

## ПРИМЕНЕНИЕ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Н. А. Измайлос*

Кафедра физической химии Харьковского государственного университета  
им. А. М. Горького

Неводные среды все шире и шире используются в аналитической химии. Однако новые возможности, даваемые неводными растворителями, еще далеко не исчерпаны. В неводных растворителях резко изменяются свойства как сильных, так и слабых электролитов. Еще Каблуков в 1891 г. [1] обратил внимание на ряд аномалий в свойствах неводных растворов электролитов.

В 1916 г. Саханов [2, 3], объяснил аномалии в электропроводности образованием комплексно проводящих ионов. В дальнейшем свойства неводных растворов электролитов подробно исследовались Плотиновым [4], Вальденом [5], Семенченко [6], Бродским [7] и др. Развивая идеи Саханова, Фоус и Краус [8] показали, что аномалии неводных растворов сильных электролитов объясняются образованием ионных двойников и тройников в средах с низкими диэлектрическими постоянными. Влияние неводных растворителей многообразнее и индивидуальнее, чем это следует из теории ассоциации ионов. Растворители с одной и той же диэлектрической постоянной (ДП), но различной химической структуры, действуют различно на свойства солей. В растворителях, содержащих гидроксильную группу, электролитные свойства солей уравниваются — нивелируются.

В растворителях, не содержащих гидроксильных групп (в кетонах, нитрилах, нитросоединениях, галоидопроизводных), одинаково сильные соли (одинаково диссоциированные) в первой группе растворителей — резко различаются по своей силе — некоторые соли остаются полностью диссоциированными, а ряд солей становятся слабыми, мало диссоциированными электролитами.

Эти растворители по-разному изменяют константы ассоциации сильных электролитов.

Эти особенности во влиянии растворителей могут быть использованы для решения ряда аналитических задач — при кондуктометрическом анализе смесей, при анализе по осаждению, при полярографическом анализе и в ряде других областей аналитической химии.

Еще больше особенности во влиянии растворителей на свойства слабых электролитов, так как образование электролитных растворов в этом случае определяется взаимодействием слабого электролита с растворителем. Здесь найдены самые удивительные соотношения. Например, типичные неэлектролиты — спирты, кетоны и др. — уже дают хорошо проводящие растворы в таких растворителях, как жидкие галоидоводороды.

Наоборот, такие сильные кислоты, как трихлоруксусная и другие,

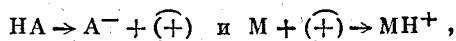
плохо диссоциированы в уксусной кислоте и т. д. Многие вещества в зависимости от растворителя резко изменяют свои свойства. Так, мочеви́на, нейтральная в воде, обладает свойствами кислоты в аммиаке и свойствами основания в уксусной кислоте.

В неводных растворителях резко изменяется сила кислот и оснований, изменяется соотношение в силе кислот и в силе оснований, изменяется отношение силы кислот (оснований) к ионному произведению среды. Все эти особенности во влиянии растворителей могут быть с успехом применены и уже применяются к расширению возможности ряда областей аналитической химии. Начиная с 1936 г., мы посвятили ряд работ систематическому использованию неводных растворителей [9—16].

По представлениям Бренстеда [17] диссоциация кислот происходит в результате перехода протона от молекулы кислоты  $HA$  к молекуле растворителя  $M$  с образованием иона лиония и аниона кислоты по схеме



Константа этого двойного протолитического равновесия характеризует силу кислоты  $K_{AM} = \frac{C_{MH^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA} \cdot C_M}$  и зависит от констант равновесия двух сопряженных равновесий



характеризующих собственную кислотность (способность присоединять протон) веществ, участвующих в равновесии. Вводя электростатические коэффициенты активности, по Борну, Бренстед приходит к уравнению, выражающему влияние растворителя на силу кислот

$$\ln K_{AM} = \ln K_a - \ln K_{ам} + \frac{e^2}{2DkT} \left[ \frac{2Z_{HA} - 1}{r_{A^-}} - \frac{2Z_{MH^+} - 1}{r_M} \right],$$

в котором  $K_{AM}$  — константа двойного протолитического равновесия;  $K_a$  и  $K_{ам}$  — константы собственной кислотности;  $Z_{HA}$  и  $Z_{MH^+}$  — заряд кислоты и иона лиония;  $D$  — диэлектрическая постоянная;  $r_{A^-}$  и  $r_M$  — ионные радиусы;  $k$  и  $T$  имеют обычное значение. Влияние растворителя на силу кислот одного зарядного типа определяется только константой основности (кислотности) растворителя и величиной ДП растворителя.

