

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»**

Н. О. Мчедлов-Петросян, Ю. Э. Зевацкий, Д. В. Самойлов

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Утверждено Редакционно-издательским советом
университета в качестве учебного пособия

Санкт-Петербург
2018

УДК 544.36 (075.8)
ББК 24.53:24.23:24.46Я73
М93

Рецензенты

доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии
Казанского федерального университета. ФГАОУВО "Казанский (Приволжский)
федеральный университет"

Р. Р. Амиров;

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией «Структура
и динамика молекулярных и ион-молекулярных растворов»
Института химии растворов им. Г. А. Крестова РАН

А. М. Колкер;

доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой химической технологии
и дизайна текстиля Санкт-Петербургского государственного университета
промышленных технологий и дизайна

А. М. Киселев

Мчедлов-Петросян, Н. О.

М93 Физическая химия. Кислотно-основные равновесия в водных растворах /
Н. О. Мчедлов-Петросян, Ю. Э. Зевацкий, Д. В. Самойлов; под общ. ред.
проф. Н. О. Мчедлова-Петросяна. – СПб.: 2018, 103 С.: ил.
ISBN 978-5-7937-1496-9

Данное учебное пособие посвящено кислотно-основным равновесиям в растворах, главным образом водных. Рассмотрена общая схема диссоциации электролитов, кратко описана специфика влияния органических растворителей на характер ионных равновесий. Обсуждены особенности воды как растворителя, представлены данные о константах диссоциации кислот и о влиянии фоновых электролитов на их значения.

Подробно рассмотрены наиболее распространённые экспериментальные методы определения констант диссоциации кислот в водных растворах: кондуктометрический, потенциометрический, спектрофотометрический, методы растворимости и распределения. Особое внимание уделено проблеме стандартизации шкалы кислотности в водных средах.

Изложение построено на анализе большого количества литературных данных включая исследования последних лет.

Рассчитано на студентов старших курсов и аспирантов, занимающихся кислотно-основными равновесиями и связанными с ними процессами в растворах.

УДК 544.36 (075.8)
ББК 24.53:24.23:24.46Я73

ISBN 978-5-7937-1496-9

© ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2018
© Мчедлов-Петросян Н. О., 2018
© Зевацкий Ю. Э., 2018
© Самойлов Д. В., 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЖИДКИХ СРЕДАХ.....	5
§ 1. Общая схема диссоциации кислот.....	5
§ 2. Влияние природы растворителя на характер диссоциации кислот.....	10
ГЛАВА 2. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ВОДЫ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ.....	14
§ 1. Состояние ионов водорода и гидроксидов в воде.....	14
§ 2. Неоднородности в воде: пузырьки воздуха.....	16
§ 3. Кислотно-основные свойства границы раздела вода / воздух.....	17
ГЛАВА 3. ДИССОЦИАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДЕ.....	19
§ 1. Кислотно-основные реакции в воде.....	19
§ 2. Неорганические и органические соли в воде.....	22
§ 3. Коэффициенты активности ионов и термодинамические значения pK_a	23
§ 4. Избранные значения pK_a	25
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ pK_a	27
§ 1. Кондуктометрический метод.....	27
§ 2. Потенциометрический метод.....	30
§ 3. Методы растворимости и распределения.....	36
§ 4. Спектрофотометрический метод.....	39
ГЛАВА 5. СОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ.....	44
§ 1. Константы диссоциации в воде при высоких ионных силах.....	44
§ 2. Специфические солевые эффекты.....	46
ГЛАВА 6. СТАНДАРТИЗАЦИЯ pH.....	48
§ 1. Стандартизация pH, основанная на потенциометрии.....	48
§ 2. Использование шкалы показателя равновесных концентраций H^+	55
§ 3. Метод функций кислотности.....	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	59
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	60

ВВЕДЕНИЕ

Кислотно-основные реакции в растворах играют ключевую роль во многих процессах и явлениях, чрезвычайно важных для человека. Речь идёт, прежде всего, о функционировании живых организмов и растений, медицине, разнообразных технологиях и их воздействии на окружающую среду. Поэтому все учебники по физической, органической, неорганической и аналитической химии обязательно рассматривают с той или иной степенью детализации свойства и реакции кислот и оснований.

В то же время знакомство с текущей научной литературой показывает, что и без того чрезвычайно обширные сведения о кислотно-основных реакциях регулярно пополняются. Между тем, как объём, так и формат большинства учебников для высшей школы не позволяют даже частично ознакомить учащихся с современным взглядом на состояние иона водорода в воде, с проблемами рН-метрии и с методами количественной оценки кислотно-основных равновесий. Не говоря уже о широкой и разнообразной области неводных растворов (прежде всего – систем на основе органических растворителей), очень много важной и достаточно новой информации имеется о водных растворах.

Целью настоящего небольшого пособия является ознакомление студентов химических (химико-технологических) факультетов и других лиц, связанных с химической проблематикой, с современными представлениями о кислотно-основных равновесиях в жидких средах. После краткого рассмотрения общей схемы диссоциации кислот в органических растворителях главное внимание уделено водным растворам. Рассмотрены современные представления о гидратации ионов H^+ и HO^- , о неоднородностях в жидкой воде, о кислотности границы раздела вода / воздух, о так называемых сильных кислотах. Дана сводка наиболее надёжных значений констант диссоциации самых распространённых слабых кислот и обсуждено влияние индифферентных электролитов на эти значения, подробно рассмотрены важнейшие экспериментальные методы определения констант диссоциации кислот: кондуктометрический, потенциометрический, спектрофотометрический, а также методы растворимости и распределения. В завершение рассмотрены вопросы стандартизации измерений рН в водных растворах на основе рекомендаций ИЮПАК, а также характеристика сильноокислых сред с помощью функций кислотности.

Способ изложения материала предполагает знакомство читателя с основными общехимическими дисциплинами, прежде всего с курсом физической химии. Кроме того, предполагается, что современный читатель имеет доступ к Интернету и располагает возможностью оперативно получать дополнительную информацию по заинтересовавшим его разделам учебника, в том числе и с учётом предлагаемой достаточно обширной библиографии. Можно даже сказать, что мы в некоторых случаях сознательно излагали материал таким образом, чтобы инициировать обращение читателя к цитированным нами оригинальным работам различных авторов.

ГЛАВА 1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

§ 1. Общая схема диссоциации кислот

Предметом данного пособия являются кислотно-основные равновесия в водных растворах. Но вначале мы кратко рассмотрим более общий вопрос – кислотно-основные равновесия в жидких средах, в том числе и прежде всего – в органических растворителях.

Простейший и самый важный случай такого равновесия в растворах – диссоциация кислоты. Термодинамическое значение константы кислотной диссоциации, K_a , характеризует равновесие (1):



Нижний индекс a означает *acidity*. Поскольку константы диссоциации большинства кислот в растворах – величины малые, то общепринято выражать их в логарифмической форме в виде $\text{p}K_a \equiv -\log K_a$. Иногда используется величина, обратная константе кислотной диссоциации, а именно константа протонирования аниона A^- , K_{H} ; $\log K_{\text{H}} = \text{p}K_a$. Константа K_a обычно выражается через активности участников реакции (1) в молярной (несколько реже – в моляльной) шкале

$$K_a = a_{\text{H}^+} \frac{a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (2)$$

В действительности же, по Брёнстеду [1], [2], речь идет о равновесии передачи протона от кислоты HA молекуле растворителя M с образованием иона лиония¹ и аниона кислоты:



Для упрощения, с одной стороны, сольватированный протон обычно обозначают символом H^+ и записывают схему равновесия как (1).

С другой стороны, сольватированный протон может иметь строение и более сложное, чем MH^+ . В целом ряде органических растворителей наиболее вероятной представляется формула HM_2^+ [4]–[8]. В случае водных растворов, ввиду возможности образования водородных связей различных типов, наряду с H_3O^+ рассматриваются структуры H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , H_9O_4^+ , $\text{H}_{11}\text{O}_5^+$ и $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ [5]–[7], [9]–[17]. Согласно другим представлениям, понятие «ион H^+ в водном растворе» обозначает некое динамическое коллективное свойство раствора [18]. Ещё запутаннее может обстоять дело в смешанных растворителях [5], [7], [9]–[13], [19] и в экстракционных системах [20], где ион лиония может иметь сложное строение и содержать молекулы разных растворителей. Так, и для иона HO^- структура H_3O_2^- , возможно, лучше передает состояние аниона гидроксила в растворе.

¹ Термины «лионий» и «лиат» были впервые введены Бьеррумом [3].

Для катионных кислот, рассматриваемых как продукт протонирования основания В, иногда вводят обозначение $K_{\text{ВН}^+}$, по существу идентичное K_a . Кислота может быть также анионной, дианионной и т. д. Экспериментальные методы обычно позволяют определить концентрационные значения констант K_a^c , выраженные через равновесные концентрации, либо, еще чаще, так называемые смешанные константы K_a^m , выраженные через активность иона лиония и равновесные концентрации остальных участников

$$K_a^c = [\text{H}^+] \frac{[\text{A}^-]}{[\text{НА}]} \quad (4)$$

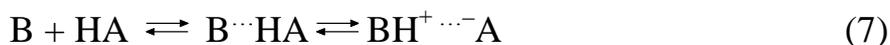
$$K_a^m = a_{\text{H}} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{НА}]} \quad (5)$$

В этих случаях термодинамическое значение вычисляется при помощи концентрационных коэффициентов активности, например:

$$K_a = a_{\text{H}} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{НА}]} \frac{f_{\text{A}^-}}{f_{\text{НА}}} = K_a^m \frac{f_{\text{A}^-}}{f_{\text{НА}}} \quad (6)$$

Особую ценность представляют подходы, позволяющие получить термодинамические значения pK_a . Однако зачастую для решения прикладных задач в биохимии, химической технологии и т. п. знание термодинамических значений pK_a не требуется, и достаточно располагать концентрационными либо смешанными значениями, что сказывается на тенденциях развития методов экспериментального определения pK_a .

Простая схема диссоциации (1) или (3) реализуется не всегда. Так, в инертных неполярных растворителях (бензол, толуол, гексан) молекула кислоты способна отдать протон лишь при наличии в растворе основания, причём превращения протекают, как правило, через стадию образования нейтральных водородно-связанных комплексов (которые в некоторых случаях и оказываются конечным продуктом взаимодействия), а анион кислоты остается в виде ионной пары с протонированным основанием



Для ионных ассоциатов типа В...НА степень превращения в ионные пары $\text{ВН}^+ \cdots \text{А}^-$ и далее в свободные ионы определяется степенью полярности соответствующей водородной связи; имеются данные о дипольных моментах некоторых ассоциатов [6], [20]–[23].

Но и в полярных растворителях возможен механизм непосредственной передачи протона от молекулы кислоты к молекуле основания, минуя растворитель [24], [25]. Как было показано недавно [26], даже в водных растворах возможна реализация обоих механизмов переноса протона от НА к В как через молекулы растворителя, так и непосредственно. При этом присутствие электролитов влияет на относительный вклад двух этих механизмов [26]. Ранние представления о механизме пе-

реноса протона рассмотрены в монографиях Н. А. Измайлова и А. И. Шатенштейна [2], [22], [27], [28].

В неполярных средах, где превращения описываются схемой (7), свободных ионов практически нет, и в связи с этим привычные понятия рН и рK_a утрачивают смысл.

Однако даже в растворителях с не очень низкой относительной диэлектрической проницаемостью, ε_r, более полной по сравнению с уравнением (3) является схема диссоциации кислот по Н. А. Измайлову [2], [22], [27], [28]. В соответствии с этими представлениями диссоциирует, строго говоря, не изолированная кислота НА, а продукт её сольватации молекулами растворителя М (рис. 1). Кроме того, возможна ассоциация ионов лиония с сольватированными анионами кислоты в ионные пары, находящиеся в равновесии с нейтральными молекулами.

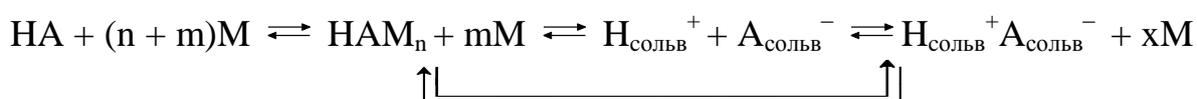


Рис. 1. Общая схема диссоциации электролита в растворе по Измайлову

Равновесие образования НАМ_n характеризуется константой нестойкости, K_{нест}^{*} (включающей в себя активность молекул растворителя), диссоциации его на ион лиония и сольватированный анион – константой диссоциации K_{дис}, образования ассоциата этих ионов (ионной пары) Н_{сольв}⁺А_{сольв}⁻ – константой ассоциации K_{асс}, а превращение неионизированного продукта присоединения НАМ_n в эту ионную пару – константой превращения K_{пр}. Экспериментально определяемую потенциометрическим или кондуктометрическим методами константу равновесия между суммой (равновесной смесью) всех видов электронейтральных частиц свободными ионами Н. А. Измайлов называл «обычной» константой (K_{об}). Нетрудно показать, что из схемы на рис. 1 вытекают следующие соотношения:

$$K_{\text{об}}^{-1} = (K_{\text{нест}}^* + 1) K_{\text{дис}}^{-1} + K_{\text{асс}} = K_{\text{дис}}^{-1} (K_{\text{нест}}^* + 1 + K_{\text{пр}}); \quad (8)$$

$$K_{\text{пр}} = K_{\text{дис}} K_{\text{асс}}. \quad (9)$$

Ассоциация ионов Н_{сольв}⁺ и А_{сольв}⁻ в целом не характерна для растворителей с высоким значением ε_r (когда кулоновское притяжение разноименных зарядов ослаблено), за исключением сред с дефицитом водородных связей, возникающих в так называемых НДС-растворителях, т. е. растворителях, молекулы которых не являются донорами водородной связи².

Взаимопревращение НАМ_n ⇌ Н_{сольв}⁺А_{сольв}⁻ можно рассматривать как своего рода таутомерное равновесие с участием молекул растворителя.

² Соответственно, растворители, молекулы которых могут быть донорами водородной связи, называются НДС-растворителями.

Схема (рис. 1) позволяет объяснить поведение электролитов в растворителях различной природы [2], [20], [22], [27]–[37], например, дифференцирование силы растворенных кислот, т. е. неодинаковое изменение кислотной силы разных кислот при переходе от воды к одному и тому же неводному растворителю [1], [2], [22], [27], [29], [36].

Разумеется, эта схема лишь в самых общих чертах даёт представление о сложности и многообразии процессов, протекающих в электролитных растворах различной природы. В частности, Н. А. Измайлов оговаривал, что процессы ассоциации молекул растворителя, молекул растворенного вещества (например, образование димеров карбоновых кислот в инертных неполярных растворителях) и их сольватов в схеме (рис. 1) им сознательно не рассматриваются [2]. Примеры такого рода усложнённых схем можно найти в литературе [38]. В схеме Н. А. Измайлова представлены, главным образом, частицы и равновесия, доминирующие в тех или иных условиях, в том числе концентрационных. В некоторых случаях соотношения между константами упрощаются. Так, при условии образования прочных сольватных комплексов НАМ_n в растворителях, где ионная ассоциация не проявляется, значение $K_{об}$ совпадает со значением $K_{дис}$, а если растворитель высокоосновный и молекул НА в растворе практически не существует, но при этом возможна ионная ассоциация, то $K_{об} = K_{асс}^{-1}$ и т. д.

Как показывает опыт исследований, в ряде промежуточных случаев получить термодинамические значения всех констант очень сложно, и тогда они определяются как концентрационные.

Следует иметь в виду, что в то время как электрохимические методы исследования позволяют оценить константу равновесия между свободными ионами, с одной стороны, и молекулами и ионными ассоциатами, с другой [2], спектрофотометрические измерения могут в некоторых случаях давать отношение равновесной концентрации $[\text{НА}]$ и суммы $[\text{А}_{\text{сольв}}^-] + [\text{Н}_{\text{сольв}}^+ \text{А}_{\text{сольв}}^-]$. И хотя в большинстве случаев для слабых кислот в полярных растворителях такое различие между *диссоциацией* и *ионизацией* [1], [29] практически незаметно и эти два термина используются как синонимы, всё же следует иметь в виду и эту причину возможного расхождения значений pK_a , полученных различными методами.

Здесь уместно остановиться подробнее на вопросе о терминологии, причём рассмотреть не только кислоты (типичные электролиты-ионогены), но и соли (ионофоры) [39]. В названиях равновесий существует определенная неоднозначность [40].

При рассмотрении электролита-ионогена СА превращение ($\text{СА} \rightleftharpoons \text{С}^+ \text{А}^-$) иногда называют ионизацией, и только дальнейший распад на ионы – диссоциацией [29], [41], [42]. В случае молекул кислот распад на ион катиона и анион в растворе называют как диссоциацией [2], [43], так и ионизацией [44]. Константы других равновесий, например между СА и $\text{С}^+ \text{А}^-$, в ряде случаев могут быть определены спектральными методами [2], [20], [29].

Во избежание путаницы, Фуосс в свое время предложил для константы равновесия между свободными ионами и непроводящими ток частицами

(прежде всего – для солей, т. е. типичных ионофоров) использовать термин «константа ассоциации» [40]. Величина, обратная такой константе, и есть так называемая «обычная» константа по Измайлову (см. выше). Иногда такую константу называют «экспериментальной», K_{exp} [29] или «общей» (over-all), $K_{over-all}$ [42], [45]–[47].

Таким образом, если превращение $НАМ_n$ в ионную пару ($Н_{сольв}^+ А_{сольв}^-$) называть ионизацией и характеризовать константой K_i (по Измайлову: $K_{пр}$), а распад ионной пары на свободные ионы считать диссоциацией и описывать константой K_d (по Измайлову: K_{acc}^{-1}), то экспериментально определяемая электрохимическими методами константа равновесия (K_{exper} , $K_{over-all}$, или $K_{об}$) будет равна [29], [41], [42], [46], [48]–[54]:

$$K_{over-all} = \frac{K_i K_d}{1 + K_i} \quad (10)$$

Это соотношение, являющееся частным случаем уравнения (8), позволяет в ряде случаев понять поведение таких электролитов, как хлорная, сульфоновые, трифторметансульфоновая [41], [42], пикриновая [47], [52], [53] или трихлоруксусная [55] кислоты. Действительно, даже практически 100%-я передача протона от кислоты $НА$ молекулам растворителя не может воспрепятствовать появлению непроводящих ток ассоциатов $МН^{+...-}А$ в случае низкого значения ϵ_r или (и) выраженной склонности частиц $НМ^+$ к образованию водородной связи.

Иногда уточнение состояния кислоты в растворе требует привлечения независимых методов. Например, для выяснения состояния 4-толуолсульфоновой и бензолсульфоновой кислот в диметилсульфоксиде был применен метод комбинационного рассеяния света [56].

Для оценки констант K_i , K_d и $K_{over-all}$ (уравнение 10) для серии кислот – хлорной, трифлатной, 2,4,6-тринитробензолсульфоновой и пикриновой – в тетрагидрофуране ($\epsilon_r = 7.6$) Дешмах, Сиддик и Коэтзи [57] реализовали подход, основанный на применении индикатора. В качестве последнего был использован метиловый красный. Значения pK_d и $pK_{over-all}$ (последнее авторы рассматривают как pK_a) для первых трёх кислот близки, а K_i (или, по Измайлову, $K_{пр}$) составляет от 3 до ≈ 0.1 . Для пикриновой кислоты $K_i = 4 \times 10^{-5}$, $pK_d = 6.8$, $pK_a = 11.6$. Кондуктометрическое определение даёт более высокие значения pK_a ($= K_{over-all}$); различие колеблется от 0.5 до 1.8 логарифмических единиц. Авторы объясняют это явление гораздо большим влиянием примесей на кондуктометрические измерения по сравнению со спектрофотометрическими в случае высоких (≈ 8 – 10) значений pK_a .

Давно известно, что хотя сила многих органических и минеральных кислот в аммиаке ($\epsilon_r = 16.9$) в значительной мере выравнивается за счет взаимодействия с высокоосновным растворителем, значения pK_{exper} ($= pK_{об}$) всё же заметно выше нуля и лежат главным образом в области от 2.5 до 4.4, что обусловлено образо-

ванием ионного ассоциата $\text{NH}_4^+\cdots\text{A}^-$ [2], см. уравнение (8). Более подробно ионные равновесия в жидком аммиаке будут рассмотрены в главе 3. Другой пример такого рода: в 1,1,3,3-тетраметилгуанидине, растворителе с явно выраженной основностью, пикриновая кислота все же не полностью превращается в свободные ионы, а характеризуется значением $\text{p}K_{\text{exper}} = 3.25$, найденным кондуктометрически [51], что объясняется сравнительно низким значением $\varepsilon_r = 11.00$ и образованием ионных ассоциатов пикрата с ионом лиония.

Рассмотренные данные могут вызвать законный вопрос: «Какую же величину следует подразумевать под символом $\text{p}K_a$ при анализе литературных данных?».

Вообще говоря, по определению значение $\text{p}K_a$ соответствует $\text{p}K_{\text{дис}}$ (см. *рис. 1*). В растворителях с высоким значением ε_r и в отсутствие дефицита водородных связей, например в воде и метаноле, $\text{p}K_a = \text{p}K_{\text{об}}$ (или $\text{p}K_{\text{exper}}$, или $\text{p}K_{\text{over-all}}$). В других случаях нельзя исключить образование, наряду с молекулами HA , еще и ионных пар типа $\text{MH}^+\cdots\text{A}^-$ (или $\text{H}_{\text{солюб}}^+\text{A}_{\text{солюб}}^-$). Поэтому экспериментально найденные величины $\text{p}K_{\text{об}}$ могут и не совпадать со значениями $\text{p}K_a$ (см. уравнения (8) и (9)). В предельном случае, в неполярных средах взаимодействия протекают скорее по принципу комплексообразования (7).

§ 2. Влияние природы растворителя на характер диссоциации кислот

При исследовании кислотно-основных равновесий в растворах ключевую роль играет шкала pH . В воде, низших спиртах, диметилсульфоксиде, ацетонитриле и некоторых других растворителях, а также во многих водно-органических смесях эта шкала определена достаточно хорошо. При этом для обозначения функции pH в неводных растворителях обычно используются символы pH_r [2] либо $\text{p}a_{\text{H}}^*$ [58]. В качестве стандартного состояния для активности иона лиония, a_{H}^* , в данном растворителе выбирается гипотетический одномолярный (или одномоляльный) раствор, обладающий свойствами бесконечно разбавленного раствора. В органических растворителях указанного типа шкала $\text{p}a_{\text{H}}^*$ заметно длиннее, чем в воде (в диметилсульфоксиде и ацетонитриле – более чем в два раза).

Сложнее обстоит дело в растворителях со средней и низкой относительной диэлектрической проницаемостью.

Усиление неспецифической ионной ассоциации в спиртах, как правило, становится явным, начиная с бутанола-1 ($\varepsilon_r = 17.4$), и налагает отпечаток на характер кислотно-основных взаимодействий, осложняя определение значений $\text{p}K_a$ [59], [60].

В малополярных НДВС-растворителях ($\varepsilon_r < 10$) степень превращения электролитов в свободные ионы становится всё менее выраженной. К таким растворителям относятся галогеналканы и галогенпроизводные бензола, сложные эфиры карбоксильных кислот и простые эфиры (тетрагидрофуран (ТГФ), 1,4-диоксан). В наименее полярных средах, таких как алканы, бензол и его ал-

килпроизводные, представления о шкалах pH и pK_a неприменимы. Основным видом прототропного взаимодействия в этих средах является перенос протона от кислоты к основанию (7).

Что касается малополярных ДВС-растворителей с сильно выраженными кислотными свойствами, а также сильноосновных растворителей с низкими значениями ϵ_r , то они могут хорошо сольватировать соответственно анионы благодаря способности образовывать водородные связи или катионы вследствие своей электронодонорности. Но диссоциация ионных пар в них обычно незначительна по причине низкой относительной диэлектрической проницаемости. К ним относятся алифатические карбоксильные кислоты (кроме муравьиной), этилендиамин, пиридин и др.

Значительная часть опубликованных значений pK_a относится к водным растворам. Для наиболее употребительных соединений соответствующие сведения собраны в публикациях различных лет [61]–[78].

Множество данных о диссоциации кислот в неводных растворах имеется в ряде статей и монографий [16], [34], [58], [79]–[88]. Большой фактический материал, касающийся кислотно-основных и связанных с ними процессов в самых разнообразных жидких средах, отражён в книге Шарло и Трёмийона [89]. В оригинальном издании 1963 года (на французском языке) отражены данные около пяти тысяч публикаций.

Данные, приведенные в *табл. 1*, дают общее представление о свойствах некоторых органических растворителей (дипольного момента, μ , относительной диэлектрической проницаемости, ϵ_r , и показателя ионного произведения, pK_s) в сравнении со свойствами воды. В частности, видно, как изменяется значение типичной органической кислоты – бензойной.

Значения параметров относятся, как правило, к 25 °С и отобраны на основании сопоставления литературных данных [1], [29], [35], [59], [80], [83], [90], [91]. В некоторых случаях в *табл. 1* даны приближенные оценки (\approx) параметров. Два разных значения или диапазон, в который укладываются данные различных авторов, приведены в том случае, если трудно отдать предпочтение одному значению.

Таблица 1. Значения параметров растворителей и показателя константы диссоциации бензойной кислоты

Растворитель	μ , Дб	ϵ_r	pK_s	pK_a бензойной кислоты
Вода	1.85	78.36	14.00	4.20
Метанол	1.70	32.66	16.7–17.2	9.40
Этанол	1.69	24.55	18.9–19.5	10.25
Пропанол-2	1.66	19.92	20.8–22.0	10.64; 11.75
Бутанол-1	1.66	17.51	21.6	11.48
<i>трет</i> -Бутанол	1.66	12.47	26.8–28.5	15.0
Диметилсульфоксид	4.05	46.45	33.3	11.1

Растворитель	μ , Дб	ϵ_r	pK_s	pK_a бензойной кислоты
<i>N,N</i> -Диметилформамид	3.81	36.71	29.4–31.6	12.3
<i>N</i> -Метилпирролидин-2-он	4.08	32.2	24.15	13.3
Ацетонитрил	3.90	35.94	≥ 33.3	20.7
Ацетон	2.88	20.56	32.5	$\approx (18.2)$
Пропиленкарбонат	4.94	64.92	29	19.7
Нитрометан	3.60	35.87	≥ 24	$\approx (19.5)$

Несмотря на активное развитие методов предсказания и теоретического расчёта pK_a и успехи, достигнутые в последнее время в этой области [92]–[96], продолжают активно применяться и развиваться методы экспериментального определения pK_a .

Надежная количественная характеристика кислотно-основных свойств соединений различной природы в неводных средах важна для понимания свойств как того или иного растворителя, так и растворенных в нем веществ [97]–[99]. Например, в органических растворителях структурные различия более заметным образом отражаются на значениях pK_a . В частности, значение гамметовской константы ρ для бензойных кислот увеличивается от 1.00 для воды до 2.2–2.6 единиц в ацетонитриле, ацетоне, *N,N*-диметилформамиде и диметилсульфоксиде [82], [100]–[102], а для фенолов в этих растворителях даже превышает 4 единицы [103].

Кроме того, сдвиги положения таутомерных равновесий, также вносящие вклад в изменения pK_a , обычно особенно ярко проявляются при переходе от одного индивидуального растворителя к другому.

С прикладной точки зрения существенно, что от значения pK_a зависит возможность, направление и интенсивность процессов переноса веществ, так как эта величина определяет положение кислотно-основного равновесия вещества в данной среде, а значит, заряд равновесных форм и характер электростатических взаимодействий [99]. В то же время величина pK_a является ключевой характеристикой соединения, используемой в физической органической химии.

Однако работа с чистыми (абсолютными) растворителями имеет и оборотную сторону. Не говоря уже о тех сложностях, которые возникают в ряде случаев при получении высокочистых и практически безводных растворителей, большие проблемы создают как сопредельные процессы (например, неполная диссоциация солей в средах с недостаточно высокими значениями ϵ_r и специфическая ассоциация $A^- + HA \rightleftharpoons HA_2^-$ за счет водородных связей в НДВС-растворителях, носящая название «гомоассоциация»), так и трудности стандартизации измерений кислотности, вызванные большой протяженностью шкал pa_H^* и особенностями функционирования индикаторных электродов и электродов сравнения.

Поэтому в качестве сред для определения pK_a часто ограничиваются использованием водно-органических смесей. Они более удобны в работе, так как здесь в значительной мере отсутствуют вышеперечисленные трудности, а растворимость многих органических соединений, малорастворимых в воде, становится уже достаточно высокой. Кроме того, в ряде случаев задачей исследователей являлось выяснение характера зависимости значений pK_a от состава смешанных растворителей. Данных о константах диссоциации кислот в таких системах накоплено к настоящему времени гораздо больше, чем для индивидуальных неводных растворителей.

В последнее время наряду с водно-органическими растворителями часто применяются организованные растворы – водные мицеллярные растворы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и родственные им системы (микроэмульсии, растворы высокомолекулярных соединений и некоторые другие). Диспергированная до нанометровых размеров мицеллярная фаза коллоидных ПАВ, состоящая из дифильных молекул, ориентированных гидрофильной частью к воде, а гидрофобной – внутрь мицеллы, называется псевдофазой. Занимая даже малую часть (менее 1 %) от общего объёма раствора, мицеллы ПАВ могут существенно влиять на положение равновесия в объёмной (водной) фазе, связывая растворенные в воде ионы и молекулы и кардинально изменяя их химическую энергию. Кроме того, наличие мицелл позволяет перевести в растворенное состояние нерастворимые в воде соединения. Разработана специальная методика определения значений pK_a в таких системах; фактически, речь идёт о константах двухфазных равновесий [36], [59], [104]. В настоящее время определено несколько тысяч значений таких констант.

Одной из универсальных областей применения органических растворителей является использование их в качестве сред для проведения титрований, прежде всего кислотно-основных [31], [37], [54], [105]–[115]. Этот подход получил особое распространение при анализе фармпрепаратов [116]–[124]. При этом для рационального применения как растворителей, так и титрантов необходимо располагать надёжными значениями pK_a .

В связи с бурным развитием фармакологии и смежных с ней областей науки (*life science*), для которых главным методом исследования является высокоэффективный биоскрининг, особую актуальность приобретает задача определения физико-химических параметров биоактивных соединений [125]. В число физико-химических свойств, определяющих комплекс основных фармакодинамических и фармакокинетических параметров молекул (так называемый ADMET-профиль: поглощение, распределение, метаболизм, выведение и токсичность), входит численная характеристика кислотно-основных свойств: pK_a . При этом основное направление развития составляют экспресс-методы [126]–[148].

ГЛАВА 2. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ВОДЫ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

§ 1. Состояние ионов водорода и гидроксила в воде

Принято считать, что современный взгляд на структуру жидкой воды, связанный с использованием динамического подхода взамен статического, берёт начало от квазикристаллической модели Бернала и Фаулера [149]. Важную роль сыграла также развитая Френкелем и другими учёными и нашедшая экспериментальное подтверждение идея о наличии в жидкости некоторого подобия дальнего порядка. Представления о наличии в воде молекулярных ассоциатов, о различных структурных типах жидкой воды, находящихся в состоянии равновесия (положение которого зависит от температуры), об ажурном каркасе и свободных молекулах воды, заполняющих пустоты, о «мерцающих кластерах» и т. д. подробно рассмотрены в литературе [1], [29], [149]–[154]. В Интернете имеется специальный сайт, посвящённый свойствам воды [155]. Краткий обзор наиболее известных феноменологических структурных моделей воды можно найти в работе Саркисова [156]. Вместе с тем ни одна из многочисленных моделей не описывает в полной мере всех свойств воды [1], [29].

Разумеется, ключевой особенностью воды является способность её молекул образовывать прочные водородные связи, благодаря чему это соединение с молярной массой 18 остаётся жидким при атмосферном давлении вплоть до 100 °С.

Ионное произведение воды сильно зависит от температуры. По имеющимся данным [66], [157] значения pK_w в моляльной шкале таковы:

$t, ^\circ\text{C}$	15	20	25	30
pK_w	14.340	14.163	13.995	13.836

Переходя к рассмотрению строения ионов лиония в воде, укажем, что формула H_3O^+ была введена ещё в 1907 году Гантцшем [158] и Гольдшмидтом [159]. Принципиальная возможность образования такого иона в жидкой фазе была доказана во многих работах; отметим, например, ЯМР-спектроскопическое исследование в SO_2 в присутствии $\text{HF} + \text{SbF}_5$ (1 : 1) при -15°C [160].

Многочисленные исследования водных растворов кислот, проведенные главным образом при помощи ИК-спектроскопии в различных её вариантах, позволили предположить с большей или меньшей определённой степенью различия формы существования гидратированного протона в воде: H_3O^+ , H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , $\text{H}_{11}\text{O}_5^+$, и т. д. [9], [11], [16], [26], [149], [161]. Долгое время наряду со структурой H_3O^+ , в качестве наиболее вероятных рассматривались так называемые катионы Эйгена и Цунделя: H_9O_4^+ и H_5O_2^+ соответственно [6], [162].

Недавно на основании анализа ИК спектра различных карборановых кислот и хлорной кислоты при концентрациях от 0.176 до 0.75 моль/л в качестве наиболее вероятной была предложена структура $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ или $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ [17, 163],

которую формально можно представить в виде катиона Цунделя с молекулой воды у каждого из водородов иона H_5O_2^+ (рис. 2).

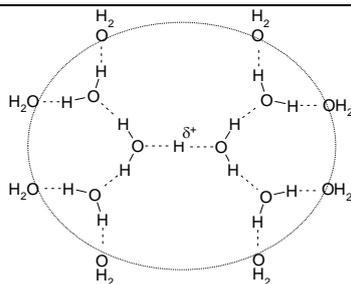


Рис. 2. Схема строения иона $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ в водном растворе [17]

Естественно, в более концентрированных растворах так называемых сильных кислот воды может уже не хватать для такого соотношения $\text{H}^+ : \text{H}_2\text{O}$ в ионе лиония [161], [164], [165].

В литературе рассмотрены и другие структуры, описываемые, например, формулами $\text{H}_{15}\text{O}_7^+$ или $\text{H}_{43}\text{O}_{21}^+$. Целый ряд работ посвящен теоретическому исследованию гидратации протона в воде и свойствам соответствующих гидратов [166]–[174].

Можно также предположить наличие динамического равновесия между различными гидратами протона в воде.

Нужно заметить, что практически все упомянутые структуры гидратированного протона были экспериментально выявлены на основании исследований достаточно концентрированных растворов кислот. Не вполне очевидно, насколько эти представления можно автоматически распространить на область средних и тем более высоких значений pH. Напомним также упоминавшуюся точку зрения Герца, согласно которой понятие «ион H^+ в водном растворе» обозначает некое динамическое свойство раствора [18], а также своеобразный экспериментальный подход для оценки характера гидратации протона [175].

Для иона HO^- в воде также предложен ряд гидратов, например H_3O_2^- или H_7O_4^- [14], [16].

Во всех случаях аномально высокая подвижность избыточных ионов водорода и гидроксила в воде объясняется известным эстафетным механизмом переноса, представления о котором постепенно совершенствовались в течение последнего столетия [158], [171], [176].

Прежде чем перейти к рассмотрению кислотно-основных равновесий растворённых в воде соединений, следует остановиться на некоторых проблемах, время от времени оказывающихся в центре внимания исследователей. Например, это относится к проблеме влияния магнитного поля на некоторые свойства воды и водных растворов [177], [178] (кроме этих двух ссылок примеров можно привести гораздо больше). Во всяком случае, многие (хотя и не все) аномалии объясняются влиянием растворённого кислорода [179].

§ 2. Неоднородности в воде: пузырьки воздуха

Другой периодически напоминающей о себе проблемой является обнаружение неоднородностей в жидкой воде. Такие неоднородности могут быть пузырьками воздуха.

В книге В. Г. Левича [180] (§ 80–85) разбирается влияние ничтожных количеств ПАВ на движение (скорость подъёма) малых газовых пузырьков – последние начинают двигаться как твердые частицы. Разумеется, в роли ПАВ могут выступать органические соединения самых различных классов. Подсчеты показывают, что если в 1 литре содержится 1×10^7 газовых пузырьков диаметром 30–40 мкм, то для создания монослоя на границе раздела необходимо затратить примерно 2×10^{-7} молей ПАВ.

В настоящее время накоплена обширная литература по так называемым аэроаэрозольным – важным в прикладном отношении коллоидным дисперсиям газов в воде, стабилизированным ПАВ. Характерный размер пузырьков лежит в области 10–100 мкм [181]. В случае аэроаэрозолей, согласно модели Себба, на границе раздела возникает тройной слой ПАВ [182].

В роли стабилизаторов могут выступать и неорганические электролиты. Так, согласно гипотезе Данстена, даже малые количества электролитов могут создавать двойной электрический слой вокруг частиц гидрофобных дисперсий в воде [183], [184], а пузырьки воздуха в воде являются гидрофобной коллоидной системой. Ценную информацию о газовых пузырьках в жидкостях можно найти в работах Н. А. Мишук [185]. Наконец, ориентация диполей воды на границе раздела пузырёк / вода может способствовать стабилизации газовой дисперсии, чем в последнее время была объяснена стабильность наноразмерных пузырьков воздуха в воде [186], вопреки теоретическим оценкам, учитывавшим лишь лапласовское давление и растворимость газов [187].

Важный цикл работ был выполнен Н. Ф. Бункиным с соавторами [188]–[192]. В числе прочего, в этих работах рассматривается стабилизация нанопузырьков ионами электролитов, адсорбированными на их поверхности. Недавно проблема стабилизации электролитами дисперсии воздуха в воде была рассмотрена в связи со вспениваемостью морской воды [193].

Проблеме нанопузырьков был посвящён специальный выпуск журнала *Langmuir* (2016, v. 32, № 43). В частности, истории вопроса там была посвящена работа Крэйга и соавторов [194].

Газовая эмульсия с пузырьками микронных размеров, как и любая лиофобная дисперсия, термодинамически неустойчива, но примеси могут обеспечить агрегативную устойчивость во времени.

Возможность существования пузырьков воздуха в воде позволяла сомневаться в возникновении наноразмерных ассоциатов органических молекул в водных растворах при очень больших разбавлениях. В последние годы о таких ассоциатах сообщалось в серии работ И. С. Рыжкиной, А. И. Коновалова и соавторов [195]–[198]. Естественно, при концентрациях растворённого вещества порядка 10^{-8} моль/л и ниже всегда возникают опасения, связанные с возможностью артефактов, наличием в воде пылинок, бактерий и особенно – пузырьков воздуха.

