

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ МОНОЯДЕРНЫХ И БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) С ТИОМОЧЕВИНОЙ И N-ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2022 г. А. С. Самадов<sup>a,\*</sup>, И. В. Миронов<sup>b</sup>, А. Г. Чередниченко<sup>c</sup>, Г. З. Казиев<sup>a</sup>,  
Э. Ф. Файзуллозода<sup>d</sup>, А. Ф. Степнова<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Московский педагогический государственный университет, 129164 Москва, Россия

<sup>b</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>c</sup>Российский университет дружбы народов, 115419, Москва, Россия

<sup>d</sup>Таджикский национальный университет, 734025 Душанбе, Республика Таджикистан

\*e-mail: s.s.rasul@mail.ru

Поступила в редакцию 29.10.2021 г.

После доработки 29.10.2021 г.

Принята к публикации 02.12.2021 г.

Потенциометрическим методом с использованием серебряного электрода изучены равновесия комплексообразования ионов серебра(I) с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной (L) в интервале температур 278.16–318.16 К при ионной силе  $I = 0.11$  М ( $0.1 \text{ NaNO}_3 + 0.01 \text{ HNO}_3$ ). Установлено, что в исследуемых системах в широкой области концентраций ионов  $\text{Ag}^+$  ( $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$ ) в растворе при разных температурах присутствуют моно- и биядерные комплексы; в обеих системах доминирует форма  $\text{Ag}_2\text{L}_3^{2+}$ . Показано, что с ростом температуры устойчивость моно- и биядерных комплексов уменьшается. Для моноядерных комплексов определены термодинамические параметры ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ ).

**Ключевые слова:** комплексообразование, ионы серебра(I), моно- и биядерные комплексы, константа устойчивости, влияние температуры, потенциометрия

DOI: 10.31857/S0044453722060218

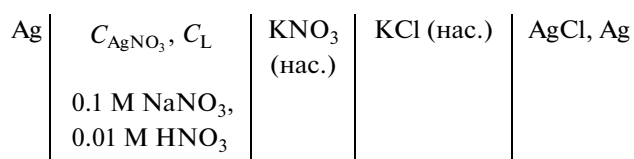
Комплексные соединения серебра (I) с органическими лигандами, благодаря их антимикробному действию широко используются в медицине. Наиболее эффективными из них являются комплексы  $\text{Ag(I)}$  с серосодержащими органическими лигандами, такие как “Сульфадиазин” [1, 2], “Аргакрил” [3] и др. Серосодержащие лиганды с ионами  $\text{Ag}^+$  образуют стабильные комплексы, которые играют важную роль в биологии, как средство обеспечения биодоступности ионов серебра для организма. Антимикробная активность комплексов соединения тиомочевинны и хитозана с серебром (I) и наночастиц серебра, конъюгированных с тиосемикарбазидом, изучены в работах [4–6]. Определено, что эти соединения проявляют широкий спектр антимикробной активности в отличие от исходных веществ, а также, что антибактериальная активность этих комплексов выше, чем противогрибковая. Кроме того, тиомочевина и ее производные находят применение при извлечении благородных металлов, в том числе серебра, из различного сырья [7–11].

Процессы комплексообразования серебра (I) с тиомочевинной в водном растворе изучены потенциометрическими и спектрофотометрическими методами в работах [12–16]. Показано, что серебро (I) с тиомочевинной способно образовывать моноядерные [14, 15] и биядерные комплексы [12, 13, 16]. В работах [17, 18] нами были изучены равновесия комплексообразования серебра (I) с тиомочевинной и некоторыми ее производными при 25°C в водном растворе. В продолжение этих исследований в данной работе изучено комплексообразование ионов серебра (I) с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной при 278.16–318.16 К в водном растворе с целью установления влияния температуры на устойчивость комплексов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали нитрат серебра(I) (“х.ч.”), тиомочевину (“ос.ч.”) и N-фенилтиомочевину (L) (“х.ч.”). Исследования проводили потенциометрическим методом в

интервале температур 278.16–318.16. ЭДС системы измеряли в соответствии со схемой:



