

УДК 541.115:546.47

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ Sm^{3+} , Ce^{3+} С L-ЛЕЙЦИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ 298.15 К

© 2020 г. А. И. Лыткин^а, О. Н. Крутова^а, * Н. В. Чернявская^а, П. Д. Крутов^а, А. А. Голубев^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153460 Россия

*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.07.2019 г.

После доработки 04.09.2019 г.

Принята к публикации 27.09.2019 г.

Калориметрическим методом определены энтальпии комплексообразования L-лейцина с ионами Sm^{3+} , Ce^{3+} при температуре 298.15 К и ионной силе 0.5 (KNO_3). Рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов аминокислоты с ионами лантаноидов. Потенциометрическим методом определены константы устойчивости комплексов церия, самария с L-лейцинат-ионом при 298.15 К и значении ионной силы 0.5 (KNO_3).

Ключевые слова: константа устойчивости, аминокислота, комплекс, растворы, потенциометрическое титрование, калориметрия

DOI: 10.31857/S0044457X20020105

ВВЕДЕНИЕ

Исключительная роль аминокислот в практике требует всестороннего изучения термодинамических характеристик растворов этих соединений. Исследование процессов комплексообразования аминокислот с катионами *f*-элементов дает ценную информацию для решения проблем супрамолекулярной химии, молекулярного распознавания и хиральной чувствительности биологических субстратов [1–10].

Количественная оценка устойчивости комплексов необходима для определения внутренней связи между константами и нахождения корреляций между устойчивостью комплексов и свойствами комплексообразователя, лиганда и системы в целом. Такие корреляционные зависимости позволяют априори рассчитать или, по крайней мере, оценить константы устойчивости новых комплексов, а также глубже понять влияние природы химической связи и свойств системы в целом на образование и устойчивость комплексных соединений.

Процессы комплексообразования церия, самария с L-лейцином (HLeu) исследованы в работах [11–13], результаты приведены в табл. 1. Из анализа литературных данных видно, что значения констант для частицы LnL_2^{2+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}$, Ce^{3+} ; $\text{L}^- = \text{Leu}^-$) значительно различаются между собой, а для частицы LnL_2^+ имеются лишь единичные значения. При этом не ясно, учитывали

ли авторы при обработке экспериментальных данных протекание процессов кислотно-основного взаимодействия лигандов, а также процессов гидролиза иона Ln^{3+} . Процессы комплексообразования в выбранных системах не изучались.

Цель работы – прямое калориметрическое определение энтальпий комплексообразования церия и самария с L-лейцинат-ионом при температуре 298.15 К и ионной силе 0.5 (KNO_3) и потенциометрическое определение констант устойчивости комплексов церия и самария с L-лейцинат-ионом в тех же условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе методом потенциометрического титрования исследованы реакции комплексообразования самария, церия с L-лейцином при 298.15 К и значении ионной силы 0.5 моль/л. В работе применяли препарат аминокислоты марки “хроматографически чистый” (Reanal, Венгрия), дополнительной очистке его не подвергали. В качестве “фонового” электролита использовали нитрат калия. Растворы КОН и KNO_3 готовили из реактивов квалификации “х. ч.”. Концентрацию рабочих растворов устанавливали обычными титриметрическими методами [14]. Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного и насыщенного хлорсеребряного электродов. Методика выполнения потенциометри-

Таблица 1. Литературные данные по логарифмам констант устойчивости комплексов Sm^{3+} , Ce^{3+} с L-лейцинат-ионом в водных растворах

| Источник | Условия определения (температура, ионная сила, фоновый электролит) | Логарифмы констант устойчивости | |
|---------------------------------|--|---------------------------------|--------------|
| | | $\lg\beta_1$ | $\lg\beta_2$ |
| Лимае, Саксена, 1990 [11] | 298.15 К; $I = 0.2$, KNO_3 | 5.78 | |
| | Sm^{3+} с лейцином | 5.35 | |
| | Ce^{3+} с лейцином | | |
| Филип, Пирзада, Йоши, 1987 [12] | 298.15 К; $I = 0.2$, NaClO_4 | 5.39 | 9.38 |
| | Sm^{3+} с лейцином | 5.03 | 8.94 |
| | Ce^{3+} с лейцином | | |
| Лимае, Саксена, 1986 [13] | 298.15 К; $I = 0.2$, NaClO_4 | 6.18 | |
| | Sm^{3+} с лейцином | 5.84 | |
| | Ce^{3+} с лейцином | | |

