

Статья публикуется по материалам выступления на XX Всероссийской конференции “Структура и динамика молекулярных систем”. Яльчик-2013.

Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции “Бутлеровские чтения”. <http://butlerov.com/readings/>  
Поступила в редакцию 2 июля 2013 г. УДК541.49:546.824'547.477.

## Цитраты титана(IV) в водно-хлоридных растворах

© Безрядин<sup>1\*</sup> Сергей Геннадьевич, Чевела<sup>2\*</sup> Владимир Всеволодович,  
Айсувакова<sup>1</sup> Ольга Павловна и Иванова<sup>2</sup> Валентина Юрьевна

<sup>1</sup>Кафедра химии. Оренбургский государственный аграрный университет.

Ул. Челюскинцев, 18. г. Оренбург, 460014. Оренбургская область. Россия.

Тел.: (3532) 77-95-06. E-mail: sergbezryadin@mail.ru

<sup>2</sup>Кафедра неорганической химии. Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета. Ул. Кремлевская, 18. г. Казань, 420008.

Республика Татарстан. Россия. Тел.: (843) 231-54-16.

\*Ведущий направление; †Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** цитраты титана(IV), комплексообразование, потенциометрическое титрование, математическое моделирование.

### Аннотация

Методом потенциометрического титрования в сочетании с математическим моделированием изучена система титан(IV) – лимонная кислота для соотношений металл:лиганд 1:1, 2:3, 1:2 и 1:3. Рассчитаны состав, устойчивость и доли накопления цитратов титана(IV) в водном растворе. Обнаружено, что при эквимольном соотношении реагентов образуются ди-, три- и тетраядерные частицы, а для избытка лиганда характерно доминирование моноядерных комплексных форм  $[\text{Ti}(\text{H}_n\text{Cit})_3]^{4-3n}$  ( $n=2-4$ ) при  $\text{pH} \leq 8$  и  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{Cit})_2]^{6-}$  при  $\text{pH} \geq 8$ .

### Введение

Комплексы титана(IV) играют важную роль в практике аналитической, неорганической, био- и геохимии. Хотя по традиции титан считают инертным элементом земной коры, в настоящее время появилась информация [1], позволяющая предположить, что растворимость его соединений может быть выше, чем было принято считать ранее. По-видимому, немалую роль здесь играет взаимодействие титана с полифункциональными хелатирующими лигандами.

Отсюда следует, что процессы комплексообразования титана(IV) с оксикислотами, в частности с лимонной кислотой, требуют более тщательного изучения. В современной литературе широко обсуждается вопрос о том, что титан – это биологически активный элемент, влияние которого на человека постоянно возрастает [1-4].

Поэтому в связи с распространенностью титана в окружающей среде и его неоднозначным биологическим действием к настоящему времени значительно возросла ценность информации о структуре и устойчивости его координационных соединений, а также о равновесиях в водных растворах, содержащих ионы титана(IV).

Хотя важность изучения процессов комплексообразования титана(IV) с лимонной кислотой подчеркивалась неоднократно, вышеупомянутые комплексы остаются слабо изученными. Не смотря на значительное количество работ, выполненных в данной области, сведения об оксикислотных комплексах титана(IV), приводимые в литературе, являются отрывочными и касаются в основном синтеза кристаллов цитратов титана(IV) из растворов [2-10].

### Экспериментальная часть

Комплексообразование в системе титан(IV) – лимонная кислота изучали методами рН-метрического титрования в сочетании с математическим моделированием. Нами изучены следующие соотношения реагентов – 1:1, 1:2, 1:3 и 2:3. Для выявления комплексных форм изучен диапазон концентраций 0.0013-0.02 моль/л по металлу. В работе использовались хлорид титана(IV) и лимонная г. Казань. Республика Татарстан. Россия. \_\_\_\_\_ © Бутлеровские сообщения. 2013. Т.35. №8. \_\_\_\_\_ 59

**Полная исследовательская публикация** Безрядин С.Г., Чевела В.В., Айсувакова О.П. и Иванова В.Ю. кислота квалификации «ч.д.а»). Все рабочие растворы готовили с использованием бидистиллированной воды. Аликвоту чистого хлорида титана(IV) прибавляли по каплям при перемешивании к раствору лимонной кислоты. Такой прием позволил обойтись без дополнительного подкисления системы.

