

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.49:546.56

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВИТАМИНА В₁
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2022 г. О. Ю. Зеленин^{а,*}, О. В. Горнухина^{б,**}

^а Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия

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

*e-mail: oleg.zelenin.ivanovo@yandex.ru

**e-mail: ov_gor@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2021 г.

После доработки 19.07.2021 г.

Принята к публикации 20.07.2021 г.

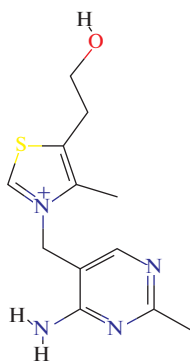
Методом потенциометрического титрования определена константа диссоциации тиамин гидрохлорида в водном растворе при температуре 298.15 К и значениях ионной силы раствора 0.5, 1.0 и 1.5 (на фоне нитрата калия). На калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой измерены тепловые эффекты растворения кристаллического тиамин гидрохлорида в воде и растворах гидроксида калия при температуре 298.15 К и различных значениях ионной силы раствора, а также получены стандартные термодинамические характеристики процессов диссоциации. С использованием спектрофотометрических измерений изучены спектры поглощения водных растворов тиамин гидрохлорида в интервале рН от 2.8 до 11.4 и температуре 298.15 К. На основании проведенных исследований установлено, что витамин В₁ ведет себя в водных растворах как одноосновная кислота и определены стандартные термодинамические характеристики процесса диссоциации тиамин гидрохлорида в водном растворе при стандартных условиях.

Ключевые слова: тиамин гидрохлорид, калориметрия, спектрофотометрия, потенциометрия, кислотно-основные взаимодействия

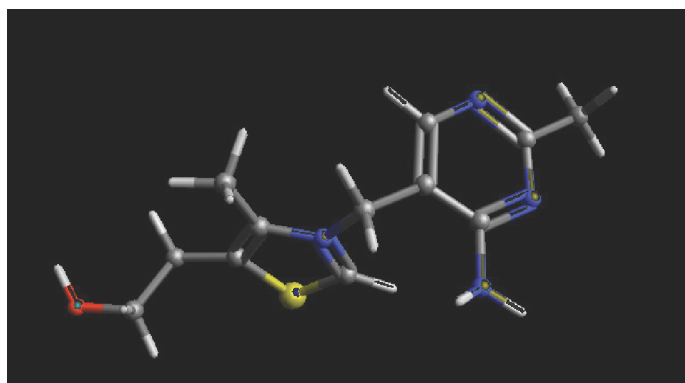
DOI: 10.31857/S0044453722020315

Тиамин (витамин В₁, 3-[(4-амино-2-метил-5-пиримидил)метил]-5-(2-гидроксиэтил)-4-метил-тиазолиум гидрохлорид, C₁₂H₁₇ClN₄OS) содержит в своей химической структуре два кольца — пиримидино-

вое и тиазольное, соединенные метиленовой связью. Обе кольцевые системы в организме синтезируются отдельно в виде фосфорилированных форм, а затем объединяются через четвертичный атом азота:



Cl⁻
Cl—H



Исследование термодинамических свойств водных растворов биологически активных веществ, представляет значительный научный и практический интерес. Ранее нами были опреде-

лены тепловые эффекты растворения ряда алифатических [1–3] и ароматических [4, 5] аминокислот, а также дипептидов и трипептидов [6–10] в водных растворах.