Из уравнения следует:

1. Различное влияние растворителя на кислоты различного зарядного типа и одинаковое влияние на кислоты одного зарядного типа.

2. Линейная зависимость между величинами  $pK = -\lg K_{AM}$  (угол наклона  $45^\circ$ ) в двух растворителях. Кислоты различных зарядных типов располагаются на разных прямых.

3. В ряду растворителей с близкими константами основности (смеси органических растворителей с водой) катионные кислоты в отличие от нейтральных не изменяют свою силу.

4. Величина  $\lg K_r (K_r = K_{Ax}/K_{A_0})$  — отношение констант диссоциации двух кислот одного зарядного типа) линейно зависит от величины, обратной ДП.

В настоящее время имеются довольно подробные данные о силе кислот в ряде неводных растворителей и в их смесях с водой. Подробно изучены константы диссоциации кислот: 1) в амфотерных растворителях (метанол, этанол, бутанол, метакрезол и др.), которые подобно воде проявляют донорные и акцепторные свойства по отношению к протону; 2) в смесях

амфотерных растворителей с водой (смеси спиртов и диоксана с водой); 3) в кислых растворителях (уксусная, муравьиная и другие кислоты), проявляющих преимущественно протогенные свойства; 4) в основных растворителях, проявляющих преимущественно протофильные свойства (аммиак, гидразин, пиридин и др.).

Кроме того, изучены свойства кислот в таких растворителях, как нитрометан, ацетонитрил, формамид, ацетон и смеси ацетона с водой. Эти растворители не являются донорами протонов, но вместе с тем не проявляют заметных основных свойств. Их отличительным свойством, как показали наши работы, является различное влияние на силу кислот различных природных групп (дифференцирующее действие растворителя). Наконец, изучены относительные константы диссоциации в апротонных растворителях (в бензоле, хлорбензоле и других). Более подробные сведения о силе кислот можно найти в диссертации Измайлова и монографии Шатейнштейна [18].

Эти исследования показали, что в простейших случаях, т. е. при исследовании кислот одного зарядного типа и одной природы и растворителя одного строения, перечисленные выше выводы из теории Бренстеда подтверждаются. Это имеет место для карбоновых кислот в ряду спиртов или в смесях спиртов и диоксана с водой. Однако эти выводы не применимы к влиянию различных растворителей на кислоты различного строения и природы.

Как показали наши исследования [10, 14], вопреки теории Бренстеда в ряде неводных растворителей и в их смесях резко изменяется относительная сила минеральных и карбоновых кислот, т. е. кислот одного зарядного типа.

Из табл. 2, иллюстрирующей это положение, следует, что относительная сила этих кислот изменяется в десятки и сотни раз. Наибольшее дифференцирующее действие показывают кетоны. Подробное изучение констант диссоциации в кетонах и их смесях с водой показало [19], что в этих случаях не оправдывается ни одно из следствий теории Бренстеда: линейная зависимость величины  $pK$ , от  $1/D$  наблюдается только для кислот одной зарядной и одной природной группы; во всех остальных случаях зависимость нелинейна, на графике зависимости  $pK_{\text{ацет.}} - f(pK_{\text{воды}})$  кислоты одного зарядного типа образуют не одну, а несколько прямых. Карбоновые кислоты образуют одну прямую, фенолы другую, сульфокислоты третью. Таково же влияние ацетона и на катионные кислоты.

Подобное же действие оказывают и другие дифференцирующие растворители: формамид, ацетонитрил, нитрометан, дихлорэтан и др. Произведенное нами сопоставление литературных данных показало, что таким дифференцирующим действием обладают не только растворители, дифференцирующие силу солей, но и растворители, нивелирующие их силу. Так заметным дифференцирующим действием обладают даже такие растворители, как метиловый и этиловый спирты. На графике зависимости  $pK_{\text{спирта}} - f(pK_{\text{воды}})$  карбоновые кислоты и фенолы располагаются на разных прямых.