Авторы проведённого недавно специального исследования [199] приводят аргументы против приписывания наблюдаемых эффектов пузырькам воздуха.

Наконец, хотя целью нашего рассмотрения являются растворы, следует некоторое внимание уделить состоянию поверхности воды и, прежде всего проблеме кислотности границы раздела вода–воздух. Ведь, как известно, свойства поверхности растворов неразрывно связаны со свойствами объёмной жидкой фазы.

§ 3. Кислотно-основные свойства границы раздела вода / воздух

В последние годы весьма актуальным стал вопрос о кислотности поверхности воды. С одной стороны, сейчас уже точно установлено, что по данным электрофореза как пузырьки воздуха, так и капли углеводов (т. е. «масел» в коллоидном смысле слова) в воде заряжены отрицательно [200]–[204]. Естественно, это можно объяснить адсорбцией ионов HO^- .

С другой стороны, в последнее время результаты некоторых исследований, проведённых методами квантовой химии и молекулярной динамики, а также спектроскопии, приводят к заключению о существенном сгущении гидратированных протонов на границе раздела вода / воздух [205], [206]. Предполагается даже, что в стандартных условиях, когда значение рН чистой воды равно 7.0, на поверхности это значение снижается по меньшей мере до 4.8 [205]. При этом отмечается противоречие с данными об отрицательном значении ζ -потенциала капель масляных эмульсий и пузырьков воздуха в воде [205]. Подобная точка зрения выглядит противоречащей также данным рН-метрии и электроакустических измерений.

Данная проблема имеет большое значение для химии окружающей среды, в частности, химии атмосферы, для понимания процессов коррозии и т. п. [205]–[207]. Поэтому неудивительно, что указанные противоречия стали предметом обширных дискуссий [202], [208]–[212].

Мы ссылаемся здесь лишь на некоторые работы; публикаций на эту тему гораздо больше, и их можно найти в библиографиях цитированных нами статей.

Недавно Т. Тахара с сотрудниками, применяя технику генерации второй оптической гармоники (*SHG technique*) для определения константы ионизации в монослое гидрофобного кислотно-основного кумаринового индикатора с типом заряда HB^+/B^- , попытались решить вопрос о кислотности границы раздела вода / воздух [213]. Применяя процедуру, принятую для мицелл ПАВ и уже использованную ими ранее для монослоя ионного ПАВ на поверхности воды [214], эти авторы пришли к выводу, что значение рН на поверхности воды на 1.7 ед. ниже, чем в объёмной фазе. Однако такой подход вызывает сомнение. Дело в том, что, как было показано гораздо раньше в серии работ К. В. Айзенталя с сотрудниками [215]–[221], при использовании катионных индикаторов, характеризующихся типом заряда HB^+/B^0 , результат получается противоположным. Более подробно эти проблемы проанализированы в отдельной работе [222].

В целом можно констатировать, что в мономолекулярном или даже немного более толстом слое на поверхности воды, обладающем, судя по данным сольватохромии, низкой полярностью, стабилизируются нейтральные молекулы как в случае катионных кислот, так и нейтральных [222]. Вероятно, уменьшается и значение константы диссоциации воды.

Проблема кислотности поверхности воды продолжает обсуждаться в текущей литературе [223]–[225]. Нам представляется, что конфликтующие точки зрения можно согласовать.

В самом деле, ещё в работах Фрумкина предполагалось существенно отрицательное значение так называемого χ -потенциала поверхности воды по отношению к газовой фазе, связанное, видимо, с ориентацией диполей H_2O внутри жидкой фазы [226]–[229]. По крайней мере, это касается молекул, участвующих в образовании водородных связей [207]. Хотя χ -потенциал является Гальвани-потенциалом и не может быть определён экспериментально, значения его по косвенным оценкам с большой вероятностью составляют от +0.1 до +0.2 В [226], [227], [230]. Положительные концы дипольных молекул воды в среднем направлены в сторону объёмной водной фазы (правда, некоторые экспериментальные методы и теоретическое моделирование приводят к противоположному заключению, т. е. к выводу об отрицательном знаке χ по отношению к жидкой фазе [231]). Для большинства органических растворителей (спирты, кетоны) χ имеет знак, противоположный знаку для воды, и достигает, видимо, значений вплоть до $\chi = -0.5$ В, поскольку группы СН_3 , очевидно, направлены в сторону газовой фазы [227], [232].

Для сравнительно гидрофобных неорганических ионов, таких как Br^- и Γ , теоретические оценки предсказывают преимущественную адсорбцию на поверхности воды [231] в полном соответствии с экспериментальными данными [226]. Для иона гидроксила как теоретические расчёты, так и спектральные измерения приводят к обратным выводам [205], [206].

Но коль скоро положительные концы диполей H_2O ориентированы вглубь водной фазы, закономерно предположить ориентацию вблизи них ионов гидроксила. Это должно обусловить возникновение отрицательного ζ -потенциала пузырьков воздуха при разрыве двойного электрического слоя по поверхности скольжения. Введение в раствор спирта, например пропилового [204], снижает дзета-потенциал по абсолютной величине. Происходит это, очевидно, не из-за конкуренции двух поверхностно-активных агентов – иона гидроксила и молекулы спирта, – а из-за перестройки поверхностного слоя раствора вследствие адсорбции органического компонента. В результате нарушается ориентация молекул воды, обуславливающая сгущение ионов НО^- .

Среди гидрофильных неорганических ионов только катион водорода (гидратированный протон) оказывается поверхностно-активным: в концентрированных водных растворах хлороводородной, хлорной и прочих кислот поверхностное натяжение несколько снижается [233]. Можно допустить, что при этом гидратированные протоны, проникая в поверхностный слой, притягивают

атомы кислорода, изменяя таким путём ориентацию молекул воды. Последние становятся направленными в газовую фазу атомами водорода.

Поэтому можно предположить, что и в разбавленных растворах кислот или даже в чистой воде ионы $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ концентрируются в области отрицательных электрических потенциалов. Авторы недавнего теоретического исследования [206] приходят к заключению о дифильном характере иона H_3O^+ вследствие наличия у него «гидрофобной» части в виде атома кислорода, стремящегося ориентироваться в сторону воздушной фазы. Впрочем, если молекулы H_2O направлены кислородом главным образом в газовую фазу, то вряд ли стремление к такому расположению может стать движущей силой адсорбции иона гидроксония (гидрония) на поверхности воды.

Но даже если допустить сравнительно небольшой поверхностный избыток ионов H_3O^+ (или H_5O_2^+ , ... $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$), локализованных непосредственно в мономолекулярном слое [205], [206], то значение χ -потенциала всё равно с очевидностью определяется ориентацией диполей H_2O . В самом деле, если значение рН на поверхности снижено даже до 4.0, а толщина слоя равна 0.3 нм, то поверхностная концентрация составит один ион водорода на 55 000 нм². При этом конденсация ионов HO^- , концентрирующихся вблизи положительных полюсов диполей воды, обуславливает отрицательное значение ζ -потенциала. Электронейтральность поверхностного слоя в целом будет обеспечена растянутой диффузной областью, содержащей противоионы – ионы водорода.

Гидроксильные ионы, напротив, фиксируют структуру поверхностного слоя (атомами кислорода – в сторону газовой или масляной фазы). Концентрированные растворы щелочей проявляют поверхностно-инактивные свойства, несколько увеличивая поверхностное натяжение раствора по сравнению с чистой водой.

Отметим здесь ещё работу, посвящённую проблеме кислотности на границе раздела лёд / воздух [234].

ГЛАВА 3. ДИССОЦИАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДЕ

§ 1. Кислотно-основные реакции в воде

Как правило (за исключением отдельных случаев, например реакций с участием СН-кислот), скорость переноса протона в кислотно-основных реакциях в воде очень высока [16], [26], [162], [235]. Например, значение константы скорости реакции ($\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$) в воде при 20–25 °С, оцененное при помощи семи различных экспериментальных методов, составило $(1.1\text{--}5.2) \times 10^{10}$ л моль⁻¹ с⁻¹. Еще более высоким значением константы скорости, 1.4×10^{11} л моль⁻¹ с⁻¹, характеризуется реакция ($\text{HO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), являющаяся одной из наиболее быстрых реакций в растворах.

Рассмотрим сначала поведение в воде кислот, которые принято относить к сильным. До создания теории сильных электролитов концентрационную зависимость молярной электропроводимости растворов таких солей, как например NaCl, а также сильных кислот, объясняли неполной диссоциацией. Разуме-

ется, при этом получались явно заниженные значения констант диссоциации, по существу не имеющие реального смысла и к тому же сильно изменяющиеся с изменением концентрации.

Обзор первых, более обстоятельных работ по диссоциации сильных электролитов в воде имеется в статьях О. Редлиха и Т. Ф. Юнга и Л. А. Блэтца [15], [236].

Хотя в большинстве неводных растворителей галогеноводородные, азотная, серная (даже по первой ступени) и хлорная кислоты диссоциируют не полностью, можно с хорошей точностью считать, что в воде превращение в ионы происходит сполна [70], [237]. Классическая концепция Гантцша о нивелировании силы таких кислот водой основана на предположении о превращении всех их в ион водорода и анион.

Но ещё в конце позапрошлого столетия имелись указания на наличие в парах над водным раствором соляной кислоты молекул HCl [238]. Это дало основания для оценок концентрации недиссоциированных молекул, а, следовательно, и констант диссоциации хлороводорода в воде. В ряде работ эти подходы постепенно совершенствовались [16], [239]. Проблема здесь заключается в некоторой неопределенности значения константы Рауля.

Также были использованы методы ЯМР, КРС и некоторые другие подходы [15], [16], [70], [236], [237], [240]. Применение этих методов привело к значению $pK_a = -1.38$ для азотной кислоты, $pK_a = -(0.04-0.90)$ для трифторуксусной и $-(1.20-1.86)$ для метансульфо кислоты; в последнем случае имеются ещё оценки, полученные индикаторным методом: $pK_a = -(0.60-1.11)$. При этом для хлорной кислоты, вплоть до концентраций 8–10 моль/л, не обнаружено признаков неполной диссоциации [16]. Впрочем, в ряде работ были получены оценки pK_a для HClO_4 от -1.6 до -9.9 [241]. В последней работе с использованием различных подходов, в том числе с привлечением кинетических данных, были оценены значения pK_a целого ряда минеральных и арилсульфоновых кислот в водных растворах. Так, для бензолсульфоновой кислоты предложено значение $pK_a = -2.8$, для производных с заместителями Br и NO_2 в *para*-положении: -3.1 и -4.0 соответственно, а для метансульфоновой кислоты -1.92 . Альберт и Сергент для *n*-толуолсульфо кислоты приводят значения -1.34 (метод спектроскопии ^1H ЯМР) и -1.06 (спектроскопия КРС) [44].

Относительно алкил- и арилсульфоновых кислот следует указать, что в растворах серной кислоты в области значений функции кислотности Гаммета $H_0 \leq -6$ возможно протонирование атома кислорода с образованием катиона $\text{R-SO}_3\text{H}_2^+$ [44].

Метод давления паров позволяет расположить галогеноводородные кислоты по силе в следующий ряд: HCl ($pK_a = -(6-7)$) $<$ HBr ($pK_a = -8$) $<$ HI ($pK_a = -9$). Такая последовательность согласуется с данными для этих кислот в ацетонитриле и в ледяной уксусной кислоте. В то же время другие подходы не всегда дают столь четкую закономерность.

Другой набор значений pK_a серии сильных кислот в воде от хлорной (-7.7) до азотной (-1.3) был получен с использованием $pK_a = -3.7$ для HCl [242].

Вообще, для того чтобы при помощи экспериментальных методов уловить недиссоциированную часть обсуждаемых кислот, необходимо работать при высоких концентрациях растворов [166], [243], [244]. Например, Робинзон и Бейтс [239] получили для HCl при 25°C значения $pK_a = -(6.18-6.31)$, работая при моляльности кислоты от 11.76 до 16.82, либо в разбавленных растворах HCl при 15.5 моль/кг LiCl , или при переменной высокой концентрации хлорида лития. В этих условиях активность воды изменяется существенно.

Значения показателя преломления растворов, например, в случае HBr , также могут дать информацию о состоянии кислоты в воде при различных температурах [245], [246].

При использовании некоторых подходов имеет значение состав иона лиония, постулированный в рабочей модели. Так, Д. М. Петкович [243] приводит значения pK_a для HI , HBr и HCl , равные -8.2 , -8.3 и -7.9 , рассчитанные в предположении существования иона H_9O_4^+ . В то же время, если ион лиония рассматривается как H_3O^+ , то эти значения составляют -2.93 , -3.29 и -2.67 соответственно. В этой же шкале автор дает значения $pK_a = -2.19$ (HNO_3), -2.83 (HClO_4) и -3.29 (H_2SO_4 , первая ступень) [243].

Ещё раньше Д. Г. Доубер [247], [248] оценил степень диссоциации хлорной кислоты в водных растворах при высоких концентрациях (до 8.0 моль/л), основываясь на значениях функции кислотности H_0 (см. ниже) и активности воды. Затем тот же автор применил данный подход для метансульфоновой кислоты [249] и иодноватой и азотной кислот [250], вводя в случае необходимости в рассмотрение образование частиц состава ANA^- , т. е. продуктов так называемой гомоассоциации.

В очень концентрированных растворах минеральных кислот состав иона лиония уже зависит от концентрации воды. Кроме того, при работе с концентрированными растворами кислот необходимо учитывать образование ионных пар, например $\text{H}_3\text{O}^+\text{A}^-$ (а не молекул HA), даже в водных системах [166], [251]. Поэтому экспериментально определяемые значения констант равновесий могут зависеть от использованного метода (например, спектральные и оптические методы и методы, основанные на измерении коллигативных свойств, могут давать различную информацию, см. гл. 1). Некоторые данные о состоянии хлорной кислоты в водных растворах имеются в работе О. Д. Боннера и Н. Нанна [252] и рассматриваются в контексте оригинальных представлений, развиваемых в работах Боннера [253].

В области концентраций по крайней мере менее 1 моль/л все перечисленные минеральные кислоты можно с уверенностью считать диссоциированными практически нацело (для H_2SO_4 речь идёт о первой ступени; pK_{a2} составляет 1.95–1.99 [66], [254]).

В силу своих известных свойств вода является растворителем, лишенным многих проблем, с которыми приходится сталкиваться исследователям,

определяющим значения pK_a в неводных средах. Множество значений pK_a в воде было получено ещё до 50-60 гг. XX века [70], [237].

Рассмотрим далее кислоты средней силы и слабые кислоты. Начальная информация по этим вопросам имеется в классической монографии Г. Харнеда и Б. Оуэна [70], [237] и обзорах [62]–[67], [69], [77], [255], [256], а шкала pH и методы измерения этой величины окончательно установлены в 80-е годы в виде рекомендаций ИЮПАК [257].

Но предварительно дадим краткие сведения о диссоциации солей в воде.

§ 2. Неорганические и органические соли в воде

Электростатические взаимодействия в воде – растворителе, характеризующемся значением $\epsilon_r \approx 80$, выражены гораздо слабее, чем в большинстве органических растворителей, и ионофоры (соли) с однозарядными катионом и анионом обычно сильно диссоциированы [237], хотя имеются и исключения, например некоторые соли таллия [258]. Правда, в случае солей с гидрофобными ионами неполная диссоциация возможна по причине гидрофобных взаимодействий [259], [260]. Так, для пикрата тетра-*n*-бутиламмония в воде сообщалось значение $\log K_{\text{асс}} = 3.15$ [261]. При помощи метода капиллярного зонного электрофореза доказана ассоциация того же катиона в воде с разнообразными ароматическими анионами [262].

В случае солей с неорганическими, но многозарядными ионами диссоциация тоже может быть неполной [258], [263]. Так, для сульфата кальция константа диссоциации составляет 0.005, а для сульфата магния – 0.006 [258]. Ещё ранее спектроскопия в ультрафиолетовой области позволила определить константу диссоциации сульфата уранила, равную 0.001, а также константы других равновесий с участием иона UO_2^{2+} и различных неорганических ионов [264]. Наряду со спектральными методами, такими как электронная, рамановская спектроскопия и спектроскопия ЯМР, при исследовании ионной ассоциации полезны релаксационные методы (ультразвуковая релаксация), особенно для выявления сольватно-разделённых ионных пар [258], [263].

Для органических соединений с большими размерами молекул (красители, некоторые циклодекстрины, каликсарены и другие полостные молекулы, фрагменты биомолекул и т. п.), даже достаточно хорошо растворяющихся в воде, часто наблюдается образование димеров и даже более сложных агрегатов за счёт гидрофобных и ван-дер-ваальсовских взаимодействий. На примере красителей наглядно продемонстрировано, что это приводит к нарушению стехиометрии кислотно-основного взаимодействия, искажению спектров поглощения и соответственно получению неадекватных результатов в случае игнорирования агрегации [265].

§ 3. Коэффициенты активности ионов и термодинамические значения pK_a

Поскольку все экспериментальные определения значений pK_a в растворах проводятся в присутствии ионов при конечном значении ионной силы I , то для получения термодинамических значений pK_a необходимо тем или иным способом оценить концентрационные коэффициенты активности [см., например, уравнение (5)]³. Солевые эффекты в водных растворах исследовались давно [267]–[270], и в этом направлении накоплен значительный экспериментальный материал, который всё время пополняется.

Чаще всего работают при низких значениях I , полагая коэффициенты активности молекул равными единице, а значения средне-ионных коэффициентов активности рассчитывают по уравнению Дебая–Хюккеля [271]. Первое приближение Дебая–Хюккеля для коэффициента активности i -го иона с зарядом z_i в разбавленных растворах

$$\log f_i = -Az_i^2\sqrt{I} \quad (11)$$

применимо при $I \leq 0.01$ моль/л [272]; Х. Гальбан и Д. Кортюм [268] предполагали даже еще более жесткое ограничение. Второе приближение Дебая–Хюккеля имеет вид

$$\log f_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}}, \quad (12)$$

где A и B – коэффициенты, зависящие от значений ϵ_r и температуры, a – так называемый ионный параметр, характеризующий среднее расстояние сближения сольватированных ионов [273]. Эти уравнения выведены для среднеионных коэффициентов активности, но на практике ими обычно пользуются для оценки коэффициентов активности отдельных ионов в разбавленных растворах. В водном растворе при 25 °С в молярной шкале $A = 0.510$, $B = 0.329 \times 10^{10} \text{ м}^{-1}$; уравнение (2) применимо, вероятно, при $I \leq 0.1$ моль/л. В общем случае выражения для коэффициентов Дебая–Хюккеля следующие: $A = 1.825 \times 10^6 / (\epsilon_r T)^{3/2}$; $B = 50.29 \times 10^8 / (\epsilon_r T)^{1/2}$. В уравнениях (11) и (12) коэффициенты активности f относятся к молярной шкале.

Оценки значения параметра a по данным разных авторов обычно колеблются в области 0.3–0.5 нм [58], [274], [275]. Согласно так называемому соглашению Бейтса–Гуггенгейма, произведение $Ba = 1.5$ [58], [276], что соответствует $a = 0.456$ нм.

В водных растворах часто ограничиваются определением значений pK_a^m или pK_a^c при фиксированной высокой ионной силе ($I > 0.1$ моль/л) в духе работ школы Силлена [64], [65], [73], посвященных комплексообразованию с ионами металлов. В этом случае, особенно при градуировке измерительной цепи по концентрационной шкале H^+ (см. § 2 в гл. 6), нивелируется влияние диффузионного потенциала, но полученные константы относятся лишь к данной ионной

³ Естественно, до создания теории сильных электролитов трудно было предложить объяснение отклонению от постоянства значений констант диссоциации по мере увеличения концентрации электролитов [266].

силе. При этом в случае высоких значений I большую роль начинает играть и индивидуальность фонового электролита.

Для оценки термодинамических констант в водных растворах неоднократно использовались другие уравнения, позволяющие расширить область применения уравнения Дебая–Хюккеля за счёт добавления к правой части слагаемого, пропорционального I [277]–[283]. Получило распространение, в частности, уравнение Дэвиса [284], [285] для среднеионного коэффициента активности при 25 °С:

$$\log f_{\pm} = -A z_1 z_2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.20I \right]. \quad (13)$$

Известны также уравнения Стокса–Робинсона [70], Питцера [280]–[283] и некоторые другие [229], [286]–[288].

При этом следует учитывать, что при высоких значениях I коэффициенты активности молекул уже могут заметно отличаться от единицы и должны быть определены в независимых экспериментах, например методами растворимости или распределения [73], [269], [289].

Для описания зависимости значений K_a^m или pK_a^c множества органических кислот от I в водных растворах в широком интервале концентраций различных фоновых электролитов были предложены полиномы, свободные члены которых можно рассматривать в качестве искомых значений pK_a [73], [290]–[298].

Классические данные о температурной зависимости констант диссоциации кислот в воде имеются в монографиях Харнеда и Оуэна и Робинсона и Стокса [70], [237]. С тех пор в этом направлении получено множество надёжных результатов; в качестве примера укажем на только что цитированные работы Партанена и Ковингтона, в которых диссоциация ряда кислот была изучена в широком диапазоне ионных сил при температурах от 0 до 60 °С или от 5 до 50 °С. Анализ такого рода зависимостей позволяет оценить значения термодинамических параметров диссоциации [16] и даже попытаться сделать некоторые заключения о механизме кислотно-основного процесса [299]. С практической точки зрения эти сведения необходимы для правильного выбора режима термостатирования при планировании экспериментов.

Имеется корреляция между значениями pK_a в воде при ионной силе 0.1 моль/л и частотами $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$ антисимметричных колебаний карбоксилата (в см^{-1}) для 24 алифатических карбоксильных кислот от уксусной и её гомологов до трихлор- и трифторуксусной [300]:

$$pK_a = 66.70 - 0.04018 \nu_{as}(\text{CO}_2^-); r = 0.984, \quad (14)$$

где r – коэффициент корреляции.

§ 4. Избранные значения pK_a

В водных растворах в цепях без переноса с водородным электродом значения pK_a могут быть определены с высокой точностью: ± 0.005 и даже точнее [70], [73], [237], [255]. Считается, что такие данные относятся к числу наиболее надёжных: здесь неопределённость значений K_a составляет около 1 % или меньше [62], [63], [73]. Значения pK_a , найденные с неопределённостью до ± 0.04 , принято считать приближёнными, а более ± 0.04 – неточными [62], [63], [73]. В последнем случае неопределённость константы составляет свыше 10 %.

В книге Робинсона и Стокса собрано более 500 значений pK_a нейтральных, катионных и анионных кислот в воде при 25 °С, причём для полутора сотен значений имеется и температурная зависимость [70], [237]. Кортюм, Фогель и Андруссов [62], [63] приводят значения pK_a для 1056 соединений, в том числе и при различных температурах. Сводка значений pK_a 2160 соединений имеется в справочнике Ланге [66]. Упомянем также книгу Перрина [67]. Имеются значения pK_a , а также термодинамические данные, полученные в результате исследования 68 буферных систем [301].

Эти массивы справочных данных в значительной мере перекрываются. Особенно много значений pK_a собрано в книге Е. П. Сержента и А. Г. Варнер [302] (6521 значение).

Значения констант кислотно-основных равновесий, в том числе и при различных ионных силах водных растворов, имеются также в обширных справочниках, посвященных константам комплексообразования различных лигандов с катионами металлов [64], [65], [303]–[308].

Такого рода данные имеются, в частности, и для аминокислот в сводках констант комплексообразования их с катионами [61], [69], [309], [310].

Таблица 2. Значения pK_a кислот в воде при 25 °С

Кислота	а	б	Примечание
Бензойная кислота ^в	4.201	4.204	4.204, ^г 4.199 ^д
Салициловая кислота, pK_{a1}	2.996	2.98	
Салициловая кислота, pK_{a2}	—	12.38	
Уксусная кислота	4.756	4.756	4.757, ^г 4.756 ^е
СО ₂ , pK_{a1}	6.352	6.352	6.381 ^е
СО ₂ , pK_{a2}	10.329	10.329	
Фенол	9.998	9.99	
4-Нитрофенол	7.149	7.150	
2,4-Динитрофенол	4.11	4.08	
2,5-Динитрофенол	5.216	5.216	
2,6-Динитрофенол	3.706	3.713	
Фосфорная кислота, pK_{a1}	2.148	2.148	2.124 ^е
Фосфорная кислота, pK_{a2}	7.198	7.198	7.203, ^е 7.196, ^ж

Кислота	а	б	Примечание
Фосфорная кислота, pK_{a3}	—	12.32	12.375 ^{3,и}
Диэтилбарбитуровая кислота	7.98 ^к	8.020	
Аммоний	9.245	9.246	
Анилин	4.596	4.60	
Пиридин	—	5.17	

^а [70], моляльная шкала. ^б [66], молярная шкала. ^в Из обзора Сержента и Демпси [75] можно заключить, что наиболее надёжным значением для бензойной кислоты является $pK_a = 4.205$ (кондуктометрия, потенциометрия, спектрофотометрия). ^г [77], шкала моль/л. ^д [314]; шкала моль/л, одновременно из потенциометрических измерений определена константа гомоассоциации, равная 47 л/моль ($\pm 6\%$). ^е [237]. ^ж [315]; это значение совпадает со значением 7.198, опубликованным еще в 1945 году Р. Д. Бейтсом и С. Ф. Экри [316], несколько иные значения, 7.053–7.146, были получены Дроздовым и Крыловым при 20 °С [317], причём при пересчете к 25 °С различие должно стать ещё больше. ^з Значение найдено при помощи индикаторного метода относительно значения pK_{a2} угольной кислоты, равного 10.329 [318]. ^и Значения 12.37 ± 0.08 и 12.43 ± 0.04 в шкале моль/л были найдены как свободные члены уравнений, описывающих зависимость pK_{a3} от ионной силы в растворах KCl и NaCl соответственно [319]. ^к Другое значение у Робинсона и Стокса: 7.971 [70].

Представление о процессе накопления надёжных данных о pK_a и их интерпретации даёт ранний обзор Диппи [256] и последующие исследования [71]. Одновременно исследовались температурная зависимость и термодинамика диссоциации кислот [16], [70], [237], [311], [312].

В табл. 2 представлены термодинамические значения pK_a избранных кислот в воде при 25 °С в моляльной шкале (в этих условиях различие между моляльной и молярной шкалами составляет всего 0.001 логарифмической единицы). Интерполяционные уравнения для расчёта pK_a наиболее распространённых кислот при различных температурах имеются в монографии Робинсона и Стокса [70]. Можно упомянуть и сравнительно недавние исследования температурных зависимостей констант диссоциации, например для аминокислот [320].

Обзор значений гамметовских констант заместителей для серии замещённых бензойных кислот дал Шортер [313]. Например, наиболее надёжные значения σ_m и σ_p составляют для CH_3 –0.06 и –0.16, для NO_2 0.73 и 0.78, для OCH_3 0.11 и –0.29, для F 0.34 и 0.05, для Cl 0.37 и 0.22, для Br 0.40 и 0.23. Много данных подобного рода содержит обзор Экснера [321].

Ниже рассмотрим последовательно традиционные методы определения констант диссоциации кислот в воде⁴.

⁴ Некоторые методологические рекомендации относятся в равной мере и к неводным средам.

С точки зрения достоверности получаемых значений pK_a , наилучшим образом зарекомендовали себя потенциометрический, кондуктометрический и спектрофотометрический методы. Кроме того, они обладают широкими возможностями для детального изучения влияния растворителя и кислотности среды на комплекс кислотно-основных равновесий, происходящих в растворах. Поэтому на рассмотрении этих методов мы остановимся подробнее. Поскольку потенциометрия является ещё и основным способом измерения значений pH , без которых в общем случае невозможно определение pK_a , то начать обсуждение следует именно с этого метода.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ pK_a

В принципе, значения pK_a можно получить из анализа зависимости любого свойства изучаемого объекта от pH . Однако для практического использования указанных зависимостей необходимо, чтобы выбранное свойство можно было легко и достоверно определить. Полученная зависимость должна исключать другие факторы, влияющие на это свойство. Наконец, должна существовать однозначная и по возможности простая математическая модель, связывающая данную зависимость со значением pK_a . При этом кислотность растворов должна быть независимо и достоверно измерена в тех же условиях, что и данное свойство. Очевидно, что сознательное, вынужденное или неучтённое несоблюдение этих условий, заложенное в том или ином подходе, приводит к закономерному снижению достоверности получаемых результатов. С этих позиций и будут оцениваться достоинства и недостатки представленных ниже методов.

В данной книге мы ограничиваемся рассмотрением физико-химических принципов, определяющих возможности и ограничения для применения основных подходов к определению pK_a , оставляя за его рамками подробное изложение расчётных приёмов, используемых для получения значений pK_a из экспериментальных зависимостей в сложных случаях. По этой причине мы лишь кратко рассматриваем здесь особенности методов определения pK_a многоосновных кислот, которые отличаются от используемых для одноосновных кислот более сложным математическим аппаратом для обработки экспериментальных данных.

§ 1. Кондуктометрический метод

Кондуктометрия является одним из самых первых методов, применённых для определения констант диссоциации кислот. Она широко использовалась Аррениусом, Оствальдом и другими исследователями ещё в XIX столетии. В дальнейшем этот метод, основанный на измерении зависимости электропроводимости от концентрации растворов электролитов, развивался в работах Дэвиса [322]–[324] и многих других ученых. Основы метода применительно к водным растворам подробно изложены в монографии Робинсона и Стокса [70]. Поскольку электрическое сопротивление растворов электролитов сильно зависит от их вязко-

сти, а эта величина очень чувствительна к колебаниям температуры, то для получения надежных результатов необходимо тщательное термостатирование.

И действительно, судя по данным, заимствованным из известного справочника [66], подвижности ионов водорода и гидроксила чрезвычайно резко изменяются с температурой (табл. 3).

Таблица 3. **Подвижность ионов водорода и гидроксила в воде при различных температурах**

t, °C =	20	25	30
$\Lambda_{\text{H}^+}^\infty$, См моль ⁻¹ см ²	325.7	350.1	374.0
$\Lambda_{\text{OH}^-}^\infty$, См моль ⁻¹ см ²	182.5	199.2	216.1

Значения подвижностей многих ионов можно найти в том же справочнике, а в монографии [70] имеются данные для ряда ионов как при 25 °С, так и в интервале температур от 0 до 100 °С.

Значительная часть данных, полученных в конце XIX – начале XX столетий, носит скорее приближённый характер ввиду недостаточно развитой техники измерений.

Типичная зависимость молярной электрической проводимости от корня квадратного из молярной концентрации электролита (так называемая фореограмма) представлена на рис. 3.

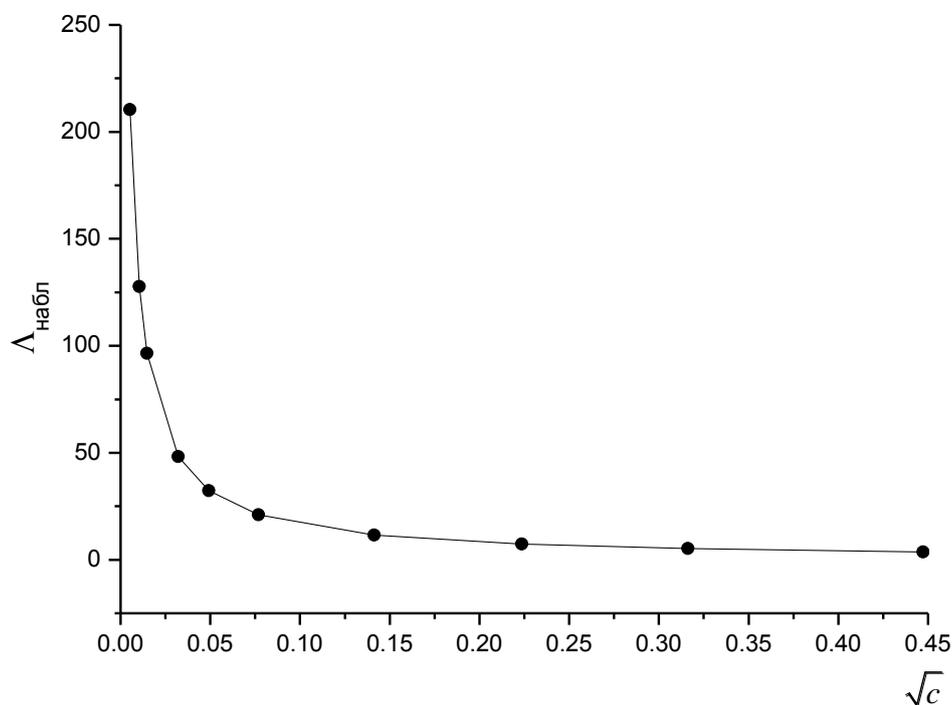


Рис. 3. Зависимость молярной электрической проводимости уксусной кислоты в воде [40]

Обычно при использовании этого метода учёт коэффициентов активности ионов входит в расчётный алгоритм, и в результате сразу получаются термодинамические значения констант диссоциации. Разнообразные уравнения, используемые при обработке данных по электропроводимости растворов электролитов, приведены и проанализированы Сафоновой и Колкером [325]. Обстоятельный обзор Апельблата [77], посвященный кондуктометрическому определению констант диссоциации и предельных проводимостей Λ^∞ органических кислот (в том числе многоосновных) в водных растворах, содержит как историю метода, так и современное состояние вопроса, а также сводку значений констант диссоциации для 250 органических кислот, в том числе многоосновных, и значений Λ^∞ анионов при 25 °С, рассчитанных, исходя из значения $\Lambda_{\text{H}^+}^\infty = 349.85 \text{ См моль}^{-1} \text{ см}^2$. В недавних работах того же автора с сотрудниками сообщается о применении кондуктометрии для определения pK_a муравьиной, аскорбиновой и аспаргиновой кислот в воде [326]–[328], а также некоторых других органических кислот в водно-спиртовых смесях [326]. Имеются надёжные данные для фосфорной кислоты и фосфатов калия и аммония в водных растворах при различных температурах [329].

В справочнике [66] собраны значения Λ^∞ для 170 неорганических и органических ионов при 25 °С, а в некоторых случаях – и при других температурах.

Хотя в водных растворах такие «мешающие» процессы, как гомоассоциация ($A^- + HA \rightleftharpoons HA_2^-$), выражены гораздо слабее, чем в органических растворителях, кондуктометрические исследования диссоциации уксусной кислоты позволили также оценить константу димеризации молекул CH_3COOH в воде, равную 0.18 л/моль. Этот процесс $[2HA \rightleftharpoons (HA)_2]$ даёт о себе знать в концентрированных растворах, свыше 0.01 моль/л [40], [330], [331].

Считается, что аналогичным образом ведут себя и некоторые другие органические кислоты в воде [77].

В то время как низкие (иногда – даже несколько ниже единицы) значения pK_a в воде определить при помощи кондуктометрии можно [332, 333]⁵, в случае относительно высоких (например, свыше 5–6) значений pK_a на практике исследователи сталкиваются со значительными трудностями. В настоящее время особенно высокой точности определения значений pK_a , в том числе и довольно слабых кислот в воде, удалось достичь Бартелю и его сотрудникам [77]. В предельных случаях нужно учитывать ионное произведение воды [334]. Определённого успеха удалось добиться при обработке результатов прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования нелинейным методом наименьших квадратов. В своей модели авторы работ [335], [336] ограничились уравнением Аррениуса, законом разбавления Оствальда, уравнениями материального баланса и электронейтральности раствора.

⁵ Отметим интересный метод «титрования» раствором $HClO_4$, позволивший уточнить значения первых констант диссоциации щавелевой и сквариновой кислот [333].

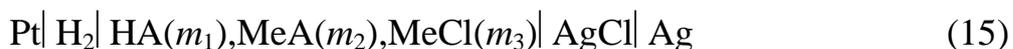
§ 2. Потенциометрический метод

Методы определения констант диссоциации кислот, основанные на измерении электродвижущих сил разнообразных электрохимических цепей, являются на сегодняшний день, пожалуй, наиболее распространёнными и универсальными.

Особенно точным и надёжным является электрометрический метод с использованием газового водородного электрода в цепи без переноса [2], [70], [237], [255].

Электрохимические цепи с водородным электродом исследовались давно, в частности, изучалась зависимость ЭДС от давления водорода [337]. Описаны различные типы водородных электродов, так или иначе содержащих один или несколько благородных металлов. Фундаментальная информация, касающаяся устройства и функционирования водородного электрода, имеется в четвёртой главе книги Р. Бейтса [58].

Для определения pK_a чаще всего определяются ЭДС цепи типа:



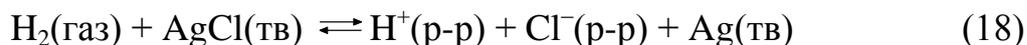
с использованием буферных растворов (MeA и MeCl – обычно натриевые или калиевые соли). Значение ЭДС такой цепи в простейшем случае (при отсутствии осложняющих процессов – ассоциации солей, гомосопряжения и др.):

$$E = E^0 + \theta pK_a - \theta \log \frac{(m_1 - m_{\text{H}^+})m_3}{(m_2 + m_{\text{H}^+})} - \theta \log \frac{\gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{A}^-}} \gamma_{\text{HA}}, \quad (16)$$

где $\theta = RT \ln 10 / F$, m – моляльности, γ – коэффициенты активности, а E^0 – стандартная ЭДС цепи с водородным и хлорсеребряным электродами в растворах HCl в данном растворителе, которая определяется для классической водород-хлорсеребряной цепи («цепи Харнеда») [338], [339]:



в которой протекает электродная реакция



ЭДС этой цепи описывается уравнением (19)

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}. \quad (19)$$

Р. Бейтс и В. Боуэр в ходе фундаментального исследования цепи Харнеда в интервале температур от 0 до 95 °С в разбавленных растворах хлороводорода для 25.0 °С получили значение 222.34 ± 0.01 мВ [340]. Впоследствии измерения были продлены до 275 °С [341]. Комарь и Кафтанов, проводя исследование в диапазоне моляльностей HCl от 0.001 до 3.000, определили при 25.0 °С значение $E^0 = 222.33 \pm 0.02$ мВ [342].

Обычно при малых значениях констант диссоциации ($pK_a \geq 5$) и в присутствии в растворе соли MeA величина m_{H^+} очень мала, и её можно не учитывать в уравнениях материального баланса и электронейтральности. Тогда

$$pK_a = \frac{E^0 - E}{\theta} + \log \frac{m_1 m_3}{m_2} + \log \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} \gamma_{HA}. \quad (20)$$

Зависимость pK_a от ионной силы раствора определяется последним членом уравнения. Без его учета рассчитываются значения pK_a' :

$$pK_a' = \frac{E^0 - E}{\theta} + \log \frac{m_1 m_3}{m_2} \quad (21)$$

и проводится экстраполяция на нулевую ионную силу. Различные виды экстраполяции основаны на применении уравнений теории Дебая – Хюккеля или других способов [280]–[283].