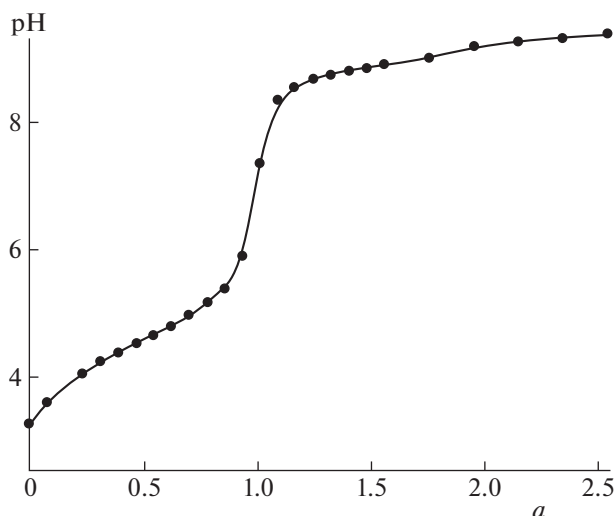


Рис. 1. Типичная кривая титрования 0.01 М раствора тиамин гидрохлорида 0.1 М раствором КОН на фоне KNO_3 при $I = 0.5$ и $T = 298.15$ К.

В литературе отсутствуют достоверные данные по термодинамическим характеристикам реакций кислотно-основного взаимодействия тиамин гидрохлорида, что значительно затрудняет понимание процессов переноса протона в условиях жизнедеятельности организмов.

Настоящая работа посвящается изучению кислотно-основных свойств тиамин гидрохлорида в водном растворе методами потенциометрического титрования, калориметрии и спектрофотометрии при температуре 298.15 К и значении ионной силы раствора 0.5, 1.0 и 1.5, создаваемой нитратом калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический коммерческий препарат тиамин гидрохлорида фирмы “Рош Витамины ЛТД”, Германия. Качество препарата соответствовало требованиям нормативного документа НД 42-10173-01. Процентное содержание витамина в препарате составляло $99.6 \pm 0.2\%$. Бескарбонатный раствор гидроксида калия был приготовлен по стандартной методике [11]. Нитрат калия марки “ч.д.а” был дважды перекристаллизован из бидистиллята и высушен до постоянной массы при температуре 150°C [12].

Потенциометрическое титрование 0.01 М раствора тиамин гидрохлорида проводили в термостатируемой ячейке объемом 50 мл, снабженной магнитной мешалкой. Точный объем (20.03 мл) раствора тиамин с заданным значением ионной силы раствора титровали стандартным раствором КОН, содержащим фоновый электролит, чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления. Титрование прово-

дили при температуре 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 на фоне нитрата калия. Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром З-363/3. В качестве нуль-инструмента был использован рН-метр-милливольтметр рН-340. Точность измерения потенциала составляла ± 0.1 мВ. Температуру потенциометрической ячейки и электродов поддерживали с точностью ± 0.1 К водным термостатом.

Перед снятием каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали по стандартным растворам НСl и КОН, содержащим нитрат калия для создания необходимого ионного раствора. На рис. 1 в качестве примера представлена типичная кривая титрования раствора тиамин гидрохлорида раствором КОН при ионной силе 0.5.

Энтальпии растворения измеряли на герметичном ампульном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой. Объем ячейки в опытах варьировался от 50 до 60 мл. Подробное описание установки приведено в работе [13]. Работу калориметра проверяли путем измерения тепловых эффектов растворения кристаллического хлорида калия и *n*-пропанола в воде. Полученные результаты находятся в хорошем согласовании с литературными данными: $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{KCl}) = 17.25 \pm 0.06$ кДж/моль (17.24 ± 0.02 кДж/моль [14]) и $\Delta_{\text{sol}}H(\infty n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}) = -10.12 \pm 0.11$ кДж/моль (-10.16 ± 0.02 кДж/моль [15]). Термохимические измерения были выполнены при температуре 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 на фоне нитрата калия.

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре *Shimadzu UV-1800*. Воспроизводимость установки: по длине волны ± 0.1 нм; фотометрическая точность ± 0.002 нм. Измерения проводили при температуре 298.15 К, колебание температуры ± 0.1 К. Значения рН водного раствора тиамин гидрохлорида изменяли от 3.4 до 11.4. Концентрация рабочего раствора тиамин равна 0.00005 моль/л. Средняя квадратичная погрешность измеряемых величин составляла не более 5%. Растворы препарата готовились непосредственно перед проведением измерений, путем растворения точной навески тиамин гидрохлорида в свежeproкипяченной дистиллированной воде. Кислотность раствора создавалась путем добавления точного количества титрованного раствора хлороводородной кислоты или гидроксида калия. Величина рН водного раствора контролировалась с помощью рН-метра рН-340.