Из наших экспериментальных данных и произведенного нами сопоставления силы кислот в различных растворителях можно сделать следующие общие выводы.

1. В большинстве неводных растворителей константы диссоциации карбоновых кислот меньше, чем в воде. Это относится к растворителям с ДП большей, чем у воды. Только в основных растворителях с высокой ДП сила кислот увеличивается. Особенно заметно усиливаются в основных растворителях очень слабые кислоты. Для примера приводим константы диссоциации бензойной кислоты в ряде растворителей (табл. 1).

2. Константы диссоциации слабых оснований заметно увеличиваются в кислых растворителях с высокой ДП.

3. По своему влиянию на силу кислот растворители располагаются в ряд, приведенный в табл. 1. В этом ряду приведены величины средних изменений  $pK$  карбоновых кислот при переходе от воды к неводному растворителю. Из табл. 1 следует, что в наибольшей степени ослабляет силу кислотных свойств ацетон и уксусная кислота; в этих растворителях сила кислот уменьшается в десятки и сотни миллионов раз.

4. Изменение силы кислот одной природной группы, например карбоновых кислот, примерно одно и то же. Наибольшее отклонение от средних величин наблюдается для ортооксикарбоновых кислот.

5. Изменение констант диссоциации у кислот различных природных групп различно по величине и идет параллельно для всех природных групп.

6. Изменение силы минеральной кислоты невелико и индивидуально. В качестве примера приводим  $pK$  соляной кислоты в различных растворителях (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Влияние растворителей на силу кислот

| Растворители               | Диэлектрическая постоянная (ДП) | Ионное произв. среды ( $pK$ ) | $pK_A$ бензойной кислоты | $\lg K_1/K_A$ | $pK$ соляной кислоты | $\Delta pK = pK_{\text{невод.}} - pK_{\text{воды}}$ (среднее для карбоновых кислот) |
|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------|---------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Аммиак . . . . .           | 21,0                            | 33,7                          | 3,82                     | 29,88         | 2,90                 | -0,38                                                                               |
| Вода . . . . .             | 78,5                            | 14,0                          | 4,02                     | 9,80          | 0,80                 | 0,00                                                                                |
| Формамид . . . . .         | 90,0                            | 16,7                          | 6,23                     | 10,47         | —                    | 1,54                                                                                |
| Диоксан 78% . . . . .      | 15,0                            | 18,3                          | 8,60                     | 9,70          | —                    | 4,13                                                                                |
| Ацетонитрил . . . . .      | 36,7                            | —                             | 8,50                     | —             | —                    | 4,45                                                                                |
| Ацетон 50% . . . . .       | 24,0                            | 20,3                          | 9,80                     | 10,50         | 2,47                 | 4,99                                                                                |
| Метанол . . . . .          | 31,5                            | 16,8                          | 9,40                     | 7,47          | 1,05                 | 5,01                                                                                |
| Этанол . . . . .           | 24,0                            | 19,3                          | 10,13                    | 9,13          | 1,95                 | 5,67                                                                                |
| <i>m</i> -Крезол . . . . . | 13,0                            | 14,5                          | 10,29                    | 4,16          | —                    | 5,76                                                                                |
| Бутанол . . . . .          | 17,0                            | —                             | 10,24                    | —             | —                    | 5,86                                                                                |
| Ацетон . . . . .           | 19,1                            | —                             | 11,95                    | —             | 4,00                 | 7,75                                                                                |
| Уксусная кислота . . . . . | 6,1                             | 12,0                          | —                        | —             | 9,10                 | 10,76                                                                               |

7. При переходе от растворителя к растворителю не только изменяется сила кислот, но и изменяется соотношение в их силе. Такое влияние мы назвали дифференцирующим действием. Из табл. 3 следует, что константы одинаково сильных кислот в воде отличаются в уксусной кислоте в тысячи раз.

8. Нами установлено четыре типа дифференцирующего действия:

Первым основным типом является изменение относительной силы кислот различной природы (кислоты с различными группами, являющимися носителями протона). Таким действием обладают все растворители и особенно растворители, дифференцирующие силу солей. Для иллюстрации приводим данные об изменении относительной силы 2,4-динитрофенола и бензойной кислоты, а также соляной и трихлоруксусной кислот, которые в воде имеют близкие значения (табл. 2).