Потенциометрические измерения проводили на рН-метре рН-150М с точностью 0.01 ед. рН. Температуру рабочих растворов поддерживали на уровне  $25 \pm 0.1$  °С. В связи с тем, что для установления равновесия в системе Ti(IV)- $\alpha$ -оксикислота требуется время, титрование приготовленных растворов проводили через сутки.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1-2 приведены экспериментально полученные зависимости функции Бьеррума от рН для системы титан(IV) – лимонная кислота при соотношении металл:лиганд 1:1, 1:2, 1:3, 2:3. Для всех четырех соотношений наблюдается общая закономерность в ходе кривых.

Сначала происходит резкое возрастание функции Бьеррума до точки перегиба при рН 6.5, после перегиба ход кривой меняется.

В случае соотношений 1:2 и 1:3 кривая выходит на плато. На представленных кривых можно выделить диапазон, в котором функция образования меняется слабо (рН 7-9). Наличие областей постоянства  $\bar{n}$  можно объяснить образованием устойчивых комплексных форм.

Для соотношений 1:1 и 2:3 после точки инверсии выход кривой на плато не наблюдается, функция Бьеррума с ростом рН продолжает увеличиваться, однако подъем кривых становится более пологим.

Поскольку для этих зависимостей экспериментальные точки не лежат на одной кривой, следует предположить, что в системе  $Ti^{4+}$ -лимонная кислота при соотношении металл:лиганд, близком к эквимольному, возможно образование полиядерных комплексных форм.

Ряд авторов интерпретирует экспериментальные зависимости с позиции существования простой модели, которая включает только мооядерные комплексы, как для систем с эквимольным соотношением Ti(IV) – цитрат, так и для случаев, когда лиганд берется с 2-4 кратным избытком [11].

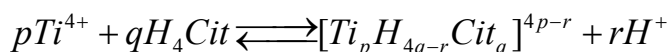
Поэтому ими были предложены однотипные схемы равновесий в растворах лимонной кислоты, содержащей ионы титана(IV) [2, 3, 6]. Следует подчеркнуть, что в литературных источниках практически не приводятся сведения о константах образования цитратных комплексов титана(IV), за исключением работы [11].

Приводимые в литературе данные описывают поведение системы  $Ti^{4+}$ - $H_4Cit$  при достаточно высокой концентрации компонентов (0.01-0.04 моль/л), те же данные для более разбавленных растворов отсутствуют.

Нами изучена система  $TiCl_4$ - $H_4Cit$  методом потенциометрического титрования в широком интервале значений рН 1.10-10.5. Комплексообразование титана(IV) с лимонной кислотой изучалось при практически нулевой ионной силе. Это позволило свести к минимуму влияние фонового электролита на процесс образования комплексных частиц в изучаемой системе.

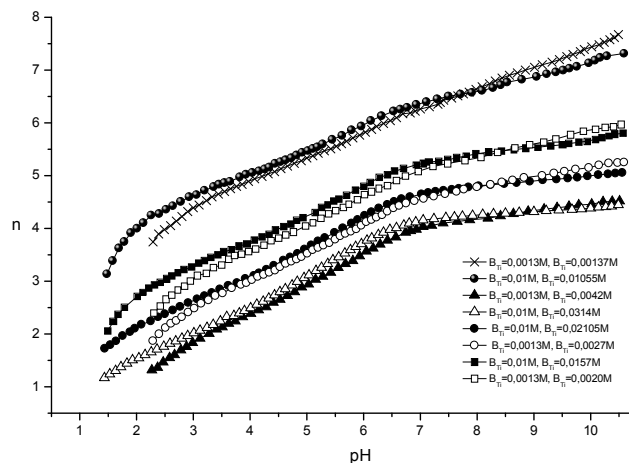
Для моделирования равновесий в системе титан (IV) – лимонная кислота, использовали программу «Chemical Parameters of equilibria in solutions with solid phases» (CPESP) [12]. При составлении матрицы стехиометрии использовали значения констант гидролиза для гидроксокомплексов титана(IV) по данным [13, 14].

