

УДК: 541.11:536.7

## ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ЦЕРИЯ(III) И ЛАНТАНА(III) С ГЛИЦИНОМ И ЭТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. О. Н. Крутова<sup>а</sup>, П. Д. Крутов<sup>а, \*</sup>, С. А. Бычкова<sup>а</sup>, В. В. Черников<sup>а</sup>, М. И. Базанов<sup>а</sup>,  
Е. Е. Киптикова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.10.2023 г.

После доработки 20.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

Потенциометрическим и калориметрическим методами изучены системы  $\text{Ce}^{3+}$ –глицин–этилендиаминдиантарная кислота и  $\text{La}^{3+}$ –глицин–этилендиаминдиантарная кислота в водном растворе при  $T = 298.15 \text{ K}$  ( $\text{KNO}_3$ ). Установлено образование смешаннолигандного комплекса, определены термодинамические характеристики ( $\Delta_r H$ ,  $\Delta_r G$ ,  $\Delta_r S$ ) реакции его образования.

**Ключевые слова:** водный раствор, комплекс, термодинамические характеристики, потенциометрические и калориметрические методы

**DOI:** 10.31857/S0044453724100029, **EDN:** NMKSUT

Образование смешанных комплексов лантаноидов с комплексонами и аминокислотами представляет интерес с позиции бионеорганической химии, так как ионы  $\text{Ln(III)}$  и их комплексы находят широкое применение в качестве люминесцентных меток и парамагнитных зондов в медицине при диагностике различных заболеваний. Изучение совместимости лигандов в смешанных комплексах состава  $\text{MLY}$ , где  $\text{L}$  и  $\text{Y}$  – аминокислоты и комплексоны представляет интерес в связи с их научным и практическим значением [1–3]. Информацию о факторах, влияющих на совместимость двух разных лигандов в одной координационной сфере центрального иона, можно получить из энтальпийной и энтропийной характеристик реакций. Целью настоящей работы является потенциометрическое и калориметрическое изучение процессов комплексообразования  $\text{Ce}^{3+}$  с глицином ( $\text{Y}^-$ ) и этилендиаминдиантарной кислотой ( $\text{L4}^-$ ) и  $\text{La}^{3+}$  с глицином ( $\text{Y}^-$ ) и этилендиаминдиантарной кислотой ( $\text{L4}^-$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат глицин фирмы “Sigma” чистотой 99.9% дополнительной очистке не подвергали. Растворы готовили по точной навеске. Для приготовления растворов  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  использовали препараты марки “х.ч.”, концентрации устанавливали комплексонометрически. Заданное

значение ионной силы ( $I = 0.2$ ) поддерживали с помощью нитрата калия марки “х.ч.”. Титрантом служил 0.1 М раствор  $\text{HNO}_3$ . 0.1 М раствор  $\text{HNO}_3$  был приготовлен из фиксанала, концентрация устанавливали по стандартному раствору  $\text{KOH}$ . Бескарбонатный раствор  $\text{KOH}$  и раствор  $\text{HNO}_3$  приготавливали из реактива марки “х.ч.” по обычной методике [4]. Концентрация растворов этилендиаминдиантарной кислоты (ЭДДА) изменялась от  $1 \times 10^{-2}$  до  $2.5 \times 10^{-3}$  моль/л. Исследования проводили при соотношениях  $\text{M:L:Y} = 1:1:1$ ;  $2:2:1$ ;  $4:1:4$ .

Потенциометрическое титрование проходило по стандартной методике [5]. Температуру 298.15 К потенциометрической ячейки, титранта и электрода поддерживали с точностью  $\pm 0.10 \text{ K}$  с помощью термостата LOIP и воздушного.

Градуировку стеклянного электрода проводили по следующей методике. Для определения нернстовского коэффициента  $\eta$  проводили измерения ЭДС в буферных растворах с pH 1.68, 4.01, 6.86 и 9.18. При расчете по методу наименьших квадратов эта величина составила  $\eta = 0.05851 \text{ В/ед. pH}$ . Значение  $E^\circ_{\text{каж}}$  определяли по стандартному раствору соляной кислоты с концентрацией 0.01 моль/л при заданном значении ионной силы до и после каждого опыта. Если значения ЭДС различались между собой более, чем на 0.001 В, то опыт отбрасывали. Значение потенциала считалось установившимся, если измеряемое значение ЭДС не изменялось в пределах 0.1 мВ в течение 5 мин.