Из табл. 2 следует, что соотношение в силе 2,4-динитрофенола и бензойной кислоты изменяется в тысячи раз.

Еще сильнее, в миллионы раз, изменяется относительная сила минеральных и карбоновых кислот (см. табл. 2). В таблице для сравнения приведены степени диссоциации ряда солей.

Вторым типом дифференцирующего действия является изменение относительной силы сильных кислот под влиянием кислых растворителей. В отличие от нивелирующих, амфотерных и основных растворителей кислые растворители не превращают многие сильные кислоты в ионы лиония и анионы кислот и тем самым проявляют их индивидуальные свойства.

Для иллюстрации приводим рассчитанные нами данные о силе кислот в уксусной кислоте (табл. 3). Дифференцируя силу кислот, эти растворители нивелируют силу оснований, увеличивают число веществ, проявляющих основные свойства и число сильных оснований.

Третьим типом дифференцирующего действия является изменение относительной силы кислот в основных растворителях с низкой ДП.

ТАБЛИЦА 2

Дифференцирующее действие растворителей на силу солей и силу кислот

| ДП                              | Растворители |              |             |         |          |                |          |                |                       |
|---------------------------------|--------------|--------------|-------------|---------|----------|----------------|----------|----------------|-----------------------|
|                                 | Вода         | Формальдегид | Ацетонитрил | Метанол | Этанол   | 90%-ном ацетон | Ацетон   | Метилэтилкетон | Дихлорэтан+5% этанола |
|                                 | 81,0         | 90,0         | 36,7        | 31,5    | 24,0     | 24             | 19,1     | 18             | 19,0                  |
| pK — бензойной кислоты          | 4,26         | 2,23         | 8,5         | 9,4     | 10,13    | 9,8            | 11,95    | —              | 8,22                  |
| pK — 2,6-динитрофенола          | 4,18         | 4,55         | 6,6         | 7,85    | 8,21     | 6,45           | 8,70     | —              | 5,02                  |
| ΔpK . . . . .                   | 0,18         | 1,68         | 1,9         | 1,55    | 1,92     | 3,35           | 3,19     | —              | 3,2                   |
| K бензойной к-ты                | 1,15         | 50,0         | 80,0        | 35,0    | 83,0     | 2200,0         | 1500,0   | —              | 1600,0                |
| K 2,6-динитрофенола             | 631,0        | —            | —           | 50000,0 | 150000,0 | —              | 900000,0 | 10000000,0     | —                     |
| $\frac{K_{HCl}}{K_{CH_3COOH}}$  | 3,3          | —            | —           | —       | —        | —              | 6000,0   | 50000,0        | 15000,0               |
| $\frac{K_{HCl}}{K_{CCl_3COOH}}$ | 0,99         | —            | —           | 0,95    | 0,89     | —              | 0,88     | 0,85           | 0,47*                 |
| $\alpha_{R,NH,Pi}$ . . . . .    | 0,97         | —            | —           | —       | —        | —              | 0,76     | 0,52           | 0,005*                |
| $\alpha_{R,NH,Cl}$ . . . . .    | 0,97         | —            | —           | 0,92    | 0,88     | —              | 0,10     | 0,5            | 0,00*                 |

\* Чистый дихлорэтан.

Как правило, основные растворители полностью превращают даже слабые кислоты в ионы лиония и анионы кислот — тем самым усиливая и нивелируя их силу. Однако в растворителях с малой ДП образовавшиеся ионы ассоциируют в различной степени в зависимости от размеров своих анионов, а это приводит к изменению в относительной силе кислот (см. пиридин, табл. 3).

Четвертым типом является изменение относительной силы кислот, происходящее в результате специфического взаимодействия молекул растворителя с заместителями в радикалах кислот. Таково взаимодействие гидразина и аммиака с нитрозамещенными фенолами и карбоновыми кислотами; их взаимодействие с нитрогруппами усиливает силу кислот.

Такое же действие оказывает формальдегид на силу аминокислот, взаимодействуя с аминогруппами; он уменьшает их основной характер и усиливает силу кислот.