ческих измерений подробно рассмотрена ранее [15]. Пример экспериментальных данных приведен в табл. 2.

Измерения тепловых эффектов проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры и автоматической записью кривой температура–время [16]. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятым калориметрическим стандартам – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат KCl очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки “х. ч.” из бидистиллята. Перед взятием навесок хлорид калия высушивали в сушильном шкафу при 393.15 К до постоянной массы. Согласование экспериментально полученных теплот растворения $\text{KCl}(к)$ в воде $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O}) = -17.25 \pm 0.06$ кДж/моль с наиболее надежными литературными данными [17] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки. Навески взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью 2×10^{-4} г.

Экспериментально измеряли энтальпии процессов образования комплексных частиц в системах церия и самария с L-лейцинат-ионом при температуре 298.15 К и значении ионной силы раствора 0.5 (на фоне нитрата калия). В калориметрический стакан помещали раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ (исходная концентрация 0.003902 и 0.004122 моль/л) объемом 43.13 мл с заданным значением ионной силы. В ампуле находился раствор KLeu (исходная концентрация 0.4206 моль/кг раствора). Были также измерены теплоты разведения растворов KLeu в растворах фонового электролита. Величину pH контролировали pH-метром 340. Совпадение расчетных и экспериментальных значений pH свидетельствовало о правильности вы-

бора концентрационных условий проведения калориметрического эксперимента.

Расчет энтальпий образования комплексов церия, самария с L-лейцинат-ионом выполняли по программе HEAT, алгоритм которой описан в работе [18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение состава и констант устойчивости образующихся комплексов проводили с помощью расчета кривых титрования по программе РНМЕТР, предназначенной для обработки данных потенциометрических измерений в системах с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [19].

В основу работы программы положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений $\lg K$ с использованием модифицированного алгоритма Хука–Дживса [20]. Критериальная функция имеет вид:

$$F = S \left(\lg[\text{H}^+]_{i, \text{эксп}} - \lg[\text{H}^+]_{i, \text{расч}} \right)^2 \rightarrow \min, \quad (1)$$

где $\lg[\text{H}^+]_{i, \text{эксп}}$, $\lg[\text{H}^+]_{i, \text{расч}}$ – логарифмы равновесных концентраций H^+ , измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях $\lg K$. Расчет равновесных концентраций осуществляли по методу Бринкли [21].

В изучаемой системе возможно протекание следующих реакций:

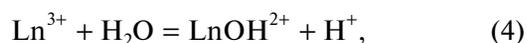
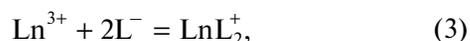
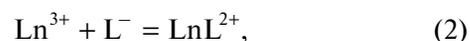
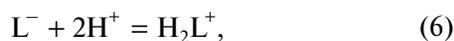


Таблица 2. Экспериментальные данные потенциометрического титрования в системе Sm^{3+} –L-лейцин, $I = 0.5$ (KNO_3), $T = 298.15$ К