Полученные при обработке значения  $E^{\circ}_{\text{каж}}$  и  $\eta$  были использованы для расчета  $\text{pH}_c$  растворов по уравнению:

$$\text{pH}_c = \frac{E^{\circ}_{\text{каж}} - E}{\eta},$$

где  $E^{\circ}_{\text{каж}}$  и  $E$  – кажущийся стандартный потенциал стеклянного электрода при  $I = \text{const}$  и экспериментальное значение ЭДС соответственно.

Экспериментальные данные обрабатывали по универсальной программе “PHMETR”, предназначенной для расчета констант равновесия с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [6]. Кривые потенциометрического титрования представлены на рис. 1 и в таблице экспериментальных данных табл. 1.

Измерения проводились в калориметре с изотермической оболочкой, снабженном реакционным сосудом объемом 60 см<sup>3</sup>, электрической градуировкой при  $T = (293.15\text{--}308.15) \pm 0.01$  К и  $P = 100.5 \pm 0.7$  кПа и автоматической регистрацией температуры [7]. Работу установки проверяли по интегральной энтальпии растворения кристаллического хлорида калия в воде и считали годной для измерения, если определяемое в ней значение  $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O}) = 17.25 \pm 0.06$  кДж/моль отличалось от нормативного  $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O}) = 17.22 \pm 0.04$  кДж/моль на 0.3% [8]. Доверительный интервал среднего значения  $\Delta H$  рассчитывали с вероятностью 0.95.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет констант устойчивости смешанных комплексов исследуемых металлов проводили с учетом протекания следующих процессов:

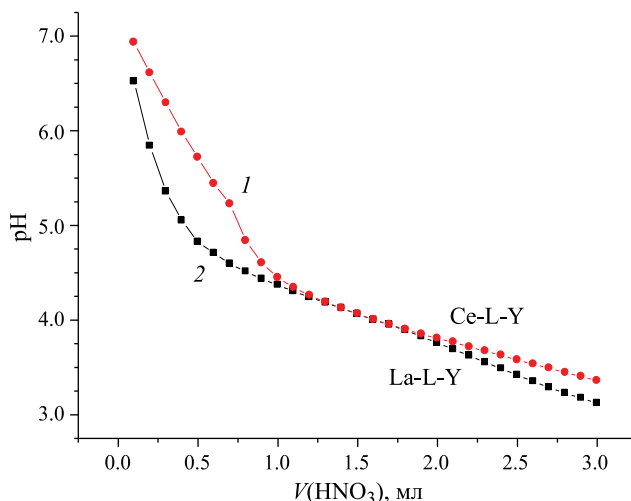
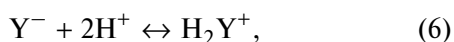
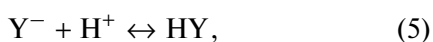
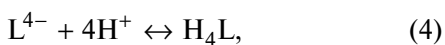
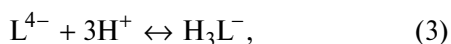
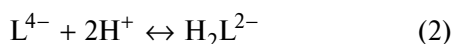
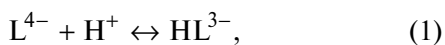
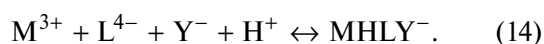
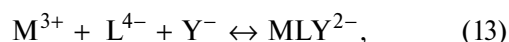
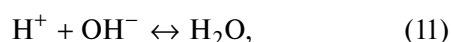
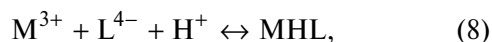


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования систем Ce–L–Y (1) и La–L–Y (2) при соотношении 2:1:2



В расчетах использовали константы диссоциации ЭДДЯ, полученные в работе [9] и пересчитанные на значение ионной силы раствора  $I = 0.2$ :  $\text{p}K_1 = 3.00$ ,  $\text{p}K_2 = 3.77$ ,  $\text{p}K_3 = 6.93$ ,  $\text{p}K_4 = 10.11$ ; и константы диссоциации глицина, полученные в работе [10]:  $\text{p}K_1 = 2.32$ ,  $\text{p}K_2 = 9.60$  при  $I = 0.2$  (KCl). Константы устойчивости комплексов церия с глицином взяли из работы [11]:  $\lg K_1 = 4.42$ ,  $\lg \beta_2 = 7.94$ . Константы устойчивости комплексов ЭДДЯ с исследуемыми металлами, которые получили в нашей лаборатории, представлены в табл. 2. Учитывали также возможность гидролиза ионов исследуемых металлов [12]. Константа ионизации воды на “фоне”  $\text{KNO}_3$  была взята из [13].