Таблица 1. Тепловые эффекты ($\Delta_{\text{раст}}H$, кДж/моль) растворения кристаллического тиамин гидрохлорида в водных растворах KNO_3 и смеси $\text{KOH} + \text{KNO}_3$ при 298.15 К

q , г	$\Delta_{\text{раст}}H$	q , г	$\Delta_{\text{раст}}H$	q , г	$\Delta_{\text{раст}}H$
$I = 0.5 (\text{KNO}_3)$		$I = 1.0 (\text{KNO}_3)$		$I = 1.5 (\text{KNO}_3)$	
0.09921	15.47	0.09943	14.97	0.12010	15.19
0.10926	15.04	0.10766	15.21	0.17193	14.82
0.11545	15.45	0.11347	14.73	0.14142	15.14
$\Delta_{\text{раст}}H_{\text{cp}} = 15.32 \pm 0.14$		$\Delta_{\text{раст}}H_{\text{cp}} = 14.97 \pm 0.14$		$\Delta_{\text{раст}}H_{\text{cp}} = 15.05 \pm 0.12$	
$I = 0.5$		$I = 1.0$		$I = 1.5$	
0.1 М $\text{KOH} + 0.4$ М KNO_3		0.1 М $\text{KOH} + 1.4$ М KNO_3		0.1 М $\text{KOH} + 1.4$ М KNO_3	
0.13819	-46.89	0.13798	-48.71	0.13938	-49.44
0.16379	-46.57	0.14186	-48.67	0.15352	-49.08
0.15877	-46.69	0.16330	-47.89	0.15762	-48.67
$\Delta_{\text{раст}}H_{\text{cp}} = -46.71 \pm 0.19$		$\Delta_{\text{раст}}H_{\text{cp}} = -48.42 \pm 0.26$		$\Delta_{\text{раст}}H_{\text{cp}} = -49.06 \pm 0.22$	

Обозначение: q – масса навески тиамин гидрохлорида.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривые титрования 0.01 М раствора тиамин гидрохлорида 0.1 М раствором гидроксида калия имеют одну четко выраженную буферную область и скачок титрования при $a = 1$ (где a – число моль KOH приходящегося на моль тиамин – степень нейтрализации). При $a = 2$ на кривой титрования не наблюдается значительного изменения рН, что может косвенно свидетельствовать о незначительной величине константы диссоциации.

При рассмотрении структуры указанного соединения можно предположить, что тиамин гидрохлорид является, как минимум, одноосновной кислотой (где в качестве диссоциирующей группы выступает аминогруппа в пиримидиновом кольце). Можно было предположить, что в указанном соединении может выступать в качестве диссоциирующей группы гидроксильный протон $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -группы в тиазоловом заместителе.

С целью проверки высказанного предположения, экспериментальные кривые титрования были обработаны с использованием следующих схем. По первой схеме допускалось, что указанное соединение ведет себя как одноосновная кислота. По второй схеме, указанное соединение рассматривалось как лиганд, способный отщеплять более одного иона водорода и вести себя как полиосновная (двухосновная) кислота.

Все измерения считались равноточными. Отклонения расчетных значений рН от экспериментально измеренных были знакопеременными и не превышали 0.03 единицы рН во всем исследуемом интервале рН. Константы ступенчатой диссоциации тиамин гидрохлорида были определены по результатам отдельных титрований при фиксированных значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 на фоне нитрата калия. Воспроизводи-

мость кривых титрования находилась в пределах ± 0.05 единиц рН.

Расчет констант ступенчатой диссоциации тиамин гидрохлорида был выполнен с использованием универсальной компьютерной программы “PHMETR” [16]. Использование при обработке кривых титрования первой расчетной схемы показало, что экспериментальные данные достаточно хорошо описываются и теоретическая кривая титрования удовлетворительно воспроизводит экспериментальную кривую. Обработка результатов по второй схеме, не позволяла описать полученные данные, даже в случае, если считать, что первая константа диссоциации является известной, а отысканию подлежит константа диссоциации тиамин гидрохлорида по второй ступени.