При измерениях ЭДС цепи (15) можно по-разному варьировать концентрации всех электролитов, но, как показали многочисленные эксперименты, pK_a' мало зависит от ионной силы и при экстраполяции даёт одно и то же значение pK_a [343]. Аналогичный подход применяется и при определении pK_a катионных кислот ($HV^+ \rightleftharpoons H^+ + V$).

Стеклянный электрод проще в работе, чем водородный, но уже первые исследования показали, что водородная функция, т. е. отклик на изменение активности ионов водорода в растворе, может отклоняться от теоретической, предсказываемой уравнением Нернста, причём иногда существенно.

Возможны «щелочные ошибки» стеклянного электрода (рис. 4), связанные с откликом на ионы натрия и калия в щелочных растворах с очень малыми концентрациями ионов H^+ , а также «кислые ошибки», вызванные внедрением в набухший силикатный гель анионов серной, хлороводородной и т. п. кислот в сильно-кислых средах. Эти проблемы были предметом детального исследования Никольского с сотрудниками [344], [345], Измайлова с сотрудниками [2] и многих других авторов. Разумеется, здесь играет важную роль как состав стекла, так и биография электрода, используемого исследователем для определения значений pH и pK_a . Дополнительную информацию о функционировании стеклянного электрода можно найти в ряде монографий [2], [44], [58], [76], [229], [343] и статей [302], [346], [347].

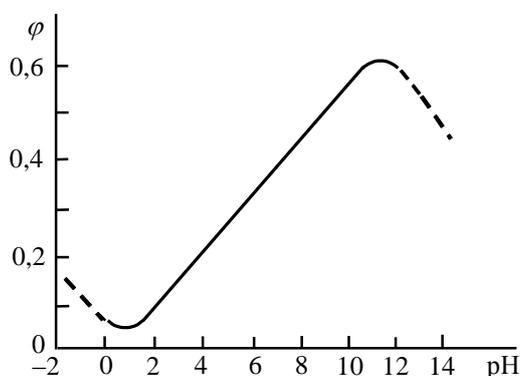
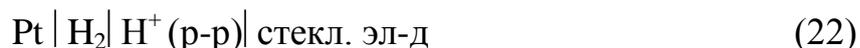


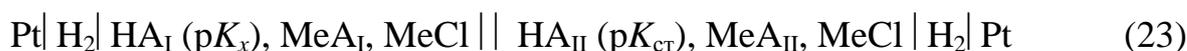
Рис. 4. Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH раствора [343]

Стеклянный электрод обязательно нужно градуировать по водородному электроду для проверки электродной функции. При нормальном функционировании стеклянного электрода ЭДС цепи (22)



не зависит от концентрации ионов H^+ и природы аниона. Этот же приём применим и при работе с неводными растворами.

Более простым, но менее точным является определение $\text{p}K_a$ с помощью цепей с переносом. При использовании концентрационных цепей суть метода сводится к определению ЭДС цепи, в одном полуэлементе которой находится раствор с исследуемой кислотой, в другом – с кислотой, для которой значение $\text{p}K_a$ известно («стандартной»). Для получения устойчивых значений обычно используются буферные растворы с добавками солей для создания определенной ионной силы, практически одинаковой в обоих растворах:



ЭДС такой цепи без учета диффузионного потенциала:

$$\begin{aligned} E &= \theta \lg \frac{a_{\text{H}^+(\text{II})}}{a_{\text{H}^+(\text{I})}} = \theta (\text{p}K_{a,x} - \text{p}K_{a,\text{ст}}) + \theta \lg \frac{a_{\text{HA}_{II}} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}_I} a_{\text{A}^-}} = \\ &= \theta (\text{p}K_{a,x} - \text{p}K_{a,\text{ст}}) + \lg \frac{m_{\text{HA}_{II}} m_{\text{A}^-}}{m_{\text{HA}_I} m_{\text{A}^-}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HA}_{II}} \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}_I} \gamma_{\text{A}^-}}. \end{aligned} \quad (24)$$

При примерно равных ионных силах и концентрациях электролитов второе слагаемое близко к нулю, и тогда $\text{p}K_{a,x} = \text{p}K_{a,\text{ст}} + E/\theta$.

Для уменьшения влияния диффузионного потенциала практически проводят измерения ЭДС цепей с электродами сравнения



с исследуемым и «стандартным» растворами. Разность ЭДС этих цепей дает ЭДС цепи (23).

В таких же концентрационных цепях можно работать со стеклянным [148] или хингидронным [45] электродами. Наряду с хлорсеребряным можно использовать и каломельный электрод сравнения [343]. ЭДС цепи (25):

$$E = \varphi_{\text{AgCl/Ag}} - \theta \lg a_{\text{H}^+} + \varphi_{\text{диф}} = E^{\otimes} - \theta \lg a_{\text{H}^+}, \quad (26)$$

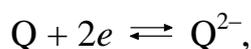
где E^{\otimes} можно рассматривать как некоторую постоянную ячейки.

Для получения воспроизводимых и правильных результатов большое значение имеет выбор жидкостного соединения. При работе с водными растворами в качестве солевых мостиков обычно используются насыщенные растворы хлоридов или нитратов калия или аммония. Эти электролиты подбирают таким образом, чтобы минимизировать источник возникновения диффузионного потенциала – различие в подвижностях катиона и аниона соли.

Подобные измерения возможны также с двумя хингидронными электродами [348]–[353]; в случае двух стеклянных электродов слишком высокое электрическое сопротивление последних является мешающим фактором.

Хингидронный электрод относится к числу окислительно-восстановительных. Он часто использовался вместо водородного электрода и представляет собой платиновую проволоку, иногда с золотой пластиной [2], [58], [343], помещённую в раствор хингидрона – молекулярного комплекса с переносом заряда из хинона $C_6H_4O_2$ и гидрохинона (1,4-дигидроксибензола) $C_6H_4(OH)_2$ [354]. Растворимость хингидрона в воде при 25 °С равна 0.0187 моль/л, и уже при его небольших добавках к раствору образуется насыщенный раствор; желательно, чтобы в ходе измерений металл контактировал с твердой фазой хингидрона. Константа диссоциации хингидрона в воде на хинон и гидрохинон равна 0.259, т. е. степень диссоциации составляет свыше 90 % [354].

Обозначив для краткости хинон через Q и гидрохинон через QH_2 , уравнение реакции в полужелементе можно представить в виде



а уравнение для потенциала хингидронного электрода имеет вид

$$\phi = \phi^{0'} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q}{a_{Q^{2-}}}. \quad (27)$$

Гидрохинон представляет собою слабую двухосновную кислоту с $pK_{a1} \approx 9.8$ и $pK_{a2} \approx 11.4$. Концентрацию аниона можно рассчитать с помощью уравнений для констант диссоциации и уравнения для аналитической концентрации c_{QH_2} гидрохинона. В результате для потенциала хингидронного электрода получим (используя вместо активностей равновесные концентрации)

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{2F} \ln([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2). \quad (28)$$

В кислой среде, когда $[H^+]^2 \gg (K_1[H^+] + K_1K_2)$, электродный потенциал:

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{2F} \ln[H^+]^2 = \phi^0 + \frac{RT}{F} \ln[H^+] = \phi^0 - \frac{2,303RT}{F} \text{pH}, \quad (29)$$

где $\phi^0 = \phi^{0'} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q]}{c_{QH_2}} - \frac{RT}{2F} \ln K_1K_2$ (рис. 5).

Если $K_1[H^+] \gg ([H^+]^2 + K_1K_2)$, то

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{2F} \ln(K_1[H^+]) = \phi^0 + \frac{RT}{2F} \ln K_1 - \frac{2,303RT}{2F} \text{pH}; \quad (30)$$

Наконец, в сильнощелочной области $K_1K_2 \gg ([H^+]^2 + K_1[H^+])$ происходит полная диссоциация гидрохинона, и электродный потенциал не зависит от pH:

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{2F} \ln(K_1 K_2). \quad (31)$$

Рекомендуемое значение величины ϕ^0 в воде при 298.15 К равно 0.69976 В [58].

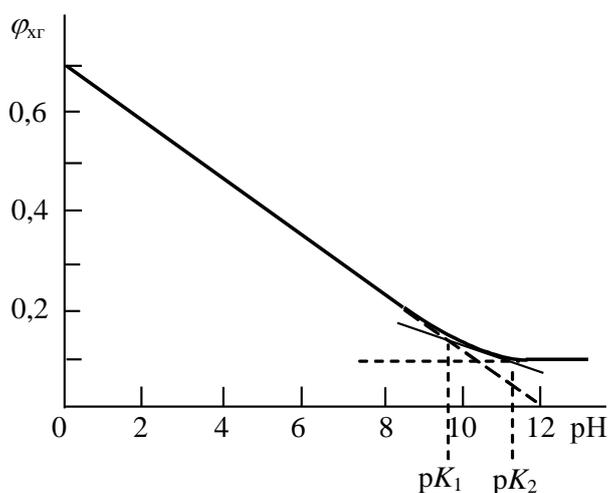
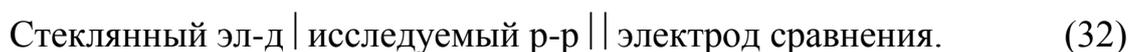


Рис. 5. Зависимость потенциала хингидронного электрода от рН раствора [343]

Таким образом, хингидронный электрод может применяться для определения рН в кислых и слабощелочных растворах ($\text{pH} \leq 8$), но непригоден для работы в щелочных средах, а также в окислительной или восстановительной среде (в сильнощелочной среде гидрохинон окисляется кислородом воздуха). Более подробные сведения о функционировании хингидронного электрода можно найти в специальной литературе [58], [343], [355].

Наиболее часто используется цепь:



Возможны две основные методики: рН-метрическое титрование и метод отдельных заполнений [356]. Во всех случаях в рабочем растворе возникает буферная смесь, и значение показателя так называемой смешанной константы диссоциации вычисляется по уравнению

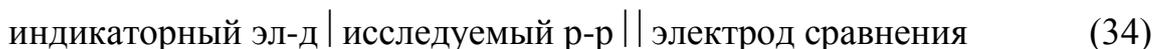
$$\text{p}K_a^m = \text{pH} + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}. \quad (33)$$

Аналогичные соотношения существуют для равновесий основания В и сопряженного катиона HB^+ , если в рабочей ячейке содержится смесь основания и его соли, либо если основание В титруется кислотой (HCl либо HClO_4).

В качестве примера более поздних работ по прецизионному определению констант диссоциации кислот с использованием различных типов электрохимических цепей и электродов в водных растворах в широком интервале ионных сил и температур сошлёмся на работы Партанена [291]–[296], [298], [317]. Имеются работы по оценке погрешностей (неопределённость, uncertainty) потенциометрического определения $\text{p}K_a$ [357].

Потенциометрическое титрование

Другим вариантом применения цепей с переносом является потенциометрическое титрование, при котором используется цепь (34):



При кислотно-основном титровании в качестве индикаторного обычно служат стеклянный или хингидронный электроды, а электродом сравнения – хлорсеребряный или насыщенный каломельный.

В случае титрования кислоты НА щелочью необходим учёт разбавлений за счёт добавок титранта, а при вычислении равновесных концентраций в случае кислот средней силы нужно учитывать величину $[H^+]$ в материальном балансе и уравнении электронейтральности; в этом случае расчётные формулы несколько усложняются [73], [358].

Большое значение имеет правильный выбор рабочих концентраций [356]; обычно используются начальные концентрации в диапазоне 0.01–0.001 моль/л, но при титровании концентрации титранта могут быть выше, если его раствор добавляется малыми объёмами. Возможны различные варианты титрования, например, титрование раствора кислоты НА щёлочью либо раствора соли NaA хлороводородной или хлорной кислотами. В большинстве случаев желательно выдерживать принцип постоянства ионной силы, вводя фоновый электролит как в титруемый раствор, так и в раствор титранта. Кривые кислотно-основного титрования очень подробно обсуждены в ряде работ [359], [360]. Там же, в частности, рассмотрено влияние CO_2 на результаты титрования. В связи с этим важно также упомянуть работу, посвящённую обратимой реакции диоксида углерода с аммиаком в водном растворе [361]. В работах Сантьяго и сотрудников [362], [363] имеются сведения о реакции аминов с CO_2 и химической, а также биохимической нестабильности буферных растворов и кислот (оснований) в воде.

Постоянная ячейки E^\otimes уже не является, в отличие от E^0 цепей без переноса, строго постоянной величиной и должна регулярно определяться в ходе градуировки по стандартным растворам. Имеются сведения о том, что после извлечения стеклянного электрода из раствора значение φ^0 может несколько изменяться, и в связи с этим предлагаются специальные приемы работы [356]. Например, в случае полной диссоциации солей и отсутствия гомоассоциации, что обычно имеет место для водных растворов, а также незначительности концентраций H^+ и OH^- по сравнению с концентрациями НА и A^- , существует простой способ проверки постоянства E^\otimes в ходе титрования [364]. Титрование позволяет сравнительно легко определить большое количество значений ra_N^* , но при этом нужно контролировать установление электродного равновесия после каждой добавки раствора титранта, а также быть уверенным в отсутствии дрейфа E^\otimes и водородной функции электрода.

К достоинствам потенциометрического метода относится лёгкость автоматизации титрования [313], [365], [366]. Заслуживает также упоминания техника потенциометрического титрования органических кислот в их смеси с хлороводородной кислотой [367].

Естественно, во всех случаях достоверные значения pK_a из рН-метрических данных можно получить лишь в том случае, если функционирование и градуировка измерительной системы позволяет правильно оценивать значения рН рабочих растворов. Наконец, ключевую роль играет вопрос о стандартизации шкалы кислотности, который будет рассмотрен ниже в § 1 гл. 6.

§ 3. Методы растворимости и распределения

Обсудим ещё два термодинамических метода определения pK_a , неотъемлемой частью которых является определение значений рН: методы растворимости и распределения [44], [76].

Например, для малорастворимой в воде кислоты НА зависимость растворимости S_i от рН водной фазы в серии буферных растворов при постоянной ионной силе выразится уравнением

$$\log \frac{S_i - S_0}{S_0} = \text{pH} - pK_a^m, \quad (35)$$

где S_0 – собственная растворимость молекул НА, K_a^m – смешанная константа диссоциации кислоты при данной ионной силе [уравнение (5)]. Значение S_0 обычно определяют в условиях полного отсутствия ионов A^- в растворе над донной фазой. Важно также быть уверенным в достижении гетерогенного равновесия, для чего обычно контролируют изменение растворимости во времени и проверяют совпадение её значений, полученных при данной температуре как предварительным охлаждением, так и нагреванием. Следует также иметь в виду, что слишком интенсивное перемешивание системы может привести к образованию коллоидных растворов. В растворах с очень низкой ионной силой можно оценить термодинамическое значение pK_a , принимая $f_{\text{НА}} = 1$ и рассчитывая f_A по Дебаю-Хюккелю.

При высоких ионных силах зависимость S_0 от I используется для определения $f_{\text{НА}}$. Подобные исследования позволяют затем оценить коэффициенты активности ионов из анализа зависимости концентрационных или смешанных констант диссоциации от ионной силы раствора [73], [269], [289]. Обычно зависимость согласуется с известным уравнением Сеченова. Винник и Либрович использовали методы растворимости и распределения для определения коэффициентов активности нейтральных форм некоторых гамметовских индикаторов [368].

Метод растворимости может быть применён при исследовании амфотерных соединений [369] и даже двухосновных кислот [370], [371]. В настоящее время практикуется оценка значений S_0 биологически активных соединений из зависимости растворимости от рН с использованием заранее известного значения pK_a [372]–[374].

Имеются примеры определения растворимости нейтральной формы и двух констант диссоциации таких сложных соединений, как тетрациклин [375].

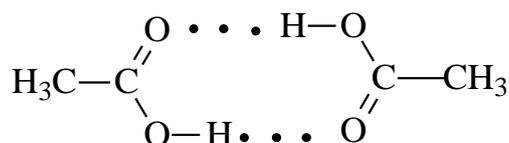
Предложен ряд ускоренных методов определения растворимости слабых кислот и оснований, в том числе метод, основанный на варьировании значения рН водного раствора [374]. Равновесия растворимости органических соединений, склонных к ионизации и полиморфизму, рассмотрены Авдеевым и соавторами [376] применительно к используемым в фармации соединениям.

В органических растворителях растворимость органических кислот обычно слишком высокая для определения pK_a при помощи обсуждаемого метода, но зато увеличение растворимости соли СА под влиянием добавок кислоты НА позволяет выявить образование частиц HA_2^- в данном растворителе [379].

В книге Кумока с соавторами [380] имеются значения произведений растворимости кислот («солей протона»). Там же дана большая сводка произведений растворимости солей аммония, солей металлов, а также солей органических катионов как в воде, так и в водно-органических и безводных средах. Значения произведений растворимости многих солей и гидроксидов металлов в воде имеются в справочнике [66].

Имеется специальная сводка банков данных по растворимости [379], а также справочники по растворимости в воде [380]. Предложен метод прогнозирования растворимости соединений в водно-этанольных смесях [381].

В методе распределения, как и в методе растворимости, используется зависимость коэффициента распределения кислоты или основания между водой и практически несмешивающимся с водой растворителем⁶. Данные о распределении как органических, так и неорганических кислот между водой и органическими растворителями начали накапливаться уже очень давно [382], [383]. Если растворитель малополярный, например бензол, толуол или гексан, то диссоциацией кислот в органической фазе можно пренебречь, но зато очень вероятно образование димеров $(HA)_2$ [20], [384].



Важно также иметь в виду, что хотя контактирующие жидкие фазы должны быть взаимно насыщенными, малые примеси инертных растворителей обычно практически не влияют на значения pK_a в воде. Варьирование ионной силы в этом случае также позволяет изучать зависимость f_{HA} от I [73]. Наличие же воды в органической фазе и соэкстракция воды вместе с кислотами и солями могут иметь существенное значение для формирования состояния экстрактов, о чём свидетельствует, в частности, ещё ранний обзор Золотова [385].

⁶ Разумеется, некоторая взаимная растворимость жидкостей всегда имеет место, и в экстракционных равновесиях мы имеем дело не с чистой водой и безводной органической жидкостью (бензол, хлороформ, октанол и т. д.), а с взаимно насыщенными жидкими фазами.

Имеются уравнения, учитывающие димеризацию карбоксильных кислот в неполярном растворителе, ассоциацию с молекулами воды и неидеальность органической фазы [386]. Описано также применение метода распределения ароматических сульфокислот между водными растворами серной кислоты и органическим растворителем, позволившее определить значения pK_a этих соединений (равновесия диссоциации кислоты, а также её протонирования в более кислой среде) в шкале гамметовской функции кислотности [387].

Двухфазные кислотно-основные титрования в некоторых случаях оказываются удобными для определения концентраций тех или иных соединений в аналитической химии [388].

Как показал Комарь, различие в константах распределения молекул кислот между водой и несмешивающимся с нею растворителем может быть использовано в аналитической практике для более сложных случаев – при раститровке смеси двух кислот в водной фазе, если константы их диссоциации в воде различаются недостаточно сильно [389]. Этим же автором подробно рассмотрено титрование смеси двух кислот в безэкстракционной системе [390].

Для органических соединений, молекулы которых склонны к таутомерным превращениям, типичным является сдвиг положения таутомерного равновесия при извлечении в органическую фазу [391]. В сложных системах необходимо иметь в виду возможное распределение между фазами солей – электронейтральных ионных ассоциатов, образованных присутствующими в водном растворителе катионами и анионами [392].

Важнейшей характеристикой биологически активных органических соединений является значение константы распределения их молекул между водой и октанолом-1 ($P_{o/w}$), поскольку этот органический растворитель, молекулы которого содержат как достаточно длинную углеводородную цепь, так и гидрофильную группу ОН, считается удачной моделью биомембран.

Распределение кислот с различным типом заряда (катионных, нейтральных, анионных) между водой и октанолом-1 в зависимости от рН водной фазы может быть изучено хроматографически [393]. Различие значений pK_a соединений, получаемых по данным потенциометрического титрования в водной среде и в присутствии октанола-1, позволяет определять значения коэффициентов распределения между этими фазами [394], с учетом одновременной экстракции ионных пар [395].

Имеются сводки значений констант распределения нейтральных молекул различной природы между водой и органическим растворителем; там же обсуждаются структурные факторы, формирующие значения этих параметров [384], [393], [396]–[401].

Для предсказания констант распределения в этой системе используется среди прочих подход, основанный на применении искусственных нейронных сетей [402]. Роль размеров органических молекул в межфазном распределении обсуждалась также в терминах теории Флори–Хаггинса [403]. Имеются данные о распределении в системе вода–октанол-1 даже для таких больших молекул, как дендримеры, вплоть до четвертого поколения [404]. В последние годы

широко распространилось использование параметров распределения соединений между водной фазой и мицеллами ПАВ как альтернативы константам распределения в системе вода–октанол-1 [405].

В некоторых случаях исследуется распределение между водой и полярным ограниченно смешивающимся с водой растворителем. При этом в полярном растворителе (нитробензол, оксидипропионитрил) возможна диссоциация кислоты НА [406], [407].

Имеется разнообразная литература, посвященная электрохимическому аспекту межфазного распределения ионных соединений [408]–[410].

Метод также может быть использован для исследования равновесий в безводной системе, для пары ограниченно смешивающихся между собой органических растворителей, например для системы *n*-гептан–диметилсульфоксид [411].

Имеются рекомендации ИЮПАК по номенклатуре терминов при описании распределения жидкость–жидкость (экстракция растворителями) [412].

Современная экспериментальная техника позволяет исследовать процессы, протекающие на границе раздела фаз. Так, размыкание бесцветного лактона родаминового красителя на границе раздела вода / толуол и вода / гептан было изучено с помощью метода флуоресцентной микроскопии [413]. К методу распределения примыкают также специфические электрохимические методы, связанные с электрохимическим переносом ионизирующихся органических соединений из воды в несмешивающиеся с водой растворители [414]–[416].

§ 4. Спектрофотометрический метод

Спектрофотометрический метод определения pK_a основан на измерении спектров равновесной смеси прототропных форм при нескольких значениях рН в окрестности предполагаемого значения pK_a . Основная информация, касающаяся основ метода и его применения в конкретных случаях, имеется в ряде фундаментальных работ [286], [417]–[419]. Метод обычно применяется для исследования соединений с достаточно высокими значениями коэффициентов молярного поглощения, что позволяет работать с малыми концентрациями в растворах, значения рН которых создаются буферными смесями или добавками кислот либо щелочей. Такой подход удобен для кислот (оснований), малорастворимых в воде. Примером прецизионного определения констант диссоциации серии замещённых фенолов и ионов анилина являются работы Робинсона [420], [421].

На основании законов Бугера–Ламберта–Бера и Фирордта, а также материального баланса находится отношение равновесных концентраций протонированной и непротонированной форм (индикаторное соотношение) изучаемого вещества. Наблюдаемая экспериментально константа для кислоты, рассматриваемой далее как индикатор (HInd), определяется при фиксированной длине волны и постоянной аналитической концентрации индикатора по уравнению

$$pK_a^m = pH + \log \frac{D - D_{\text{Ind}}}{D_{\text{HInd}} - D}, \quad (36)$$

где D – оптическая плотность при данном значении pH, D_{Ind} и D_{HInd} – оптические плотности при полном превращении кислоты-индикатора в соответствующую форму (для простоты заряды опущены; индикаторная кислота может быть катионной, нейтральной, анионной и т. д.). Обычно значения D_{Ind} и D_{HInd} измеряются непосредственно при pH на две и более единицы выше и ниже искомого значения pK_a^m соответственно. Аналогично обрабатываются данные для многоосновных индикаторных кислот при условии различия pK_a ступенчатых равновесий на 4–5 единиц и более. В общем случае идёт речь о суммарных концентрациях форм HInd и Ind, так как каждая из этих форм может быть равновесной смесью свободных частиц и их ассоциатов с компонентами буферной смеси.

Естественно, главным условием успешного применения метода является достаточное разрешение спектров поглощения равновесных форм.

В случае, не осложнённом такими эффектами, например в водном растворе при низкой ионной силе, определяемое экспериментально значение соответствует показателю смешанной константы, pK_a^m , и может быть пересчитано к термодинамическому значению pK_a [см. уравнения (5), (6)]. Для поддержания в водных растворах постоянной ионной силы на уровне 0.01 моль/л разработаны специальные буферные составы для спектрофотометрии [422]. Если измерения проводятся в разбавленных растворах сильных кислот, то вместо значения pH в некоторых случаях используют концентрационные значения ($pH_c = -\log[H^+]$). Тогда определяется величина pK_a^c [уравнение (4)]. Если при этом концентрации кислоты и исследуемого индикатора соизмеримы, то необходим учет последнего в материальном балансе при подсчете значений $[H^+]$ [423], [424].

Разновидностью спектрофотометрической методики является определение константы диссоциации кислоты в водном растворе в отсутствие каких-либо буферных компонентов; только для получения спектров предельно кислой и предельно основной форм применяются добавки кислот или щелочей. Такой подход («метод последовательных разбавлений») уместен при работе с кислотами средней силы, которые диссоциируют в ощутимой степени уже при концентрациях порядка 10^{-4} – 10^{-3} моль/л. В таком случае отношение концентраций равновесных форм кислоты, ведущей себя как индикатор, определяется спектрофотометрически, а равновесная концентрация ионов водорода вычисляется, исходя из общей (аналитической) концентрации кислоты. Хорошей иллюстрацией является определение константы диссоциации 2,4-динитрофенола в воде, проведенное Хальбаном и Кортюмом [268]. Подобный метод в комплексе с численной обработкой результатов измерений нелинейным методом наименьших квадратов позволил связать объёмные характеристики растворенных кислот и оснований с их константами диссоциации [425]. Добавление незначительного количества сильного электролита в водный раствор расширяет возможности метода. Так были определены константы диссоциации очень слабых кислот, оснований и амфолитов [426], полиэлектролитов [427], тетразолов, аминокислот и со-

единений с плохо разрешенными спектрами крайних форм [428]. Была исследована сложная схема протолитических равновесий изомеров люминола [429].

Но особенно ценен данный подход при работе в неводных средах, где он может быть использован, наряду с кондуктометрическим методом, для определения pK_a кислоты (например, пикриновой либо динитрофенола), используемой затем для создания буферных смесей, служащих началом шкалы кислотности.

Очевидно, что, наряду с определением значений pK_a в растворах с переменными значениями pH , может быть решена и обратная задача: располагая значением pK_a индикатора, можно оценить кислотность раствора и, следовательно, значение pK_a буферной кислоты [430]. Используя найденное предварительно значение 2,4-динитрофенола в воде, $pK_a = 4.08$ [268], Хальбан и Брюль определили термодинамическое значение показателя константы диссоциации бензойной кислоты, равное 4.22 (при 25 °C), а также значения pK_a ряда других кислот [431]. В принципе, речь в подобных случаях идёт по существу об определении значений pH растворов при помощи индикаторов. Эта проблема подробно освещена в литературе по аналитической химии и здесь нами подробно не рассматривается. Давно известны так называемые «универсальные индикаторы», составленные из нескольких красителей и приспособленные, например, для спектрофотометрического определения pH от 1–2 до 12–13 [432]. Описано применение цветных индикаторов для исследования кислотности морской воды [433] и т. п. Сообщено также об использовании универсального индикатора (вместо определения pH со стеклянным электродом) для экспресс-определения констант диссоциации кислот [434].

При условии очень хорошего разрешения полос поглощения равновесных форм в видимой области спектра (*рис. 6, а*) и при соблюдении всех мер предосторожности значения pK_a могут быть определены в водных растворах, в том числе при высоких температурах и ионных силах, с точностью до $\pm (0.005–0.008)$, а иногда до ± 0.002 [435], [436]. В таких случаях фактором, лимитирующим точность определения pK_a спектрофотометрическим методом, может оказаться определение pH [286].

Работа в ультрафиолетовой части спектра также позволяет достичь удовлетворительной точности даже для случая не слишком хорошо разрешённых полос (*рис. 6, б*) [68].

Основным фактором, определяющим применимость метода спектрофотометрии, является степень разрешения спектров поглощения протонированной и депротонированной форм. Для аминов, гетероциклических соединений с пиридиновым атомом азота и фенолов спектры этих форм различаются значительно, так как протонирование существенно изменяет структуру их хромофора. Напротив, у ароматических карбоксильных кислот спектры протонированной и непротонированной форм различаются очень незначительно ($\Delta\lambda_{max} = 5–10$ нм), что создаёт трудности при определении pK_a , связанные с выбором аналитической длины волны и обработкой результатов [437], [438].

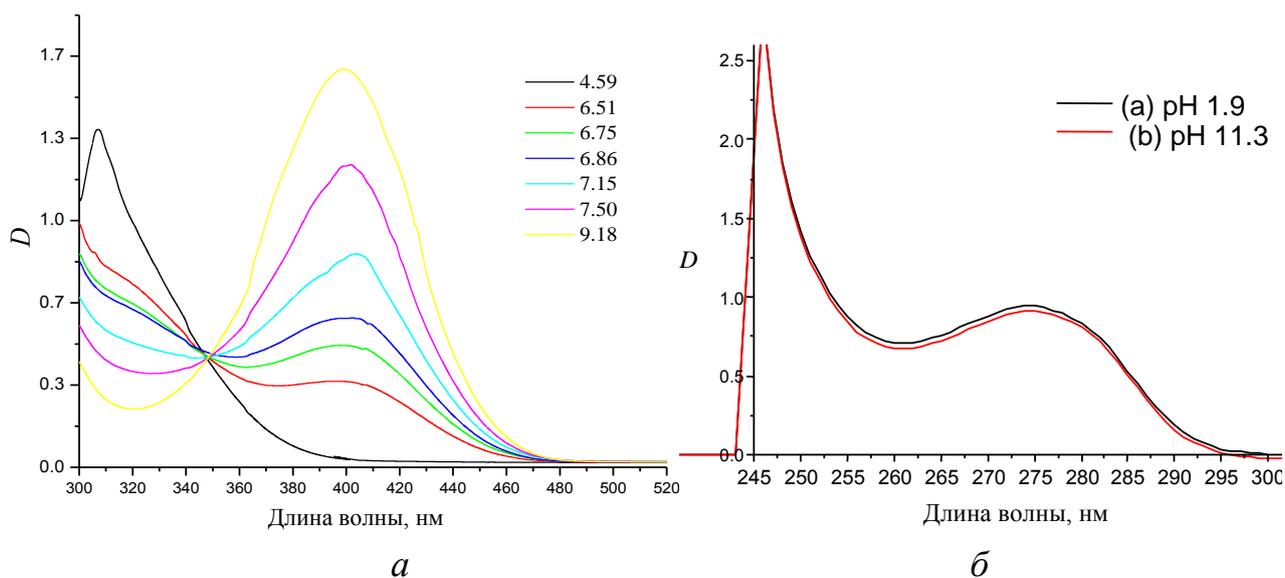


Рис. 6. Примеры спектров.

Хорошо разрешённые (а): спектры поглощения 4-нитрофенола в воде при различных рН и плохо разрешённые (б): спектры поглощения: (а) протонированной (рН = 1.9) и непротонированной (б) (рН = 11.3) форм бензойной кислоты в воде ($c = 2 \times 10^{-5}$ М)

Ряд публикаций специально посвящён оптимизации спектрофотометрической методики [439]–[441].

Выбор оптимальных длин волн и использование статистических весов способствуют повышению точности определения pK_a . Описаны также применение производной [418] и двухволновой спектрофотометрии [442], использование факторного анализа [418], [443]. Современные тенденции применения спектрофотометрического метода с использованием фотодиодных матриц в сочетании с разделительными и градиентными методами включают обязательную обработку полных спектров поглощения смесей прототропных форм (*multiwavelength spectrophotometric titration*) [132], [143], [144], [444]–[447]. Хорошо зарекомендовал себя также метод сингулярного разложения (*singular value decomposition*) [438], [448]–[450].

Наряду со стандартной методикой, в ряде случаев успешно применяется так называемая трёхстимульная колориметрия, основанная на использовании цветовых координат [451]–[456].

Иногда для определения pK_a в основном состоянии можно использовать спектры флуоресценции [457], [458]. Хорошо известно, что в общем случае кислотно-основные свойства веществ в основном и возбужденном состояниях не совпадают и могут различаться очень сильно [16], [459], [460]. Но если протолитическое равновесие в возбужденном состоянии устанавливается гораздо медленнее, чем происходит испускание квантов света, то абсцисса точки перегиба зависимости интенсивности флуоресценции (или квантового выхода флуоресценции) от рН будет соответствовать pK_a в основном состоянии. Кроме того, в каждом конкретном случае необходимо учитывать особенности спек-

трально-люминесцентных свойств участников кислотно-основной реакции, поскольку от них зависит степень перехода в возбужденное состояние при выбранной длине волны возбуждения. Ещё в 1940 году имелась сводка сведений о 56 флуоресцентных индикаторах pH [461]. Подобные данные имелись и в 1950-е годы для водно-органических сред [2], [462], [463].

В качестве примера спектрофотометрического определения pK_a свободного радикала можно привести исследование кислоты $C_{60}H^{\bullet}$, связанной в комплекс с γ -циклодекстрином и диссоциирующей с отщеплением протона [464].

С точки зрения производительности главным недостатком спектрофотометрического метода являются большие затраты времени на приготовление серии буферных растворов, поэтому при модификации метода стараются исключить именно эту операцию, обычно в ущерб точности [144], [366], [444], [445], [465].

Проблема точности спектрофотометрического определения констант диссоциации и оценка погрешностей метода рассмотрена в целом ряде работ [286], [358], [418], [466].

Имеется много данных о кислотно-основных индикаторах и значениях их pK_a в монографиях и справочниках [58], [66], [467]. Выполнены и политермические исследования диссоциации индикаторов в водных растворах [435], [436].

При работе в сильнокислой или щелочной среде использование функции кислотности (H_0 , H_- или, в общем случае, H_x , подробнее см. § 3 гл. 6) позволяет получить термодинамические значения pK_a , но лишь в том случае, когда индикатор относится к тому типу соединений, по которым построена выбранная функция H_x .

При этом значение углового коэффициента зависимости логарифма индикаторного отношения от H_x

$$\log \frac{D - D_{\text{Ind}}}{D_{\text{HInd}} - D} = a - bH_x \quad (37)$$

не всегда позволяет сделать заключение о правильности выбора функции кислотности, так как, например, на некоторых участках составов смеси вода-серная кислота различные функции H_x идут параллельно [417] (см. § 3 гл. 6).

В тех случаях, когда спектр формы HInd или Ind по необходимости измеряется в достаточно концентрированных растворах кислоты или щёлочи соответственно, он может быть искажён как ионной ассоциацией, так и сольватохромными эффектами вследствие сильных изменений свойств растворителя [418]. В этом случае истинное значение D_{HInd} или D_{Ind} считают неизвестным и находят совокупно со значением K_a ; обычно для этого прибегают к различным преобразованиям уравнения (36) и использованию способа наименьших квадратов [466], [468], [469]. Следует, однако, иметь в виду, что эта процедура не позволяет выявить возможный систематический «дрейф» значений pK_a , вызванный наличием дополнительных равновесий.

Конечно, возможен и расчёт константы ионизации одноосновной кислоты совокупно с коэффициентами молярного поглощения обеих равновесных форм

[286], [470]–[473]. Но при определении трёх неизвестных параметров неопределённость результатов неизбежно возрастает.

Наличие изобестической точки в спектрах поглощения при варьировании кислотности среды является необходимым, но недостаточным признаком того, что изменение рН не сопровождается иными процессами, кроме одноступенчатого кислотно-основного равновесия индикатора [418]. «Размывание» изобестической точки или смещение максимума полосы одноцветного индикатора служит указанием на более сложный характер равновесий или на сольватохромные эффекты, вызванные существенным варьированием ионной силы (эффект ионной атмосферы).

Поведение метрибуцина [474] даёт пример кислотно-катализируемой реакции разложения соединения в ходе его спектрофотометрического исследования.

При помощи спектрофотометрического метода исследованы кислотно-основные свойства некоторых производных имидазола [475], оснований Шиффа [476], [477], новых аминокислот [478], монорамнолипида [479].

Спектрофотометрический метод оказался приемлемым для определения констант протолитических равновесий допамина [480], куркумина [142], адреналина [481] и серотонина [482]. Но в этих случаях речь идёт уже о многоступенчатых равновесиях.

ГЛАВА 5. СОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ

§ 1. Константы диссоциации в воде при высоких ионных силах

В §3 гл. 3 уже были рассмотрены различные подходы к учёту солевых эффектов в водных растворах в связи с определением термодинамических значений pK_a в воде. Но в некоторых случаях исследования проводились вплоть до очень высоких (до трёх и более молей на литр) концентраций индифферентных электролитов, и эти данные представляют интерес как с точки зрения определения коэффициентов активности отдельных ионов и молекул [289], [316], [483], [484] либо их комбинации [349]–[353], так и для выявления специфических эффектов.

В литературе можно найти множество уравнений, описывающих зависимость смешанных либо концентрационных значений pK_a (pK_a^m и pK_a^c) от ионной силы. Значительная часть этих уравнений основывается по существу на расширенном либо модифицированном уравнении Дебая–Хюккеля для ионов [289], [319], [419], [484]. Например, Комарь и Хорошевский исследовали влияние индифферентных солей на протонизацию иона 2,6-динитрофенолята [485], [486] и описали зависимость pK_a^m 2,6-динитрофенола от ионной силы, создаваемой нитратом калия в интервале 0.05–2.50 моль/л при 25 °С (всего 18 значений I), следующим уравнением (в наших обозначениях):

$$pK_a^m = pK_a - \frac{0.5115\sqrt{I}}{1+0.3291a\sqrt{I}} + bI. \quad (38)$$

Получены следующие значения параметров: $pK_a^m = 3.704 \pm 0.003$; $a = 5.251$ (т. е. 0.5251 нм); $b = 0.0088$ [485].

Подобная методология, применённая также к определению термодинамических значений вторых констант диссоциации сульфоталеиновых индикаторов [419], с одной стороны, может рассматриваться как альтернатива работе при очень низких I , когда буферная ёмкость мала, и возможность влияния диоксида углерода атмосферы и взаимодействия со стенками кювет возрастает. С другой стороны, данные, относящиеся к высококонцентрированным растворам, где растворитель уже во многих отношениях не похож на воду, вряд ли могут помочь правильно оценить термодинамическое значение pK_a .