Критерием адекватности выбранной модели служили различия между рассчитанными

**Таблица 1.** Экспериментальными данные потенциометрического титрования системы Се–ЭДДЯ–Глицин = 2-1-2

| $V$ , мл | $E$ , В | рН    | $C_{\text{ЭДДЯ}} \times 10^{-3}$ | $C_{\text{Gly}} \times 10^{-3}$ | $C_{\text{Ce}^{3+}} \times 10^{-3}$ | $C_{\text{кон}}$ | $C_{\text{HNO}_3}$ |
|----------|---------|-------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|------------------|--------------------|
|          |         |       | моль/л                           |                                 |                                     |                  |                    |
| 0.1      | –3.6    | 6.658 | 4.976                            | 9.924                           | 9.968                               | 0.022058         | 0.00035            |
| 0.2      | 13.5    | 6.359 | 4.956                            | 9.882                           | 9.927                               | 0.021966         | 0.000697           |
| 0.3      | 27.1    | 6.121 | 4.935                            | 9.842                           | 9.886                               | 0.021876         | 0.001042           |
| 0.4      | 38.7    | 5.918 | 4.915                            | 9.801                           | 9.845                               | 0.021786         | 0.001383           |
| 0.5      | 55.2    | 5.630 | 4.895                            | 9.761                           | 9.805                               | 0.021696         | 0.001722           |
| 0.6      | 72.8    | 5.322 | 4.875                            | 9.721                           | 9.765                               | 0.021608         | 0.002058           |
| 0.7      | 93.4    | 4.962 | 4.855                            | 9.682                           | 9.725                               | 0.02152          | 0.002391           |
| 0.8      | 110     | 4.671 | 4.835                            | 9.643                           | 9.686                               | 0.021433         | 0.002722           |
| 0.9      | 120.6   | 4.486 | 4.816                            | 9.604                           | 9.647                               | 0.021347         | 0.00305            |
| 1        | 127.2   | 4.371 | 4.796                            | 9.565                           | 9.608                               | 0.021261         | 0.003375           |
| 1.1      | 132.5   | 4.278 | 4.777                            | 9.527                           | 9.570                               | 0.021176         | 0.003698           |
| 1.2      | 136.8   | 4.203 | 4.758                            | 9.489                           | 9.532                               | 0.021092         | 0.004018           |
| 1.3      | 140.8   | 4.133 | 4.739                            | 9.451                           | 9.494                               | 0.021008         | 0.004336           |
| 1.4      | 144     | 4.077 | 4.721                            | 9.414                           | 9.4573                              | 0.020925         | 0.004651           |
| 1.5      | 147.4   | 4.017 | 4.702                            | 9.377                           | 9.419                               | 0.020843         | 0.004963           |
| 1.6      | 150.4   | 3.965 | 4.684                            | 9.340                           | 9.382                               | 0.020761         | 0.005273           |
| 1.7      | 153.4   | 3.913 | 4.665                            | 9.304                           | 9.346                               | 0.02068          | 0.005581           |
| 1.8      | 156.1   | 3.865 | 4.647                            | 9.268                           | 9.309                               | 0.0206           | 0.005886           |
| 1.9      | 158.7   | 3.820 | 4.629                            | 9.232                           | 9.273                               | 0.02052          | 0.006189           |
| 2        | 161.5   | 3.771 | 4.611                            | 9.196                           | 9.238                               | 0.020441         | 0.00649            |
| 2.1      | 163.9   | 3.729 | 4.594                            | 9.161                           | 9.202                               | 0.020362         | 0.006788           |
| 2.2      | 166.4   | 3.685 | 4.576                            | 9.126                           | 9.167                               | 0.020284         | 0.007084           |
| 2.3      | 168.2   | 3.654 | 4.559                            | 9.091                           | 9.132                               | 0.020207         | 0.007378           |
| 2.4      | 171.6   | 3.594 | 4.541                            | 9.056                           | 9.097                               | 0.02013          | 0.00767            |
| 2.5      | 173.9   | 3.554 | 4.524                            | 9.022                           | 9.063                               | 0.020054         | 0.007959           |
| 2.6      | 176.5   | 3.509 | 4.507                            | 8.988                           | 9.029                               | 0.019978         | 0.008246           |
| 2.7      | 179     | 3.465 | 4.490                            | 8.954                           | 8.995                               | 0.019903         | 0.008531           |
| 2.8      | 181.5   | 3.421 | 4.473                            | 8.921                           | 8.961                               | 0.019829         | 0.008814           |
| 2.9      | 184     | 3.378 | 4.457                            | 8.888                           | 8.928                               | 0.019755         | 0.009095           |
| 3        | 186.5   | 3.334 | 4.440                            | 8.854                           | 8.894                               | 0.019682         | 0.009373           |