Данный факт подтверждает предположение о том, что тиамин гидрохлорид в водном растворе имеет лишь один кислотно-основный центр с константой диссоциации $pK = 4.59 \pm 0.05$ (при $I = 0.5$), 4.60 ± 0.05 (при $I = 1.0$), 4.57 ± 0.05 (при $I = 1.5$). Термодинамическая константа диссоциации тиамин гидрохлорида в водном растворе, была оценена путем экстраполяции констант, полученных при фиксированных значениях ионной силы на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [17], и составила величину $pK^0 = 4.61 \pm 0.05$.

Анализ полученных данных позволяет отметить, что рост концентрации нитрата калия в растворе не приводит к заметному изменению величины константы диссоциации тиамин гидрохлорида в водном растворе. Ранее [18–21], отмечалось, что такое поведение характерно для изоэлектрических процессов диссоциации. Как указывается в [18], для протонированной NH_2 -группы, присоединенной к ароматическому

Таблица 2. Термодинамические характеристики процесса диссоциации тиамин гидрохлорида в водном растворе при 298.15 К

Ионная сила	pK	$\Delta_{\text{дисс}}G$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{дисс}}H$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{дисс}}S$, Дж/(моль К)
0	4.61 ± 0.05	26.30 ± 0.30	4.15 ± 0.28	102.1 ± 1.3
0.5	4.59 ± 0.05	26.19 ± 0.30	5.13 ± 0.17	105.0 ± 1.1
1.0	4.60 ± 0.05	26.25 ± 0.30	6.44 ± 0.30	109.6 ± 1.4
1.5	4.57 ± 0.05	26.07 ± 0.30	7.12 ± 0.25	111.3 ± 1.3

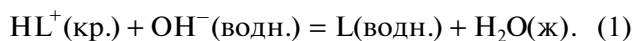
Примечание. Погрешность была найдена как среднеквадратичное отклонение от среднеарифметической величины при $n = 3$.

кольцу, в водных растворах характерно очень низкое значение константы кислотной диссоциации. Так, например, константа диссоциации протонированной аминогруппы в анилине равна приблизительно 4.6. Значение pK аминогруппы в составе других ароматических аминов колеблется в пределах от 4.0 до 5.5, что может служить косвенным критерием правильности выбора расчетной схемы при обработке кривых потенциометрического титрования.

Тепловые эффекты растворения кристаллического препарата в воде, водных растворах нитрата калия и смеси нитрата калия и гидроксида калия проводили в калориметре, описанном в работе [13]. Погрешность экспериментальных данных была найдена как среднеквадратичное отклонение от среднеарифметической величины.

Тепловой эффект диссоциации функциональной группы тиамин гидрохлорида был рассчитан из данных по энтальпиям растворения кристаллического тиамин гидрохлорида в 0.1 М растворе гидроксида калия при заданном значении ионной силы раствора. С целью внесения поправки на тепловой эффект растворения кристаллического препарата в растворе нитрата калия был измерен тепловой эффект растворения кристаллического тиамин в растворе фонового электролита. Результаты эксперимента приведены в табл. 1. Величина рН контролировалась с помощью рН-340. Близкое совпадение экспериментальной и рассчитанной величины рН свидетельствовало о достоверности интерпретации результатов калориметрических измерений. Расчет равновесного состава растворов проводили с использованием программы “RRSU” [22].

