит главным образом от основности растворителя, но не зависит от его диэлектрической проницаемости.

В случае взаимодействия



действуют кулоновские силы притяжения, вследствие чего при высокой ϵ степень диссоциации уксусной кислоты возрастает.

При диссоциации анионной кислоты



значение диэлектрической проницаемости сказывается еще сильнее, что выражается в проявлении растворителями преимущественно дифференцирующего эффекта.

Особенно сильное дифференцирующее действие наблюдается в растворителях с низкими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon < 15$), в которых кислоты и основания одной природной группы изменяют соотношение в силе. Например, как было указано выше, низкая диэлектрическая проницаемость пиридина, несмотря на его относительно высокую основность, обуславливает уменьшение числа электролитов, диссоциирующих в его среде по типу кислот.

Дифференцирующее действие протогенных и протофильных растворителей также связано с низкими значениями диэлектрических проницаемостей, обуславливающих ассоциацию ионов. Например, минеральные кислоты, дифференцирующиеся по силе в безводной уксусной кислоте ($\epsilon = 6,18$), не дифференцируются в среде муравьиной кислоты ($\epsilon = 56,1$), оставаясь сильными. Столь характерное различие в поведении одних и тех же кислот в растворителях одной и той же природной группы может быть обусловлено различными значениями диэлектрической проницаемости уксусной и муравьиной кислот.

Прекрасным справочником по диэлектрическим свойствам чистых жидкостей, теории и методам измерения диэлектрических проницаемостей является монография Ахадова [50]. Детальное рассмотрение различных эффектов, влияющих на точность измерения электропроводности ионных проводников, дано в монографии Лопатина [552]. Теория и практика кондуктометрических измерений в аналитической химии изложены в [553]. Влияние на электропроводность различных физических и химических факторов показано в [554]. Зависимость диэлектрической проницаемости от дипольного момента молекул растворителя, ассоциации молекул и структуры жидкости подробно излагается в [13].

Исследуя зависимость силы солей от свойств растворителя, Измайлов с сотр. нашел зависимость pK от $1/\epsilon$ для некоторых растворимых солей в ацетонитриле, ацетоне, нитробензоле, уксусной кислоте, пиридине, дихлорэтано и др. Было найдено, что в

отличие от одинаковой силы солей в метаноле, в ацетоне, нитробензоле, дихлорэтано и в других [13, 555] наблюдается резкое изменение силы солей.

10.4.2. Влияние сольватации

Энергия сольватации. Согласно Борну, в простейшем случае на основе физических представлений энергия сольватации A определяется разностью между энергией иона в вакууме и энергией иона в данной среде:

$$A = e^2/2r - e^2/2re = (e^2/2r)(1 - 1/\epsilon) \quad (10.3)$$

По мере увеличения диэлектрической проницаемости величина A растет: для воды коэффициент $(1 - 1/\epsilon) = 0,988$; для безводной уксусной кислоты он равен 0,83, для бензола — 0,5.

Исследования отечественных ученых Мищенко, Полторацкого, Сухотина, Капустинского, Яцимирского, Самойлова, Измайлова, Крестова и других показали, что в действительности процессы сольватации более сложные [3, 48, 61]. В результате сольватации происходит изменение состояния компонентов, образующих раствор. Эти изменения определяются изменением энтальпии системы, ее изобарного потенциала и энтропии.

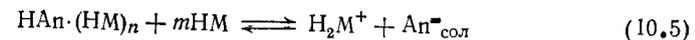
Энергии сольватации ионов, а также молекул существенно влияют на свойства электролита, изменяющиеся под влиянием растворителей. Различия в силе электролитов определяются разностью в энергиях сольватации ионов. Следовательно, сольватация неизбежно сказывается на проявлении растворителями нивелирующе-дифференцирующего эффекта. Поскольку дипольные апротонные растворители имеют относительно слабую сольватирующую способность, они, как правило, характеризуются повышенным дифференцирующим эффектом.

Таким образом, сольватация оказывает сильное влияние на нивелирующе-дифференцирующий эффект растворителя, так же как и на многие другие его свойства (диссоциацию, кислотно-основные свойства, электродвижущую силу и т. д.).

Связь сольватации с ассоциацией. Очень часто главная масса растворенного электролита, например, кислоты, находится в растворе в виде ассоциированного с растворителем продукта присоединения различного состава:



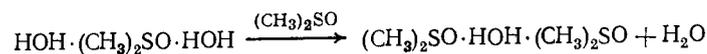
диссоциирующего в результате дальнейшей сольватации с образованием сольватированных ионов:



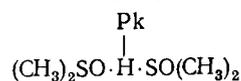
Поэтому сольватирующую способность растворителя следует рассматривать вместе с ассоциативными свойствами растворителя, что особенно актуально для дипольных апротонных растворителей [467].

Например, одним из наиболее характерных свойств ДМСО — важнейшего представителя ДАР, является его способность к ассоциации с полярными и неполярными молекулами, а также с ионными соединениями. Это свойство ДМСО исследовано калориметрическим методом определения термодинамических параметров смесей ДМСО с другими соединениями, определением мольных объемов, вязкости и ϵ , кондуктометрическим методом определения диссоциации и равновесия ионных пар, спектроскопическими методами (в том числе и ЯМР) определения специфической ассоциации, приписываемой образованию комплексов и сольватов, внутримолекулярной водородной связи и титриметрическими методами определения кислотно-основного равновесия, в котором ДМСО проявляет себя как основание.

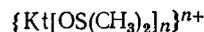
Например, с водой в зависимости от соотношения концентраций ДМСО образует:



С пикриновой кислотой он образует комплекс 1 : 2:

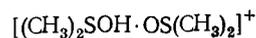


а с катионами, например, переходных металлов, ДМСО образует сольваты:

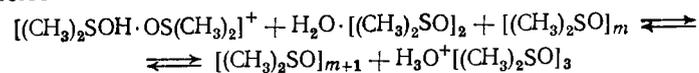


ДАР проявляют более высокую сольватирующую способность в отношении анионов, чем протогенные растворители.

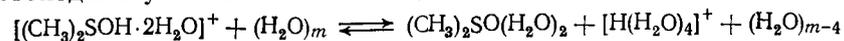
Протон в среде ДМСО ассоциируется с двумя молекулами ДМСО:



При малых концентрациях воды перенос протона с учетом вероятной сольватации всех частиц может быть представлен следующей схемой:



В водном растворе ДМСО при высоком содержании воды необходимо учитывать сольватацию всех частиц:



Это указывает на то, что при изменении соотношения $[\text{ДМСО}] : [\text{H}_2\text{O}]$ вследствие сольватации наблюдается увеличение основности ДМСО при высоком содержании воды.

Таким образом, сольватация существенным образом влияет на соотношение в силе электролитов, т. е. на нивелирующе-дифференцирующий эффект растворителя.

10.5. КРИТЕРИИ И МЕТОДЫ ВЫБОРА РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ НИВЕЛИРУЮЩЕ-ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО ТИТРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Выбор растворителя для данного конкретного случая титрования представляет большое практическое значение в аналитической химии неводных растворов, так как позволяет осуществить анализ в оптимально выгодных условиях.

В настоящее время существует практически два метода выбора растворителя. Один из них основан на использовании эмпирической (относительной) шкалы кислотности (ОШК) и потенциалов полунейтрализации $E_{1/2}$ титруемых кислот и оснований, другой метод — на использовании не ОШК, а единой абсолютной шкалы кислотности (АШК) растворителя наряду с термодинамическими константами, характеризующими растворитель (K_s , $K_{a, \text{нм}}$, $K_{b, \text{нм}}$, $K_{a, \text{н}_2\text{м}^+}$, $K_{b, \text{м}^-}$, и термодинамическими константами диссоциации титруемых кислот, оснований и солей ($K_{\text{НАп}}$, $K_{\text{В}}$ и $K_{\text{С}}$). Другими словами, выбор растворителя основывается не на потенциалах полунейтрализации, измеряющихся в широких пределах, а на достоверных значениях термодинамических величин.

10.5.1. Потенциалы полунейтрализации и относительная шкала кислотности

Потенциал полунейтрализации. Потенциал полунейтрализации определяемого соединения в данном растворителе находят опытным путем. Он представляет собой потенциал исследуемой системы в момент достижения нейтрализации половины (т. е. 50%) титруемой слабой кислоты или слабого основания.

Равновесие в водных буферных растворах слабых кислот в присутствии солей этих кислот может быть представлено уравнением

$$[\text{H}^+] = K_{\text{НАп}} (c_{\text{НАп}} - [\text{H}^+]) / (c_{\text{КтАп}} + [\text{H}^+]) \quad (10.6)$$

так как

$$[\text{Ап}^-] = c_{\text{КтАп}} + [\text{H}^+]$$

$$[\text{НАп}] = c_{\text{НАп}} - [\text{H}^+]$$

Принимая во внимание, что $[\text{H}^+]$ в растворах слабых кислот является очень малой по сравнению с $c_{\text{НАп}}$ и $c_{\text{Ап}}$, можно записать

$$[\text{H}^+] = K_{\text{НАп}} (c_{\text{НАп}} / c_{\text{КтАп}})$$

При полной диссоциации соли $c_{\text{КтАп}} = [\text{Ап}^-]$, откуда

$$[\text{H}^+] = K_{\text{НАп}} (c_{\text{НАп}} / c_{\text{Ап}^-}) \quad (10.7)$$

Следовательно, в момент 50%-ной нейтрализации определяемой слабой кислоты НАп (или слабого основания В), т. е. в тех случаях, когда отношение концентраций (точнее, активностей)

кислоты (основания) и соли в буферном растворе равно единице, значения $[H^+]$ (точнее, a_{H^+}) численно равняется $K_{HAп}$:

$$[H^+] = K_{HAп} (c_{HAп}/c_{KtAn}) \approx K_{HAп} \quad (10.8)$$

$$pH = pK_{HAп} - \lg c_{HAп} + \lg c_{KtAn} \approx pH_{HAп} \quad (10.9)$$

$$p_aH = -\lg a_{H^+} = pK_{HAп} - \lg c_{HAп} + \lg c_{KtAn} + \lg f_1 \quad (10.10)$$

$$a_{H^+} = [H^+] f_{H^+} = (K'_{HAп}/f_1) (c_{HAп}/c_{KtAn}) \quad (10.11)$$

Соответственно для буферного раствора, состоящего из слабого основания и его соли

$$a_{H^+} = [H^+] f_{H^+} = f_{H^+} (K'_w/K'_{KtOH}) (c_{KtAn}/c_{KtOH}) \quad (10.12)$$

где $K'_{HAп}$, K'_{KtOH} , K'_w — термодинамические константы.

Из выведенных формул следует, что концентрация ионов водорода в буферных растворах зависит не только от концентрации самой кислоты и значения ее константы электролитической диссоциации, но и от концентрации ее соли, которая в среде неводных растворителей может выпасть в осадок, а также может находиться в форме ионной пары или в недиссоциированном состоянии.

В принципе $E_{1/2}$ дает возможность с некоторой степенью достоверности оттитровать определяемое соединение в среде конкретного растворителя. Разность потенциалов полунейтрализации ($\Delta E_{1/2}$) исследуемого электролита, определяемая экспериментально, и стандартного вещества:

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2, X} - E_{1/2, ст} \quad (10.13)$$

дает представление о возможности дифференцированного титрования смеси электролитов. В качестве стандарта при определении $\Delta E_{1/2}$ кислот часто используют бензойную кислоту, а при определении $\Delta E_{1/2}$ оснований — дифенилгуанидин.

Потенциалы полунейтрализации находятся в прямой зависимости от силы растворенных кислот и оснований. Стрейли показал, что зависимость между потенциалами полунейтрализации в уксусном ангидриде и $pK(H_2O)$ разная для нейтральных и анионных оснований. Анионы по сравнению с нейтральными соединениями проявляют себя более сильными основаниями в уксусном ангидриде, чем в воде, вследствие чего возможно их дифференцированное определение в этом растворителе.

При определении $E_{1/2}$ значительную роль играет природа растворителя и структура растворенного вещества. Так, в уксусной кислоте наблюдается линейная зависимость $\Delta E_{1/2}$ от $pK(H_2O)$ для многих оснований. В ацетоне, ацетонитриле и нитрометане, обладающих хорошими дифференцирующими свойствами, для каждой группы оснований существует своя зависимость. Изопропанол оказывает нивелирующее действие на амины.

Измерение потенциалов полунейтрализации производных бензойной кислоты, фенола, дикарбоновых кислот, аминов и других соединений в среде спиртов, кетонов, ацетонитрила, диметилформ-

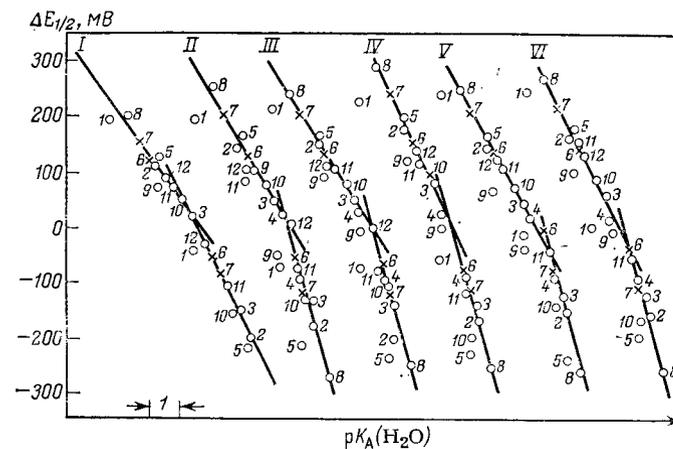


Рис. 18. Относительная сила дикарбоновых кислот в среде спиртов:

I — метанол; II — этанол; III — пропанол; IV — изопропанол; V — бутанол; VI — н-бутанол; VII — цетанол; 1 — щавелевая; 2 — малоновая; 3 — янтарная; 4 — глутаровая; 5 — фталевая; 6 — 3-нитрофталевая; 7 — 4-нитрофталевая; 8 — маленная; 9 — фумаровая; 10 — итаконовая; 11 — яблочная; 12 — винная.

амида и смешанных растворителей по отношению к бензойной кислоте и дифенилгуанидину показало, что для этих растворителей зависимость $\Delta E_{1/2}$ от $pK(H_2O)$ является линейной. Каждой природной группе соответствует своя линейная зависимость. Для дикарбоновых кислот эта зависимость выражается двумя пересекающимися прямыми, соответствующими диссоциации первых и вторых карбоксильных групп (рис. 18).

Обработка экспериментальных данных статистическим методом позволила вывести уравнения, характеризующие эти зависимости.

Дифференцирующее действие растворителей в отношении данной группы электролитов характеризуется наклоном прямой к оси абсцисс: чем круче идет прямая, тем больше различаются потенциалы полунейтрализации электролитов и тем больше возможность раздельного определения их в смеси.

Эмпирическая (относительная) шкала кислотности (ОШК).

Потенциалы полунейтрализации могут быть полезными характеристиками при выборе растворителя для данного конкретного случая титрования. С этой целью при титровании слабых кислот (или слабых оснований) сопоставляют относительную шкалу кислотности E_s избранного растворителя с потенциалом полунейтрализации определяемого электролита. Основной предел относительной шкалы кислотности растворителя определяет возможность титрования в его среде слабых кислот, так как их потенциалы полунейтрализации по мере ослабления кислотных свойств электролитов смещаются в основную область относительной шкалы кислотности. Кислотный предел относительной шкалы кислотности растворителя определяет возможность титрования в

его среде слабых оснований, так как их потенциалы полунейтрализации по мере ослабления основных свойств электролитов смещаются в кислую область.

Чем больше протяженность относительной шкалы растворителя, тем выше возможность дифференцированного титрования смесей кислот (или оснований). При этом предпочтительно титровать слабые кислоты в тех растворителях, для которых положение шкал кислотности соответствует большему основному пределу относительной шкалы кислотности, что обеспечивает более четкие скачки титрования. Слабые основания предпочтительно титровать в растворителях с большими кислотными пределами относительной шкалы кислотности.

Например, для титрования смеси слабых кислот с $pK_{\text{нап}}(\text{H}_2\text{O}) \leq 5$ необходимо остановить выбор на растворителе, относительная шкала кислотности которого смещена в основную область или имеет одинаково большие основной и кислотный пределы. В случае титрования смесей, содержащих сильные кислоты для которых условия титрования определяются большим кислотным пределом относительной шкалы кислотности, пользуются растворителями с шкалой, смещенной в кислую область.

Для титрования смесей слабых оснований с $pK_{\text{в}}(\text{H}_2\text{O}) \geq 5$ необходимо применять растворители, относительная шкала кислотности которых смещена в кислую область или имеет одинаково большие кислотный и основной пределы.

При титровании смесей, содержащих сильные основания, для которых условия определяются большим значением основного предела, применяют растворители с относительной шкалой кислотности, смещенной в основную область.

ОШК — это определенная область потенциалов, ограниченная значениями $K_{\text{а, н}_2\text{м}+}$ и $K_{\text{б, М}^-\text{сол}}$ растворителя НМ (выражается в мВ). Она представляет собой разность потенциалов полунейтрализации той или иной сильной кислоты (например, HClO_4 , HCl , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) и сильного основания (R_4NOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$, дифенилгуанидин и др.) и обозначается символом E_S :

$$E_S = E_{1/2, \text{HA}} - E_{1/2, \text{B}} \quad (10.14)$$

ОШК ряда наиболее широко применяемых в аналитической химии растворителей приведены на рис. 19 и в табл. 12.

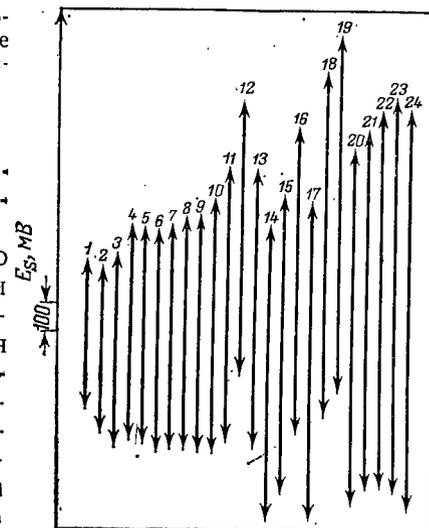
Выбор того или иного растворителя по ОШК делается на основании сопоставления E_S с потенциалами полунейтрализации титруемых электролитов в среде данного растворителя [14].

Основные выводы, вытекающие из этого сопоставления, можно выразить следующим образом:

чем больше протяженность ОШК растворителя, тем большим дифференцирующим эффектом он обладает;

чем более ярко выражается основной характер растворителя, тем больше возможность титровать в его среде слабые кислоты и, наоборот, чем больше отодвинуты границы кислой области

Рис. 19. Относительная шкала кислотности растворителей. (Цифры, указанные на рисунке, соответствуют номерам растворителей в табл. 12.)



растворителя, тем больше возможность титрования в нем слабых оснований;

положение E_S по отношению ОШК воды и низших спиртов при относительно одинаковой их протяженности сильно сказывается на результатах титрования кислот и оснований; сильные кислоты дифференцированно титруются в растворителях с более выраженным кислотным характером или с ОШК, сдвинутой в кислую область, и, наоборот, сильные основания — в среде более основных растворителей или с ОШК, сдвинутой в основную область.

Как следует из табл. 12, низшие спирты и этиленгликоль характеризуются относительно небольшой протяженностью ОШК. Изопропанол, и в особенности *трет*-бутанол, пиридин, нитробензол, диметилсульфоксид, ацетонитрил, метилэтилкетон, имеют большую протяженность относительной шкалы кислотности и, следовательно, высокие дифференцирующие свойства. Нитрометан и диметилформамид характеризуются достаточно большой протяженностью шкал кислотности; шкала диметилформамида в большей части расположена в основной, а шкала нитрометана — в кислой области. Пиридин, отличающийся более ярко выраженными основными

Таблица 12. Относительная шкала кислотности (ОШК) некоторых растворителей, установленная экспериментально [556]

№ п/п.	Растворитель	E_S , мВ	№ п/п.	Растворитель	E_S , мВ
1	Вода	540	13	<i>втор</i> -Бутанол	1000
2	Этиленгликоль	616	14	Нитробензол	1070
3	Метанол	690	15	Метилбутилкетон	1080
4	Гексанол	775	16	<i>трет</i> -Бутанол	1100
5	Пентанол	780	17	Нитрометан	1140
6	Этанол	790	18	Диметилформамид	1240
7	Бутанол	800	19	Диметилсульфоксид	1275
8	Пропанол	810	20	Ацетофенон	1280
9	Изопентанол	850	21	Метилизобутилкетон	1300
10	Изобутанол	910	22	Ацетон	1360
11	Изопропанол	980	23	Метилэтилкетон	1410
12	Пиридин	990	24	Ацетонитрил	1445

свойствами по сравнению с диметилформамидом, имеет меньшую шкалу кислотности.

Добавление апротонных растворителей к другим растворителям приводит к изменению E_s смешанных растворителей. Апротонные растворители имеют малую диэлектрическую проницаемость, поэтому HClO_4 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NOH}$ в среде смешанных растворителей диссоциированы меньше, чем в среде протолитических растворителей. Это приводит к тому, что в одних случаях смеси апротонных растворителей с протолитическими растворителями имеют относительные шкалы кислотности больше, чем у протолитических растворителей, а в других случаях — меньше. Так, добавление апротонного растворителя к спиртам приводит к увеличению шкалы кислотности, а добавление его к кетонам и нитрилам, которые обладают большими шкалами, приводит к их уменьшению.

На основании этих положений можно сделать выводы о том, что для дифференцированного титрования смеси электролитов в качестве сред следует использовать кетоны, ацетонитрил, нитрометан, нитробензол, диметилформамид, диметилсульфоксид и смеси бензола и хлороформа с кетонами, ацетонитрилом и другими амфипротонными и дипольными апротонными растворителями с большой протяженностью ОШК. В среде этих растворителей получаются наиболее резкие скачки титрования и дифференцированно титруются, например, многокомпонентные смеси кислот. Добавление углеводов к спиртам (особенно с изостроением) способствует увеличению их дифференцирующего действия.

Методом определения потенциала полунейтрализации пользовались различные исследователи, в частности, голландские ученые Ван-дер-Хейде и Дамен, определившие эмпирическую (относительную) шкалу потенциалов многих растворителей [557]. Они установили, что кислотно-основные свойства растворителя определяются областью значений потенциалов, которая может быть измерена экспериментально и располагается между кислотным и основным пределами растворителя, обусловливаемыми кислотностью сольватированного протона H_2M^+ и основностью сольватированного аниона $\text{M}^-_{\text{сол}}$.

Эти же авторы приводят схемы, иллюстрирующие использование шкалы потенциалов, и соответствующие таблицы, а также дают рекомендации, позволяющие химику-аналитику подобрать среду для титрования большинства кислот и оснований и их смесей, часто встречающихся в аналитической практике.

Критика метода ОШК. Протяженность и положение эмпирической (относительной) шкалы кислотности может в известной мере служить практическим критерием выбора растворителей при титровании электролитов. Однако обоснование выбора растворителя на основе эмпирической (относительной) шкалы кислотности нельзя считать строго обоснованным по следующим причинам.

1. Поскольку уравнение (10.8) является приближенным, то и определение эмпирической шкалы кислотности по потенциалам полунейтрализации носит тоже приближенный характер.

Значение E_s зависит от степени диссоциации кислоты (или основания), но константа диссоциации этой кислоты (или основания) в данном растворителе может в значительной степени отличаться от $K_{\text{нап}}$ слабой кислоты (или слабого основания), к смеси которой с ее солью в буферном растворе, содержащем равные концентрации кислоты (основания) и соли, применимо уравнение (10.8). Поэтому для данного случая (когда $\text{pH} \neq \text{pK}$) уравнение (10.9) оказывается несостоятельным.

2. Указанные выше титранты — хлорная кислота и гидроксид тетраалкиламмония — не являются лучшими и единственными реагентами, применяемыми для титрования оснований и кислот; вместо них можно в зависимости от необходимости и целесообразности использовать другие титранты.

3. В реальных условиях титрования при определении потенциалов полунейтрализации указанным методом вместе с титрантами в титруемый раствор, как правило, неизбежно вводятся посторонние растворители (обычно уксусная кислота с HClO_4 и метанол или этанол и бензол с R_4NOH , в которых растворены реагенты), осложняющие условия титрования и изменяющие эмпирическую шкалу кислотности избранного растворителя. В результате данные получаются неточные.

4. В растворах хлорной кислоты, приготовленных даже на основе растворителя, применяемого для исходной титруемой смеси, всегда содержится вода. В процессе кислотно-основного титрования гидроксилсодержащих оснований или при титровании гидроксидом тетраалкиламмония карбоксильных и фенольных групп в качестве продукта нейтрализации также образуется вода, резко изменяющая основной и кислотный пределы относительной шкалы кислотности растворителей.

5. На относительную шкалу кислотности оказывают сильное влияние различные факторы (концентрация, образование нерастворимых соединений, комплексообразование, типы применяемых электродов и т. д.), при этом протяженность и положение ОШК данного растворителя может сильно изменяться. Например, если в процессе потенциометрического титрования образующаяся соль выпадает в осадок, то в момент полунейтрализации $C_{\text{HAn}} \neq C_{\text{KtAn}}$ и $\text{pH} \neq \text{pK}$, что приводит к неверным результатам.

6. На относительную шкалу кислотности также оказывают заметное влияние примеси, содержащиеся в исходном растворителе (в том числе и вода), которые в зависимости от их кислотно-основных свойств, положения и протяженности собственных шкал кислотности, отличающихся от шкалы кислотности растворителя, могут оказывать очень сильное влияние, искажающее результаты исследования, причем для резкого изменения шкалы кислотности исходного растворителя иногда достаточно даже следов примесей.

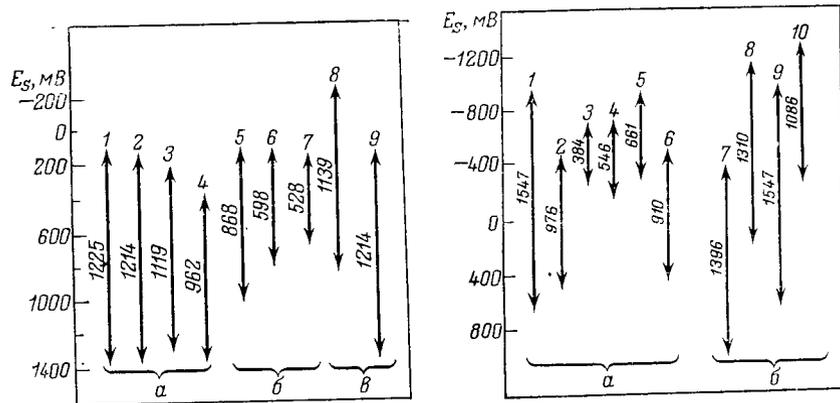


Рис. 20. Относительные шкалы кислотности метилпирролидона в зависимости от условий измерения [влияние природы кислоты (а), основания (б), электродов (в)]: 1 — HClO_4 ; 2 — $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$; 3 — HCl ; 4 — 2,4-динитрофенол (основание — раствор гидроксида тетраэтиламмония в смеси бензола с метанолом; стеклянный+хлорсеребряный электроды); 5 — изопронилат камня; 6 — пиперидин; 7 — дифенилгуанидин (кислота — раствор $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ в мп; стеклянный+хлорсеребряный электроды); 8 — платиновый+хлорсеребряный; 9 — стеклянный+каломельный (титранты — раствор $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ и гидроксид тетраэтиламмония).

Рис. 21. Относительные шкалы кислотности метилэтилкетона в зависимости от условий измерения [влияние природы титранта (а) и электродов (б)]: 1 — HClO_4 — гидроксид тетраэтиламмония (ГТЭА); 2 — HSO_3Cl — ГТЭА; 3 — $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} - \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$; 4 — $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}$; 5 — $\text{HClO}_4 + (\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$; 6 — $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} - \text{ГТЭА}$; 7 — стеклянный+хлорсеребряный; 8 — стеклянный+хлорталлиевый; 9 — платиновый+хлорсеребряный; 10 — платиновый+хлорталлиевый.

Исследования [558] показали, что протяженность и положение E_s некоторых растворителей зависят от условий эксперимента. Например, протяженность и положение E_s N-метилпирролидона-2 зависят от природы титрантов и используемых электродов [E_s (МП) изменяется в пределах от 500 до 1200 мВ (рис. 20)].

Ярмаковская [559, 560] установила, что в ряде случаев разница в протяженности ОШК метилэтилкетона в зависимости от условий ее определения составляет более 500 мВ (рис. 21).

Таким образом, потенциалы полунейтрализации и ОШК, получаемые на их основе, являются непостоянными; их значения изменяются в широких пределах в зависимости от условий определения. Курьезность заключается в том, что предсказать возможность оттитровать то или иное соединение или смесь веществ в том или ином растворителе по потенциалам полунейтрализации практически нельзя; экспериментатору приходится проводить серию опытов, чтобы удостовериться в возможности успешного использования избранного растворителя для данного случая титрования. Только после этого можно судить об успехе предпринятой операции.

Из сказанного следует очень важный в теоретическом и практическом отношении вывод, что суждения о нивелирующе-диффе-

ренцирующем эффекте растворителя или смеси растворителей по потенциалам полунейтрализации и по относительной шкале кислотности, которые высказывают иногда исследователи неводных растворов [557, 561—563], лишены научной основы и могут служить лишь узкопрактическим целям. В настоящее время работы в этом направлении прекращены.

10.5.2. Шкала pH_p и константы автопротолиза неводных растворителей

Оценка кислотности неводных растворов. При оценке кислотности неводных растворов возникает необходимость сравнения кислотности различных веществ в одном и том же неводном растворителе, как это делается при оценке кислотности водных растворов. Наряду с этим часто необходимо сравнить кислотности растворов электролитов, растворенных в различных растворителях.