и экспериментальными величинами рН. Они были знакопеременными и не превышали погрешности эксперимента.

Расчеты показали, что в системе Се(III)–L–Y образуются комплексы  $\text{CeLY}^{2-}$  и  $\text{CeHLY}^-$ , а La(III)–L–Y – комплексы состава  $\text{LaLY}^{2-}$ ,  $\text{LaHLY}^-$  и  $\text{LaH}_2\text{LY}$ . Значения констант устойчивости образующихся комплексов приведены в табл. 3.

Были определены тепловые эффекты смешения растворов комплексонов лантаноидов, содержащих фоновый электролит (нитрат калия), со щелочными растворами дополнительного лиганда (глицина)  $\text{pH}_{\text{исх}}$  10.2. Рабочие растворы глицина и ЭДДЯ готовили по точной навеске препаратов,

**Таблица 2.** Константы устойчивости ( $\lg\beta$ ) комплексов ЭДДЯ с  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$  при  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $I = 0.2$ 

| Металл           | $\lg\beta(\text{ML}^-)$ | $\lg\beta(\text{MHL})$ |
|------------------|-------------------------|------------------------|
| $\text{Ce}^{3+}$ | 11.94                   | 16.13                  |
| $\text{La}^{3+}$ | 10.80                   | 15.20                  |

для создания рН раствора добавляли необходимый объем стандартного раствора КОН. В калориметрический стакан помещали раствор нитрата церия(III) (с концентрацией 0.0049736 моль/л раствора) или нитрата лантана(III) (с концентрацией

**Таблица 3.** Константы устойчивости ( $\lg\beta$ ) комплексов ЭДДЯ и глицина с  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$  при  $T = 298.15\text{ K}$ ,  $I = 0.2$

| Металл           | Соотношение | $\lg K(\text{MLY}^{2-})$ | $\lg K(\text{MHLY}^-)$ | $\lg K(\text{MH}_2\text{LY})$ |
|------------------|-------------|--------------------------|------------------------|-------------------------------|
| $\text{Ce}^{3+}$ | 1:1:1       | $17.25 \pm 0.08$         | —                      | —                             |
|                  | 2:1:2       | $17.16 \pm 0.09$         | $23.71 \pm 0.15$       | —                             |
| $\text{La}^{3+}$ | 1:1:1       | $19.39 \pm 0.08$         | $22.55 \pm 0.08$       | $28.84 \pm 0.09$              |
|                  | 2:1:2       | $19.18 \pm 0.10$         | $23.09 \pm 0.10$       | $28.55 \pm 0.10$              |
|                  | 4:1:4       | —                        | $23.50 \pm 0.10$       | $28.13 \pm 0.12$              |