Индикаторным электродом служила Ag проволока, электродом сравнения – НХСЭ. ЭДС системы измеряли с помощью прибора “ЭКСПЕРТ – 001, РФ”. С целью проверки обратимости используемого серебряного электрода проводили измерения ЭДС цепи с  $C_L = 0$  и переменной концентрацией  $C_{\text{Ag}}$  от  $1.0 \times 10^{-5}$  до  $1.0 \times 10^{-3}$  М в той же ионной среде. Оказалось, что при таких условиях  $C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+]$ . Наклон зависимости  $E = E^\ominus + \theta \lg C_{\text{Ag}}$  при разных температурах составил  $\theta = (55-63) \pm \pm 2$  мВ, что соответствует теоретическому значению. Величина  $E^\ominus = 591.4$  мВ при 298.16 К, что с учетом потенциала НХСЭ ( $\approx 200$  мВ) тоже вполне соответствует стандартному потенциалу пары  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . Все измерения потенциалов проводили в интервале температур 278.16–318.16 К в термостатированной ячейке. Непостоянство температуры при 278.16 и 288.16 К не превышало  $\pm 0.3$  К, а при 298.16, 308.16 и 318.16 К было равно  $\pm 0.1$  К. Использовали растворы  $\text{AgNO}_3$ , тиомочевины (L) и N-фенилтиомочевины (L) с концентрациями  $C_{\text{Ag}} = 1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$  моль/л и  $C_L = 1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$  моль/л. Ионную силу раствора, содержащего 0.1 М  $\text{NaNO}_3$  (“х.ч.”) и 0.01 М  $\text{HNO}_3$ , поддерживали постоянной. В ходе эксперимента раствор с заданной величиной  $C_{\text{Ag}}^0$  титровали раствором тиомочевины и N-фенилтиомочевины с измерением потенциала серебряного электрода. При изучении равновесий при разных температурах в каждой серии титрования отклонение показаний потенциалов не превышало 2–3 мВ.

Расчет констант устойчивости ввиду сложности системы проводили двумя способами. В первом из них обработку экспериментальных данных для образования моно- и биядерных комплексов  $\text{AgL}_i^+$  и  $\text{Ag}_2\text{L}_i^{2+}$  ( $i = 1-6$ ) осуществляли итерационно с использованием модифицированных функций Ледена [19]. В области  $C_{\text{Ag}} < 1 \times 10^{-4}$  М, в которой в системе в основном преобладают моноядерные комплексы, используемая функция Ледена имела вид:

$$F([\text{L}]) = \sum \beta_{li} [\text{L}]^{i-1} = \frac{C_{\text{Ag}^+} - [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{L}]}, \quad (1)$$

где  $C_{\text{Ag}}$  – общая концентрация ионов  $\text{Ag}^+$ ;  $[\text{Ag}^+]$  и  $[\text{L}]$  – равновесные концентрации ионов  $\text{Ag}(\text{I})$ , тиомочевины и N-фенилтиомочевины. Для более высоких концентраций ионов  $\text{Ag}^+$  ( $C_{\text{Ag}} \geq 1 \times 10^{-4}$  М),

где предполагалось образование биядерных комплексов, использовали функцию:

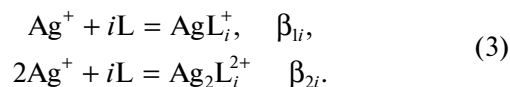
$$F([\text{L}]) = \sum \beta_{2i} [\text{L}]^i = \frac{C_{\text{Ag}^+} - [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]^2}. \quad (2)$$

Величины равновесной концентрации  $[\text{Ag}^+]$  в ходе титрования рассчитывали из значений потенциалов при помощи уравнения Нернста:  $\theta \lg([\text{Ag}^+]/C_{\text{Ag}}^0) = \Delta E = E - E^0$ , где  $E^0$  – потенциал серебряного электрода в исходном растворе с концентрацией  $C_{\text{Ag}}^0$  в отсутствие лигандов.