В указанной работе использовалось расширенное уравнение Дебая–Хюккеля для одно- и двухзарядных ионов сульфоталеинов, причем значение a рассматривалось как неизвестный параметр и для различных соединений оказалось в пределах от 0.375 до 0.876 нм [419].

Но возможно и описание зависимости pK_a^m от ионной силы раствора путём уравнений с заданным заранее термодинамическим значением pK_a , найденным в очень разбавленных растворах, в области применимости уравнений Дебая–Хюккеля. Например, для констант диссоциации флуоресцеина ($H_3R^+ \rightleftharpoons H_2R \rightleftharpoons HR^- \rightleftharpoons R^{2-}$) полученные таким образом зависимости для интервала I (KCl) от 0.05 до 2.30 моль/л [59, 487]:

$$pK_{a0}^m = 2.14 + 0.50 I^{1/2} - 0.32 I + 0.04 I^{3/2}; \quad (39)$$

$$pK_{a1}^m = 4.45 - 0.64 I^{1/2} + 0.46 I - 0.07 I^{3/2}; \quad (40)$$

$$pK_{a2}^m = 6.80 - 1.34 I^{1/2} + 1.09 I - 0.22 I^{3/2}. \quad (41)$$

могут рассматриваться как удобные интерполяционные уравнения для описания данных, представленных на *рис. 7*.

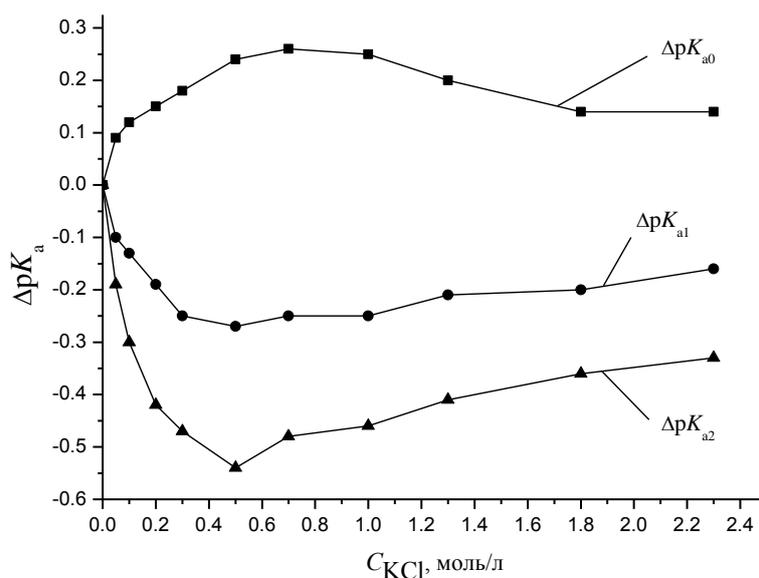


Рис. 7. Отклонение значений pK_a^m от термодинамических как функция ионной силы для катионных, нейтральных и анионных кислот (на примере констант диссоциации флуоресцеина в водно-солевых растворах)

На ранней стадии стандартизации измерений рН с помощью кислотно-основных индикаторов солевые эффекты исследовались с точки зрения оценки так называемых «солевых ошибок» (*salt errors*) [488].

В большой серии статей Партанена и Ковингтона получены зависимости от ионной силы концентрационных значений pK_a^c ряда широко распространённых буферных кислот в молярной шкале, обозначаемые ими как pK_m [291]–[296], [298], [317]. Эти исследования проводились в рамках построения концентрационных шкал кислотности, обозначаемых нами как pH_c , при различных, в том числе и высоких, значениях I .

В литературе имеются большие сводки данных о коэффициентах активности органических ионов и молекул в водных растворах при высоких ионных силах, например обзор Комаря, в котором подводятся итоги определения полного набора параметров равновесий реагентов в водно-солевых растворах [73]. Как правило, в области средних и высоких концентраций фонового электролита проявляется специфика солевых эффектов, например, для хлоридов и нитратов лития, натрия и калия, и т. п. Конечно, универсальной причиной здесь может быть различная степень гидратации соответствующих ионов соли, но в концентрированных солевых средах не исключено и образование ионных ассоциатов с ионами исследуемого соединения (оба эти аспекта рассмотрены, в частности, в работах Агафонова, представленных ниже).

Кроме того, при использовании спектрофотометрического метода для определения констант диссоциации в водно-солевых средах следует иметь в виду влияние высоких концентраций электролитов на спектры индивидуальных равновесных форм [489] и необходимо измерять коэффициенты молярного поглощения этих предельных форм, а не только равновесных смесей, при каждой ионной силе.

Разумеется, ход зависимости pK_a для кислот различного заряда от I различается. Это особенно отчётливо было показано при исследовании протонирования оснований с зарядами -2 , -1 , 0 , $+1$ и $+2$ в водных растворах LiCl до 8 моль/л [490].

§ 2. Специфические солевые эффекты

В некоторых случаях специфика крупных органических ионов может оказывать влияние на зависимость констант равновесий от ионной силы даже в сравнительно разбавленных растворах ($I < 0.1$ моль/л), что сказывается на результатах экстраполяции к термодинамическим значениям констант [491].

Специфика межйонных взаимодействий может быть выявлена в рамках подхода Питцера [484], но иногда проявляется более явным образом. Известны некоторые особенности солевых эффектов для многозарядных органических ионов и цвиттерионов [492], а также некоторых индикаторов сложного строения [467]. Детальный анализ и классификация солевых эффектов имеются в ценных монографиях Дж. Гордона [40] и А. Лупи и Б. Чубар [493]. Там же рассмотрено множество примеров специфических солевых эффектов, не описываемых теорией Дебая–Хюккеля и сводящихся к ассоциации ионов исследуемых

реагентов с противоположно заряженными ионами фонового электролита. Подробно рассматривает данную проблему Агафонов [494]–[496].

Изопиестические исследования позволили утверждать, что ионы тетраметилгуанидиния и H_3O^+ в воде образуют ионные пары весьма необычного строения с различными анионами, например трихлорацетат-ионом [253]. Такой эффект может быть причиной расхождений значений pK_a , найденных различными методами. Предлагаемая автором модель взаимодействия напоминает, с одной стороны, схему взаимодействия аниона трополона с двумя катионами лития в слабоосновных (протофобных) НДВС-растворителях по Ходжо [331], а с другой стороны, может рассматриваться формально как обмен молекулы воды в ионе H_5O_2^+ на молекулу основания по Виннику [497], [498]. Трудно сказать, насколько обнаруженный Боннером [253] эффект носит общий характер.

Введение в рассмотрение ионных пар позволило Виннику с сотрудниками утверждать, что неподчинение различных индикаторов функции H_0 (см. ниже) является кажущимся [5], [497], [499].

Было исследовано достаточно необычное влияние солей на значения $pK_{a(-1)}$ родамина Б ($\text{H}_2\text{R}^{2+} \rightleftharpoons \text{HR}^+ + \text{H}^+$). В водных растворах HCl , HClO_4 , H_2SO_4 в области, пограничной между «обычным» интервалом рН и началом шкалы H_x , удалось показать образование малоустойчивых (pK_{dis} от 0.1 до 1.2) ионных ассоциатов $\text{H}_2\text{R}^{2+} \text{A}^-$ [500].

Другим примером «замаскированных», слабых, побочных эффектов электролитов является выявленное нами усиление димеризации катиона родамина бЖ под действием минеральных кислот, происходящее параллельно с протонированием красителя [501]. Наблюдать усиление димеризации родамина бЖ в воде под действием неорганических солей затруднительно, так как происходит высаливание красителя в виде R^+A^- . В отличие от родамина бЖ, родамин Б в щелочной и нейтральной среде существует в виде хорошо растворимого в воде цвиттериона (см. выше), и введением значительных количеств соли (например, 11.7 моль/л LiCl) можно уже в разбавленных растворах красителя получить спектр димера [59]. Конечно, столь высококонцентрированные растворы солей представляют собой уже совсем иной растворитель, нежели вода; в частности, своеобразие свойств концентрированных растворов хлорида лития в воде показывает моделирование методом молекулярной динамики [502].

Здесь мы не рассматриваем более подробно димеризацию красителей, которая имеет место главным образом в их достаточно концентрированных водных растворах [265], [503]. Учитывая тенденцию красителей к ступенчатой ассоциации (агрегации) в водных растворах, можно предположить, что уже при сантимольярных концентрациях помимо димеров возникают частицы, которые можно рассматривать как субколлоидные. Возможности, открывающиеся при применении хемометрических методов анализа данных, иллюстрирует работа, выполненная нами совместно с Холиным [265], [503].

Хотя в ряде случаев концентрированным растворам неорганических солей в воде и свойственно дифференцирование силы кислот [504], т. е. неодина-

ковое изменение кислотной силы разных кислот при переходе от разбавленных водных растворов к раствору с высокой ионной силой, однако в большинстве случаев сильного дифференцирующего действия достичь не удаётся. Заметное дифференцирующее действие могут оказывать очень высокие концентрации электролитов, например, раствор бромида тетра-*n*-бутиламмония с моляльностью 7.75 [505]–[508].

Возможен подход к описанию влияния сильных электролитов на значения pK_a кислот, основанный на так называемой квазирешётчатой модели; в частности, он применим к диссоциации карбоксильных кислот в водных растворах [509], [510].

Агафонов и Кутепов [511] показали, что при использовании констант ионных равновесий в так называемой рациональной шкале становится понятным характер влияния высоких концентраций фоновых электролитов за счёт гидратации последних, т. е. по существу по причине конкуренции за молекулы воды. Для частного случая диссоциации кислоты при высокой ионной силе, создаваемой фоновым электролитом XY, показатель рациональной константы диссоциации, pK_N , кислоты HA с хорошей точностью равен

$$pK_N = \log \frac{n_{HA}}{n_{H^+} n_{A^-}} + \log(n_{H_2O} + n_{X^+} + n_{Y^-}), \quad (42)$$

где величины n обозначают количества молей соответствующих компонентов в 1 л раствора. При высокой постоянной ионной силе варьирование соотношения концентраций фоновых электролитов позволяет наблюдать особенности гидратации различных ионов [512].

Имеются данные об ионном произведении воды при различных ионных силах, полученные в цепи без переноса с водородным электродом [513].

Влияние ионной силы в диапазоне от 0.002 (или 0.0075, 0.01) до 1.0 моль $кг^{-1}$ на диссоциацию аланина, L-метионина, L-аспаргиновой и L-глутамовой кислот в воде исследовалось при 278.15–393.15 К и 0.35 МПа [514]–[516].

ГЛАВА 6. СТАНДАРТИЗАЦИЯ pH

§ 1. Стандартизация pH, основанная на потенциометрии

В большинстве работ, связанных с определением значений pK_a , необходимо располагать надёжными значениями pH рабочих растворов.

Начиная с работы Зёренсена, введшего понятие pH и обозначавшего таким образом показатель концентрации ионов водорода [517]⁷, и до последних рекомендаций ИЮПАК [519], [520], проблема стандартизации этой величины прошла несколько стадий и достигла высокой степени разработанности. История вопроса детально изложена в известной монографии Бейтса, не утратившей своей ценности и до наших дней [58], а также в книге Швабе [521]. Отметим

⁷ В ранних работах использовали обозначение p_H [517], [518].

здесь важные работы Хитчкока [522]–[525], посвящённые определению рН, стандартизации измерений с водородным электродом как при стандартной температуре [524], так и при 38 °С [525], а также работу Бейтса и Экри по температурной зависимости рН фосфатных буферных растворов в интервале от 0 до 60 °С [316]. С появлением в широком доступе стеклянного электрода измерения рН стали массовыми, что вызвало необходимость в обсуждении целого ряда проблем, связанных, в частности, с измерениями в цепях с переносом и т. п. [526].

Наиболее основательно вопросы рН-метрии были исследованы в работах Национального бюро стандартов США (NBS, ныне NIST), главным образом в работах Бейтса и его коллег [527]–[531]. В итоге проблема стандартизации измерений рН в водных растворах была решена достаточно полно уже в 1970–1980-е годы прошлого столетия [58], [229], [257], [513], [532]–[536], хотя в дальнейшем делались необходимые уточнения и дополнения [537], [538].

В настоящее время под величиной рН (в моляльной шкале) подразумевают следующее выражение:

$$\text{pH} \equiv -\log(m\gamma / m_0), \quad (43)$$

где γ – коэффициент активности в шкале моляльности, m – моляльность H^+ , а $m_0 = 1$ моль/кг. Как известно, экспериментальное определение коэффициентов активности и активности отдельного иона в принципе невозможно [539]. Получаемая из экспериментальных данных величина рН в работах Бейтса [58] была названа «инструментальной» ($\text{pH}_{\text{инстр}}$). Соотнесение её с теоретическим значением основано на ряде внетермодинамических допущений, принятых в этой области и закреплённых в рекомендациях ИЮПАК [257, 537].

Далее требуется хотя бы один раствор с известной величиной рН. Сначала измеряется ЭДС стандартной цепи (15), $E_{\text{станд}}$, а затем ЭДС той же цепи с исследуемым раствором. Значение pH_{H}^* рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{станд}} + \frac{E - E_{\text{станд}}}{(RT / F) \ln 10}. \quad (44)$$

Измерения ведутся компенсационным методом, чтобы исключить ошибки, связанные с поляризацией электродов и электролизом. В качестве электрода сравнения иногда используется и каломельный, а для функционирования водородного электрода применяется, наряду с платинированной платиной, гладкая платиновая поверхность и т. п. Но для серийных измерений и при работе в растворах сложного состава, в частности, в присутствии окислителей, водородный электрод не всегда удобен. Также электрод сравнения может взаимодействовать с компонентами раствора, а нахождение в последнем ионов Cl^- или других ионов, к которым обратим электрод сравнения, нежелательно. Поэтому на практике, как правило, в качестве индикаторного применяется стеклянный электрод, а измерения ведут в цепи с переносом. Но при этом возникает неопределённость, связанная с диффузионным потенциалом жидкостного соединения.

Стандарты рН были созданы при помощи так называемого метода NBS, основанного на использовании цепей типа (15) и (17).

В общих чертах, процедура выглядит следующим образом. В цепь (15) помещается испытуемый буферный раствор и определяется значение $p(a_{\text{H}^+}\gamma_{\text{Cl}^-})$ при различных концентрациях иона хлора:

$$p(a_{\text{H}^+}\gamma_{\text{Cl}^-}) = \frac{E - E^o}{(RT/F)\ln 10} + \log m_{\text{Cl}^-}. \quad (45)$$

Затем зависимость экстраполируется к $m_{\text{Cl}^-} \rightarrow 0$. Из найденного таким образом значения функции $p(a_{\text{H}^+}\gamma_{\text{Cl}^-})$ определяют значение $p\text{H} = p a_{\text{H}^+}$, вычислив значение γ_{Cl^-} по уравнению второго приближения Дебая–Хюккеля, в котором, в соответствии с так называемым соглашением Бейтса–Гуггенгейма, произведение Va приравнивают к $1.5 (\text{моль/кг})^{-1/2}$. Процедура проводится для различных температур в интервале от 5 до 50 °С, причем значение произведения Va принимается при всех температурах постоянным и равным 1.5.

Таким образом был создан целый ряд буферных растворов с известными значениями рН, причем в различных странах использовалось от одного до девяти стандартов [229]. В 1980 году совещание, проведенное ИЮПАК, приняло единый первичный стандарт – 0.05 моль/кг гидрофталата калия, но в 1981 году было принято компромиссное решение, допускающее возможность одновременного использования нескольких первичных стандартов [257], [534].

Стандарты рН, пригодные для градуировки цепи с переносом со стеклянным электродом, были созданы в результате тщательных исследований, основанных прежде всего на использовании стандартных цепей без переноса (15), (17). Эти растворы хорошо зарекомендовали себя в течение многих лет (табл. 4).

В качестве растворов, максимально удовлетворяющих метрологическим требованиям, предъявляемым к первичным стандартам, были приняты ниже перечисленные семь [537]. При 25 °С значения рН этих буферных растворов равны 3.577 (насыщенный раствор гидротартрата калия), 3.776 (0.05 *m* дигидроцитрата калия), 4.005 (0.05 *m* гидрофталата калия), 6.865 (0.025 *m* дигидрофосфата калия + 0.025 *m* динатрийгидрофосфата), 7.413 (0.008695 *m* дигидрофосфата калия + 0.03043 *m* динатрийгидрофосфата), 9.180 (0.01 *m* тетрабората натрия) и 10.012 (0.025 *m* гидрокарбоната натрия + 0.025 *m* карбоната натрия).

Некоторые стандарты, например оксалатный буферный раствор (насыщенный раствор гидроксида кальция (при 25 °С значения рН = 1.679 и 12.454 соответственно) в качестве первичных не были приняты ввиду слишком значительного вклада ионов H^+ и OH^- в ионную силу. Другие, например «трис» и азотсодержащие системы, были отклонены из-за особенностей зарядного типа соответствующих кислотно-основных пар, затрудняющих принятую для первичных стандартов методику расчета концентрационных коэффициентов активности. Но многие из этих растворов были сохранены в качестве вторичных стандартов рН.

Таблица 4. Значения рН буферных растворов, рекомендованных ИЮПАК

Раствор	t, °C = 5	15	20	25	30	38	50
Состав раствора, моль/кг:							
0.05 $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.668	1.672	1.675	1.679	1.683	1.691	1.707
0.05 $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	3.840	3.802	3.788	3.776	3.766	—	3.749
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{COOK})(\text{COOH})$, насыщ. при 25 °C	—	—	—	3.557	3.552	3.548	3.549
0.05 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$	3.999	3.999	4.002	4.008	4.015	4.030	4.060
0.025 KH_2PO_4 + 0.025 Na_2HPO_4	6.951	6.900	6.881	6.865	6.853	6.840	6.833
0.008695 KH_2PO_4 + 0.03043 Na_2HPO_4	7.500	7.448	7.429	7.413	7.400	7.384	7.367
0.01 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9.395	9.276	9.225	9.180	9.139	9.081	9.011
0.025 NaHCO_3 + 0.025 Na_2CO_3	10.245	10.118	10.062	10.012	9.966	—	9.828
$\text{Ca}(\text{OH})_2$, нас. при 25 °C	13.207	12.810	12.627	12.454	12.289	12.043	11.705

Значения рН всех этих девяти буферных растворов в интервале температур от 0 до 95 °С можно найти в справочнике Ланге [66]. Данные о растворимости СаО и Са(ОН)₂ в воде при температурах от 0 до 100 °С имеются в специальной монографии [540].

Предметом специального рассмотрения было соответствие значений рН стандартных буферных растворов значениям термодинамических констант диссоциации буферных кислот [538]. Собран большой массив данных по равновесиям ионизации различных (не только стандартных) буферных кислот и оснований [301]. Кроме того, недавно были проведены тщательные дополнительные исследования ионных равновесий в растворах *орто*-фталевой кислоты [295], [296]. Следует также отметить сложный характер процессов в растворах борной кислоты [541].

Имеются политермические данные о рН и константах диссоциации 3-(*N*-морфолино)-2-гидроксипропансульфоновой кислоты, полученные в цепи без переноса с водородным электродом [542]. В результате три буферных раствора на основе этого соединения при ионной силе 0.16 моль кг⁻¹ рекомендованы для биохимических исследований.

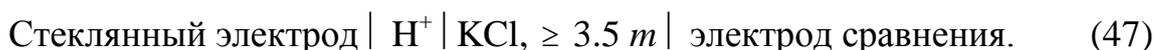
Возвращаясь к последовательности стандартизации, следует сказать, что далее, по Бейтсу, вводится так называемая «операционная» шкала рН, основанная на измерениях ЭДС цепи с переносом



градуированной по стандартным буферным растворам и позволяющей таким образом определять значения рН исследуемых растворов.

На практике разработанные стандарты применяются чаще всего для градуировки цепи с переносом со стеклянным электродом, используемой в массовых измерениях рН. Считается, что они позволяют получать термодинамические значения рН разбавленных водных растворов при ионной силе не выше 0.1 *m* в интервале температур 5–50 °С [537].

Может быть использована цепь:



На основании измерений ЭДС такой цепи, содержащей различные стандартные растворы, определяют параметры E^\otimes и k уравнения Нернста, которое затем используют для определения рН исследуемого раствора:

$$E = E^\otimes - k \text{ рН}. \quad (48)$$

Электродом сравнения, как правило, служит хлорсеребряный или каломельный соединительный мостик, обычно заполняемый насыщенным или одномолярным водным хлоридом калия или другим электролитом, у которого подвижности катиона и аниона близки. При этом остается не до конца ясным вопрос об интерпретации измерений при высокой ионной силе рабочих растворов, поскольку значения I стандартных растворов невысоки и значения диффузионного потенциала могут оказаться разными.

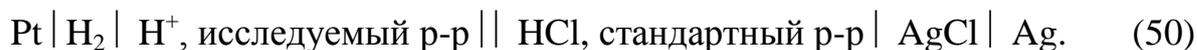
Ряд дополнительных проблем возникает при автоматическом контроле рН при помощи стеклянного электрода [347].

Определение кислотности методов вольтовых потенциалов. Сравнение величин кислотности водных буферных растворов было также проведено методом вольтовых потенциалов. Для этого использовались значения так называемого компенсирующего напряжения цепей типа (49):



Измерения велись с использованием метода Кенрика (метода вертикальной струи). Разность поверхностных потенциалов элиминировалась добавками к растворам небольших количеств поверхностно-активных веществ (например, *n*-амилового или *n*-гептилового спиртов). В случае поверхностно-активных веществ с более длинной углеводородной цепочкой адсорбционное равновесие на поверхности водных растворов устанавливается недостаточно быстро [543].

Эти результаты обрабатывались в сочетании со значениями ЭДС цепей типа (50):



Измерения, проведенные для серии стандартных растворов относительно фосфатного буфера с рН = 6.86, привели к значениям рН, практически совпадающим со значениями, определёнными методом NBS [544]. Такой подход был использован также для оценки кислотности концентрированных растворов фосфорной кислоты [545]. Подробную информацию о данном методе исследования растворов можно найти в монографии Рабиновича [546], обзоре Рыбкина [228] и в ряде работ [547]–[553].

Неводные среды и оксид дейтерия. Построение шкал рН (точнее, p_{D}^*) в органических растворителях сопряжено с решением целого ряда задач, например, с выбором индикаторных электродов, учётом неполноты диссоциации компонентов буферных смесей и других осложняющих процессов. Эти вопросы требуют отдельного рассмотрения. Вместе с тем, определение рН может представлять собой проблему даже в случае растворителей, мало отличающихся от воды. В качестве примера можно привести определение рН в растворах глюкозы [554], в перексиде водорода [58], а также рН-метрию в тяжёлой воде (этот термин обычно, хотя и несколько неточно, обозначает оксид дейтерия D₂O).

Проблеме кислотно-основных равновесий и стандартизации рD в растворах D₂O был посвящён ряд систематических исследований уже в 1960-е годы [555]–[557]. Детальное сопоставление физико-химических свойств D₂O и H₂O имеется в монографии Х. Райхардта [1], [29]. В то время как в обычной воде при 25 °С $pK_{\text{w}} = 13.995$, для D₂O это значение составляет 14.95 [1], [29].

Как известно, стеклянный электрод обладает дейтериевой функцией, и измерения рD можно вести в цепи с переносом, предварительно градуированной по обычным водным буферным растворам – стандартам рН. Согласно Бейтсу [58], при таких измерениях в оксиде дейтерия для получения значения рD

необходимо к показаниям рН-метра прибавить 0.40 ед. Эта рекомендация основывается в значительной мере на работе Гласое и Лонга [555], для растворов с ионной силой от 0.001 до 0.01 моль/л при 25 °С, а также на некоторых других данных. Исследования при более высокой ионной силе [556], [558] приводят к несколько большей поправке: +(0.44–0.50).

К настоящему времени предложены стандарты кислотности в оксиде дейтерия в диапазоне температур 5–50 °С [559], [560].

Замена протия на дейтерий обычно повышает значения pK_a кислот [561], [562]. В случае серии замещённых фенолов отчётливо наблюдается линейная зависимость этого увеличения от самого значения pK_a . На основании экспериментально определенной линейной корреляции между показаниями рН-метра в эквивалентных растворах в D₂O и H₂O предложено уравнение для непосредственного взаимного пересчета значений pK_a , определенных в D₂O и [562].

С точки зрения определения констант диссоциации проблема стандартизации рD стала особенно актуальной с развитием подходов к определению pK_a при помощи метода ЯМР с использованием D₂O в качестве растворителя [558]. При этом, как и в некоторых других исследованиях последних лет, уделяется внимания определению pK_a в шкале концентраций ионов водорода.

К трудным случаям относится определение рН в очень разбавленных буферных растворах, а также в чистой воде, как индикаторным методом [58], [488], так и потенциометрическим [58], [557].

Особые случаи рН-метрии. При практическом применении потенциометрического метода определения рН возникает целый ряд специфических проблем. Так, при определении рН в почвах актуален вопрос о суспензионном эффекте [563], [564]. Проблема потенциометрического определения рН в морской воде и в воде с высокой соленостью рассматривалась Бейтсом и другими авторами [433], [565], [566]. Бейтс с сотрудниками предложил стандарты для измерений рН изотонических растворов при $I = 0.16$ моль/кг при 25 и 37 °С [567]. Стандартизации измерений рН морской воды при высоких давлениях была посвящена диссертация Зарубиной [568].

Укажем также на ряд других работ, относящихся к кислотно-основным реакциям в экстремальных условиях: повышенных температурах и давлениях. Разработкой стандартных буферных систем для высоких температур занимался Крюков с сотрудниками [569]–[573].

Было определено ионное произведение воды при 278.15–393.15 К и 0.35 МПа [574]. При этом же давлении и в том же интервале температур исследована диссоциация лимонной кислоты [575], L-пролина [576], аланина [514], L-метионина [515], L-аспаргиновой и L-глутамовой кислот [516]. Термодинамика взаимодействия сульфат-иона с ионами водорода и натрия в воде исследована в диапазоне температур от 150 до 320 °С [577].

В последнее десятилетие сообщалось об определении констант диссоциации алифатических и ароматических карбоксильных кислот в концентрационных цепях с платино-водородными электродами при температурах до 400 °С и давлениях 23, 30 и 32 МПа [578]–[580]. Исследование равновесий аминокислот при повышенных температурах, вплоть до 250 °С, было проведено при помощи инди-

каторов акридина и 2-нафтола [581], поведение которых в подобных условиях было ранее изучено другими авторами [582], [583]. В этих статьях имеется также библиография, касающаяся высокотемпературных исследований процессов в воде как докритической ($< 374\text{ }^\circ\text{C}$), так и сверхкритической. Проводились также исследования воды при высоких температурах при помощи сольватохромных индикаторов [584]–[586].

§ 2. Использование шкалы показателя равновесных концентраций H^+

В том случае, когда водородная функция стеклянного электрода тем или иным образом проверена, измерения как в воде, так и в неводном растворителе можно вести в шкале $[\text{H}^+]$ [289], [356], [366], [587]–[592]. Одной из причин использования шкалы не активностей, а концентраций ионов водорода является существенное различие ионной силы рабочих растворов и принятых стандартов рН, что может привести к неодинаковости диффузионных потенциалов при градуировке и рабочих измерениях [587].

Такая методика может быть использована, например, для водных растворов при высокой ионной силе. В простейшем случае может быть использовано соотношение (51)

$$-\log[\text{H}^+] = \text{pH}_{\text{измер.}} + \text{const.} \quad (51)$$

Значение константы в правой части уравнения (51) предварительно определяется измерением значения $\text{pH}_{\text{измер}}$ (по Бейтсу, это – “инструментальное” значение, $\text{pH}_{\text{инстр}}$) в растворах с известными значениями $\log[\text{H}^+]$. Константа в правой части есть $\log f_{\text{H}^+}$ или $\log \gamma_{\text{H}^+}$, в зависимости от использования молярностей либо моляльностей.

Оценке коэффициентов активности ионов водорода при различных ионных силах посвящён целый ряд работ; наряду с упоминавшимися выше в § 3 гл. 3 и § 1 гл. 5 отметим ещё две работы: Комаря и Зунга [593] и Волка и Розена [594].

Из поздних работ в этом направлении особое место занимают систематические исследования Партанена, Ковингтона и их коллег. Эти публикации уже упоминались как в связи с определением констант диссоциации, так и при рассмотрении солевых эффектов, но они важны и с точки зрения стандартизации концентрационной шкалы показателя кислотности ($= -\log[\text{H}^+]$). Для моляльной шкалы концентраций эти авторы использовали обозначение $\text{p}(m_{\text{H}^+})$. При помощи потенциометрического метода была исследована диссоциация уксусной [298], а также пропионовой и масляной кислот [292] в интервале температур $0\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$, при концентрациях NaCl до 2 моль/кг. Аналогичное политермическое исследование было проведено для фосфорной кислоты в растворах хлоридов натрия и калия [293], [294]. Проведены также соответствующие измерения для фталевой кислоты [295], [296], для щавелевой кислоты при $5\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}$ в растворах KCl [297] и ещё раньше – для муравьиной кислоты при $25\text{ }^\circ\text{C}$ в растворах NaCl [291]. Были получены уравнения, связывающие концентрационные значения $\text{p}K_m$ с ионной силой раствора, с одновременным учётом зависимости коэффициентов активности ионов водорода и аниона кислоты от ионной силы; коэффициенты ак-

тивности молекул полагали равными единице (что при высоких ионных силах может уже не соответствовать действительности).

Таким образом, получены данные для градуировки концентрационной шкалы кислотности с учётом значений коэффициентов активности иона водорода. Например, при 25 °С для смеси 0.01 моль/кг CH_3COOH + 0.01 моль/кг CH_3COONa $\text{pH} = 4.654$, а $\text{p}(m_{\text{H}}) = 4.545$. Для децимоляльной буферной системы: 4.714 и 4.670 соответственно [298].

§ 3. Метод функций кислотности

В концентрированных растворах серной, хлорной, хлороводородной, азотной и т. п. кислот ионная сила настолько велика, что неопределённость диффузионного потенциала делает результаты потенциометрических измерений pH малоинформативными и заведомо искажёнными. Для таких растворов на первый план выходит индикаторный метод оценки кислотности, развитый Гамметом [417, 595]. Суть метода заключается в определении не активности ионов водорода, а так называемой функции кислотности H_0 :

$$H_0 = -\log(a_{\text{H}^+} f_{\text{B}} f_{\text{BH}^+}^{-1}). \quad (52)$$

Значения H_0 определялись при помощи процедуры перекрывания, исходя из разбавленных растворов кислот, где можно рассчитать значения ионных коэффициентов активности и из спектральных измерений определить термодинамическое значение $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ индикатора – катионной кислоты (в первой работе Гаммет и Дейрап использовали в качестве индикаторов набор замещённых нитроанилинов, отсюда нижний индекс «0», обозначающий заряд основания). Затем из соотношения

$$H_0 = \text{p}K_{\text{BH}^+} - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \quad (53)$$

определяются значения H_0 при различных концентрациях кислоты из измерений индикаторного отношения. Далее в этих растворах определяется значение $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ следующего индикатора и т. д. Шкала значений функции кислотности может служить прежде всего для решения обратной задачи: оценки значения $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ (термодинамического!) какого-либо слабого основания из измерений индикаторного отношения в концентрированных растворах с известными значениями H_0 . Значения гамметовской функции кислотности коррелируют с каталитической способностью минеральнокислых растворов. (Следует иметь в виду, что в первоначальной работе Гаммета и Дейрапа в качестве отправной точки использовалось значение $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ *n*-нитроанилина, равное 1.40, впоследствии заменённое на более правильное значение 0.99).

Но вскоре выяснилось, что для других серий индикаторов (вторичные и третичные анилины, карбинолы, анионные основания и пр.) значения функций кислотности, в общем виде H_x , могут существенно отличаться от значений H_0 . Соответственно и использование их для оценки $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ или в общем случае $\text{p}K_a$

данного соединения будет корректным, если оно относится к тому же классу, что и индикаторы, по которым построена шкала на *рис. 8*.

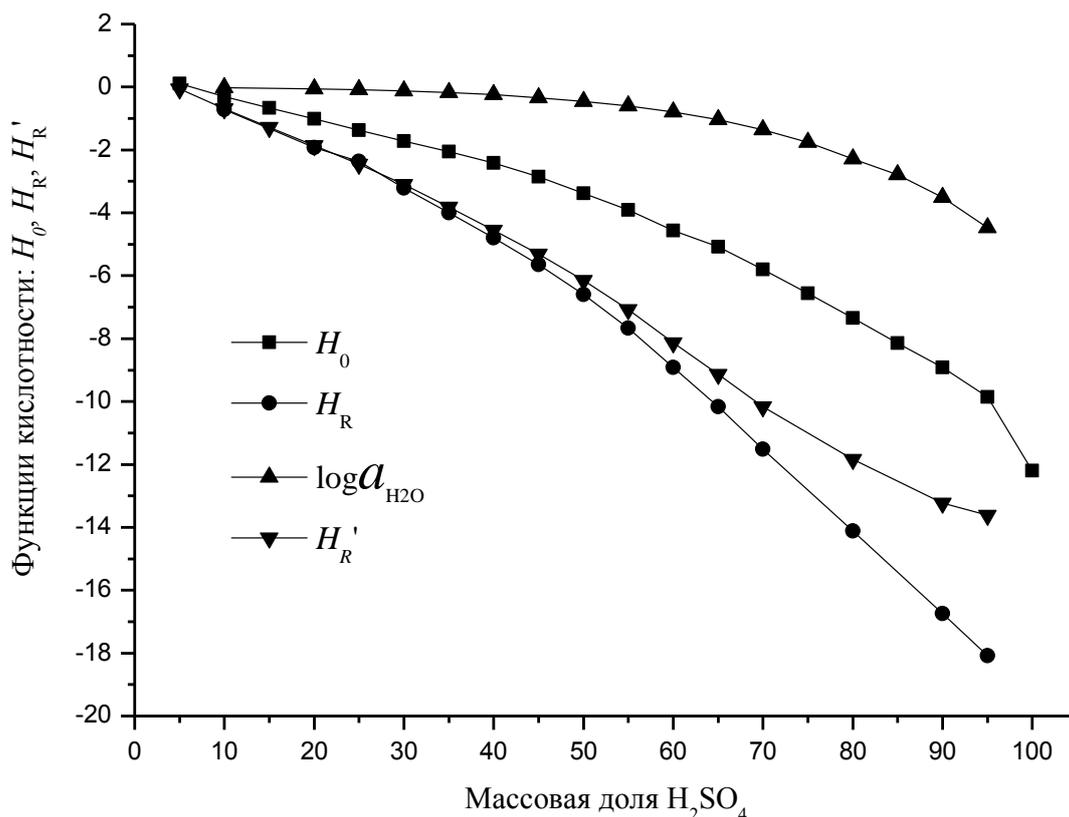


Рис. 8. Зависимость функций кислотности H_0 , H_R и H'_R в смесях серной кислоты с водой от массовой доли кислоты, %. (Зависимость построена по данным из книги Гаммета [417])

Например, функция H_R построена при помощи индикаторов ряда триарилкарбинолов, которые протонируются по схеме



Значения H_R более отрицательны, чем H_0 , и поправка на изменение активности воды в смесях с серной кислотой:

$$H'_R = H_R - \log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (55)$$

не изменяет такого положения вещей (*рис. 8*). Очевидно, дело в том, что коэффициенты активности сопряжённой пары карбокатион / карбинол изменяются в концентрированной кислоте не так, как соответствующие значения для пары нитроанилиний / нитроанилин.

Использование функций кислотности для оценки активности иона водорода затруднительно, даже если коэффициенты активности молекул индикатора определены независимым методом, например, по растворимости или распределению [368], хотя в своё время эта проблема и обсуждалась весьма детально [2], [596].

Бесспорно лишь то, что концентрированные растворы минеральных кислот, особенно серной, хлорной, азотной, хлоро- и бромоводородной и т.п., об-

ладают очень сильным протонирующим действием. Так, при концентрации серной кислоты 7.11 моль/л $H_0 = -3.38$, а 100%-я H_2SO_4 характеризуется значением ≈ -12 [78]. Сводки значений функций кислотности имеются в ряде книг и обзоров [78], [417], [596], [597]. Имеются данные о температурной зависимости функций кислотности минеральных кислот [596], [598]. Определены функции кислотности растворов щелочей [599], [600]. Ещё в 1950-е годы были определены значения функций кислотности неорганических оснований [601] и органических кислот [602]. Имеется обширный обзор механизмов реакций в серной кислоте и других кислых средах [603].

Большинство функций кислотности (H_0 , H''' , H_R , H_- и др.) были измерены в водных растворах минеральных и некоторых органических кислот уже к 1983 году [604]. В указанном обзоре собрано более 400 различных функций кислотности, в том числе для высокоосновных сред (H_- и др.), водно-органических и неводных растворителей; там же имеются ссылки на важнейшие обобщающие публикации по функциям кислотности.

Ряд работ посвящён применению функций кислотности для определения pK_{BH^+} [605]–[607]. Наряду со спектрофотометрией здесь применяется и метод спектроскопии ЯМР. В некоторых публикациях содержится дополнительная информация по функциям кислотности, в том числе как методического, так и дискуссионного характера [608]–[615].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В предложенных вниманию читателя шести главах авторы стремились дать самые основные сведения, необходимые для ориентировки в теории кислотно-основных процессов. Хотелось бы надеяться, что достаточно обширная библиография сыграет роль путеводной нити в вопросах кислотно-основных равновесий и сопредельных проблемах, в том числе при практическом проведении соответствующих процессов. Речь может идти, например, о выборе оптимальных методов оценки кислотно-основных свойств новых химических соединений, об определении рН, о предсказании и учёте влияния природы растворителя, а также температуры, ионной силы раствора и других факторов на положение кислотно-основных равновесий.

Нужно подчеркнуть, что, несмотря на наличие обширной информации о кислотно-основных и других процессах в водных растворах, в текущей научной литературе все время появляются новые интересные сведения по данной теме. Поэтому представленные в этом учебном пособии данные не следует рассматривать как вполне завершённые. Скорее речь должна идти о фундаменте для последующего обсуждения.