Определение кислотности раствора электролита в данном неводном растворителе принципиально не отличается от определе-

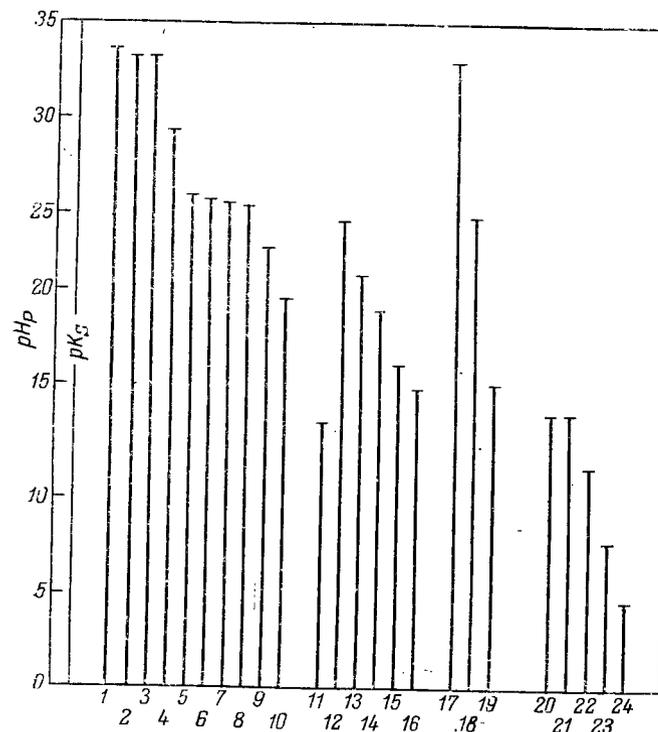


Рис. 22. pH_p -Шкалы кислотности некоторых растворителей: 1—10 — диплярные апротонные; 11—16 — амфипротные; 17—19 — протонфильные; 20—24 — протонные (цифры, указанные на рисунке, соответствуют номерам растворителей в табл. 12).

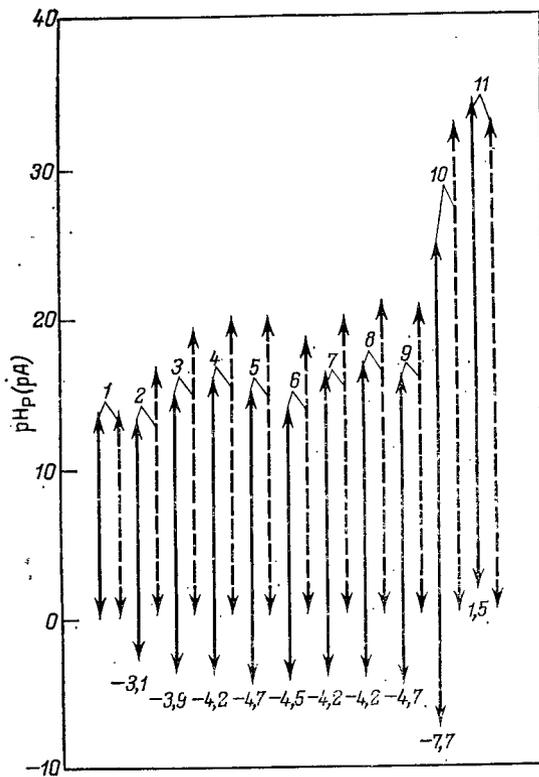


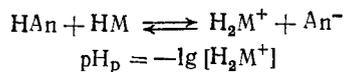
Рис. 23. Шкалы кислотности рН_р (пунктир) и рА:
1 — вода; 2 — метанол; 3 — этанол; 4 — пропанол; 5 — бутанол; 6 — изобутанол; 7 — пентанол; 8 — изо-пентанол; 9 — ацетон; 10 — ацетонитрил; 11 — диметилсульфоксид.

ния ее в водных растворах. Тем не менее при определении рН в неводных растворах допускается большее число ошибок. Наиболее серьезные ошибки наблюдаются при измерении рН неводных растворов по отношению к насыщенному водному каломельному электроду. Значения рН неводных растворов не могут быть правильно измерены, если пользоваться для измерения рН неводных растворов рН-метром, откалиброванным по водным стандартам.

При определении рН неводных растворов необходимо заменять насыщенный водный раствор КСl в каломельных электродах растворами КСl в соответствующих неводных растворителях, в среде которых проводят титрование. Только при этом условии измеренное значение рН неводного раствора может быть сопоставлено с точно известным значением рН стандартного неводного раствора.

Для оценки кислотности неводных растворов Измайлов предложил шкалу рН_р, специфичную для данного растворителя (табл. 13, рис. 22) и шкалу рА, универсальную для всех растворителей.

Аналогично определению рН для водных растворов рН в данном неводном растворителе (рН_р) представляет собой отрицательный десятичный логарифм активности ионов лиония Н₂М⁺:



или

$$\text{рН}_p = -\lg a^{\text{Н}_2\text{М}^+} = -\lg m_{\text{Н}_2\text{М}^+} \gamma^{\text{Н}_2\text{М}^+}$$

где $\gamma^{\text{Н}_2\text{М}^+}$ — коэффициент активности в бесконечно разбавленном растворе; m — моляльная концентрация ионов лиония.

Таблица 13. Протяженность рН_р-шкал кислотности некоторых растворителей

№ п/п.	Растворитель	рН _р	№ п/п.	Растворитель	рН _р
	Диполярные апротонные		13	изо-Пропанол	20,8
1	Пропионитрил	33,54	14	Этанол	18,96
2	Ацетонитрил	33,3	15	Метанол	17,31
3	Диметилсульфоксид	33,3	16	Этиленгликоль	15,80
4	Пропиленкарбонат	29,21		Протофильные	
5	Метилэтилкетон	25,94	17	НН ₃	32,72
6	N-Метилпирролидон-2	25,6	18	Н ₂ Н ₄	24,70
7	Сульфолан	25,45	19	Этилендиамин	~16
8	Диметилформамид	25,3		Протогенные	
9	Ацетон	23,05	20	Уксусная кислота	14,45
10	Гексаметилфосфортриамид	20,56	21	Уксусный ангидрид	14,50
	Амфипротные		22	Н ₇ F _n	11,7
11	Н ₂ О	14	23	Муравьиная кислота	6,66
12	трет-Бутанол	24,50	24	Н ₂ SO ₄	3,62

Активность ионов лиония в неводном растворителе, выражающая эффективную концентрацию электролита в данном растворителе и отражающая в целом влияние взаимного притяжения и отталкивания ионов, сольватацию, неполную диссоциацию и др., и коэффициент активности $\gamma^{\text{Н}_2\text{М}^+}$ стандартизуются по отношению к бесконечно разбавленному раствору (обозначается индексом) в той же среде, т. е. в любой среде при $m \rightarrow 0$, $a^* = m\gamma^* = 1$.

Протяженность шкал рН_р для различных растворителей. При сопоставлении шкал рН_р и рН_р неводных растворителей (рис. 23) (табл. 13) легко заметить, что протяженность шкал рН_р растворителей различна.

Абсолютная протяженность шкалы кислотности предопределяется значением ионного произведения растворителя K_s (константы автопротолиза) и измеряется значением показателя константы автопротолиза pK_s (см. табл. 1).

Значения pK_s различных растворителей неодинаковы, поэтому и значения рН, отвечающие точке нейтрализации различных растворов, тоже не совпадают.

Значения рН нейтральных растворов в воде, серной кислоте, муравьиной кислоте, жидком аммиаке, этаноле, метилэтилкетоне равны соответственно 7; 1,82; 3,33; 16,2; 9,5; 12,9.

10.5.3. Абсолютная шкала кислотности (АШК)

В отличие от ОШК, изменяющейся в широких пределах в зависимости от условий ее определения, АШК представляет для каждого растворителя постоянную величину. Мерой протяженности АШК растворителя является показатель константы автопротолиза pK_s .

Для стандартизации абсолютной (универсальной, единой), термодинамически строго обоснованной для всех растворителей шкалы кислотности pA , строящейся на основе термодинамических констант автопротолиза, Измайлов воспользовался средними коэффициентами активности сильных кислот в среде неводных растворителей.

Показатель АШК, который Измайлов обозначал pA , отнесенный к единому стандартному состоянию (бесконечно разбавленный водный раствор), определяется значением отрицательного десятичного логарифма активности ионов водорода в данном растворителе НМ:

$$pA = -\lg a_{H^+(НМ)} \quad (10.15)$$

Здесь $a_{H^+(НМ)}$ — абсолютная активность ионов лиония H_2M^+ , отнесенная к активности протона в разбавленном водном растворе в качестве единого стандартного состояния:

$$a_{H^+(НМ)} = a_{H_2M^+} \gamma_{0,H^+}$$

Следовательно, pA можно выразить в виде следующего уравнения:

$$pA = -\lg a_{H_2M^+}^* - \lg \gamma_{0,H^+} \quad (10.16)$$

В этом уравнении $a_{H_2M^+}^*$ отнесена к бесконечно разбавленному неводному раствору лиония, а единый коэффициент активности γ_{0,H^+} отнесен к воде в качестве стандартного состояния. Отрицательный логарифм коэффициента активности ($-\lg \gamma_{0,H^+}$) служит коэффициентом перехода от шкалы pH_p к шкале pA .

Мерой коэффициента активности является энергия сольватации протона, т. е. энергия переноса H^+ из вакуума в среду данного растворителя. Изменение энергии сольватации протона обуславливается главным образом изменением основности растворителя.

Согласно уравнению (10.16)

$$pA = pH_p - \lg \gamma_{0,H^+} \quad (10.17)$$

Значение pH_p может быть измерено для любого неводного раствора по отношению к стандарту в том же самом неводном растворе. Величина $\lg \gamma_{0,H^+}$ более точно оценивает изменение кислотности, чем другие величины, например функция кислотности Гаммета $H_0(H_-)$.

Следовательно, при пользовании абсолютной шкалой кислотности отпадает необходимость в эмпирической (относительной) шкале кислотности, не являющейся строго научной для суждения о кислотности или основности растворителя.

Из сказанного можно также заключить, что понятия о силе кислоты и кислотности раствора отличаются друг от друга. В то время как сила кислоты связана с ее константой кислотности в вакууме, кислотность в любом растворителе определяется активностью ионов лиония. Например, слабая в воде кислота в среде

основного растворителя становится сильной, но ее неводный раствор может быть менее кислым, чем в воде, что обусловлено уменьшением активности H^+ сол-ионов.

10.5.4. Критерии нивелирующе-дифференцирующего действия растворителя

Нивелирующе-дифференцирующее действие растворителя зависит от ряда факторов, к числу которых (наряду с сольватирующей способностью растворителя, склонностью к образованию водородных связей, способностью молекул и ионов растворителя и растворенного вещества к ассоциации и комплексообразованию, диэлектрической проницаемостью, полярностью, дипольным моментом растворителя и др.) в первую очередь относятся следующие.

1. Значение константы автопротолиза (ионного произведения) растворителя K_s , являющейся важнейшей термодинамической константой растворителя.

2. Протяженность и положение абсолютной (единой) шкалы кислотности растворителя, которые определяются показателем константы автопротолиза pK_s и кислотно-основными характеристиками: K_{a, H_2M^+} , $K_{a, HM}$, K_{b, M^-} .

Чем больше pK_s , тем больше протяженность шкалы кислотности, а следовательно, тем сильнее проявляется дифференцирующее действие растворителя в отношении определенных веществ, отличающихся в данной среде кислотно-основным характером.

3. Значения констант диссоциации кислот и оснований в данной среде, так как сила кислоты или основания в любом растворителе (НМ) характеризуется константой диссоциации $K_{H_{нап}}$ и $K_{в}$ или их показателями $pK_{H_{нап}}$ и $pK_{в}$. Указанные величины позволяют с большой точностью решать вопрос о нивелирующе-дифференцирующем действии растворителя в отношении данной смеси электролитов.

В отличие от ОШК, протяженность и положение которых сильно меняются в зависимости от условий их определения, АШК данного растворителя остается постоянной. Кислотный и основной пределы в границах pK_s также являются постоянными.

Строгими характеристиками титруемых электролитов являются также термодинамические константы их диссоциации, значения которых в отличие от потенциалов полунейтрализации не изменяются. Сопоставление АШК с константами диссоциации электролитов позволяет предвидеть возможность дифференцированного титрования смесей электролитов, так как в среде дифференцирующих растворителей наблюдается резкое различие в силе электролитов.

10.5.5. Коэффициент титрования и его показатель

Различие в силе электролитов, изменяющееся в зависимости от среды, играет очень важную роль при выборе растворителя, необходимого для отдельного титрования данной смеси электролитов,

которые не могут быть дифференцированно оттитрованы в водной среде. Наряду с этим под влиянием растворителей различной природы и характера может изменяться не только соотношение в силе кислот (оснований), но и соотношение констант автопротолиза растворителей и констант диссоциации электролитов, что в общем можно выразить посредством коэффициентов титрования K_T следующим образом:

для раздельного титрования одноосновных кислот

$$K_T^{(A)} = K_{\text{HAn,II}}/K_{\text{HAn,I}}$$

для титрования двухосновных кислот

$$K_T^{(A)} = K_{\text{HAn}^-}/K_{\text{H}_2\text{An}}$$

для титрования оснований, или соответственно в виде показателей

$$K_T^{(B)} = K_{\text{B,II}}/K_{\text{B,I}}$$

$$pK_T^{(A)} = \Delta pK^{(A)} = pK_{\text{HAn,II}} - pK_{\text{HAn,I}} \quad (10.18)$$

$$pK_T^{(A)} = \Delta pK^{(A)} = pK_{\text{HAn}^-} - pK_{\text{H}_2\text{An}} \quad (10.19)$$

$$pK_T^{(B)} = \Delta pK^{(B)} = pK_{\text{B,II}} - pK_{\text{B,I}} \quad (10.20)$$

Если учесть соотношение констант автопротолиза и констант диссоциации HA и B , то коэффициенты титрования могут быть представлены в следующем виде:

$$K_T^{(A,S)} = K_S/K_{\text{HAn}} \quad \text{и} \quad K_T^{(B,S)} = K_S/K_B$$

или в виде показателей для титрования кислот

$$pK_T^{(A,S)} = pK_S - pK_{\text{HAn}} \quad (10.21)$$

и для титрования оснований

$$pK_T^{(B,S)} = pK_S - pK_B \quad (10.22)$$

Подбирая соответствующий растворитель, можно управлять методом кислотно-основного титрования, уменьшая или увеличивая по желанию указанные соотношения. При этом скачки на кривых титрования увеличиваются в тех случаях, когда константы диссоциации электролитов в двух разных растворителях резко различаются.

Рассмотрим отдельно каждый из случаев изменения указанных соотношений.

1. Изменение соотношения $K_{\text{HAn,II}}/K_{\text{HAn,I}}$ приводит к ухудшению или к улучшению условий титрования кислот в соответствии с тем, увеличивается или уменьшается это соотношение. Опыт показывает, что условия титрования улучшаются при уменьшении $K_{\text{HAn,II}}/K_{\text{HAn,I}}$. Например, в среде ацетона или метилэтилкетона и других ДАР относительная сила карбоновых кислот уменьшается

в тысячу раз. Сильное изменение pK кислот позволяет производить дифференцированное титрование неводных растворов двух и многокомпонентных смесей сильных неорганических кислот; минеральных кислот с органическими; монокарбоновых кислот; дикарбоновых и поликарбоновых кислот; монокарбоновых кислот с дикарбоновыми; изомеров дикарбоновых кислот; кислот с солями, проявляющими кислотный характер, и т. д.

При этом скачки титрования увеличиваются, если константы диссоциации сравниваемых кислот уменьшаются в разной степени, например, $K_{\text{HAn,II}}$ уменьшается в большей степени, чем $K_{\text{HAn,I}}$. Следует иметь в виду, что, как показывает опыт, соотношение в константах диссоциации кислот не зависит от основности растворителя, а также что условия титрования смесей кислот улучшаются по мере уменьшения диэлектрической проницаемости. Немаловажную роль играет энергия сольватации анионов кислот: чем выше разность в энергиях сольватации анионов обеих кислот, тем лучше. Особенно сильно эта разность различается у анионов кислот разных природных групп.

Протогенные растворители оказывают сильное влияние на слабые кислоты, подавляя их диссоциацию, так как протонное сродство их анионов выше, чем сродство к протону молекул растворителей. Это обстоятельство благоприятствует дифференцированному титрованию смесей сильных неорганических кислот с слабыми карбоновыми кислотами.

2. Изменение соотношения $K_{\text{B,II}}/K_{\text{B,I}}$ приводит к улучшению или ухудшению условий титрования оснований в соответствии с тем, уменьшается или увеличивается это соотношение. Условия титрования улучшаются, когда соотношение $K_{\text{B,II}}/K_{\text{B,I}}$ уменьшается. Например, в среде ацетонитрила, метилэтилкетона и других ДАР относительная сила ряда оснований уменьшается в сотни и тысячи раз. Сильное изменение pK_B обеспечивает дифференцированное титрование неводных растворов смесей сильных неорганических и органических оснований; алифатических и ароматических аминов; первичных, вторичных и третичных аминов; аминов и гетероциклических оснований; солей, проявляющих основные свойства; кремнийорганических соединений; солей и оснований и т. д.

При этом скачки титрования увеличиваются, если $K_{\text{B,II}}$ уменьшается в большей степени, чем $K_{\text{B,I}}$. Здесь следует иметь в виду, что условия титрования оснований улучшаются не только по мере уменьшения K_T , но и с увеличением основности растворителей и ухудшаются с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя. Уменьшение ϵ растворителя, как и в случае титрования кислот, приводит к улучшению условий титрования оснований при условии выбора растворителя, одновременно характеризующегося относительно малыми значениями константы автопротолиза. Это справедливо главным образом в отношении сильных оснований, титруемых в среде муравьиной кислоты. Но HCOOH успешно может быть применена для титрования в ее

среде слабых оснований, усиливающих свои основные свойства в протогенных растворителях.

3. Изменение соотношения $K_S/K_{\text{Нап}}$ еще больше по сравнению с изменениями соотношений констант диссоциации кислот и оснований улучшает условия титрования, если соотношение $K_S/K_{\text{Нап}}$ уменьшается. Например, указанное соотношение может уменьшаться в десятки тысяч раз в растворителях, имеющих малые значения K_S (жидкий аммиак, диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил). Сильное изменение соотношения $K_S/K_{\text{Нап}}$ позволяет осуществлять дифференцированное титрование смесей, не титруемых в других растворителях, а именно минеральных и органических кислот; алифатических и ароматических кислот; аминокислот; фенолов и их смесей с карбоновыми кислотами; сульфокислот; сильных, слабых и очень слабых кислот (оснований); многокомпонентных смесей солей с кислотами и т. д.

При этом скачки титрования увеличиваются особенно сильно, если константы автопротолиза уменьшаются в большей степени, чем константы диссоциации кислот. Следует также иметь в виду, что соотношение констант ионного произведения растворителя и диссоциации кислоты уменьшается по мере уменьшения кислотности или увеличения основности растворителя. С уменьшением диэлектрической проницаемости среды условия титрования ухудшаются вследствие усиления степени ассоциации ионов. Немаловажную роль играет также изменение кислотности самой титруемой кислоты, наблюдаемое при переходе к растворителям, не содержащим гидроксильных групп.

При переходе от воды ($pK=14$) к растворителям, содержащим гидроксильные группы и характеризующимся $pK \approx 20$, pK_T мало изменяется или остается постоянным, что не способствует проведению дифференцированного титрования смесей кислот в таких растворителях.

4. Изменение соотношения K_S/K_B влияет на условия титрования аналогично изменению соотношения констант автопротолиза и констант диссоциации кислот с той лишь разницей, что здесь K_T уменьшается (т. е. условия титрования улучшаются) с увеличением константы кислотности ионов лиония растворителя и уменьшением основности среды. Другими словами, условия титрования наилучшим образом обеспечиваются в протогенных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью. Следует отметить, что муравьиная кислота, характеризующаяся низким значением $pK_S=6$, непригодна для дифференцированного титрования сильных оснований, но, как было указано выше, может быть использована для титрования в ее среде очень слабых оснований.

Иллюстрацией изменения относительной силы кислот могут служить данные для хлористоводородной и хлоруксусной кислот:

Растворитель	Вода	Спирт	Метилэтилкетон
$K_{\text{HCl}}/K_{\text{CH}_2\text{ClCOOH}}$	631	150000	10000000

Иллюстрацией изменения отношения K_S/K_B могут служить данные для карбамида, растворенного в воде и в безводной муравьиной кислоте.

Для муравьиной кислоты $K_S=5 \cdot 10^{-7}$. Для карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в среде безводной муравьиной кислоты $K_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}(\text{НСООН})=5,6 \cdot 10^{-2}$.

Для карбамида в водной среде $K_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}(\text{H}_2\text{O})=1,5 \cdot 10^{-14}$. Поэтому в воде

$$K_W/K_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}(\text{H}_2\text{O})=1 \cdot 10^{-14}/1,5 \cdot 10^{-14} \approx 1$$

В среде безводной муравьиной кислоты

$$K_S, \text{НСООН}/K_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}(\text{НСООН})=5 \cdot 10^{-7}/5,6 \cdot 10^{-2} \approx 10^{-5}$$

Отсюда следует, что в среде безводной муравьиной кислоты происходит увеличение как K_S , так и K_B , но при этом отношение K_S/K_B становится меньше, чем в водной среде. В связи с этим в среде НСООН сила слабых оснований (подобных карбамиду) увеличивается настолько, что их можно титровать с достаточной точностью как сильные основания. Аналогично в среде основных растворителей (подобных диметилформамиду) силы слабых кислот (подобных фенолу) увеличивается настолько, что их можно титровать как сильные кислоты.

Таким образом, для обоснования выбора растворителя, требующегося при титровании индивидуального электролита или смеси электролитов, следует руководствоваться данными о константах автопротолиза и сведениями о константах диссоциации кислот и оснований, чтобы на их основании рассчитать коэффициент титрования K_T (или pK_T).

В общем случае максимальное улучшение условий титрования в разных растворителях наблюдается тогда, когда величина, выражающая числитель в формуле, определяющей K_T , уменьшается в большей степени, чем величина, стоящая в знаменателе.

Например, $pK_T^{A,S}=pK_S-pK_{\text{Нап}}$ изменяется следующим образом:

для воды

$$pK_W=14, \quad pK_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}=4,0,$$

$$pK_T^{(A,S)}=14-4=10$$

для диметилсульфоксида

$$pK_S=33,3,$$

$$pK_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}=11,1, \quad pK_T^{(A,S)}=33,3-11,1=22,2$$

Это говорит о том, что условия титрования бензойной кислоты в диметилсульфоксиде значительно улучшаются — pK_T увеличивается (K_T уменьшается) на $22,2-10=12,2$. При этом величина $K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}(\text{H}_2\text{O})$, стоящая в знаменателе, равная 10^{-4} , уменьшается в диметилсульфоксиде (сравнительно с водой) в $10^{-4}/10^{-11}=10^7$ раз. Величина, стоящая в числителе дроби, уменьшается в

Таблица 14. pK_T некоторых оснований в неводных растворителях

Основание	H ₂ O	MeOH	ЭТОЛ	ДМК	АН	НВ	ДМФА	ДМСО	УК	УА
Тетраметилгуанидин	3,6				23,3		13,6	13,2		
Пирролидин	11,3				19,6			10,8		
Пиперидин	11,1	11,0	12,5	12,2	18,9	7,3	10,4	10,6	10,1	
Диэтиламин	10,9			11,2	18,7	7,1	10,4	10,5	10,12	
Триэтиламин	10,9				18,4	7,3	9,2	9,0		
Этиламин	10,6				18,4	7,0		11,0		
Дифенилгуанидин	10,1				17,9	5,8	8,9	8,6		
Морфолин	8,7				16,6		8,7			
Диэтиланилин	6,5	6,8		6,2		2,1			10,23	10,23
Пиридин	5,1	5,5	4,3	5,8	2,3	2,0	3,3	3,4	10,0	9,97
Анилин	4,6	6,1	5,7	5,9	0,6		4,1	4,3	8,6	
α -Нафтиламин	3,9	5,6	5,1	5,4					9,61	

$10^{-14}/10^{-33,3} = 10^{19}$ раз, т. е. в 10^{12} раз больше, чем знаменатель дроби.

Соотношения $K_{HA, II}/K_{HA, I}$ не зависят от основности растворителя, а $K_{B, II}/K_{B, I}$ не зависят от кислотности растворителей. Более заметное изменение в соотношении в силе электролитов наблюдаются в растворителях различной природы.

В общем случае значения K_T и pK_T сильно изменяются в зависимости от свойств растворителей, $K_{дисс}$ растворенных электролитов, различия в химической энергии сольватации ионов и молекул в среде неводных растворителей. Фундаментальные исследования по коэффициентам титрования в неводных растворителях проведены Дзубой [564]. В таблицах этой работы представлены собранные автором в литературе значения pK_T оснований различной силы (табл. 14).

Эти данные позволяют оценить изменение условий титрования в неводных растворителях по сравнению с наблюдаемыми в воде. Максимальное значение pK_T в воде составляет 11,3. В НМ, АН, ДМФА, ДМСО максимальная величина pK_T превышает 13 и достигает 23,3 в АН.

В ДМК, МЭК, АН происходит увеличение pK_T для оснований с $pK_T(H_2O) = 3 \div 5$. В кислых растворителях (УК, УА, МК) возможно титрование оснований любой силы в воде. Эти растворители составляют редкое исключение, в них успешно титруются слабые основания с $pK_T(H_2O) < 4$. В УК и УА возможно дифференцированное титрование оснований с $pK_T < 4$.

10.5.6. Обоснование выбора растворителя

При выборе растворителя (при прочих равных условиях) предпочтение следует отдавать растворителю с меньшим значением K_s .

Так как влияние диэлектрической проницаемости на условия титрования сказывается в отдельных случаях по-разному, рекомен-

дуется руководствоваться при окончательном выборе изложенными выше положениями. При этом следует учитывать, что в растворителях с близкими значениями ϵ $pK_{дисс}$ кислот (оснований) тем больше, чем более кислым (или основным) характером обладает растворитель. Например, в уксусной кислоте ($\epsilon = 6,05$) и трихлоруксусной кислоте ($\epsilon = 4,36$) $pK_{H_2SO_4}$ равняется соответственно 4,30 и 8,47.

Для улучшения условий титрования в зависимости от обстоятельств рекомендуется добавлять в титруемый раствор соразработитель, снижающий ионное произведение среды; это следует делать в тех случаях, когда основной растворитель имеет высокое значение константы автопротолиза; в тех случаях, когда растворитель имеет нежелательно высокую диэлектрическую проницаемость, рекомендуется добавлять в титруемый раствор растворитель (соразработитель) с малым значением ϵ (например, апротонный растворитель бензол, хлороформ).

Для связывания воды, содержащейся в исходном растворителе (например, в уксусной кислоте) или титранте (например, в стандартном растворе хлорной кислоты) или образующейся в процессе кислотно-основного взаимодействия определяемого вещества с реагентом, рекомендуется добавлять водоотнимающий реагент (например, уксусный ангидрид).

Основные выводы для выбора неводного растворителя или смеси растворителей в данном конкретном случае титрования можно сформулировать следующим образом.

1. Исходный растворитель (или соответствующая смесь растворителей) прежде всего должен обладать хорошей растворяющей способностью в отношении определяемого соединения или титруемой смеси веществ, невысокой вязкостью и не быть токсичным.
2. Он должен иметь абсолютную шкалу кислотности большой протяженности и соответствующую шкалу кислотности большой протяженности и соответствующую шкалу кислотности большой протяженности и соответствующую шкалу кислотности большой протяженности должны укладываться все скачки титрования определяемых веществ многокомпонентной смеси.
3. В ряде случаев исходные растворители не должны содержать даже незначительных количеств мешающих примесей, проявляющих четко выраженные кислотные или основные свойства (H_2O , CO_2 , CN_3ON и др.). Очистка и абсолютирование растворителей должны выполняться (по возможности) легко. Во многих случаях примеси оказывают отрицательное влияние на титрование неводных растворов, приготовленных на основе растворителей с очень малыми значениями констант автопротолиза. При наличии посторонних примесей растворитель не должен вступать с ними в реакцию.

4. Растворитель, в котором растворяется анализируемое вещество, должен соответствовать растворителю, в котором растворен реагент. В процессе смешения титруемой смеси с титрантом не должно происходить нежелательных побочных реакций и явлений, искажающих результаты анализа.

5. При использовании вместо индивидуального растворителя смеси растворителей или при титровании раствора, приготовленного на основе индивидуального растворителя, титрантом, приготовленным на основе других растворителей, необходимо иметь в виду, что при смешивании растворителя с относительно высоким значением pK_S (например, метилэтилкетона, диметилсульфоксида, ацетонитрила) с протолитическим растворителем, характеризующимся низким значением pK_S (например, водой, метанолом, уксусной кислотой), наблюдается резкое уменьшение абсолютной шкалы кислотности (по сравнению со шкалой избранного растворителя). Поэтому смешанный растворитель должен иметь необходимую для дифференцированного титрования смеси электролитов протяженность абсолютной шкалы кислотности.

6. При использовании в качестве растворителя смеси амфипротного (или диполярного апротонного) растворителя с протонным или с протофильным иногда наблюдается не только резкое уменьшение протяженности шкалы кислотности по сравнению со шкалой избранного растворителя, но и смещение кислотного или основного предела исходного растворителя, что может оказывать существенное влияние на условия титрования электролитов.

7. Значения констант диссоциации кислот и оснований, зависящие от физико-химических свойств растворителей, также определяют выбор растворителя. Избираемый растворитель должен обеспечивать наилучшие соотношения констант автопротолиза и констант диссоциации титруемых электролитов. Так, при увеличении K_S константа диссоциации кислоты (или основания), в данной среде $K_{\text{нап}}$ (или $K_{\text{в}}$) должна увеличиваться в большей степени, чем константа автопротолиза; при уменьшении K_S значение $K_{\text{нап}}$ (или $K_{\text{в}}$) не должно увеличиваться; $K_{\text{нап-}}$ (или $K_{\text{нап, II}}$) и $K_{\text{нап}}$ (или $K_{\text{нап, I}}$), $K_{\text{в, II}}$ и $K_{\text{в, I}}$ должны по возможности больше отличаться друг от друга. Титрование с точностью до 0,1% оказывается возможным при $pK_T \approx 3 \div 4$; при титровании кислот (при постоянном значении K_S) K_T уменьшается по мере увеличения $K_{\text{нап}}$ с уменьшением $K_{\text{а, нм}}$, т. е. с уменьшением кислотности растворителя или с увеличением его основности $K_{\text{б, нм}}$. При титровании оснований условия титрования улучшаются в связи с увеличением константы собственной кислотности ионов лиония растворителя $K_{\text{а, н}_2\text{м}^+}$, т. е. с увеличением кислотности растворителя $K_{\text{а, нм}}$.