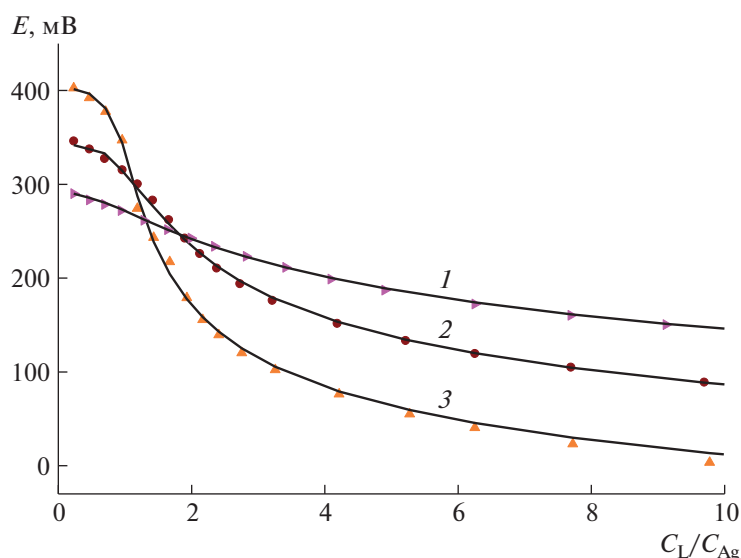
Другой вариант обработки экспериментальных данных следующий. В каждой серии потенциометрического титрования на основе аналитических концентраций реагирующих реагентов ( $C_{\text{Ag}}$  и  $C_L$ ) и констант равновесий первого приближения рассчитывали равновесные концентрации образующихся комплексов. С помощью рассчитанных величин  $[\text{Ag}^+]_{\text{calc}}$  и  $[\text{Ag}^+]_{\text{exp}}$  находили значение целевой функции  $S^2 = \Sigma (\lg[\text{Ag}^+]_{\text{calc}} - \lg[\text{Ag}^+]_{\text{exp}})^2$ . Каждый раз варьировали величины констант и заново проводили расчет равновесного состава комплексов до минимального значения  $S^2$ . В ходе обработки исключали те формы комплексов, которые не приводили к улучшению описания данных. Таким образом, данную обработку проводили как для отдельных серий титрования, так и для всего набора данных при разных температурах. Используемый вариант полностью аналогичен нелинейному МНК с единственным отличием, которое состоит в том, что расчет равновесного состава по заданному общему составу и константам проводится численно в отдельном блоке [17, 20]. Погрешности констант устойчивости комплексов определяли из значений констант, полученных при разных сериях титрования в доверительной области ( $P = 0.95$ ) [21].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование комплексообразования серебра(I) с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной в водном растворе выполняли путем потенциометрического титрования в широкой области концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  и лигандов. В обеих системах при разных температурах происходит моно- и биядерное комплексообразование, как при 298.16 К [17, 18]:



В области низких концентраций ( $C_{\text{Ag}^+} < 1 \times 10^{-4}$  М) при разных температурах образуются преимущественно моноядерные, а при более высоких ( $1 \times 10^{-4} \leq C_{\text{Ag}^+} \leq 1 \times 10^{-3}$  М) – биядерные комплек-



**Рис. 1.** Зависимости потенциала серебряного электрода ( $E_i$ , мВ) от соотношения  $C_L/C_{Ag}$  для тиомочевины (L) при 298.16 К;  $C_{Ag^+} = 1 \times 10^{-5}$  (1),  $1 \times 10^{-4}$  (2) и  $1 \times 10^{-3}$  М (3). Точки – эксперимент, линии – расчет.

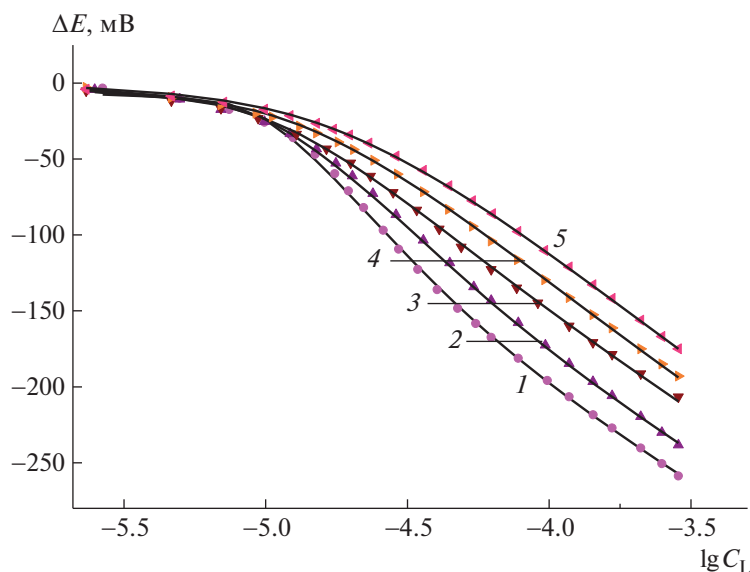
сы. На образование обоих видов комплексов в системах указывает пересечение обычных функций Ледена  $F = C_{Ag}/[Ag^+]$  в зависимости от  $C_L$  для разных концентраций комплексообразователя. В качестве примера зависимости  $E$  (мВ) от отношения  $C_L/C_{Ag}$  при различных  $C_{Ag}$  для систем серебра (I) с тиомочевинной при 298.16 К приведены на рис. 1.