Авторы рассчитывают на то, что данное учебное пособие окажется полезным читателю и будет способствовать более глубокому пониманию кислотно-основных реакций в растворах, и прежде всего – в растворах водных, имеющих особое значение для биологии, медицины и множества технологических процессов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Reichardt C.* Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. / Reichardt C., Welton T. – Weinheim: Wiley-VCH. – 2011. – 692 p.
2. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. / Измайлов Н.А. – Харьков: ХГУ. – 1959. – 958 с.
3. *Bjerrum N.* Acids, Salts, and Bases. / N. Bjerrum // Chem. Rev. – 1935. – Vol. 16. N. 2. – P. 287-304.
4. *Izutsu K.* Acid-base equilibria of some acids in propylene carbonate. / K. Izutsu, I.M. Kolthoff, T. Fujinaga, M. Hattori, M.K. Chantooni // Anal. Chem. – 1977. – Vol. 49. N. 3. – P. 503-508.
5. *Винник М.И.* Каталитическое действие кислот в водно-органических средах / М.И. Винник // Кинетика и катализ – 1987. – Т. 28. №.1. – С. 100-115.
6. *Zundel G.* Proton polarizability of hydrogen bonds and hydrogen systems. / G. Zundel // Вестник ХНУ – 2001. – Т. 532. №.7 (30). – С. 9-29 Chem. Abstr. AN: 2003: 29122.
7. *Сысоева С.Г.*, Функции кислотности H_0 водных и водно-этанольных растворов HCl при 50⁰С. / С.Г. Сысоева, И.С. Кислина, М.И. Винник // Изв. АН СССР. – 1987. – №.12. – С. 2711-2715.
8. *Мчедлов-Петросян Н.О.* Кислотно-основное равновесие в смеси протофобного и протофильного полярных НДВС-растворителей: сольватация протона диметилсульфоксидом в ацетоне. / Н.О. Мчедлов-Петросян, Д.Ю.Филатов, С.Т. Гога, А.В. Лебедь // Доклады НАН Украины. – 2008. – №.9. – С. 121-125.
9. *Wells C.F.* Ionic solvation in water + co-solvent mixtures. Part 8. Total free energies of transfer and free energies of transfer with the "neutral" component removed of single ions from water into water + acetone. / C.F. Wells // Thermochim. Acta – 1982. – Vol. 53. N. 1. – P. 67-87.
10. *Wells C.F.* The spectrophotometric solvent sorting method for the determination of free energies of transfer of individual ions: a critical appraisal. / C.F. Wells // Austr. J. Chem. – 1983. – Vol. 36. N. 9. – P. 1739-1752.
11. *Wells C.F.* Ionic solvation in water + cosolvent mixtures. Part 9.-Free energies of transfer of single ions from water into water + ethanol mixtures. / Wells C.F. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I – 1984. – Vol. 80. N. 9. – P. 2445-2458.
12. *Sidahmed I.M.* Ionic solvation in water-cosolvent mixtures. Part 15.-Free energies of transfer of single ions from water into water-dimethylformamide mixtures. / I.M. Sidahmed, C.F. Wells // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I – 1988. – Vol. 84. N. 4. – P. 1153-1162.
13. *Sidahmed I.M.* Ionic solvation in water-cosolvent mixtures. Part 12.-Free energies of transfer of single ions from water into water-propan-1-ol mixtures. / I.M. Sidahmed, C.F. Wells // J.Chem.Soc., Faraday Trans. I – 1986. – Vol. 82. N. 8. – P. 2577-2588.
14. *Либрович Н.Б.* Водородная связь. / Н.Б. Либрович, В.П. Сакун, Н.Д. Соколов – М.: Наука. – 1981. – 286 с.

15. *Redlich O.* The Dissociation of Strong Electrolytes. / O. Redlich // Chem. Rev. – 1946. – Vol. 39. N. 2. – P. 333-356.
16. *Белл Р.* Протон в химии. / Белл Р. – М.: Мир. – 1977. – 384 с.
17. *Stoyanov E.S.* The Structure of the Hydrogen Ion (H_{aq}^+) in Water. / E.S. Stoyanov, I.V. Stoyanova, C.A.Reed // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132. N. 5. – P. 1484-1485.
18. *Hertz H.G.* Experimental Investigation Regarding the Problem of the Real Existence of the H^+ Ion in Aqueous Solution. / Hertz H.G. // Chemica Scripta – 1987. – Vol. 27. – P. 479-483.
19. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Журн. физ. хим. – 1987. – Т. 61. №4. – С. 927-931.
20. *Davis M.M.* Acid-Base Behavior in Aprotic Organic Solvents. NBS Monograph. / M.M. Davis – Washington: NBS –1968. – 151 p.
21. *Измайлов Н.А.* Физико-химический анализ в растворах и расчет выхода реакции. VI. Взаимодействие уксусной кислоты и её хлорзамещенных с ароматическими аминами (по данным электропроводности). / Н.А. Измайлов, М.Н. Царевская // Укр. хим. журн. – 1961. – Т. 27. №4. – С. 437-442.
22. *Шатенштейн А.И.* Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. / А.И. Шатенштейн – М.: Изд. АН СССР. – 1960. – 395 с.
23. *Tsubomura H.* Studies on the Proton Transfer in Organic salts by the Dipole Moment Measurements. / H. Tsubomura // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1958. – Vol. 31. – P. 435-440.
24. *T. Keil* Far-infrared investigation of the proton transfer with substituted phenol + N-mono- and N,N-dioxides as a function of the pKa of the phenols. / T. Keil, B. Brzezinski, G. Zundel // J. Phys. Chem. – 1992. – Vol. 96. N. 11. – P. 4421-4426.
25. *Haulait-Pirson M.C.* Specific interactions of pyridinium ions and pyridine molecules in nitrobenzene. Substituent effects. / M.C. Haulait-Pirson, M. De Pauw // J. Phys. Chem. – 1980. – Vol. 84. N. 11. – P. 1381-1386.
26. *Cox M.J.* Influence of Ions on Aqueous Acid-Base Reactions. / M.J. Cox, B.J. Siwick, H.J. Bakker // ChemPhysChem – 2009. – Vol. 10. N. 1. – P. 236-244.
27. *Mchedlov-Petrossyan N.O.* Nikolai Izmailov and the electrochemistry of solutions. / N.O. Mchedlov-Petrossyan // J. Mol. Liquids – 2009. – Vol. 145. N. 3. – P. 110-115.
28. *Лебедь В.И.* Вклад Н. А. Измайлова в физическую химию./ В.И. Лебедь, Н.О. Мchedlov-Петросян // ХНУ имени В. Н. Каразина. – Харьков, 2007. – С. 7-55.
29. *Reichardt C.* Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. / C. Reichardt – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH. – 2003. – 609 p.
30. *Мискиджьян С.П.* Введение в современную теорию кислот и оснований. / С.П. Мискиджьян, Гарновский А.Д. – Киев: Вища школа. – 1979. – 152 с.
31. *Крешков А.П.* Аналитическая химия неводных растворов. / Крешков А.П. – М.: Химия. – 1982. – 256 с.

32. *Bosch E.* Ionic Equilibria in Neutral Amphiprotic Solvents: Variation of Electrolyte Dissociation Constants in tert-Butyl Alcohol with Addition of a Second Solvent. / E. Bosch, M. Rosés // *Anal. Chem.* – 1988. – Vol. 60. N. 19. – P. 2008-2013.

33. *Bosch E.* Hammett–Taft and Drago models in the prediction of acidity constant values of neutral and cationic acids in methanol. / E. Bosch, F. Rived, M. Rosés, J. Sales // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* – 1999. – P. 1953–1958.

34. *Быкова Л.Н.* Дифференцирующее действие амфипротных растворителей относительно производных фенола и бензойной кислоты. / Л.Н. Быкова, С.И. Петров // *Усп. хим.* – 1970. – Т. 39. №.9. – С. 1631-1659.

35. *Фиалков Ю.Я.* Растворитель, как средство управления химическим процессом. / Ю.Я. Фиалков – Л.: Химия. – 1990. – 240 с.

36. *Мчедлов-Петросян Н.О.* Протолитические равновесия в лиофильных наноразмерных дисперсиях: дифференцирующее действие псевдофазы и солевые эффекты. / Н.О. Мчедлов-Петросян. // ХНУ имени В. Н. Каразина. – Харьков, 2007. – С. 554-674.

37. *Riddick J.A.* Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents. / J.A. Riddick // *Anal. Chem.* – 1960. – Vol. 32. N. 5. – P. 172-180.

38. *Акимова З.И.* Исследование кислотно-основных равновесий в нитробензоле. / З.И. Акимова, М.Н. Царевская, Ю.Я. Фиалков // *Журн. общ. хим.* – 1974. – Т. 44. №.9. – С. 1613-1617.

39. *Fuoss R.M.* Nomenclature for conductance. / R.M. Fuoss // *J. Chem. Educ.* – 1955. – Vol. 32. N. 10. – P. 527.

40. *Гордон Д.* Органическая химия растворов электролитов. / Д. Гордон – М.: Мир. – 1979. – 712 с.

41. *Fujinaga T.* Electrochemical Studies of Sulfonates in Nonaqueous Solvents. / T. Fujinaga, I. Sakamoto // *J. Electroanal. Chem.* – 1977. – Vol. 85. – P. 185-201.

42. *Fujinaga T.* Electrochemical characteristics of trifluoromethanesulphonic acid and its salts in non-aqueous solvents. / T. Fujinaga, I. Sakamoto // *Pure Appl. Chem.* – 1980. – Vol. 52. N. 5. – P. 1387-1396.

43. *Kolthoff I.M.* Acid-base equilibriums in dipolar aprotic solvents. / I.M. Kolthoff // *Anal. Chem.* – 1974. – Vol. 46. N. 13. – P. 1992-2003.

44. *Альберт А.* Константы ионизации кислот и оснований. / А. Альберт, Е. Сергент – М.: Химия. – 1964. – 182 с.

45. *Marple L.* Acid-Base Equilibria in Tertiary Butyl Alcohol. / L. Marple, J.S. Fritz // *Anal. Chem.* – 1963. – Vol. 35. N. 9. – P. 1223-1227.

46. *Coetzee J.F.* Applications of potentiometric ion sensors in the characterization of nonaqueous solvents. / J.F. Coetzee, B.K. Deshmukh, C.C. Liao // *Chem. Rev.* – 1990. – Vol. 90. N. 5. – P. 827-835.

47. *Barbosa J.* Standardization of potentiometric sensors in tetrahydrofuran. / J. Barbosa, D. Barron, E. Bosch, M. Roses // *Anal. Chim. Acta* – 1992. – Vol. 264. N. 2. – P. 229-239.

48. *Lichtin N.N.* Ionization Equilibria of Derivatives of Triphenylchloromethane in Liquid Sulfur Dioxide. / N.N. Lichtin, P.D. Bartlett // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – Vol. 73. N. 12. – P. 5530-5536.

49. *Lichtin N.N.* Ionization and Dissociation Equilibria in Liquid Sulfur Dioxide. III. The Dissociation of Spherical Ions. / N.N. Lichtin, H.P. Leftin // *J. Phys. Chem.* – 1956. – Vol. 60. N. 2. – P. 160-163.

50. *Lichtin N.N.* Ionization and Dissociation Equilibria in Sulfur Dioxide. IV. Alkyl and Aryl Derivatives of Triphenylchloromethane at 0 and -8.9° . / N.N. Lichtin, H.P. Leftin // *J. Phys. Chem.* – 1956. – Vol. 60. N. 2. – P. 164-169.

51. *Caruso J.A.* Conductances and dissociation of some 5-substituted tetrazoles in 1,1,3,3-tetramethylguanidine at 25.degree. / J.A. Caruso, P.G. Sears, A.I. Popov // *J. Phys. Chem.* – 1967. – Vol. 71. N. 6. – P. 1756-1760.

52. *Franchini G.* Ionization and dissociation of weak electrolytes. An initial approach to K_i and K_d evaluation. / G. Franchini, A. Marchetti, L. Tassi, G. Tosi // *Anal. Chem.* – 1990. – Vol. 62. N. 10. – P. 1004-1010.

53. *Marchetti A.* Dissociation equilibria of picric acid in the binary N, N-dimethylformamide/2-methoxyethanol solvent system. / A. Marchetti, C. Preti, M. Tagliazucchi, L. Tassi, G. Tosi // *Can. J. Chem.* – 1991. – Vol. 69. N. 3. – P. 509-517.

54. *Barcza L.* Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents and Solvent Mixtures. / L. Barcza, Á. Buvári-Barcza // *J. Chem. Educ.* – 2003. – Vol. 80. N. 7. – P. 822-828.

55. *Krishnam Raju U.G.* Conductometric study of ion-ion and ion-solvent interactions. II. Conductances of trichloroacetic acid in methanol-water mixtures at 25°C . / U.G. Krishnam Raju, B. Sethuram, R.T. Navaneeth // *Rev. Roumaine de Chimie.* – 1985. – Vol. 30. N. 11-12. – P. 941-947.

56. *Alía J.M.* Raman spectroscopy of benzenesulfonic and 4-toluenesulfonic acids dissolved in dimethylsulfoxide. / J.M. Alía, H.G.M. Edwards, B.M. Kiernan // *Specrochim. Acta., A.* – 2004. – Vol. 60. N. 7. – P. 1533-1542.

57. *Deshmukh B.K.* Characterization of Tetrahydrofuran as a Solvent for Proton Transfer Reactions. / B.K. Deshmukh, S. Siddiqui, J.F. Coetzee // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – Vol. 138. N. 1. – P. 124-132.

58. *Бейтс Р.* Определение рН. Теория и практика. / Р. Бейтс – Л.: Химия. – 1972. – 400 с.

59. *Мчедлов-Петросян Н.О.* Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. / Н.О. Мчедлов-Петросян – Харьков: Изд. ХНУ. – 2004. – 326 с.

60. *Aleksandrov V.V.* Protonic acidity scales in the system n-butyl alcohol -- water. / V.V. Aleksandrov, O.N. Tychina, T.A. Berezhnaya, N.O. Mchedlov-Petrossyan // *J. Mol. Liquids* – 2002. – Vol. 100. N. 3. – P. 255-264.

61. *Berthon G.* Critical evaluation of the stability constants of metal complexes of amino acids with polar side chains (Technical Report). / G. Berthon // *Pure Appl. Chem.* – 1995. – Vol. 67. N. 7. – P. 1117-1240.

62. *Kortüm G.* Dissociation constants of organic acids in aqueous solution. / G. Kortüm, W. Vogel, K. Andrussow // *Pure Appl. Chem.* – 1960. – Vol. 1. N. 2-3. – P. 187-536.

63. *Kortüm G.* Dissociation constants of organic in aqueous solution. / G. Kortüm, W. Vogel, K. Andrussow – London: Butterworths. – 1961. – 502 p.

64. *Sillén L.G.* Stability constants of metal-ion complexes. / L.G. Sillén, A.E. Martell – London. – 1964. – 754 p.
65. *Sillén L.G.* Stability constants, Suppl. N 1. Special publ. N 25. / L.G. Sillén, A.E. Martell – London. – 1971. – 225 p.
66. *Lange's Handbook of Chemistry.* / Ed. by J.A. Dean - 15th. Ed. - McGrawHill, 1999. – 1424 p.
67. *Perrin D.D.* Dissociation constants of organic bases in aqueous solutions. / D.D. Perrin – London: Butterworths. – 1965. – 475 p.
68. *Robinson R.A.* The Ionization Constants of p-Aminobenzoic Acid in Aqueous solution at 25 °C. / R.A. Robinson, A.I. Biggs // *Austr. J. Chem.* – 1957. – Vol. 10. N. 2. – P. 128-134.
69. *Sóvágó I.* Critical survey of the stability constants of complexes of aliphatic amino acids (Technical Report). / I. Sóvágó, T. Kiss, A. Gergely // *Pure Appl. Chem.* – 1993. – Vol. 65. N. 5. – P. 1029-1080.
70. *Робинсон Р.* Растворы электролитов. / Р. Робинсон, Р. Стокс – М.: ИИЛ. – 1963. – 646 с.
71. *Dippy J.F.J.* An examination of the principle of the additivity of substituent group influence in benzoic acids. / J.F.J. Dippy, S.R.C. Hughes // *Tetrahedron* – 1963. – Vol. 19. N. 10. – P. 1527-1530.
72. *Martell A.* Critical stability constants. / A. Martell, R. Smith – New York, London: Plenum Press. – 1982. – 604 p.
73. *Комарь Н.П.* Измерение параметров равновесий в растворах. / Н.П. Комарь // *Журн. аналит. хим.* – 1975. – Т. 30. №.10. – С. 421-442.
74. *Pettit L.G.* Critical survey of formation constants of complexes of histidine, phenylalanine, tyrosine, L-DOPA and tryptophan. / L.G. Pettit // *Pure Appl. Chem.* – 1984. – Vol. 56. N. 2. – P. 247-292.
75. *Sergeant E.P.* Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solutions. IUPAC Chemical data series №23. / E.P. Sergeant, B. Dempsey – Oxford: Pergamon. – 1979. – 989 p.
76. *Albert A.* The Determination of Ionization Constants. - A Laboratory Manual. / A. Albert, E.P. Sergeant – London: Chapman & Hall. – 1984. – 218 p.
77. *Apelblat A.* Dissociation constants and limiting conductances of organic acids in water. / A. Apelblat // *J. Mol. Liquids* – 2002. – Vol. 95. N. 2. – P. 99-145.
78. *Гордон А.* Спутник химика. / А. Гордон, Р. Форд – М.: Мир. – 1976. – 541 с.
79. *Bordwell F.G.* Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution. / F.G. Bordwell // *Acc. Chem. Res.* – 1998. – Vol. 21. N. 12. – P. 456-463.
80. *Izutsu K.* Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents. / K. Izutsu – Oxford: IUPAC, Blackwell Scientific Publications. – 1990. – 166 p.
81. *Bartnicka H.* Solvent Effect on the Dissociation Constants of Aliphatic Carboxylic Acids. / H. Bartnicka, I. Bojanowska, M. Kalinowski // *Austr. J. Chem.* – 1991. – Vol. 44. N. 8. – P. 1077-1084.
82. *Bartnicka H.* Solvent Effect on the Hammett Reaction Constant of Substituted Benzoic Acids. / H. Bartnicka, I. Bojanowska, M. Kalinowski // *Austr. J. Chem.* – 1993. – Vol. 46. N. 1. – P. 31-36.

83. *Izutsu K.* Electrochemistry in Nonaqueous Solutions. / K. Izutsu – Darmstadt: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. – 2002. – 330 p.
84. *Bordwell F.G.* Equilibrium acidities of carbon acids. / F.G. Bordwell // Pure Appl. Chem. – 1977. – Vol. 49. N. 7. – P. 963-968.
85. *Rived F.* Dissociation constants of neutral and charged acids in methyl alcohol. The acid strength resolution. / F. Rived, M. Rosés, E. Bosch // Anal. Chim. Acta – 1998. – Vol. 374. N. 2-3. – P. 309-324.
86. *Kaljurand I.* Self-Consistent Spectrophotometric Basicity Scale in Acetonitrile Covering the Range between Pyridine and DBU. / I. Kaljurand, T. Rodima, I. Leito, I.A. Koppel, R. Schwesinger // J. Org. Chem. – 2000. – Vol. 65. N. 19. – P. 6202-6208.
87. *Kaljurand I.* Extension of the Self-Consistent Spectrophotometric Basicity Scale in Acetonitrile to a Full Span of 28 pK_a Units: Unification of Different Basicity Scales. / I. Kaljurand, A. Kutt, L. Soovali, T. Rodima, V. Maemets, I. Leito, I.A. Koppel // J. Org. Chem. – 2005. – Vol. 70. N. 3. – P. 1019-1028.
88. *Cox B.G.* Acids and Bases. Solvent Effects on Acid-Base Strength. / B.G. Cox – Oxford: Oxford University Press. – 2013. – 160 p.
89. *Charlot G.* Chemical reactions in solvents and melts. / G. Charlot, B. Tremillon – Oxford: Pergamon Press. – 1969. – 529 p.
90. *Карапетян Ю.А.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. / Ю.А. Карапетян, В.Н. Эйчис – М.: Химия. – 1989. – 256 с.
91. *Mchedlov-Petrossyan N.O.* Ionic equilibrium in mixtures of protophobic and protophilic polar non-hydrogen bond donor solvents: acids, salts, and indicators in acetone containing 5 mol% DMSO. / N.O. Mchedlov-Petrossyan, D.Yu. Filatov, S.T. Goga, A.V. Lebed // J. Phys. Org. Chem. – 2009. – Vol. 23. N. 5. – P. 418-430.
92. *Jover J.* QSPR study for estimation of acidity constants of some aromatic acids derivatives using multiple linear regression (MLR) analysis. / J. Jover, R. Bosque, J. Sales // QSAR Comb. Sci. – 2007. – Vol. 26. N. 3. – P. 385-397.
93. *Jover J.* QSPR Prediction of pK for Aliphatic Carboxylic Acids and Anilines in Different Solvents. / J. Jover, R. Bosque, J. Sales // QSAR Comb. Sci. – 2008. – Vol. 27. N. 10. – P. 1179-1189.
94. *Jover J.* QSPR Prediction of pK_a for Benzoic Acids in Different Solvents. / J. Jover, R. Bosque, J. Sales // QSAR Comb. Sci. – 2008. – Vol. 27. N. 5. – P. 563–581.
95. *Duchowicz P.R.* QSPR study of the acidity of carbon acids in aqueous solutions. / P.R. Duchowicz, E.A. Castro // Mendeleev Comm. – 2002. – Vol. 12. N. 5. – P. 187-189.
96. *Shields G.C.* Computational approaches for the predictions of pK_a . / G.C. Shields, P.G. Seybold – Boca Raton: CRC Press. Taylor & Francis Group. – 2014. – 142 p.
97. *Jelfs S.* Estimation of pK_a for Drug-like Compounds Using Semiempirical and Information-Based Descriptors. / S. Jelfs, P. Ertl, P. Selzer // J. Chem. Inf. Model. – 2007. – Vol. 47. N. 2. – P. 450-459.

98. *Tehan B.G.* Estimation of pK_a Using Semiempirical Molecular Orbital Methods. Part 1: Application to Phenols and Carboxylic Acids. / B.G. Tehan, E.J. Lloyd, M.G. Wong, W.R. Pitt, J.G. Montana, D.T. Manallack, E. Gancia // *Quant. Struct.-Act. Relat.* – 2002. – Vol. 21. N. 5. – P. 457-472.

99. *Avdeef B.* Physicochemical profiling in drug research: a brief survey of the state-of-the-art of experimental techniques. / B. Avdeef, G. Testa // *Cell. Mol. Life Sci.* – 2002. – Vol. 59. N. 19. – P. 1681-1689.

100. *Козаченко А.Г.* Кислотно-основное взаимодействие в нитрометане. Сообщение 4. Монозамещённые бензойные кислоты, дифференцирующее действие растворителя / А.Г. Козаченко, Е.И. Матросов, М.И. Кабачник // *Изв. АН СССР., Сер. Хим.* – 1976. – С. 2440.

101. *Ludwig M.* Dissociation constants of substituted benzoic acids in water and in organic solvents. / M. Ludwig, V. Baron, K. Kalfus, P. O., M. Večeřa // *Coll. Czech. Chem. Comm.* – 1986. – Vol. 51. N. 10. – P. 2135-2142.

102. *Kolthoff I.M.* Substituent effects on dissociation of benzoic acids and heteroconjugation of benzoates with p-bromophenol in acetonitrile, N,N-dimethylformamide, and dimethyl sulfoxide. Intramolecular hydrogen bonding in o-hydroxybenzoic acids and their anions. / I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – Vol. 93. N. 16. – P. 3843-3849.

103. *Chantooni M.K.* Comparison of Substituent Effects on Dissociation & Conjugation of Phenols with those of carboxylic acids in Acetonitrile, N,N-Dimethylformamide, & DMSO. / M.K. Chantooni, I.M. Kolthoff // *J. Phys. Chem.* – 1976. – Vol. 80. N. 12. – P. 1306-1310.

104. *Mchedlov-Petrossyan N.O.* Protolytic equilibrium in lyophilic nano-sized dispersions: Differentiating influence of the pseudophase and salt effects. / N.O. Mchedlov-Petrossyan // *Pure Appl. Chem.* – 2008. – Vol. 80. N. 7. – P. 1459-1510.

105. *Miron R.R.* Behavior of Substituted Aromatic Acids in Selected Nonaqueous Solvents. / R.R. Miron, D.M. Hercules // *Anal. Chem.* – 1961. – Vol. 33. N. 12. – P. 1770-1774.

106. *Денеш И.* Титрование в неводных средах. / И. Денеш – М.: Мир. – 1971. – 413 с.

107. *Измайлов Н.А.* Основы применения неводных растворителей при кислотно-основном титровании. / Н.А. Измайлов // *Зав. лабор.* – 1960. – Т. 26. №.1. – С. 29-41.

108. *Budevsky O.* Effectivity of solvents. A new approach in non-aqueous acid-base titrimetry. / O. Budevsky // *Talanta* – 1989. – Vol. 36. N. 12. – P. 1209-1216.

109. *Buvari-Barcza A.* Problems in the interpretation of nonaqueous titrations. / A. Buvari-Barcza, L. Barcza // *Pharmazie* – 2005. – Vol. 60. N. 4. – P. 243-246.

110. *Kratochvil B.* Titrations in nonaqueous solvents. / B. Kratochvil // *Anal. Chem.* – 1982. – Vol. 54. N. 5. – P. 105R-121R.

111. *Kratochvil B.* Titrations in nonaqueous solvents. / B. Kratochvil // *Anal. Chem.* – 1976. – Vol. 48. N. 5. – P. 355-362.

112. *Kratochvil B.* Titrations in nonaqueous solvents. / B. Kratochvil // *Anal. Chem.* – 1980. – Vol. 52. N. 5. – P. 151R-161R.

113. *Kratochvil B.* Titrations in nonaqueous solvents. / B. Kratochvil // *Anal. Chem.* – 1978. – Vol. 50. N. 5. – P. 153R-161R.
114. *Крешков А.П.* Успехи в области анализа неорганических и органических соединений в неводных растворах. / А.П. Крешков, Л.Н. Быкова, Н.А. Казарян, Н.Ш. Алдарова // *Усп. Хим.* – 1962. – Т. 31. №.4. – С. 490-527.
115. *Bond A.M.* A new approach to measurement of the donor strength and coordination chemistry of various solvents by oxidation of metal amalgam electrodes in dichloromethane. / A.M. Bond, S.R. Ellis // *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* – 1988. N. 9. – P. 2379-2383.
116. *Дзюба Н.П.* Кількісне визначення барбітуратів титруванням в безводних розчинниках. / Н.П. Дзюба, В.П. Георгиевский, В.Р. Шилов, М.А. Измайлов // *Фарм. журн.* – 1959. – №.6. – С. 26-30.
117. *Дзюба Н.П.* Количественное определение сульфаниламидных препаратов методом титрования в неводных средах. / Н.П. Дзюба, Ц.И. Сатановская, Н.А. Измайлов // *Аптeчн. дело* – 1959. – Т. 8. №.2. – С. 73-76.
118. *Измайлов Н.А.* Применение неводных растворителей для анализа фармацевтических препаратов. / Н.А. Измайлов, Н.П. Дзюба // *Мед. пром. СССР.* – 1960. – Т. 6. – С. 7-12.
119. *Георгиевский В.П.* Кількісне визначення комбінованих лікарських препаратів методом титрування в безводних розчинниках. / В.П. Георгиевский, Н.П. Дзюба, М.А. Измайлов // *Фарм. журн.* – 1963. – Т. 18. №.4. – С. 27-31.
120. *Дзюба Н.П.* Потенциометрическое кислотно-основное титрование в диметилформамиде. / Н.П. Дзюба, Н.А. Измайлов // *Укр. хим. ж.* – 1965. – Т. 31. №.4. – С. 403-408.
121. *Георгиевский В.П.* / В.П. Георгиевский // *Химия природных соединений.* – 1980. – Т. 2. – С. 180-186.
122. *Георгиевский В.П.* Вклад Н.А. Измайлова в контроль качества и создание лекарственных средств / В.П. Георгиевский, А.И. Гризодуб, А.Т. Шеин // *ХНУ имени В. Н. Каразина.* – Харьков, 2007. – С. 201-226.
123. *Георгиевский В.П.* Количественное определение ингредиентов комбинированных лекарственных препаратов методом титрования в неводных растворителях. Автореф. ... дисс. канд. хим. наук. / *Моск. мед. инст.* – Москва, 1964. – 19 с.
124. *Георгиевский В.П.* Исследование физико-химических свойств флавоноидов, кумаринов и антрахинонов с целью разработки методов анализа некоторых фитохимических препаратов. Автореф. дисс. ... докт. фарм. наук. / *Харьк. Гос. унив.* – Харьков, 1980. – 40 с.
125. *Babic S.* Determination of pK_a values of active pharmaceutical ingredients. / S. Babic, A.J.M. Horvat, D. Mutavdzic-Pavlovic, M. Kastelan-Macan // *Trends in Analytical Chemistry* – 2007. – Vol. 26. N. 11. – P. 1043-1061.
126. *Sancho M.I.* Determination of dissociation constants of p-hydroxybenzophenone in aqueous organic mixtures – Solvent effects. / M.I. Sancho, A.H. Jubert, S.E. Blanco, F.H. Ferretti, E.A. Castro // *Can. J. Chem.* – 2008. – Vol. 86. N. 5. – P. 462-469.

127. *Markuszewski M.J.* High-throughput evaluation of lipophilicity and acidity by new gradient HPLC methods. / M.J. Markuszewski, P. Wiczling, R. Kaliszan // *Comb. Chem. High Throughput Screening* – 2006. – Vol. 7. N. 4. – P. 281-289.

128. *Wiczling P.* Simultaneous Determination of pK_a and Lipophilicity by Gradient RP HPLC. / P. Wiczling, P. Kawczak, A. Nasal, R. Kaliszan // *Anal. Chem.* – 2006. – Vol. 78. N. 1. – P. 239-249.

129. *Erdemgil F.Z.* Determination of pK_a values of some hydroxylated benzoic acids in methanol-water binary mixtures by LC methodology and potentiometry. / F.Z. Erdemgil, S. Sanli, N. Sanli, G. Ozkan, J. Barbosa, J. Guiteras, J.L. Beltran // *Talanta* – 2007. – Vol. 72. N. 2. – P. 489-496.

130. *Beltrán J.L.* Spectrophotometric, potentiometric and chromatographic pK_a values of polyphenolic acids in water and acetonitrile–water media. / J.L. Beltrán, N. Sanli, G. Fonrodona, D. Barrón, G. Özkan, J. Barbosa // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – Vol. 484. N. 2. – P. 253–264.

131. *V. Sanz-Nebot, I. Toro, F. Benavente, J. Barbosa.* pK_a values of peptides in aqueous and aqueous-organic media. Prediction of chromatographic and electrophoretic behaviour. / V. Sanz-Nebot, I. Toro, F. Benavente, J. Barbosa // *J. Chromatogr., A.* – 2002. – Vol. 942. N. 1-2. – P. 145-156.

132. *Wan H.* High throughput screening of pK_a values of pharmaceuticals by pressure-assisted capillary electrophoresis and mass spectrometry. / H. Wan, A.G. Holmen, Y. Wang, W. Lindberg, M. Englund, M.B. Nagard, R.A. Thompson // *Rapid Comm. Mass Spectrom.* – 2003. – Vol. 17. N. 23. – P. 2639–2648.

133. *Jia Z.* Medium-throughput pK_a screening of pharmaceuticals by pressure-assisted capillary electrophoresis. / Z. Jia, T. Ramstad, M. Zhong // *Electrophoresis* – 2001. – Vol. 22. N. 6. – P. 1112-1118.

134. *Foulon C.* Determination of pK_a values of benzoxa-, benzothia- and benzoselena-zolinone derivatives by capillary electrophoresis: Comparison with potentiometric titration and spectrometric data. / C. Foulon, N. Duhal, B. Lacroix-Callens, C. Vaccher, J.P. Bonte, J.F. Goossens // *Eur. J. Pharm. Sci.* – 2007. – Vol. 31. N. 3-4. – P. 165-171.

135. *Riekkola M.-L.* Recent advances in nonaqueous capillary electrophoresis. / M.-L. Riekkola // *Electrophoresis* – 2002. – Vol. 23. N. 22-23. – P. 3865-3883.

136. *Cantu M.D.* Determination of the dissociation constants pK_a of secondary and tertiary amines in organic media by capillary electrophoresis and their role in the electrophoretic mobility order inversion. / M.D. Cantu, S. Hillebrand, E. Carrilho // *J. Chromatography, A.* – 2005. – Vol. 1068. N. 1. – P. 99–105.

137. *Porras S.P.* Capillary zone electrophoresis in non-aqueous solutions: pH of the background electrolyte. / S.P. Porras, E. Kenndler // *J. Chromatogr., A.* – 2004. – Vol. 1037. N. 1-2. – P. 455-465.

138. *Porras S.P.* Capillary electrophoresis in N,N-dimethylformamide. / S.P. Porras, E. Kenndler // *Electrophoresis* – 2005. – Vol. 26. N. 17. – P. 3279-3291.

139. *Porras S.* Are the asserted advantages of organic solvents in capillary electrophoresis real? A critical discussion. / S. Porras, E. Kenndler // *Electrophoresis* – 2005. – Vol. 26. N. 17. – P. 3203-3220.

140. *Andrasi M.* A comparative study of capillary zone electrophoresis and pH-potentiometry for determination of dissociation constants. / M. Andrasi, P. Buglyo, L. Zekany, A. Gaspar // *J. Pharm. Biomed. Analysis* – 2007. – Vol. 44. N. 5. – P. 1040-1047.

141. *Barbosa J.* Comparison between capillary electrophoresis, liquid chromatography, potentiometric and spectrophotometric techniques for evaluation of pK_a values of zwitterionic drugs in acetonitrile-water mixtures. / J. Barbosa, D. Barrón, E. Jiménez-Lozano, V. Sanz-Nebot // *Anal. Chim. Acta* – 2001. – Vol. 437. N. 2. – P. 309-321.

142. *Bernabe-Pineda M.* Determination of acidity constants of curcumin in aqueous solution and apparent rate constant of its decomposition. / M. Bernabe-Pineda, M.T. Ramirez-Silva, M. Romero-Romo, E. Gonzalez-Vergara, A. Rojas-Hernandez // *Specrochim. Acta., A.* – 2004. – Vol. 60A. N. 5. – P. 1091-1097.

143. *Box K.* High-Throughput Measurement of pK_a Values in a Mixed-Buffer Linear pH Gradient System. / K. Box, C. Bevan, J. Comer, A. Hill, R. Allen, D. Reynolds // *Anal. Chem.* – 2003. – Vol. 75. N. 4. – P. 883-892.

144. *Currie C.A.* Estimation of pK_a values using microchip capillary electrophoresis and indirect fluorescence detection. / C.A. Currie, W.R. Heineman, H.B. Halsall, C.J. Seliskar, P.A. Limbach, F. Arias, K.R. Wehmeyer // *J. Chromatogr., B.* – 2005. – Vol. 824. N. 1-2. – P. 201-205.

145. *Foulon C.* Determination of ionization constants of N-imidazole derivatives, aromatase inhibitors, using capillary electrophoresis and influence of substituents on pK_a shifts. / C. Foulon, C. Danel, C. Vaccher, S. Yous, J.P. Bonte, J.F. Goossens // *J. Chromatogr., A.* – 2004. – Vol. 1035. N. 1. – P. 131-136.

146. *Gomez-Zaleta B.* UV/vis, ^1H , and ^{13}C NMR spectroscopic studies to determine mangiferin pK_a values. / B. Gomez-Zaleta, M.T. Ramirez-Silva, A. Gutierrez, E. Gonzalez-Vergara, M. Guizado-Rodriguez, A. Rojas-Hernandez // *Specrochim. Acta., A.* – 2006. – Vol. 64. N. 4. – P. 1002-1009.

147. *Luptak A.* Direct pK_a Measurement of the Active-Site Cytosine in a Genomic Hepatitis Delta Virus Ribozyme. / A. Luptak, A.R. Ferre-D'Amare, K. Zhou, K.W. Zilm, J.A. Doudna // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 123. N. 35. – P. 8447-8452.

148. *Poole S.K.* Determination of acid dissociation constants by capillary electrophoresis. / S.K. Poole, S. Patel, K. Dehring, H. Workman, C.F. Poole // *J. Chromatogr., A.* – 2004. – Vol. 1037. N. 1-2. – P. 445-454.

149. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. / О.Я. Самойлов – М.: Изд. АН СССР. – 1957. – 182 с.

150. *Блох А.М.* Структура воды и геологические процессы. / А.М. Блох – М.: Недра. – 1969. – 216 с.

151. *Мищенко К.П.* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. / К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий – Л.: Химия. – 1968. – 352 с.

152. *Синюков В.В.* Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. / В.В. Синюков – М.: Наука. – 1976. – 256 с.

153. *Эйзенберг Д.* Структура и свойства воды. / Д. Эйзенберг, В. Кауцман – Л.: Гидрометеиздат. – 1975. – 280 с.
154. *Синюков В.В.* Вода известная и неизвестная. / В.В. Синюков – М.: Знание. – 1987. – 176 с.
155. *Chaplin. M.* Water Structure and Science. / M. Chaplin. – London: London South Bank University. – 2010. – 252 p.
156. *Саркисов Г.Н.* Структурные модели воды. / Г.Н. Саркисов // УФН – 2006. – Т. 176. №.8. – С. 833-845.
157. *Duecker H.C.* Determination of the Dissociation Equilibria of Water by a Conductance Method. / H.C. Duecker, W. Haller // J. Phys. Chem. – 1962. – Vol. 66. N. 2. – P. 225-229.
158. *Hantzsch A.* Über abnorm grosse Ionenbeweglichkeiten. // Z. Phys. Chem. – 1907. – Bd. 58. – S. 575-584.
159. *Goldschmidt H.* Über Esterbildung. // Z. Phys. Chem. – 1907. – Bd. 60. – S. 728-755.
160. *Mateescu G.D.* Water and related systems. 1. The hydronium ion (H_3O^+). Preparation and characterization by high resolution oxygen-17 nuclear magnetic resonance. / G.D. Mateescu, G.M. Benedikt // J. Am. Chem. Soc. – 1979. – Vol. 101. N. 14. – P. 3959-3960.
161. *Юхневич Г.В.* Структура сольватов протона в растворах и их колебательные спектры. / Г.В. Юхневич, Е.Г. Тараканова, В.Д. Майоров, Н.Б. Либрович // Усп. хим. – 1995. – Т. 64. №.10. – С. 963-974.
162. *Eigen M.* Proton Transfer, Acid-Base Catalysis, and Enzymatic Hydrolysis. Part I: Elementary Processes. / M. Eigen // Ang. Chem. Int. Ed. – 1964. – Vol. 3. N. 1. – P. 1-19.
163. *Reed C.A.* Myths about the Proton. The Nature of H^+ in Condensed Media. / C.A. Reed // Acc. Chem. Res. – 2013. – Vol. 46. N. 11. – P. 2567-2575.
164. *Майоров В.Д.* Исследование сольватации протона в водных растворах серной кислоты по полосе поглощения 1700 см^{-1} в ИК-спектре. / В.Д. Майоров, Н.Б. Либрович, М.И. Винник // Изв. АН СССР. Сер. хим – 1979. – №.2. – С. 281-285.
165. *Зарахани Н.Г.* Гомогенные каталитически активные растворы. XII. Равновесный состав системы серная кислота - вода при $15\text{ }^\circ\text{C}$. / Н.Г. Зарахани, В.С. Маркин, Г.Е. Заиков // Журн. физ. хим. – 1979. – Т. 53. №.9. – С. 2289-2293.
166. *Sampoli M.* Dissociation of trifluoromethanesulfonic acid in aqueous solutions by Raman spectroscopy. / M. Sampoli, N.C. Marziano, C. Tortato // J. Phys. Chem. – 1989. – Vol. 93. N. 20. – P. 7252-7257.
167. *Sobolewski A.L.* Hydrated hydronium: a cluster model of the solvated electron? / A.L. Sobolewski, W. Domcke // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 4. N. 1. – P. 4-10.
168. *Ermoshin V.A.* Development of an effective single-electron model of the electronic structure of hydronium and hydronium-water clusters. / V.A. Ermoshin, A.L. Sobolewski, W. Domcke // Chem. Phys. Lett – 2002. – Vol. 356. N. 5-6. – P. 556-562.