8. При дифференцированном титровании анализируемой смеси электролитов особо следует учитывать, что чем больше значения ΔpK (ВДР) определяемого электролита в среде избираемого высокодифференцирующего растворителя (ВДР) по сравнению с его $\Delta pK(\text{H}_2\text{O})$, тем точнее его раздельное определение (см. 6.2).

Таким образом, правильный выбор растворителя или смеси растворителей для данного случая кислотно-основного титрования можно научно обосновать, пользуясь термодинамическими кислотно-основными характеристиками растворителей и растворенного вещества.

В настоящее время определены достаточно точные константы автопротолиза для большого числа наиболее часто используемых в аналитической практике растворителей и найдены значения констант диссоциации многих электролитов в неводных растворах.

Учитывая, что определение констант диссоциации электролитов экспериментальным путем и методами расчета не составляет особых трудностей, мы считаем, что суждение о нивелирующе-дифференцирующем действии растворителя по термодинамическим константам является не только более точным, чем основанное на ОШК, но и более перспективным. Этот метод является тем более предпочтительным, что он позволяет накапливать сведения о физико-химических константах, которые с успехом могут быть использованы и для других химико-аналитических и физико-химических целей. Например, для расчета теоретических кривых титрования в неводных растворах на основе констант автопротолиза и констант диссоциации кислот, оснований и солей используют уравнения электронеutrальности раствора:

$$[\text{H}_2\text{M}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{M}^-] + [\text{An}^-] \quad (10.23)$$

и уравнений баланса кислоты и оснований:

$$a = [\text{An}^-] + [\text{HAn}] + [\text{BHAn}] \quad (10.24)$$

$$b = [\text{BH}^+] + [\text{B}] + [\text{BHAn}] \quad (10.25)$$

где a и b — концентрации определяемой кислоты и добавляемого основания соответственно.

Эти уравнения позволяют рассчитывать равновесие концентрации сольватированных ионов водорода, анионов кислот и катионов оснований в процессе титрования [565]. Опыт показывает полное совпадение экспериментальных кривых потенциметрического и кондуктометрического титрования с теоретическими кривыми, рассчитанными указанным методом [566—569].

10.6. ЗНАЧЕНИЕ НИВЕЛИРУЮЩЕ-ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Нивелирующе-дифференцирующее действие растворителей в отношении тех или иных электролитов играет огромную роль в аналитической химии и представляет практически неисчерпаемую возможность использования этого явления в практике заводских и научно-исследовательских лабораторий. Наиболее широкое практическое применение приобрели методы неводного титрования. Особое значение титриметрических методов неводных растворов состоит в том, что они позволяют определять многие тысячи индивидуальных веществ и анализировать их смеси, что практически невозможно осуществить в водных средах вследствие плохой их растворимости в воде, сильного гидролизующего действия воды, нечетких конечных точек титрования и т. п. К числу таких веществ

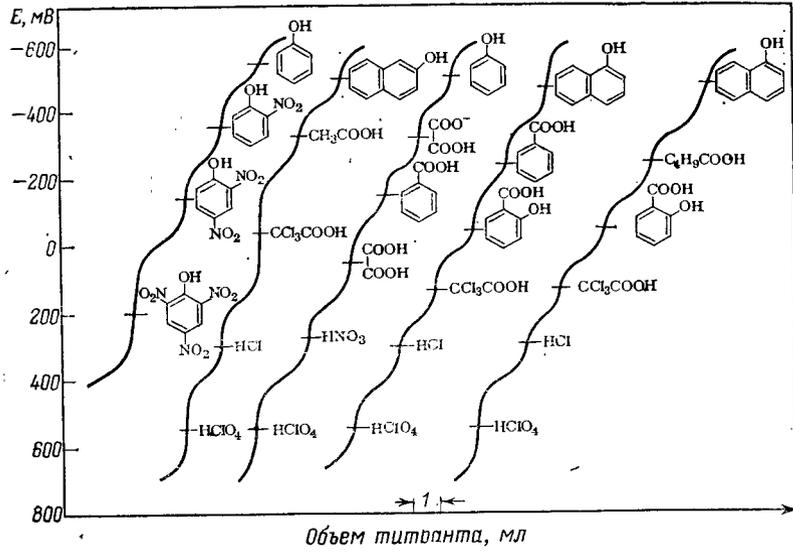


Рис. 24. Кривые дифференцированного титрования многокомпонентных смесей кислот в среде метилэтилкетона.

относятся многие нерастворимые в воде неорганические и особенно органические и элементарноорганические соединения, слабые и тем более очень слабые кислоты и основания с малой степенью электролитической диссоциации. Их кислотно-основные свойства в неводных растворителях усиливаются и дифференцируются.

В подходящей неводной среде можно оттитровать стандартными неводными растворами соответствующих реагентов любые кислоты и основания независимо от значений их pK_A и pK_B , первичные, вторичные и третичные амины, аминокислоты, аминифенолы, производные пиримидина и пурина, амиды, имиды, сульфамиды, витамины, алкалоиды, тио- и сульфокислоты, фенолы и их производные, эфиры, нитро- и полинитросоединения, гетероциклические соединения, алкил(арил)силосаны, органические производные фосфорной кислоты, самые разнообразные соли и т. д.

Кроме того, в неводных растворах можно отдельно титровать разнообразные смеси кислот или оснований независимо от их органической или неорганической природы и характера, многокомпонентные смеси солей, а также смеси солей с кислотами или основаниями, изомеры, смеси веществ одной и той же природной группы, мономерные и полимерные соединения и т. п.

Как показали исследования [151, 167—169, 306, 415, 570, 571], в неводных растворах могут быть оттитрованы не только индивидуальные сильные и слабые кислоты, но и их двух-, трех-, четырех-, пяти- и даже шестикомпонентные смеси (рис. 24).

При титровании двухосновных кислот в неводных растворителях получаются два скачка титрования даже у таких кислот, для

Таблица 15. Примеры дифференцированного титрования неводных растворов смесей неорганических, органических кислот и их производных

Определяемые вещества	Растворители	Титранты	Литература
1. Неорганические кислоты и их смеси с другими кислотами	Метанол, этанол, изопропанол, трет-бутанол и другие спирты, гликолы, ацетон, метилэтилкетон, циклогексанон, ацетонитрил, диметилсульфоксид и др.	Неводные растворы гидроксидов и алколюлятов щелочных металлов, гидроксиды тетраактиламмония, триэтиламин, тетраметилгуанидин и др.	[4, 151, 289, 494, 572—590]
2. Предельные моно- и дикарбоновые кислоты и их ангидриды и хлорангидриды	Те же, что и в п. 1 + бензильный спирт, этилендиамин, бутиламин, диметилформамид, пиридин, тетрагидрофуран, метилцеллозоль, N-метилпирролидон-2 и др.	Те же, что и в п. 1 + циклогексил-амин, пиперидин, ди- и триэтанол-амин, изопропилаат калия и др.	[71, 115, 278, 303, 316, 390, 391, 409, 410, 538, 559, 591—625]
3. Непредельные карбоновые кислоты	Те же, что и в п. 1 + дихлорэтан, хлороформ, диоксан	Те же, что и в п. 1 + соли ртути(II)	[594, 608, 609, 626—649]
4. Ароматические кислоты	Те же, что и в п. 1, 2	Те же, что и в п. 1, 2	[115, 269, 519, 594, 604—606, 650—664]
5. Аминокислоты, амиды и другие азотсодержащие соединения	Те же, что и в п. 1—3	Те же, что и в п. 1, 2 + ацетат ртуть — уксусная кислота, анилин, нитраты цинка и меди(II) и др.	[115, 208, 266, 269, 332, 334, 431, 665—678]
6. Сульфокислоты и другие серусодержащие соединения	Те же, что и в п. 1, 2 + гексаметиламин, тетраэтилфосфордиамиддихлорид	Те же, что и в п. 1, 2 + 1,3-ди-о-толилгуанидин, морфолин, бензидин, хлорид меди(II)	[172, 290, 409, 577, 582, 679—688]
7. Фенолы и их производные	Диметилсульфоксид, диметилформамид, метилэтилкетон, трет-бутанол, пиридин, этилендиамин, метилн-изобутилкетон, N-метилпирролидон-2, ацетонитрил и др.	То же, что и в п. 1, 2	[115, 277, 409, 410, 456, 558, 689—696]

Определяемые вещества	Растворители	Титранты	Литература
8. Эфиры	Спирты, кетоны, петролейный эфир, диэтиленгликоль, целлюлозь, тетрагидрофуран, пиридин и др.	Те же, что и в п. 1, 2, и др.	[697—713]
9. Нитросоединения	Этилендиамин, диметилформамид, пиридин, метилизобутилкетон, диметилсульфоксид, ацетонитрил, изопропанол и др.	Гидроксиды тетраалкиламмония, алкоголяты щелочных металлов, гидроксид калия и др.	[714—724]
10. Кремнийорганические соединения	Ацетон, метилэтилкетон, спирты, ацетонитрил, толуол, диметилформамид, безводная уксусная кислота, пиридин, диметилсульфоксид и др.	Хлорид ртути (II), ацетат свинца (II), нитрат кадмия, бензидин, пирамидон, α -нафтиламин и др.	[230, 725—741]
11. Соли	Преимущественно кетоны и их смеси со спиртами и другими растворителями	Преимущественно гидроксид калия и соединения, содержащие в своем составе анионы, идентичные ионам лиата соответствующего растворителя	[237, 238, 304, 322, 323, 325, 326, 742—749]
12. Другие соединения	Те же, что и в п. 1—11	Те же, что и в п. 1—11	[491, 750—758]

которых первые и вторые константы диссоциации в водных растворах мало отличаются друг от друга, например для щавелевой ($K_1=5,9 \cdot 10^{-2}$ и $K_2=6,4 \cdot 10^{-5}$), янтарной ($K_1=6,4 \cdot 10^{-5}$ и $K_2=3,0 \cdot 10^{-4}$) и т. д.

Все это говорит о значительных преимуществах методов дифференцированного титрования неводных растворов электролитов по сравнению с титрованием их водных растворов.

Приведем некоторые примеры. В водных растворах, как правило, невозможно путем титрования определить содержание одной кислоты (или основания) в присутствии другой кислоты (или основания), за исключением тех случаев, когда их значения pK_A или pK_B сильно (по крайней мере, на несколько единиц) различаются. Например, невозможно оттитровать хлористоводородную кислоту в присутствии серной кислоты в водном растворе водным раствором основания вследствие нивелирующего эффекта воды. В среде неводных растворителей очень легко оттитровать смесь не только $HCl + H_2SO_4$, но и многие другие, в том числе и многокомпонентные смеси неорганических и органических кислот (или оснований). Так, при потенциметрическом титровании *трет*-бутанольного раствора их смеси изопропаноловым раствором гидроксида тетрабутиламмония на кривой титрования наблюдается два скачка: первый соответствует титрованию HCl и половины количества H_2SO_4 , нейтрализуемой до HSO_4^- ; второй — нейтрализации другой половины серной кислоты $[HSO_4^-]$, сопровождающейся образованием SO_4^{2-} .

Аналогичным образом может быть оттитрована серная кислота в смеси с другими кислотами (азотной, уксусной, сульфокислотой и др.) в среде этиленгликоля этанольным раствором гидроксида калия; титанхлористо- и титанфтористоводородная кислоты в присутствии минеральных кислот из метилэтилкетонного раствора этанольным раствором дифенилгуанидина; смеси фталевой, изофталевой и терефталевой кислот; смеси солей различных химических элементов и т. д. [115, 167—169, 306, 415, 570, 571].

Наглядной иллюстрацией, подтверждающей огромное значение методов неводного титрования индивидуальных веществ и смесей разнообразных соединений, не титруемых в водных растворах, может служить табл. 15, в которой приведены многочисленные примеры дифференцированного титрования неорганических и органических кислот и ссылки на соответствующую литературу.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

11.1. СХЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Рассмотренное в предшествующих главах влияние неводных растворителей на кислотно-основные свойства растворенного в них вещества далеко не исчерпывает всего разнообразия эффектов, наблюдаемых в их среде.

Неводные растворители могут оказывать существенное влияние на скорость и механизм реакций, что объясняется многими причинами (влиянием ϵ среды, вязкостью, избирательной и специфической сольватацией, образованием водородных связей); на кинетику изотопного обмена, протекающего в их среде; изомерию органических соединений; растворимость неорганических и органических соединений; полярографическое поведение вещества; диссоциацию, ассоциацию и комплексообразование; коэффициенты активности; электродные потенциалы; окислительно-восстановительные потенциалы; силу кислот и оснований; хроматографическое разделение и др.

Из-за ограниченного объема не представляется возможным останавливаться на всех указанных методах, да в этом нет и особой необходимости, так как соответствующие проблемы рассматриваются в органической химии, изучающей влияние природы растворителей на скорость, механизм и направление различных химических реакций органических соединений, связь структурных эффектов с физико-химическими свойствами растворителя, изомерные превращения и молекулярные перегруппировки и т. д., а также в физической химии и электрохимии. Проблемы, тесно связанные с аналитической химией, мы кратко и рассмотрим в заключительной главе монографии.

11.1.1. Схемы взаимодействия кислот и оснований с растворителями

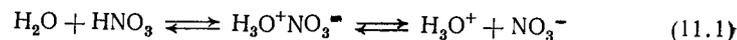
Сила оснований определяется их протонным сродством: чем выше оно, тем сильнее основание.

Сила водородсодержащих кислот определяется величиной, обратной протонному сродству. Эти кислоты практически не диссоциируют в вакууме, но легко диссоциируют в среде растворителей с высоким протонным сродством; так, для отрыва протона от молекул HCl требуется затратить 1360 кДж/моль. Это значение обус-

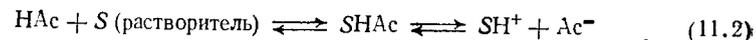
ловливается протонным сродством ионов хлора, играющих роль основания. Необходимая энергия компенсируется энергией сольватации протона, составляющей 1105 кДж/моль, и энергией сольватации ионов хлора — 330 кДж/моль. Общая сумма энергии сольватации составляет $1105 + 330 = 1435$ кДж/моль, что превышает значение энергии, требующейся для отрыва протона.

Тенденция протона к отрыву от кислоты проявляется в присутствии оснований, протонное сродство (сила основания) которых зависит от их химического состава и строения. Поэтому определенный интерес представляет схема кислотно-основного взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Такие схемы предложены многими авторами [13].

1. Хальбан и Литманович (1948), исследуя спектры поглощения азотной кислоты в смесях диоксиана с водой, предложили следующую схему:



2. Смит и Элиот (1950) рассчитали, что в процессе диссоциации уксусной кислоты образуется промежуточный продукт:



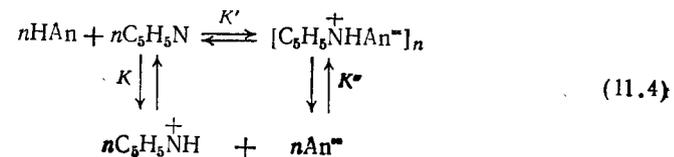
3. Берг и Петерсон (1953) применительно к аммиаку предложили схему



$$K_{\text{каж}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}] + [\text{NH}_3]} = \frac{K_{\text{ист}}}{1+B}$$

$$\text{где } B = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}; \quad K_{\text{ист}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

4. Корей (1953), исследуя диссоциацию слабых кислот в пиридине, предложил следующее:



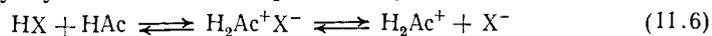
5. Садык и Фуосс (1954) рассматривали взаимодействие кислоты с основанием следующим образом:



$$K_D = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-(\text{S})]}{[\text{ASB}]}; \quad K_S = \frac{[\text{AB}]}{[\text{ASB}]}$$

$$K = K_D/(1 + K_S)$$

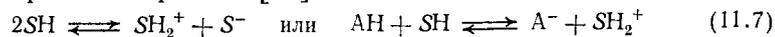
6. Кольтгоф и Бруненштейн (1956) пришли к заключению, что диссоциации уксусной кислоты предшествует ионизация:



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

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

7. Согласно Гутману и Линдквисту диссоциация кислоты связывается с переносом протона [40]:



Энергия протонного переноса (J) выражается уравнением

$$J = kT \lg M - kT \lg K_a$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура; M — число молей растворенного вещества в 1000 г протолитического растворителя.

Если $J \geq J_0$ (где J_0 — энергия, требуемая для протонного перехода между молекулами растворителя), кислота не диссоциирует; если $J \leq 0$, растворенное вещество АН ведет себя как сильная кислота. Схема переноса протона состоит в образовании водородной связи между молекулами кислоты и растворителя ($\text{AH} \cdots \text{SH}$), затем образуются ассоциаты $\text{A}^- \cdot \text{SH}_2^+$, диссоциирующие с образованием сольватов $\text{A}^- \cdot \text{соль}$ и $\text{SH}_2^+ \cdot \text{соль}$.

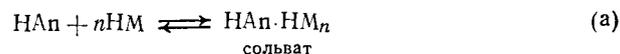
11.1.2. Единая схема диссоциации электролитов в неводных растворах

Измайлов предложил единую схему диссоциации электролитов, учитывающую все основные процессы, которые протекают в растворах. На основании этой схемы и учета энергии взаимодействия ионов и молекул электролитов с растворителем выведены общие уравнения, характеризующие зависимость силы кислот и оснований от физических и химических свойств растворителей. Дифференцирующее действие растворителей связано с различием в энергии сольватации ионов и молекул, а также с различной ассоциацией ионов.

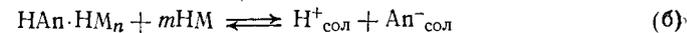
Диссоциация кислот, солей и оснований на ионы в водных или неводных растворах зависит от ряда сопряженных динамических равновесий.

Для кислоты НАп эти равновесия можно представить в следующем виде.

1. Недиссоциированные молекулы кислоты НАп реагируют с молекулами растворителя НМ, образуя продукты присоединения — сольваты переменного состава:



2. Образующиеся сольваты в результате последующего взаимодействия с молекулами растворителя диссоциируют с образованием сольватированных ионов, ионов лиония (сольватированных ионов водорода) $\text{H}^+_{\text{сол}}$ и ионов лиата (сольватированных анионов кислот) $\text{Ap}^-_{\text{сол}}$:



3. Сольватированные ионы в растворителях взаимодействуют между собой с образованием ионных пар, или ионных двойников:

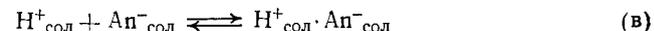
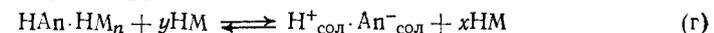


Схема непосредственного превращения продукта присоединения $\text{НАп} \cdot \text{НМ}_n$ в ионную пару может быть представлена так:

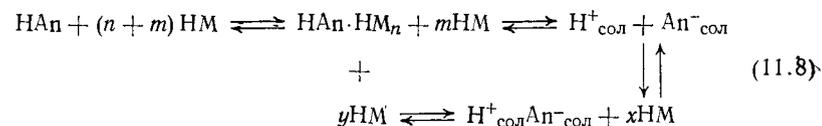


где $x + y = n$.

Соотношения между активными концентрациями продуктов приведенных выше реакций зависят от свойств электролита и растворителя, а также их концентраций.

Указанные реакции далеко не исчерпывают все процессы, происходящие в неводных растворах электролитов.

В общем схема равновесий, устанавливающихся в неводном растворе кислоты НАп, имеет вид



Константы равновесий этих реакций могут быть выражены следующим образом.

1. Константа нестойкости продукта присоединения как комплексного соединения [см. (а)]:

$$K_{\text{нест}} = a^*_{\text{НАп}} (a^*_{\text{НМ}})^n / a^*_{\text{НАп} \cdot \text{НМ}_n} \quad (11.9)$$

Индекс «*» означает, что активности отнесены к бесконечно разбавленному раствору НАп. Поскольку в разбавленных растворах активность растворителя $a^*_{\text{НМ}}$ является постоянной, выражение для константы нестойкости можно упростить:

$$K_{\text{нест}} = a^*_{\text{НАп}} / a^*_{\text{НАп} \cdot \text{НМ}_n} \quad (11.10)$$

2. Константа диссоциации образовавшегося продукта присоединения [см. (б)] соответственно может быть представлена в виде уравнения

$$K_{\text{дисс}} = a^*_{\text{H}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{Ap}^-_{\text{сол}}} / a^*_{\text{НАп} \cdot \text{НМ}_n} \quad (11.11)$$

так как $a^*_{\text{НМ}}$ является постоянной.

3. Константа ассоциации сольватированных ионов в ионные пары или ионные двойники [см. (в)] может быть представлена формулой

$$K_{\text{асс}} = a^*_{\text{H}^+_{\text{сол}}} \cdot a^*_{\text{An}^-_{\text{сол}}} / a^*_{\text{H}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{An}^-_{\text{сол}}}$$

а обратная этой константе величина формулой

$$K_{\text{асс}}^{-1} = a^*_{\text{H}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{An}^-_{\text{сол}}} / a^*_{\text{H}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{An}^-_{\text{сол}}} \quad (11.12)$$

4. Константа электролитической диссоциации кислоты HAn, определяемая обычными методами ($K_{\text{общ}}$), может быть представлена следующим уравнением:

$$K_{\text{общ}} = a^*_{\text{H}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{An}^-_{\text{сол}}} / a^*_{\text{недисс}}$$

Значение a^* недиссоциированного вещества определяется суммой активностей свободных молекул кислоты продукта присоединения и ионных пар, т. е.

$$a^*_{\text{недисс}} = a^*_{\text{HAn}} + a^*_{\text{HAn} \cdot \text{HM}_n} + a^*_{\text{H}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{An}^-_{\text{сол}}}$$

Такое суммирование основано на том, что в предельно разбавленных растворах $a^* = c$ и коэффициент активности $\gamma = 1$.

Следовательно

$$K_{\text{общ}} = a^*_{\text{H}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{An}^-_{\text{сол}}} / (a^*_{\text{HAn}} + a^*_{\text{HAn} \cdot \text{HM}_n} + a^*_{\text{H}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{An}^-_{\text{сол}}})$$

Выразив в этом уравнении активности, стоящие в знаменателе, через активность сольватированных ионов [см. (11.11)], получим

$$a^*_{\text{HAn} \cdot \text{HM}_n} = a^*_{\text{H}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{An}^-_{\text{сол}}} / K_{\text{дисс}}$$

$$K_{\text{общ}} = \frac{a^*_{\text{H}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{An}^-_{\text{сол}}}}{[(a^*_{\text{H}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{An}^-_{\text{сол}}} / K_{\text{дисс}}) K_{\text{нест}}] + (a^*_{\text{H}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{An}^-_{\text{сол}}} / K_{\text{дисс}}) + (a^*_{\text{H}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{An}^-_{\text{сол}}} / K_{\text{асс}})}$$

Проведя соответствующие математические преобразования, получаем

$$K_{\text{общ}}^{-1} = K_{\text{дисс}}^{-1} (1 + K_{\text{нест}}) + K_{\text{асс}} \quad (11.13)$$

Из уравнения (11.13) следует, что величина, обратная обычной константе диссоциации, является суммой постоянных величин, характеризующих превращение ионов в недиссоциированные молекулы HAn и HAn·HM_n и в ионные пары H⁺_{сол}·An⁻_{сол}.

В растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью ассоциация ионов снижается и уравнение принимает следующий вид:

$$K_{\text{общ}}^{-1} \approx K_{\text{дисс}}^{-1} (1 + K_{\text{нест}}) \quad (11.14)$$

В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью и основным характером $K^{-1}_{\text{общ}} = K_{\text{асс}}$.

Таким образом, можно заключить, что влияние растворителя на константу диссоциации кислоты зависит от взаимодействия: меж-

ду H⁺- и An⁻-ионами кислоты и молекулами растворителя; между недиссоциированными молекулами кислоты HAn и молекулами растворителя; между H⁺ и An⁻-ионами с образованием молекул HAn; между сольватированными ионами с образованием сольватно-разделенных и контактных ионных пар, и др.

Уравнение (11.13) можно представить в следующем виде:

$$K_{\text{общ}} = K_{\text{дисс}} / (1 + K_{\text{нест}}) + K_{\text{дисс}} K_{\text{асс}}$$

Обозначив произведение $K_{\text{дисс}} K_{\text{асс}}$ через $K_{\text{пр}}$ (константа превращения), получим константу, выражающую состояние равновесия между сольватированными ионами:

$$K_{\text{пр}} = a^*_{\text{H}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{An}^-_{\text{сол}}} / a^*_{\text{HAn} \cdot \text{HM}_n}$$

и

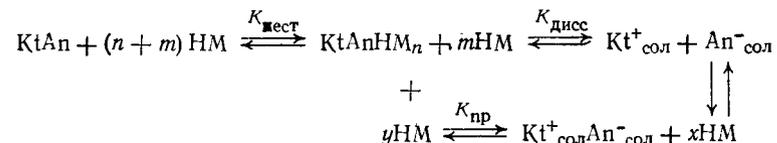
$$K_{\text{общ}} = K_{\text{дисс}} / (1 + K_{\text{нест}} + K_{\text{пр}}) \quad (11.15)$$

В зависимости от свойств растворенного вещества и растворителя это уравнение приобретает частные значения. Например, если $K_{\text{асс}} \rightarrow 0$, $K_{\text{пр}} \rightarrow 0$, то

$$K_{\text{общ}} = K_{\text{дисс}} / (1 + K_{\text{нест}})$$

если $K_{\text{асс}} \rightarrow 0$; $K_{\text{пр}} \rightarrow 0$; $K_{\text{нест}} < 1$, то $K_{\text{общ}} = K_{\text{дисс}}$.

В общем виде для электролита KtAn универсальная схема рассматриваемых взаимосвязанных равновесий и соответствующих им констант, указанных над стрелками, по Измайлову, выглядит следующим образом:



11.1.3. Сравнение различных схем взаимодействия электролитов с растворителями

Сопоставляя предложенные различными авторами схемы и уравнения взаимодействия растворенного вещества с растворителем, мы нашли следующее:

Константа ионизации K^I , константа диссоциации K^{II} и общая константа $K = K^I K^{II}$, по Корею, эквивалентны соответственно $K_{\text{пр}}$, $K^{-1}_{\text{асс}}$ и $K^{-1}_{\text{асс}} = K_{\text{дисс}} K_{\text{пр}}$ или $K_{\text{дисс}} = K^{-1}_{\text{асс}} K_{\text{пр}}$.

Берг и Петерсон различают $K_{\text{каж}}$, соответствующую $K_{\text{общ}}$, и $K_{\text{нест}}$, эквивалентную $K_{\text{дисс}}$, т. е.

$$K_{\text{общ}} = \frac{K_{\text{дисс}}}{1 + K_{\text{нест}}} = K_{\text{каж}}$$

Как легко заметить, это уравнение Берга и Петерсона является частным случаем уравнения

$$K_{\text{общ}} = \frac{K_{\text{дисс}}}{1 + K_{\text{нест}} + K_{\text{пр}}}$$

и не учитывает процесса ассоциации, выражаемого константой превращения $K_{пр}$.

Принятая позднее схема диссоциации Садыка и Фуосса аналогична схеме, предложенной Измайловым. Вещество АВ, реагируя с растворителем, образует продукт присоединения, который затем диссоциирует на ионы:

$$K = K_D / (1 + K_S) \text{ соответствует } K_{общ} = K_{дисс} / (1 + K_{нест})$$

По Кольтгофу

$$K_i = [H^+ X^-] / [HX] \text{ соответствует } K_{пр}$$

$$K_d = [H^+] [X^-] / [H^+ X^-] \text{ эквивалентно } K_{асс}$$

$$K_{НХ} = \frac{[H^+] [X^-]}{[HX] + [H^+ X^-]} = \frac{K_i K_d}{1 + K_i}$$

$$\text{что соответствует } K_{общ} = \frac{K_{асс}^{-1} K_{пр}}{1 + K_{пр}} = \frac{K_{дисс}}{1 + K_{пр}}$$

Из сравнения указанных схем и уравнений видно, что в некоторых случаях вероятность образования продукта присоединения неионного характера не учтена или не принята во внимание образование ионных пар. Предложенные Измайловым схема и уравнения являются более общими и применимы к диссоциации кислот, оснований и солей; все другие схемы представляют собой частные случаи общего уравнения Измайлова, являющегося в настоящее время общепринятым.

11.2. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СИЛУ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

11.2.1. Зависимость силы кислот и оснований от свойств растворителя и растворенного вещества

Измайлов выявил количественную зависимость силы кислот и оснований от свойств растворителя и растворенного вещества. Основное уравнение, характеризующее влияние растворителей на силу электролита, выражается следующим образом:

$$K_{общ} = K_{дисс} \exp \left[\sum (A - A_{мол}) / RT \right] \quad (11.16)$$

Здесь $K_{общ}$ — константа диссоциации, измеренная обычными методами и выражающая отношение произведения активностей свободных ионов к сумме активностей недиссоциированных частиц электролита; $K_{дисс}$ — для кислот эта величина определяется константами двух равновесий — константой собственной кислотности кислоты $K_{a, нлп}$, характеризующей сродство анионов кислоты к протону в вакууме, и константой собственной кислотности ионов лиония растворителя $K_{a, н_2м+}$, характеризующей сродство молекулы растворителя к протону, или обратной ее величиной — констан-

той собственной основности растворителя $K_{b, нм}$, т. е.

$$K_{дисс}^{HAn} = (K_{a, нлп} / K_{a, н_2м+}) a_{нм} = K_a K_{b, нм} a_{нм} \quad (11.17)$$

ΣA — сумма энергий сольватации ионов ($\Sigma A = A_{кт+} + A_{ан-}$); $A_{мол}$ — энергия сольватации молекул.

Для оснований $K_{дисс}$ определяется константами собственной основности основания $K_{b, в}$ и константой собственной кислотности растворителя $K_{a, нм}$ или обратной величиной собственной основности ионов лиата, т. е.

$$K_{дисс}^B = (K_{b, в} / K_{b, м-}) a_{нм} = K_b K_{a, нм} a_{нм} \quad (11.18)$$

Для кислоты величина $A_{кт+}$ представляет собой энергию сольватации протона, складывающуюся из энергии присоединения протона к молекуле растворителя НМ, т. е. образования иона лиония H_2M^+ и энергии его сольватации.

Для основания значение $A_{кт+}$ — энергия сольватации VH^+ -иона, образующегося в процессе взаимодействия молекулы основания с ионами водорода растворителя; $A_{ан-}$ — энергия образования и сольватации иона лиата M^- .

При выражении концентрации в мольных долях величина $a_{нм}$ в разбавленных растворах равна единице.

