

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.11:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССОВ
СМЕШАННОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КОБАЛЬТА(II)
С ТРИГЛИЦИНОМ И L-ГИСТИДИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2020 г. Г. Г. Горболетова^{a,*}, С. А. Бычкова^a, Е. А. Горбашова^a, К. О. Фролова^a

^a Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: gorboletova@mail.ru

Поступила в редакцию 12.10.2019 г.

После доработки 05.12.2019 г.

Принята к публикации 10.12.2019 г.

Потенциометрическим и калориметрическим методами изучена система Co^{2+} –триглицин–L-гистидин в водном растворе при $T = 298.15 \text{ K}$ (KNO_3). Установлено образование смешаннолигандного комплекса CoL_2Y^- , определены стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$) реакции комплексобразования. Предложена структура комплекса.

Ключевые слова: смешаннолигандные комплексы Co^{2+} с триглицином и L-гистидином, термодинамические характеристики

DOI: 10.31857/S0044453720090083

Изучение совместимости лигандов в смешанных комплексах состава MLY , где L и Y – аминокислоты и пептиды, представляет интерес в связи с их научным и практическим значением. Комплексы аминокислот и олигопептидов используются в аналитической химии, сельском хозяйстве, промышленности, медицине [1, 2]. Комплексы металлов, содержащие аминогруппы, карбоксильные и амидные группы используются также в качестве лекарственных средств [3, 4]. Информацию о факторах, влияющих на совместимость двух разных лигандов в одной координационной сфере центрального иона, можно получить из энтальпийной и энтропийной характеристик реакций сопропорционирования. Однако, в литературе, как правило, отсутствуют термодинамические данные о реакциях образования смешаннолигандных комплексов аминокислот и пептидов. Ранее были определены термодинамические характеристики процессов комплексобразования в системе Co^{2+} –глицин–L-гистидин [5]. В настоящей работе проведено потенциометрическое и калориметрическое изучение процессов комплексобразования иона Co^{2+} с триглицином (L⁻) и L-гистидином (Y⁻).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали глицил-глицил-глицин фирмы “Sigma” и L-гистидин марки “х.ч.” без дополнительной очистки. Растворы аминокислоты

и пептида готовили по точной навеске из кристаллических препаратов, высушенных до постоянной массы при 343 К. Для приготовления растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ использовали реактив марки “х.ч.”, концентрацию устанавливали комплексометрически. Заданное значение ионной силы поддерживали с помощью нитрата калия марки “х.ч.”.

Состав и устойчивость смешаннолигандного комплекса CoL_2Y^- определяли из потенциометрических измерений. Суммарная концентрация лигандов изменялась от 3.2×10^{-2} до 4.8×10^{-2} моль/л. Исследования проводили при соотношениях $\text{Co} : \text{L} : \text{Y} = 1 : 3 : 1; 1 : 4 : 1; 1 : 5 : 1$ ($I = 0.2$). Данные соотношения соответствовали максимальному выходу изучаемого комплекса.

Потенциометрическое титрование проходило по стандартной методике. Измерения ЭДС цепи:



проводили с помощью прибора “Мультитест” ИПЛ-311. Абсолютная погрешность измерения потенциала составляла не более 0.5 мВ. Равновесие считалось установившимся, если измеряемое значение ЭДС не изменялось в пределах 0.1 мВ в течение 5 мин. Температуру (298.15 К) потенциометрической ячейки, титранта и электрода поддерживали с точностью $\pm 0.1 \text{ K}$ с помощью воздушного и водяного термостатов. Раствор, содер-

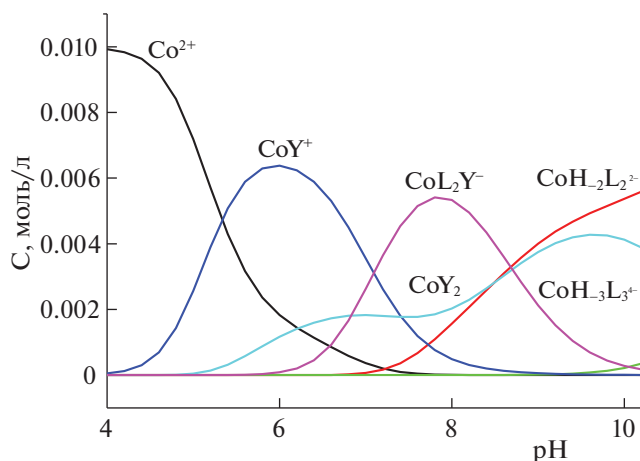


Рис. 1. Диаграмма распределения частиц в системе Co(II)–триглицин–L-гистидин ($C^\circ(\text{Co}^{2+}) = 1 \times 10^{-2}$ моль/л, $C^\circ(\text{L}) = 4 \times 10^{-2}$ моль/л, $C^\circ(\text{Y}) = 1 \times 10^{-2}$ моль/л).

жащий нитрат кобальта(II), триглицин и L-гистидин, помещали в ячейку и титровали 0.1 M раствором KOH в токе инертного газа.

Градуировку стеклянного электрода проводили по стандартным растворам соляной кислоты при $I = 0.2$ (KNO_3). Полученная при обработке этих данных по методу наименьших квадратов величина $\text{tg}\alpha$ составляла 0.05950 В/ед pH. Для каждого соотношения Co : L : Y проводили по три–четыре параллельных опыта.

Экспериментальные данные обрабатывали по универсальной программе “PHMETR”, предна-

Таблица 1. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (0.8978 моль/кг раствора) с растворами триглицина (0.04000 моль/л) и L-гистидина (0.01000 моль/л)

I	m , г	$-\Delta_{\text{mix}}H$	$-\Delta_{\text{dil}}H$	$-\Delta_rH$
0.2	0.45015	41.67	1.72 ± 0.10	39.95
	0.45000	41.64		39.92
	0.45010	41.95		40.23
		41.75 ± 0.31		40.03 ± 0.33
0.5	0.45005	43.92	2.97 ± 0.10	40.95
	0.45025	43.80		40.83
	0.45030	44.09		41.12
		43.94 ± 0.27		40.97 ± 0.29
1.0	0.45025	46.33	4.05 ± 0.10	42.28
	0.45020	46.24		42.19
	0.44995	46.45		42.40
		46.34 ± 0.19		42.29 ± 0.21

Обозначения: I – ионная сила (KNO_3), m – навеска раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $-\Delta_rH = \Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H$.

значенной для расчета констант равновесия с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [6]. Критерием адекватности выбранной модели служили различия между рассчитанными и экспериментальными величинами pH. Они были знакопеременными и не превышали погрешности эксперимента.

Измерения тепловых эффектов проводили в ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры и автоматической записью кривой температура–время, надежность работы которого проверяли по теплоте растворения KCl в воде при 298.15 K [7]. Необходимое значение pH растворов триглицина L-гистидина создавали добавлением рассчитанного количества гидроксида калия марки “х.ч.”. Опыты проводили при 298.15 K и значениях ионной силы 0.2, 0.5, 1.0. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 1×10^{-5} г. Величины pH контролировали с помощью прибора “Мультитест” ИПЛ-311. Для подбора условий проведения калориметрических опытов использовали программу RRSU [8]. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH из трех параллельных опытов критерий Стьюдента был взят при доверительной вероятности 0.95.

Как видно из диаграммы равновесий в системе Co^{2+} –триглицин–L-гистидин (рис. 1), наибольший выход смешаннолигандного комплекса наблюдается при pH 7.8.

Для определения энтальпии образования частицы CoL_2Y^- измеряли тепловые эффекты смешения растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, триглицина и L-гистидина при соотношении $c_{\text{Co}}^0 : c_{\text{L}}^0 : c_{\text{Y}}^0 = 1 : 4 : 1$. Навеска нитрата кобальта(II) концентрации 0.8978 моль/кг раствора в ампуле составляла ~0.45 г. После разрушения ампулы в калориметрической ячейке объемом 39.86 мл, содержащей растворы триглицина концентрации 0.04 моль/л и L-гистидина 0.01 моль/л, концентрация $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ составляла ~0.01 моль/л. В ходе калориметрического опыта значение pH изменялось в интервале 8.5–7.8. Были измерены также теплоты разведения раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в растворах фонового электролита. Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При моделировании системы Co^{2+} –триглицин–L-гистидин учитывали следующие равновесия:

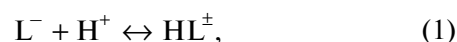
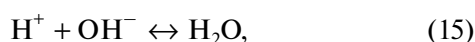
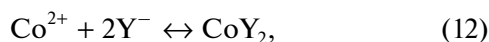
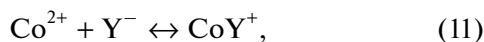
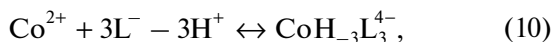
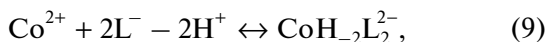
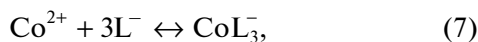
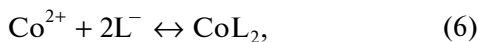
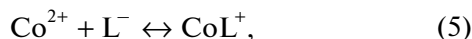
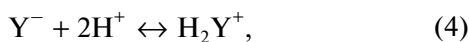
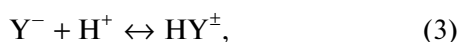


Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики реакций образования комплексов кобальта(II) с глицином (Gly⁻), триглицином (L⁻) и L-гистидином (Y⁻)

Процесс	lgβ°	-Δ _r H°, кДж/моль	-Δ _r G°, кДж/моль	Δ _r S°, Дж/(моль К)
I = 0				
Co ²⁺ + 2L ⁻ + Y ⁻ ↔ CoL ₂ Y ⁻	12.54 ± 0.11	34.73 ± 0.33	71.58 ± 0.57	123.6 ± 0.8
I = 0.2				
Co ²⁺ + 2L ⁻ + Y ⁻ ↔ CoL ₂ Y ⁻	11.73 ± 0.11	36.61 ± 0.33	66.95 ± 0.57	101.8 ± 0.8
I = 0.5				
Co ²⁺ + 2L ⁻ + Y ⁻ ↔ CoL ₂ Y ⁻	11.59 ± 0.11	38.20 ± 0.33	66.16 ± 0.57	93.8 ± 0.8
I = 1.0				
Co ²⁺ + 2L ⁻ + Y ⁻ ↔ CoL ₂ Y ⁻	11.34 ± 0.11	39.73 ± 0.30	64.73 ± 0.57	83.8 ± 0.9
I = 0				
Co ²⁺ + Gly ⁻ + Y ⁻ ↔ CoGlyY [5]	12.46 ± 0.12	37.82 ± 0.30	71.12 ± 0.68	111.7 ± 1.5



В расчетах использовали константы диссоциации триглицина (pK₁ = 3.25, pK₂ = 7.90) и L-гистидина (pK₂ = 6.10, pK₃ = 9.16), а также константы устойчивости однородных комплексов кобальта(II) с триглицином и L-гистидином [9–12]. Учитывали возможность гидролиза ионов Co²⁺. Термодинамические параметры диссоциации воды на фоне KNO₃ взяты из [13].

Расчеты показали, что в системе Co²⁺–триглицин–L-гистидин происходит образование смешанного комплекса состава CoL₂Y⁻, смешанные комплексы другого состава не образуются. Следует отметить, что при моделировании изучаемой системы с помощью универсальной программы

“PHMETR” не зафиксировано образования молекулярных комплексных соединений между триглицином и L-гистидином. Полученные при разных соотношениях триглицина и L-гистидина значения lgβ удовлетворительно согласуются между собой. В качестве наиболее вероятной принята величина lgβ(CoL₂Y⁻) = 11.73 ± 0.11. Погрешность рассчитывали как средневзвешенное вероятного отклонения среднеарифметического при доверительной вероятности 0.95.

Экспериментальный тепловой эффект взаимодействия растворов кобальта(II), триглицина и L-гистидина имеет вид:

$$\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H = \alpha_1 \Delta_r H_{(\text{CoL}_2\text{Y}^-)} + \sum \alpha_i \Delta_r H_i, \quad (17)$$

где Δ_{mix}H – тепловой эффект взаимодействия растворов Co(NO₃)₂ с растворами триглицина и L-гистидина, имеющими заданное значение pH; Δ_{dil}H – теплота разведения нитрата кобальта(II) в растворах фонового электролита; α₁ – полнота протекания процесса (14); ∑ α_iΔ_rH_i – вклад в измеряемый тепловой эффект одновременно протекающих побочных процессов (1)–(13), (15), (16).

Условия проведения калориметрических опытов выбирали таким образом, чтобы вклад побочных процессов был минимальным. Необходимые для расчета энтальпии процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах триглицина и L-гистидина взяты из работ [10, 14], энтальпии реакций образования комплексов CoL⁺, CoH₋₁L, CoL₂, CoH₋₂L₂²⁻, CoL₃⁻ – из [15], комплексов CoY⁺, CoY₂, CoY₃⁻ – из [16]. Вклад теплового эффекта процесса (16) стремился к нулю.

При определении энтальпии образования комплекса кобальта(II) с триглицином и L-гистидином наряду с равновесием (14) протекали реакции (7), (8), (9), (11) и (12). Доля образования

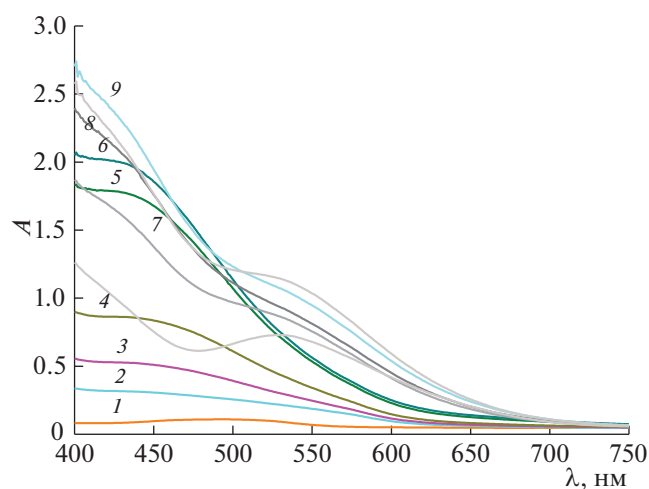


Рис. 2. Спектры поглощения иона Co^{2+} ($C^\circ(\text{Co}^{2+}) = 1 \times 10^{-2}$ моль/л) в присутствии триглицина ($C^\circ(\text{L}) = 4 \times 10^{-2}$ моль/л) и L-гистидина ($C^\circ(\text{Y}) = 1 \times 10^{-2}$ моль/л) при различных значениях pH: 1 – 5.29, 2 – 5.70, 3 – 5.80, 4 – 6.21, 5 – 7.06, 6 – 7.28, 7 – 8.87, 8 – 9.05, 9 – 9.75.

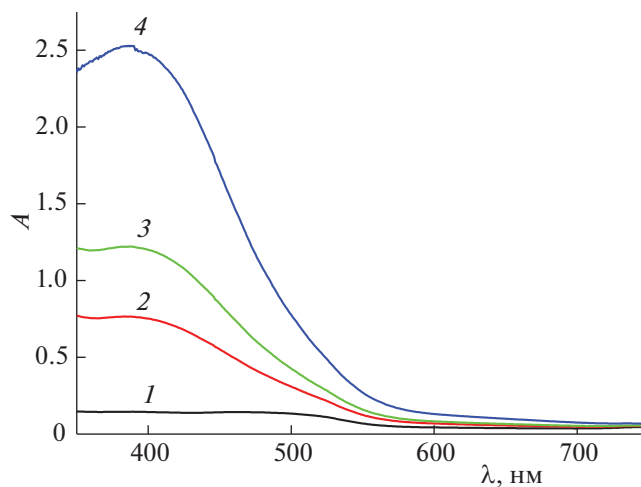


Рис. 3. Спектры поглощения иона Co^{2+} ($C^\circ(\text{Co}^{2+}) = 1 \times 10^{-2}$ моль/л) в присутствии L-гистидина ($C^\circ(\text{Y}) = 1 \times 10^{-2}$ моль/л) при различных значениях pH: 1 – 5.21, 2 – 5.59, 3 – 5.71, 4 – 6.13.

смешаннолигандного комплекса составляла ~51%. Энтальпию образования комплекса CoL_2Y^- рассчитывали по универсальной программе HEAT [17] путем минимизации критериальной функции F по искомым параметрам:

$$F = \sum_{i=1}^N \omega_i (\Delta H_i^{\text{эксп}} - \Delta H_i^{\text{выч}})^2, \quad (18)$$

где $\Delta H_i^{\text{выч}}$ – рассчитанный тепловой эффект при заданных значениях общих концентраций $c_{\text{Co}^{2+}}^0$, c_{L}^0 , c_{Y}^0 и текущих значений $\lg \beta$ и $\Delta_r H$; N – число опытов; ω_i – весовые множители. Рассчитанные энтальпии процессов образования частицы CoL_2Y^- приведены в табл. 2.

Энтальпия комплексообразования в стандартном растворе была найдена экстраполяцией величин тепловых эффектов при фиксированных значениях ионной силы к нулевой по уравнению:

$$\Delta H - \Delta Z^2 \Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (19)$$

где ΔH и ΔH° – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и $\Delta I = 0$ соответственно; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов; b – эмпирический коэффициент. Результаты экстраполяции и рассчитанные значения стандартных термодинамических характеристик комплексообразования в системе Co^{2+} –триглицин–L-гистидин приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что энтальпия образования смешаннолигандного

комплекса CoL_2Y^- близка к среднему значению $\Delta_r H^\circ$ однородных трискомплексов кобальта(II) с триглицином и L-гистидином ($\Delta_r H^\circ(\text{CoL}_3^-) = -18.01 \pm 0.21$ кДж/моль, $\Delta_r H^\circ(\text{CoY}_3^-) = -61.54 \pm 0.25$ кДж/моль).

На рис. 2 приведены спектры поглощения в системе Co^{2+} –триглицин–L-гистидин при соотношении $\text{Co} : \text{L} : \text{Y} = 1 : 4 : 1$ и различных значе-

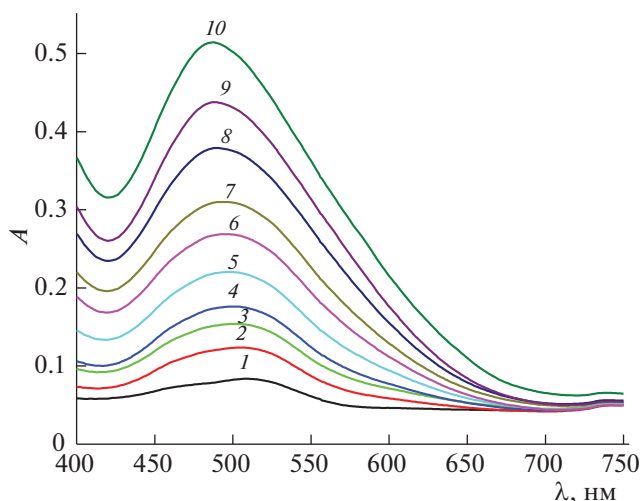


Рис. 4. Спектры поглощения иона Co^{2+} ($C^\circ(\text{Co}^{2+}) = 8 \times 10^{-3}$ моль/л) в присутствии триглицина ($C^\circ(\text{L}) = 4.0 \times 10^{-2}$ моль/л) при различных значениях pH: 1 – 5.46, 2 – 7.12, 3 – 7.46, 4 – 7.75, 5 – 8.01, 6 – 8.24, 7 – 8.62, 8 – 9.23, 9 – 9.56, 10 – 9.86.

ниях рН. Максимальному выходу частицы CoL_2Y^- , согласно диаграмме равновесий (рис. 1), соответствуют кривые 5 и 6. Наблюдающийся для данных кривых максимум поглощения при длине волны ~ 450 нм занимает промежуточное положение между максимумами поглощения в системах Co^{2+} -триглицин и Co^{2+} -L-гистидин, спектральные данные которых приведены на рис. 3 и 4 соответственно.

В табл. 2 приведены также стандартные термодинамические характеристики процессов комплексообразования в системе Co^{2+} -глицин-L-гистидин, полученные ранее [5]. Обращают на себя внимание близкие величины $\lg\beta(\text{CoL}_2\text{Y}^-)$ и $\lg\beta(\text{CoGlyY})$. По-видимому, присоединение третьего лиганда настолько повышает устойчивость смешанного комплекса кобальта(II) с L-гистидином и триглицином, что практически в равной мере компенсирует более низкую координационную способность карбонильного кислорода пептидной группы триглицина по сравнению кислородом карбоксильной группы глицина в CoGlyY . Абсолютное значение $\Delta_r H^\circ(\text{CoL}_2\text{Y}^-)$ несколько меньше, чем $\Delta_r H^\circ(\text{CoGlyY})$. Это может быть связано с более значительными затруднениями во внутрисферной координации молекул воды для частицы CoL_2Y^- по сравнению с CoGlyY . Достаточно большие положительные величины $\Delta_r S^\circ$ наблюдаются для реакций образования обоих комплексов. Однако, $\Delta_r S^\circ(\text{CoL}_2\text{Y}^-)$ больше, чем $\Delta_r S^\circ(\text{CoGlyY})$, что подтверждает приведенное выше предположение.

Логарифм константы равновесия реакции сопропорционирования:

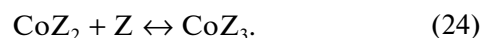
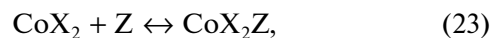


является мерой отклонения $\lg\beta(\text{CoL}_2\text{Y}^-)$ от величины, ожидаемой из аддитивности $\lg\beta(\text{CoL}_3^-)$ и $\lg\beta(\text{CoY}_3^-)$, и характеризует устойчивость смешаннолигандного комплекса CoL_2Y^- к распаду на од-

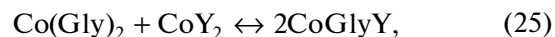
нородные CoL_3^- и CoY_3^- . Реакцию (20) можно представить как сумму двух реакций:



каждая из которых характеризует различие в реакциях:



В табл. 3 приведены термодинамические характеристики процессов (20)–(22), рассчитанные с использованием результатов настоящей работы (табл. 2) и данных [15, 16], а также термодинамические характеристики процессов смешаннолигандного комплексообразования в системе Co^{2+} -глицин-L-гистидин, полученные ранее [5] для реакций:



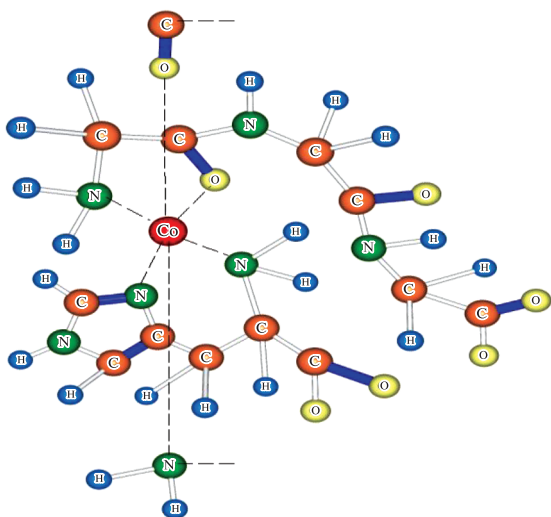
Смешанный комплекс CoL_2Y^- устойчив к диспропорционированию, так как логарифм константы реакции (20) $\lg K > 0$. Сравнение величин $\lg K$ и $\Delta_r H^\circ$ для реакций (20) и (25), приведенных в табл. 3, показывает, что комплекс CoL_2Y^- более устойчив к распаду на однородные лиганды, чем комплекс CoGlyY . Положительные значения $\lg K$ реакций (21), (22) показывают, что присоединение триглицина и L-гистидина в качестве смешанных лигандов в комплексе CoL_2Y^- усиливает его устойчивость больше, чем присоединение этих лигандов в качестве однородных усиливает устойчивость образующихся при этом трис-комплексов. В большей степени это проявляется в случае присоединения L-гистидина. На основании термодинамических данных реакций (26) и (27), приведенных в табл. 3, можно сделать аналогичные выводы в отношении смешаннолиганд-

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики реакций сопропорционирования смешаннолигандных комплексов кобальта(II) с глицином (Gly^-), триглицином (L^-) и L-гистидином (Y^-) при $I = 0$

Процесс	$\lg K$	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r G^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S^\circ$, Дж/(моль К)
$2\text{CoL}_3^- + \text{CoY}_3^- \leftrightarrow 3\text{CoL}_2\text{Y}^-$	6.19	-6.63	35.37	96.3
$\text{CoL}_2 + \text{CoY}_3^- \leftrightarrow \text{CoL}_2\text{Y}^- + \text{CoY}_2$	5.07	-11.85	28.95	57.2
$\text{CoY}_2 + 2\text{CoL}_3^- \leftrightarrow 2\text{CoL}_2\text{Y}^- + \text{CoL}_2$	1.12	5.22	6.42	39.1
$\text{Co}(\text{Gly})_2 + \text{CoY}_2 \leftrightarrow 2\text{CoGlyY}$ [5]	2.20	2.23	12.58	49.7
$\text{CoGly}^+ + \text{CoY}_2 \leftrightarrow \text{CoGlyY} + \text{CoY}^+$	1.30	-11.67	7.43	-14.2
$\text{CoY}^+ + \text{Co}(\text{Gly})_2 \leftrightarrow \text{CoGlyY} + \text{CoGly}^+$	0.90	13.90	5.15	63.9

ного комплекса CoGlyY и бискомплексов $\text{Co}(\text{Gly})_2$ и CoY_2 .

Вероятная структура комплекса CoL_2Y^- приведена на схеме:



Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prakash O., Kumar R., Kumar R. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2007. V. 42. P. 868.
2. *Zhang N., Ayril-Kaloustian S., Nguyen T. et al.* // Bio-org. Med. Chem. Lett. 2007. V. 17. P. 3003.
3. *Xia-Bing Fu, Zi-Hua Lin, Hai-Feng Liu et al.* // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2014. V. 122. P. 22.
4. *Dharmaraja J., Esakkidurai T., Subbaraj P. et al.* // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2013. V. 114. P. 607.
5. *Горболетова Г.Г., Метлин А.А.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 2. С. 206.
6. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
7. *Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др.* // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 2. С. 254.
8. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. С. 112.
9. *Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Метлин А.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 2. С. 57.
10. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 1. С. 189.
11. *Бычкова С.А., Горболетова Г.Г., Фролова К.О.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 21.
12. *Васильев В.П., Зайцева Г.А.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 12. С. 3082.
13. *Васильев В.П., Лобанов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. № 6. С. 740.
14. *Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 2. С. 249.
15. *Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Фролова К.О.* // Журн. физ. химии. В печати.
16. *Горболетова Г.Г., Метлин А.А.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 9. С. 1382.
17. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.