**Таблица 4.** Тепловые эффекты взаимодействия раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  в комплексоне с растворами КРер при  $298\text{ K}$ , на фоне нитрата калия

| $m_{\text{KGly}}, \text{ г}$ | $-\Delta_{\text{mix}} H, \text{ кДж/моль}$ | $m_{\text{KGly}}, \text{ г}$ | $-\Delta_{\text{dil}} H, \text{ кДж/моль}$ |
|------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------|
| $I=0.2$                      |                                            |                              |                                            |
| 0.1012                       | $122.00 \pm 0.25$                          | 0.1013                       | $12.20 \pm 0.26$                           |
| 0.1035                       | $123.41 \pm 0.27$                          | 0.1033                       | $12.33 \pm 0.28$                           |
| 0.1061                       | $132.62 \pm 0.25$                          | 0.1052                       | $12.65 \pm 0.25$                           |
| 0.2125                       | $133.31 \pm 0.28$                          | 0.2126                       | $13.30 \pm 0.26$                           |
| 0.2235                       | $134.42 \pm 0.28$                          | 0.2225                       | $13.45 \pm 0.29$                           |
| 0.2167                       | $135.76 \pm 0.29$                          | 0.2187                       | $13.36 \pm 0.26$                           |
| 0.3122                       | $136.45 \pm 0.25$                          | 0.3112                       | $13.12 \pm 0.26$                           |
| 0.3101                       | $134.22 \pm 0.21$                          | 0.3111                       | $13.69 \pm 0.22$                           |
| 0.3997                       | $136.50 \pm 0.29$                          | 0.4007                       | $13.80 \pm 0.29$                           |
| 0.4272                       | $135.12 \pm 0.25$                          | 0.4372                       | $14.14 \pm 0.29$                           |
| 0.4352                       | $145.42 \pm 0.25$                          | 0.4352                       | $14.32 \pm 0.29$                           |
| 0.4661                       | $143.16 \pm 0.22$                          | 0.4681                       | $14.96 \pm 0.22$                           |

0.0051736 моль/л раствора) объемом 40.02 мл с заданным значением ионной силы и растворе комплексона. В ампуле находился раствор KGly (исходной концентрации 0.4122 моль/кг раствора). Были также измерены теплоты разведения KGly в растворах фонового электролита и раствора комплексона. Экспериментальные данные по суммарным тепловым эффектам для исследуемой системы представлены в табл. 4.

На основании экспериментально полученного массива данных, рассчитывали теплоты реакций комплексообразования, удовлетворяющие минимуму функции:

$$F = \sum_{i=1}^n (\Delta_r H_i^{\text{эксп}} - \Delta_r H_i^{\text{расч}}) \cdot \omega_i^2 \rightarrow \min. \quad (15)$$

Экспериментальный тепловой эффект взаимодействия растворов  $\text{Ce}(\text{III})$  или  $\text{La}(\text{III})$ , глицина и ЭДДЯ имеет вид:

$$\Delta_{\text{mix}} H - \Delta_{\text{dil}} H = \alpha_1 \Delta_r H_{\text{MeLY}} + \sum \alpha_i \Delta_r H_i, \quad (16)$$

где  $\Delta_{\text{mix}} H$  — тепловой эффект взаимодействия растворов  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  с растворами глицина и ЭДДЯ, имеющими заданное значение pH,  $\Delta_{\text{dil}} H$  — теплота разведения  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  в растворах фонового электролита,  $\alpha_1$  — полнота протекания процесса (13),  $\sum \alpha_i \Delta_r H_i$  — вклад одновременно протекающих побочных процессов (1)–(12), (14) в измеряемый тепловой эффект;  $n$  — число опытов;  $\omega_i$  — весовой множитель, определяемый по соотношению:

$$\omega_i = A / \sigma_i^2, \quad (17)$$

где  $A$  — произвольное число, позволяющее выбрать удобное для расчета значение  $\omega_i$ ;  $\sigma_i^2$  — дисперсия.

По экспериментальным данным (табл. 3) были рассчитаны среднеарифметические значения тепловых эффектов по результатам трех- четырех опытов. Для расчета доверительного интервала среднего значения  $\Delta H$  по статистике Стьюдента  $t_\alpha = 3.18$  был взят при доверительной вероятности 0.95. Необходимые для расчета энтальпии процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах глицина и ЭДДЯ взяты из работ [14, 15]. Энтальпию образования