При растворении кристаллического тиамин гидрохлорида в растворах гидроксида калия протекал следующий процесс:



Тепловой эффект диссоциации протонированного тиамин гидрохлорида был вычислен по уравнению:

$$\Delta_{\text{дисс}}H(\text{HL}^+) = -(\Delta_{\text{раст}}H_1(\text{HL}^+) - \Delta_{\text{раст}}H_2(\text{HL}^+))/\alpha + \Delta H_w, \quad (2)$$

где $\Delta_{\text{раст}}H_1(\text{HL}^+)$ – тепловой эффект растворения кристаллического тиамин гидрохлорида в 0.1 М растворе гидроксида калия (кДж/моль); $\Delta_{\text{раст}}H_2(\text{HL}^+)$ – тепловой эффект растворения кристаллического тиамин гидрохлорида в растворе фонового электролита (кДж/моль); ΔH_w – тепловой эффект образования воды из ионов H^+ и OH^- в растворе фонового электролита (кДж/моль) [23]; $\alpha = [\text{HL}^+]/c_{\text{vit}}^0$ – полнота протекания процесса нейтрализации частицы HL^+ ; $[\text{HL}^+]$ – равновесная концентрация частицы HL^+ в конце калориметрического опыта; c_{vit}^0 – общая концентрация тиамин (моль/л), введенная в ампулу, с учетом растворения в объеме калориметрической жидкости.

В условиях калориметрических измерений полнота протекания процесса взаимодействия тиамин гидрохлорида с раствором КОН составляла 99.9%. Тепловые эффекты диссоциации тиамин гидрохлорида, рассчитанные по уравнению (2), приведены в табл. 1.

Наличие данных по теплотам ионизации тиамин гидрохлорида в водном растворе при различных значениях ионной силы позволило получить значение теплового эффекта диссоциации аминогруппы тиамин гидрохлорида при нулевой ионной силе по уравнению с одним индивидуальным параметром (3) [24]

$$\Delta_{\text{дисс}}H(\text{HL}^+) - \Delta z^2\Psi(I) = \Delta_{\text{дисс}}H^0(\text{HL}^+) + iI, \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{дисс}}H(\text{HL}^+)$ и $\Delta_{\text{дисс}}H^0(\text{HL}^+)$ – тепловой эффект процесса диссоциации при фиксированном значении ионной силы и нулевом значении ионной силы соответственно (кДж/моль); Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, рассчитанная теоретически; i – эмпирический коэффициент; I – значение ионной силы (рис. 2). Стандартный тепловой эффект процесса диссоциации тиамин гидрохлорида в водном растворе приведен в табл. 2.

Как можно видеть, с ростом ионной силы раствора происходит увеличение экзотермичности отрыва протона от аминогруппы тиамин гидро-

Таблица 3. Интегральные энтальпии ($\Delta_{\text{раст}}H$, кДж/моль) растворения тиамин гидрохлорида в воде и водных растворах КОН при 298.15 К

q , г	$\Delta_{\text{раст}}H$	q , г	$-\Delta_{\text{раст}}H$
Энтальпии растворения тиамин в воде		Энтальпии растворения тиамин в растворе КОН	
0.00222	20.25	$c_{\text{KOH}} = 0.01$ моль/л; $-\Delta_{\text{раст}}H = 45.72 \pm 0.04$	
0.00326	20.39	0.00221	45.70
0.00389	20.49	0.00358	45.74
0.00500	20.14	0.00515	45.72
0.00609	20.36	$c_{\text{KOH}} = 0.02$ моль/л; $-\Delta_{\text{раст}}H = 45.76 \pm 0.06$	
0.00734	20.17	0.00215	45.77
0.00855	20.28	0.00349	45.80
0.01005	20.26	0.00501	45.73
0.01252	20.16	$c_{\text{KOH}} = 0.03$ моль/л; $-\Delta_{\text{раст}}H = 45.79 \pm 0.09$	
0.01347	20.24	0.00236	45.80
0.01417	20.34	0.00330	45.74
0.01514	20.41	0.00499	45.82

Примечание. Среднее значение теплового эффекта растворения тиамин гидрохлорида в воде равно $\Delta_{\text{раст}}H_{\text{ср}} = 20.29 \pm 0.06$ кДж/моль. Погрешность выражена в виде удвоенного стандартного отклонения среднего результата.