Частными случаями приведенного уравнения (11.16) являются: для кислот

$$K_{общ}^{HAn} = (K_a a_{нм} / K_{a, H_2M^+}) \exp \left[\left(\sum A - A_{мол} \right) / RT \right] \quad (11.19)$$

для оснований

$$K_{общ}^B = (K_b a_{нм} / K_{b, M^-}) \exp \left[\left(\sum A - A_{мол} \right) / RT \right] \quad (11.20)$$

Пользуясь этим уравнением, возможно было бы проследить за влиянием растворителей на силу электролитов, но отсутствие точных данных об энергиях сольватации ионов, о константах собственной кислотности или основности ионов лиония и лиата мешает дать количественную оценку силы электролитов в различных растворителях. Уравнения (11.19) и (11.20) дают возможность выявить значение протонного сродства растворителя, т. е. его основности, в диссоциации кислот на ионы и подчеркнуть аналогию, наблюдаемую при диссоциации кислот и оснований.

Из уравнения (11.18) следует, что диссоциация оснований определяется отношением констант собственной основности или кислотности $K_{b, в} / K_{b, м-} = K_{b, нм} K_{a, нм}$, т. е. зависит от сродства к протону молекул основания и ионов лиата растворителя, по аналогии с диссоциацией кислот, определяемой в первую очередь отношением констант собственной кислотности кислоты и ионов лиония растворителя.

В заключение можно подчеркнуть, что приведенные выше уравнения в полном соответствии с опытными данными показывают, что диссоциация и сила электролитов в неводных растворах зави-

сит от химических и термодинамических свойств растворенного вещества, а также растворителя.

Зависимость значения A от величины, обратной ϵ среды, характеризует влияние диэлектрических свойств растворителей на силу электролитов.

Фундаментальное исследование влияния растворителей на силу электролитов изложено в докторской диссертации Н. А. Измайлова [540].

11.2.2. Влияние образования ионных пар на силу электролитов

Как было указано выше (см. гл. 3), ассоциация ионов электролитов в неводных растворах сопровождается образованием контактных и сольватно-разделенных ионных пар. При этом увеличение сольватирующей способности растворителя содействует образованию сольватно-разделенных пар.

Возможность образования контактных и сольватно-разделенных ионных пар показал Винштейн с сотр. [759]. Позднее это было доказано экспериментально другими учеными [64]. Образованию сольватно-разделенных ионных пар способствует проявление растворителем протофильного характера. Преобладающее образование сольватно-разделенных пар наблюдается в тетрагидрофуране, 1,2-диметоксиэтаноле и других основных растворителях. Так, по УФ-спектрам поглощения в тетрагидрофурановом растворе флуорениллития обнаружено 75% сольватно-разделенных ионных пар, а в диоксане — 0%.

Наряду с названием «контактные» и «сольватно-разделенные» ионные пары Шварц [64] ввел новые соответствующие термины «тесные» и «рыхлые» ионные пары.

Рыхлые ионные пары существуют в растворителях, в которых ионы сольватированы. В отсутствие сольватации рыхлые (т. е. сольватно-разделенные, по Винштейну [759]) ионные пары не образуются.

Теория ассоциации ионов Саханова — Семенченко — Бьеррума — Фуосса — Крауса достаточно удовлетворительно объясняет образование ионных пар. Энергия электростатического притяжения противоположно заряженных ионов может значительно превосходить их тепловую энергию, что и обуславливает образование ионных пар, представляющих собой довольно стабильные новые дипольные частицы.

Образование ионных пар является характерным свойством неводных растворов электролитов. Но следует иметь в виду, что ионные пары образуются также и в водных растворах некоторых электролитов (например, KNO_3), хотя в значительно меньшей степени.

Несмотря на то что идеи об образовании ионных пар были высказаны свыше пятидесяти лет тому назад, некоторые химики и в

особенности химии-аналитики долгое время не придавали этому значения и не учитывали различий, существующих между свободными (и сольватированными) ионами и ионными парами. Между тем их физико-химические свойства существенно отличаются друг от друга.

Следовательно, говоря о кислотности или основности в неводных растворах или о силе электролитов, необходимо иметь в виду, что равновесие реакции протонизации сильной кислоты в водном растворе ($\epsilon=78,54$) (когда ассоциация ионов и образование ионных пар чрезвычайно малы) смещается в обратную сторону в среде растворителя с малой ϵ , в котором преимущественно образуются ионные пары. Разумеется, большое значение имеет химическая природа растворителя. Роль растворителя при образовании ионных пар подробно изложена в [55, 64].

11.2.3. Изменение силы кислот и оснований при переводе электролита из одного растворителя в другой

Влияние растворителей на силу кислот и оснований рассмотрено в теории Бренстеда. Количественная сторона кислотно-основного протолитического равновесия по Бренстеду подробно изложена на русском языке Шатенштейном и Измайловым [13, 242].

Отношение констант диссоциации кислоты HA_n в двух разных растворителях (НМ и HS) можно представить в виде

$$\begin{aligned} K_{HA_n, NM} / K_{HA_n, HS} &= K_{HA_n} K_{B, NM} / (K_{HA_n} K_{B, HS}) = K_{B, NM} / K_{B, HS} \\ K_{HA_n I, NM} / K_{HA_n I, HS} &= K_{HA_n I, NM} / K_{HA_n I, HS} = K_{HA_n II, NM} / K_{HA_n II, HS} = \text{const} \\ pK_{HA_n, NM} - pK_{HA_n, HS} &= \text{const} \end{aligned}$$

или

$$pK_{HA_n, NM} = pK_{HA_n, HS} + \text{const} \quad (11.21)$$

Константы собственной кислотности и обратные им константы собственной основности, не зависящие от растворителя, связаны соотношением

$$K_a K_b = \frac{a_{H^+} a_{An^-}}{a_{HA_n}} \cdot \frac{a_{HA_n}}{a_{H^+} a_{An^-}} = 1 \quad (11.22)$$

Это уравнение применимо для одного и того же вещества в том или ином растворителе.

В тех случаях, когда в реакции протолитического участия принимают молекулы воды или другого растворителя, константа протолитического равновесия произведению ее константы кислотности на константу основности растворителя:

$$K_{HA_n, NM} = K_{HA_n} K_{b, NM}$$

Для двух кислот отношение их констант диссоциации в одном и том же растворителе можно представить следующим образом:

$$K_{HA_n I, NM} / K_{HA_n II, NM} = K_{HA_n I, NM} K_{B, NM} / K_{HA_n II, NM} K_{B, NM} = K_{HA_n I} / K_{HA_n II}$$

В общем виде зависимость константы кислотно-основного (протолитического) равновесия от свойств среды по Бренстеду может быть представлена уравнением

$$\lg K_{\text{HAn, HM}} = \lg K_{a1} - \lg K_{a11} + (e^2 N_A / 4, 6 \epsilon RT) [(2Z_{Ax} - 1) / r_{A1} - (2Z_{A11} - 1) / r_{A11}] \quad (11.23)$$

Из уравнения (11.23) следует, что, во-первых, константа диссоциации кислоты HAn зависит от констант собственной кислотности растворенной кислоты K_{a1} и новой кислоты K_{a11} , образующейся в результате присоединения протона к основанию; во-вторых, диссоциация кислоты зависит от диэлектрической проницаемости среды.

Это уравнение объясняет в основном характер зависимости кислотно-основного равновесия от свойств среды, но отнюдь недостаточно полно и точно. В частном случае катионных кислот, когда множитель второго члена уравнения (11.23) равен нулю или приближается к нулю при $Z_{A1} = Z_{A11}$, а радиусы r_{A1} и r_{A11} равны, кислотно-основное равновесие не зависит от ϵ .

Диссоциация незаряженных кислот в отличие от диссоциации катионных кислот зависит от диэлектрической проницаемости среды. При переходе от одного растворителя с относительно высокой ϵ к растворителю с более низкой ϵ константа диссоциации уменьшается.

Измайлов, рассматривая изменение силы одной и той же кислоты в двух разных растворителях, приводит следующее уравнение, выражающее силу кислоты в виде $pK = -\lg K_{\text{общ}}$:

$$pK = -\lg K_a - \lg a_{\text{HM}} + \lg K_{a, \text{H}_2\text{M}^+} - \left(\sum A / 2, 3RT \right) + (A_{\text{мол}} / 2, 3RT) \quad (11.24)$$

Разность ΔpK при переходе от одного растворителя к другому не зависит от константы собственной кислотности K_a , а зависит только от изменения констант кислотности ионов лиония, ΣA и $A_{\text{мол}}$:

$$\Delta pK = pK_{\text{HM}} - pK_{\text{HS}} = [\lg (K_{a, \text{H}_2\text{M}^+} / K_{a, \text{H}_2\text{S}^+}) + \lg (a_{\text{HM}} / a_{\text{HS}})] + \left[\left(\sum A_{\text{HS}} - \sum A_{\text{HM}} \right) / 2, 3RT \right] - [(A_{\text{мол, HS}} - A_{\text{мол, HM}}) / 2, 3RT] \quad (11.25)$$

Уравнение (11.25) можно представить в следующем виде:

$$\Delta pK = pK_{\text{HM}} - pK_{\text{HS}} = 2 \lg \gamma_{0, \text{ион}} - \lg \gamma_{0, \text{мол}} \quad (11.26)$$

где $\gamma_{0, \text{ион}}$ и $\gamma_{0, \text{мол}}$ — коэффициенты активности ионов и молекул при бесконечном разбавлении, отнесенные к состоянию вещества в бесконечно разбавленном водном растворе как к стандартному состоянию.

Для катионных кислот

$$pK_{\text{HAn, HM}} = \lg (K_{a, \text{H}_2\text{M}^+} / K_a) \quad (11.27)$$

Если константа кислотности ионов лиония является постоянной, то $pK_{\text{HAn, HM}}$ катионной кислоты не зависит от ϵ среды, т. е. $pK = \text{const}$.

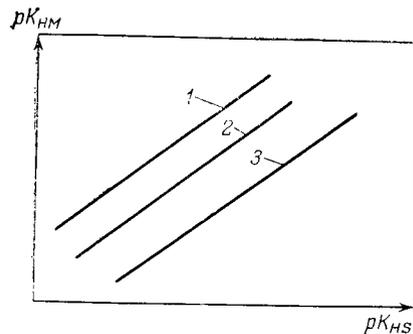


Рис. 25. Зависимость pK различных кислот в растворителе HM от pK их в растворителе HS (в том числе и в H_2O):

1 — катионные кислоты; 2 — незаряженные; 3 — анионные.

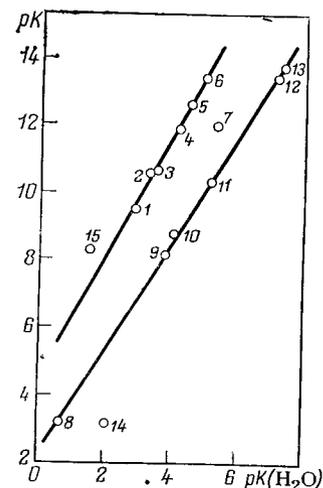


Рис. 26. Корреляция pK кислот в ацетоне и в воде:

1 — салициловая; 2 — *m*-нитробензойная; 3 — *p*-нитробензойная; 4 — бензойная; 5 — *p*-оксибензойная; 6 — *p*-аминобензойная; 7 — антралиловая; 8 — пикриновая кислота; 9 — 2,6-динитрофенол; 10 — 2,4-динитрофенол; 11 — 2,5-динитрофенол; 12 — *p*-нитрофенол; 13 — *o*-нитрофенол; 14 — сульфосалициловая кислота; 15 — сахарин.

Для незаряженных кислот

$$pK_{\text{HAn, HM}} = \lg (K_{a, \text{H}_2\text{M}^+} / K_a) + \lg (e^2 N_A / 2, 3 \epsilon RT) \quad (11.28)$$

или $pK_{\text{HAn, HM}} = \text{const} + (A/\epsilon)$, т. е. в этом случае она зависит от ϵ .

Каждому типу незаряженных, катионных и анионных кислот на графике, выражающем зависимость pK в двух растворителях HM и HS ($pK_{\text{HAn, HS}} = f(pK_{\text{HAn, HM}})$), соответствует своя прямая линия (рис. 25).

В общем виде относительная сила одной и той же пары кислот в разных растворителях определяется отношением констант собственной кислотности, ϵ среды и различием в кислотности ионов лиония растворителей для катионных кислот:

$$pK_{\text{HAn, HS}} - pK_{\text{HAn, HM}} = \lg K_{a, \text{H}_2\text{S}^+} - \lg K_{a, \text{H}_2\text{M}^+} \quad (11.29)$$

Различие изменений активности ионов кислот разной природы обуславливается различием в энергии сольватации $\text{An}_{\text{сол}}$ -ионов и различным изменением кислотности недиссоциированных молекул. Поэтому только в отдельных случаях, как это имеет место по отношению к кислотам одной природной группы, значение $pK_{\text{отн}}$ линейно зависит от $1/\epsilon$. В общем же случае уравнение Измайлова отличается от уравнения Бренстеда. Согласно Измайлову величина $pK_{\text{отн}}$ не является линейной функцией от $1/\epsilon$ для заряженных кислот.

Эти выводы имеют большое значение при оценке дифференцирующего действия различных растворителей. Если сопоставить

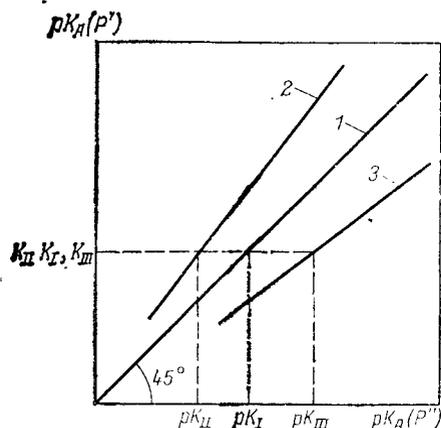


Рис. 27. Различные типы зависимостей pK_A в двух растворителях:

1 — $pK_A(P') = pK_A(P'')$; 2 — $pK_A(P') > pK_A(P'')$; 3 — $pK_A(P') < pK_A(P'')$.

показатели константы диссоциации разных незаряженных кислот в одном растворителе, отложив их на оси абсцисс, а на оси ординат pK тех же кислот в другом растворителе, то точки в системе координат, согласно теории Бренстеда, должны лечь на прямую, тангенс угла наклона которой равен единице. При этом, как по-

казывает опыт, значения pK катионных кислот ложатся на прямые, параллельные соответствующим прямым для незаряженных кислот (см. рис. 25).

Измайлов с соотр. показал, что тангенс угла наклона прямых для кислот, равных по своей силе в водных растворах, в дифференцирующих растворителях отличается от единицы и колеблется от 0,5 до 2,0. Другими словами, pK кислот одной природной группы (например, карбоновых кислот) группируются около одной прямой, а pK кислот другой группы (например, оксикарбоновых кислот, сульфокислот, динитрофенолов) группируются вблизи других прямых, отличающихся наклоном, с тангенсами, не равными единице (рис. 26).

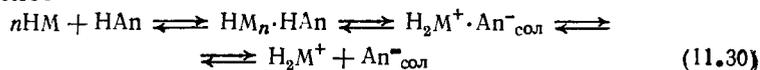
Зависимость $pK_{\text{дисс}}$ электролитов в разных растворителях (p' и p''), графически представляемая в виде прямых с разными углами наклона — равными 45° (разность между энергиями сольватации в двух сравниваемых растворителях одинакова) и большими или меньшими 45° , указывает на нивелирующие-дифференцирующие свойства рассматриваемых растворителей (рис. 27).

11.3. ДИНАМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ПРОЦЕССЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ В СРЕДЕ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

11.3.1. Взаимодействие кислот и оснований с растворителем

В растворителях с высокой ϵ наблюдается преимущественно диссоциация:

для кислот

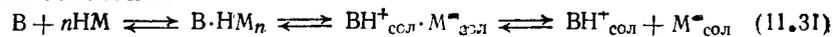


$$K_{\text{дисс}}^{\text{HAn}} \approx a_{\text{H}_2\text{M}^+} a_{\text{An}^-_{\text{сол}}} / a_{\text{недисс}}$$

где

$$a_{\text{недисс}} = a_{\text{HM}_n \cdot \text{HAn}} + a_{\text{HAn}}$$

для оснований



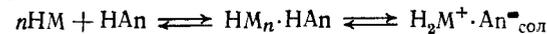
$$K_{\text{дисс}}^{\text{B}} \approx a_{\text{BH}^+_{\text{сол}}} a_{\text{M}^-_{\text{сол}}} / a_{\text{недисс}}$$

где

$$a_{\text{недисс}} = a_{\text{B} \cdot \text{HM}_n} + a_{\text{B}}$$

В растворителях с низкой ϵ преобладает образование ионных пар:

для кислот



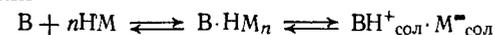
$$K_{\text{ион}}^{\text{HAn}} = a_{\text{H}_2\text{M}^+} a_{\text{An}^-_{\text{сол}}} / (a_{\text{HM}_n \cdot \text{HAn}} + a_{\text{HAn}}) \quad (11.32)$$

$$K_{\text{дисс}}^{\text{HAn}} = a_{\text{H}_2\text{M}^+} a_{\text{An}^-_{\text{сол}}} / a_{\text{недисс}} \quad (11.33)$$

где

$$a_{\text{недисс}} = a_{\text{H}_2\text{M}^+} a_{\text{An}^-_{\text{сол}}} + a_{\text{HM}_n \cdot \text{HAn}} + a_{\text{HAn}}$$

для оснований



$$K_{\text{ион}}^{\text{B}} = a_{\text{BH}^+_{\text{сол}}} a_{\text{M}^-_{\text{сол}}} / (a_{\text{B} \cdot \text{HM}_n} + a_{\text{B}}) \quad (11.34)$$

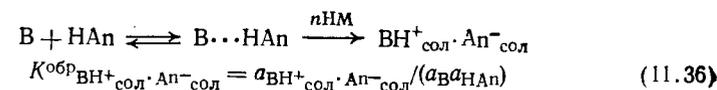
$$K_{\text{дисс}}^{\text{B}} = a_{\text{BH}^+_{\text{сол}}} a_{\text{M}^-_{\text{сол}}} / a_{\text{недисс}} \quad (11.35)$$

где

$$a_{\text{недисс}} = a_{\text{BH}^+_{\text{сол}}} a_{\text{M}^-_{\text{сол}}} + a_{\text{B} \cdot \text{HM}_n} + a_{\text{B}}$$

11.3.2. Кислотно-основные взаимодействия в процессе титрования

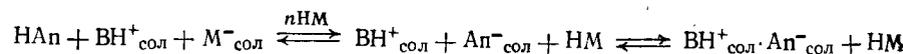
Первичные стадии кислотно-основного взаимодействия (протолитических реакций) в неводных растворах обусловлены возникновением водородных связей между поляризованными атомами водорода кислоты и атомами кислорода, азота или фтора основания или донорно-акцепторных связей. Взаимодействия, протекающие при титровании основания В или кислоты HAn сильной кислотой ($\text{H}_2\text{M}^+ + \text{An}^-_{\text{сол}}$) или сильным основанием ($\text{BH}^+_{\text{сол}} + \text{M}^-_{\text{сол}}$), соответственно схематически можно представить следующим образом:



или для титруемого основания В

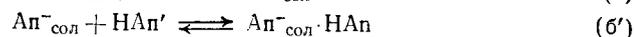
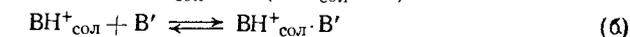
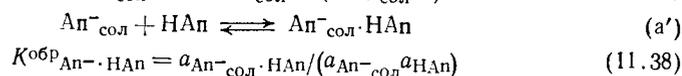
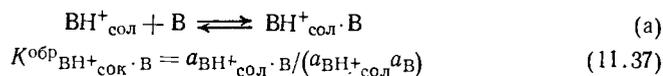


для титруемой кислоты



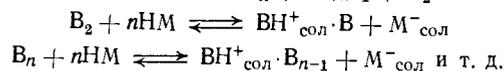
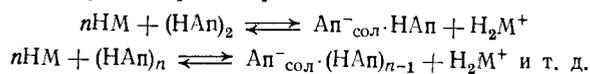
11.3.3. Реакции гомо- и гетероконъюгации

В диполярных апротонных растворителях наблюдаются также побочные реакции гомоконъюгации (а), (а') и гетероконъюгации (б), (б'):



Например, конъюгация галогеноводородов наблюдается в среде ацетонитрила.

Явление конъюгации может быть объяснено протонно-донорно-акцепторным взаимодействием ассоциатов кислот $(\text{НАп})_n$ и оснований В_n с молекулами растворителей:

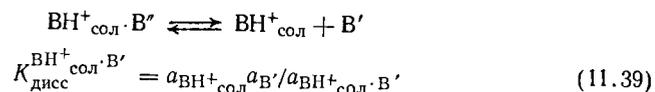


Комплексы, образующиеся в результате реакций конъюгации, достаточно устойчивы. Образованию этих побочных продуктов способствует относительно высокая концентрация растворов, поэтому во избежание протекания реакций конъюгации следует проводить титрование разбавленных растворов или разбавлять концентрированные растворы в диполярных апротонных растворителях соответствующими протолитическими растворителями.

11.3.4. Побочные реакции

Наряду с указанными конкурирующими реакциями, сопровождающими основную реакцию нейтрализации, наблюдаются и другие побочные реакции (осаждение, комплексообразование, окисление — восстановление и т. д.).

Вторичными реакциями являются процессы электролитической диссоциации образующихся на первой стадии ионных пар $(\text{ВН}^+_{\text{сол}} \cdot \text{Ап}^-_{\text{сол}})$ и конъюгированных систем $(\text{ВН}^+_{\text{сол}} \cdot \text{В}, \text{ВН}^+_{\text{сол}} \cdot \text{В}', \text{Ап}^-_{\text{сол}} \cdot \text{НАп})$:



При титровании в водном растворе сильной кислотой слабого основания или сильным основанием слабой кислоты рН вблизи точки эквивалентности изменяется мало; кривые титрования имеют

пологий характер; скачок титрования у точки эквивалентности уменьшается с увеличением рК титруемого основания или кислоты.

При титровании слабого основания в водной среде сильной кислотой протекают две реакции.

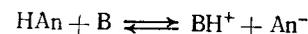
Основной реакцией является взаимодействие титруемого основания с кислотой: $\text{В} + \text{Н}^+ \rightleftharpoons \text{ВН}^+$, а побочной реакцией — взаимодействие воды как основания с кислотой: $\text{Н}_2\text{О} + \text{Н}^+ \rightleftharpoons \text{Н}_3\text{О}^+$.

Вследствие этого основная реакция протекает не количественно, так как значительная часть кислоты параллельно реагирует с водой.

Чем слабее титруемое основание и чем сильнее проявляет основные свойства избранный растворитель по отношению к кислоте-титранту, тем в меньшей степени протекает основная реакция нейтрализации слабого основания. Например, ароматические амины с $\text{рК}(\text{Н}_2\text{О}) \approx 10$, проявляющие слабые основные свойства, как правило, невозможно количественно оттитровать в водном растворе вследствие протекания побочной реакции. Если в качестве растворителя использовать химическое соединение, обладающее более слабыми основными свойствами по отношению к кислотам, чем вода, то основная реакция протекает количественно, а побочная — в незначительной степени или вовсе не идет. Таким образом, многие основания, не титруемые в водной среде, могут быть успешно оттитрованы в апротонном, протогенном, диполярном апротонном и амфипротном растворителях или в их смесях.

При титровании слабой кислоты в водной среде сильным основанием протекают следующие реакции.

Основная реакция — взаимодействие титруемой кислоты с сильным основанием:



и побочная реакция — взаимодействие воды как кислоты с сильным основанием:



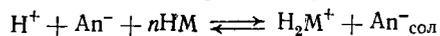
В результате основная реакция протекает не количественно, так как значительная часть основания реагирует с растворителем.

Чем слабее титруемая кислота и чем сильнее проявляет кислотные свойства растворитель по отношению к основанию-титранту, тем в меньшей степени протекает основная реакция нейтрализации слабой кислоты. Слабые кислоты с $\text{рК}(\text{Н}_2\text{О}) \approx 10$ невозможно количественно оттитровать в водном растворе вследствие протекания побочной реакции.

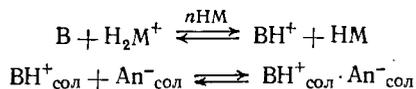
Если в качестве растворителя использовать химическое соединение, обладающее более слабыми кислотными свойствами по отношению к основаниям, чем вода, то основная реакция протекает количественно, а побочная — в незначительной степени или совсем не идет.

В процессе титрования сильной кислотой слабого основания В в среде неводного растворителя НМ также протекают две конкурирующие реакции нейтрализации.

1. Первоначальная (побочная) реакция нейтрализации, обусловленная взаимодействием сильной кислоты с растворителем, проявляющим протонно-акцепторный характер:



2. Последующая (основная) реакция нейтрализации определяемого основания В:



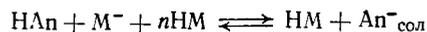
В зависимости от силы титруемого основания значительная часть сильной кислоты может наряду с основной реакцией прореагировать с растворителем, отличающимся основным характером.

При титровании слабой кислоты НАп сильным основанием в среде данного растворителя НМ также протекают две конкурирующие реакции нейтрализации.

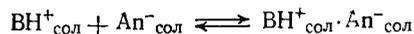
1. Первоначальная (побочная) реакция нейтрализации, обусловленная взаимодействием сильного основания с растворителем:



2. Последующая (основная) реакция — нейтрализация титруемой кислоты НАп:



При этом в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью наблюдается образование ионных двойников:



В зависимости от силы титруемой кислоты значительная часть основания может наряду с основной реакцией прореагировать с растворителем, отличающимся кислотным характером.

Другими словами, чем слабее титруемое основание (или кислота) и чем сильнее проявляет основной (или кислотный) характер данный растворитель по отношению к стандартному раствору кислоты (или основания), тем в меньшей степени протекает основная реакция нейтрализации слабого основания (или слабой кислоты) вследствие влияния конкурирующей реакции, обусловленной взаимодействием кислоты (или основания) с растворителем.

Таким образом, многие индивидуальные слабые кислоты или основания, не титруемые в водной среде, могут быть успешно оттитрованы в подходящем неводном растворителе или в смеси растворителей. Ими являются растворители с высокими значениями ρK_s . Они оказывают весьма полезное влияние во всех случаях

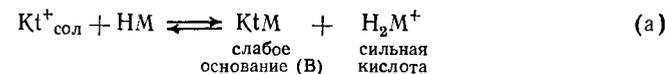
титрования слабых оснований и слабых кислот, которые невозможно оттитровать в водной среде.

Нивелирующий эффект растворителя определенным образом ограничивает рамки применения того или иного растворителя.

11.3.5. Сольволиз

Существует еще и другой фактор, препятствующий успешному использованию растворителя для титрования. Это сольволиз — взаимодействие ионов растворителя с продуктами нейтрализации, сопровождающийся сильным изменением рН среды.

В ионной форме это можно записать в следующем виде:



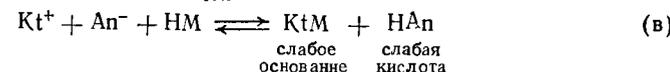
$$K_{\text{сольв}, Kt^+_{\text{сол}}} = a_{KtM} a_{H_2M^+} / a_{Kt^+}$$

или $K_{\text{сольв}, Kt^+_{\text{сол}}} = K_S / K_B(NM)$



$$K_{\text{сольв}, An^-_{\text{сол}}} = a_{HAn} a_{M^-_{\text{сол}}} / a_{An^-_{\text{сол}}}$$

или $K_{\text{сольв}, An^-_{\text{сол}}} = K_S / K_{HAn}(NM)$



$$K_{\text{сольв}, Kt^+An^-} = a_{KtM} a_{HAn} / a_{Kt^+An^-}$$

или $K_{\text{сольв}, Kt^+An^-} = K_S / K_B K_{HAn}$

При этом вследствие влияния сильной кислоты или сильного основания изменяется значение рН раствора. В зависимости от характера среды в неводных растворах изменяется и соотношение в силе кислот и оснований.

Следовательно, концентрация (активность) ионов лиония и лиа-та, а также практическая возможность кислотно-основного титрования в значительной мере определяются константами и степенью сольволиза:

$$\text{для (а)} \quad \alpha_{\text{сольв}} = \sqrt{K_S / (K_B c_{KtAn})}$$

$$\text{для (б)} \quad \alpha_{\text{сольв}} = \sqrt{K_S / (K_{HAn} c_{KtAn})}$$

$$\text{для (в)} \quad \alpha_{\text{сольв}} = \sqrt{K_S / (K_B K_{HAn})}$$

При этом концентрация ионов лиония выражается следующими уравнениями:

$$\text{для (а)} \quad [H_2M^+] = \sqrt{K_S c_{KtAn} / K_B}$$

$$\text{для (б)} \quad [H_2M^+] = \sqrt{K_S K_{HAn} / c_{KtAn}}$$

а ионов лиата

$$[M^-] = \sqrt{K_S c_{KtAn} / K_{HAn}}$$

для (в) $[H_2M^+] = \sqrt{K_S K_{HAn} / K_B}$

а ионов лиата

$$[An^-] = \sqrt{K_S K_B / K_{HAn}}$$

Поскольку константы сольволиза в (в) зависят от K_S и от произведения K_B и K_{HAn} , а величины α и $[H_2M^+]$ в (а) и (б) связаны с концентрацией растворенного вещества, в ряде отмеченных случаев коэффициент титрования K_T может быть более точно выражен для этих вариантов следующими уравнениями:

для (а) $K_T = K_S / (c_{KtAn} K_B)$

для (б) $K_T = K_S / (c_{KtAn} K_{HAn})$

для (в) $K_T = K_S / (K_{HAn} K_B)$

При $c_{KtAn} = 1$ коэффициенты K_T принимают частные значения:

$$K_T^{A,S} = K_S / K_{HAn}$$

и

$$K_T^{B,S} = K_S / K_B$$

По мере отклонения от единицы c_{KtAn} коэффициент K_T изменяется.

С учетом этих положений соблюдаются более точные условия титрования.