ТАБЛИЦА 3

| Кислота               | pK в пиридине | pK в уксусной кислоте |
|-----------------------|---------------|-----------------------|
| Фтористоводородная .  | 8,53          | —                     |
| Хлористоводородная .  | 5,4           | 8,85                  |
| Бромистоводородная .  | 4,0           | 6,4                   |
| Иодистоводородная .   | 2,53          | —                     |
| Хлорная . . . . .     | 3,23          | 5,8                   |
| Трихлоруксусная . . . | —             | 11,64                 |
| Азотная . . . . .     | 4,3           | 9,38                  |
| Серная . . . . .      | —             | 8,2                   |

Основываясь на теории Бренстеда, нельзя объяснить дифференцирующее действие растворителя на силу кислот различной природы (основной тип дифференцирующего действия). Неприменимость теории Бренстеда к объяснению дифференцирующего действия является результатом недостаточности самой схемы Бренстеда



Начиная от Менделеева [20], многими работами установлено, что кислоты взаимодействуют с растворителями, образуя неионизированные продукты присоединения [21—26].

Наши криоскопические исследования показали, что карбоновые кислоты и фенолы (HA) образуют с дифференцирующими растворителями — ацетоном и ацетонитрилом соединения состава HAM. Эти же исследования показали, что с метанолом карбоновые кислоты образуют соединения состава HAM и HAM<sub>2</sub>, а фенолы — HAM. Различный характер продуктов присоединения установлен также и для других гидроксилсодержащих растворителей, в том числе и для воды. Образование продуктов присоединения говорит прежде всего о том, что диссоциация кислот происходит не по схеме Бренстеда  $HA + M \rightarrow MH^+ + A^-$ , а по схеме  $HA + M \rightarrow HAM \rightarrow HM^+ + A^-$  и, следовательно, диссоциируют не сами кислоты, а продукты их присоединения, с растворителем различного состава и различных свойств у кислот различных природных групп. Оптические исследования указывают, что образование этих соединений объясняются образованием водородных связей [27, 28].

Дифференцирующее действие растворителей на кислоты различных природных групп является следствием того, что способность образовавшихся продуктов присоединения к диссоциации обусловлена не только собственной кислотностью кислоты и собственной основностью растворителя, а зависит также от состава и полярности образовавшихся продуктов присоединения. Особенно сильно изменяется соотношение в силе кислот при переходе от растворителей, являющихся донорами и акцепторами протонов (вода, спирты), к растворителям, являющимися только акцепторами протонов (кетоны, нитросоединения, нитрофенолы), так как при этом изменяется состав продуктов присоединения. В гидроксилсодержащих растворителях благодаря образованию двух водородных связей с карбоксильной группой относительная сила карбоновых кислот усиливается по сравнению с фенолами. Таковы основные черты влияния растворителей на силу кислот.

Влияние растворителей на свойства слабых электролитов позволяет изменять силу кислот и оснований, изменять соотношение в силе кислот

и оснований и изменять соотношение между силой кислот (оснований) и ионным произведением среды и потому может быть широко использован в аналитической химии.

Нам кажется, что все еще недостаточное использование неводных растворителей объясняется прежде всего тем, что господствующая протолитическая теория Бренстеда не передает тех особенностей во влиянии растворителя, которые наблюдаются в действительности, и не предвидит возможных изменений соотношений в силе кислот.

В аналитической химии неводные растворители могут быть использованы в тех случаях, когда необходимо:

- 1) повысить растворимость вещества, учитывая при этом использовании неводного растворителя все его особенности;
- 2) усилить или ослабить силу кислот или оснований;
- 3) перевести вещество из группы слабых кислот (оснований) в группу сильных кислот (оснований) или наоборот;
- 4) перевести вещество из неионизированного состояния в ионизированное;
- 5) изменить соотношение в силе кислот или в силе оснований;
- 6) изменить соотношение в константах диссоциации кислот (оснований) и ионного произведения среды.

Способность неводных растворителей изменять свойства кислот и оснований использовано нами для расширения области применения кислотно-основного титрования. В ряде работ мы показали, что в неводных растворителях могут быть: 1) заметно расширены возможности титрования кислот и оснований, распространив метод титрования на очень слабые кислоты и основания; 2) заметно расширены возможности титрования смесей кислот и оснований; 3) заметно расширены возможности прямого титрования соли по вытеснению. Итог этих работ приведен в следующей статье, посвященной преимуществам кислотноосновного титрования в неводных растворителях. Применение неводных растворителей позволяет расширить возможности и других методов анализа: анализов по осаждению, полярографических методов анализа, методов анализа, основанных на комплексообразовании, газовых анализов и т. д.