хлорида. Изменение энтропии в процессе диссоциации тиамин гидрохлорида в водном растворе отрицательно и значительно по величине. Это связано с тем, что в процессе диссоциации образуется нейтральная частица, которая менее гидратирована по сравнению с заряженной молекулой тиамин гидрохлорида.

Величины тепловых эффектов растворения кристаллического тиамин гидрохлорида в воде и водных растворах гидроксида калия приведены в табл. 2. Зависимость интегральных энтальпий растворения от концентрации тиамин гидрохлорида в воде представлены на рис. 2. Как видно, процесс растворения кристаллического тиамин гидрохлорида в воде является эндотермичным процессом и величина теплового эффекта растворения сравнительно мало изменяется с ростом

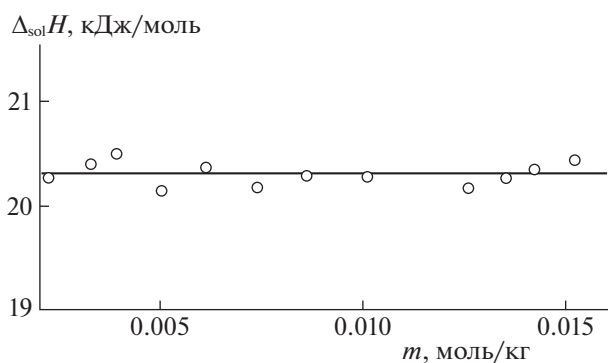


Рис. 2. Зависимость энтальпий растворения тиамин гидрохлорида в воде от концентрации витамина при $T = 298.15$ К.

концентрации. Полученные результаты показывают, что в пределах погрешности измерения при $m < 0.02$ моль/кг H_2O , что величины интегральных энтальпий растворения не зависят от концентрации растворенного вещества. Аналогичная картина наблюдается и в случае теплот растворения кристаллического тиамин гидрохлорида в водных растворах КОН. Таким образом, за стандартную величину энтальпии растворения тиамин гидрохлорида в воде было принято значение, полученное с использованием первого приближения теории Дебая–Хюккеля [17]: $\Delta_{\text{раст}}H^0(\text{HL}^+) = 20.31 \pm 0.07$ кДж/моль. Можно видеть, что указанное значение в пределах погрешности согласуется со средним значением теплового эффекта растворения тиамин гидрохлорида в воде: $\Delta_{\text{раст}}H_{\text{ср}}(\text{HL}^+) = 20.29 \pm 0.06$ кДж/моль.

Данные табл. 3 показывают, что тепловой эффект растворения тиамин гидрохлорида в водных растворах гидроксида калия в пределах погрешности практически не зависит от концентрации щелочи. Стандартный тепловой эффект растворения в растворе КОН рассчитывали как средневзвешенное значение между средними концентрационными значениями теплового эффекта растворения тиамин гидрохлорида в водном растворе КОН и значение составило $\Delta_{\text{раст}}H^0(\text{HL}^+) = -45.76 \pm 0.05$ кДж/моль.

Как можно видеть из рис. 3, при изменении pH раствора от 3.4 до 11.4 спектр поглощения раствора витамина B_1 изменяется незначительно (происходит сдвиг максимума поглощения от 245 до 234 нм). Вероятно, это может служить косвенным доказательством того, что в ходе кислотной дис-

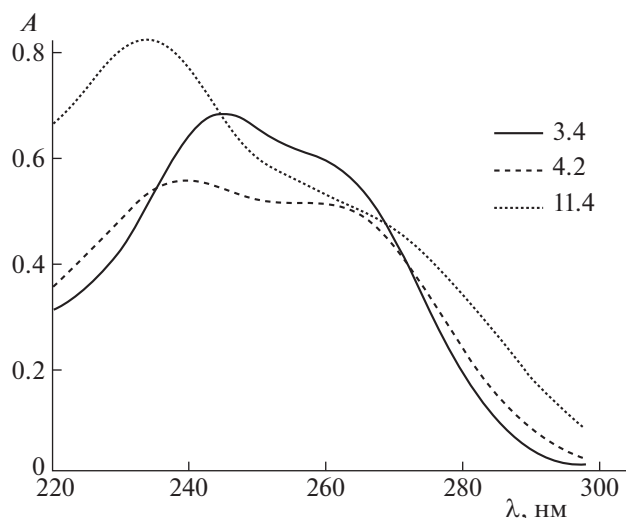


Рис. 3. Электронные спектры поглощения тиамин гидрохлорида в водном растворе при различных значениях рН и $T = 298.15$ К.