При неправильном выборе растворителя под воздействием сольволиза происходит расщепление образующейся соли и становится невозможным не только дифференцированное титрование, но и титрование индивидуального соединения. Поэтому выбор растворителя для титрования индивидуального соединения и тем более многокомпонентной смеси должен быть теоретически обоснован, чтобы, насколько это возможно, избежать сольволиза и нежелательных побочных реакций, обуславливающих нивелирующий эффект растворителя. Другими словами, каждый растворитель, в том числе вода, применим для титрования только тех электролитов, кислотно-основная характеристика (pK_a или pK_b) которых укладывается в пределах шкалы показателя автопротолиза (ионного произведения) этого растворителя.

11.4. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВА

Как известно, одни вещества хорошо растворимы в воде, а другие не растворяются в ней, но растворимы в тех или иных неводных растворителях. Многие вещества могут быть выделены из растворов в той или иной форме в виде осадков. Реакции осаждения — растворения занимают сравнительно большое место в аналитической химии и широко применяются для разделения, концентрирования и анализа смесей.

В связи с развитием аналитической химии неводных растворов стало очевидным, что во многих случаях целесообразней проводить осаждение — растворение не в воде, а в неводных средах. Как правило, неполярные вещества растворяются в неполярных растворителях, а полярные и ионные вещества преимущественно растворяются в полярных растворителях.

Ранее считалось, что растворимость зависит только от свойств растворяемого вещества. Однако такого рода растворимость, определяемая уравнением идеальной растворимости Шредера — Лешателье [4], применима лишь для частных случаев растворимости:

$$d \ln N / dT = \Delta H_{пл} / RT^2 \quad (11.40)$$

где N — мольная доля растворенного вещества; $\Delta H_{пл}$ — теплота плавления.

Уравнение (11.40) не учитывает природу растворителя и его физико-химические свойства и влияние их на растворимость вещества. Исходным уравнением для учета растворимости электролита при очень малых концентрациях (с известной степенью достоверности) может служить уравнение Борна, учитывающее только взаимодействие между ионами растворенного вещества и растворителя [20]. Из уравнения Борна следует, что между концентрацией растворенного вещества и диэлектрической проницаемостью растворителя существует определенная связь.

Семенченко и Шахпаронов [760] установили, что растворимость вещества зависит от соотношения полярности растворенного вещества и растворителя. При этом было фиксировано три формы зависимости растворимости солей от ϵ растворителя: 1) растворимость возрастает с увеличением ϵ ; 2) уменьшается с увеличением ϵ ; 3) при определенном значении ϵ растворителя достигается максимальная растворимость вещества. При растворении неполярных веществ наблюдается увеличение растворимости по мере падения ϵ .

Растворимость малорастворимых солей (галогенидов серебра, перхлоратов щелочноземельных металлов и солей органических кислот с малой молекулярной массой) в неводных растворах $S(HM)$ является линейной функцией от $1/\epsilon$ растворителя [13]:

$$\lg S(HM) = c/\epsilon + \text{const} \quad (11.41)$$

Измерение растворимости солей карбоновых кислот с большими радикалами показало, что для солей этих кислот $\lg S(HM)$ не зависит от $1/\epsilon$, а для солей кислот с еще большими радикалами ($C_{16} - C_{18}$) она повышается.

Таким образом, эта закономерность не имеет общего характера, поскольку многие вещества имеют равную растворимость в растворителях с резко отличающимися ϵ .

Растворение вещества в неводных растворителях рассматривается иногда с позиции донорно-акцепторного взаимодействия,

связанного с донорными числами (DN), с увеличением которых наблюдается возрастание растворимости данного вещества. В качестве примера можно привести растворимость хлорида никеля (II), возрастающую по мере увеличения DN растворителя:

нитрометан < ацетонитрил < вода < триметилфосфат < диметилсульфоксид
2,7 14,1 18,0 23 29,8

Однако следует учитывать влияние и других факторов. Так, DN ацетонитрила и пропиленкарбоната мало отличаются друг от друга, тем не менее многие соединения растворяются лучше в ацетонитриле, чем в пропиленкарбонате. Это объясняется влиянием стерических факторов. Большое значение ϵ пропиленкарбоната не влияет на увеличение растворимости вещества.

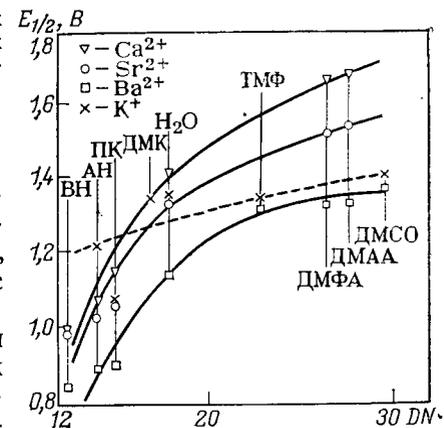
Приведенные в литературе значения произведения растворимости относятся к водным насыщенным растворам малорастворимых электролитов. В неводных средах при данной температуре и давлении при установившемся динамическом равновесии PR_{KtAn} малорастворимых веществ значительно отличаются от соответствующих значений в водных растворах. Эту особенность можно использовать в аналитической практике в целях растворения и осаждения малорастворимых веществ из неводных растворов.

11.5. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Применение неводных растворителей в полярографии. Методы полярографии неводных растворов используют в физической химии для исследования механизма и кинетики электродных процессов, влияния неводных растворителей на поведение растворенного вещества и свойства растворов, в органической химии — для исследования структуры и реакционной способности органических соединений, изучения таутомерии и изомерии, а также кинетики химических реакций в неводной среде, в аналитической химии — для исследования кислотно-основного взаимодействия, окислительно-восстановительных реакций, комплексообразования, методов разделения, концентрирования, идентификации и количественного определения неорганических и в особенности органических веществ, которые малорастворимы или полностью нерастворимы в воде [761].

Многочисленные исследования неводных растворов показывают, что при замене воды неводными растворителями полярографическое поведение вещества изменяется. Неводные растворители оказывают существенное влияние на электродные реакции и на ряд полярографических характеристик. Использование неводных растворителей расширяет и возможности самой полярографии. С этой целью в полярографии используют преимущественно ди-

Рис. 28. Изменение полярографических потенциалов полуволн щелочноземельных металлов и калия как функции донорного числа растворителя.



полярные апротонные растворители, отличающиеся хорошей растворяющей способностью в отношении органических соединений, более широким, по сравнению с водой, диапазоном потенциалов, отсутствием каталитических волн водорода и полярографических максимумов и т. д. Среди указанной группы растворителей наибольшее практическое применение в полярографии получили ацетонитрил, диметилформамид, гексаметилфосфортриамид, диметилсульфоксид и некоторые другие растворители. Например, ГМФТА достаточно длительный период времени удерживает электроны в сольватированном состоянии.

Одним из весьма характерных свойств диполярных апротонных растворителей, сольватирующих преимущественно катионы, является их относительно слабая протонно-донорная активность. Например, ДМСО является очень слабой кислотой и в то же время реагирует как довольно сильное основание, более сильное, чем вода. Это позволяет изучать кинетику переноса электрона в условиях, сводящих к минимуму протонизацию в системах, исследуемых полярографическим путем.

Влияние растворителей на основные показатели полярографического метода анализа. В неводных растворах вследствие особенностей ДАР наблюдается изменение основных полярографических показателей по сравнению с их значениями в водных растворах. Так, в зависимости от природы растворителя изменяются потенциалы восстановления и высота полярографической полуволны.

Влияние неводных растворителей на потенциалы полуволн обуславливается изменением рН исходного неводного раствора, нормального потенциала восстанавливаемого вещества, механизма восстановления, иного в неводных растворах, чем в воде, и т. д.

Гутман приводит интересные графики полярографических потенциалов полуволн ионов как функции донорного числа растворителя (рис. 28). Увеличение DN растворителя приводит к смещению $E_{1/2}$ к более отрицательному или положительному значению. Каждому иону соответствует определенная кривая в данном растворителе, построенная в координатах $E_{1/2}$ — DN. Подробное изложение этих вопросов приведено в [41].

В неводных средах полярографическое поведение вещества изменяется под влиянием ряда факторов [761]. Прежде всего,

растворитель влияет на свойства растворенного вещества, сольватацию, диссоциацию, ассоциацию, комплексообразование, адсорбцию, стандартные электродные потенциалы и др.

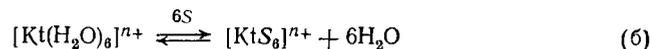
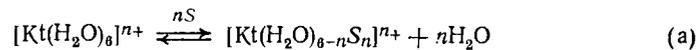
При замене воды органическим растворителем изменяется вязкость среды, что влечет за собой изменение коэффициента диффузии; изменяется период капания ртути, что в известной мере тоже оказывает влияние на потенциалы полуволн. Органические растворители влияют на строение двойного электрического слоя, а это сказывается на кинетике электродных процессов.

Использование в полярографии неводных растворителей благодаря их высокой растворяющей способности и селективности в отношении определенных веществ открыло новую страницу в истории развития этого метода и расширяется с каждым годом [414, 761—767].

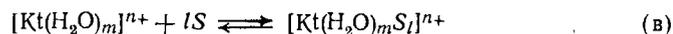
11.6. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И НА АССОЦИАЦИЮ

Подробное и всестороннее рассмотрение разнообразных равновесий в растворах комплексных соединений приведено в фундаментальной книге Гринберга [247]. Применительно к неводным растворам следует особо отметить сольватационные и миграционные равновесия и реакции кислотно-основного типа.

При переходе от водных растворов к неводным состав и строение комплексных соединений сильно изменяются вследствие частичного (а) или полного (б) замещения молекул воды аквакомплексов на молекулы неводного растворителя:



или внедрения (в) молекул неводного растворителя во внутреннюю сферу аквакомплекса:



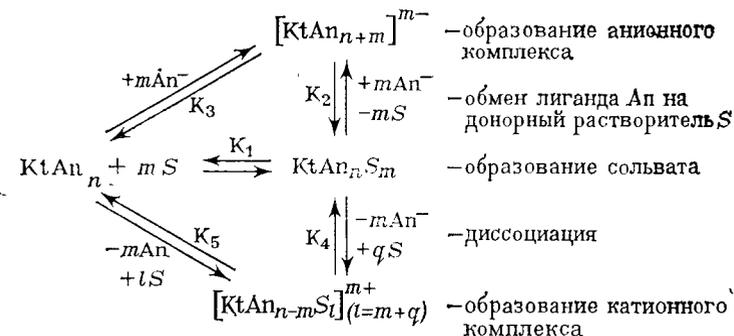
Это приводит к изменению констант устойчивости первоначальных комплексных соединений. Турьян [768] показал, что константа стойкости комплексных соединений зависит от ϵ растворителя.

Реакции полного или частичного замещения лиганда в сольватном комплексе наблюдаются при добавлении конкурирующего, более сильного, чем растворитель, донора или действия других факторов (в частности, избытка замещающего реагента).

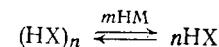
Опуская подробности и детали, связанные с обсуждаемой проблемой, отметим, что в процессе обменных реакций комплексных соединений, протекающих в неводных растворах, наблюдаются равновесия, обусловленные заменой молекулами растворителя координированных групп, содержащихся в исходных комплексах.

При этом могут образовываться сольват-комплексы, анионные, катионные и смешанные комплексы, кислоты, основания, окислители — восстановители и др.

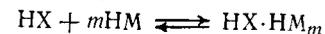
В общем виде схему равновесий реакций комплексообразования в неводных растворах, предложенную Гутманом [40], в наших обозначениях можно представить следующим образом:



Влияние на молекулярные ассоциаты. Ассоциированные молекулы вещества $(\text{HX})_n$ при растворении в неводном растворителе могут под его влиянием диссоциировать согласно уравнению



Далее молекулы могут реагировать с молекулами растворителя с образованием продуктов присоединения:



При этом могут также образоваться $(\text{HX})_n\text{HM}_q$, $(\text{HX})_p\text{HM}_m$, $(\text{HX})_{n-p}(\text{HM})_{m-q}$, $(\text{HX})_{p-q}(\text{HM})_q$, способные ионизироваться с образованием различных видов ионных пар:



11.7. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

Наряду с реакциями кислотно-основного взаимодействия в аналитической химии применяются также реакции окисления — восстановления в неводных растворах.

В качестве окислителей в ред-окс методах титрования неводных растворов неорганических и органических веществ наиболее широко применяют ионы церия (IV), свинца (IV), меди (II), бихромат и перманганат калия, элементный или электрогенерированный

Таблица 15. Влияние растворителей на стандартные электродные потенциалы при 25 °С (в В)

Растворитель	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CN	HCOOH	NH ₃
Электрод Na/Na ⁺	-2,714	-2,748	-2,657	-2,87	-3,42	-1,85
Zn/Zn ²⁺	-0,763	-0,74	—	-0,74	-1+0,5	-0,55
Cu/Cu ²⁺	+0,337	—	—	-0,28	-0,14	-0,43
Ag/Ag ⁺	+0,799	+0,764	—	+0,23	+0,17	+0,83

бром, монохлорид иода и т. п.; в качестве восстановителей — ионы олова (II), мышьяка (III), титана (III), перхлорат железа (II), соединения ванадия (II), хрома (II), аскорбиновую кислоту и т. д.

К основным классам соединений, титруемых окислителями в неводных растворах, относятся фенолы, щавелевая, олеиновая, аскорбиновая кислоты, ненасыщенные масла, лекарственные препараты и др. К числу основных соединений, титруемых восстановителями, относятся ионы меди (II), железа (III), марганца (VII), хрома (VI), бромат, иодат и т. д.

Теория влияния природы растворителей и их физико-химических свойств на поведение растворенного вещества прежде всего связана с общей теорией электродных потенциалов, рассматриваемой в физической химии неводных растворов (см., например, [13]).

Измерением нормальных потенциалов различных элементов в неводных растворителях (аммиак, гидразин, муравьиная кислота и др.) занимался Плесков [769]. Его работы показали, что значения стандартных электродных потенциалов различных систем сильно зависят от природы растворителя.

О влиянии различных растворителей с высоким значением ϵ на значения стандартных электродных потенциалов можно судить по данным табл. 15.

Видно, что стандартный потенциал Ag/Ag⁺ в ацетонитриле приблизительно на 500 мВ отличается от такового в воде, что объясняется преимущественной сольватацией Ag⁺-ионов в ацетонитриле; потенциал Cu/Cu²⁺ в водной среде равен +0,337 В, в ацетонитриле — 0,28 В. Это свидетельствует о том, что медь окисляется ионами лиония в среде ацетонитрила в отличие от ее поведения в кислотных водных растворах, где атомы меди не окисляются ионами гидроксония. По-видимому, это объясняется комплексованием образующихся в начальной стадии окисления — восстановления ионов меди (II) с ацетонитрилом.

Теоретические проблемы, связанные с электродными потенциалами в неводных растворах, и наиболее полные экспериментальные сведения по обсуждаемому вопросу приведены в работе [770].

Обращает на себя внимание отсутствие единства взглядов разных ученых, занимающихся изучением теоретических аспектов,

Бросается в глаза расхождение экспериментальных данных, полученных различными авторами при исследовании чистых и смешанных растворителей. Так, экспериментальные данные по определению стандартного электродного потенциала хлорсеребряного электрода в метаноле и этаноле при 25 °С, полученные на протяжении последних пятидесяти лет, сильно различаются. Это объясняется трудностями получения абсолютно чистых растворителей, присутствием следов воды, от которых практически невозможно освободиться, окислением спиртов кислородом воздуха, взаимодействием реагентов со спиртами и т. д.

Теория редокс-титрования неводных растворов пока недостаточно разработана. По уровню развития она значительно уступает теории кислотно-основного титрования, что, естественно, тормозит и развитие практических методов редокс-титрования в неводных растворах, представляющих определенный интерес для химиков-аналитиков.

11.7.1. Электродные потенциалы в неводных растворах

Известны экспериментальные и теоретические методы расчета электродных потенциалов [770]. Однако сравнение электродных потенциалов в различных средах связано с рядом непреодолимых трудностей. Эти трудности в первую очередь определяют выбором электрода сравнения, которым в водных растворах является стандартный водородный электрод, приравниваемый к нулю. В неводных растворах наблюдается значительный сдвиг потенциала водорода в зависимости от природы растворителя.

По общему признанию [13, 770], наиболее удачным методом сравнения электродных потенциалов в неводных растворителях оказался метод Плескова, предложившего в качестве электрода сравнения рублидиевый электрод сравнения [769, 771].

Плесков вывел количественную зависимость электродного потенциала от свойств растворителя и электрода. Он показал, что во многих случаях влияние природы и физико-химических свойств растворителя на электродные потенциалы оказывалось весьма значительным.

Результаты определения этим методом энергии переноса простого иона свидетельствуют о следующем: стандартная энергия переноса катионов из воды в другие растворители часто меньше соответствующей энергии для анионов; энергия переноса для иона Rb⁺ равна приблизительно нулю.

На основании своих исследований Плесков пришел к выводу, что зависимость электродных потенциалов от растворителя в ряде случаев играет не меньшую роль, чем зависимость от свойств электрода.

Установить характер этой зависимости методом прямых измерений пока не представляется возможным из-за возникновения диффузионного (или фазового) скачка потенциала.

Большая работа по исследованию влияния растворителей на потенциалы цепей без переноса — метода, характеризующегося отсутствием диффузионного потенциала и поэтому широко применяемого для определения многих характеристик растворителей и растворов, проделана советскими учеными [772]. Однако, по мнению Измайлова и Ивановой [773], в настоящее время ученые располагают еще крайне недостаточными данными о значениях нормальных потенциалов гальванических цепей в неводных растворах. Еще более резко мнение Стрелову [770], считающего, что по сравнению с электрохимией водных растворов электрохимия неводных находится и в экспериментальном, и в теоретическом аспекте в эмбриональном состоянии.

Существенный вклад в исследование электродных потенциалов внес Хомутов [774], предложивший применять для расчета электродных потенциалов термодинамические уравнения, основанные на использовании термодинамических характеристик партнеров электродных реакций. Рассчитанные им стандартные электродные потенциалы в неводных растворах опубликованы в [775].

11.8. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ИОНООБМЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Неводные растворители широко применяют в хроматографических методах разделения сложных смесей органических и неорганических веществ.

Многие неводные растворители используют в хроматографии в качестве подвижных фаз, селективных по отношению к компонентам анализируемой смеси.

Применяют их и в распределительной хроматографии, основанной на различии коэффициентов распределения (сорбируемости) отдельных компонентов анализируемой смеси в двух несмешивающихся жидкостях (жидких фазах — подвижном и неподвижном растворителях).

Важной областью применения неводных растворителей является разделение многокомпонентных смесей с помощью хроматографических методов и последующее дифференцированное титрование неводных растворов. Наиболее перспективными в этом отношении являются методы кислотно-основного дифференцированного титрования неводных или смешанных водно-органических растворов, получаемых путем ионообменной хроматографии [51].

Используя зависимость положения равновесия от свойств растворенной кислоты (основания) и растворителя, Измайлов с соотр. всесторонне исследовал равновесие ионного обмена [781].

Доказано, что при обмене ионов водорода на катионы наряду с другими свойствами растворителя большую роль играет ϵ растворителя [782, 783]. Измайлов вывел уравнение, учитывающее влияние ϵ растворителей, степени набухания, ион-дипольного взаимодействия и кислотно-основных свойств растворителей на обмен ионов водорода и ионов лития.

Исследования в этой области являются дополнительным свидетельством огромной роли, которую играют неводные растворы в современной аналитической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д. И. — В кн.: Растворы. Л., Изд. АН СССР, 1959. 1164 с.
2. Менделеев Д. И. Основы химии. т. 1 и 2, 13-е изд. (5-е посмертное), М.-Л., ГНТИ, 1947—1948, т. I, 620 с., т. II, 740 с.
3. Шапаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М., Высшая школа, 1976. 296 с.
4. Памит Ш. Р., Дас М. Н., Сомаяджулу Р. Р. Неводное титрование. Пер. с англ./Под ред. А. П. Крешкова. М., Госхимиздат, 1958. 192 с.
5. Денеш И. Титрование в неводных растворах. Пер. с англ./Под ред. И. П. Белецкой. М., Мир, 1971. 415 с.
6. Kucharsky J., Safarik L. Titrations in Non-Aqueous Solvents. Netherlands, 1965. 286 p.
7. Riddick J. A. — Anal. Chem., 1952, v. 24, № 1, p. 41—46; p. 310—311; 1954, v. 26, № 1, p. 77—84.
8. Крешков А. П., Любарова Л. Г. — Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969, № 42, с. 287—290.
9. Ловиц Т. Е. Избранные труды по химии и химической технологии. Изд. АН СССР. М., 1955, с. 240.
10. Москаленко Г. В. Канд. дис. М., МХТИ, 1944.
11. Менделеев Д. И. Сочинения. ОНТИ — хим., 1934, т. III, 137 с.; 1937, т. IV, 560 с.
12. Меншуткин Н. А. — ЖРФХО, 1887, т. 19, № 9, с. 623—643.
13. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., Химия, 1976. 488 с.
14. Измайлов Н. А. Библиография. ХГУ, Харьков, 1964. 95 с.
15. Мищенко К. П. Роль советских ученых в развитии учения о растворах. В кн.: Труды совещания по влиянию растворителей на свойства электролитов. Харьков, ВХО им. Д. И. Менделеева, 1960, с. 5—13.
16. Соловьев Ю. Н. История учения о растворах. М., Изд. АН СССР, 1959. 582 с.
17. Горбачев С. В. Современные проблемы теории сильных электролитов. В кн.: Труды совещания по влиянию растворителей на свойства электролитов. Харьков, ВХО им. Д. И. Менделеева, 1960, с. 15—20.
18. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. Пер. с англ./Под ред. А. Н. Фрумкина. М., Издательство, 1963. 646 с.
19. Семенченко В. К. Физическая теория растворов. М., ГИТТЛ, 1941. 344 с.
20. Харнед Х., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. Пер. с англ./Под ред. А. Ф. Капустинского. М., Издательство, 1952. 628 с.
21. Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии. М., Химия, 2-е изд., т. I, 1970. 592 с.; т. II, 1973. 623 с.
22. Физиков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л., Химия, 1973. 376 с.
23. Неводные растворители./Ред. Т. Ваддингтон. Пер. с англ. М., Химия, 1971. 372 с.
24. Вайсбергер А. и др. Органические растворители. Пер. с англ./Под ред. Я. М. Варшавского. М., Издательство, 1968. 519 с.
25. Mellan I. Handbook of Solvents. New York, 1957, v. I. 249 p.
26. Одрит Л., Клейнберг Я. Неводные растворители. Пер. с англ./Под ред. Я. М. Варшавского. М., Издательство, 1955. 319 с.
27. Charlot G. L'analyse qualitative et les reactions en solution. Paris, 1963. 442 p.
28. Агладзе Р. М. и др. Прикладная электрохимия. 2-е изд. М., Химия, 1975. 552 с.
29. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М., Химия, 1967. 192 с.

30. *Lagovski J. J.* (Editor). *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, v. 1—4. New York, 1966—1976.
31. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М., Мир, 1976. 541 с.
32. *Meites L.* *Handbook of Analytical Chemistry*. New York, 1963.
33. *Kolthoff I. M., Bruckenstein S.* In: *Kolthoff I. M., Elving P. I., Sandell E. B.* «Treatise on Analytical Chemistry», New York, 1959, p. 476—540.
34. *Kolthoff I. M.* *Acid-Base Reactions in Non-Aqueous Solvents*. Anal. Chem., Essays in Memory of Anders Ringbom, edited by E. Wänninen, New York, 1977, p. 1—21.
35. *Татевский В. М.* Строение молекул. М., Химия, 1977. 512 с.
36. *Соколов Н. Д.* — Усп. физ. наук, 1955, т. 57, № 2, с. 205—278.
37. *Шатеништейн А. И.* — Усп. химии, 1955, т. 24, № 4, с. 377—429.
38. *Шатеништейн А. И.* Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. Изд. АН СССР, 1960. 394 с.
39. *Meek D. W., Drago R. S.* — J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 21, p. 4322—4325.
40. *Гутманн В.* Химия координационных соединений в неводных растворах. Пер. с англ./Под ред. К. Б. Яцимирского. М., Мир, 1971. 220 с.
41. *Gutmann V.* *Chemische Funktionslehre*. Wien — New York, 1971. 159 S.
42. *Паркер А. Дж.* — Усп. химии, 1963, т. 32, № 10, с. 1270—1295.
43. *Parker A. J.* — Chem. Rev., 1969, v. 69, № 1, p. 1—82.
44. *Winsten S., Fainberg A. H.* — J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 22, p. 5937—5950.
45. *Ингольд К. К.* Механизм реакций и строение органических соединений. Пер. с англ./Под ред. И. Л. Кнузянца и Г. А. Сокольского. М., Издательство, 1959. 673 с.
46. *Arnett E. M. e. a.* — J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 7, p. 1541—1553.
47. *Амис Э.* Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. Пер. с англ./Под ред. М. И. Кабачника. М., Мир, 1968. 328 с.
48. *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л., Химия, 1976. 320 с.
49. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., Химия, 1973. 303 с.
50. *Ахадов Я. Ю.* Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М., Изд. Стандартов, 1972. 412 с.
51. *Крешков А. П.* Основы аналитической химии. М., Химия, 1976, т. II. 479 с.; т. III. 488 с.
52. *Хомутов Н. Е.* — ЖФХ, 1956, т. 30, № 9, с. 2016—2021; 1962, т. 36, № 9, с. 2043—2046.
53. *Самойлов О. Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд. АН СССР, 1957. 182 с.
54. *Карапетьяни М. Х.* Введение в теорию химических процессов. М., Высшая школа, 1975. 320 с.
55. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов. Пер. с англ./Под ред. И. П. Белецкой. М., Мир, 1979. 712 с.
56. *Иванова Е. Ф.* Докт. дис., Харьков, ХГУ, 1975.
57. *Дорош А. К., Скрышевский А. Ф.* — Ж. структ. химии, 1967, т. 8, № 2, с. 348—361.
58. *Саханов А. Н.* Исследования по электропроводности растворов. М., 1913, с. 85—120.
59. *Саханов А. Н.* — ЖРФХО, 1914, т. 46, № 3, с. 526—534; 1916, т. 48, № 2, с. 361—372.
60. *Семенченко В. К.* — Z. phys. Chem., 1924, Bd. 112, S. 128—134.
61. *Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. 3-е изд. Пер. с англ./Под ред. К. В. Астахова. М., Химия, 1976. 561 с.
62. *Fuoss R., Kraus C.* — J. Am. Chem. Soc., 1933, v. 55, p. 21—36, 476—488, 1019—1028, 2387—2399.
63. *Edgell W. F.* *Infrared and Raman Studies of Ions and Ion Pairs*. In: *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*. New York, M. Szwarc, 1972, p. 153—176.
64. *Ионы и ионные пары в органических реакциях.* Ред. Шварц М. Пер. с англ./

- /Под ред. И. П. Белецкой. М., Мир, 1975. 424 с.
65. *Kahlenberg L.* — J. phys. Chem., 1901, v. 5, p. 139—192.
66. *Крешков А. П.* — Talanta, 1970, v. 17, p. 1029—1044.
67. *Shaal R., Tézé A.* — Bull. Soc. Chim. France. 1961, № 10, p. 1783—1791.
68. *Tézé A., Shaal R.* — C. r. Acad. Sci., 1961, v. 253, № 1, p. 114—116.
69. *Крешков А. П., Алдарова Н. Ш., Смолова Н. Т.* — ЖФХ, 1969, т. 43, с. 2846—2849.
70. *Крешков А. П., Сенецкая Л. П., Маликова Т. А.* — ЖФХ, 1968, т. 42, № 1, с. 284—286.
71. *Кузнецов В. В., Саморукова О. Л., Сенецкая Л. П.* — ЖАХ, 1979, т. 34, № 3, с. 495—500.
72. *Galus M. e. a.* — Talanta, 1979, v. 26, p. 169—170.
73. *Zikolov P., Astrug A., Budevsky O.* — Ibid., 1975, v. 22, p. 511.
74. *Крешков А. П., Алдарова Н. Ш., Танганов Б. Б.* — ЖФХ, 1970, т. 44, № 8, с. 2089—2091.
75. *Крешков А. П., Ярмаковская Л. Г.* — Ibid., 1973, т. 47, № 2, с. 464—465.
76. *Norberg K.* — Talanta, 1966, v. 13, № 5, p. 745—752.
77. *Sisler H. H.* *Chemistry Non-Aqueous Solvents*, New York, 1961. 119 p.
78. *Jander G., Klaus H.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1955, v. 1, p. 326.
79. *Bruckenstein S. M., Kolthoff I. M.* — J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 13, p. 2974—2979.
80. *Wehman T. C., Popov A. I.* — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, № 12, p. 4031—4036.
81. *Jander G., Surawski H.* — Z. Electrochem., 1961, Bd. 65, № 6, S. 527—530.
82. *Евстратова К. И., Гончарова Н. А.* — ЖФХ, 1969, т. 43, № 2, с. 519—524.
83. *Веверис А. Я.* Канд. дис. М., МХТИ, 1977.
84. *Крешков А. П. и др.* — ЖОХ, 1972, т. 42, № 11, с. 2513—2519.
85. *Romberg E., Cruze K.* — Z. Electrochem., 1959, Bd. 63, № 3, S. 404—418.
86. *Coetzee J. F., Padmanabhan G. H.* — J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 1708—1713.
87. *Kolthoff I. M., Chantooni M. K.* — Ibid., p. 1675—1678; 1968, v. 72, № 6, p. 2270—2272.
88. *Плесков В. А., Монозон А. М.* — ЖФХ, 1935, т. 6, № 5, с. 513—523.
89. *Martin D., Hauthal H. S.* *Dimethylsulfoxid*. Berlin (GDR), 1971. 494 S.
90. *Смолова Н. Т.* — ЖФХ, 1978, т. 52, № 11, с. 2905—2910.
91. *Алдарова Н. Ш. и др.* — Ibid., 1976, т. 50, № 3, с. 759—761.
92. *Martin R. J. L.* — Austral. J. Chem., 1962, v. 15, № 3, p. 409—415.
93. *Jander G., Klaus M.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1955, v. 1, № 4/5, p. 334—339.
94. *Крешков А. П., Смолова Н. Т., Бурмистрова Т. И.* — ЖФХ, 1976, т. 50, № 4, с. 987—989.
95. *Крешков А. П. и др.* — ЖФХ, 1972, т. 46, № 3, с. 667—671.
96. *Tézé A., Shaal R.* — Bull. Soc. Chim. France. 1962, № 7, p. 1372—1375.
97. *Kolthoff I. M., Chantooni M. K.* — J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 4, p. 426—430.
98. *Coetzee J. F., McGuire D. K.* — J. Phys. Chem., 1963, v. 67, № 9, p. 1810—1814.
99. *Coetzee J. F. e. a.* — Talanta, 1964, v. 11, № 2, p. 93—103.
100. *Грибова Е. А. и др.* — Зав. лаб., 1979, т. 45, № 4, с. 307—308.
101. *Евстратова К. И., Эль Раббат Н. А.* — ЖФХ, 1971, т. 45, № 9, с. 2320—2322.
102. *Крешков А. П., Алдарова Н. Ш., Танганов Б. Б.* — ЖОХ, 1970, т. 40, № 11, с. 2364—2368.
103. *Александров В. В., Беспальный Б. Н., Киреев А. А.* — ЖФХ, 1976, т. 50, № 11, с. 524—525.
104. *Этингова Э. М.* Канд. дис. М., МХТИ, 1975.
105. *Banerjee S. K., Kundu K. K., Das M. N.* — J. Chem. Soc. (A), 1967, p. 160—165.
106. *Kundu K. K. e. a.* — J. Chem. Soc., Dalton., 1972, № 3, p. 381—385.
107. *Veibel S.* *The Identification of Organic Compounds*. Copenhagen, 1971. 471 p.
108. *Vauchmann G., Grunwald E.* — J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 15, p. 3844—3846.
109. *Gutberahl B., Grunwald E.* — Ibid., 1953, v. 75, № 3, p. 565—574.
110. *Maux O. F., Gaboriand R., Shaal R.* — C. r. Acad. Sci., 1966, 263 C, № 17, p. 989—992.