Во всех случаях для  $C_{Ag} \geq 1 \times 10^{-4}$  М в исследуемом интервале температур наблюдается скачок потенциала при соотношении  $C_L/C_{Ag} \approx 1.5$ , что свидетельствует о присутствии в данных системах устойчивого комплекса  $Ag_2L_3^{2+}$ . Расчеты по экспериментальным данным в области  $C_L \gg C_{Ag}$ , где можно принять, что  $[L] \approx C_L$ , не показали значимых превышений производных  $d \lg F / d \lg C_L$  по сравнению с 2, что свидетельствует о малом вкладе в материальный баланс системы форм с соотношением  $L/Ag^+ > 2$ . Вероятно, что для получения форм  $AuL_3^+$  или  $Au_2L_6^{2+}$  требуются намного более высокие концентрации лигандов. Таким образом, основными формами системы серебра (I) с тиомочевинной являются  $AgL_i^+$  ( $i = 0-2$ ) и  $Ag_2L_i^{2+}$  ( $i = 1-5$ ), а для N-фенилтиомочевины  $AgL_i^+$  ( $i = 0-2$ ) и  $Ag_2L_i^{2+}$  ( $i = 1-4$ ). Комплексы  $Ag_2L_5^{2+}$  для N-фенилтиомочевины вносят малый вклад в материальный баланс системы, что связано с малой растворимостью N-фенилтиомочевины ( $\approx 2 \times 10^{-2}$  М). При  $C_{Ag} = 1 \times 10^{-5}$  М скачок потенциала наблюдается при соотношении  $C_L/C_{Ag} \approx 2.0$ , т.е. доминирующей формой комплексов в системах при таких же концентрациях  $Ag^+$  явля-

ется  $AgL_2^+$ . Кроме того, при относительно высоких концентрациях лигандов при 278.16–318.16 К наклон зависимости  $(\Delta E / \Delta \lg C_L)_{C_{Ag}} = 120-135$  мВ/лог. ед. близок к теоретической величине (110–126 мВ/лог. ед.), что указывает на малый вклад в материальный баланс системы формы  $AgL_3^+$ . Зависимости потенциалов серебряного электрода от  $\lg C_L$  для тиомочевины при  $C_{Ag} = 1 \times 10^{-5}$  М и разных температурах приведены на рис. 2.

Расчитанные константы устойчивости тиомочевинных и N-фенилтиомочевинных комплексов серебра (I), полученные по описанной выше процедуре при разных температурах приведены в табл. 1. Отметим также, что при обработке экспериментальных данных производили включение или исключение новых форм комплексов в модель системы для улучшения сходимости описания. Это не приводило к заметному улучшению описания данных.

Из данных табл. 1 видно, что увеличение температуры приводит к уменьшению устойчивости комплексов. Следует отметить, что присоединение второго иона  $Ag^+$  к  $AgL^+$  ( $AgL^+ + Ag^+ = Ag_2L^{2+}$ ) с образованием мостиковой связи через атом серы лиганда имеет заметно большую константу (например, при 318.16 К для тиомочевины  $\lg K = 4.1$ ) по сравнению с присоединением третьего лиганда ( $AgL_3^+$ ,  $Ag_2L_4^{2+}$ ,  $Ag_2L_5^{2+}$ ), характеризующимся меньшей константой. Например, для тиомочевины при 318.16 К логарифм константы равновесия  $Ag_2L_3^{2+} + L = Ag_2L_4^{2+}$  равен 2.8. Таким образом, рост температуры не влияет на образо-



**Рис. 2.** Зависимости потенциала серебряного электрода ( $\Delta E_i$ , мВ) от логарифма общей концентрации тиомочевины (L) при разных температурах;  $C_{\text{Ag}^+} = 1 \times 10^{-5}$  М,  $T = 278.16$  (1), 288.16 (2), 298.16 (3), 308.16 (4) и 318.16 К (5). Точки – эксперимент, линии – расчет.

вание биядерных тиомочевинных и N-фенилтиомочевинных комплексов. Кроме того, константы устойчивости, приведенные в табл. 1 для тиомочевины и N-фенилтиомочевины, соизмеримы. Моно- и биядерные комплексы серебра (I) с N-фенилтиомочевинной более устойчивы по сравнению с тиомочевинными комплексами.

Из значения констант устойчивости при разных температурах можно рассчитать стандартные

термодинамические величины ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ ). Однако, для определения термодинамических величин необходимы термодинамические константы комплексов. Поэтому нами были определены константы устойчивости моноядерных комплексов при разных ионных силах (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что влияние ионной силы на константы устойчивости крайне незначительно; их различие находится в пределах

**Таблица 1.** Константы устойчивости моно- и биядерных комплексов для серебра(I) с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной при разных температурах ( $I = 0.1$  М  $\text{NaNO}_3 + 0.01$  М  $\text{HNO}_3$ )

$T$ , К	$\lg \beta_{11}$	$\lg \beta_{12}$	$\lg \beta_{21}$	$\lg \beta_{22}$	$\lg \beta_{23}$	$\lg \beta_{24}$	$\lg \beta_{25}$
Константа устойчивости для тиомочевинных комплексов							
278.16	$5.85 \pm 0.10$	$11.68 \pm 0.08$	$10.7 \pm 0.4$	$17.3 \pm 0.8$	$23.1 \pm 0.6$	$27.3 \pm 0.3$	$30.4 \pm 0.3$
288.16	$5.70 \pm 0.06$	$11.07 \pm 0.05$	$10.1 \pm 0.2$	$16.1 \pm 0.2$	$21.8 \pm 0.2$	$25.5 \pm 0.5$	$29.2 \pm 0.4$
298.16	$5.59 \pm 0.10$	$10.62 \pm 0.03$	$9.5 \pm 0.5$	$15.2 \pm 0.3$	$20.9 \pm 0.5$	$24.4 \pm 0.3$	$27.8 \pm 0.3$
308.16	$5.33 \pm 0.10$	$10.24 \pm 0.04$	$9.3 \pm 0.5$	$14.9 \pm 0.3$	$19.9 \pm 0.6$	$23.3 \pm 0.6$	$26.8 \pm 0.5$
318.16	$5.14 \pm 0.09$	$9.85 \pm 0.03$	$9.2 \pm 0.3$	$14.6 \pm 0.5$	$19.4 \pm 0.5$	$22.2 \pm 0.3$	$25.9 \pm 0.5$
Константы устойчивости для N-фенилтиомочевинных комплексов							
278.16	$5.80 \pm 0.10$	$11.86 \pm 0.15$	$11.1 \pm 0.3$	$17.7 \pm 0.6$	$23.6 \pm 0.6$	$28.4 \pm 0.5$	$32.7 \pm 0.3$
288.16	$5.69 \pm 0.05$	$11.32 \pm 0.10$	$10.7 \pm 0.2$	$16.6 \pm 0.7$	$22.6 \pm 0.7$	$26.8 \pm 0.5$	$31.2 \pm 0.2$
298.16	$5.58 \pm 0.08$	$10.77 \pm 0.06$	$10.2 \pm 0.2$	$16.1 \pm 0.5$	$21.8 \pm 0.4$	$26.0 \pm 0.2$	$29.4 \pm 0.3$
308.16	$5.29 \pm 0.10$	$10.32 \pm 0.03$	$9.7 \pm 0.4$	$15.4 \pm 0.4$	$20.7 \pm 0.4$	$24.5 \pm 0.3$	$27.9 \pm 0.4$
318.16	$5.13 \pm 0.08$	$9.94 \pm 0.06$	$9.4 \pm 0.4$	$14.6 \pm 0.4$	$19.5 \pm 0.4$	$23.1 \pm 0.3$	$26.6 \pm 0.4$

\* Форма  $\text{Ag}_2\text{L}_5^{2+}$  имеет малый вклад в материальный баланс системы

ошибки определения, т.е. рассчитанные константы при  $I = 0.11$  можно считать термодинамическими константами.

Термодинамические величины были рассчитаны графическим способом с использованием уравнения изотермы Вант-Гоффа [22] для моноядерных комплексов:

$$\lg \beta_i = \frac{-\Delta G^\circ}{2.3RT} = \frac{-\Delta H^\circ}{2.3RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.3R}, \quad (4)$$

где  $\Delta H^\circ$  – энтальпия образования комплексов (кДж/моль),  $\Delta S^\circ$  – энтропия образования комплексов (Дж/(моль К)),  $\Delta G^\circ$  – свободная энергия (энергия Гиббса) образования комплексов. На рис. 3 приведены зависимости логарифма константы устойчивости моноядерных комплексов серебра(I) с тиомочевинной от  $f(1/T)$ .

С ростом температуры происходит монотонное уменьшение констант устойчивости комплексов, которое приводит к экзотермичности комплексообразования, как и для тиомочевинной, так и для N-фенилтиомочевинной. Энтальпия образования бикоординированных комплексов серебра(I) с тиомочевинной по сравнению с монокоординированным комплексом значительно меньше; аналогичное поведение наблюдается и для N-фенилтиомочевинных комплексов. Таким образом, бикоординированные комплексы  $\text{Ag}^+$  с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной энтальпийно стабилизированы. Это связано, вероятно, с заполнением координационных сфер, характерным для ионов  $\text{Ag}(I)$ . Кроме того, энтропийный фактор для комплексов  $\text{AgL}_2^+$  принимает отрицательное значение, что благоприятствует реакции комплексо-

**Таблица 2.** Влияние ионной силы на устойчивость моноядерных комплексов ионов  $\text{Ag}^+$  с тиомочевинной при  $25^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{Ag}} = 1 \times 10^{-5}$  М,  $I = 0.11$  М, ( $I = x\text{NaNO}_3 + 0.01 \text{HNO}_3$ )

$I(x + 0.01)$	0.11	0.26	0.51	1.01
$\lg \beta_{11}$	5.59	5.58	5.55	5.52
$\lg \beta_{12}$	10.62	10.68	10.65	10.62

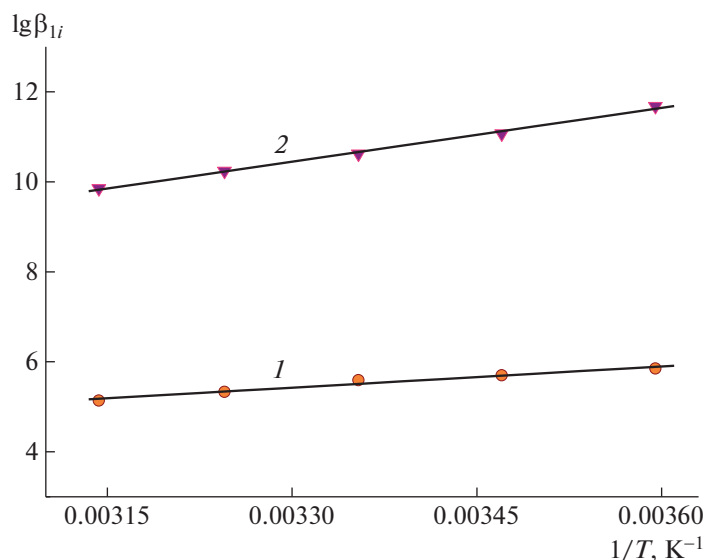
**Таблица 3.** Термодинамические параметры для реакций комплексообразования серебра (I) с тиомочевинной (Tu) и N-фенилтиомочевинной (Phtu) в водном растворе ( $\Delta H^\circ$ , кДж/моль;  $\Delta S^\circ$ , Дж/(моль К);  $\Delta G^\circ$ , кДж/моль)

Комплексо- вые соеди- нения	Tu			Phtu		
	$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$	$\Delta G^\circ$	$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$	$\Delta G^\circ$
$\text{AgL}^+$	-30.2	4.3	-31.5	-29.3	6.8	-31.3
$\text{AgL}_2^+$	-76.3	-51.8	-60.9	-82.2	-68.6	-61.7

образования. Значения термодинамических параметров для моноядерного комплексообразования приведены в табл. 3.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены равновесия комплексообразования ионов серебра(I) с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной в широкой области концентраций  $\text{Ag}^+$ , тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной в интервале температур 278.16–318.16 К. В исследуе-



**Рис. 3.** Зависимости логарифма константы устойчивости ( $\lg \beta_{1i}$ ) от  $1/T$  для моноядерных комплексов тиомочевинной: 1 –  $\lg \beta_{11}$  ( $\text{AgL}^+$ ), 2 –  $\lg \beta_{12}$  ( $\text{AgL}_2^+$ ).

мых системах присутствуют моно- и биядерные комплексы, наиболее устойчивы  $\text{Ag}_2\text{L}_3^{2+}$ . Устойчивости моноядерных комплексов серебра с N-фенилтиомочевинной и тиомочевинной мало отличаются, в то время как устойчивость биядерных комплексов с N-фенилтиомочевинной выше устойчивости аналогичных комплексов с тиомочевинной на 0.5–1.5 логарифмических единиц. Установлена закономерность изменения устойчивости комплексов в зависимости от температуры. Определены термодинамические параметры ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ ) реакций комплексообразования для моноядерных комплексов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klasen H.J.* // Burns. 2000. V. 26. № 2. P. 131. doi.org/[https://doi.org/10.1016/S0305-4179\(99\)00116-3](https://doi.org/10.1016/S0305-4179(99)00116-3)
2. *Акимов И.К., Долов А.А., Помазановская А.О.* // Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral". 2018. № 4. С. 173.
3. *Воронков М.Г., Антоник Л.М., Коган А.С. и др.* // Химико-фарм. журн. 2002. Т. 36. № 2. С. 27.
4. *Shuiping C., Guozhong W., Hongyan Z.* // Carbohydrate Polymers. V. 60. 2005. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.11.020>
5. *Montazeri A., Salehzadeh A., Zamani H.* // Folia Microbiologica. 2020. V. 65 P. 153. <https://doi.org/10.1007/s12223-019-00715-1>
6. *Chhibber S., Gondil V.S., Sharma S. et al.* // Original Research Article. 2017. V. 8. P. 1. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01104>
7. *Ji-In Yun, Saurabha Bhattarai, Yeoung-Sang Yun et al.* // Journal of Hazardous Materials. 2018. V. 344. P. 398. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.050>
8. *Calla-Choque D., Lapidus G.T.* // Hydrometallurgy. 2020. V. 192. P. 105289. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105289>
9. *Fupeng Liu, Jinliang Wang, Chao Peng et al.* // Ibid. 2019. V. 185 P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.01.017>
10. *Tao Yang, Liang Zhang, Lvling Zhong et al.* // Ibid. 2018. V. 175. P. 179. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.11.007>
11. *Losev V.N., Elsufiev E.V., Buyko O.V. et al.* // Ibid. 2018. V. 176. P. 118. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.016>
12. *Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 2. С. 240.
13. *Миронов И.В.* // Там же. 1989. Т. 34. С. 1769.
14. *Krzewska S., Podsiadly H.* // Polyhedron. 1986. V. 5. P. 937.
15. *Domenico De Marco* // ISRN Inorg. Chem. 2013. V. 2013. P. 1.
16. *Lukinskas P., Savickaja I., Sūkiene V. et al.* // J. Coord. Chem. 2008. V. 61. № 16. P. 2528.
17. *Самадов А.С., Миронов И.В., Горичев И.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 995. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2007017X>
18. *Самадов А.С., Миронов И.В., Горичев И.Г. и др.* // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 11. С. 1738. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20110141>
19. *Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р.* Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 365 с.
20. *Mironov I.V., Kal'nyi D.B., Kokovkin V.V.* // J. Sol. Chem. 2017. V. 46. P. 989. <https://doi.org/10.1007/s10953-017-0616-9>
21. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1. М.: Высш. шк., 1989. 320 с.
22. *Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамова К.С.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 37.