социации кислотно-основный центр молекулы не претерпевает значительной перестройки. Данный вывод является вполне очевидным и подтверждает предположение о том, что данное соединение является одноосновной кислотой, сделанное при потенциометрическом исследовании процессов диссоциации тиамин гидрохлорида в водном растворе.

Так, в кислой среде в растворе существует частица, в состав которой входит протонированная NH_3^+ -группа. При увеличении рН среды в растворе устанавливается динамическое равновесие $\text{R-NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{R-NH}_2$, что приводит к смещению максимума на спектре поглощения на 5 нм и значительному понижению оптической плотности раствора. Рост рН раствора приводит к дальнейшему смещению максимума и свидетельствует о том, что в растворе образовалась качественно новая спектрально активная частица.

Следует отметить, что полученные в настоящей работе величины получены впервые. Таким образом, полученные термодинамические характеристики процесса диссоциации тиамин гидрохлорида в водном растворе являются ключевыми величинами в термохимии витаминов, которые пополняют банк данных термохимических характеристик процессов диссоциации в растворах биолгандов, а также открывают возможность проведения строгих термодинамических расчетов в биологических системах и процессах с участием витамина В₁.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А., Соловьева О.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2003. Т. 46. Вып. 4. С. 78.
2. Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А., Платонычева О.Н. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1588.
3. Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А. // Там же. 2003. Т. 77. № 5. С. 780.
4. Зеленин О.Ю. // Там же. 2005. Т. 79. № 5. С. 788.
5. Зеленин О.Ю. // Там же. 2005. Т. 79. № 8. С. 1424.
6. Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Горбашова Е.А. и др. // Там же. 2020. Т. 94. № 9. С. 1361. (DOI:). <https://doi.org/10.31857/S0044453720090083>
7. Гридчин С.Н., Чернявская Н.А., Никольский В.М. // Там же. 2020. Т. 94. № 9. С. 1434. <https://doi.org/10.31857/S0044453720090095>
8. Гридчин С.Н. // Там же. 2016. Т. 90. № 11. С. 1649.
9. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др. // Там же. 2020. Т. 94. № 1. С. 71. <https://doi.org/10.31857/S0044453720010197>
10. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др. // Там же. 2019. Т. 93. № 2. С. 273. <https://doi.org/10.31857/S0044453720010197>
11. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962, 398 с.
12. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974.
13. Кустов А.В. Сольватация и состояние бромидов аммония и тетраалкиламмония в смесях воды с апротонными растворителями. Дисс...канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2000. 172 с.
14. Гуревич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1982. Т. 4. кн. 1. 623 с.
15. Hallen D., Nillson S.-O., Rothschild W., Wadso I. // J. Chem. Thermodyn., 1986. V. 18. P. 429.
16. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
17. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982, 320 с.
18. Зеленин О.Ю. Автореф. дисс...канд. хим. наук., Иваново: ИГХТУ, 2003, 16 с.
19. Васильев В.П., Зайцева Г.А. Межвузовский сборник, Иваново, 1979, с. 94.
20. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Проворова Н.В. // Журн. орган. химии. 1978. Т. 48. Вып. 9. С. 2128.
21. Гаравин В.Ю. Автореф. дисс...канд. хим. наук., Иваново: ИХТИ, 1985, 28 с.
22. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Наука, 1964, 235 с.
23. Васильев В.П., Шеханова Л.Д. // Журн неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
24. Васильев В.П., Ясинский Ф.Н. // Там же. 1978. Т. 23. № 3. С. 579.