111. *Halle J. C., Gaboriand R., Shaal R.* — Bull. Soc. Chim. France, 1969, № 6, p. 1851—1857.
112. *Крешков А. П., Яровенко А. Н., Этингова Э. М.* — ЖФХ, 1974, т. 48, № 11, с. 2778—2780.
113. *Hall N. F., Conant J. B.* — J. Am. Chem. Soc., 1927, v. 49, p. 3047—3061.
114. *Hall N. F., Werner T. H.* — Ibid., 1928, v. 50, p. 2367—2386.
115. *Эшворт М. Р.* Титриметрические методы анализа органических соединений. Пер. с англ./Под ред. А. П. Крешкова. М., Химия, 1968, т. I; 1972, т. II.
116. *Усанович М. И.* Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. Алма-Ата, Наука, Каз. ССР, 1970. 363 с.
117. *Piccardi G., Cellini P.* — Anal. Chim. Acta, 1963, v. 29, № 2, p. 107—113.
118. *Piccardi G., LeGittimo P.* — Ibid., 1964, v. 31, № 1, p. 45—50.
119. *Piccardi G.* — Talanta, 1964, v. 11, № 7, p. 1087—1089.
120. *Minczewski J., Pazinicka M.* — Chem. Anal. (RPL), 1964, v. 9, № 4, p. 785—790.
121. *Davidson A. W., Jirik F.* — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 4, p. 1700—1705.
122. *Kolthoff I. M., Bruckenstein S.* — Ibid., 1956, v. 78, № 1, p. 1—9.
123. *Bruckenstein S., Kolthoff I. M.* — Ibid., p. 10—15, 2974—2979.
124. *Kolthoff I. M., Bruckenstein S.* — Ibid., 1957, v. 79, № 1, p. 1—7.
125. *Bruckenstein S., Kolthoff I. M.* — Ibid., № 22, p. 5915—5921.
126. *Bruckenstein S.* — Rec. Chem. Prog., 1957, v. 18, № 3, p. 163—185.
127. *Комарь Н. П.* — Зав. лаб., т. 34, № 5, с. 513—518.
128. *Комарь Н. П., Бугаевский А. А.* — Труды химфака и НИИ химии ХГУ, Харьков, 1963, т. 19, с. 104—117.
129. *Комарь Н. П., Бугаевский А. А.* — ДАН УССР, 1962, № 1, с. 75—79.
130. *Комарь Н. П.* — Труды химического факультета и НИИ ХГУ им. А. М., Горького, Харьков, 1963, т. 19, с. 220.
131. *Крешков А. П., Иенатенкова Е. Н.* — Зав. лаб., 1975, т. 41, № 6, с. 649—651.
132. *Huber W.* — In: Methoden der Analyse in der Chemie. Frankfurt, a/M, 1964. 256 S.
133. *Kolthoff I. M., Willman A.* — J. Am. Chem. Soc., 1934, v. 56, № 5, p. 1007—1016.
134. *Гаврилов А. В. и др.* — ЖАХ, 1979, т. 34, № 4, с. 771—773.
135. *Шкодин А. М.* Докт. дис., Харьков, ХПИ, 1960.
136. *Шкодин А. М., Подоленко В. А.* — Вестник ХГУ. Вопросы электрохимии, Харьков, 1976, № 139, с. 29.
137. *Шкодин А. М., Куркузаки Л. И.* — ЖФХ, 1959, т. 33, № 12, с. 2795—2801.
138. *Шкодин А. М.* — ЖФХ, 1960, т. 34, № 7, с. 1625—1633.
139. *Шкодин А. М., Садовническая Л. П.* — ЖФХ, 1962, т. 36, № 8, с. 1826—1829.
140. *Шкодин А. М., Садовническая Л. П.* — Укр. хим. журн., 1964, т. 30, № 8, с. 773—776.
141. *Шкодин А. М., Садовническая Л. П.* — Изв. высш. учебн. зав. Химия и хим. техн., 1964, т. 7, № 4, с. 568—571.
142. *Садовническая Л. П.* Канд. дис. М., МХТИ, 1965.
143. *Шкодин А. М., Измайлов Н. А., Куркузаки Л. И.* — Укр. хим. журн., 1961, т. 27, № 2, с. 155—160.
144. *Фиалков Ю. Я., Боровиков Ю. Ю.* — Там же, 1964, т. 30, № 2, с. 119—125.
145. *Pifer Ch. W., Wollish E. C.* — Anal. Chem., 1952, v. 24, № 2, p. 300—306; v. 24, № 3, p. 519—520.
146. *Conant J. B., Hall N. F.* — J. Am. Chem. Soc., 1927, v. 49, p. 3062.
147. *Conant J. B., Werner T. H.* — Ibid., 1930, v. 52, № 11, p. 4436—4450.
148. *Hall N. F.* — Ibid., № 12, p. 5115—5128.
149. *Markinas P., Riddick I. A.* — Anal. Chem., 1951, v. 23, № 2, p. 337—339; 1952, v. 24, № 2, p. 312—313.
150. *Шкодин А. М., Садовническая Л. П., Панченко В. С.* — ЖАХ, 1962, т. 17, № 5, с. 540—543.
151. *Крешков А. П. и др.* — Усп. химии, 1962, т. 31, № 4, с. 490—527; 1968, т. 37, № 4, с. 677—711.
152. *Шкодин А. М., Измайлов Н. А.* — ЖОХ, 1950, т. 20, № 1, с. 38—43.
153. *Шкодин А. М., Куркузаки Л. И., Хименко М. Т.* — ЖОХ, 1957, т. 27, № 1, с. 29—34.
154. *Higuchi T., Rehm C. R.* — Anal. Chem., 1955, v. 27, № 3, p. 408—411.
155. *Sancioni B.* — Angew. Chem., 1964, Bd. 76, № 4, S. 184.
156. *Заринский В. А., Гурьев И. А.* — ЖАХ, 1963, т. 18, № 11, с. 1306—1313.
157. *Weibel S., Kuznetzowa L.* — Anal. Chim. Acta, 1973, v. 65, № 1, p. 163—165.
158. *Крешков А. П. и др.* — Пром. хим. реактивов и о. ч. в. ИРЕА, 1968, т. 12, с. 142.
159. *Исаева Б. И.* Канд. дис. М., МХТИ, 1971.
160. *Соломатин В. Т., Яковлев П. Я., Артемов Т. Н.* — А. с. 497242, 1975 г. (СССР).
161. *Hanif Muhammad e. a.* — Mikrochim. Acta, 1976, v. 1, № 3—4, с. 283—289. РЖХим. 8Г96, 1977.
162. *Свистунова Г. П.* Канд. дис. М., МХТИ, 1967.
163. *Крешков А. П., Яровенко А. Н., Бартикова О. Д.* — ЖАХ, 1970, т. 25, № 5, с. 885—888.
164. *Геворгян А. М. и др.* — Зав. лаб., 1978, т. 44, № 8, с. 922—925; Изв. АН КазССР, сер. хим., 1979, № 2, с. 2—7.
165. *Соломатин В. Т., Балусов В. А., Козина Т. В.* — Зав. лаб., 1978, т. 44, № 9, с. 1060—1064.
166. *Игнатов В. И., Соломатин В. Т., Немодрук А. А.* — ЖАХ, 1978, т. 33, № 7, с. 1268—1273.
167. *Harlow G. A.* — Anal. Chem., 1966, v. 38, № 5, p. 485R—492R.
168. *Lagovski J. J.* — Ibid., 1970, v. 42, № 5, p. 305R—316R.
169. *Kratochvil B.* — Ibid., 1976, v. 48, № 5, p. 355R—362R.
170. *Шкодин А. М.* — Труды химфака и НИИ ХГУ, Харьков, 1957, т. 16, с. 21—50.
171. *Саввин С. Б., Детков Ю. М.* — ЖАХ, 1964, т. 19, № 1, с. 19.
172. *Prasad B. B., Singh T. B.* — Chem. analit. (PRL), 1979, v. 24, № 1, p. 139—142.
173. *Шкодин А. М., Каркузаки Л. И.* — ЖАХ, 1960, т. 15, № 6, с. 676—680.
174. *Шкодин А. М., Измайлов Н. А., Дзюба Н. П.* — ЖОХ, 1950, т. 20, № 11, с. 1999—2003.
175. *Шкодин А. М., Измайлов Н. А., Дзюба Н. П.* — ЖАХ, 1951, т. 6, № 5, с. 273—275.
176. *Шкодин А. М., Измайлов Н. А., Дзюба Н. П.* — ЖОХ, 1953, т. 23, № 1, с. 27—32.
177. *Шкодин А. М., Измайлов Н. А., Дзюба Н. П.* — Укр. хим. журн., 1954, т. 20, № 6, с. 595—601.
178. *Шкодин А. М., Каркузаки Л. И.* — Труды химфака и НИИ ХГУ, Харьков, 1956, т. 15, с. 5—8.
179. *Роров А. I.* Other Carboxylic Acids. In: [30], v. 3, p. 340—376.
180. *Дзюба Н. П. и др.* — Фармацевтический журн., 1959, № 6, с. 26—30.
181. *Безингер Н. П., Гальперн Г. М., Абдурахматов М. А.* — ЖАХ, 1961, т. 16, № 1, с. 91—95.
182. *Георгиевский В. П.* Канд. дис. Харьков, ХГУ, 1963.
183. *Усанович М. И., Яцимирский К. Б.* — ЖОХ, 1941, т. II, № 11, с. 954—956.
184. *Усанович М. И., Яцимирский К. Б.* — Там же, № 12, с. 957—958.
185. *Усанович М. И., Яцимирский К. Б.* — Там же, с. 959—962.
186. *Chand P. R., Malhotra K. S., Khanna K. S.* — Indian J. Chem., 1965, v. 3, № 1, p. 63—68.
187. *Евстратова К. И., Гончарова Н. А., Белозерская В. В.* — Электрохимия, 1969, т. 5, № 1 с. 116—119.
188. *Евстратова К. И., Гончарова Н. А., Белозерская В. В.* — Фармация, 1970, т. 19, ч. 4, с. 72—73.
189. *Гончарова Н. А., Евстратова К. И.* — ЖФХ, 1969, т. 43, № 2, с. 519—521.
190. *Гончарова Н. А., Евстратова К. И.* — ЖАХ, 1970, т. 25, № 4, с. 634—639.
191. *Гончарова Н. А.* Канд. дис. Ленинград, ЛХФИ, 1970.
192. *Евстратова К. И., Гончарова Н. А.* — Электрохимия, 1976, т. 12, № 6, с. 1015.
193. *Евстратова К. И., Гончарова Н. А., Белозерская В. В.* — Фармация, 1973, т. 22, № 2, с. 40—47.

194. Качегина А. А., Евстратова К. И. — ЖФХ, 1974, т. 48, № 6, с. 1523—1526.
 195. Евстратова К. И. — Там же, т. 50, № 8, с. 2023—2026.
 196. Евстратова К. И. — Тезисы III ВКАХ орг. соед. М., Наука, 1976, с. 208—209.
 197. Крешков А. П., Кузнецова Л. Б. — ЖАХ, 1969, т. 24, № 4, с. 508—511.
 198. Fritz J. S., Fulda M. O. — Anal. Chem., 1953, v. 25, № 12, p. 1837—1839.
 199. Streuli C. A. — Ibid., 1958, v. 30, № 5, p. 997—1000.
 200. Streuli C. A. — Ibid., 1955, v. 27, № 11, p. 1827—1829.
 201. Gaal F. F. e. a. — CA, 1972, v. 77, 134883 p.
 202. Vajgand V. J., Pastor T. J., Michajlovic R. P. — Ibid., v. 76, 148555z.
 203. Paul R. C., Dow R. — Ibid., 1978, v. 77, 25522z.
 204. Володина М. А., Мороз Н. С., Киселева В. И. — ЖАХ, 1972, т. 27, № 2, с. 1639—1642.
 205. Wimer D. C. — Anal. Chem., 1958, v. 30, № 1, p. 77—80.
 206. Бельский В. Е. Канд. дис. М., Изд. АН СССР, Ин-т хим. физики, 1964.
 207. Zdunska A., Kwapizewski W., Dulovska B. — Chem. Anal. (P.R.L.), 1976, v. 21, № 3, p. 681—686.
 208. Sell E., Rajzer D. — Ibid., № 4, p. 933—936.
 209. Рубцов В. И. — Канд. дис. Харьков, ХГУ, 1978.
 210. Barr J., Gillespie R. J. e. a. — Inorg. Chem., 1964, v. 3, № 8, p. 1142—1143.
 211. Пальм В. А. — ДАН СССР, 1956, т. 108, № 2, с. 270—273.
 212. Ingold C. K. e. a. — J. Chem. Soc., 1950, p. 2576—2583.
 213. Gillespie R. G., Wasio S. — Ibid., 1953, p. 221—231.
 214. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. М., Химия, 1976, кн. I — 663 с.; кн. II — 824 с.
 215. Kirkbride B. J., Wyatt P. A. H. — Trans. Farad. Soc., 1958, v. 54, № 4, p. 483—495.
 216. Крешков А. П. Кремнийорганические соединения в технике. 2-е изд., М., ГИСМ, 1956. 222 с.
 217. Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М., Химия, 1975. 296 с.
 218. Крешков А. П., Борк В. А. — Усп. химии, 1959, т. 28, с. 576.
 219. Мак-Хард Дж. Силконы. В кн.: Аналитическая химия полимеров. Ред. Г. Клайн. Пер. с англ./Под ред. А. П. Крешкова. М., Издательский центр, 1963, с. 339—375.
 220. Пономаренко В. А., Игнатенко М. А. Химия фторкремнийорганических соединений. М., Наука, 1979. 191 с.
 221. Newman M. S. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 3, p. 869—872.
 222. Kunzler J. E. — Anal. Chem., 1953, v. 25, № 1, p. 93—103.
 223. Барк Л. С., Барк С. М. Термометрическое титрование. Пер. с англ./Под ред. П. Я. Яковлева и М. В. Шашура. М., Металлургия, 1973. 143 с.
 224. Gillespie R. L., Robinson E. A. The Sulfuric Acid Solvent System. In: Emelius H. Sharpe «Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry», v. 1, New York, 1959.
 225. Bauer S. H., Beach J. V., Simons J. H. — J. Am. Chem. Soc., 1939, v. 61, № 1, p. 19—24.
 226. Smith D. F. — J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 1040—1056.
 227. Franck E. U., Meger F. — Z. Electrochem., 1959, Bd. 63, № 5, S. 571—582.
 228. Химия фтора. Пер. с англ./Под ред. И. Л. Кнунянца, М., Издательский центр, ч. I, 1948, с. 248; ч. II, 1950, с. 397; ч. III, 1952, с. 341.
 229. Фтор и его соединения. Пер. с англ./Под ред. И. Л. Кнунянца. М., Издательский центр, т. I, 1953, с. 509; т. 2, 1956. 456 с.
 230. Крешков А. П. и др. — ЖФХ, 1964, т. 38, № 3, с. 738—740.
 231. Крешков А. П. и др. Анализ мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. М., Госхимиздат, 1962. 544 с.
 232. Крешков А. П. и др. — Атомная энергия, 1961, т. II, № 6, с. 553—554.
 233. Kilpatrick M., Luborsky F. — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 3, p. 577—584.
 234. Clifford A. F. e. a. — Inorg. and Nucl. Chem., 1957, v. 5, № 1, p. 57—70.
 235. Clifford A. F., Sargent J. J. — J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 15, p. 4041—4047.
 236. Нутан Н. Н., Quartermann H. A. e. a. — J. Phys. Chem., 1961, v. 65, № 1, p. 123—127.
 237. Крешков А. П., Милаев С. М., Хантургаев Г. А. — Зав. лаб., 1973, т. 40, № 8, с. 926—928.
 238. Милаев С. М. и др. — ЖАХ, 1973, т. 28, № 11, с. 2157—2161.
 239. Brownstein M., Jillespie R. J. — Abstr. Third ICNAS. MSU, 1972, p. 27.
 240. Franklin E. C. The Nitrogen System of Compounds, New York, 1935. 339 p.
 241. Lagowski J. J., Moczygemba G. A. Liquid Ammonia. In [30], v. I, p. 320—372.
 242. Штатенштейн А. И. Теория кислот и оснований. М., Госхимиздат, М., 1949. 315 с.
 243. Монозон А. М., Плесков В. А. — ЖФХ, 1932, т. 3, № 2—3, с. 221—243.
 244. Гурьянова Е. Н., Плесков В. А. — ЖФХ, 1936, т. 8, с. 345—363.
 245. Плесков В. А. — ЖФХ, 1937, т. 10, № 4—5, с. 601—606.
 246. Плесков В. А. — Усп. химии, 1937, т. 10, № 4—5, с. 601—606.
 247. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М. — Л., Химия, 1966. 631 с.
 248. Jolly W. L. e. a. Solutions Metal — Ammiac. New York, 1964.
 249. Kraus C. A. — J. Chem. Educ., 1953, v. 30, № 2, p. 83—87.
 250. Mulder H. D., Schmidt F. C. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 12, p. 5575—5577.
 251. Coulter L. V., Siclair J. R. e. a. — Ibid., 1959, v. 81, № 11, p. 2986—2989.
 252. Харт Э., Албар М. Гидратированный электрон. Пер. с англ./Под ред. А. К. Пикаева. Атомиздат, М., 1973. 280 с.
 253. Ванников А. В. — Усп. химии, 1975, т. 44, № 11, с. 1931—1941.
 254. Пикаев А. К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М., Наука, 1969. 457 с.
 255. Jolly W. L. — J. Chem. Educ., 1956, v. 33, № 10, p. 512—517.
 256. Jolly W. L. — Prog. Inorg. Chem., 1959, v. 1, p. 235—281.
 257. Jolly W. L., Strom K. A. — Abstr. Third ICNAS, MSU, USA, 1972, p. 2—3.
 258. Kirschke E. J., Jolly W. L. — Inorg. Chem., 1967, v. 6, № 5, p. 855—862.
 259. Jolly W. L. Reactions of Metal — Ammonia Solutions, reprints from «Metal — Ammonia Solutions», Proceedings of Inter. Conf., Cornell University, Ithaca, New York, 1969, IUPAC, 1970, p. 167—181.
 260. Jolly W. L., Boyle E. A. — Anal. Chem., 1971, v. 43, № 4, p. 514—518.
 261. Jolly W. L., Boyle E. A., Javet M. L. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 783—789.
 262. Strom K. A., Jolly W. L. — J. Org. Chem., 1971, v. 36, № 23, p. 3649—3651.
 263. Штатенштейн А. И. — ЖФХ, 1937, т. 10, № 6, с. 777—781.
 264. Jander G. Die Chemie in Wasserähnlichen Lösungsmitteln. Berlin, 1949.
 265. Trémillon B. Chemistry in Non-Aqueous Solvents. Boston, 1974. 285 p.
 266. Moss M. L., Elliot I. N., Hall R. T. — Anal. Chem., 1948, v. 20, № 9, p. 784—788.
 267. Fritz J. S., Keen R. T. — Ibid., 1953 v. 25, № 1, p. 179—181.
 268. Deal V. L., Wyld G. E. A. — Ibid., 1955, v. 27, № 1, p. 47—55.
 269. Cundiff R. H., Markunas P. C. — Ibid., 1956, v. 28, № 5, p. 792—797.
 270. Martin A. J. — Ibid., 1957, v. 29, № 1, p. 79—81.
 271. Lee D. A. — Ibid., 1966, v. 38, № 9, p. 1168—1170.
 272. Neuman W. R. e. a. — Canadian J. Chem., 1967, v. 45, p. 3129—3135.
 273. Bruckenstein S. e. a. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 8, p. 2537—2544.
 274. Bruckenstein S., Muckerjee L. M. — Ibid., 1962, v. 66, № 11, p. 2228—2234.
 275. Шарло Г. Методы аналитической химии. Пер. с франц./Под ред. Ю. Ю. Лурье. М., Химия, 1965. 975 с.
 276. Streuli C. A., Miron R. R. — Anal. Chem., 1958, v. 30, № 12, p. 1978—1982.
 277. Streuli C. A. — Ibid., 1960, v. 32, № 3, p. 407—410.
 278. Cundiff R. H., Markunas P. C. — Ibid., 1958, v. 30, № 9, p. 1447—1449; 1450—1452; 1961, v. 33, № 8, p. 1028—1030.
 279. Banerjee D. K., Fuller M. J., Chen H. V. — Ibid., 1964, v. 36, № 10, p. 2016—2020.
 280. Buell B. E. — Ibid., 1967, v. 39, № 7, p. 762—764.
 281. Fritz J. S., Gainer F. E. — Talanta, 1963, v. 10, № 3, p. 271—277.

282. Grove E. L., Jeffery W. S. — Ibid., 1960, № 3, p. 56—64.
 283. Muckerjee L. M. e. a. — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, № 10, p. 3410—3415.
 284. Muckerjee L. M., Kelly J. J. — Ibid., 1967, v. 71, № 7, p. 2348—2350.
 285. Bos M., Dahmen M. A. M. F. — Anal. Chim. Acta, 1971, v. 53, № 1, p. 39—46.
 286. Klason P., Carlson T. — Ber., 1906, Bd. 39, № 1, S. 738—742.
 287. Willstätter R., Waldschidt-Leitz E. — Ber., 1921, Bd. 54, № 2, S. 2988—2993.
 288. Mitchell S. C., Davies E. J. — Analyst, 1956, v. 81, № 958, p. 121—122.
 289. Крешков А. П., Казарян Н. А., Рубцова Е. С. — Зав. лаб., 1968, т. 34, № 5, с. 533—534.
 290. Крешков А. П., Василева С. В., Андреев П. А. — Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968, вып. 58, с. 273—274.
 291. Belcher R., Servano-Berges L., West T. S. — J. Chem. Soc., 1960, № 10, p. 3830—3834.
 292. Ellenbogen E., Brand E. — Anal. Chem., 1955, v. 27, № 12, p. 2007.
 293. Sarcanen K., Schuerch C. — Ibid., № 8, p. 1245—1250.
 294. Кондратов В. К., Новиков Е. Ж. — ЖАХ, 1967, т. 22, № 12, с. 1881—1886.
 295. Маркман А. Л., Ган А. И. — Маслосбойножировая пром., 1968, т. 24, № 2, с. 3—5.
 296. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Jr. — Anal. Chem., 1978, v. 50, № 11, p. 1440—1446.
 297. Коренман И. М., Переплетчикова Е. М., Эглис В. С. — Труды хим. и хим. техн., Горький, 1960, т. 3, с. 284—287.
 298. Сергиенко С. Р. и др. — ЖАХ, 1956, т. 11, № 6, с. 731—734.
 299. Radell J., Donohue E. T. — Anal. Chem., 1954, v. 26, № 3, p. 590—591.
 300. Dowdall J. P., Sinkinson D. V., Stretch H. — Analyst, 1955, v. 80, № 952, p. 491—498.
 301. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Кириллова О. Ф. — Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технология, 1967, т. 10, № 4, с. 386—390.
 302. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Смолова Н. Т. — Там же, № 5, с. 504—508.
 303. Крешков А. П., Казарян Н. А., Шулунова К. Н. — ЖАХ, 1968, т. 23, № 8, с. 1199—1205.
 304. Maurice M. J., Huizinga F. — Anal. Chim. Acta, 1960, v. 22, № 4, p. 363—368.
 305. Хачапуридзе Н. А., Калинина Л. С., Покровская В. И. — Пластмассы, 1968, № 8, с. 57—58.
 306. Lęowicki J. J. — Anal. Chem., 1974, v. 46, № 5, p. 460R—469R.
 307. Гегуцеску К. Д. Органическая химия. Пер. с рум./Под ред. М. И. Кабачника. М., Издательский центр, 1962, т. I. 863 с.; 1963, т. II. 1047 с.
 308. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Пер. с англ./Под ред. А. Н. Несмеянова. М., Мир, 1978, кн. I. 842 с.; кн. II. 888 с.
 309. Hine J., Hine M. — J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 21, p. 5266—5271.
 310. Дулова В. И. Докт. дис., Ташкент, Ташкентский ГУ, 1962.
 311. Marple L. W., Scheppers G. J. — Anal. Chem., 1966, v. 38, № 4, p. 553—558.
 312. Fritz J. S., Marple L. W. — Ibid., 1962, v. 34, № 8, p. 921—924.
 313. Marple L. W., Fritz J. S. — Ibid., 1963, v. 35, № 9, p. 1223—1227.
 314. Крешков А. П. и др. — ЖАХ, 1971, т. 26, № 12, с. 2456—2462.
 315. Габидулина Н. А. Канд. дис. М., МХТИ, 1972.
 316. Крешков А. П., Смолова Н. Т., Бурмистрова Т. И. — А. с. 483622, 1975 г. (СССР).
 317. Смолова Н. Т., Бурмистрова Т. И., Крешков А. П. — ЖАХ, 1975, т. 30, № 9, с. 1805—1808.
 318. Крешков А. П., Смолова Н. Т., Бурмистрова Т. И. — А. с. 508739, 1975 г. (СССР).
 319. Бурмистрова Т. И. Канд. дис. М., МХТИ, 1975.
 320. Личкова Н. В. Канд. дис. Ташкент, Ташк. ГУ, 1964.
 321. Милаев С. М. Канд. дис. М., МХТИ, 1967.
 322. Крешков А. П., Милаев С. М., Манжигеева В. К. — ЖАХ, 1974, т. 29, № 5, с. 914—917.
 323. Крешков А. П., Милаев С. М., Манжигеева В. К. — Изв. высш. учебн. завед. Химия и химич. технология, 1973, т. 16, № 2, с. 186—189.

324. Манжигеева В. К. Канд. дис. М., МХТИ, 1974.
 325. Крешков А. П., Милаев С. М., Хантургаев Г. А. — Зав. лаб., 1973, т. 39, № 8, с. 922—923.
 326. Крешков А. П., Милаев С. М., Балданов М. М. — ЖАХ, 1972, т. 27, № 12, с. 2349—2353.
 327. Балданов М. М. Канд. дис. М., МХТИ, 1973.
 328. Смолова Н. Т. — Изв. высш. учебн. завед. Химия и химич. технология, 1978, т. 21, № 7, с. 969—972.
 329. Kazaryan N. A., Pungor E. — Anal. Chim. Acta, 1970, v. 53, p. 213.
 330. Певзнер И. Д. Канд. дис. М., МХТИ, 1966.
 331. Крешков А. П. и др. — ЖФХ, 1971, т. 45, № 3, с. 573—576.
 332. Крешков А. П., Алдарова Н. Ш., Туровцева Г. В. — ДАН СССР, 1966, т. 169, № 5, с. 1093—1094.
 333. Крешков А. П. и др. — ЖОХ, 1969, т. 39, № 8, с. 1877—1881.
 334. Крешков А. П. и др. — ЖАХ, 1970, т. 25, № 7, с. 1392—1397.
 335. Туровцева Г. В. Канд. дис. М., МХТИ, 1970.
 336. Хантургаев Г. А. Канд. дис. М., МХТИ, 1973.
 337. Крешков А. П. и др. — Изв. высш. учебн. завед. Химия и химич. технология, 1971, т. 14, № 9, с. 1374—1378.
 338. Файзулаев О. Канд. дис. М., МХТИ, 1972.
 339. Яровенко А. Н., Бартикова О. Д. — ЖОХ, 1973, т. 43, № 4, с. 714—719.
 340. Крешков А. П., Алдарова Н. Ш., Танганов Б. Б. — ЖФХ, 1970, т. 44, № 2, с. 504—505.
 341. Крешков А. П. и др. — ЖОХ, 1973, т. 43, № 8, с. 1757—1762.
 342. Крешков А. П., Яровенко А. Н., Зеленина Л. Н. — Пластмассы, 1966, № 2, с. 57—59.
 343. Александров В. В., Спирина С. В. — ЖФХ, 1972, т. 46, № 7, с. 1886—1887.
 344. Спирина С. В. Канд. дис. Харьков, ХГУ, 1975.
 345. Kazaryan N. A., Pungor E. — Anal. Chim. Acta, 1972, v. 60, p. 193—196.
 346. Крешков А. П., Казарян Н. А., Сырых Т. М. — ЖАХ, 1974, т. 29, № 5, с. 1025—1028.
 347. Баусова Н. В. и др. — ЖАХ, 1973, т. 28, № 10, с. 2042—2044.
 348. Манакова Л. И. и др. — ЖАХ, 1978, т. 33, с. 1577.
 349. Киянский В. В. — Зав. лаб., 1979, т. 45, № 3, с. 205—206.
 350. Киянский В. В., Росатинская С. Л., Крешков А. П. — НИИТЭХИМ, М., 1978, № 8, с. 14—17; 1979, № 4, с. 24—27.
 351. Elvin P. J., Markowitz J. M. — J. Chem. Educ., 1960, v. 37, № 2, p. 75—81.
 352. Walden P. — Ber., 1899, Bd. 32, S. 2862—2871.
 353. Johnson R. E. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 7, p. 3052—3055.
 354. Addison C. C., Thomson R. J. — J. Chem. Soc., 1950, p. 211—214; 218—221.
 355. Sheldon J. C., Turee S. Y. — J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 18, p. 4775—4778.
 356. Sellers N. C., Eller P. M. P., Caruso J. A. — Abstr. Third ICNAS, MSU, USA, 1972, p. 51.
 357. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Bhowmik S. — Anal. Chem., 1967, v. 39, № 13, p. 1627—1633.
 358. Kolthoff I. M., Bruckenstein S., Chantooni M. K. — J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 19, p. 3927—3935.
 359. Kolthoff I. M., Chantooni M. K. — Ibid., 1965, v. 87, p. 4428—4436.
 360. Kolthoff I. M., Chantooni M. K. — J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 3, p. 856—866.
 361. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Bhowmik S. — J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, № 23, p. 5630—5639.
 362. Hitchcock E. T., Elvin P. I. — Anal. Chim. Acta, 1962, v. 27, № 6, p. 501—514.
 363. Laubengayer A. W., Sears D. S. — J. Am. Chem. Soc., 1945, v. 67, № 2, p. 164—167.
 364. Усанович М. И., Дулова В. И. — ЖОХ, 1947, т. 17, № 4, с. 669—672.
 365. Hall H. K., Jr. — J. Phys. Chem., 1956, v. 60, № 1, p. 63—70.
 366. Lorenz O., Parks C. R. — Anal. Chem., 1962, v. 34, № 3, p. 394—396.