## В ы в о д ы

Неводные растворители изменяют силу кислот и оснований, изменяют соотношение в силе кислот и оснований и изменяют отношение ионного произведения среды к константам диссоциации кислоты или основания, поэтому неводными растворителями можно воспользоваться для расширения возможностей и пределов применения кислотноосновного титрования и других методов анализа.

Поступила в редакцию  
15. IV. 1948

## ЛИТЕРАТУРА

- К а б л у к о в, ЖРФ-ХО 23, 391 (1891). <sup>2</sup> А. Н. Саханов, Исследования по электрохимии неводных растворов, Москва 1913. <sup>3</sup> А. Н. Саханов, Исследования в области электрохимии, Одесса, 1916. <sup>4</sup> В. А. Плотников, Исследование по электрохимии неводных растворов, Киев 1903. <sup>5</sup> Вальден, Труды Юбилейного Менделеевского съезда, изд. АН СССР, т. 1, 513 (1936). <sup>6</sup> В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, Госиздат, 1941. <sup>7</sup> А. И. Бродский, Дослід з термодинаміки та електрохімії розчинів, Техвидав УРСР, Днепропетровськ 1931. <sup>8</sup> Ch. A. K r a u s, J. of the Franklin Inst. 225 687 (1938). <sup>9</sup> Н. А. Измайлов, и А. Шварцман, Укр. хим. журн. 7, 375 (1937). <sup>10</sup> Н. А. Измайлов и М. А. Бельгова, ЖОХ 9, 453 (1931). <sup>11</sup> Н. А. Измайлов, М. Б. Шустова и Н. Водорез, ЖОХ 9, 598 (1931). <sup>12</sup> Н. А. Измайлов и Тартыло, Фармация 9, 1 (1939). <sup>13</sup> И. Я. Шаферштейн, Ю. С. Хавкин, Н. А. Измайлов, Труды укр. ин-та эксп. фармации 1, 122 (1938). <sup>14</sup> Н. А. Измайлов и М. А. Бельгова, Сборник работ по физ. хим., изд. АН СССР, 311 (1947). <sup>15</sup> Н. А. Измайлов, Бюллетень Всесоюзного Менделеевского Общества 9, 2 (1939). <sup>16</sup> Н. А. Измайлов и В. Д. Бе-

з уг л ы й, Медицинская промышленность СССР 2 (1949). <sup>17</sup> I. N. Bronsted, Z. Phys. Chem., Abt. A. 169, 52 (1934). <sup>18</sup> А. И. Штенштейн. Теории кислоты и оснований, Госхимиздат, 1949. <sup>19</sup> Н. А. Измайлов и И. Ф. Забара, Сборник работ по физ. хим., изд. АН СССР, 1947, стр. 301. <sup>20</sup> Д. И. Менделеев, Исследование водных растворов по удельному весу, Госхимиздат, т. 4, 113 (1934). <sup>21</sup> А. А. Глаголева, ЖОХ 6, 685, 1769 (1935); 9, 765, 898 (1940); 15, 1 (1945); 16, 1 (1946). <sup>22</sup> Усанович и Сумарокова, Acta Phys. Chem. URSS 21, 836 (1941). <sup>23</sup> М. Рабинович, Укр. хим. ж. 3, 430 (1928). <sup>24</sup> И. С. Галин-кер, Укр. хим. ж. 12, 212 (1937). <sup>25</sup> D. Kendal, J. Am. Chem. Soc. 36, 222, 1722, 2496 (1914); 37, 149 (1915); 45, 1462 (1916). <sup>26</sup> В. В. Удовенко, ЖОХ 9, 1162, 1512, 1564, 1731, 1769 (1938); 16, 336 (1942). <sup>27</sup> М. И. Батуев, ДАН 40, 365 (1945); 47, 100 (1945); 53, 321, 519 (1941); 52, 405 (1946); 54, 707 (1947); 58, 611 (1947). <sup>28</sup> P. Kateswarama, Ind. J. Phys. 14, 336, 341 (1941).

---