169. *Smiechowski M.* Proton hydration in aqueous solution: Fourier transform infrared studies of HDO spectra. / M. Smiechowski, J. Stangret // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 125. N. 20. – P. 204508.
170. *Bakker H.J.* Delocalization of Protons in Liquid Water. / H.J. Bakker, H.-K. Nienhuys // *Science* – 2002. – Vol. 297. N. 5581. – P. 587-590.
171. *Kornyshev A.A.* Kinetics of Proton Transport in Water. / A.A. Kornyshev, A.M. Kuznetsov, E. Spohr, J. Ulstrup // *J. Phys. Chem., B.* – 2003. – Vol. 107. N. 15. – P. 3351-3366.
172. *Markovitch O.* Structure and Energetics of the Hydronium Hydration Shells. / O. Markovitch, N. Agmon // *J. Phys. Chem., A.* – 2007. – Vol. 111. N. 12. – P. 2253-2256.
173. *Swanson J.M.J.* Proton Solvation and Transport in Aqueous and Biomolecular Systems: Insights from Computer Simulations. / J.M.J. Swanson, C.M. Maupin, H. Chen, M.K. Petersen, J. Xu, Y. Wu, G.A. Voth // *J. Phys. Chem., B.* – 2007. – Vol. 111. N. 17. – P. 4300-4314.
174. *Lao-ngam C.* Proton transfer reactions and dynamics in protonated water clusters. / C. Lao-ngam, P. Asawakun, S. Wannarat, K. Sagarik // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. N. 10. – P. 4562-4575.
175. *Čeleda J.* On chemical form of H⁺ ion in aqueous solutions. / J. Čeleda // *Coll. Czech. Chem. Comm.* – 1986. – Vol. 51. N. 5. – P. 982-992.
176. *Weidemann E.G.* Fiels-depended mechanism of Anomalous Proton Conduivity and the Polarizability of Hydrogen Bonds with Tunneling Protons. // *Z. Naturforsch.* – 1970. – Bd. 25. N. 5. – S. 627-634.
177. *Дерягин Б.В.* Письмо в редакцию «Журнала физической химии». / Б.В. Дерягин // *Журн. физ. химии* – 1972. – Т. 46. №3. – С. 817-818.
178. *Киргинцев А.Н.* По поводу письма Б. В. Дерягина. / А.Н. Киргинцев // *Журн. физ. химии* – 1972. – Т. 46. №3. – С. 818-819.
179. *Otsuka I.* Does Magnetic Treatment of Water Change Its Properties? / I. Otsuka, S. Ozeki // *J. Phys. Chem., B.* – 2006. – Vol. 110. N. 4. – P. 1509-1512.
180. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. / В.Г. Левич 2 изд. – М.: Физматгиз. – 1959. – 700 с.
181. *Tseng H.* Rheology and convective heat transfer of colloidal gas aphrons in horizontal mini-channels. / H. Tseng, L. Pilon, G.R. Warrier // *International Journal of Heat and Fluid Flow* – 2006. – Vol. 27. N. 2. – P. 298-310.
182. *Nareh'ei M.A.* Preparation and Characterization of Colloidal Gas Aphron based Drilling Fluids Using a Plant-based Surfactant - 2012/1/1. - Society of Petroleum Engineers
183. *Dunstan D.E.* Hydrocarbon interfacial interactions and colloid stability. / D.E. Dunstan // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97. N. 43. – P. 11143-11144.
184. *Dunstan D.E.* Electrokinetic potential of the alkane/aqueous electrolyte interface. / D.E. Dunstan, D.A. Saville // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* – 1993. – Vol. 89. N. 3. – P. 527-529.
185. *Mishchuk N.A.* The model of hydrophobic attraction in the framework of classical DLVO forces. / N.A. Mishchuk // *Adv. Coll. Interface. Sci.* – 2011. – Vol. 168. N. 1–2. – P. 149-166.

186. *Емец Б.Г.* Эффекты взаимодействия низкоинтенсивных электромагнитных волн с наноразмерными газовыми включениями в жидких средах. Автореф. докт. дисс. / ХНУ им. Каразина – Харьков, 2005. – 33 с.

187. *Ljunggren S.* The lifetime of a colloid-sized gas bubble in water and the cause of the hydrophobic attraction. / S. Ljunggren, J.C. Eriksson // *Coll. Surf., A.* – 1997. – Vol. 129–130. – P. 151-155.

188. *Бункин Н.Ф.* К вопросу о наличии воздушных субмикробузырей в воде; эксперимент по малоугловому рассеянию нейтронов. / Н.Ф. Бункин, О.И. Виноградова, А.И. Куклин, А.В. Лобеев, Т.Г. Мовчан // *Письма в ЖЭТФ* – 1995. – Т. 62. №.8. – С. 659-662.

189. *Bunkin N.F.* Nanoscale structure of dissolved air bubbles in water as studied by measuring the elements of the scattering matrix. / N.F. Bunkin, N.V. Suyazov, A.V. Shkirin, P.S. Ignatiev, K.V. Indukaev // *J. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 130. N. 13. – P. 134308.

190. *Bunkin N.F.* Long-living nanobubbles of dissolved gas in aqueous solutions of salts and erythrocyte suspensions. / N.F. Bunkin, B.W. Ninham, P.S. Ignatiev, V.A. Kozlov, A.V. Shkirin, A.V. Starosvetskij // *Journal of Biophotonics* – 2011. – Vol. 4. N. 3. – P. 150-164.

191. *Bunkin N.F.* Role of Dissolved Gas in Optical Breakdown of Water: Differences between Effects Due to Helium and Other Gases. / N.F. Bunkin, B.W. Ninham, V.A. Babenko, N.V. Suyazov, A.A. Sychev // *J. Phys. Chem., B.* – 2010. – Vol. 114. N. 23. – P. 7743-7752.

192. *Yurchenko S.O.* Ion-Specific and Thermal Effects in the Stabilization of the Gas Nanobubble Phase in Bulk Aqueous Electrolyte Solutions. / S.O. Yurchenko, A.V. Shkirin, B.W. Ninham, A.A. Sychev, V.A. Babenko, N.V. Penkov, N.P. Kryuchkov, N.F. Bunkin // *Langmuir* – 2016. – Vol. 32. N. 43. – P. 11245-11255.

193. *Katsir Y.* Bubble the wave or waive the bubble: Why seawater waves foam and freshwater waves do not? / Y. Katsir, G. Goldstein, A. Marmur // *Colloids and Interface Science Communications* – 2015. – Vol. 6. – P. 9-12.

194. *Alheshibri M.* A History of Nanobubbles. / M. Alheshibri, J. Qian, M. Jehannin, V.S.J. Craig // *Langmuir* – 2016. – Vol. 32. N. 43. – P. 11086-11100.

195. *Ryzhkina I.S.* Self-association of a phosphate receptor along and with a lipidomimetic in water: Effect of receptor low concentrations on the catalytic activity of mixed systems. / I.S. Ryzhkina, L.I. Murtazina, A.V. Nemtarev, V.F. Mironov, E.A. Katayev, A.I. Konovalov // *Chem. Phys. Lett* – 2011. – Vol. 511. N. 4–6. – P. 247-250.

196. *Коновалов А.И.* Образование наноассоциатов - ключ к пониманию физико-химических и биологических свойств высокоразбавленных водных растворов. / А.И. Коновалов, И.С. Рыжкина // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2014. – №.1. – С. 1-14.

197. *Рыжкина И.С.* Высокораствавленные водные растворы бромиды цетилтриметиламмония: взаимосвязь самоорганизации, физико-химических свойств и биологической активности. / И.С. Рыжкина, О.А. Мишина, А.П. Тимошева, Ю.В. Кисилева, А.Д. Волошина, Н.В. Кулик, А.И. Коновалов // *Доклады АН* – 2014. – Т. 459. №.1. – С. 51-57.

198. *Konovalov A.I.* Highly diluted aqueous solutions: Formation of nano-sized molecular assemblies (nanoassociates). / A.I. Konovalov, I.S. Ryzhkina // *Geochemistry International* – 2014. – Vol. 52. N. 13. – P. 1207-1226.
199. *Sedlák M.* Large-Scale Inhomogeneities in Solutions of Low Molar Mass Compounds and Mixtures of Liquids: Supramolecular Structures or Nanobubbles? / M. Sedlák, D. Rak // *J. Phys. Chem., B.* – 2013. – Vol. 117. N. 8. – P. 2495-2504.
200. *Graciaa A.* The ζ -Potential of Gas Bubbles. / A. Graciaa, G. Morel, P. Saulner, J. Lachaise, R.S. Schechter // *J. Col. Interface Sci.* – 1995. – Vol. 172. N. 1. – P. 131-136.
201. *Marinova K.G.* Charging of Oil–Water Interfaces Due to Spontaneous Adsorption of Hydroxyl Ions. / K.G. Marinova, R.G. Alargova, N.D. Denkov, O.D. Velev, D.N. Petsev, I.B. Ivanov, R.P. Borwankar // *Langmuir* – 1996. – Vol. 12. N. 8. – P. 2045-2051.
202. *Beattie J.K.* The intrinsic charge on hydrophobic microfluidic substrates. / J.K. Beattie // *Lab on a Chip* – 2006. – Vol. 6. N. 11. – P. 1409-1411.
203. *Beattie J.K.* The Pristine Oil/Water Interface: Surfactant Free Hydroxide-Charged Emulsions. / J.K. Beattie, A.M. Djerdjev // *Ang. Chem. Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43. N. 27. – P. 3568-3571.
204. *Takahashi M.* ζ Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions: Electrical Properties of the Gas–Water Interface. / M. Takahashi // *J. Phys. Chem., B.* – 2005. – Vol. 109. N. 46. – P. 21858-21864.
205. *Buch V.* Water surface is acidic. / V. Buch, A. Milet, R. Vácha, P. Jungwirth, J.P. Devlin // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* – 2007. – Vol. 104. N. 18. – P. 7342-7347.
206. *Petersen M.K.* The Hydrated Proton at the Water Liquid/Vapor Interface. / M.K. Petersen, S.S. Iyengar, T.J.F. Day, G.A. Voth // *J. Phys. Chem., B.* – 2004. – Vol. 108. N. 39. – P. 14804-14806.
207. *Jungwirth P.* Specific Ion Effects at the Air/Water Interface. / P. Jungwirth, D.J. Tobias // *Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 106. N. 4. – P. 1259-1281.
208. *Winter B.* Behavior of hydroxide at the water/vapor interface. / B. Winter, M. Faubel, R. Vácha, P. Jungwirth // *Chem. Phys. Lett* – 2009. – Vol. 474. N. 4–6. – P. 241-247.
209. *Gray-Weale A.* An explanation for the charge on water's surface. / A. Gray-Weale, J.K. Beattie // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11. N. 46. – P. 10994-11005.
210. *Gray-Weale A.* Comment on 'Behaviour of hydroxide at the water/vapor interface' [*Chem. Phys. Lett.* 474 (2009) 241]. / A. Gray-Weale // *Chem. Phys. Lett* – 2009. – Vol. 481. N. 1–3. – P. 22-24.
211. *Liu M.* The Surface Relaxation of Water. / M. Liu, J.K. Beattie, A. Gray-Weale // *J. Phys. Chem., B.* – 2012. – Vol. 116. N. 30. – P. 8981-8988.
212. *Vácha R.* Charge Transfer between Water Molecules As the Possible Origin of the Observed Charging at the Surface of Pure Water. / R. Vácha, O. Marsalek, A.P. Willard, D.J. Bonthuis, R.R. Netz, P. Jungwirth // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – Vol. 3. N. 1. – P. 107-111.

213. *Yamaguchi S.* Communication: Quantitative estimate of the water surface pH using heterodyne-detected electronic sum frequency generation. / S. Yamaguchi, A. Kundu, P. Sen, T. Tahara // *J. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 137. N. 15. – P. 151101-1–151101-4.

214. *Yamaguchi S.* Acid–Base Equilibrium at an Aqueous Interface: pH Spectrometry by Heterodyne-Detected Electronic Sum Frequency Generation. / S. Yamaguchi, K. Bhattacharyya, T. Tahara // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2011. – Vol. 115. N. 10. – P. 4168-4173.

215. *Bhattacharyya K.* Study of chemical reactions by surface second harmonic generation: p-Nitrophenol at the air–water interface. / K. Bhattacharyya, E.V. Sitzmann, K.B. Eisenthal // *J. Chem. Phys.* – 1987. – Vol. 87. N. 2. – P. 1442-1443.

216. *Bhattacharyya K.* Studies of neutral and charged molecules at the air/water interface by surface second harmonic generation: Hydrophobic and solvation effects. / K. Bhattacharyya, A. Castro, E.V. Sitzmann, K.B. Eisenthal // *J. Chem. Phys.* – 1988. – Vol. 89. N. 5. – P. 3376-3377.

217. *Zhao X.* Determination of pKa at the air/water interface by second harmonic generation. / X. Zhao, S. Subrahmanyam, K.B. Eisenthal // *Chem. Phys. Lett* – 1990. – Vol. 171. N. 5–6. – P. 558-562.

218. *Castro A.* Energetics of adsorption of neutral and charged molecules at the air/water interface by second harmonic generation: Hydrophobic and solvation effects. / A. Castro, K. Bhattacharyya, K.B. Eisenthal // *J. Chem. Phys.* – 1991. – Vol. 95. N. 2. – P. 1310-1315.

219. *Eisenthal K.B.* Liquid Interfaces Probed by Second-Harmonic and Sum-Frequency Spectroscopy. / K.B. Eisenthal // *Chem. Rev.* – 1996. – Vol. 96. N. 4. – P. 1343-1360.

220. *Wang H.* Effects of Monolayer Density and Bulk Ionic Strength on Acid–Base Equilibria at the Air/Water Interface. / H. Wang, X. Zhao, K.B. Eisenthal // *J. Phys. Chem., B.* – 2000. – Vol. 104. N. 37. – P. 8855-8861.

221. *Rao Y.* Organic ions at the air/water interface. / Y. Rao, M. Subir, E.A. McArthur, N.J. Turro, K.B. Eisenthal // *Chem. Phys. Lett* – 2009. – Vol. 477. N. 4–6. – P. 241-244.

222. *Mchedlov-Petrossyan N.O.* Acid-base equilibrium in aqueous micellar solutions of surfactants / N.O. Mchedlov-Petrossyan, N.A. Vodolazkaya, N.N. Kamneva. // *Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage* / Nova Publishers. – N. Y., 2013. – P. 1-71.

223. *Beattie J.K.* pH and the surface tension of water. / J.K. Beattie, A.M. Djerdjev, A. Gray-Weale, N. Kallay, J. Lützenkirchen, T. Preočanin, A. Selmani // *J. Col. Interface Sci.* – 2014. – Vol. 422. – P. 54-57.

224. *Jungwirth P.* A comment on “pH and the surface tension of water” (J. K. Beattie *et al.* *J. Colloid Interface Sci.* 422 (2014) 54.). / P. Jungwirth, D.J. Tobias // *J. Col. Interface Sci.* – 2015. – Vol. 448. – P. 593.

225. *Beattie J.K.* Response to Comment on “Beattie J. K. *et al.* pH and the surface tension of water” [*J. Colloid Interface Sci.* 422 (1) (2014), 54–58]. / J.K. Beattie, A.M. Djerdjev, N. Kallay, T. Preočanin, J. Lützenkirchen // *J. Col. Interface Sci.* – 2015. – Vol. 448. – P. 594-595.

226. Фрумкин А.Н. / А.Н. Фрумкин, А.Н. Иофа, М.А. Герович // Журн. физ. хим. – 1956. – Т. 30. – С. 1455-1468.
227. Парфенюк В.И. / В.И. Парфенюк // Коллоидн. журн. – 2004. – Т. 66. – С. 520-524.
228. Рыбкин Ю.Ф. Стабилизация поверхностного потенциала и определение активности отдельных ионов в растворах. / Ю.Ф. Рыбкин // Усп. хим. – 1975. – Т. 44. №.8. – С. 1345-1365.
229. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. / В.В. Александров – Харьков: Высшая школа. – 1981. – 152 с.
230. Paluch M. Electrical properties of free surface of water and aqueous solutions. / M. Paluch // Adv. Coll. Interface. Sci. – 2000. – Vol. 84. N. 1–3. – P. 27-45.
231. Jungwirth P. Specific Ion Effects at the Air/Water Interface. / P. Jungwirth, D.J. Tobias // Chem. Rev. – 2006. – Vol. 106. N. 4. – P. 1259-1281.
232. Парфенюк В.И. Некоторые структурно-термодинамические аспекты сольватации индивидуальных ионов. 1. Термодинамические характеристики сольватации однозарядных ионов в воде и метаноле и их структурные составляющие. / В.И. Парфенюк // Журн. структ. хим. – 2001. – Т. 42. №.6. – С. 1133-1138.
233. Marcus Y. Individual Ionic Surface Tension Increments in Aqueous Solutions. / Y. Marcus // Langmuir – 2013. – Vol. 29. N. 9. – P. 2881-2888.
234. Wren S.N. Laboratory Study of pH at the Air–Ice Interface. / S.N. Wren, D.J. Donaldson // J. Phys. Chem., C. – 2012. – Vol. 116. N. 18. – P. 10171-10180.
235. Eigen M. Rate constants of protolytic reactions in aqueous solution / M. Eigen, W. Kruse, G. Maass, L. De Maeyer // Progr. Reactions Kinetics / – 1964. – Vol. 2. – P. 287-318.
236. Young T.F. The Variation of the Properties of Electrolytic Solutions with Degrees of Dissociation. / T.F. Young, L.A. Blatz // Chem. Rev. – 1949. – Vol. 44. N. 1. – P. 93-115.
237. Харнед Г. Физическая химия растворов электролитов. / Г. Харнед, Б. Оуэн – М.: ИИЛ. – 1952. – 628 с.
238. Bates S.J. The Vapor Pressures and Free Energies of the Hydrogen Halides in Aqueous Solution; The Free Energy of Formation of Hydrogen Chloride. / S.J. Bates, H.D. Kirschman // J. Am. Chem. Soc. – 1919. – Vol. 41. N. 12. – P. 1991-2001.
239. Robinson R.A. Dissociation constant of hydrochloric acid from partial vapor pressures over hydrogen chloride-lithium chloride solutions. / R.A. Robinson, R.G. Bates // Anal. Chem. – 1971. – Vol. 43. N. 7. – P. 969-970.
240. Durig J.R. Raman Studies of Iodic Acid and Sodium Iodate. / J.R. Durig, O.D. Bonner, W.H. Breazeale // J. Phys. Chem. – 1965. – Vol. 69. N. 11. – P. 3886-3892.
241. Guthrie J.P. Hydrolysis of esters of oxy acids: pK_a values for strong acids; Brønsted relationship for attack of water at methyl; free energies of hydrolysis of esters of oxy acids; and a linear relationship between free energy of hydrolysis and

pK_a holding over a range of 20 pK units. / J.P. Guthrie // *Can. J. Chem.* – 1978. – Vol. 56. N. 17. – P. 2342-2354.

242. *Bessi re J.* Reactions acide-base dans l'acide trifluoroac tique et dans quelques milieux acides : Comparaison de la force relative des acides et des bases. / J. Bessi re // *Anal. Chim. Acta* – 1970. – Vol. 52. N. 1. – P. 55-63.

243. *Petkovi  D.M.* Dissociation of strong acids in aqueous solutions. / D.M. Petkovi  // *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* – 1982. N. 12. – P. 2425-2427.

244. *Petkovi  D.M.* On the Dissociation of Strong Acids in Aqueous Solutions. / D.M. Petkovi , A.L. Ruvarac // *Bull. de la Soc. Chim. Beograd.* – 1980. – Vol. 45. N. 11. – P. 549-556.

245. *Grunwald E.* Acid dissociation constant of trifluoroacetic acid in water measured by differential refractometry. / E. Grunwald, J.F. Haley // *J. Phys. Chem.* – 1968. – Vol. 72. N. 6. – P. 1944-1948.

246. *Marcus Y.* Ionic dissociation of aqueous hydrobromic acid. V. Estimate from refractive index and density measurements. / Y. Marcus, N. Soffer // *J. Solution Chem.* – 1981. – Vol. 10. N. 8. – P. 549-562.

247. *Dawber J.G.* Acidity function calculations for perchloric acid. / J.G. Dawber // *Chem. Comm.* – 1966. N. 1. – P. 3-4.

248. *Dawber J.G.* Determination of the first appearance of undissociated perchloric acid in aqueous solution from acidity-function data. / J.G. Dawber // *Journal of the Chemical Society, A* – 1966. – P. 1056-1059.

249. *Dawber J.G.* The degrees of dissociation of methanesulphonic acid from acidity function data. / J.G. Dawber // *Chem. Commun.* – 1968. N. 1. – P. 58-60.

250. *Dawber J.G.* Acidity function calculations for iodic acid and nitric acid. / J.G. Dawber // *J. Chem. Soc.* – 1968. – P. 1532-1534.

251. *Fuoss R.M.* Conductance-concentration function for the paired ion model. / R.M. Fuoss // *J. Phys. Chem.* – 1978. – Vol. 82. N. 22. – P. 2427-2440.

252. *Bonner O.D.* The ionization of perchloric and hydrofluoric acids in aqueous solution. / O.D. Bonner, N. Nunn // *J. Solution Chem.* – 1981. – Vol. 10. N. 3. – P. 189-198.

253. *Bonner O.D.* Unusual ion pairs and their relationship to acid ionization. / O.D. Bonner // *J. Solution Chem.* – 1980. – Vol. 9. N. 11. – P. 877-884.

254. *Covington A.K.* Ionization of moderately strong acids in aqueous solution. Part 2.-Further E.m.f. studies of the dissociation of the bisulphate ion. / A.K. Covington, J.V. Dobson, K.V. Srinivasan // *J.Chem.Soc., Faraday Trans. I* – 1973. – Vol. 69. N. 0. – P. 94-98.

255. *Harned H.S.* Determination of the Ionization and Thermodynamic Properties of Weak Electrolytes by Means of Cells without Liquid Junctions. / H.S. Harned, B.B. Owen // *Chem. Rev.* – 1939. – Vol. 25. N. 1. – P. 31-65.

256. *Dippy J.F.J.* The Dissociation Constants of Monocarboxylic Acids; their Measurement and their Significance in Theoretical Organic Chemistry. / J.F.J. Dippy // *Chem. Rev.* – 1939. – Vol. 25. N. 2. – P. 151-211.

257. *Covington A.K.* Measurement of pH. Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology / A.K. Covington, R.G. Bates, R.A. Durst // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – Vol. 57. N. 3. – P. 531-542.

258. *Marcus Y.* Ion Pairing. / Y. Marcus, G. Hefter // Chem. Rev. – 2006. – Vol. 106. N. 11. – P. 4585-4621.
259. *Diamond R.M.* The Aqueous Solution Behavior of Large Univalent Ions. A New Type of Ion-Pairing. / R.M. Diamond // J. Phys. Chem. – 1963. – Vol. 67. N. 12. – P. 2513-2517.
260. *Крумгальз Б.С.* // Журн. общ. хим. – 1974. – Т. 44. №.7. – С. 1617-1621.
261. *Takeda Y.* Thermodynamic Study on Solvent Extraction of 18-Crown-6: Alkali Metal Ion Complexes and Tetraalkylammonium Ions with Picrate Anions into Benzene. / Y. Takeda, Y. Matsumoto // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1987. – Vol. 60. N. 7. – P. 2313-2317.
262. *Takayanagi T.* Thermodynamic Study of Ion-Association Reactions between Aromatic Anions and Tetrabutylammonium Ion in an Aqueous Solution. / T. Takayanagi, S. Motomizu // Anal. Sci. – 1997. – Vol. 13. N. 5. – P. 783-789.
263. *Hefter G.* When Spectroscopy Fails: The Measurement of Ion Pairing. / G. Hefter // Pure Appl. Chem. – 2006. – Vol. 78. N. 8. – P. 1571-1586.
264. *Davies E.W.* Spectrophotometric studies of electrolytic dissociation. Part 4.-Some uranyl salts in water. / E.W. Davies, C.B. Monk // Trans. Faraday Soc. – 1957. – Vol. 53. – P. 442-449.
265. *Мчедлов-Петросян Н.О.* Агрегирование родамина Б в воде. / Н.О. Мчедлов-Петросян, Ю.В. Холин // Журн. прикл. хим. – 2004. – Т. 77. №. 3. – С. 421-429.
266. *Wegscheider R.* Über die Anomalie der starker Elektrolyte und die Gültigkeitsgrenzen der Verdünnungsgesetzes. // Z. phys. Chem – 1909. – Bd. 69. – S. 603-629.
267. *Cohn E.J.* The Dissociation Constant of Acetic Acid and the Activity Coefficients of the Ions in Certain Acetate Solutions. / E.J. Cohn, F.F. Heyroth, M.F. Menkin // J. Am. Chem. Soc. – 1928. – Vol. 50. N. 3. – P. 696-714.
268. *Halban H.* Die Dissoziationskonstanten schwacher und mittelstarker Elektrolyte. I. Dissoziationskonstante des -Dinitrophenols und der Geltungsbereich der Debye-Hückelschen Grenzformel. / H. Halban, G. Kortüm // Z. phys. Chem. – 1934. – Bd. A170. – S. 351-371.
269. *Halban H.* Die Dissoziationskonstanten schwacher und mittelstarker Elektrolyte. II. Dissoziationskonstante und Löslichkeit des Dinitrophenols in Salzlösungen. / H. Halban, G. Kortüm, M. Seiler // Z. phys. Chem. – 1935. – Bd. A 173. – S. 449-465.
270. *Critchfield F.E.* Effect of Neutral Salts on pH of Acid Solutions. / F.E. Critchfield, J.B. Johnson // Anal. Chem. – 1959. – Vol. 31. N. 4. – P. 570-572.
271. *Debye P.* De la theorie des electrolytes. I. Abaissement du point de congelation et phenomenes associes. / P. Debye, E. Hückel // Physikalische Zeitschrift – 1923. – Vol. 24. – P. 185.
272. *Лайтинен Г.А.* Химический анализ. Пер. с англ. / Г.А. Лайтинен, В.Е. Харрис – М.: Химия. – 1979. – 624 с.
273. *Manov G.G.* Values of the Constants in the Debye—Hückel Equation for Activity Coefficients. / G.G. Manov, R.G. Bates, W.J. Hamer, S.F. Acree // J. Am. Chem. Soc. – 1943. – Vol. 65. N. 9. – P. 1765-1767.

274. *Güntelberg E.A.* / Untersuchungen ueber Ioneninteraction / E.A. Güntelberg // Z. phys. Chem. – 1926. – Bd. 123. – S. 199.
275. *Scatchard G.* Concentrated Solutions of Strong Electrolytes. / G. Scatchard // Chem. Rev. – 1936. – Vol. 19. N. 3. – P. 309-327.
276. *Bates R.G.* The problem of the single ion activity. / R.G. Bates // Denki Kagaku – 1978. – Vol. 46. N. 9. – P. 480-484.
277. *Hückel E.* // Physikalische Zeitschrift – 1925. – Bd. 26. – S. 199.
278. *Guggenheim E.A.* The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes / E.A. Guggenheim // Phil. Mag. – 1935. – Bd. 19. – S. 588-634.
279. *Datta S.P.* The second acid dissociations of glycine, sarcosine and N-dimethylglycine. Part 1.-Thermodynamic dissociation constants. / S.P. Datta, A.K. Grzybowski // Trans. Faraday Soc. – 1958. – Vol. 54. – P. 1179-1187.
280. *Pitzer K.S.* Electrolyte theory - improvements since Debye and Hueckel. / K.S. Pitzer // Acc. Chem. Res. – 1977. – Vol. 10. N. 10. – P. 371-377.
281. *Pitzer K.S.* Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. / K.S. Pitzer, G. Mayorga // J. Phys. Chem. – 1973. – Vol. 77. N. 19. – P. 2300-2308.
282. *Pitzer K.S.* Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. / K.S. Pitzer // J. Phys. Chem. – 1973. – Vol. 77. N. 2. – P. 268-277.
283. *Grenthe I., Wanner H.* Guidelines for the Extrapolation to Zero Ionic Strenght. Version of 6th January 2000. <http://www.nea.fr>
284. *Davies C.W.* The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates. / C.W. Davies // J. Chem. Soc. – 1938. – P. 2093-2098.
285. *Davies C.W.* Ion Association. / C.W. Davies – London: Butterworths. – 1962. – 41 p.
286. *Никольский Б.Н.* Спектрофотометрическое определение констант протолитических равновесий / Б.Н. Никольский, В.В. Пальчевский / в кн.: Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. - Л.: Химия, - 1964. - С. 74-101.
287. *Кузнецова Е.М.* Основные направления в теории активности растворов сильных электролитов. / Е.М. Кузнецова // Журн. физ. хим. – 2002. – Т. 76. №.6. – С. 976-991.
288. *Кузнецова Е.М.* Квазикристаллическая модель в теории активности растворов сильных электролитов. / Е.М. Кузнецова // Журн. физ. хим. – 2002. – Т. 76. №.7. – С. 1159-1172.
289. *Bretti C.* Solubility, activity coefficients and acid-base properties of three naphthol derivatives in NaCl(aq) at different ionic strength at T = 298.15 K. / C. Bretti, C. De Stefano, G. Manfredi, S. Sammartano // J. Mol. Liquids. – 2011. – Vol. 158. N. 1. – P. 50-56.
290. *Partanen J.I.* Equations for the Calculation of the pH of Buffer Solutions Containing Potassium Hydrogen Phthalate, Dipotassium Phthalate, and Potassium

- Chloride at 298.15 K. / J.I. Partanen, P.O. Minkkinen // J. Chem. Eng. Data. – 1997. – Vol. 42. N. 4. – P. 805-813.
291. *Partanen J.I.* Determination of Stoichiometric Dissociation Constants of Formic Acid in Aqueous Sodium or Potassium Chloride Solutions at 298.15 K. / J.I. Partanen, P.M. Juusola // J. Chem. Eng. Data. – 1999. – Vol. 45. N. 1. – P. 110-115.
292. *Partanen J.I.* Re-Evaluation of Stoichiometric Dissociation Constants from Electrochemical Cell Data for Propionic and n-Butyric Acids at (0 to 60) °C and for Some Other Aliphatic Carboxylic Acids at (18 or 25) °C in Aqueous Sodium Chloride Solutions. / J.I. Partanen, A.K. Covington // J. Chem. Eng. Data. – 2004. – Vol. 49. N. 3. – P. 394-406.
293. *Partanen J.I.* Re-evaluation of the Second Stoichiometric Dissociation Constants of Phosphoric Acid at Temperatures from (0 to 60) °C in Aqueous Buffer Solutions with or without NaCl or KCl. 1. Estimation of the Parameters for the Hückel Model Activity Coefficient Equations. / J.I. Partanen, A.K. Covington // J. Chem. Eng. Data. – 2005. – Vol. 50. N. 5. – P. 1502-1509.
294. *Partanen J.I.* Re-evaluation of the Second Stoichiometric Dissociation Constants of Phosphoric Acid at Temperatures from (0 to 60) °C in Aqueous Buffer Solutions with or without NaCl or KCl. 2. Tests and Use of the Resulting Hückel Model Equations. / J.I. Partanen, A.K. Covington // J. Chem. Eng. Data. – 2005. – Vol. 50. N. 6. – P. 2065-2073.
295. *Partanen J.I.* Re-evaluation of the First and Second Stoichiometric Dissociation Constants of Phthalic Acid at Temperatures from (0 to 60) °C in Aqueous Phthalate Buffer Solutions with or without Potassium Chloride. 1. Estimation of the Parameters for the Hückel Model Activity Coefficient Equations for Calculation of the Second Dissociation Constant. / J.I. Partanen, A.K. Covington // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – Vol. 51. N. 3. – P. 777-784.
296. *Partanen J.I.* Re-evaluation of the First and Second Stoichiometric Dissociation Constants of Phthalic Acid at Temperatures from (0 to 60) °C in Aqueous Phthalate Buffer Solutions with or without Potassium Chloride. 2. Estimation of Parameters for the Model for the First Dissociation Constant and Tests and Use of the Resulting Activity Coefficient Equations. / J.I. Partanen, A.K. Covington // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – Vol. 51. N. 6. – P. 2065-2073.
297. *Juusola P.M.* pH Standardization of 0.05 mol·kg⁻¹ Tetraoxalate Buffer at Temperatures from (5 to 45) °C with Added KCl Molality up to 1.0 mol·kg⁻¹. / P.M. Juusola, J.I. Partanen, K.P. Vahteristo, P.O. Minkkinen, A.K. Covington // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52. N. 3. – P. 973-976.
298. *Partanen J.I.* Determination of Stoichiometric Dissociation Constants of Acetic Acid in Aqueous Solutions Containing Acetic Acid, Sodium Acetate, and Sodium Chloride at (0 to 60) °C. / J.I. Partanen, A.K. Covington // J. Chem. Eng. Data. – 2003. – Vol. 48. N. 4. – P. 797-807.
299. *Blandamer M.J.* Analysis of the dependence of acid dissociation constants on temperature. / M.J. Blandamer, J.W.M. Scott, R.E. Robertson // J.Chem.Soc., Perkin Trans. II – 1981. N. 3. – P. 447-456.

300. *Cabaniss S.E.* Aqueous infrared carboxylate absorbances: aliphatic monocarboxylates. / S.E. Cabaniss, I.F. McVey // *Spectrochim. Acta., A.* – 1995. – Vol. 51. N. 13. – P. 2385-2395.
301. *Goldberg R.N.* Thermodynamic Quantities for the Ionization Reactions of Buffers. / R.N. Goldberg, N. Kishore, R.M. Lennen // *J. Phys. Chem. Eng. Data* – 2002. – Vol. 31. N. 2. – P. 231-370.
302. *Serjeant E.P.* Accuracy of the hydrogen ion selective glass electrode. / E.P. Serjeant, A.G. Warner // *Anal. Chem.* – 1978. – Vol. 50. N. 12. – P. 1724-1727.
303. *Smith R.* Critical stability constants. / R. Smith, A. Martell – New York, London: Plenum Press. – 1974. – 105 p.
304. *Smith R.* Critical stability constants. / R. Smith, A. Martell – New York, London: Plenum Press. – 1975. – 120 p.
305. *Smith R.* Critical stability constants. / R. Smith, A. Martell – New York, London: Plenum Press. – 1976. – 189 p.
306. *Smith R.* Critical stability constants. / R. Smith, A. Martell – New York, London: Plenum Press. – 1977. – 78 p.
307. *Martell A.* Stability constants, Second suppl. / A. Martell, R. Smith – London. – 1989. – 225 p.
308. *Dimmock P.W.* Tutorial review. Approaches to predicting stability constants. / P.W. Dimmock, P. Warwick, R.A. Robbins // *Analyst* – 1995. – Vol. 120. N. 8. – P. 2159-2170.
309. *Pettit L.D.* Critical survey of formation constants of complexes of histidine, phenylalanine, tyrosine, L-DOPA and tryptophan. / L.D. Pettit // *Pure Appl. Chem.* – 1984. – Vol. 56. N. 2. – P. 247-292.
310. *Kiss T.* Critical survey of stability constants of complexes of glycine. / T. Kiss, I. Sovago, A. Gergely // *Pure Appl. Chem.* – 1991. – Vol. 63. N. 4. – P. 597-638.
311. *Robinson R.A.* The Ionization Constants of o-Nitrophenol and 4-Nitro-m-Cresol from 5 to 60°. / R.A. Robinson, A. Peiperl // *J. Phys. Chem.* – 1963. – Vol. 67. N. 8. – P. 1723-1724.
312. *Ko H.C.* Ionization of Substituted Phenols in Aqueous Solution. / H.C. Ko, W.F. O'Hara, T. Hu, L.G. Hepler // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – Vol. 86. N. 6. – P. 1003-1004.
313. *J. Shorter.* Values of σ_m and σ_p based on the ionization of substituted benzoic acids in water at 25 °C / J. Shorter // *Pure Appl. Chem.* – 1994. – Vol. 66. N. 12. – P. 2451-2468.
314. *Комарь Н.П.* / Н.П. Комарь, О. С. Мусаилов, Н. С. Тху. Исследование протонизации бензоат-иона. // *Журн. физ. хим.* – 1967. – Т. 41. №.11. – С. 2908-2912.
315. *Partanen J.I.* Redetermination of the Second Dissociation Constant of Phosphoric Acid and Calculation of the pH Values of the pH Standards Based on Solutions of Dihydrogen and Hydrogen Phosphate Ions at 298.15 K. / J.I. Partanen, P.O. Minkkinen // *Acta Chem. Scand.* – 1996. – Vol. 50. – P. 1081-1086.

316. *Bates R.G.* pH of Aqueous mixtures of potassium dihydrogen phosphate and disodium hydrogen phosphate at 0° to 60 °C. / R.G. Bates, S.F. Acree // J. Res. NBS. – 1945. – Vol. 34A. – P. 373-394.

317. *Дроздов Н.С.* К определению констант диссоциации слабых кислот. / Н.С. Дроздов, В.П. Крылов // Ж. физ. химии – 1961. – Т. 35. №.11. – С. 2557-2560.

318. *Vanderzee C.E.* The Third Dissociation Constant of Orthophosphoric Acid. / C.E. Vanderzee, A.S. Quist // J. Phys. Chem. – 1961. – Vol. 65. N. 1. – P. 118-123.

319. *Васильева Т.В.* Исследование равновесий диссоциации фосфорной кислоты в водно-солевых растворах. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук / ХГУ им. А.М.Горького – Харьков, 1978 – 16 с.

320. *Nagai H.* Temperature Dependence of the Dissociation Constants of Several Amino Acids. / H. Nagai, K. Kuwabara, G. Carta // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53. N. 3. – P. 619-627.

321. *Exner O.* A Critical Compilation of Substituent Constants / O. Exner // Correlation Analysis in Chemistry. Recent Advances / Plenum Press. – N.Y. and London, 1978.– P. 439-540.

322. *Davies C.W.* The Conductivity of Electrolytes. III. The Correlation of strong and weak electrolytes. / C.W. Davies // J. Phys. Chem. – 1925. – Vol. 29. N. 8. – P. 977-986.

323. *Davies C.W.* The Conductivity of Electrolytes. II The Mobility of the hydrogen ion at 25 °C. / C.W. Davies // J. Phys. Chem. – 1925. – Vol. 29. N. 8. – P. 973-976.

324. *Davies C.W.* The Conductivity of Electrolytes. / C.W. Davies // J. Phys. Chem. – 1925. – Vol. 29. N. 4. – P. 473-481.

325. *Сафонова Л.П.* Кондуктометрия растворов электролитов. / Л.П. Сафонова, А.М. Колкер // Усп. хим. – 1992. – Т. 61. №.9. – С. 1748-1775.

326. *Apelblat A.* The universal curves of limiting conductances of 1:1 type electrolytes in alcohol-water-rich mixtures. / A. Apelblat // J. Mol. Liquids – 2010. – Vol. 156. N. 1. – P. 89-94.

327. *Apelblat A.* Electrical Conductance Studies in Aqueous Solutions with Aspartic Ions. / A. Apelblat, E. Manzurola, Z. Orekhova // J. Solution Chem. – 2008. – Vol. 37. N. 1. – P. 97-105.

328. *Bončina M.* Dilute Aqueous Solutions with Formate Ions: A Conductometric Study. / M. Bončina, A. Apelblat, M. Bešter-Rogač // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – Vol. 55. N. 5. – P. 1951-1957.

329. *Tsurko E.N.* Conductivity of Phosphoric Acid, Sodium, Potassium, and Ammonium Phosphates in Dilute Aqueous Solutions from 278.15 K to 308.15 K. / E.N. Tsurko, R. Neueder, J. Barthel, A. Apelblat // J. Solution Chem. – 1999. – Vol. 28. N. 8. – P. 973-999.

330. *Katchalsky A.* Hydrogen Bonding and Ionization of Carboxylic Acids in Aqueous Solutions. / A. Katchalsky, H. Eisenberg, S. Lifson // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73. N. 12. – P. 5889-5890.

331. *Hojo M.* Elucidation of specific ion association in nonaqueous solution environments. / *M. Hojo* // *Pure Appl. Chem.* – 2008. – Vol. 80. N. 7. – P. 1539-1560.
332. *Henne A.L.* Ionization Constants of Fluorinated Acids. / *A.L. Henne, C.J. Fox* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – Vol. 73. N. 5. – P. 2323-2325.
333. *Gelb R.I.* Conductometric determination of pKa values. Oxalic and squaric acids. / *R.I. Gelb* // *Anal. Chem.* – 1971. – Vol. 43. N. 8. – P. 1110-1113.
334. *Стецик В.В.* Уточнение значений предельных молярных электропроводностей слабых кислот и оснований. / *В.В. Стецик* // *Вестник Харьковского национального ун-та* – 2013. – №. 1085. Химия. Вып. 22 (45). – С. 150-155.
335. *Зевацкий Ю.Э.* Кондуктометрия растворов очень слабых электролитов и двухосновных кислот. / *Ю.Э. Зевацкий, А.В. Селитренников* // *Журн. общ. хим.* – 2013. – Т. 83. №.5. – С. 745-753.
336. *Селитренников А.В.* Исследование кислотно-основных свойств слабых электролитов кондуктометрическим титрованием. / *А.В. Селитренников, Ю.Э. Зевацкий* // *Журн. общ. хим.* – 2015. – Т. 85. №.1. – С. 9-16.
337. *Loomis N.E.* The Potential of the Hydrogen Electrode at Different Pressures. / *N.E. Loomis, C.N. Myers, S.F. Acree* // *J. Phys. Chem.* – 1917. – Vol. 21. N. 4. – P. 334-337.
338. *Harned H.S.* The Dissociation Constant of Acetic Acid from 0 to 60° Centigrade. / *H.S. Harned, R.W. Ehlers* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1933. – Vol. 55. N. 2. – P. 652-656.
339. *Harned H.S.* The Thermodynamics of Aqueous Hydrochloric Acid Solutions from Electromotive Force Measurements. / *H.S. Harned, R.W. Ehlers* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1933. – Vol. 55. N. 6. – P. 2179-2193.
340. *Bates R.G.* Standard potential of the Silver-Silver-Chloride electrode from 0° to 95 °C and the thermodynamic properties of dilute hydrochloric acid solutions - statistical data included. / *R.G. Bates, V.E. Bower* // *J. Res. NBS.* – 1954. – Vol. 53. N. 5. – P. 283-290.
341. *Greeley R.S.* Electromotive Force Studies in Aqueous Solutions at Elevated Temperatures. I. The Standard Potential of the Silver-Silver Chloride Electrode. / *R.S. Greeley, W.T. Smith, R.W. Stoughton, M.H. Lietzke* // *J. Phys. Chem.* – 1960. – Vol. 64. N. 5. – P. 652-657.
342. *Комарь Н.П.* О параметрах цепи Pt, H₂ | HCl | AgCl, Ag /*Н.П. Комарь, А.З. Кафтанов* // *Журн. аналит. хим.* – 1971. – Т. 24. №.11. – С. 2086-2089.
343. *Лебедь В.И.* Методы потенциометрии для исследования термодинамики диссоциации и сольватации электролитов в воде, неводных и смешанных растворителях./ *В.И. Лебедь, Н.О. Мчедлов-Петросян* // *Перспект.* – М., 2011. – С. 525-605.
344. *Никольский Б.П.* Новые представления ионообменной теории стеклянного электрода. II. Расчет кривых φ -рН. / *Б.П. Никольский, М.М. Шульц, А.А. Белюстин* // *Вестник ЛГУ. сер. физики и химии.* – 1963. – №.4. – С. 86-93.

345. *Никольский Б.П.* Теории стеклянного электрода. I. / Б.П. Никольский // Журн. физ. хим. – 1937. – №.4. – С. 86-93.
346. *Lengyel B.* The behaviour of the glass electrode in connection with its chemical composition. / B. Lengyel, E. Blum // Trans. Faraday Soc. – 1934. – Vol. 30. – P. 461-471.
347. *Comer J.E.A.* pH electrode performance under automated management conditions. / J.E.A. Comer, C. Hibbert // J. Automatic Chem. – 1997. – Vol. 19. N. 6. – P. 213-224.
348. *Kilpatrick M.* The Dissociation Constants of Acids in Salt Solutions. I. Benzoic Acid. / M. Kilpatrick // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75. N. 3. – P. 584-585.
349. *Kilpatrick M.* The Dissociation Constants of Acids in Salt Solutions. III. Glycolic Acid. / M. Kilpatrick, R.D. Eanes // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75. N. 3. – P. 587-587.
350. *Kilpatrick M.* The Dissociation Constants of Acids in Salt Solutions. II. Acetic Acid. / M. Kilpatrick, R.D. Eanes // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75. N. 3. – P. 586-587.
351. *Kilpatrick M.* The Dissociation Constants of Acids in Salt Solutions. IV. Cyclohexanecarboxylic Acid. / M. Kilpatrick, R.D. Eanes, J.G. Morse // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75. N. 3. – P. 588-589.
352. *Kilpatrick M.* The Dissociation Constants of Acids in Salt Solutions. VI. Carbocyclic Carboxylic Acids. / M. Kilpatrick, J.G. Morse // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75. N. 8. – P. 1854-1856.
353. *Kilpatrick M.* The Dissociation Constants of Acids in Salt Solutions. V. Monohydroxycyclohexane-carboxylic Acids. / M. Kilpatrick, J.G. Morse // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75. N. 8. – P. 1846-1853.
354. Оксредметрия. / под ред. Б.П. Никольского, В.В. Пальчевского – Л.: Химия, 1975 – 304 с.
355. *Rosenthal R.* The Kinetics of the Quinhydrone Electrode Reaction. / R. Rosenthal, A.E. Lorch, L.P. Hammett // J. Am. Chem. Soc. – 1937. – Vol. 59. N. 10. – P. 1795-1804.
356. *Бек М.* Исследование комплексообразования новейшими методами. / М. Бек, И. Надьпал – М.: Мир. – 1989. – 267 с.
357. *Koort E.* Estimation of uncertainty in pK_a values determined by potentiometric titration. / E. Koort, K. Herodes, V. Pihl, I. Leito // Anal. Bioanal. Chem. – 2004. – Vol. 379. N. 4. – P. 720-729.
358. *Черновьянц М.С.* К вопросу о точности определения pK_a потенциометрическим и спектрофотометрическим методами. / М.С. Черновьянц, О.И. Аскалепова, И.Н. Щербаков, К.Н. Багдасаров // Журн. аналит. хим. – 1991. – Т. 46. №.3. – С. 608-610.
359. *Dixon H.B.* The origin of multiply sigmoid curves of pH-dependence. The partitioning of groups among titration pK_a values. / H.B. Dixon, S.D. Clarke, G.A. Smith, T.K. Carne // Biochem. J. – 1991. – Vol. 278. N. 1. – P. 279-284.

360. *Asuero A.G.* Comprehensive Formulation of Titration Curves for Complex Acid-Base Systems and Its Analytical Implications. / A.G. Asuero, T. Michałowski // Crit. Rev. Anal. Chem. – 2011. – Vol. 41. N. 2. – P. 151-187.

361. *Wang X.* Kinetics of the Reversible Reaction of CO₂(aq) with Ammonia in Aqueous Solution. / X. Wang, W. Conway, D. Fernandes, G. Lawrance, R. Burns, G. Puxty, M. Maeder // J. Phys. Chem., A. – 2011. – Vol. 115. N. 24. – P. 6405-6412.

362. *Persat A.* Basic principles of electrolyte chemistry for microfluidic electrokinetics. Part I: Acid-base equilibria and pH buffers. / A. Persat, R.D. Chambers, J.G. Santiago // Lab on a Chip – 2009. – Vol. 9. N. 17. – P. 2437-2453.

363. *Persat A.* Basic principles of electrolyte chemistry for microfluidic electrokinetics. Part II: Coupling between ion mobility, electrolysis, and acid-base equilibria. / A. Persat, M.E. Suss, J.G. Santiago // Lab on a Chip – 2009. – Vol. 9. N. 17. – P. 2454-2469.

364. *Логинова Л.П.* О стабильности градуировочных параметров рН-метрической ячейки в процессе потенциометрического исследования кислотно-основных равновесий. / Л.П. Логинова, О.С. Лычева // Хим. физика. – 1996. – Т. 15. №.11. – С. 97-104.

365. *Sistovaris N.* Multifunctional substances — Determination of pK_a-values by various methods. / N. Sistovaris, Y. Hamachi, T. Kuriki // Fresenius J. Anal. Chem. – 1991. – Vol. 340. N. 6. – P. 345-349.

366. *Völgyi G.* Potentiometric and spectrophotometric pK_a determination of water-insoluble compounds: validation study in a new cosolvent system. / G. Völgyi, R. Ruiz, K. Box, J. Comer, E. Bosch, K. Takács-Novák // Anal. Chim. Acta – 2007. – Vol. 583. N. 2. – P. 418-428.

367. *Fernandes J.M.B. Diniz* pK_a determination of weak acids over a large pH range. / J.M.B. Fernandes Diniz, T.M. Herrington // J. Chem. Eng. Data. – 1993. – Vol. 38. N. 1. – P. 109-111.

368. *Vinnik M.I.* The activity coefficients of the non-ionized form of some acid indicators. / M.I. Vinnik, N.B. Librovich // Tetrahedron – 1966. – Vol. 22. N. 9. – P. 2945-2955.

369. *Asuero A.G.* A bilogarithmic method for the evaluation of acidity constants of amphoteric substances from solubility measurements. / A.G. Asuero // Int. J. Pharm. – 1989. – Vol. 52. N. 2. – P. 129-137.

370. *Zimmermann I.* Determination of pK_a values from solubility data. / I. Zimmermann // Int. J. Pharm. – 1982. – Vol. 13. N. 1. – P. 57-65.

371. *Zimmermann I.* Determination of overlapping pK_a values from solubility data. / I. Zimmermann // Int. J. Pharm. – 1986. – Vol. 31. N. 1-2. – P. 69-74.

372. *Hendriksen B.A.* The composite solubility versus pH profile and its role in intestinal absorption prediction. / B.A. Hendriksen, M.V.S. Felix, M.B. Bolger // AAPS Pharmsci – 2003. – Vol. 5. N. 1. – P. E4-E4.

373. *Bergström C.A.S.* Accuracy of calculated pH-dependent aqueous drug solubility. / C.A.S. Bergström, K. Luthman, P. Artursson // Eur. J. Pharm. Sci. – 2004. – Vol. 22. N. 5. – P. 387-398.

374. *Stuart M.* Chasing Equilibrium: Measuring the Intrinsic Solubility of Weak Acids and Bases. / M. Stuart, K. Box // *Anal. Chem.* – 2005. – Vol. 77. N. 4. – P. 983-990.

375. *Ahmed B.M.* The acidity and solubility constants of tetracyclines in aqueous solutions. / B.M. Ahmed, R.D. Jee // *Anal. Chim. Acta* – 1985. – Vol. 166. – P. 329-333.

376. *Avdeef A.* Equilibrium solubility measurement of ionizable drugs – consensus recommendations for improving data quality. / A. Avdeef, E. Fuguet, A. Llinàs, C. Ràfols, E. Bosch, G. Völgyi, T. Verbić, E. Boldyreva, K. Takács-Novák // *ADMET & DMPK* – 2016. – Vol. 4. N. 2. – P. 117-178.

377. *Kolthoff I.M.* Conductometric, Potentiometric, and Spectrophotometric Determination of Dissociation Constants of Substituted Benzoic Acids in Acetonitrile. / I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni // *J. Phys. Chem.* – 1966. – Vol. 70. N. 3. – P. 856-866.

378. *Кумок В.Н.* Произведения растворимости. / В.Н. Кумок, О.М. Кулешова, Л.А. Карабин – Новосибирск: Наука. – 1983. – 267 с.

379. *Skrzecz A.* Solubility data in physicochemical data collections and data banks. / A. Skrzecz // *Pure Appl. Chem.* – 1997. – Vol. 69. N. 5. – P. 943-950.

380. *Yalkowsky S.* Handbook of Aqueous Solubility Data. / S. Yalkowsky, Y. He, P. Jain – Boca Raton, London, New York: CRC Press LLC. – 2010. – 1609 p.

381. *Abraham M.* Partition Coefficients and Solubilities of Compounds in the Water–Ethanol Solvent System. / M. Abraham, W. Acree, Jr. // *J. Solution Chem.* – 2011. – Vol. 40. N. 7. – P. 1279-1290.

382. *Archibald R.C.* Distribution of Acids Between Water and Several Immiscible Solvents. / R.C. Archibald // *J. Am. Chem. Soc.* – 1932. – Vol. 54. N. 8. – P. 3178-3185.

383. *Davies M.* The distribution of the lower fatty acids between water and a variety of solvents. / M. Davies, P. Jones, D. Patnaik, E.A. Moelwyn-Hughes // *J. Chem. Soc.* – 1951. – P. 1249-1252.

384. *Leo A.* Partition coefficients and their uses. / A. Leo, C. Hansch, D. Elkins // *Chem. Rev.* – 1971. – Vol. 71. N. 6. – P. 525-616.

385. *Золотов Ю.А.* Гидратация и сольватация экстрагирующихся кислот и солей. / Ю.А. Золотов // *Усп. хим.* – 1963. – Т. 32. №.2. – С. 220-238.

386. *Езриелев А.И.* Распределение карбоновых кислот между водой и неполярными органическими растворителями. / А.И. Езриелев // *Теор. эксп. физика* – 1969. – Т. 5. №.1. – С. 52-58.

387. *Крылов Е.Н.* Диссоциация ароматических сульфокислот. Определения pK_a сульфокислот методом распределения в системе жидкость-жидкость / Е.Н. Крылов, О.Г. Токарева // *Журн. общ. хим.* – 1997. – Т. 67. №.1. – С. 3-6.

388. *Tucker S.A.* Studying Acid-Base Equilibria in Two-Phase Solvent Media: Analyzing Results Using Aqueous Surfactant Solutions with Organic Solvents in the Titration of Analytes with Low Solubilities and Low Dissociation Constants. / S.A. Tucker, V.L. Amszi, W.E. Acree // *J. Chem. Educ.* – 1993. – Vol. 70. N. 1. – P. 80.

389. *Комарь Н.П.* Дифференцирующее действие не смешивающихся с водой растворителей. / Н.П. Комарь // Зав. лаб. – 1968. – Т. 34. №.5. – С. 513-518.
390. *Комарь Н.П.* К вопросу о титровании смеси двух слабых кислот или их солей. / Н.П. Комарь // Журн. аналит. хим. – 1952. – Т. 7. №.3. – С. 145-151.
391. *Kolthoff I.M.* Stability of the γ -Sultone Form of Bromcresol Green in the Organic Phase from Partitioning of the Dye between Water and Benzene. / I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni, A. Jyo // J. Chem. Eng. Data. – 2001. – Vol. 46. N. 5. – P. 1324-1326.
392. *Мчедлов-Петросян Н.О.* Экстракция ионных ассоциатов, образованных анионами ксантеновых и сульфопфталеиновых красителей с краун-эфирными комплексами металлов. / Н.О. Мчедлов-Петросян, С.И. Егорова, Э.А. Кордова // Журн. аналит. хим. – 1994. – Т. 49. №.11. – С. 1177-1183.
393. *Berthod A.* Hydrophobicity of Ionizable Compounds. A Theoretical Study and Measurements of Diuretic Octanol–Water Partition Coefficients by Countercurrent Chromatography. / A. Berthod, S. Carda-Broch, M.C. Garcia-Alvarez-Coque // Anal. Chem. – 1999. – Vol. 71. N. 4. – P. 879-888.
394. *Degim T.* pH-Metric log K calculations of famotidine, naproxen, nizatidine, ranitidine and salicylic acid. / T. Degim, V. Zaimoglu, C. Akay, Z. Degim // Farmaco – 2001. – Vol. 56. N. 9. – P. 659-663.
395. *Scherrer R.A.* Automated Potentiometric Titrations in KCl/Water-Saturated Octanol: Method for Quantifying Factors Influencing Ion-Pair Partitioning. / R.A. Scherrer, S.F. Donovan // Anal. Chem. – 2009. – Vol. 81. N. 7. – P. 2768-2778.
396. *Chiou S.T.* Partition Coefficient. Determination and Estimation. / S.T. Chiou, J.H. Block – New York: Pergamon. – 1986. – 320 p.
397. *Коренман Я.И.* Справочник. Коэффициенты распределения органических соединений. / Я.И. Коренман – Воронеж: Изд. Воронежского университета. – 1992. – 336 с.
398. *Rekker R.F.* The hydrophobic fragmental constant an extension to a 1000 data point set. / R.F. Rekker, M.M.D. Koort // Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther. – 1979. – Vol. 14. N. 6. – P. 479-488.
399. *Sangster J.* Octanol-Water Partition Coefficients: Fundamentals and Physical Chemistry. / J. Sangster – New York: Wiley. – 1997. – 178 p.
400. *Hansch C.C.* Comprehensive Medicinal Chemistry / C.C. Hansch – Oxford: Pergamon Press. –, 1990. – Vol. 6. – 345 p.
401. *Ventura R.* Detection of diuretic agents in doping control. / R. Ventura, J. Segura // J. Chromatogr., B. – 1996. – Vol. 687. N. 1. – P. 127-144.
402. *Taskinen J.* Prediction of physicochemical properties based on neural network modelling. / J. Taskinen, J. Yliruusi // Advanced Drug Delivery Reviews – 2003. – Vol. 55. N. 9. – P. 1163-1183.
403. *Kumar S.K.* Size Dependence of Transfer Free Energies. 1. A Flory-Huggins Approach. / S.K. Kumar, I. Szleifer, K. Sharp, P.J. Rosicky, R. Friedman, B. Honig // J. Phys. Chem. – 1995. – Vol. 99. N. 20. – P. 8382-8391.

404. *Giri J.* Partitioning of Poly(amidoamine) Dendrimers between n-Octanol and Water. / J. Giri, M.S. Diallo, W.A.G. Iii, N.F. Dalleska, X. Fang, Y. Tang // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 43. N. 13. – P. 5123-5129.

405. *Vlasenko A.S.* Dissociation constants and micelle–water partition coefficients of hydroxybenzoic acids and parabens in surfactant micellar solutions. / A.S. Vlasenko, L.P. Loginova, E.L. Iwashchenko // *J. Mol. Liquids* – 2009. – Vol. 145. N. 3. – P. 182-187.

406. *E. Makrlik.* Contribution to the thermodynamics of bromophenol blue in the two-phase water-nitrobenzene extraction system. / *E. Makrlik* // *Coll. Czech. Chem. Comm.* – 1990. – Vol. 55. N. 11. – P. 2602-2609.

407. *Gal J.* Échelle d'acidité dans les mélanges eau-oxydipropionitrile. / *J. Gal, M. Persin, B. Castelas* // *Can. J. Chem.* – 1983. – Vol. 61. N. 6. – P. 1189-1193.

408. *Koczorowski Z.* Electrochemical studies of the tetrabutyl- and tetramethylammonium ion transfer across the water-1,2-dichloroethane interface: A comparison with the water–nitrobenzene interface. / *Z. Koczorowski, G. Geblewicz* // *J. Electroanal. Chem.* – 1982. – Vol. 139. N. 1. – P. 177-191.

409. *Pimienta V.* Correlation between Electric Potential and Interfacial Tension Oscillations in a Water–Oil–Water System. / *V. Pimienta, D. Lavabre, T. Buhse, J.-C. Micheau* // *J. Phys. Chem., B.* – 2004. – Vol. 108. N. 22. – P. 7331-7336.

410. *Volkov A.G.* Electric properties of oil/water interfaces / *A.G. Volkov, V.S. Markin* // *Emulsions: Structure Stability and Interactions* / Elsevier. – 2004.– P. 91-182.

411. *Benoit R.L.* Basicity of 1,8-bis(dimethylamino) naphthalene and 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octane in water and dimethylsulfoxide. / *R.L. Benoit, D. Lefebvre, M. Fréchette* // *Can. J. Chem.* – 1987. – Vol. 65. N. 5. – P. 996-1001.

412. *Rice N.M.* Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction) (IUPAC Recommendations 1993). / *N.M. Rice, H.M.N.H. Irving, M.A. Leonard* // *Pure Appl. Chem.* – 1993. – Vol. 65. N. 11. – P. 2373-2396.

413. *Tokimoto T.* Lactone Cleavage Reaction Kinetics of Rhodamine Dye at Liquid/Liquid Interfaces Studied by Micro-Two-Phase Sheath Flow/Two-Photon Excitation Fluorescence Microscopy. / *T. Tokimoto, S. Tsukahara, H. Watarai* // *Langmuir* – 2005. – Vol. 21. N. 4. – P. 1299-1304.

414. *Zhang M.* Studies of Effect of Phase Volume Ratio on Transfer of Ionizable Species across the Water/1,2-Dichloroethane Interface by a Three-Electrode Setup. / *M. Zhang, P. Sun, Y. Chen, F. Li, Z. Gao, Y. Shao* // *Anal. Chem.* – 2003. – Vol. 75. N. 16. – P. 4341-4345.

415. *Liu X.* Partition Coefficients of Ionizable Compounds in o-Nitrophenyl Octyl Ether/Water Measured by the Potentiometric Method. / *X. Liu, G. Bouchard, H.H. Girault, B. Testa, P.-A. Carrupt* // *Anal. Chem.* – 2003. – Vol. 75. N. 24. – P. 7036-7039.

416. *Deryabina M.A.* Molecular Interactions in Lipophilic Environments Studied by Electrochemistry at Interfaces between Immiscible Electrolyte Solutions. / *M.A. Deryabina, S.H. Hansen, H. Jensen* // *Anal. Chem.* – 2007. – Vol. 80. N. 1. – P. 203-208.

417. *Гаммет Л.* Основы физической органической химии. / Л. Гаммет – М.: Мир. – 1972. – 285 с.
418. *Берштейн И.Я.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. / И.Я. Берштейн, Ю.Л. Каминский – Л.: Химия. – 1986. – 200 с.
419. *Meloun M.* Determination of thermodynamic dissociation constants and parameters of the extended Debye-Hückel expression. Application to some sulphonaphthalein indicators. / M. Meloun, S. Kotrlý // Coll. Czech. Chem. Comm. – 1977. – Vol. 42. N. 7. – P. 2115-2125.
420. *Robinson R.A.* The dissociation constants of some disubstituted anilines and phenols in aqueous solution at 25 °C. / R.A. Robinson // J. Res. NBS., A – 1967. – Vol. 71A. N. 3. – P. 213-218.
421. *Robinson R.A.* Dissociation constants of some substituted nitrophenols in aqueous solution at 25 °C. / R.A. Robinson // J. Res. NBS., A – 1967. – Vol. 71A. N. 3. – P. 385.
422. *Perrin D.D.* Buffers of low ionic strength for spectrophotometric pK determinations. / D.D. Perrin // Austr. J. Chem. – 1963. – Vol. 16. N. 4. – P. 572-578.
423. *Coetzee J.F.* Relative Basicities of Nitriles, Acetone and Water as Solvents. / J.F. Coetzee, D.K. McGuire // J. Phys. Chem. – 1963. – Vol. 67. N. 9. – P. 1810-1814.
424. *Пустовар П.Я.* Определение констант протонизации слабых оснований в неводных растворах. / П.Я. Пустовар, А.Л. Гершунс, Н.П. Комарь // Журн. физ. хим. – 1977. – Т. 51. №.1. – С. 206-208.
425. *Зевацкий Ю.Э.* Протолитические равновесия и плотность растворов слабых электролитов. / Ю.Э. Зевацкий, С.С. Лысова // Доклады академии наук – 2013. – Т. 448. №.5. – С. 546-550.
426. *Lysova S.S.* Algorithm for calculating the dissociation constants of weak electrolytes and amphotites in water solutions. / S.S. Lysova, T.A. Skripnikova, Y.E. Zevatskii // Russ. J. Phys. Chem. A – 2017. – Vol. 91. N. 12. – P. 2366-2369.
427. *Старикова Т.А.* Константа протолитического равновесия и коллигативные свойства растворов моно- и полиэлектролитов. / Т.А. Старикова, С.С. Лысова, Ю.Э. Зевацкий // Хим. волокна – 2015. – №.3. – С. 23-26.
428. *Skripnikova T.A.* Determination of the Dissociation Constants of 5-Substituted 1H-Tetrazoles and Amino Acids by the Concentration Spectrophotometric Method: A New Approach. / T.A. Skripnikova, S.S. Lysova, Y.E. Zevatskii // J. Chem. Eng. Data. – 2017. – Vol. 62. N. 8. – P. 2400-2405.
429. *Skripnikova T.A.* Physico-chemical properties of isomeric forms of luminol in aqueous solutions. / T.A. Skripnikova, S.S. Lysova, Y.E. Zevatskii, L.V. Myznikov, S.V. Vorona, T.V. Artamonova // J. Mol. Struct. – 2018. – Vol. 1154. Supplement C. – P. 59-63.
430. *Libbey A.J.* Dissociation constants of sulfamic acid, salicylic acid, thymol blue, and bromocresol green in anhydrous N,N-dimethylformamide. / A.J. Libbey, J.T. Stock // Anal. Chem. – 1970. – Vol. 42. N. 4. – P. 526-529.

431. *Halban H.* Über die genaue Ermittlung der Dissoziationskonstanten mittelstarker Säuren mit Hilfe von Indikatoren. // *Helv. Chim. Acta* – 1944. – Bd. 27. – S. 1719-1727.

432. *Chuta F.* A universal indicator for the determination of pH between 1.2 and 12.7 and its analytical use. / F. Chuta, K. Kamen // *Coll. Trav. Chim. Tchech.* – 1936. – Vol. 8. – P. 395-407.

433. *Robert-Baldo G.L.* Spectrophotometric determination of seawater pH using phenol red. / G.L. Robert-Baldo, M.J. Morris, R.H. Byrne // *Anal. Chem.* – 1985. – Vol. 57. N. 13. – P. 2564-2567.

434. *Kong X.* pH indicator titration: a novel fast pK_a determination method. / X. Kong, T. Zhou, Z. Liu, R.C. Hider // *J. Pharm. Sci.* – 2007. – Vol. 96. N. 10. – P. 2777-2783.

435. *Sager E.E.* Basic ionization constant of metacresolsulfonphthalein; pH values and salt effects. / E.E. Sager, H.J. Keegan, S.F. Acree // *J. Res. NBS.* – 1943. – Vol. 31. – P. 323-343.

436. *Yamazaki H.* Spectrophotometric determination of pH and its application to determination of thermodynamic equilibrium constants. / H. Yamazaki, R.P. Sperline, H. Freiser // *Anal. Chem.* – 1992. – Vol. 64. N. 22. – P. 2720-2725.

437. *Мчедлов-Петросян Н.О.* Протолитические равновесия галогенопроизводных флуоресцеина в водно-органических системах / Н.О. Мчедлов-Петросян, В.И. Кухтик, С.И. Егорова // *Журн. общ. хим.* – 2006. – Т. 76. №.10. – С. 1677-1687.

438. *Frans S.D.* Selection of analytical wavelengths for multicomponent spectrophotometric determinations. / S.D. Frans, J.M. Harris // *Anal. Chem.* – 1985. – Vol. 57. N. 13. – P. 2680-2684.

439. *Asuero A.G.* Determination of the optimum working range in spectrophotometric procedures. / A.G. Asuero, G. Gonzalez, F. de Pablos, J.L.G. Ariza // *Talanta* – 1988. – Vol. 35. N. 7. – P. 531-537.

440. *Gonzalez A.G.* Spectrophotometric determination of acidity constants of compounds with unsuitable absorption features. / A.G. Gonzalez, F. Pablos, A.G. Asuero // *Int. J. Pharm.* – 1991. – Vol. 72. N. 3. – P. 193-197.

441. *Meloun M.* The thermodynamic dissociation constants of four non-steroidal anti-inflammatory drugs by the least-squares nonlinear regression of multiwavelength spectrophotometric pH-titration data. / M. Meloun, S. Bordovska, L. Galla // *J. Pharm. Biomed. Analysis* – 2007. – Vol. 45. N. 4. – P. 552-564.

442. *Сергеев Г.Б.* Определение констант ионизации нуклеозидов на основе двухволновой спектрофотометрии. / Г.Б. Сергеев, В.А. Батюк, Т.Н. Сапрыкина, Б.М. Сергеев, Д.Н. Григорьева // *Вестник МГУ., сер. химия.* – 1977. – Т. 18. №.1. – С. 47-51.

443. *Norgaard L.* Determination of pH gradients and acidity constants in flow-injection analysis systems by evolving factor analysis / L. Norgaard // *Anal. Chim. Acta* – 1991. – Vol. 255. – P. 143-148.

444. *Mitchell R.C.* Multiwavelength spectrophotometric determination of acid dissociation constants Part III. Resolution of multiprotic ionization systems. / R.C.

- Mitchell, C.J. Salter, K.Y. Tam // J. Pharm. Biomed. Anal. – 1999. – Vol. 20. N. 1-2. – P. 289-295.
445. *Takacs-Novak K.* Multiwavelength Spectrophotometric Determination of Acid Dissociation Constants: A Validation Study. / K. Takacs-Novak, K.Y. Tam // Anal. Chim. Acta. – 2001. – Vol. 434. N. 1. – P. 157-167.
446. *Tam K.Y.* Multiwavelength spectrophotometric determination of acid dissociation constants: Part II. First derivative vs. target factor analysis. / K.Y. Tam, K. Takács-Novák // Pharm. Res. – 1999. – Vol. 16. N. 3. – P. 374-381.
447. *Shamsipur M.* Multiwavelength spectrophotometric determination of acidity constants of some azo dyes. / M. Shamsipur, B. Maddah, B. Hemmateenejad, S. Rouhani, K. Haghbeen, K. Alizadeh // Specrochim. Acta., A. – 2008. – Vol. 70A. N. 1. – P. 1-6.
448. *Frans S.D.* Reiterative least-squares spectral resolution of organic acid/base mixtures. / S.D. Frans, J.M. Harris // Anal. Chem. – 1984. – Vol. 56. N. 3. – P. 466-470.
449. *Frans S.D.* Multiwavelength detection and reiterative least squares resolution of overlapped liquid chromatographic peaks. / S.D. Frans, M.L. McConnell, J.M. Harris // Anal. Chem. – 1985. – Vol. 57. N. 8. – P. 1552-1559.
450. *Frans S.D.* Least squares singular value decomposition for the resolution of pK's and spectra from organic acid/base mixtures. / S.D. Frans, J.M. Harris // Anal. Chem. – 1985. – Vol. 57. N. 8. – P. 1718-1721.
451. *Cacho J.* Critical study of metallochromic indicators for calcium. / J. Cacho, A. Garnica, C. Nerín // Anal. Chim. Acta – 1984. – Vol. 162. – P. 113-122.
452. *Barbosa J.* Acid-base indicators in *N,N*-dimethylformamide: chromatic parameters of transition ranges. / J. Barbosa, C.M. Bosch // Talanta – 1991. – Vol. 38. N. 11. – P. 1297-1302.
453. *Barbosa J.* Acid-base indicators in acetonitrile: Their pK_a values and chromatic parameters. / J. Barbosa, M. Roses, V. Sanz-Nebot // Talanta – 1988. – Vol. 35. N. 12. – P. 1013-1018.
454. *Barbosa J.* Study of neutralisation indicators in propan-2-ol: their pK_a values and chromatic parameters of transition ranges. / J. Barbosa, E. Bosch, F. Suárez // Analyst – 1985. – Vol. 110. – P. 1473-1476.
455. *Иванов В.М.* Химическая цветометрия: Возможности метода, области применения и перспективы. / В.М. Иванов, О.В. Кузнецова // Усп. хим. – 2001. – Т. 70. №.5. – С. 411-428.
456. *Иванов В.М.* Цветометрические и кислотно-основные характеристики пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного. / В.М. Иванов, А.М. Мамедова // Вестник МГУ., сер. химия. – 2002. – Т. 43. №.3. – С. 167-171.
457. *Kubista M.* Determination of Protolytic Constants by Trilinear Fluorescence Spectroscopy. / M. Kubista, I.H. Ismail, A. Forootan, B. Sjögren // J. Fluorescence – 2004. – Vol. 14. N. 2. – P. 139-144.
458. *Fernandez M.S.* Lipoid pH indicators as probes of electrical potential and polarity in micelles. / M.S. Fernandez, P. Fromherz // J. Phys. Chem. – 1977. – Vol. 81. N. 18. – P. 1755-1761.

459. *Tsutsumi K.* Acidity Constants of Phenanthrylamines in the Ground, Excited Singlet, and Triplet States. / K. Tsutsumi, K. Aoki, H. Shizuka, T. Morita // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1971. – Vol. 44. N. 12. – P. 3245-3250.

460. *Мартынов И.Ю.* Реакции переноса протона в возбужденных электронных состояниях ароматических молекул. / И.Ю. Мартынов, А.Б. Демяшкевич, Б.М. Ужинов, М.Г. Кузьмин // Усп. хим. – 1977. – Т. 46. №.1. – С. 3-31.

461. *Виксво Л.А.* Флуоресцентные индикаторы. / Л.А. Виксво – Харьков: Украинский институт советской торговли. – 1940. – 49-63 с.

462. *Измайлов Н.А.* Свойства флуоресцентных индикаторов в неводных растворах. (Сообщ. II). Интервалы перехода флуоресцентных индикаторов в 50-процентном ацетано-водном растворе. / Н.А. Измайлов, С.М. Петров, А.П. Головкин // Уч. зап. (Харьк. гос ун-т), 38. Труды НИИ химии – 1951. – №.9. – С. 183-188.

463. *Петров С.М.* Свойства цветных и флуоресцентных индикаторов в неводных растворителях. Дисс. ... канд. хим. наук. / ХГУ – Харьков, 1951. – 211 с.

464. *Ohlendorf V.* pK_a of Singly reduced C_{60} encapsulated in β -cyclodextrin. / V. Ohlendorf, A. Willnow, H. Hungerbuhler, D.M. Guldi, K.-D. Asmus // J.Chem.Soc., Chem.Comm. – 1995. N. 7. – P. 759-760.

465. *Derya K.* Determination of acidity constants of acid-base indicators by second-derivative spectrophotometry. / K. Derya, A. Mahir // Spectrochim. Acta., A. – 2000. – Vol. 56. N. 14. – P. 2753-2761.

466. *Meloun M.* Reliability and uncertainty in the estimation of pK_a by least squares nonlinear regression analysis of multiwavelength spectrophotometric pH titration data. / M. Meloun, T. Syrový, S. Bordovská, A. Vrána // Anal. Bioanal. Chem. – 2007. – Vol. 387. N. 3. – P. 941-955.

467. *Бишоп Э.* Индикаторы, т. 1. / Э. Бишоп – М.: Мир. – 1976. – 494 с.

468. *Мчедлов-Петросян Н.О.* Исследование кислотно-основных свойств п-аминосалициловой кислоты. / Н.О. Мчедлов-Петросян, В.В. Мельник, Л.Е. Никишина, А.Н. Малиновский, О.Ю. Голота // Журн. физ. хим. – 1980. – Т. 54. №.3. – С. 654-659.

469. *Hendriksen B.A.* A New Multiwavelength Spectrophotometric Method for the Determination of the Molar Absorption Coefficients of Ionizable Drugs. / B.A. Hendriksen, M.V. Sanchez-Felix, K.Y. Tam // Spectroscop. lett. – 2002. – Vol. 35. N. 1. – P. 9-19.

470. *Комарь Н.П.* Спектрофотометрия многокомпонентных смесей. V. Определение коэффициентов молярного погашения и константы диссоциации реактива, если он ведет себя как индикатор. / Н.П. Комарь // Труды НИИ химии ХГУ – 1951. – Т. 8. – С. 57-58.

471. *Asuero. A.G.* A hyperbolic cosine method for the spectrophotometric evaluation of acidity constants of two-step overlapping equilibria. / A.G. Asuero // Int. J. Pharm. – 1992. – Vol. 88. N. 1-3. – P. 15-22.

472. *Asuero A.G.* The spectrophotometric evaluation of acidity constants: the double incomplete colour change. / A.G. Asuero, M.J. Navas, D. Rosales // *Talanta* – 1984. – Vol. 31. N. 3. – P. 233-234.

473. *Asuero A.G.* Spectrophotometric methods for the evaluation of acidity constants--I: Numerical methods for single equilibria. / A.G. Asuero, M.J. Navas, J.L. Jimenez-Trillo // *Talanta* – 1986. – Vol. 33. N. 2. – P. 195-198.

474. *Albro P.W.* Determination of the pK_a values of metribuzin and three of its metabolites: a comparison of spectrophotometric and potentiometric methods. / P.W. Albro, C.A. Parker, E.O. Abusteit, T.C. Mester, J.R. Hass, Y.S. Sheldon, F.T. Corbin // *J. Agricul. Food Chem.* – 1984. – Vol. 32. N. 2. – P. 212-217.

475. *Ögretir C.* Spectroscopic Determination of Acid Dissociation Constants of Some Imidazole Derivatives. / C. Ögretir, H. Berber, O. Asutay // *J. Chem. Eng. Data.* – 2001. – Vol. 46. N. 6. – P. 1540-1543.

476. *Ögretir C.* Spectroscopic Determination of Acid Dissociation Constants of Some Pyridyl Schiff Bases. / C. Ögretir, H. Dal, H. Berber, F.F. Taktak // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – Vol. 51. N. 1. – P. 46-50.

477. *Öğretir C.* Determination and evaluation of acid dissociation constants of some novel benzothiazole Schiff bases and their reduced analogs by spectroscopy /C. Öğretir, K. Görgün, M. Özkütük, H.C. Sakarya // *Arkivoc* – 2009. – Vol. Vol. 7. – P. 197-209.

478. *Alizadeh K.* Experimental and computational study on the aqueous acidity constants of some new aminobenzoic acid compounds. / K. Alizadeh, A.R. Ghiasvand, M. Borzoei, S. Zohrevand, B. Rezaei, P. Hashemi, M. Shamsipur, B. Maddah, A. Morsali, K. Akhbari, I. Yavari // *J. Mol. Liquids* – 2009. – Vol. 149. N. 3. – P. 60-65.

479. *Lebrón-Parler A.* Determination of the acid dissociation constant of the biosurfactant monorhamnolipid in aqueous solution by potentiometric and spectroscopic methods. / A. Lebrón-Parler, J.E. Pemberton, B.A. Becker, W.H. Otto, C.K. Larive, R.M. Maier // *Anal. Chem.* – 2006. – Vol. 78. N. 22. – P. 7649-7658.

480. *Sánchez-Rivera A.E.* Spectrophotometric study on the stability of dopamine and the determination of its acidity constants. / A.E. Sánchez-Rivera, S. Corona-Avenidaño, G. Alarcón-Angeles, A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez-Silva, M.A. Romero-Romo // *Specrochim. Acta., A.* – 2003. – Vol. 59. N. 13. – P. 3193-3203.

481. *Corona-Avenidaño S.* Study on the stability of adrenaline and on the determination of its acidity constants. / S. Corona-Avenidaño, G. Alarcón-Angeles, A. Rojas-Hernández, M.A. Romero-Romo, M.T. Ramírez-Silva // *Specrochim. Acta., A.* – 2005. – Vol. 61. N. 1–2. – P. 305-311.

482. *Corona-Avenidaño S.* Study on the stability of the serotonin and on the determination of its acidity constants. / S. Corona-Avenidaño, M.A. Romero-Romo, A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez-Silva // *Specrochim. Acta., A.* – 2005. – Vol. 61. N. 4. – P. 621-627.

483. *Зунг Н.Т.* Протонизация аммиака, пиридина и α -пиколина. Автореф. дисс. ... к.х.н. / ХГУ. – Харьков, 1965. – 16 с.

484. *Foti C.* Ionic Strength Dependence of Protonation Constants of Carboxylate Ions in NaCl_{aq} ($0 \leq I \leq 5.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) and KCl_{aq} ($0 \leq I \leq 4.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$): Specific Ion

Interaction Theory and Pitzer Parameters and the Correlation between Them. / С. Foti, S. Sammartano // J. Chem. Eng. Data. – 2009. – Vol. 55. N. 2. – P. 904-911.

485. *Комарь Н.П.* Протонизация 2,6-динитрофенолят-иона в водных растворах нитрата калия. / Н.П. Комарь, Ю.М. Хорошевский // Журн. аналит. хим. – 1971. – Т. 26. №.11. – С. 2222-2224.

486. *Комарь Н.П.* Протонизация 2,6-динитрофенолят-иона в водно-солевых растворах. / Н.П. Комарь, Ю.М. Хорошевский // Журн. физич. химии – 1974. – Т. 29. №.2. – С. 376-377.

487. *Bogdanova L.N.* The influence of β -cyclodextrin on acid–base and tautomeric equilibrium of fluorescein dyes in aqueous solution. / L.N. Bogdanova, N.O. Mchedlov-Petrosyan, N.A. Vodolazkaya, A.V. Lebed // Carbohydrate Res. – 2010. – Vol. 345. N. 13. – P. 1882-1890.

488. *Acree S.F.* The problem of dilution in colorimetric H-ion measurements. II Use of Isohydric Indicators and Superpure Water for Accurate Measurement of Hydrogen-Ion Concentrations and Salt. / S.F. Acree, E.H. Fawcett // Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition – 1930. – Vol. 2. N. 1. – P. 78-85.

489. *Перьков И.Г.* О выполнимости закона Бера при изменении ионной силы в системе п-нитрофенол - вода. / И.Г. Перьков, Н.П. Комарь, И.Т. Полковниченко, Г.А. Попова // Журн. аналит. хим. – 1971. – Т. 26. №.6. – С. 1037-1041.

490. *Rosenthal D.* Acid-Base Equilibria in Concentrated Salt Solutions. IV. Some Bases of Various Charge Types in Dilute Acid Solutions / D. Rosenthal, I.T. Oiwa, A.D. Saxton, L.R. Lieto // J. Phys. Chem. – 1965. – Vol. 69. N. 5. – P. 1588-1595.

491. *Леденков С.Ф.* О пересчете констант ионных равновесий к стандартному состоянию. / С.Ф. Леденков, В.А. Шарнин // Журн. физ. хим. – 1990. – Т. 64. №.11. – С. 2928-2932.

492. *Salvatore F., D. Ferri, R. Palombari.* // Ann. Chim. – 1988. – Vol. 78. N. 3-4. – P. 169-178.

493. *Луци А.* Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии. / А. Луци, Б. Чубар – М.: Мир. – 1991. – 376 с.

494. *Агафонов А.В.* Учет комплексообразования с катионами фона при стандартизации константы кислотно-основного равновесия ацетилацетона / А.В. Агафонов, А.В. Владимиров, Т.В. Волкова // Координационная химия – 1998. – Т. 24. №.6. – С. 468-472.

495. *Агафонов А.В.* Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-динамические аспекты / А.В. Агафонов – М: Наука. – 1998. – P. 143-171.

496. *Агафонов А.В.* Автореф дисс. ... докт. хим. наук. / Институт химии растворов. – Иваново, 2001. – 36 с.

497. *Винник М.И.* Механизм кислотного катализа в растворах. / М.И. Винник // Кинетика и катализ – 1980. – Т. 21. №.1. – С. 136-158.

498. *Винник М.И.* О механизме взаимодействия слабых органических оснований с кислотами в растворах. Термодинамика и кинетика. Труды 12-го Менделеевского съезда. 1981. № 3. С. 38-39.

499. *Либрович Н.Б.* / Н.Б. Либрович, Н.Г. Зарахани, М.И. Винник // Журн. физич. химии – 1972. – Т. 46. №.2. – С. 395-399.
500. *Мчедлов-Петросян Н.О.* Особенности протонизации катиона родамина В в растворах минеральных кислот / Н.О. Мчедлов-Петросян // Вестн. ХГУ – 1982. – №.236. – С. 26-33.
501. *Мчедлов-Петросян Н.О.* Состояние родамина 6Ж в водных растворах минеральных кислот / Н.О. Мчедлов-Петросян // Журн. физич. химии. – 1981. – Vol. 55. N. 7. – P. 1723-1727.
502. *Ibuki K.* Molecular dynamics simulations of aqueous LiCl solutions at room temperature through the entire concentration range. / K. Ibuki, P.A. Vopp // J. Mol. Liquids – 2009. – Vol. 147. N. 1–2. – P. 56-63.
503. *Холин Ю.В.* Протолитические и ассоциативные равновесия родамина Б в водных растворах / Ю.В.Холин, Н.О. Мчедлов-Петросян // Вест. ХНУ – 2002. – №.573. Химия. Вып. 9 (32). – С. 115-129.
504. *Кремер В.А.* Дифференцирующее действие сильных электролитов на силу кислот в водных растворах / В.А Кремер // Вестн. ХГУ. – 1979. – №.192. Вопросы физ. химии. – С. 82-87.
505. *Steigman J.* Acid-base reactions in concentrated aqueous quaternary ammonium salt solutions. III. Dicarboxylic acids. / J. Steigman, R. De Iasi, H. Lilienfeld, D. Sussman // J. Phys. Chem. – 1968. – Vol. 72. N. 4. – P. 1132-1137.
506. *Steigman J.* Acid-base reactions in concentrated aqueous quaternary ammonium salt solutions. I. Strong acids and bases, carboxylic acids, amines, and phenol. / J. Steigman, D. Sussman // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – Vol. 89. N. 25. – P. 6400-6406.
507. *Steigman J.* Acid-base reaction in concentrated aqueous quaternary ammonium salt solutions. II. Steric effects. / J. Steigman, D. Sussman // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – Vol. 89. N. 25. – P. 6406-6410.
508. *Коппель И.А.* Кислотность некоторых нейтральных и катионных органических кислот в 7.75 моляльном водном растворе бромистого тетрабутиламмония. / И.А. Коппель, А. Продель, Ю.В. Коппель, В.О. Пихл // Реакц. способн. орг. соед. – 1990. – Т. 27. №.1(97)-2(98). – С. 728-783.
509. *Карельсон М.М.* Первичный солевой эффект на кислотно-основные равновесия. / М.М. Карельсон // Реакц. способн. орг. соед. – 1984. – Т. 21. №.2 (74). – С. 168-187.
510. *Карельсон М.М.* Структурная теория растворов электролитов. I. Введение / М.М. Карельсон // Реакц. способн. орг. соед. – 1985. – Т. 22. №.3 (79). – С. 388-403.
511. *Агафонов А.В.* О природе солевых эффектов в термодинамических характеристиках ионных реакций в растворах индифферентных электролитов. / А.В. Агафонов, А.М. Кутепов // ДАН СССР – 1998. – Т. 363. №.2. – С. 195-197.
512. *Агафонов А.В.* О влиянии состава бинарной электролитной системы на константы равновесия химических реакций при постоянной ионной силе раствора. / А.В. Агафонов, А.М. Кутепов // ДАН СССР – 1999. – Т. 367. №.1. – С. 62-63.

513. *Covington A.K.* Ionic product and enthalpy of ionization of water from electromotive force measurements. / A.K. Covington, M.I.A. Ferra, R.A. Robinson // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* – 1977. – Vol. 73. – P. 1721-1730.

514. *Ziemer S.P.* Thermodynamics of proton dissociations from aqueous alanine at temperatures from (278.15 to 393.15) K, molalities from (0.0075 to 1.0) mol·kg⁻¹, and at the pressure 0.35 MPa: Apparent molar heat capacities and apparent molar volumes of alanine, alaninium chloride, and sodium alaninate. / S.P. Ziemer, T.L. Niederhauser, J.L. Price, E.M. Woolley // *J. Chem. Thermodyn.* – 2006. – Vol. 38. N. 8. – P. 939-951.

515. *Ziemer S.P.* Thermodynamics of proton dissociations from aqueous l-methionine at temperatures from (278.15 to 393.15) K, molalities from (0.0125 to 1.0) mol·kg⁻¹, and at the pressure 0.35 MPa: Apparent molar heat capacities and apparent molar volumes of l-methionine, methioninium chloride, and sodium methioninate. / S.P. Ziemer, E.M. Woolley // *J. Chem. Thermodyn.* – 2007. – Vol. 39. N. 3. – P. 493-506.

516. *Ziemer S.P.* Thermodynamics of the first and second proton dissociations from aqueous l-aspartic acid and l-glutamic acid at temperatures from (278.15 to 393.15) K and at the pressure 0.35 MPa: Apparent molar heat capacities and apparent molar volumes of zwitterionic, protonated cationic, and deprotonated anionic forms at molalities from (0.002 to 1.0) mol·kg⁻¹. / S.P. Ziemer, E.M. Woolley // *J. Chem. Thermodyn.* – 2007. – Vol. 39. N. 4. – P. 645-666.

517. *Sörensen S.P.L.* Ergänzung zu der Abhandlung: Enzymastudien II: Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoff-ionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen. / S.P.L. Sörensen // *Biochim. Z.* – 1909. – Bd. 12. – S. 352-356.

518. *Kolthoff J.M.* Eine Vervollständigung der Reihe Pufferlösungen im alkalischen Gebiet. / J.M. Kolthoff, J.J. Vleeschhouwer. // *Biochem. Z.* – 1927. – Bd. 189. – S. 191-193.

519. IUPAC Green Book, 3rd ed.: IUPAC Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, RSC Publishing, Cambridge, 2007

520. pH. IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed., Electronic version. <http://goldbook.iupac.org/P04524.html>

521. *Schwabe K.* pH Messtechnik. / K. Schwabe – Dresden, Leipzig: Verlag Theodor Steinkopff. – 1963. – 312 s.

522. *Hitchcock D.I.* The Extrapolation of Electromotive Force Measurements to Unit Ionic Activity. / D.I. Hitchcock // *J. Am. Chem. Soc.* – 1928. – Vol. 50. N. 8. – P. 2076-2079.

523. *Hitchcock D.I.* A Measure of Acidity Obtained from the Electromotive Force of a Cell without Liquid Junction. / D.I. Hitchcock // *J. Am. Chem. Soc.* – 1936. – Vol. 58. N. 5. – P. 855-856.

524. *Hitchcock D.I.* The Standardization of Hydrogen Ion Determinations. I. Hydrogen Electrode Measurements with a Liquid Junction. / D.I. Hitchcock, A.C. Taylor // *J. Am. Chem. Soc.* – 1937. – Vol. 59. N. 10. – P. 1812-1818.

525. *Hitchcock D.I.* The Standardization of Hydrogen Ion Determinations. II. A Standardization of the pH Scale at 38°. / D.I. Hitchcock, A.C. Taylor // J. Am. Chem. Soc. – 1938. – Vol. 60. N. 11. – P. 2710-2714.

526. *Feldman I.* Use and Abuse of pH Measurements. / I. Feldman // Anal. Chem. – 1956. – Vol. 28. N. 12. – P. 1859-1866.

527. *Bates R.G.* Definitions of pH Scales. / R.G. Bates // Chem. Rev. – 1948. – Vol. 42. N. 1. – P. 1-61.

528. *Bates R.G.* Determination of the Product of the Constants for the Overlapping Dissociation of Weak Acids by Electromotive Force Methods. / R.G. Bates // J. Am. Chem. Soc. – 1948. – Vol. 70. N. 4. – P. 1579-1584.

529. *Bates R.G.* Measurement of Effect of Dilution upon pH. / R.G. Bates // Anal. Chem. – 1954. – Vol. 26. N. 5. – P. 871-874.

530. *Bates R.G.* The Determination of Stability Constants and Other Equilibrium Constants in Solution. / R.G. Bates // J. Am. Chem. Soc. – 1962. – Vol. 84. N. 5. – P. 882-882.

531. *Bates R.G.* Medium Effects and pH in Nonaqueous Solvents / R.G. Bates // Solute-Solvent Interactions. / New York, 1969. – Vol. 2. – P. 45-96.

532. *Mussini T.* Sul problema delgi standart primari e secondari in pH-metria. / T. Mussini, A.K. Covington // Ressegne di scienza e tecnologia – 1980. – 62. N. 3. – P. 241-246.

533. *Bates R.G.* The Modern Meaning of pH. / R.G. Bates, O. Popovych // Crit. Rev. Anal. Chem. – 1981. – Vol. 10. N. 3. – P. 247 - 278.

534. *Covington A.K.* Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology (Provisional). / A.K. Covington, R.G. Bates, R.A. Durst // Pure Appl. Chem. – 1983. – Vol. 55. N. 9. – P. 1467-1476.

535. *Wu Y.C.* A Report on the National Bureau of Standards. pH Standards. / Y.C. Wu // J. Res. NBS. – 1984. – Vol. 89. N. 5. – P. 395-400.

536. *Covington A.K.* Procedures for Testing pH Responsive Glass Electrodes at 25, 37, 65 and 85 °C and Determination of Alkaline Errors up to 1 mol/dm³ Na⁺, K⁺, Li⁺. / A.K. Covington, H.P. Butikofer, M.F.G.F.C. Camoes, M.I.A. Ferre, M.J.F. Rebelo // Pure Appl. Chem. – 1985. – Vol. 57. N. 6. – P. 887-898.

537. *Buck R.P.* pH. Definition, Standards and Procedures (IUPAC Recommendations 2002). / R.P. Buck, S. Rondinini, A.K. Covington, F.G.K. Baucke, C.M.A. Brett, M.F. Camxes, M.J.T. Milton, T. Mussini, R.K.W. Pratt, P. Spitzer, G.S. Wilson // Pure Appl. Chem. – 2002. – Vol. 74. N. 11. – P. 2169-2200.

538. *Camões M.F.* Consistency of pH standard values with the corresponding thermodynamic acid dissociation constants (Technical Report). / M.F. Camões, M.J.G. Lito, M.I.A. Ferra, A.K. Covington // Pure Appl. Chem. – 1993. – Vol. 69. N. 6. – P. 1325-1333.

539. *Guggenheim E.A.* Studies of Cells with Liquid-Liquid Junctions. II. / E.A. Guggenheim // J. Phys. Chem. – 1930. – Vol. 34. N. 8. – P. 1758-1766.

540. *Schiele E.* Kalk. Verlag Shahleisen M. B. H. / E. Schiele, L.W. Berens – Düsseldorf. – 1972. – 627 p.

541. *Watson G.* Temperature-jump rate study of the chemical relaxation of aqueous boric acid solutions. / G. Watson, P. Mallo, S.J. Candau // *J. Phys. Chem.* – 1984. – Vol. 88. N. 15. – P. 3301-3305.

542. *Roy L.N.* Buffer Standards for the Biochemical pH of 3-(N-Morpholino)-2-hydroxypropanesulfonic Acid from (278.15 to 328.15) K. / L.N. Roy, R.N. Roy, C.E. Denton, S.R. LeNoue, C.N. Roy, S. Ashkenazi, M.S. Fuge, J.T. Wollen, J.M. Stegner, K.A. Allen, M.A. Harmon // *J. Chem. Eng. Data.* – 2009. – Vol. 54. N. 6. – P. 1860-1864.

543. *Файнерман В.Б.* Кинетика формирования адсорбционных слоев на границе раздела раствор-воздух. / В.Б. Файнерман // *Усп. хим.* – 1985. – Т. 54. №.10. – С. 1613-1631.

544. *Шевченко Н.Ф.* Сравнение величин кислотности буферных растворов методом вольтовых разностей потенциалов. / Н.Ф. Шевченко, Ю.Ф. Рыбкин, В.В. Александров // *Журн. аналит. хим.* – 1965. – Т. 20. №.1. – С. 26-30.

545. *Шевченко Н.Ф.* Определение кислотности концентрированных растворов фосфорной кислоты методом стабилизации поверхностного потенциала. / Н.Ф. Шевченко, В.В. Александров, Н.И. Гончарова, Т.Н. Середенко // *Электрохимия* – 1965. – Т. 15. №.3. – С. 362-365.

546. *Рабинович В.А.* Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. / В.А. Рабинович – Л.: Химия. – 1985. – 184 с.

547. *Рабинович В.А.* К вопросу об определении термодинамической активности отдельных ионов. / В.А. Рабинович, А.Э. Никеров, В.П. Ротштейн, Н.П. Соколов // *Вестн. Ленингр. Универ., Сер. физики и химии.* – 1960. – Т. 4. №.1. – С. 101-106.

548. *Измайлов Н.А.* Вольтовые разности потенциалов между растворами электролитов и коэффициенты активности отдельных ионов. / Н.А. Измайлов, Ю.Ф. Рыбкин // *Доклады АН УССР* – 1962. – №.1. – С. 69-72.

549. *Rabinovich V.A.* On real thermodynamic single-ion activity in electrolyte solutions. / V.A. Rabinovich, A.E. Nikerov, V.P. Rotstein // *Electrochim. Acta* – 1967. – Vol. 12. N. 2. – P. 155-159.

550. *Рыбкин Ю.Ф.* О влиянии паров летучих поверхностноактивных веществ на результат измерения поверхностного потенциала водных растворов методом Кенрика. / Ю.Ф. Рыбкин, Б.Г. Заславский // *Электрохимия* – 1968. – Т. 4. №.2. – С. 203-205.

551. *Заславский Б.Г.* О влиянии паров летучих поверхностноактивных веществ на поверхностный потенциал водных растворов электролитов. / Б.Г. Заславский, Ю.Ф. Рыбкин, А.А. Попов // *Электрохимия* – 1968. – Vol. 4. N. 12. – P. 1514-1516.

552. *Рыбкин Ю.Ф.* Определение активности ионов одного вида и кислотность растворов и расплавов электролитов. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. – Харьков., 1974. – 46 с.

553. *Шевченко Н.Ф.* Вольта-эффект и кислотность растворов электролитов. Автореф. Дисс. ... канд. хим. наук / ХГУ им. А. М. Горького. – Харьков., 1966. – 12 с.

554. *Whiddon C.R.* Titration of Fatty Acids in Sugar-Derived (APG) Surfactants: A ^{13}C NMR Study of the Effect of Headgroup Size, Chain Length, and Concentration on Fatty Acid pKa at a Nonionic Micellar Interface. / C.R. Whiddon, C.A. Bunton, O. Söderman // *J. Phys. Chem., B.* – 2002. – Vol. 107. N. 4. – P. 1001-1005.

555. *Glusoe P.K.* Use of Glass Electrodes to Measure Acidities in Deuterium Oxide. / P.K. Glasoe, F.A. Long // *J. Phys. Chem.* – 1960. – Vol. 64. N. 1. – P. 188-190.

556. *Mikkelsen K.* Acidity Measurements With the Glass Electrode in H_2O - D_2O Mixtures. / K. Mikkelsen, S.O. Nielsen // *J. Phys. Chem.* – 1960. – Vol. 64. N. 5. – P. 632-637.

557. *Salomaa P.* Solvent Deuterium Isotope Effects on Acid-Base Equilibria. / P. Salomaa, L.L. Schaleger, F.A. Long // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – Vol. 86. N. 1. – P. 1-7.

558. *Popov K.* Guidelines for NMR measurements for determination of high and low pKa values. / K. Popov, H. Rönkkömäki, L.H.J. Lajunen // *Pure Appl. Chem.* – 2006. – Vol. 78. N. 3. – P. 663-675.

559. *Mussini T.* Criteria For Standardization of pH Measurements in Organic Solvents and Water + Organic Solvent Mixtures of Moderate to High Permittivities. / T. Mussini, A.K. Covington, P. Longhi, S. Rondinini // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – Vol. 57. N. 6. – P. 865-876.

560. *Mussini P.R.* Reference Value, Standards and Primary Standards for pH Measurements. Mixtures: New Accessions and Assessments in D_2O and Aqueous-Organic Solvent. / P.R. Mussini, T. Mussini, S. Rondinini // *Pure Appl. Chem.* – 1997. – Vol. 69. N. 5. – P. 1007-1014.

561. *Bell R.P.* Dissociation constants of some acids in deuterium oxide. / R.P. Bell, A.T. Kuhn // *Trans. Faraday Soc.* – 1963. – Vol. 59. – P. 1789-1793.

562. *Krežel A.* A formula for correlating $\text{p}K_a$ values determined in D_2O and H_2O . / A. Krežel, W. Bal // *Journal of Inorganic Biochemistry* – 2004. – Vol. 98. N. 1. – P. 161-166.

563. *Oman S.F.* Guidelines for potentiometric measurements in suspensions Part A. The suspension effect (IUPAC Technical Report). / S.F. Oman, M.F. Camões, K.J. Powell, R. Rajagopalan, P. Spitzer // *Pure Appl. Chem.* – 2007. – Vol. 79. N. 1. – P. 67-79.

564. *Oman S.F.* Guidelines for potentiometric measurements in suspensions Part B. The suspension effect (IUPAC Technical Report). / S.F. Oman, M.F. Camões, K.J. Powell, R. Rajagopalan, P. Spitzer // *Pure Appl. Chem.* – 2007. – Vol. 79. N. 1. – P. 81-86.

565. *Bates R.G.* pH measurements in the marine environment. / R.G. Bates // *Pure Appl. Chem.* – 1982. – Vol. 54. N. 1. – P. 229-232.

566. *Marcus Y.* Determination of pH in highly saline waters. / Y. Marcus // *Pure Appl. Chem.* – 1989. – Vol. 61. N. 6. – P. 1133-1138.

567. *Bates R.G.* Standards for pH measurements in isotonic saline media of ionic strength $I = 0.16$. / R.G. Bates, C.A. Vega, D.R. White // *Anal. Chem.* – 1978. – Vol. 50. N. 9. – P. 1295-1300.

568. *Зарубина С.А.* Стандартизация измерений величины рН морской воды при высоких давлениях. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук., / СПбГУ – Санкт-Петербург, 1992. – 21 с.

569. *Крюков П.А.* Стандартизация величин рН буферных растворов при температурах до 150°. / П.А. Крюков, В.Д. Перковец, Л.И. Старостина, Б.С. Смоляков // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук – 1966. – №.7, вып. 2. – С. 29-34.

570. *Перковец В.Д.* Стандартизация величин рН буферных растворов при температурах до 150°. Измерения в цепях без переноса. / В.Д. Перковец, П.А. Крюков // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук – 1968. – №.14, вып. 6. – С. 22-30.

571. *Павлюк Л.А.* Спектрофотометрическое определение величин рН некоторых буферных растворов при повышенных температурах. / Л.А. Павлюк, Б.С. Смоляков, П.А. Крюков // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук – 1969. – №.№ 7, вып. 3. – С. 13-18.

572. *Перковец В.Д.* Константы ионизации воды при температурах до 150° С. / В.Д. Перковец, П.А. Крюков // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук – 1969. – №.7, вып. 3. – С. 9-12.

573. *Смоляков Б.С.* Смешанные буферные растворы с малыми температурными коэффициентами при повышенных температурах. / Б.С. Смоляков, В.Д. Перковец, П.А. Крюков // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук – 1967. – №.4, вып.2. – С. 3-6.

574. *Patterson B.A.* Thermodynamics of ionization of water at temperatures 278.15 - 393.15 K and at the pressure $p = 0.35$ MPa: apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of aqueous solutions of potassium and sodium nitrates and nitric acid. / B.A. Patterson, E.M. Woolley // J. Chem. Thermodyn. – 2002. – Vol. 34. N. 4. – P. 535-556.

575. *Patterson B.A.* Thermodynamics of proton dissociations from aqueous citric acid: apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of citric acid and its sodium salts at the pressure 0.35 MPa and at temperatures from 278.15 K to 393.15 K. / B.A. Patterson, E.M. Woolley // J. Chem. Thermodyn. – 2001. – Vol. 33. N. 12. – P. 1735-1764.

576. *Sorenson E.C.* Thermodynamics of proton dissociations from aqueous l-proline: apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of the protonated cationic, zwitterionic, and deprotonated anionic forms at temperatures from 278.15K to 393.15K and at the pressure 0.35MPa. / E.C. Sorenson, J.L. Price, B.R. McRae, E.M. Woolley // J. Chem. Thermodyn. – 2003. – Vol. 35. N. 3. – P. 529-553.

577. *Oscarson J.L.* Thermodynamic quantities for the interaction of SO_4^{2-} with H^+ and Na^+ in aqueous solution from 150 to 320°C. / J.L. Oscarson, R.M. Izatt, P.R. Brown, Z. Pawlak, S.E. Gillespie, J.J. Christensen // J. Solution Chem. – 1988. – Vol. 17. N. 9. – P. 841-863.

578. *Sue K.* Determination of Dissociation Constants of Hexanoic, Heptanoic, and Benzoic Acids to 673 K and 30 MPa by Potentiometric pH Measurements. / K. Sue, T. Morita, K. Totsuka, Y. Takebayashi, S. Yoda, T. Furuya, T. Hiaki // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – Vol. 55. N. 11. – P. 4823-4826.

579. *Sue K.* Determination of Carboxylic Acid Dissociation Constants to 350 °C at 23 MPa by Potentiometric pH Measurements. / K. Sue, F. Ouchi, K. Minami, K. Arai // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49. N. 5. – P. 1359-1363.

580. *Sue K.* Determination of Acetic Acid Dissociation Constants to 400 °C and 32 MPa by Potentiometric pH Measurements. / K. Sue, T. Usami, K. Arai // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – Vol. 48. N. 4. – P. 1081-1084.

581. *Clarke R.G.F.* Ionization constants of aqueous amino acids at temperatures up to 250°C using hydrothermal pH indicators and UV-visible spectroscopy: Glycine, α -alanine, and proline. / R.G.F. Clarke, C.M. Collins, J.C. Roberts, L.N. Trevani, R.J. Bartholomew, P.R. Tremaine // *Geochimica et Cosmochimica Acta* – 2005. – Vol. 69. N. 12. – P. 3029-3043.

582. *Xiang T.* Acid-base behavior in supercritical water: β -naphthoic acid-ammonia equilibrium. / T. Xiang, K. Johnston // *J. Solution Chem.* – 1997. – Vol. 26. N. 1. – P. 13-30.

583. *Ryan E.T.* Absorption and Fluorescence Studies of Acridine in Subcritical and Supercritical Water. / E.T. Ryan, T. Xiang, K.P. Johnston, M.A. Fox // *J. Phys. Chem., A.* – 1997. – Vol. 101. N. 10. – P. 1827-1835.

584. *Lu J.* Polarity and hydrogen-bonding of ambient to near-critical water: Kamlet-Taft solvent parameters. / J. Lu, J.S. Brown, C.L. Liotta, C.A. Eckert // *Chem. Comm.* – 2001. N. 7. – P. 665-666.

585. *Liotta C.L.* Reactions in nearcritical water / C.L. Liotta, J.P. Hallett, P. Pollet, C. Eckert // *Organic reactions in water: principles, strategies and applications* / Blackwell publishing. – Oxford, UK, 2007. – P. 256.

586. *Alghoul Z.M.* Characterization of the polarity of subcritical water. / Z.M. Alghoul, P.B. Ogden, J.G. Dorsey // *J. Chromatogr., A.* – 2017. – Vol. 1486. – P. 42-49.

587. *Hedwig G.R.* Direct potentiometric measurement of hydrogen ion concentrations in sodium chloride solutions of fixed ionic strength. / G.R. Hedwig, H.K.J. Powell // *Anal. Chem.* – 1971. – Vol. 43. N. 10. – P. 1206-1212.

588. *Гордиенко В.И.* Вычисление концентрации ионов водорода при высоких ионных силах по данным рН-потенциометрического титрования. / В.И. Гордиенко, В.И. Сидоренко // *Журн. аналит. хим.* – 1975. – Т. 30. №.2. – С. 218-224.

589. *Avdeef A.* Accurate measurements of the concentration of hydrogen ions with a glass electrode: calibrations using the Prideaux and other universal buffer solutions and a computer-controlled automatic titrator. / A. Avdeef, J.J. Bucher // *Anal. Chem.* – 1978. – Vol. 50. N. 14. – P. 2137-2142.

590. *Seel I.F.* Können pH-Werte berechnet werden? Teil 1. Die mathematische Lösung des p_cH-Problems paH-Berechnungen mit Computer-Unterstützung. / I.F. Seel // *Chem. Lab. Betr.* – 1987. – Vol. 38. N. 10. – P. 518-527.

591. *Avdeef A.* pH-Metric log P. 3. Glass electrode calibration in methanol-water, applied to pK_a determination of water-insoluble substances. / A. Avdeef, J.E.A. Comer, S.J. Thomson // *Anal. Chem.* – 1993. – Vol. 65. N. 1. – P. 42-49.

592. *Tomisic V.* Calibration of Glass Electrode in Terms of H⁺ Concentration by Titration of Weak Acid in Cells with and without Liquid Junction. / V. Tomisic, T.

Gopurenko, K. Majorinc, V. Simeon // *Croat. Chim. Acta* – 2006. – Vol. 79. N. 4. – P. 613-618.

593. *Комар М.П.* Зв'язок між рівноважними концентраціями H^+ - та OH^- -іонів та активністю H^+ -іона. / М.П. Комар, Н.Т. Зунг // Доклады АН УССР – 1965. – №.5. – С. 622-625.

594. *Волк В.И.* Соотношение между рН и активностью ионов водорода; определение концентрации H^+ -ионов и ионных коэффициентов активности в солевых растворах. / В.И. Волк, А.М. Розен // Доклады АН СССР – 1977. – Т. 233. №.3. – С. 394-397.

595. *Hammett L.P.* A Series of Simple Basic Indicators. I. The Acidity Functions of Mixtures of Sulfuric and Perchloric Acids with Water. / L.P. Hammett, A.J. Deyrup // *J. Am. Chem. Soc.* – 1932. – Vol. 54. N. 7. – P. 2721-2739.

596. *Винник М.И.* Функция кислотности водных растворов сильных кислот. / М.И. Винник // Усп. Хим. – 1966. – Т. 35. №.11. – С. 1922-1952.

597. *Paul M.A.* H_0 And Related Indicator Acidity Function. / M.A. Paul, F.A. Long // *Chem. Rev.* – 1957. – Vol. 57. N. 1. – P. 1-45.

598. *Johnson C.D.* Temperature variation of the H_0 acidity function in aqueous sulfuric acid solution. / C.D. Johnson, A.R. Katritzky, S.A. Shapiro // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – Vol. 91. N. 24. – P. 6654-6662.

599. *Bowden K.* Acidity Functions for Strongly Basic Solutions. / K. Bowden // *Chem. Rev.* – 1966. – Vol. 66. N. 2. – P. 119-131.

600. *Jandik P.* Comparison of activity of hydroxide and alkoxide ions based on acidity functions. / P. Jandik, P. Zuman, L. Meites // *J.Chem.Soc., Faraday Trans. I* – 1983. – Vol. 79. N. 3. – P. 721-732.

601. *Deno N.C.* An Acidity Function in Aqueous Hydrazine. / N.C. Deno // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – Vol. 74. N. 8. – P. 2039-2041.

602. *Randles J.E.B.* The acidity function H_0 for solutions of trifluoroacetic acid and trichloroacetic acid in water. / J.E.B. Randles, J.M. Tedder // *J.Chem.Soc.* – 1955. – P. 1218-1223.

603. *Liler M.* Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid and other Strong Acid Solutions. / M. Liler – London - New York: Academic Press. – 1971. – 350 p.

604. *Cox R.A.* Acidity functions: an update. / R.A. Cox, K. Yates // *Can. J. Chem.* – 1983. – Vol. 61. N. 10. – P. 2225-2243.

605. *Халдна Ю.Л.* Методи вычисления pK_{BH^+} слабых оснований. / Ю.Л. Халдна // Усп. Хим. – 1980. – Т. 49. №.7. – С. 1174-1187.

606. *Bagno A.* Stability and Solvation of Organic Cations. / A. Bagno, G. Scorrano, R.A. More O'Ferrall // *Rev. Chem. Intermed.* – 1987. – Vol. 7. N. 4. – P. 313-352.

607. *Chandler W.D.* Evaluation of constants for weak organic bases. / W.D. Chandler, D.G. Lee // *Can. J. Chem.* – 1990. – Vol. 68. N. 10. – P. 1757-1761.

608. *Carpentier J.-M.* Fonction d'acidité relative aux amines secondaires: un critère de validité du postulat de Hammett. / J.-M. Carpentier, P. Lemetais // *Can. J. Chem.* – 1978. – Vol. 56. N. 7. – P. 954-956.

609. *Edward J.T.* Acidity function 'failure.' I. 2-Thiohydantoins. / J.T. Edward, S.C. Wong // *Can. J. Chem.* – 1979. – Vol. 57. N. 15. – P. 1980-1985.

610. *Тарханян А.С.* Ограниченность значения функции кислотности Гаммета. / А.С. Тарханян // Журн. физ. хим. – 1982. – Т. 56. №.4. – С. 984-985.
611. *Johnson C.D.* Concerning the Hammett acidity function method for determination of pK_a values. / C.D. Johnson, B. Stratton // J. Org. Chem. – 1986. – Vol. 51. N. 22. – P. 4100-4106.
612. *Pytela O.* Dissociation constants of monosubstituted diphenylamines and an optimized construction of acidity function. / O. Pytela, P. Vetešnik // Coll. Czech. Chem. Comm. – 1983. – Vol. 48. N. 8. – P. 2368-2375.
613. *Wojcik J.F.* pK_a values from acidity function type methods: inherent uncertainties. / J.F. Wojcik // J. Phys. Chem. – 1985. – Vol. 89. N. 9. – P. 1748-1752.
614. *Johnson C.D.* A comparison of the Hammett acidity function method for determination of pK_a values with the Bunnett-Olsen and excess acidity function methods. / C.D. Johnson, B. Stratton // J. Org. Chem. – 1987. – Vol. 52. N. 21. – P. 4798-4800.
615. *Salanne M.* Optical basicity scales in protic solvents: water, hydrogen fluoride, ammonia and their mixtures. / M. Salanne, C. Simon, P.A. Madden // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 13. N. 13. – P. 6305-6308.

Учебное издание

Мчедлов-Петросян Николай Отарович
Зевацкий Юрий Эдуардович
Самойлов Денис Владимирович

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Учебное пособие

Издательский редактор Т. Н. Козлова

Оригинал-макет подготовлен автором

Подписано в печать 23.04.2018 г. Формат 60×84¹/₁₆.
Усл. печ. л. 5,9. Тираж 100 экз. Заказ 03.
Отпечатано в типографии ФГБОУВО «СПбГУПТД»
191028, С.-Петербург, ул. Моховая, 26