367. Fritz J. S. — Ibid., 1953, v. 25, № 3, p. 407—411.
368. Hummelstedt L. E., Hume D. N. — Ibid., 1960, v. 32, № 5, p. 576—581.
369. Huber W. — Z. Anal. Chem., 1966, Bd. 216, № 2, S. 260—272.
370. Svoboda C. R. — Anal. Chem., 1961, v. 33, № 11, p. 1638—1640.
371. Blake M. I. — Ibid., 1958, v. 30, № 3, p. 400—402.
372. Жолновач А. М. — Вестник Харьковского ун-та. Химия, 1976, т. 139, с. 77.
373. Вьюник И. Н. и др. — Первое Укр. респ. сов. по физ.-хим. анализу. Тезисы докладов, Полтава, 1975, с. 5.
374. Вьюник И. Н., Жолновач А. М., Шкодин А. М. — Электрохимия, 1976, т. 12, № 8, с. 1334—1337.
375. Вьюник И. Н., Жолновач А. М., Шкодин А. М. — ЖФХ, 1977, т. 51, № 2, с. 485—487.
376. Вьюник И. Н., Жолновач А. М., Шкодин А. М. — Изв. высш. учебн. завед. Химия и химич. технология, 1947, т. 20, № 2, с. 234—236.
377. Крешков А. П., Худякова Т. А., Пластун В. И. — ЖАХ, 1972, т. 27, № 3, с. 447—452.
378. Там же. № 4, с. 637—641.
379. Пластун В. И. Канд. дис. М., МХТИ, 1972.
380. Крешков А. П. и др. — ЖОХ, 1970, т. 40, № 4, с. 894—898.
381. Крешков А. П. и др. — ЖАХ, 1973, т. 28, № 10, с. 2029—2032.
382. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Смолова Н. Т. — Изв. высш. учебн. завед. Химия и химич. технология, 1964, т. 7, № 2, с. 189—193.
383. Халдна Ю. Л. Канд. дис. Тарту, ТГУ, 1962.
384. Халдна Ю. Л., Талвик А. И., Пальм В. А. — ДАН СССР, 1959, т. 126, № 1, с. 119—122.
385. Халдна Ю. Л., Пальм В. А. — ДАН СССР, 1960, т. 135, № 3, с. 667—670.
386. Попл Дж. и др. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М., Издательство, 1962. 592 с.
387. Пальм В. А. Докт. дис. Тарту, ТГУ, 1965.
388. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций, 2-е изд. Л., Химия, 1977. 359 с.
389. Harlow G. A. e. a. — Anal. Chem., 1956, v. 28, № 5, p. 787—791.
390. Bruss D. B., Wylid G. E. A. — Ibid., 1957, v. 29, № 2, p. 232—235.
391. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Қазарян Н. А. — ЖАХ, 1961, т. 16, № 2, с. 129—134.
392. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Шемет Н. Ш. — Там же, № 3, с. 331—336.
393. Крешков А. П. и др. — Зав. лаб., 1962, т. 28, № 1, с. 11—13.
394. Крешков А. П., Яровенко А. Н., Зелманова И. Я. — ЖАХ, 1962, т. 17, № 7, с. 780—784.
395. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Смолова Н. Т. — Пластмассы, 1964, № 10, с. 49—51.
396. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Смолова Н. Т. — ЖАХ, 1964, т. 19, № 2, с. 156—162.
397. Крешков А. П., Алдарова Н. Ш. — Там же, № 5, с. 537—540.
398. Garrett E. R., Guile R. L. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 10, p. 4533.
399. Грибова Е. А. — Зав. лаб., 1961, т. 27, № 2, с. 154—157; № 12, с. 1455.
400. Ершов Б. П., Покровская В. Л. — Пластмассы, 1961, № 7, с. 65—68.
401. Ершов Б. П., Покровская В. Л., Друзлов С. П. — Там же, № 10, с. 58—60.
402. Подуровская О. М., Петракович В. Е. — Зав. лаб., 1961, т. 27, № 2, с. 157.
403. Малышев А. И. — Там же, 1962, т. 28, № 8, с. 927—928.
404. Малышев А. И., Смирнов О. К. — Там же, 1963, т. 29, № 10, с. 1173—1174.
405. Емелин Е. А., Смылова Н. Ф., Царфин Я. А. — Там же, № 10, с. 1169.
406. Емелин Е. А., Свистунова Г. П. — ЖАХ, 1965, т. 20, № 9, с. 1010—1013.
407. Крешков А. П. и др. — ЖАХ, 1969, т. 24, № 7, с. 1100—1105.
408. Танганов Б. Б. Канд. дис. М., МХТИ, 1970.
409. Крешков А. П., Алдарова Н. Ш., Танганов Б. Б. — А. с. 264755, 1970 г. (СССР).
410. Изынеев А. А. и др. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, № 11, с. 2019—2023.
411. Крешков А. П., Алдарова Н. Ш., Славгородская М. В. — Пластмассы, 1968, № 11, с. 60—62.
412. Гальперн Г. М. и др. — ЖАХ, 1977, т. 32, с. 586—591.
413. Евстратова К. И. и др. — ЖАХ, 1967, т. 22, № 8, с. 1160—1164.
414. Крешков А. П. и др. — ЖАХ, 1978, т. 33, № 8, с. 1603—1607.
415. Kratochvil B. — Anal. Chem., 1978, v. 50, № 5, p. 153R—161R.
416. Stoeckinger T. M., Sears P. G. — Abstr. Third ICNAS, MSU, USA, 1972, p. 19.
417. Huffman H. L., Jr., Sears P. G. — Ibid., p. 21.
418. Boulanger E., Postel M., Vedel J. — Ibid., p. 15.
419. Kirrman A., Daune-Dubois N. — C. r. Acad. Sci., 1953, v. 236, № 13, p. 1361.
420. Dean J. A., Cain C. — Anal. Chem., 1955, v. 27, № 2, p. 212—214.
421. De Vries J. E. e. a. — Ibid., № 11, p. 1814—1815.
422. Butler J. P., Czepiel T. P. — Ibid., 1956, v. 28, № 9, p. 1468—1475.
423. Van Meurs N., Dahmen E. A. M. F. — Anal. Chim. Acta, 1959, v. 21, № 5, p. 443—455.
424. Чудаков М. И., Георгиевская Г. Д. — ЖАХ, 1960, т. 15, № 3, с. 347—352.
425. Bruckenstein S., Muckerjee L. M. — J. Phys. Chem., 1962, v. 66, № 11, p. 2228.
426. Дзюба Н. И., Георгиевский В. П. — Фарм. журн., 1962, № 1, с. 11—15.
427. Fauth M. I. e. a. — Anal. Chem., 1964, v. 36, № 2, p. 380—382.
428. Sinha S. K., Kulkarni R. M., Rao K. R. K. — Anal. Chem., 1964, v. 36, № 4, p. 894—895.
429. Кашик Т. В. и др. — ЖОХ, 1971, т. 7, № 8, с. 1582—1586.
430. Веверис А. Я. Канд. дис. М., МХТИ, 1978.
431. Веверис А. Я., Микстайс У. Я. А. с. 499529, 1976 г. (СССР).
432. Микстайс У. Я., Смолова Н. Т., Веверис А. Я. — В кн.: Методы анализа и контроля производства в химической промышленности. Реф. сб. М., НИИТЭхим, 1976, № 7, с. 36—38.
433. Микстайс У. Я., Веверис А. Я. А. с. 556378, 1977 г. (СССР).
434. Микстайс У. Я., Смолова Н. Т., Веверис А. Я. — ЖАХ, 1977, т. 32, № 2, с. 362—365.
435. Веверис А. Я., Микстайс У. Я. А. с. 577459, 1977 г. (СССР).
436. Веверис А. Я., Микстайс У. Я., Юргеница И. К. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1977, № 4, с. 498.
437. Веверис А. Я., Микстайс У. Я. — Хим.-фарм. ж., 1977, т. 11, № 4, с. 135.
438. Веверис А. Я., Микстайс У. Я., Штернберг И. Я. — Химия природных соед., 1977, № 1, с. 132—133.
439. Микстайс У. Я. и др. — Изв. высш. учебн. завед. Химия и химич. технология, 1978, т. 21, № 1, с. 146—148.
440. Микстайс У. Я. и др. — ЖАХ, 1978, т. 33, № 3, с. 605—606.
441. Кашик Т. В., Рассолова Г. В. — ЖАХ, 1977, т. 32, № 8, с. 1600—1608.
442. Ruzicka E. — Chem. Zvesti, 1976, v. 30, № 2, p. 160—166.
443. Kubiak Zoja, Dabrowska A. — Chem. Anal. (PRL), 1976, v. 21, № 3, p. 723.
444. Зеленина Е. Н. А. с. 514238, 1976 г. (СССР).
445. Барабанов В. П. Докт. дис. Казань, КХТИ, 1972.
446. Верма Б. И., Бател Дж. — ЖАХ, 1979, т. 34, № 7, с. 1419—1421.
447. Алдарова Н. Ш., Танганов Б. Б. — ЖОХ, 1969, т. 39, № 6, с. 1280—1282.
448. Норман А. — Усп. химии, 1970, т. 39, № 6, с. 990—1049.
449. Курц А. Л. и др. — ДАН СССР, 1969, т. 187, № 4, с. 807—809.
450. Крешков А. П. и др. — ЖФХ, 1969, т. 43, № 10, с. 2638—2640.
451. Славгородская М. В. Канд. дис., М., МХТИ, 1970.
452. Крешков А. П. и др. — ЖОХ, 1971, т. 41, № 4, с. 913—917.
453. Крешков А. П. и др. — ЖФХ, 1971, т. 45, № 6, с. 1407—1410.
454. Крешков А. П. и др. — ЖАХ, 1972, т. 27, № 6, с. 1166—1171.
455. Гальперн Г. М. Канд. дис. М., МХТИ, 1972.
456. Гальперн Г. М., Гурвич Я. А., Крючкова Н. Ф. — ЖАХ, 1970, т. 25, № 9, с. 1819—1823.
457. Гальперн Г. М., Гурвич Я. А., Ильина В. А. — Труды I ВКНР, 1968, М., МХТИ, ч. I, с. 267—271.
458. Гальперн Г. М., Гурвич Я. А. — В кн.: Тезисы II ВКНР, Харьков, ХГУ, 1968.
459. Крешков А. П., Гурвич Я. А., Гальперн Г. М. — В кн.: Тезисы III ВКНР, Горький, ГПИ, 1971.

460. *Breant M.* — Bull. Soc. Chim. France, 1968, № 12, p. 5065—5072.
461. *Dupin M., Terra J. P.* — J. Electroanal. Chem., 1972, № 35, p. 261—273.
462. *Adelman R. L.* — J. Org. Chem., 1964, v. 29, № 1, p. 1837—1844.
463. *Agami C., Gondouin P.* — Bull. Soc. Chim. France, 1969, № 11, p. 3930.
464. *Fuchs R., Beard I. L., Rodewald R. F.* — J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, № 21, p. 5797—5800.
465. *Васютинский А. И., Азарова Л. Н.* — ЖАХ, 1970, т. 25, № 7, с. 1398—1404.
466. *Зайцев А.* — Ann. Chem. Pharm., 1867, № 144, S. 148.
467. *Szant H. H.* Chemistry of Dimethylsulfoxide, USA, 1970. 97 p.
468. *Ritchie C. D., Uschold R. E.* — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 11, p. 2752.
469. *Andersen K. K. e. a.* — J. Org. Chem., 1966, v. 31, № 9, p. 2859—2862.
470. *Brauman J. I., McMillen D. F., Kanazawa Y.* — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 7, p. 1728—1730.
471. *Brauman J. I., Nelson N. J., Kahl D. C.* — Ibid., 1968, v. 90, № 2, p. 490.
472. *Hiller L. K.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, № 1, p. 30—36.
473. *Gram D. J. e. a.* — J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 21, p. 5774—5784.
474. *Темникова Т. И.* Курс теоретических основ органической химии. 3-е изд. Л., Химия, 1968. 1006 с.
475. *Глазкова Е. Н.* Канд. дис. Харьков, ХГУ, 1975.
476. *Butler J. N.* — J. Electroanal. Chem., 1967, v. 14, № 1, p. 89—116.
477. *McMasters D. L. e. a.* — Anal. Chem., 1967, v. 37, № 1, p. 103—105.
478. *Courtot-Coupez J., Demezét M.* — Bull. Soc. Chim. France, 1967, № 12, p. 4744—4749.
479. *Kolthoff I. M., Chantooni M. K.* — J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 90, № 22, p. 5961—5964.
480. *Яцимирская Н. Т., Бусев А. И.* — В кн.: 2-я Нац. конф. по аналит. химии. Варна, Болгария, 1976, В-50, 120 (болг.).
481. *Соломатин В. Т., Ржавицев С. Н., Артемова Т. Н.* — ЖАХ, 1977, т. 32, № 6, с. 1077—1081.
482. *Qureshi M., Varshney K. G., Rajput P. S.* — РЖХим, 1977, 20Г98.
483. *Krueger J. H.* — Inorg. Chem., 1966, v. 5, № 1, p. 132—136.
484. *Вевеис А. Я., Микстайс У. Я., Юргеевица И. К.* — Изв. АН Латв.ССР. Сер. хим., 1976, № 6, с. 670—674.
485. *Dostal P. e. a.* — Chem. prum., 1976, v. 26, № 9, p. 472.
486. *Sosin Z., Matenko H.* — Chem. Anal. (PSR), 1977, v. 22, № 2, p. 329—335.
487. *Межлумян П. Г.* Канд. дис. М., МХТИ, 1975.
488. *Крешков А. П., Кузнецов В. В., Межлумян П. Г.* — Зав. лаб., 1973, т. 39, № 11, с. 1310—1312.
489. *Крешков А. П., Кузнецов В. В., Межлумян П. Г.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 7, с. 1349—1352.
490. *Кузнецов В. В., Саморукова О. Л.* — ЖАХ, 1979, т. 34, № 11, с. 2198—2202.
491. *Кузнецов В. В., Саморукова О. Л.* — Там же, № 12, с. 2347—2353.
492. *Кузнецов В. В., Саморукова О. Л.* — ЖАХ, 1978, т. 33, № 5, с. 975—977.
493. *Баранов Н. А. и др.* — ЖАХ, 1970, т. 25, № 11, с. 1259—1261.
494. *Khreish E. A., Boltz D. F.* — Microchim. Acta, 1970, № 6, p. 1174—1180.
495. *Jakubiec R. J., Boltz D. F.* — Ibid., p. 1199—1207.
496. *Баранов Н. А.* Канд. дис. Иркутск, Ирк. ГУ, 1972.
497. *Баранов Н. А. и др.* — ЖАХ, 1971, т. 26, № 7, с. 1259—1261; В кн.: Нефтепереработка и нефтехимия, М., ЦНИИТЭнефтехим, 1970, № 5, с. 36—37; 1970, № 6, с. 41; 1971, № 6, с. 31—32.
498. *Баранов Н. А., Власов Н. А., Потехина Л. П.* — В кн.: Тезисы III ВКНР, Горький, ГПИ, 1971.
499. *Gogley D. R., Synnott J. C., Butler J. N.* — Abstracts Third ICNAS, MSU, USA, 1972, p. 14.
500. *Perpel W. J.* — Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, № 5, p. 767—770.
501. *Коренькова О. П., Кваша В. Б.* — Хим. пром., 1961, № 9, с. 33—37.
502. *Левин С. В., Шапиро А. Л.* — Там же, 1965, № 4, с. 264—271.
503. *Gillespie R. J.* — J. Chem. Soc., 1950, № 3, p. 2542—2551.
504. *Крешков А. П., Дроздов В. А., Власова Е. Г.* — Зав. лаб., 1960, т. 26, № 10, с. 1080—1084.
505. *Streuli C. A.* — Anal. Chem., 1959, v. 31, p. 1652—1655; 1960, v. 32, p. 985.
506. *Королев Б. А., Степанов Б. И.* — Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технология, 1968, т. 11, № 10, с. 1193—1195.
507. *Степанов Б. И., Королев Б. А., Боканов А. Н.* — ЖОХ, 1969, т. 39, № 2, с. 316—321.
508. *Badoz-Lambing J., Bardin J. C.* — Abstracts Third ICNAS, MSU, USA, 1972, p. 53.
509. *Швецова Л. Н.* Канд. дис. М., МХТИ, 1972.
510. *Урисбаев Т. У., Щелкунов А. В., Петров С. И.* — ЖАХ, 1978, т. 33, № 11, с. 2235—2239.
511. Труды III ВКНР. Горький, ГПИ, 1974, ч. I. 196 с.; ч. II. 163 с.
512. *Емелин Е. А., Свищунова Г. П.* — Зав. лаб., 1961, т. 27, № 12, с. 1458—1459.
513. *Емелин Е. А., Смыслова Н. Ф., Царфин Я. А.* — Там же, 1962, т. 28, № 8, с. 929.
514. *Morman D. H., Harlow G. S. A.* — Anal. Chem., 1967, v. 39, № 14, p. 1869.
515. *Coetzee J. F., Bertozzi R. I.* — Ibid., 1969, v. 41, № 6, p. 860—862.
516. *Fritz J. S.* Acid-Base Titrations in Non-Aqueous Solvents. Columbus, Ohio, USA, 1952.
517. *Проконьев Б. В., Кашик Т. В.* — В кн.: Труды I ВКНР. М., МХТИ, 1968, с. 53—59.
518. *Федоров Н. Г., Аксененко В. М.* Проблемы аналитической химии. М., Наука, 1970, с. 125—128.
519. *Culp G., Caruso J. A.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, № 6, p. 1329—1333.
520. *Rodsiewicz W., Kokot Z.* — Chem. anal. (PRL), 1966, v. 11, № 5, p. 961—965.
521. *Jasinski T., Kokot Z.* — Ibid., 1968, v. 13, № 1, p. 111—117.
522. *Caruso J. A., Sears R. G., Popov A. I.* — J. Phys. Chem., 1967, v. 71, № 6, p. 1756—1760.
523. *Caruso J. A., Popov A. I.* — Ibid., 1968, v. 72, № 3, p. 918—921.
524. *Caruso J. A., Jons J. G., Popov A. I.* — Chim. Anal. Acta, 1968, v. 40, № 1, p. 49—54.
525. *Hansen R. L.* — J. Org. Chem., 1965, v. 30, № 12, p. 4322—4324.
526. *Gillespie R. J.* — Abstracts Third ICNAS, MSU, USA, 1972, p. 13.
527. *Russell D. G., Senior J. B.* — Ibid., p. 30.
528. *Strewieser A. e. a.* — J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 2, p. 1598—1601.
529. *Vaut K.* — Ibid., 1970, v. 92, № 9, p. 2927—2928.
530. *Богданова Л. А. и др.* — ЖФХ, 1976, т. 50, № 9, с. 2263—2266.
531. *Полтевский Г. В., Якушин А. Н., Савельянов В. П.* — ЖАХ, 1977, т. 32, № 3, с. 636—638.
532. *Remark J. F., Reynolds C. A.* — Talanta, 1976, v. 23, № 9, p. 687—689.
533. *Николаев Г. Н., Цеханский Р. С., Федоров Ю. А.* — ЖАХ, 1978, т. 33, № 5, с. 999—1001.
534. *Mizoguchi T., Ishii H.* — Talanta, 1978, v. 25, № 6, p. 311—316.
535. *Mizoguchi T., Ishii H.* — Ibid., 1979, v. 26, № 1, p. 33—39.
536. *Мискиджьян С. П., Гарновский А. Д.* Введение в современную теорию кислот и оснований. Киев, Вища школа, 1979. 152 с.
537. *Каблуков И. А.* — ЖРФХО, 1891, т. 23, с. 391.
538. *Каблуков И. А., Цакони А.* — Там же, с. 546.
539. *Белл Р.* Протон в химии. Пер. с англ./Под ред. Р. Р. Догонадзе. М., Мир, 1977. 381 с.
540. *Измайлов Н. А.* Влияние растворителей на силу кислот. Изд. АН УССР, Киев, 1948, 1. 368 с.; 2. с. 368—557.
541. *Pearson R. G., Songstad I.* — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 1827. Пер. с англ. — Усп. химии, 1969, т. 38, № 7, с. 1223—1243.
542. *Pearson R. G.* — Ibid., 1963, v. 85, № 22, p. 3533—3539.
543. *Pearson R. G.* — Chemistry in Britain, 1966, v. 2, p. 318; 1967, v. 3, p. 103.
544. *Drago R. S., Kabler R. A.* — Inorg. Chem., 1972, v. 11, № 12, p. 3144—3145.
545. *Крешков А. П.* — ЖФХ, 1976, т. 50, № 7, с. 1735—1739.
546. *Крешков А. П.* — Изв. высш. учебн. завед. Химия и химич. технология, 1976, т. 19, № 5, с. 787—789.
547. *Крешков А. П.* — Rev. Roum. Chim., 1977, v. 22, № 9—10, p. 1289—1295.

548. *Jolly W.* — ICNAS, Hamilton, Ontario, Canada, 1967.
549. *Крешков А. П. и др.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 1, с. 98—101.
550. *Walden P. I.* — Z. Phys. Chem., 1926, Bd. 123, S. 430.
551. Труды I ВКНР. М., МХТИ, 1968, ч. I. 291 с.; ч. II. 130 с.
552. *Лопатин Б. А.* Кондуктометрия. Изд-во Сибирского отд. АН СССР, 1964.
553. *Лопатин Б. А.* Теоретические основы электрохимических методов анализа. М., Высшая школа, 1975. 295 с.
554. *Худякова Т. А., Крешков А. П.* Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. М., Химия, 1976. 304 с.
555. *Измайлов Н. А.* — Труды хим. ф-та и НИИ ХГУ им. А. М. Горького, 1957, т. 18, с. 25—61.
556. *Walden P. I.* Electrochemie Nichtwasseriger Lösungen. Leipzig, 1924. 515 S.
557. *Van der Heijde H. B., Dahmen E. A. M. F.* — Anal. Chim. Acta, 1957, v. 16, p. 378.
558. *Крешков А. П., Гурвич Я. А., Гальперн Г. М.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 12, с. 2440—2445.
559. *Крешков А. П., Ярмаковская Л. Г.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 3, с. 572—575.
560. *Ярмаковская Л. Г.* Канд. дис. М., МХТИ, 1973.
561. *Быкова Л. Н.* — ЖАХ, 1969, т. 24, № 12, с. 1781—1789.
562. *Быкова Л. Н., Петров С. И.* — Усп. химии, 1970, т. 39, № 9, с. 1631—1660.
563. *Быкова Л. Н.* — ЖАХ, 1971, т. 26, № 2, с. 224—230.
564. *Дзюба Н. П.* — В [90], с. 22—27; в [92], с. 96—100.
565. *Khudyakova T. A., Kreshkov A. P.* — Electroanal. Chem., 1971, v. 29, p. 181.
566. *Худякова Т. А., Крешков А. П.* — ЖАХ, 1969, т. 24, № 6, с. 825—828.
567. *Худякова Т. А., Крешков А. П.* — Зав. лаб., 1965, т. 31, № 6, с. 1427—1430; ЖАХ, 1970, т. 25, № 1, с. 11—17.
568. *Крешков А. П., Игнатенкова Е. Н.* — Зав. лаб., 1975, т. 41, № 12, с. 649.
569. *Крешков А. П., Худякова Т. А.* — ЖАХ, 1965, т. 20, № 5, с. 625—629; 1968, т. 23, № 10, с. 1454—1459.
570. *Harlow G. A., Morgan D. H.* — Anal. Chem., 1968, v. 40, № 5, p. 418R—428R.
571. *Lagowski J. J.* — Ibid., 1972, v. 44, № 5, p. 524R—534R.
572. *Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А.* — ЖПХ, 1962, т. 35, № 7, с. 1575—1580.
573. *Крешков А. П. и др.* — ЖАХ, 1965, т. 20, № 4, с. 492—495.
574. *Крешков А. П., Свистунова Г. П., Матвеев В. Д.* — ЖАХ, 1966, т. 21, № 12, с. 1481—1485.
575. *Крешков А. П., Кудрейко И. И.* — Зав. лаб., 1968, т. 34, № 11, с. 1291.
576. *Крешков А. П., Свистунова Г. П.* — ЖАХ, 1969, т. 24, № 3, с. 321—326.
577. *Андреева Л. Т. и др.* — В кн.: Труды III ВКНР, Горький, ГПИ, 1974, с. 50.
578. *Куракина Т. В., Попова Н. М.* — Зав. лаб., 1975, т. 41, № 1, с. 17—18.
579. *Савельянова Р. Т., Савельянов В. П.* — ЖАХ, 1976, т. 31, № 10, с. 2056.
580. *Яковлев П. Я. и др.* — ЖАХ, 1975, т. 30, № 8, с. 1544—1547.
581. *Karlik M., Krofta J., Svoboda Z.* — Sb. VSCHT, Prage, 1974, № 10, p. 83; РЖХим, 1975, 13Г78.
582. *Szajkowska-Lazowska J.* — РЖХим, 1976, 16Г308.
583. *Sesarienkova M., Lamricheva M.* — Petrchemia, 1975, v. 15, p. 105 (словацк.). РЖХим, 1976, 18Г159.
584. *Pape R. F., Prosteanu N.* — Rev. Chim. Roum., 1976, v. 27, № 4, p. 344—345.
585. *Karlik M., Skolnik V.* — Sb. VSCHT, Prage, 1970, v. 6, p. 51; РЖХим, 1973, 19Г15.
586. *Поляк Л. Я., Чейшвили Н. Г.* — Зав. лаб., 1973, т. 39, № 2, с. 134—137.
587. *Денисова Н. И., Голубева А. А.* — ЖАХ, 1972, т. 27, № 6, с. 1221—1222.
588. *Игошев А. Д., Лукашенко В. Н., Кротов Н. Н.* — Зав. лаб., 1973, т. 39, № 2, с. 155.
589. *Bos M., Dahmen E. A. M. F.* — Anal. Chim. Acta, 1971, v. 57, p. 361—370.
590. *Bercik J., Hladky Z., Sakrt M.* — Z. Anal. Chem., 1972, Bd. 261, № 2, S. 113.
591. *Крешков А. П., Кудрейко И. И.* — ЖАХ, 1969, т. 24, № 9, с. 1300—1304.
592. *Champion C. E., Vuch D. G.* — Anal. Chem., 1973, v. 45, № 4, p. 640—644.
593. *Ершов Б. П. и др.* — ЖАХ, 1956, т. 11, № 2, с. 139—143.
594. *Van Meurs N., Dahmen E. A. M. F.* — Anal. Chim. Acta, 1958, v. 19, № 1, p. 64—73.
595. *Malmstadt H. V., Vassallo D. A.* — Anal. Chem., 1959, v. 31, № 5, p. 862.
596. *Крешков А. П., Дроздов В. А., Петров С. И.* — В кн.: Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1961, т. 32, с. 318—321.
597. *Harlow G. A., Wyld G. E. A.* — Anal. Chem., 1958, v. 30, № 1, p. 69—72.
598. *Крешков А. П., Колосова И. Ф.* — ЖАХ, 1970, т. 26, № 6, с. 1234—1235.
599. *Крешков А. П., Быкова Л. Н., Мхитарян Н. А.* — ДАН СССР, 1960, т. 132, № 5, с. 1090—1092.
600. *Крешков А. П. и др.* — Зав. лаб., 1966, т. 32, № 3, с. 285—286.
601. *Bark L., Bate P.* — Analyst, 1972, v. 97, p. 783—786.
602. *Tarhorn J. E., Davies C. M., Caruso J. A.* — Talanta, 1975, v. 22, № 7, p. 611.
603. *Коренман И. М., Гурьев И. А.* — ЖАХ, 1975, т. 30, № 10, с. 1898—1902.
604. *Вучурович Б. Д., Иванович М. С.* — Гласник хем. друшт. Београд, 1974, т. 39, № 3—4, с. 301—310; РЖХим, 1976, 9Г263.
605. *Krahulcova A.* — Electroizol. a Kabl. Tehn., 1971, v. 24, p. 1; РЖХим, 1972, 1Г208.
606. *Scott W. J., Svehla G.* — Analyst, 1971, v. 96, p. 785—797.
607. *Крешков А. П. и др.* — В кн.: Химические активные полимеры и их применение. Л., Химия, 1969, с. 282—286.
608. *Крешков А. П., Быкова Л. Н., Смолова Н. Т.* — Лакокрасочн. матер. и их прим., 1963, № 3, с. 50—54.
609. *Крешков А. П., Быкова Л. Н., Смолова Н. Т.* — ЖАХ, 1964, т. 19, № 2, с. 156—162.
610. *Крешков А. П., Смолова Н. Т.* — Лакокрасочн. матер. и их прим., 1967, № 1, с. 48—50.
611. *Смолова Н. Т., Бурмистрова Т. И., Крешков А. П.* — Изв. высш. учебн. завед. Химия и химич. технология, 1975, т. 18, № 10, с. 1556—1559.
612. *Крешков А. П., Смолова Н. Т., Бурмистрова Т. И.* А. с. 508739, 1976 г. (СССР).
613. *Lucchesi C. A. e. a.* — Anal. Chem., 1974, v. 46, № 9, p. 1331—1334.
614. *Гурьев И. А., Коренман И. М., Лапина А. В.* — Зав. лаб., 1976, т. 42, № 8, с. 918—919.
615. *Таушканов В. П., Блохин А. А., Кузин И. А.* — ЖПХ, 1976, т. 49, № 7, с. 1585—1588.
616. *Усманов Х. У., Торопов А. П., Гордиенко А. А.* — ДАН УзССР, 1973, № 1, с. 31—32.
617. *Крешков А. П., Смолова Н. Т., Бурмистрова Т. И.* А. с. 483622, 1975 г. (СССР).
618. *Waltz J. E., Taylor G. B.* — Anal. Chem., 1947, v. 19, № 7, p. 448—450.
619. *Glenn R. A., Olleman E. D.* — Ibid., 1954, v. 26, № 2, p. 350—352.
620. *Patchornik A., Rogozinski S. E.* — Ibid., 1959, v. 31, № 6, p. 985—989.
621. *Заринский В. А., Ермаков В. И.* Высокачостный химический анализ. М., Наука, 1970. 200 с.
622. *Minczewski J., Hojnacka A.* — Chem. anal. (PRL), 1959, v. 4, № 1, p. 89—96.
623. *Крешков А. П., Быкова Л. Н., Мхитарян Н. А.* — ЖАХ, 1959, т. 14, № 5, с. 529—533.
624. *Крешков А. П., Быкова Л. Н., Кириллова О. Ф.* — ЖАХ, 1965, т. 20, № 8, с. 840—844.
625. *Крешков А. П., Яровенко А. Н., Зеленина Л. Н.* — Лакокрасочн. матер. и их прим., 1965, № 4, с. 58—60.
626. *Siggia S., Florato N. A.* — Anal. Chem., 1953, v. 25, № 5, p. 797—798.
627. *Garrett E. R., Guile R. L.* — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 10, p. 4533.
628. *Narsimhan G., Saletore S. A.* — Anal. Chem., 1951, v. 23, № 9, p. 1315—1317.
629. *Стогнушко Д. П. и др.* — ЖАХ, 1975, т. 30, № 7, с. 1442—1445.
630. *Крешков А. П., Кудрейко И. И.* — В кн.: Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1969, т. 62, с. 232—234.
631. *Крешков А. П., Белятинская Л. Н., Чеснокова С. М.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 2, с. 372—375.
632. *Крешков А. П. и др.* — ЖАХ, 1971, т. 26, № 10, с. 2013—2018.