**Таблица 5.** Термодинамические характеристики реакций образования комплексов ЭДДЯ и глицина с  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$  при  $T = 298.15 \text{ K}$ ;  $I = 0.2$

| Процесс                                                                                           | $\lg \beta$      | $-\Delta_r H$ , кДж/моль | $-\Delta_r G$ , кДж/моль | $\Delta_r S$ , Дж/(мольК) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| $\text{Ce}^{3+} + \text{L}^{4-} + \text{Y}^- \leftrightarrow \text{CeLY}^{2-}$                    | $17.16 \pm 0.09$ | $82.33 \pm 0.30$         | $97.95 \pm 0.51$         | $52.4 \pm 0.8$            |
| $\text{La}^{3+} + \text{L}^{4-} + \text{Y}^- \leftrightarrow \text{LaLY}^{2-}$                    | $19.18 \pm 0.10$ | $80.21 \pm 0.30$         | $109.48 \pm 0.52$        | $98.2 \pm 0.8$            |
| $\text{Ce}^{3+} + \text{L}^{4-} + \text{Y}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CeHLY}^-$         | $23.71 \pm 0.15$ | $84.57 \pm 0.30$         | $135.34 \pm 0.56$        | $170.3 \pm 0.8$           |
| $\text{La}^{3+} + \text{L}^{4-} + \text{Y}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{LaHLY}^-$         | $23.09 \pm 0.10$ | $83.92 \pm 0.30$         | $131.79 \pm 0.52$        | $160.6 \pm 0.8$           |
| $\text{La}^{3+} + \text{L}^{4-} + \text{Y}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{LaH}_2\text{LY}$ | $28.55 \pm 0.10$ | $85.86 \pm 0.30$         | $162.96 \pm 0.52$        | $258.2 \pm 0.8$           |

комплекса  $\text{MeLY}^{2-}$  рассчитывали по универсальной программе HEAT [16] путем минимизации критериальной функции  $F$  по искомым параметрам. Рассчитанные энтальпии приведены в табл. 5.

Катионы редкоземельных элементов могут давать достаточно прочные соединения с аминокислотами. Катионы лантаноидов проявляют высокие координационные числа, следовательно насыщение координационной емкости катиона за счет одной молекулы комплексонов достигаться не будет. Дополнительный лиганд аминокислоты, может служить элементом достройки структуры комплекса с максимальным использованием координационной емкости катиона. Изучаемые нами реакции сопровождаются экзотермическим и положительным изменением энтропии. В работах [17–20], авторы связывают аналогичные термодинамические данные с вытеснением молекул воды из внутренней координационной сферы  $\text{LnEdta}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2,3$ ) при присоединении второго лиганда (аминокислоты). Авторы отмечают, что образование комплексов не сопровождается уменьшением дентатности основного лиганда Edta. Аналогичные реакции с участием координационно насыщенных комплексонатов Ni, Си, Zn и Cd сопровождаются резко отрицательным изменением энтропии, что обусловлено уменьшением дентатности этилендиаминтетраацетата.

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания (базовая часть), проект № FZZW-2023-0008. Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГУХТ (при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант № (075-15-2021-671).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горболютова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 9. С. 1426.
2. Чернова С.П., Трубочева Л.В. // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 3–4. С. 336.
3. Prakash O., Kumar R., Kumar R. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2007. V. 42. P. 868.
4. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. С. 235.
5. Лыткин А.И., Крутова О.Н., Черников В.В., и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1609.
6. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
7. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. T. 130. P. 457.
8. Wadsö I., Goldberg R.N. // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. P. 1625.
9. Гридчин С.Н., Тукумова Н.В., Литвиненко В.Э., и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 10. С. 32.
10. Farkas E., Enyedy E., Micera G., Garribba E. // Polyhedron. 2000. V. 19. P. 1727.
11. Patel A., Joshi J. // J. Indian Chem. Soc. 1996. V. 73. P. 71.
12. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
13. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. № 6. С. 740.
14. Васильев В.П., Кочергина Л.А. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 9. С. 2042.
15. Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1429.
16. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
17. Титова Е.С., Пырзу Д.Ф., Козловский Е.В. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 8. С. 1421.
18. Порай-Кошиц М.А., Полюнова Т.Н. // Координац. химия. 1984. Т. 10. № 6. С. 725.
19. Кривоногих Т.С., Пырзу Д.Ф., Козловский Е.В. // Там же. 2010. Т. 36. № 7. С. 555.
20. Кривоногих Т.С., Титова Е.С., Пырзу Д.Ф., Козловский Е.В. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 1. С. 132.