| $m(\text{KOH}), \text{г}$ | $V(\text{KOH}), \text{мл}$ | ЭДС | $\text{pH}_{\text{эксп}}$ | $C(\text{Sm})$ | $C(\text{Leu})$ | $C(\text{H})$ | $\text{pH}_{\text{расч}}$ |
|---------------------------|----------------------------|-------|---------------------------|----------------|-----------------|---------------|---------------------------|
| | | | | моль/л | | | |
| 10.5533 | 0 | 202.4 | 2.752 | 0.01000 | 0.02998 | 0.03698 | 2.752 |
| 10.3447 | 0.2085 | 198.8 | 2.814 | 0.009897 | 0.02967 | 0.03453 | 2.814 |
| 10.2011 | 0.3522 | 196.1 | 2.861 | 0.009827 | 0.02946 | 0.03287 | 2.860 |
| 10.0648 | 0.4885 | 193.5 | 2.906 | 0.009761 | 0.02926 | 0.03132 | 2.905 |
| 9.9590 | 0.5943 | 191.0 | 2.949 | 0.009711 | 0.02911 | 0.03013 | 2.948 |
| 9.8188 | 0.7345 | 187.6 | 3.006 | 0.009645 | 0.02891 | 0.02857 | 3.006 |
| 9.5785 | 0.9748 | 181.1 | 3.119 | 0.009535 | 0.02858 | 0.02595 | 3.118 |
| 9.3961 | 1.1572 | 175.0 | 3.218 | 0.009452 | 0.02833 | 0.02400 | 3.222 |
| 9.2530 | 1.3003 | 169.6 | 3.315 | 0.009389 | 0.02814 | 0.02249 | 3.315 |
| 9.1097 | 1.4436 | 163.0 | 3.427 | 0.009326 | 0.02795 | 0.02100 | 3.428 |
| 9.0107 | 1.5426 | 157.3 | 3.529 | 0.009283 | 0.02783 | 0.01998 | 3.526 |
| 8.9412 | 1.6121 | 152.3 | 3.614 | 0.009253 | 0.02774 | 0.01927 | 3.612 |
| 8.8701 | 1.6832 | 146.4 | 3.715 | 0.009223 | 0.02765 | 0.01855 | 3.714 |
| 8.8148 | 1.7384 | 140.5 | 3.817 | 0.009199 | 0.02757 | 0.01800 | 3.815 |
| 8.7730 | 1.7802 | 135.1 | 3.908 | 0.009182 | 0.02752 | 0.01758 | 3.908 |
| 8.7313 | 1.8220 | 128.3 | 4.026 | 0.009164 | 0.02747 | 0.01716 | 4.024 |
| 8.7059 | 1.8474 | 123.3 | 4.112 | 0.009153 | 0.02744 | 0.01691 | 4.110 |
| 8.6785 | 1.8748 | 114.9 | 4.233 | 0.009142 | 0.02740 | 0.01664 | 4.255 |
| 8.6648 | 1.8885 | 112.0 | 4.306 | 0.009136 | 0.02739 | 0.01650 | 4.304 |
| 8.6517 | 1.9016 | 107.1 | 4.390 | 0.009131 | 0.02737 | 0.01637 | 4.389 |
| 8.6377 | 1.9156 | 100.6 | 4.502 | 0.009125 | 0.02735 | 0.01623 | 4.500 |
| 8.6237 | 1.9296 | 92.7 | 4.636 | 0.009119 | 0.02733 | 0.01609 | 4.636 |
| 8.6108 | 1.9424 | 82.4 | 4.814 | 0.009114 | 0.02732 | 0.01597 | 4.813 |
| 8.5983 | 1.9550 | 67.0 | 5.079 | 0.009108 | 0.02730 | 0.01584 | 5.077 |
| 8.5855 | 1.9678 | 45.2 | 5.452 | 0.009103 | 0.02729 | 0.01572 | 5.452 |
| 8.5721 | 1.9812 | 22.6 | 5.840 | 0.009097 | 0.02727 | 0.01559 | 5.840 |
| 8.5580 | 1.9953 | 10.2 | 6.054 | 0.009092 | 0.02725 | 0.01545 | 6.053 |
| 8.5450 | 2.0083 | 3.9 | 6.162 | 0.009086 | 0.02724 | 0.01532 | 6.161 |
| 8.5301 | 2.0232 | 0.4 | 6.223 | 0.009080 | 0.02722 | 0.01510 | 6.221 |
| 8.5035 | 2.0498 | –4.9 | 6.313 | 0.009069 | 0.02718 | 0.01492 | 6.312 |
| 8.4453 | 2.1080 | –7.4 | 6.356 | 0.009045 | 0.02711 | 0.01435 | 6.355 |
| 8.3837 | 2.1696 | –10.0 | 6.400 | 0.009020 | 0.02704 | 0.01375 | 6.400 |
| 8.3039 | 2.2494 | –13.3 | 6.457 | 0.008988 | 0.02694 | 0.01298 | 6.457 |
| 8.1983 | 2.3550 | –23.3 | 6.629 | 0.008945 | 0.02681 | 0.01198 | 6.628 |
| 8.1174 | 2.4358 | –27.7 | 6.704 | 0.008913 | 0.02672 | 0.01121 | 6.704 |
| 7.9693 | 2.5840 | –42.8 | 6.964 | 0.008854 | 0.02654 | 0.00982 | 6.963 |
| 7.8536 | 2.6996 | –55.3 | 7.180 | 0.008809 | 0.02641 | 0.00875 | 7.178 |



Наиболее вероятные значения констант диссоциации лейцина учитывали согласно [22, 23]

при $T = 298.15$ К и $I = 0.1$ (KNO_3). Значения констант гидролиза лантаноидов приведены в [24].

Наиболее вероятные значения логарифмов констант реакций комплексообразования были вычислены в результате определения средневзве-

Таблица 3. Логарифмы констант устойчивости лантаноидов с L-лейцинат-ионами при 298.15 К и ионной силе 0.5 (KNO₃)

| Комплекс | Соотношение Ln ³⁺ : L ⁻ | lgβ |
|---------------------------------|---|-------------|
| SmLeu ²⁺ | 1 : 3 | 4.06 ± 0.05 |
| | 1 : 8 | 3.84 ± 0.07 |
| Средневзвешенное значение | | 3.95 ± 0.06 |
| SmLeu ₂ ⁺ | 1 : 3 | 7.48 ± 0.04 |
| | 1 : 8 | 7.56 ± 0.06 |
| Средневзвешенное значение | | 7.52 ± 0.05 |
| CeLeu ²⁺ | 1 : 4 | 4.06 ± 0.07 |
| | 1 : 8 | 3.77 ± 0.09 |
| Средневзвешенное значение | | 3.92 ± 0.08 |
| CeLeu ₂ ⁺ | 1 : 4 | 6.65 ± 0.03 |
| | 1 : 8 | 6.72 ± 0.06 |
| Средневзвешенное значение | | 6.68 ± 0.04 |

шенных величин lg *K* трех-шести опытов и представлены в табл. 3. Из таблицы видно, что значения логарифмов констант устойчивости, полученные из различных соотношений, удовлетворительно согласуются между собой, что свидетельствует о надежности полученных данных и правильно выбранной схеме расчета. Устойчивость билигандного комплекса в два раза выше, чем монолигандного, что говорит о сохранении хелатного способа координации лиганда.

Найденные значения констант устойчивости позволяют выполнить строгие термодинамические расчеты равновесий этих аминокислот в солевых растворах. Полученные данные, в частности, могут быть использованы для надежной интерпретации результатов калориметрических исследований процессов комплексообразования лантаноидов с участием исследованных аминокислот.

Чтобы подобрать условия для проведения калориметрического опыта, провели предварительный расчет по программе RRSU [18] с учетом всех протекающих процессов в системе (уравнения (2)–(7)). На основании результатов расчета построили зависимости равновесной концентрации частиц в растворе от значений pH при различных соотношениях [металл] : [лиганд]. Невозможно выделить такую область pH, где протекал бы только один из процессов (2), (3). Независимое определение теплот комплексообразования в изучаемых системах провести сложно. Поэтому измеряли суммарный тепловой эффект комплексообразования, причем подбор условий при проведении эксперимента осуществляли таким образом, чтобы в калориметрическом сосуде при смешении растворов в каждой из серий термодимических измерений доминировал один из процессов (2), (3). Во всех сериях опытов частично протекал процесс (4). Вклад процесса (4) в суммарный тепловой эффект не превышал 8%.

Экспериментально измеряли суммарные тепловые эффекты процессов образования комплексных частиц в исследуемых системах. На основании полученного массива данных рассчитывали теплоты реакций комплексообразования, удовлетворяющие минимуму функции:

$$F = \sum_{i=1}^n (\Delta_r H_i^{\text{эксп}} - \Delta_r H_i^{\text{расч}}) \omega_i^2 \rightarrow \min, \quad (8)$$

где $\Delta_r H_i^{\text{эксп}}$ – экспериментально измеренные энтальпии, $\Delta_r H_i^{\text{расч}}$ – энтальпии, рассчитанные по уравнению:

$$\Delta_r H_i^{\text{расч}} = (\Delta[\text{HL}^\pm] \Delta_r H_5 + \Delta[\text{LaL}^{2+}] \Delta_r H_2 + \Delta[\text{LaL}_2^+] \Delta_r H_3 + \Delta[\text{LaOH}^{2+}] \Delta_r H_4 + \Delta[\text{OH}^-] \Delta_r H_w), \quad (9)$$

где $\Delta[\text{LaL}^{2+}]$, $\Delta[\text{LaL}_2^+]$, $\Delta[\text{LaOH}^{2+}]$ и $\Delta[\text{HL}^\pm]$ – разность конечных и начальных равновесных концентраций соответствующих частиц; $\Delta_r H_2$, $\Delta_r H_3$, $\Delta_r H_4$ – энтальпии (кДж/моль) процессов образования частиц LaL^{2+} , LaL_2^+ и LaOH^{2+} соответственно; $\Delta_r H_5$ – энтальпия (кДж/моль) протонирования анионной частицы аминокислоты [25]; *n* – число опытов; ω_i – весовой множитель, определяемый по соотношению:

$$\omega_i = A / \sigma_i^2, \quad (10)$$

где *A* – произвольное число, позволяющее выбрать удобное для расчета значение ω_i ; σ_i^2 – дисперсия.

Расчет энтальпий реакций образования выполняли по программе “HEAT” [18]. По экспериментальным данным были рассчитаны среднеарифметические значения тепловых эффектов по результатам трех-четырёх опытов. Для расчета

Таблица 4. Термодинамические характеристики процессов образования комплексов состава SmLeu^{2+} , SmLeu_2^+ , CeLeu_2^+ , CeLeu^{2+} при 298.15 К и ионной силе 0.5 (нитрат калия)

| Процесс | $\lg \beta$ | $-\Delta_{\text{компл}} G$, кДж/моль | $-\Delta_{\text{компл}} H$, кДж/моль | $\Delta_{\text{компл}} S$, Дж/(моль К) |
|---|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|
| $\text{Sm}^{3+} + \text{Leu}^- = \text{SmLeu}^{2+}$ | 3.95 ± 0.06 | 22.55 ± 0.46 | 1.96 ± 0.22 | 69 ± 1.8 |
| $\text{Sm}^{3+} + 2\text{Leu}^- = \text{SmLeu}_2^+$ | 7.52 ± 0.05 | 42.92 ± 0.56 | 5.91 ± 0.30 | 124 ± 2.3 |
| $\text{Ce}^{3+} + \text{Leu}^- = \text{CeLeu}_2^+$ | 3.92 ± 0.08 | 22.38 ± 0.45 | 0.59 ± 0.25 | 73 ± 1.9 |
| $\text{Ce}^{3+} + 2\text{Leu}^- = \text{CeLeu}_2^+$ | 6.68 ± 0.04 | 38.13 ± 0.40 | 5.22 ± 0.28 | 110 ± 1.7 |

доверительного интервала среднего значения ΔH критерий Стьюдента $t_\alpha = 3.18$ был взят при доверительной вероятности 0.95.

Термодинамические характеристики процессов комплексообразования церия, самария с L-лейцинат-ионом в водном растворе были найдены при совместном использовании результатов термохимических измерений и данных по константам комплексообразования (табл. 4).

При комплексообразовании поведение f -элементов аналогично поведению d -элементов, т.е. ион лантаноида при взаимодействии с аминокислотой способен вытеснить протон аминогруппы с образованием хелатного цикла [26, 27]. Сравнение стандартных термодинамических характеристик реакций образования комплексов церия, самария с L-лейцинат-ионом показало, что процесс диссоциации протона аминогруппы аминокислоты существенно зависит от прочности связи металл–аминокислота: чем прочнее связь металл–лиганд, тем легче отщепляется водород. Если за критерий прочности связи металл–лиганд брать константы устойчивости комплексов (табл. 3), то можно заметить, что в паре церия, самария последний образует более устойчивое соединение с лигандом, следовательно, в этом случае аминогруппа L-лейцина должна легче отдавать протон.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания (базовая часть, проект № 4.7104.2017/89) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИГХТУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Torres J., Kremer C., Kremer E. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2003. № 355. P. 175. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00812-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00812-X)
- Torres J., Kremer C., Kremer E. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002. № 21. P. 4035. <https://doi.org/10.1039/b204095f>
- Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. № 1. P. 457. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6134>
- Badelin V.G., Smirnov V.I.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 1. P. 84. [Баделин В.Г., Смирнов В.И. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 1. С. 83.] <https://doi.org/10.1134/S0036024416120037>
- Solov'ev V.P., Tsivadze A.Yu., Varnekb A.A.* // Macroheterocycles. 2012. № 5. P. 404. <https://doi.org/10.6060/mhc2012.121104s>
- Smirnov V.I., Badelin V.G.* // J. Mol. Liq. 2017. № 229. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.025>
- Smirnov V.I., Badelin V.G.* // Thermochim. Acta. 2017. № 653. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.03.022>
- Krivosnogikh T.S., Pyreu D.F., Kozlovskii E.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 4. P. 634. [Кривосногих Т.С., Пырзу Д.Ф., Козловский Е.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 4. С. 699.]
- Gridchin S.N., Gorboletova G.G., Pyreu D.F.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2007. V. 90. № 2. P. 607. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7929-z>
- Ovchinnikov V.V.* // Am. J. Phys. Chem. 2013. V. 2. P. 8. <https://doi.org/10.11648/jajpc.20130201>
- Limaye S., Saxena M.* // J. Indian Chem. Soc. 1990. V. 67. № 1. P. 162.
- Phlip M., Peerzada M., Joshi J.* // J. Indian Chem. Soc. 1987. V. 64. № 7. P. 436.
- Limaye S., Saxena M.* // Can. J. Chem. 1986. V. 64. № 5. P. 865.
- Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 398 с.
- Бычкова С.А., Чернявская Н.В., Корнилова М.С.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 10. С. 39.
- Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 81. <https://doi.org/10.7868/S0044453718010144>
- Archer D.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.556034>

18. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. 112 с.
19. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
20. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 417 с.
21. *Бугаевский А.А., Дунай Б.А.* // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. № 2. С. 205.
22. *Zhang X.D., Liu Y., Sun J.Y.* // Acta Chim. Sinica. 2000. V. 58. № 7. P. 662.
23. *Vilarino T., Fiol S., Sastre de Vicente M.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1997. V. 93. № 3. P. 413.
24. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
25. *Kochergina L.A., Lytkin A.I., Krutova O.N., Damrina K.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 5. P. 647. [*Кочергина Л.А., Лыткин А.И., Крутова О.Н., Дамрина К.В.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 719.] <https://doi.org/10.1134/s0036023615050113>
26. *Martelli F., Abadie S., Pierren J. et al.* // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. № 1. P. 237. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-12-02-08>
27. *Angelo D., Zitolo A., Migliorati V. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 10. P. 4572.