633. Крешков А. П., Балятинская Л. Н. — Лакокрасочн. матер. и их прим., 1964, № 6, с. 43—45.
634. Крешков А. П., Балятинская Л. Н., Чеснокова С. М. — Пластмассы, 1972, № 8, с. 69—71.
635. Крешков А. П., Балятинская Л. Н., Турьян Я. И. — Там же, 1965, № 2, с. 52—53.
636. Крешков А. П., Балятинская Л. Н. — Каучук и резина, 1965, № 10, с. 55—56.
637. Крешков А. П., Балятинская Л. Н., Чеснокова С. М. — ЖАХ, 1973, т. 28, № 8, с. 1571—1575.
638. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Смолова Н. Т. — Пластмассы, 1962, № 6, с. 51—53.
639. Крешков А. П., Балятинская Л. Н. — Зав. лаб., 1966, т. 32, № 2, с. 141.
640. Яровенко А. Н., Поболь Н. П. — Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974, вып. 81, с. 97—98.
641. Крешков А. П., Худякова Т. А., Арбатский А. П. — Пластмассы, 1967, № 4, с. 63—66.
642. Крешков А. П. и др. — Нефтехимия, 1966, т. 6, № 2, с. 329—332.
643. Крешков А. П., Балятинская Л. Н., Турьян Я. И. — ЖАХ, 1964, т. 19, № 8, с. 1025—1028.
644. Крешков А. П., Балятинская Л. Н. — Пластмассы, 1969, № 5, с. 62—63.
645. Крешков А. П. и др. — Там же, 1970, № 2, с. 64—67.
646. Bledzki A., Kwasek A. — Chem. Analit. (PRL), 1975, v. 20, № 1, p. 185—189.
647. Крешков А. П., Балятинская Л. Н., Курченко Т. В. А. с. 466451, 1975 г. (СССР).
648. Содэ Канзмас, Идзуметани Садао, Мацусо Юкио — Bull. Res. Inst. Food Sci., Kyoto Univ., 1974, v. 37, p. 42 (японск.); РЖХим, 1975, 1Г228.
649. Крешков А. П., Балятинская Л. Н., Чеснокова С. М. А. с. 368543, 1973 г. (СССР).
650. Dean J. A., Cain C. — Anal. Chem., 1955, v. 27, № 2, p. 212—214.
651. Васютинский А. И., Азарова Л. Н., Гудзь О. Д. — ЖАХ, 1970, т. 25, № 11, с. 2249—2252.
652. Васютинский А. И., Ткач А. А., Дулова В. И. — В кн.: Труды III ВКНР. Горький, 1974, с. 75—80.
653. Корчагин В. Б., Васильев В. И., Точеная Н. П. — Хим.-фарм. журн., 1973, т. 7, № 4, с. 57—58.
654. Георгиевский В. П. — В кн.: Проблемы аналитической химии. М., Наука, 1970, т. I, с. 94—101.
655. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Смолова Н. Т. А. с. 161725, 1964 г. (СССР).
656. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Смолова Н. Т. — Пластмассы, 1964, № 10, с. 49—51.
657. Крешков А. П., Михайленко Ю. Я., Тумовский Л. А. — ЖАХ, 1964, т. 10, № 11, с. 1293—1298.
658. Крешков А. П., Васильев В. И., Тумовский Л. А. — Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965, вып. 48, с. 39—42.
659. Крешков А. П., Тумовский Л. А. — ЖАХ, 1966, т. 21, № 5, с. 606—609.
660. Крешков А. П. и др. — Изв. высш. учебн. завед. Химия и химич. технология, 1966, т. 9, № 1, с. 72—75.
661. Hajtendorf M., Lorenz D. — Z. Phys. Chem. (DDR), Bd. 255, № 5, S. 1009.
662. Kahulcova A. — Electroisol. a Kabl. Techn., 1975, v. 28, p. 88 (словацк.); РЖХим, 1976, 1Г261.
663. Schwartz G. A., Barker V. J. — Talanta, 1975, v. 22, № 9, p. 773—775.
664. Крешков А. П. и др. А. с. 235369, 1969 г. (СССР).
665. Аксенова А. Р., Булыгин Б. М. — ЖАХ, 1975, т. 30, № 3, с. 569—573.
666. Емелин Е. А. и др. — Зав. лаб., 1971, т. 37, № 10, с. 1185—1186.
667. Мизеровский Л. Н., Пайкачев Ю. С., Крюкова В. М. — Изв. высш. учебн. завед. Химия и химич. технология, 1972, т. 15, № 7, с. 1034—1036.
668. Dick I., Parvu D. — Rev. Chim. Roum., 1974, v. 25, № 12, p. 1020—1025.
669. Беленькая С. Л., Тихомирова Г. П. — Зав. лаб., 1971, т. 37, № 8, с. 907.
670. Крешков А. П., Сенецкая Л. П., Кошечая Т. М. — ЖАХ, 1973, т. 28, № 11, с. 2238—2240.
671. Крешков А. П., Швецова Л. Н., Емелин Е. А. — Пластмассы, 1968, № 10, с. 52—54.
672. Willems G., Peters O., De Ranter C. — Analyst, 1976, p. 47; РЖХим, 1976, 13Г265.
673. Dick I., Parvu D. — Rev. Chim. Roum., 1974, v. 25, № 12, p. 1020—1025.
674. Nakao Makoto — Res. Reports Ariako Techn., 1970, № 6, p. 35 (японск.); РЖХим, 1975, 6Г216.
675. Рублев В. В., Макарова Л. К., Суханов С. В. — ЖАХ, 1975, т. 30, № 9, с. 1801—1804.
676. El-Rabbat N. A., Abou-Ouf A. A. (Egypt). — J. Pharm. Sci., 1974, v. 15, p. 277; РЖХим, 1975, 15Г206.
677. Петрова Я., Янкова М., Христова М. — Труды НИИ фарм., 1974, т. 9, с. 459—466 (болгарск.); РЖХим, 1975, 16Г208.
678. Аксенов В. М. и др. — В кн.: Труды III ВКНР, Горький, 1974, ч. I, с. 45—49.
679. Грибова Е. А., Левин Е. С. — Зав. лаб., 1958, т. 24, № 11, с. 1356—1358.
680. Das M. N., Mukhrjee D. — Anal. Chem., 1959, v. 31, № 2, p. 233—237.
681. Крешков А. П., Андреев П. А., Василева С. В. — Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967, вып. 54, с. 111—114.
682. Крешков А. П., Балятинская Л. Н. — ЖАХ, 1969, т. 24, № 12, с. 1832—1835.
683. Крешков А. П. и др. А. с. 368537, 1973 г. (СССР).
684. Алдарова Н. Ш., Ерышев Б. Я., Танганов Б. Б. — В кн.: Проблемы аналитической химии, т. I, М., Наука, 1970, с. 114—118.
685. Крешков А. П., Алдарова Н. Ш., Танганов Б. Б. — ЖАХ, 1970, т. 25, № 2, с. 362—368.
686. Обтемперанская С. И., Егорова Т. А. А. с. 286329, 1969 г. (СССР).
687. Коженков В. П. и др. — Зав. лаб., 1971, т. 37, № 7, с. 781—782.
688. Krishna K. V. — Talanta, 1975, v. 22, № 11, p. 920—921.
689. Harlow G. A., Noble C. M., Wyld G. E. A. — Anal. Chem., 1956, v. 28, № 5, p. 784—786.
690. Bruss D. V., Harlow G. A. — Ibid., 1958, v. 30, № 11, p. 1836—1839.
691. Крешков А. П., Сенецкая Л. П., Доможакова Л. М. — ЖАХ, 1973, т. 28, № 1, с. 152—158.
692. Крешков А. П., Балятинская Л. Н. — Лакокрасочн. матер. и их прим., 1969, № 4, с. 62—64.
693. Фиалко М. М., Балашова А. Н., Ляшенко А. Ф. — ЖАХ, 1970, т. 25, № 8, с. 1648—1650.
694. Kaufman S. — Anal. Chem., 1975, v. 47, № 3, p. 494—497.
695. Георгиевский В. П. — В кн.: Труды III ВКНР. Горький, ч. I, 1974, с. 86—90.
696. McKinney R. W., Reynolds C. A. — Talanta, 1958, v. 1, № 1, p. 46—54.
697. Shaefer W. E., Balling W. J. — Anal. Chem., 1951, v. 23, № 8, p. 1126—1128.
698. Perkin A. G. — J. Chem. Soc., 1905, p. 107—110.
699. Perry H. M., West T. F. — Analyst, 1942, v. 67, № 794, p. 152—161.
700. Дринберг А. Я., Яковлев А. Д., Соколова З. С. — Зав. лаб., 1957, т. 23, № 1, с. 26.
701. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Ардашикова В. Д. — Пластмассы, 1969, № 6, с. 60—62.
702. Крешков А. П., Казарян Н. А., Шулунова К. Н. — Изв. высш. учебн. завед. Химия и химич. технология, 1973, т. 16, № 4, с. 527—529.
703. Крешков А. П., Казарян Н. А., Шулунова К. Н. — ЖАХ, 1972, т. 27, № 1, с. 169—172.
704. Крешков А. П., Казарян Н. А., Шулунова К. Н. — Пластмассы, 1968, № 4, с. 53—55.
705. Крешков А. П. и др. — Лакокрасочн. матер. и их прим., 1973, № 2, с. 51—52.
706. Крешков А. П., Дроздов В. А., Колчина Н. А. — ЖАХ, 1964, т. 19, № 10, с. 1177—1182.
707. Крешков А. П., Дроздов В. А., Колчина Н. А. — Зав. лаб., 1965, т. 31, № 2, с. 160—163.

708. Крешков А. П., Дроздов В. А., Колчина Н. А. — ЖАХ, 1967, т. 22, № 1, с. 123—127.
709. Рублев В. В., Терентьев В. А. — ЖАХ, 1971, т. 26, № 2, с. 405.
710. Крешков А. П. и др. — Зав. лаб., 1956, т. 22, № 6, с. 660—661.
711. Комиссаренко В. П. и др. — ЖАХ, 1975, т. 30, № 1, с. 28—32.
712. Крешков А. П., Балятинская Л. Н., Курченко Т. В. А. с. 473093, 1975 г. (СССР).
713. Певзнер И. Д., Лютикова Н. Н., Глогова Е. А. — В кн.: Труды III ВКНР. Горький, 1974, ч. 1, с. 148—151.
714. De Vries J. E., Schiff S., Gantz E. St. C. — Anal. Chem., 1955, v. 27, № 11, p. 1814—1815.
715. Fritz J. S., Moye A. J., Richard M. J. — Ibid., 1957, v. 29, № 11, p. 1685.
716. Sarson R. D. — Ibid., 1958, v. 30, № 5, p. 932—937.
717. Крешков А. П., Тумовский Л. А. — Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968, вып. 58, с. 294—297.
718. Крешков А. П., Тумовский Л. А. — Изв. высш. учебн. завед. Химия и химич. технология, 1966, т. 9, № 2, с. 261—264.
719. Аксененко В. М., Крешков А. П., Татарникова З. В. — ЖАХ, 1970, т. 25, № 10, с. 2028—2032.
720. Крешков А. П., Аксененко В. М. — В кн.: Труды III ВКНР. Горький, 1974, ч. 1, с. 114—119.
721. Аксененко Е. Г., Аксененко В. М. — В кн.: Проблемы аналитической химии. М., Наука, 1970, т. I, с. 112—114.
722. Аксененко В. М., Татарникова З. В. — Там же, с. 118—124.
723. Исаев Э. И. и др. — ЖАХ, 1976, т. 31, № 5, с. 932—934.
724. Федоров Н. Г., Аксененко В. М. — В кн.: Проблемы аналитической химии. М., Наука, 1970, т. I, с. 125—128.
725. Борк В. А., Крешков А. П., Швыркова Л. А. А. с. 141334, 1961 г. (СССР).
726. Крешков А. П., Борк В. А., Апаршева М. И. А. с. 160505, 1964 г. (СССР).
727. Крешков А. П., Борк В. А., Апаршева М. И. — ЖАХ, 1963, т. 18, № 10, с. 1149—1154.
728. Крешков А. П., Мышляева Л. В., Краснощекоев В. В. А. с. 151858, 1962 г. (СССР).
729. Крешков А. П., Дроздов В. А., Власова Е. Г. А. с. 137299, 1961 г. (СССР).
730. Крешков А. П. и др. А. с. 168511, 1965 г. (СССР).
731. Крешков А. П., Дроздов В. А., Тарасянц Р. Р. А. с. 156742, 1963 г. (СССР).
732. Крешков А. П., Дроздов В. А., Власова Е. Г. — Изв. высш. учебн. завед. Химия и химич. технология, 1960, т. 3, № 1, с. 85—87.
733. Крешков А. П., Дроздов В. А. — ДАН СССР, 1960, т. 131, № 6, с. 1345.
734. Тарасянц Р. Р., Бондаревская Е. А. А. с. 307280, 1971 г. (СССР).
735. Крешков А. П., Дроздов В. А., Романова А. Д. А. с. 249798, 1969 г. (СССР).
736. Крешков А. П., Мышляева Л. В., Краснощекоев В. В. А. с. 161956, 1964 г. (СССР).
737. Крешков А. П., Борк В. А., Швыркова Л. А. — ЖАХ, 1962, т. 17, № 3, с. 359—361.
738. Крешков А. П. и др. — ЖАХ, 1963, т. 18, с. 1375—1379.
739. Крешков А. П. — ДАН УССР, 1960, т. 9, № 11, с. 1255—1257.
740. Крешков А. П. — Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1962, вып. 32, с. 333.
741. Крешков А. П., Борк В. А., Апаршева М. И. — Изв. высш. учебн. завед. Химия и химич. технология, 1964, т. 7, № 5, с. 742—746.
742. Subert Ja., Biskupova V. — Chem. Prum., 1974, v. 24, p. 627; РЖХим, 1975, 11Г62.
743. Рубцова Е. С., Штемлер С. И., Орлов С. И. — Хим. средства защиты растений, 1975, вып. 5, с. 160—162; РЖХим, 1975, 23Г201.
744. Фялалко М. М., Балашова А. Н. — ЖАХ, 1975, т. 30, № 8, с. 1637—1639.
745. Баусова Н. В., Минакова Л. И. — В кн.: Труды III ВКНР. Горький, 1974, ч. I, с. 61.
746. Хантургаева Г. И., Милаев С. М., Крешков А. П. — ЖАХ, 1975, т. 30, № 1, с. 95—98.

747. Крешков А. П., Яровенко А. Н., Зельманова И. Я. А. с. 147363, 1962 г. (СССР).
748. Милаев С. М., Хантургаева Г. И., Крешков А. П. — Зав. лаб., 1976, т. 42, № 10, с. 1167—1169; Крешков А. П. — Wiss. Z. Chem. Leuna-Merseburg, 1964, Bd. 6, № 3, 4, S. 255—257; 1978, Bd. 20, № 1, S. 56—66.
749. Крешков А. П. и др. — Зав. лаб., 1972, т. 38, № 10, с. 1195—1196.
750. Philipp V., Dautzenberg H. — Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden. 1975, Bd. 24, S. 41; РЖХим, 1976, 1Г273.
751. Yoshimura Chozo — Bunseki, 1979, № 50, p. 106—110; РЖХим, 1979, 18Г1.
752. Емелин Е. А., Маркова О. А. — ЖАХ, 1974, т. 29, № 9, с. 1812—1817.
753. Agarwal S. P., Walash M. I. — Indian J. Pharm., 1974, v. 36, p. 47; РЖХим, 1975, 4Г257.
754. Lotan Noah e. a. — Mikrochem. J., 1975, v. 20, p. 534; РЖХим, 1977, 1Г183.
755. Борк В. А., Швыркова Л. А., Файзулаев О. — ЖАХ, 1974, т. 29, № 9, с. 1844.
756. Казаринов Н. А., Дзюба Н. П. — В кн.: Труды III ВКНР. ч. 1, Горький, 1974, с. 104—108.
757. Jacob T. J., Nair C. G. R. — Talanta, 1972, v. 19, № 3, p. 347—351.
758. Cooksey B. G. e. a. — Ibid., 1973, v. 20, № 4, p. 371—381.
759. Winstein S. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 9, p. 2597—2598.
760. Семенченко В. К., Шахпаронов М. И. — ЖФХ, 1948, т. 22, № 2, с. 243.
761. Жданов С. И. — Усп. химии, 1973, т. 42, № 9, с. 1698—1707.
762. Майрановский С. Г., Страдынь Я. Л., Безугельный В. Д. Полярография в органической химии. Л., Химия, 1975. 351 с.
763. Крешков А. П., Рогатинская С. Л., Эмирджанова Г. Н. — ЖОХ, 1977, т. 47, № 6, с. 1379—1383.
764. Эмирджанова Г. Н. Канд. дис. М., МХТИ, 1979.
765. Электрохимия металлов в неводных растворах. Пер. с англ./Под ред. Я. М. Колодыркина, М., Мир, 1974.
766. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. Пер. с англ. М., Химия, 1974. 480 с.
767. Байзер М., Коки Ж., Паркер В. и др. Электрохимия органических соединений. Пер. с англ./Под ред. А. П. Томилова и Л. Г. Феоктистова, М., Мир, 1976. 731 с.
768. Турьян Я. И. — ДАН СССР, 1955, т. 102, № 2, с. 295—296.
769. Плесков В. А. — ЖФХ, 1946, т. 20, № 1, с. 153—163.
770. Strehlow H. Electride Potentials in Non-Aqueous Solvents. In: Lagovski (Editor) «Chemistry of Non-Aqueous Solutions», 1966, v. 2, p. 129—172.
771. Плесков В. А. — Усп. химии, 1947, т. 16, № 3, с. 254—278.
772. Измайлов Н. А., Александров В. В. — ЖФХ, 1957, т. 31, № 12, с. 2619—2625; 1958, т. 32, № 2, с. 404—411; Фрумкин А. Н. — Усп. химии, 1946, т. 15, № 4, с. 385—402.
773. Измайлов Н. А., Иванова Е. Ф. — ЖФХ, 1955, т. 29, № 8, с. 1422—1431; № 9, с. 1614—1623.
774. Хомутов Н. Е. — В кн.: Итоги науки. Электрохимия. М., ВИНТИ. 1967. 64 с.
775. Хомутов Н. Е. — ЖФХ, 1968, т. 42, № 9, с. 2223—2229.
776. Erdey L., Meisel T., Rady C. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1961, v. 26, № 1, p. 71—76.
777. Hinsvark O. N., Stone K. G. — Anal. Chem., 1955, v. 27, № 3, p. 371—373.
778. Ibid., 1956, v. 28, № 3, p. 334—337.
779. Bauer D., Bouchet M. — Abstracts Third ICNAS, 1972, MSU, USA, p. 17.
780. Maylor R., Gill J. V., Goodall D. C. — Ibid., p. 35, 36.
781. Измайлов Н. А. и др. — ДАН СССР, 1955, т. 100, с. 101—104; Усп. химии, 1955, т. 24, № 3, с. 346—376.
782. Горшков В. И., Панченков Г. М. — ДАН СССР, 1957, т. 114, с. 575—578.
783. Панченков Г. М., Горшков В. И. — ЖФХ, 1958, т. 32, № 2, с. 361—367; № 3, с. 616—619.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

химические названия, встречающиеся в указателе — неводные растворители

- Автопротолиз 38—42, 48, 50, 56, 61, 71, 98, 117, 134
 Акцептор-кислота 141
 Акцептор-основание 141
 Амиды как растворители 36, 39, 112—115
 Аммиак жидкий 36, 76—85
 Амфипротные (амфотерные) растворители 15, 17, 19, 20, 89—97
 Амфотерные растворители см. Амфипротные растворители
 Апротонные (непротолитические) растворители 15, 17, 20, 21, 98—101
 Ацетон (диметилкетон) 29, 35, 39, 187
 Ацетонитрил 36, 39, 103—107, 187
 Гексаметилфосфортриамид 36, 39, 115, 116
 ДАР см. Диполярные апротонные растворители
 Диметилацетамид 39, 113
 Диметилкетон см. Ацетон
 Диметилсульфоксид 36, 39, 118—126, 187, 192
 N,N-Диметилформамид 36, 39, 112—115, 187
 Диоксид серы (жидкий) 100
 Диполярные апротонные растворители (ДАР) 21, 102—130, 193
 Дифференцирующее действие растворителей см. Дифференцирующий эффект
 Дифференцирующий эффект 27, 28, 173—175
 Диэлектрическая проницаемость растворителей 34—36, 39
 влияние на нивелирующе-дифференцирующее действие 177—180
 Диэтилацетамид см. Амиды
 Диэтилформамид см. Амиды
 Донор-кислота 141
 Донор-основание 141
 «Жесткие» кислоты и основания 145, 146, 149
 Ионная ассоциация 34—38
 Ионы лиония и лиата 134
 Кетоны как растворители 35, 108—112, 187, 190
 Кислотно-основное взаимодействие (протолитические реакции) 47, 58—60, 62—64, 71, 80—82, 86, 88, 97, 105, 108—110
 в процессе титрования 221
 специфическое 21
 Кислотные (протогенные) растворители 17, 18, 44—74
 Константа(ы) автопротолиза растворителя 29, 30, 40—43, 191
 обозначение (индексация) 30
 равновесия диссоциации электролита 210—213
 собственной кислотности 30
 — основности 30
 Коэффициент титрования 196
 показатель 200
 Льюисовы кислоты и основания 146
 N-Метилацетамид 113
 N-Метилпирролидон-2 36, 116—118, 190
 Метилэтилкетон 35, 159, 160, 187, 190, 204
 «Мягкие» кислоты и основания 145, 146, 149
 Направляющие реакции 163—165
 Неводные растворители см. Растворители
 Неводные растворы 8—12
 кислотность, оценка 191—193
 классификация 11
 основы аналитической химии 167—234
 Нивелирующе-дифференцирующее действие растворителей 175 сл.
 влияние диэлектрической проницаемости 177—180
 — сольватации 181, 182
 критерии 195
 Нивелирующее действие растворителей см. Нивелирующий эффект
 Нивелирующий эффект 25, 170, 171
 Нитрилы как растворители 39
 Нитрометан 39, 128, 129
 Носители протонов (электронов) 152, 157
 Основные (протофильные) растворители 18, 19, 75—88

- Пиридин 39, 87, 88, 187
 Показатель константы автопротолиза 35, 36, 40
 Потенциал полунейтрализации 183
 Принцип ЖМКО 145—151
 Пропиленкарбонат 39, 126—128
 Протогенные растворители см. Кислотные растворители
 Протолитические растворители см. Протонные растворители
 Протонное сродство 157
 Протонно-электронно-гидридная концепция (ПЭГ) 151—166
 Протонные (протолитические) растворители 17
 Протофильные растворители 15
 Растворитель(и) 13
 автопротолиз см. Автопротолиз
 акцепторные 22
 амфипротные 15, 17
 апротонные 15, 17
 влияние на ассоциацию 231
 — на ионообменное равновесие 234
 — на константу диссоциации 212, 213
 — на поведение растворенного вещества 208—234
 — на растворимость вещества 226—228
 — на силу электролитов 167, 168
 — на устойчивость комплексов 230
 — на электродные потенциалы 232, 233
 выбор для титрования 183—203
 высокодифференцирующий (ВДР) 95
 диполярные апротонные 23, 24
 дифференцирующее действие см. Дифференцирующий эффект
 дифференцирующие 27—29, 172
 донорные 22
 инертные 15
 кислотные 15, 17
 классификация 14—29
 — Кольцофа 15
 — по кислотно-основным свойствам 15
 — по способности к образованию водородной связи 16
 — по характеру нивелирующе-дифференцирующего действия 24—29
 — — — участия в протонно-донорно-акцепторном взаимодействии 17—21

- Растворитель(и)
 — — — в электронно-донорно-акцепторном взаимодействии 21—24
 координирующие 22
 нейтральные 15
 некоординирующие 22
 непротолитические 15
 нивелирующе-дифференцирующее действие см. Нивелирующе-дифференцирующее действие растворителей
 нивелирующее действие см. Нивелирующий эффект
 нивелирующие 24, 25, 168—171
 общие сведения 13
 основные 17
 протогенные 15
 протолитические 17
 протонные 17
 протофильные и протофобные 15
 свойства 29—43
 смешанные, преимущественно 42, 43
 сольватирующая способность 32—34
 шкалы кислотности 192, 193
 Растворы 10 см. также Неводные растворы
 Реакции
 аммонизированных электронов 82, 83
 аммонирования 78
 аммонолиза 78, 79
 в амидах 112
 в амфипротных растворителях 89—97
 в апротонных растворителях 98—101
 — — диполярных 102—130
 гомо- и гетероконъюгации 104, 222
 кислотно-основные см. Кислотно-основное взаимодействие
 в кислотных растворителях 44—74
 комплексообразования 103, 104
 в неводных растворителях 44—101
 обмена 45, 76—78
 образования межмолекулярных соединений 46
 окисления — восстановления 47, 79, 231
 в основных растворителях 75—88
 протолитические см. Кислотно-основное взаимодействие
 сольволиза 69, 225, 226
 Редокс-титрование 231—233
 Сверхкислоты 130

- Серная кислота (безводная) 35, 60—67
- Серусодержащие соединения как растворители 36
- Сила электролитов 9, 31, 32
влияние ионных пар 216
— растворителя 167, 168, 214—220
изменение при переводе в другой растворитель 217
- Сольватация 32, 33, 46, 122
координационное число 33
природа 33
связь с ассоциацией 181, 182
энергия 181
- Сольваты, структура 32, 33
- Сольволиз 69, 225, 226
- Спирты как растворители 35, 89—97, 185, 187, 192, 193
изомерные 93—95
- Теория(и) (теоретические воззрения)**
Аррениуса 132, 133
ассоциации ионов 36—38
Бренстеда — Лоури 134—136
Гутмана — Линдквиста 143—145
донорно-акцепторная 136, 137
«жестких» и «мягких» кислот и оснований (ЖМКО) 145—151
Измайлова 140
кислот и оснований 131—167
Льюиса 136, 137
Пирсона 145—151
ПЭГ см. Протонно-электронно-гидридная концепция
сольвосистем 133, 134
сопряженных кислот и оснований 134—136
Усановича 137—139
Шатенштейна 139
Эберта и Конолика 141, 142
электролитической диссоциации 132, 133
- Тetraоксид азота (жидкий) 101
- Титрование в неводных растворителях 220—226
аминокислот 107
в аммиаке 83—85
анилидов с бензойными кислотами 112
в ацетонитриле 106, 107
выбор растворителя 183—203
в диметилсульфоксиде 123—126
- Титрование в неводных растворителях в N,N-диметилформамиде 113—115
динамические равновесия 220—226
иодидов As, Sb, Bi 160
в кетонах 110—112
кислот 204—206
— дикарбоновых 91—95, 106, 111
кислотно-основные взаимодействия 221
коэффициент 196
в N-метилпирролидоне 118
в нитрометане 129
оснований 28, 52, 53, 55
перхлоратов щелочноземельных металлов 160
побочные реакции 222—224
производных пурина 124
в пропиленкарбонате 127, 128
реакции конъюгации 222
редокс 231—233
в серной кислоте 67
в спиртах 97
в уксусной кислоте 51—55
в уксусном ангидриде 57
фенолов и бисфенолов 118
во фториде водорода 73—75
- Уксусная кислота 8, 9, 36, 44—54
Уксусный ангидрид 28, 36, 39
дифференцирующее действие 58
- Фторид водорода (безводный) 35, 67—75
- Число**
донорное 38, 39
сольватации 33
- Шкалы кислотности**
абсолютная (АШК) 183, 193, 194
относительная (ОШК) 183—191
 pH_p и pA 192, 193
- Электродные потенциалы 232, 233
- Электролиты
взаимодействие с растворителем 208—214
диссоциация 210—213
сила см. Сила электролитов
- Электрон аммонизированный, реакции 82, 83
- Этилендиамин 86
- Эфиры как растворители 35, 39

АНАТОЛИЙ ПАВЛОВИЧ КРЕШКОВ

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ**