

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.49 + 547.466.22 + 546.72

ОБРАЗОВАНИЕ ГЛИЦИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II)
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ СИЛАХ РАСТВОРА

© 2020 г. М. Рахимова^{а,*}, Г. Б. Эшова^а, Дж. А. Давлатшоева^а,
Л. В. Квятковская^а, Ф. Мираминзода^а

^аТаджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан

*e-mail: muboshira09@mail.ru

Поступила в редакцию 23.09.2019 г.

После доработки 04.12.2019 г.

Принята к публикации 10.12.2019 г.

Процессы комплексообразования в системе Fe(0)–Fe(II)–глицин–Na(H)ClO₄–H₂O при температуре 298.15 К, ионных силах раствора 0.1–1.0 (NaClO₄), $C_{\text{Fe(II)}} = 1 \times 10^{-3}$ и $C_{\text{HLL}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л в интервале рН 0.8–8.0 изучены методом окислительного потенциала Кларка–Никольского. Получены экспериментальные кривые зависимости ЭДС системы от концентрационных параметров: рН, $pC_{\text{Fe(II)}}$, pC_{HLL} . Для расчета констант образования комплексов использован метод последовательного приближения теоретической и экспериментальной окислительной функций с применением программы Excel. Зависимость константы образования комплексов от ионной силы раствора рассчитана на основе теории Дебая–Хюккеля и по программе “SigmaPlot-10.0”. Установлено, что при возрастании ионной силы раствора значения констант образования формирующихся координационных соединений уменьшаются.

Ключевые слова: железо(II), комплексообразование, константа образования, ионная сила, раствор, электродвижущая сила

DOI: 10.31857/S0044453720080233

Координационные соединения переходных металлов обладают уникальными свойствами: биологической, каталитической, акустической активностями, поэтому широко применяются во многих областях науки, техники, промышленности, медицины, фармакологии, косметологии.

Глицин (аминоуксусная кислота) служит модельным объектом при изучении комплексообразования с 3d-переходными металлами, так как применяется в лечебных целях несколько десятилетий. Эта аминокислота входит в состав белков растительного и животного происхождения. В жидкостях и тканях может находиться в свободном состоянии. Глицин – составная часть некоторых биологически активных соединений: глутатиона, антибиотиков, нейропептидов, содержится в составе муреина клеточных стенок бактерий. Обычно входящие во внутреннюю сферу комплекса компоненты изменяют его химические свойства и биологическую активность, следовательно, становятся причиной появления других свойств и новых возможных аспектов применения.

Цель настоящей работы – изучение процессов комплексообразования в системе Fe(0)–Fe(II)–глицин–Na(H)ClO₄–H₂O при $C_{\text{Fe(II)}} = 1 \times$

$\times 10^{-3}$ моль/л и $C_{\text{HLL}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л в интервале рН 0.8–8.0, температуре 298.15 К и ионных силах раствора 0.1–1.0 моль/л. Закономерности зависимости констант устойчивости комплексов от ионной силы можно установить по изменению коэффициентов активности сосуществующих ионов в растворе [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении экспериментов использовали перхлорат железа(II), исходную концентрацию которого определяли бихроматометрическим методом [2, 3]. Концентрацию NaClO₄ после предварительной очистки перекристаллизацией определяли весовым методом [4, 5]. Хлорную кислоту HClO₄ марки “х. ч.” использовали без предварительной очистки. Концентрацию гидроксида натрия определяли методом прямого титрования 0.1 М раствором соляной кислоты HCl из фиксатора [6, 7].

Нами изучена гетерогенная система Fe(0)–Fe(II)–глицин–вода методом окредметрии [8, 9], которая предусматривает снятие экспериментальных зависимостей электродвижущей силы (E , мВ) от следующих концентрационных пере-

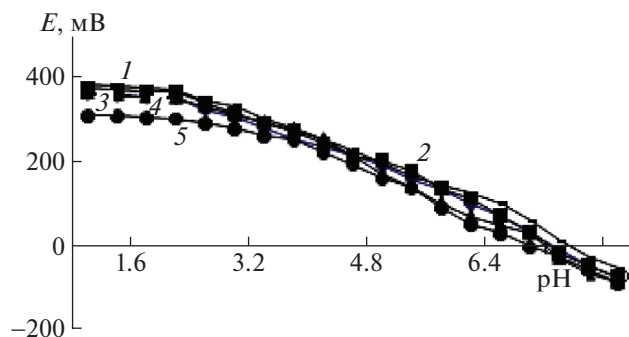
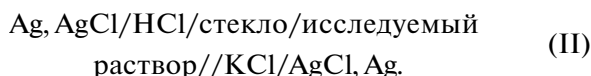


Рис. 1. Зависимости ЭДС от pH в системе Fe(0)–Fe(II)–глицин–Na(H)ClO₄–H₂O при 298.16 К, $C_{\text{Fe(II)}} = 1 \times 10^{-3}$ и $C_{\text{HL}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л и различных значениях ионных сил раствора: 1 – 0.75, 2 – 0.25, 3 – 0.50, 4 – 0.10, 5 – 1.00 моль/л.

менных $\text{pH}(-\lg h)$, $\text{p}C_{\text{Fe(II)}}(-\lg C_{\text{Fe(II)}})$ и $\text{p}C_{\text{L}}(-\lg C_{\text{HL}})$, где h – активность ионов водорода, а C_{HL} – концентрация глицина.

При выполнении экспериментов использовали специальную герметичную установку [9] с аэробными условиями в токе очищенного азота или аргона, что исключало окисление Fe(II) и образование железа(III), а также позволяло хорошо перемешивать рабочий раствор. Методика проведения эксперимента заключается в измерении ЭДС двух гальванических элементов I и II:



В качестве металлического электрода использовали нержавеющую сталь, которая устойчива к коррозии на воздухе, в воде, а также в некоторых агрессивных средах. Марка электрода: сталь 10 (низкоуглеродистая), с содержанием железа 90%. Измерения ЭДС гальванических элементов проводили на иономере ЭВ-74 с точностью ± 1 мВ. Значение pH в исследуемых растворах контролировали стеклянным электродом по калибровочной кривой, составленной по значениям pH стандартных буферных растворов с точностью ± 0.05 единицы pH. Значения потенциала хлоридсеребряного электрода и величина $v = 2.303RT/F$ при температуре 298.16 К взяты из справочника [3].

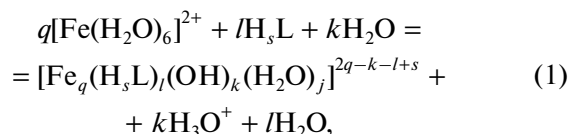
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее [10–12] были изучены процессы комплексообразования в системах Fe(II)–Fe(III)–глицин–Na(H)ClO₄–H₂O и Fe(0)–Fe(II)–глицин–Na(H)ClO₄–H₂O при температуре 298.16 К, ионных силах раствора 0.1–1.0 (NaClO₄) при различных концентрациях металла и лиганда в ин-

тервале pH 0.8–8.0 методом окислительного потенциала Кларка–Никольского.

Следует отметить, что использованный классический метод окислительного потенциала Кларка–Никольского является высокочувствительным, и малейшее изменение концентрации Fe(II) (часть катионов идет на образование комплексов) или его окисление и формирование Fe(III) сразу влияет на величины ЭДС или окислительного потенциала системы согласно уравнению Нернста.

Реакцию комплексообразования железа(II) со всеми формами глицина с учетом гидролиза можно представить уравнением:



где q – ядерность комплексов железа(II), l – число лигандов (L^-), k – число координированных OH^- -групп, s – число протонов в лиганде. Указанные частицы являются базисными, так как они все сосуществуют в исследуемой системе и оказывают влияние друг на друга.

Для определения предположительного состава координационных соединений, образующихся в исследуемой системе, а также значений базисных частиц (q, s, l, k), согласно теории метода оксредметрии, были получены экспериментальные зависимости ЭДС (E , мВ) от pH раствора в интервале ионных сил 0.1–1.0 моль/л (рис. 1).

Вид полученных кривых свидетельствует о том, что в кислой области ЭДС не изменяется, следовательно, процесс комплексообразования железа начинается с $\text{pH} > 2.0$ и идет до 8.0. Концентрация комплексообразующих ионов глицина зависит от ионной силы раствора. Из рис. 1 следует, что при меньших ионных силах начало комплексообразования сдвигается в сторону увеличения pH.

Рассмотрим более подробно экспериментальную зависимость E от pH при $C_{\text{Fe(II)}} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{\text{Gly}} = 3 \times 10^{-3}$ и ионной силе 0.5 моль/л (рис. 2). Согласно теории метода оксредметрии, последовательное формирование линейных участков с тангенсами углов наклона равными: 0, $-v/2$, $-v$ свидетельствует о ступенчатом комплексообразовании Fe(II). Зависимости E –pH позволяют определить общее количество координированных лигандов вокруг центрального иона комплексообразователя.

Анализ наклонов всех полученных экспериментальных кривых позволил составить матрицу значений угловых коэффициентов [13], с помо-

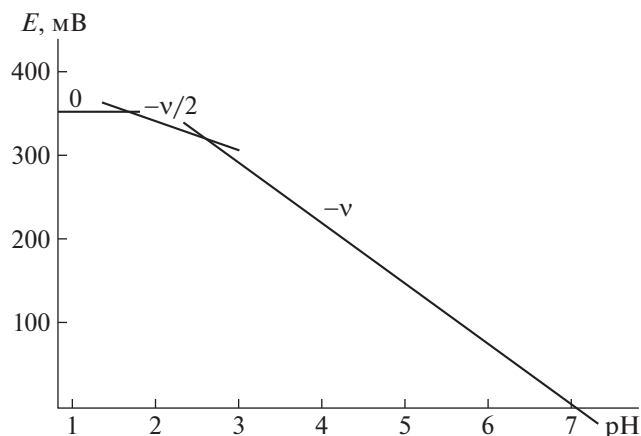


Рис. 2. Зависимость ЭДС от рН для системы Fe(0)–Fe(II)–глицин–Na(H)ClO₄–H₂O при C_{Fe(II)} = 1 × 10⁻³, C_{NH} = 3 × 10⁻³ и I = 0.5 моль/л.

стью которых определены предположительные составы образующихся координационных соединений (табл. 1).

Для расчета констант равновесия использована окислительная функция Юсупова [14]. По экспериментальным значениям ЭДС на ее зависимости от рН сначала рассчитаны величины экспериментальной окислительной функции $f_{\text{э}}$ по уравнению:

$$f_{\text{э}}^0 = C_r/C_o \exp(E - E^0)n/v, \quad (2)$$

где E – экспериментально измеренное значение ЭДС, E^0 – значение стандартной ЭДС, C_r и C_o – концентрации восстановленной и окисленной форм железа соответственно. Теоретическое значение $f_{\text{т}}$ рассчитывалось с учетом установленных

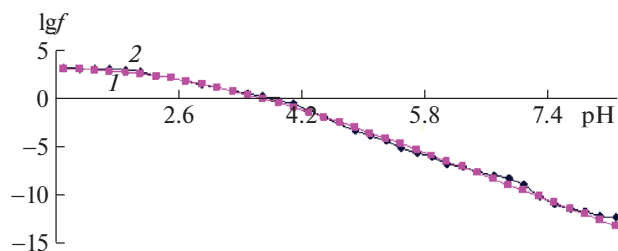


Рис. 3. Зависимости логарифмических значений экспериментальной $f_{\text{э}}$ (1) и теоретической $f_{\text{т}}$ (2) окислительных функций от рН для системы Fe(0)–Fe(II)–Gly при температуре 298.15 К, I = 0.5, C_{Fe(II)} = 1 × 10⁻³ и C_{Gly} = 3 × 10⁻³ моль/л.

составов координационных соединений и выражается уравнением:

$$f_{\text{т}}^0 = 1000h^3 / \{h^3 + \beta_{1001}h^2 + \beta_{1110}K_1C_{\text{al}}h^2 + \beta_{1111}K_1C_{\text{al}}h + \beta_{1120}K_1^2K_2C_{\text{al}}^2 + \beta_{1002}h\}. \quad (3)$$

Общим анализом наклонов экспериментальных кривых от концентрационных параметров определены составы образующихся координационных соединений: [Fe(H₂O)₆]²⁺, [Fe(OH)(H₂O)₅]⁺, [FeHL(H₂O)₅]²⁺, [Fe(HL)(OH)(H₂O)₄]⁺, [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁰, [Fe(HL)L⁻(H₂O)₄]⁺ при I = 0.5 и C_{Fe(II)} = 1 × 10⁻³, C_{Gly} = 3 × 10⁻³ моль/л. Методом итерации экспериментальной окислительной функции с теоретической, выведенной нами, рассчитаны их константы образования (рис. 3). Основное преимущество этого метода в том, что хорошее приближение, совпадение двух кривых происходит только при правильном определении состава комплексов.

Как видно из рис. 3, кривые дали хорошее приближение при указанных в табл. 1 составах.

Таблица 1. Экспериментальные значения угловых коэффициентов зависимостей ЭДС от концентрационных переменных системы Fe(0)–Fe(II) – глицин–Na(H)ClO₄–H₂O при температуре 298.15 К, I = 0.50, C_{Fe(II)} = 1 × 10⁻³ и C_{NH} = 3 × 10⁻³ моль/л

Область существования комплексов по шкале рН	Зависимость ЭДС от концентрационных параметров			Предположительный состав комплексов
	рН	pC _{Fe(II)}	pC _L	
1.0–2.8	0	–	–	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺
1.0–3.4	–v/2	–v/2	–	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ⁺
1.0–4.2	–v/2	–v/2	v/2	[FeHL(H ₂ O) ₅] ²⁺
1.2–6.2	–v	–v/2	v	[Fe(HL)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁺
2.2–4.8	–v	–v/2	–	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰
2.8–8.2	–v	–v/2	v	[Fe(HL)L ⁻ (H ₂ O) ₄] ⁺

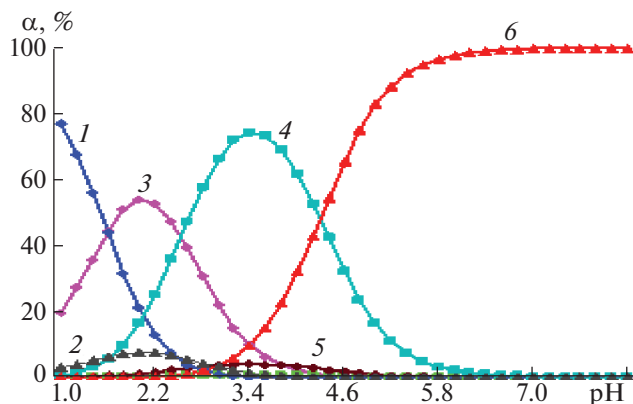


Рис. 4. Зависимости степени накопления комплексов (1 – $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 2 – $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, 3 – $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, 4 – $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, 5 – $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, 6 – $[\text{Fe}(\text{HL})\text{L}^-(\text{H}_2\text{O})_4]^+$) от pH для системы Fe(II)–Gly–H₂O при 298.15 К, $I = 0.50$, $C_{\text{Fe(II)}} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{\text{Gly}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л.

Были попытки осуществить приближение теоретической и экспериментальной окислительной функций без гидроксокомплексов $[\text{FeOH}]^+$ и $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^0$. При этом получено слишком большое расхождение кривых, что, согласно теории метода [8, 9], свидетельствует о неправильно определенных составах комплексов. Кроме того, как показывают полученные нами данные из диаграмм их распределения (рис. 4) мольные доли или максимальные их степени накопления в системе составляют всего лишь ~7.63% $[\text{FeOH}]^+$ (кривая 2 рис. 4) и ~3.99% для $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^0$ (кривая 5 рис. 4). Как было отмечено выше, метод Кларка–Никольского высокочувствительный, что позволило уловить такие незначительные изменения. При использовании других методов исследования мольная доля, составляющая 5–7%, обычно находится в пределах ошибки опыта.

Аналогичные расчеты проведены при различных ионных силах раствора (табл. 2).

Таблица 2. Значения констант устойчивости ($\lg\beta_{\text{qslk}}$) комплексов железа(II) системы Fe(0)–Fe(II)–глицин–Na(H)ClO₄–H₂O при температуре 298.15 К и различных ионных силах раствора (I , моль/л), $C_{\text{Fe(II)}} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{\text{HL}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л

Комплекс	$I = 0.10$	$I = 0.25$	$I = 0.50$	$I = 0.75$	$I = 1.00$
$[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	3.50 ± 0.06	3.46 ± 0.05	3.32 ± 0.07	3.11 ± 0.05	2.90 ± 0.04
$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	-2.37 ± 0.08	-2.39 ± 0.06	-2.44 ± 0.05	-2.47 ± 0.05	-2.51 ± 0.04
$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	-5.29 ± 0.08	-5.33 ± 0.09	-5.39 ± 0.06	-5.42 ± 0.05	-5.48 ± 0.05
$[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	0.97 ± 0.04	0.92 ± 0.05	0.80 ± 0.06	0.57 ± 0.07	-0.01 ± 0.06
$[\text{Fe}(\text{HL})\text{L}^-(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	9.91 ± 0.05	10.96 ± 0.05	10.92 ± 0.05	10.71 ± 0.05	8.91 ± 0.04

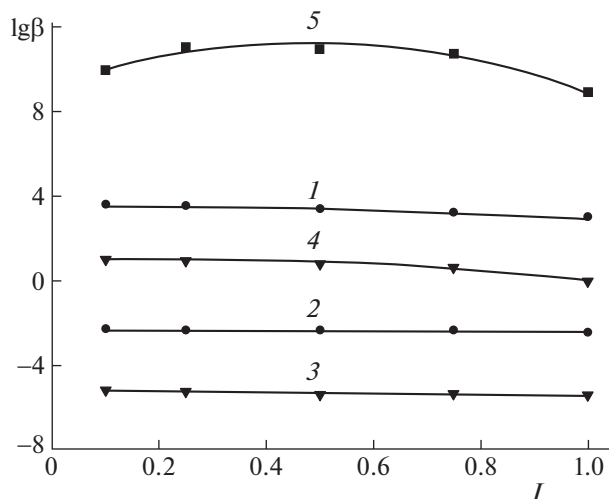


Рис. 5. Зависимости констант образования комплексных соединений (1 – $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, 2 – $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, 3 – $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, 4 – $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, 5 – $[\text{Fe}(\text{HL})\text{L}^-(\text{H}_2\text{O})_4]^+$) от ионной силы раствора (I , моль/л) в системе: Fe(0)–Fe(II)–глицин–Na(H)ClO₄–H₂O, температуре 298.15 К, $C_{\text{Fe(II)}} = 1 \times 10^{-3}$ и $C_{\text{HL}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л; расчет по программе “SigmaPlot-10.0”.

Установлено, что константы протолитических равновесий лиганда изменяются в зависимости от количества фонового электролита, следовательно, ионной силы раствора. Это приводит к различным выходам протонированных форм глицина. При увеличении ионной силы от 0.1 до 1.0 моль/л логарифмы констант образования ($\lg\beta_{\text{qslk}}$) комплексов (табл. 2) постепенно уменьшаются, что связано с изменением коэффициентов активности ионов раствора [13].

Известно, что зависимость концентрационной константы равновесия координационных соединений от ионной силы раствора выражается по теории Дебая–Хюккеля [15] уравнением:

$$\lg\beta_c = \lg\beta_0 + \Delta z^2 A \sqrt{I} / (1 + Ba \sqrt{I}) + bI, \quad (4)$$

Таблица 3. Величины термодинамической ($\lg \beta_0$) и эмпирической (b) констант для комплексов Fe(II) образующихся в системе: Fe(0)–Fe(II)–глицин–Na(H)ClO₄–H₂O при 298.15 К, $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 1 \times 10^{-3}$ и $C_{\text{HL}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л (I – значения, полученные экстраполяцией, II – расчет по программе “SigmaPlot-10.0”)

Комплекс	$\lg \beta_0(\text{I})$	$\lg \beta_0(\text{II})$	$b(\text{I})$	$b(\text{II})$
[FeHL(H ₂ O) ₅] ²⁺	2.86	3.54	–0.54	–0.36
[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ⁺	–2.80	–2.37	–0.3	–0.06
[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰	–5.56	–5.29	–0.28	0.03
[Fe(HL)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁺	0.60	0.88	–0.6	–1.61
[Fe(HL)L [–] (H ₂ O) ₄] ⁺	10.02	9.31	–0.06	–8.18

где A и B – константы (при 25°C для водных растворов $A = 0.509$ и $B = 0.328$); Δz^2 – алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов, I – ионная сила раствора, b – эмпирическая константа, характеризующая изменение диэлектрической постоянной среды вблизи иона; a – переменный параметр, равный среднему эффективному диаметру гидратированного иона, выраженному в ангстремах ($a = 0.49$ нм = 4.9 \AA), β_0 – термодинамическая константа, β_C – концентрационная константа образования комплекса.

Полученные прямые линии при экстраполяции на нулевое значение ионной силы дают отрезки на оси ординат, численно равные $\lg \beta_0$ (табл. 3). Угловым коэффициентом полученных кривых позволил определить величину эмпирической константы b уравнения (4), которые приведены в табл. 3.

В изученной системе рассчитанные величины эмпирической константы (b) принимают отрицательные значения для всех образующихся комплексов, и тогда уравнение (4) принимает вид:

$$\lg \beta_C = \lg \beta_0 + \Delta z^2 A \sqrt{I} / (1 + 1.6 \sqrt{I}) - bI. \quad (5)$$

С учетом рассчитанных по уравнению (5) значений констант образующимся комплексным соединениям соответствуют равенства:

$$[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}: \lg \beta_C = 2.86 + 3.05 \sqrt{I} / (1 + 1.6 \sqrt{I}) - 0.54I, \quad (6)$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+: \lg \beta_C = -2.8 + 1.527 \sqrt{I} / (1 + 1.6 \sqrt{I}) - 0.3I, \quad (7)$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0: \lg \beta_C = -5.56 + 1.018 \sqrt{I} / (1 + 1.6 \sqrt{I}) - 0.28I, \quad (8)$$

$$[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+: \lg \beta_C = 0.6 + 1.527 \sqrt{I} / (1 + 1.6 \sqrt{I}) - 0.6I, \quad (9)$$

$$[\text{Fe}(\text{HL})\text{L}^-(\text{H}_2\text{O})_4]^+: \lg \beta_C = 10.02 + 3.05 \sqrt{I} / (1 + 1.6 \sqrt{I}) - 0.06I. \quad (10)$$

Из уравнений (6)–(10) следует, что величина, представляющая межйонное расстояние ($A = 0.509$), остается постоянной, Δz^2 изменяется в зависимости от заряда комплексной частицы, уравнения отличаются значениями термодинамических констант ($\lg \beta_0$) образования комплексов и эмпирической константы (b).

Проведены расчеты и статистическая обработка констант по уравнению (11) с использованием программы “SigmaPlot-10.0” (рис. 5, табл. 3):

$$f = y + ax + bx^2. \quad (11)$$

Значения логарифма термодинамических констант ($\lg \beta_0$) образующихся координационных соединений, полученных двумя методами (табл. 3), согласуются между собой. Значения эмпирической константы (b) уравнений (6)–(11) согласуются между собой в пределах ошибки метода расчета.

Константы образования координационных соединений, рассчитанные по экспериментальным данным, полученным методом итерации, и

Таблица 4. Значения концентрационных констант образования ($\lg \beta_C$) комплексов Fe(II) системы: Fe(0)–Fe(II)–глицин–Na(H)ClO₄–H₂O при 298.15 К, $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 1 \times 10^{-3}$ и $C_{\text{HL}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л (I – расчет по уравнениям (6)–(10); II – полученные экспериментально)

I , моль/л	[FeHL(H ₂ O) ₅] ²⁺		[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ⁺		[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰		[Fe(HL)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁺		[Fe(HL)L [–] (H ₂ O) ₄] ⁺	
	I (6)	II	I (7)	II	I (8)	II	I (9)	II	I (10)	II
0.10	3.45	3.50	–2.51	–2.37	–5.37	–5.29	0.86	0.97	10.3	9.91
0.25	3.57	3.46	–2.45	–2.39	–5.35	–5.33	0.87	0.92	10.4	10.96
0.50	3.60	3.32	–2.44	–2.44	–5.36	–5.39	0.81	0.79	10.5	10.92
0.75	3.56	3.11	–2.47	–2.47	–5.40	–5.42	0.70	0.57	10.5	10.71
1.00	3.49	2.90	–2.51	–2.51	–5.45	–5.48	0.59	–0.05	10.5	8.91

вычисленные с помощью соответствующих уравнений (6)–(10), а также с применением программы “SigmaPlot-10.0” (уравнение (11)) хорошо согласуются между собой (табл. 4), что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бек М. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 405 с.
2. Гиллебранд В.Ф. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966. 1111 с.
3. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 383–386.
4. Кольтгоф И.М. и др. Объемный анализ. М.: Госхимиздат, 1961. Т. 3. 840 с.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 930 с.
6. Сусленикова В.М. Руководство к приготовлению титрованных растворов. Л.: Химия, 1968. С. 45–71.
7. Коростелев П.П. Приготовление растворов для микро-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 311.
8. Никольский Б.П. и др. Оксредметрия. Л.: Химия, 1975. 304 с.
9. Якубов Х.М. Применение оксредметрии к изучению комплексообразования. Душанбе: Дониш, 1966. 121 с.
10. Davlatshoeva J.A., Eshova G.B., Rahimova M.M. et al. // Amer. J. Chem. 2017. V. 7(2). P. 58.
11. Эшова Г.Б., Давлатшоева Дж.А., Рахимова М. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 525.
12. Эшова Г.Б., Давлатшоева Дж.А., Рахимова М. и др. // Там же. 2018. Т. 63. № 6. С. 736.
13. Эшова Г.Б., Давлатшоева Дж.А., Рахимова М., Квятковская Л.В. // Вестник ТНУ. Душанбе, 2016. 1/4(216). С. 235.
14. Пат. Республики Таджикистан № ТД 295, (51) 7 G 01 N 27/26, С 25 В 3/12. Способ определения состава и констант образования координационных соединений / З.Н. Юсупов; заявитель и патентообладатель Таджикский государственный национальный университет. № 97000501; заявка от 16.12.1997. Бюлл. № 21. 2000. С. 8.
15. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 317 с.