Если реакции комплексообразования в растворах, содержащие частицы  $H^+$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $H_4Cit$ , представляются в виде формализованных уравнений вида

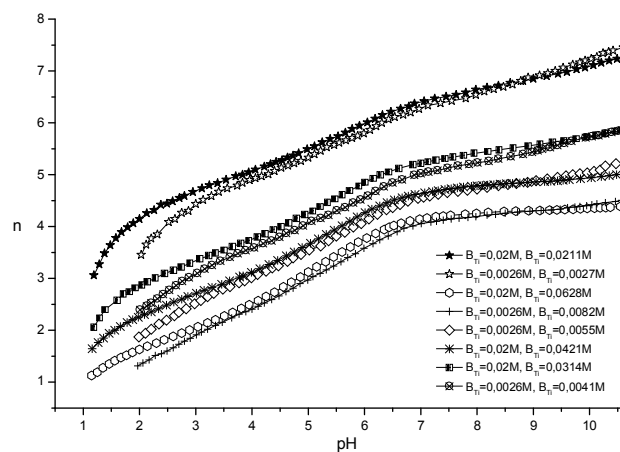


то константы равновесий образования комплексов можно рассчитать по уравнению:

$$\beta_{pqr} = \frac{[Ti_p H_{4q-r} Cit_q]^{4p-r} [H^+]^r}{[Ti^{4+}]^p [H_4Cit]^q}$$



**Рис. 1.** Зависимость функции Бьеррума от рН в системе  $TiCl_4$  – лимонная кислота при соотношении реагентов 1:1-1:3 ( $B_{Ti} = 0.0013M$  и  $0.01M$ )



**Рис. 2.** Зависимость функции Бьеррума от рН в системе  $TiCl_4$  – лимонная кислота при соотношении реагентов 1:1-1:3 ( $B_{Ti} = 0.0026M$  и  $0.02M$ )

Расчет функции Бьеррума проводили с использованием следующего уравнения:

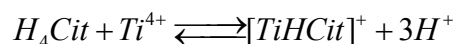
$$\tilde{n} = \frac{10^{pH} \cdot (V_{aliqu} + V_{NaOH}) + (c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}) - 10^{pH-14} \cdot (V_{aliqu} + V_{NaOH})}{c_{H_4Cit} \cdot V_{aliqu}}$$

Приводимые в литературных источниках модели комплексообразования при эквимлярном соотношении не дают адекватного описания эксперименту. Предполагается, что комплексы состава 1:1 характерны только для кислого диапазона рН [11, 15], тогда как широкая область значений рН ( $pH > 6$ ) остается не описанной.

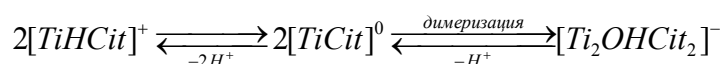
Однако исходя из данных по взаимодействию ионов элементов III-IV групп с оксикислотами, можно предположить, что в данном случае также возможно образование и полиядерных комплексных форм [16-20].

Для улучшения сходимости экспериментальных данных с результатами математического моделирования нами в матрицу стехиометрии были введены комплексы более высокой степени ядерности. Математическое моделирование равновесного состава при эквимлярном соотношении показало, что в системе титан(IV) – лимонная кислота образуется ряд комплексов состава 1:1, 2:2, 3:3 и 4:4.

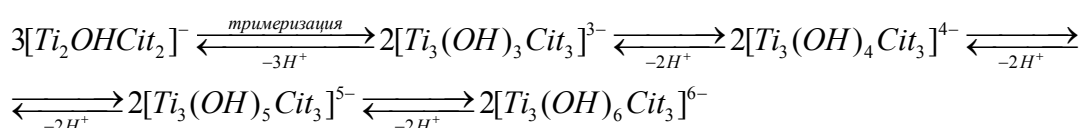
Комплексообразование в системе начинается с образования формы состава  $[TiHCit]^+$ , доминирующей в сильно кислой области при  $pH < 1.5$ :



Дальнейшие взаимопревращения в области  $pH=1.5-2.5$  можно представить следующим образом:

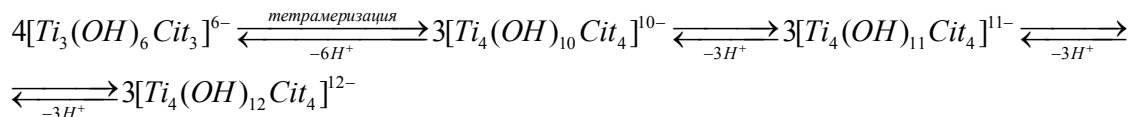


По мере роста рН гидроксоформа  $[Ti_2OH(Cit)_2]^-$  полимеризуется, и в кислой области при рН 2.5-6.5 равновесие лучше описывается тримерами:

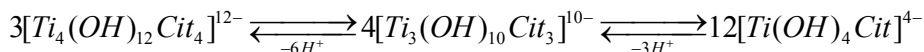


В щелочной области ядерность комплексных частиц увеличивается. Согласно данным моделирования при рН 6.5 в системе начинает возрастать доля накопления комплекса состава 4:4:26 ( $[Ti_4(OH)_{10}(Cit)_4]^{10-}$ ), который затем переходит в формы большей степени депротонированности.

**Полная исследовательская публикация** Безрядин С.Г., Чевела В.В., Айсувакова О.П. и Иванова В.Ю. зации, и в щелочной области при рН 7-9.5 наблюдается доминирование тетрамерных комплексов:



Таким образом, предложенная нами схема комплексообразования вполне согласуется с отмеченной для ионов титана(IV) склонностью к существованию в растворах в виде частиц различной степени ядерности [21]. Понижение ядерности в сильнощелочной области может объясняться разрушением комплексных форм и образованием гидроксокомплекса титана(IV)  $[Ti(OH)_4(Cit)]^{4-}$ :



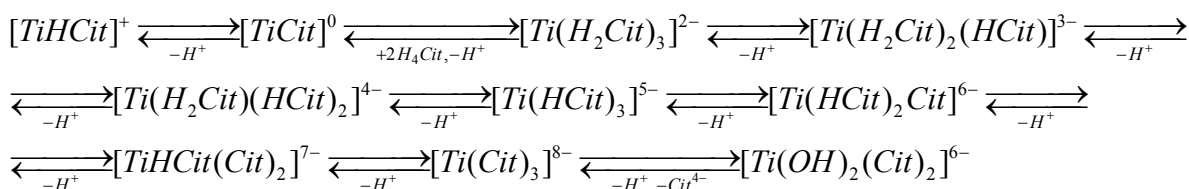
Моделирование равновесий в присутствии избытка лиганда нами начато с простой схемы, составленной по литературным данным [2, 3, 5, 8, 12]. Следует отметить, что такая схема комплексообразования в целом является верной, однако приведенные в литературе сведения касаются в основном кислой области рН, в то время как щелочная область с рН > 8.0 остается слабо изученной.

Согласно [11] для системы титан(IV) – лимонная кислота при избытке лиганда наиболее характерны в основном комплексы состава 1:3 –  $[Ti(H_2Cit)_3]^{2-}$ ,  $[Ti(H_2Cit)(HCit)_2]^{4-}$ ,  $[Ti(HCit)_2(Cit)]^{6-}$ ,  $[Ti(Cit)_3]^{8-}$ .

В то же время в литературе нет единого мнения по вопросу существования форм с другим соотношением металл:лиганд. В щелочной области была обнаружена гидроксо-форма состава 1:2  $[Ti(Cit)_2(OH)_2]^{6-}$  [11]. Этот факт согласуется с данными авторов [2, 3], согласно которым с ростом рН доля связанных в комплекс лигандов постепенно уменьшается.

Deng с соавт. [3], основываясь на данных ЯМР-спектроскопии, предполагают, что в растворах могут существовать различные цитраты титана(IV) даже в том случае, когда рН системы значительно превышает 7.0.

Комплексообразование  $Ti^{4+}$  с лимонной кислотой в водных растворах при избытке лиганда может быть описано сравнительно простой моделью:



Обращает на себя внимание факт образования вначале комплексов состава 1:1, а не 1:3. Включение комплексов состава 1:3:4 и 1:3:5 ухудшает согласованность результатов моделирования и приводит к расхождению теоретически рассчитанных и экспериментальных кривых, поэтому данные формы были исключены из матриц стехиометрии.

Основные этапы математического моделирования представлены в табл. 1-3.

Для соотношений металл:лиганд 1:2 и 2:3 нами предложена схема, включающая описанные выше комплексы состава 1:1, 2:2, 3:3, 4:4, а также 1:3. Математическая обработка результатов потенциометрического титрования показала, что формы состава 1:2 за исключением гидроксокомплекса  $[Ti(Cit)_2(OH)_2]^{6-}$  не оказывают влияния на величину критерия  $F_{min}$ . Интересным представляется тот факт, что для соотношения 2:3 для низких концентраций металла и лиганда в растворе доминируют эквимольные формы, тогда как с ростом концентрации реагентов в системе начинает возрастать доля частиц  $[Ti(HCit)_2(Cit)]^{6-}$ ,  $[Ti(Cit)_3]^{8-}$ ,  $[Ti(OH)_2(Cit)_2]^{6-}$ .

Модель 7 лучше всего соответствует данным эксперимента, отклонение экспериментальных значений функции образования от теоретически рассчитанных значений этого параметра не превышает 2%.

**Табл. 1.** Результаты математического моделирования равновесий в системе Ti(IV) – лимонная кислота для эквимолярного соотношения реагентов (N = 172, незначимые формы отмечены фигурными скобками)

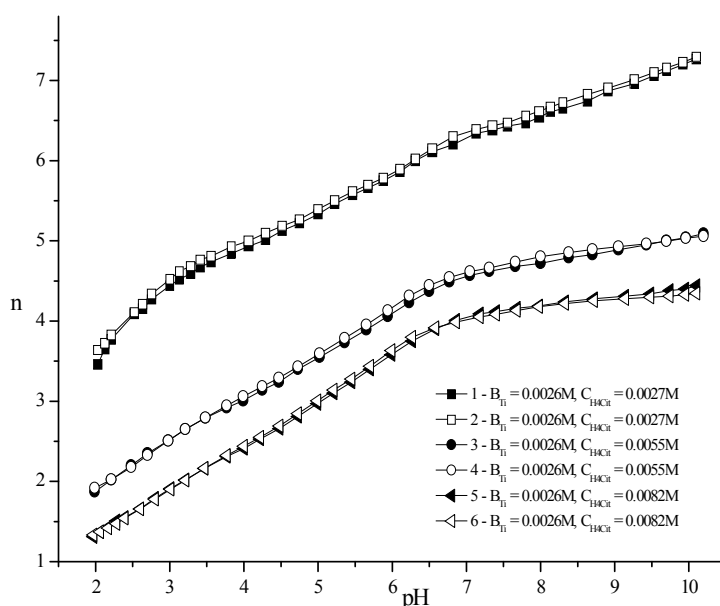
№ модели	Модель	F <sub>min</sub>	F <sub>pr</sub>	R, %
1	$[\text{Ti}(\text{HCit})]^+ + [\text{Ti}(\text{Cit})]^0 + \{[\text{TiOH}(\text{Cit})]^- + \{[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{Cit})_2]^{2-} + \{[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{Cit})_3]^{3-} + [\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{Cit})_4]^{4-}$ (модель 1)	45.8	0.274	2.58
2	Модель 1 (-незначимые формы) + $[\text{Ti}_2\text{OH}(\text{Cit})_2]^- + \{[\text{Ti}_2(\text{OH})_2(\text{Cit})_2]^{2-} + \{[\text{Ti}_2(\text{OH})_3(\text{Cit})_2]^{3-} + \{[\text{Ti}_2(\text{OH})_4(\text{Cit})_2]^{4-} + \{[\text{Ti}_2(\text{OH})_5(\text{Cit})_2]^{5-} + \{[\text{Ti}_2(\text{OH})_6(\text{Cit})_2]^{6-} + \{[\text{Ti}_2(\text{OH})_7(\text{Cit})_2]^{7-}$ (модель 2)	17.8	0.110	1.61
3	Модель 2 (-незначимые формы) + $[\text{Ti}_3(\text{OH})_3(\text{Cit})_3]^{3-} + [\text{Ti}_3(\text{OH})_4(\text{Cit})_3]^{4-} + [\text{Ti}_3(\text{OH})_5(\text{Cit})_3]^{5-} + [\text{Ti}_3(\text{OH})_6(\text{Cit})_3]^{6-} + [\text{Ti}_3(\text{OH})_{10}(\text{Cit})_3]^{10-} + [\text{Ti}_4(\text{OH})_{10}(\text{Cit})_4]^{10-} + [\text{Ti}_4(\text{OH})_{11}(\text{Cit})_4]^{11-} + [\text{Ti}_4(\text{OH})_{12}(\text{Cit})_4]^{12-}$ (модель 3)	13.1	0.082	1.38

**Табл. 2.** Результаты математического моделирования равновесий в системе Ti(IV) – лимонная кислота для соотношений реагентов 1:1-1:2 (N = 303, незначимые формы отмечены фигурными скобками)

№ модели	Модель	F <sub>min</sub>	F <sub>pr</sub>	R, %
4	Модель 3 + $\{[\text{Ti}(\text{H}_3\text{Cit})_2]^{2+} + \{[\text{Ti}(\text{H}_3\text{Cit})(\text{H}_2\text{Cit})]^+ + \{[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_2]^0 + [\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{HCit})]^- + [\text{Ti}(\text{HCit})_2]^{2-} + [\text{Ti}(\text{HCit})(\text{Cit})]^{3-} + [\text{Ti}(\text{Cit})_2]^{4-} + \{[\text{TiOH}(\text{Cit})_2]^{5-} + [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{Cit})_2]^{6-}$ (модель 4)	41.4	0.140	1.85
5	Модель 4 (-незначимые формы) + $\{[\text{Ti}_2(\text{OH})(\text{Cit})_4]^{9-} + [\text{Ti}_2(\text{OH})_2(\text{Cit})_4]^{10-}$ (модель 5)	41.0	0.139	1.84

**Табл. 3.** Результаты математического моделирования равновесий в системе Ti(IV) – лимонная кислота для соотношений реагентов 1:1-1:3 (N = 567, незначимые формы отмечены фигурными скобками).

№	Модель	F <sub>min</sub>	F <sub>pr</sub>	R, %
6	Модель 5 + $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3]^{2-} + [\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_2(\text{HCit})]^{3-} + [\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{HCit})_2]^{4-} + [\text{Ti}(\text{HCit})_3]^{5-} + [\text{Ti}(\text{HCit})_2(\text{Cit})]^{6-} + [\text{Ti}(\text{HCit})(\text{Cit})_2]^{7-} + [\text{Ti}(\text{Cit})_3]^{8-}$ (модель 6)	98.97	0.178	2.09
7	$[\text{Ti}(\text{HCit})]^+ + [\text{Ti}(\text{Cit})]^0 + [\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{Cit})]^{4-} + [\text{Ti}_2\text{OH}(\text{Cit})_2]^- + [\text{Ti}_2\text{OH}(\text{Cit})_2]^- + [\text{Ti}_3(\text{OH})_3(\text{Cit})_3]^{3-} + [\text{Ti}_3(\text{OH})_4(\text{Cit})_3]^{4-} + [\text{Ti}_3(\text{OH})_5(\text{Cit})_3]^{5-} + [\text{Ti}_3(\text{OH})_6(\text{Cit})_3]^{6-} + [\text{Ti}_3(\text{OH})_{10}(\text{Cit})_3]^{10-} + [\text{Ti}_4(\text{OH})_{10}(\text{Cit})_4]^{10-} + [\text{Ti}_4(\text{OH})_{11}(\text{Cit})_4]^{11-} + [\text{Ti}_4(\text{OH})_{12}(\text{Cit})_4]^{12-} + [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{Cit})_2]^{6-} + [\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3]^{2-} + [\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_2(\text{HCit})]^{3-} + [\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{HCit})_2]^{4-} + [\text{Ti}(\text{HCit})_3]^{5-} + [\text{Ti}(\text{HCit})_2(\text{Cit})]^{6-} + [\text{Ti}(\text{HCit})(\text{Cit})_2]^{7-} + [\text{Ti}(\text{Cit})_3]^{8-}$ (модель 7)	97.7	0.178	2.08



**Рис. 3.** Сравнение экспериментальных и теоретических кривых (кривые 1, 3, 5 построены по результатам pH-метрии, кривые 2, 4, 6 – получены в результате математической обработки экспериментальных данных)

Сравнение экспериментальных и теоретических кривых для соотношения металл : лиганд 1:1, 1:2 и 1:3 представлено на рис. 3 ( $B_{Ti} = 0.0026$  моль/л).

Логарифмы констант образования  $\beta_{pqr}$  цитратов титана(IV) в водных растворах представлены в табл. 4.

Табл. 4. Состав и устойчивость цитратов титана(IV)

Комплекс	Стехиометрическая матрица			$\lg\beta_{pqr}$
	$Ti^{4+}$ (p)	$H_4Cit$ (q)	$H^+$ (r)	
$[Ti(HCit)]^+$	1	1	3	2.85±0.06
$[Ti(Cit)]^0$	1	1	4	1.56±0.05
$[Ti(OH)_4(Cit)]^{4-}$	1	1	8	-23.26±0.15
$[Ti_2OH(Cit)_2]$	2	2	9	2.96±0.13
$[Ti_3(OH)_3(Cit)_3]^{3-}$	3	3	15	2.10±0.14
$[Ti_3(OH)_4(Cit)_3]^{4-}$	3	3	16	-2.05±0.27
$[Ti_3(OH)_5(Cit)_3]^{5-}$	3	3	17	-7.01±0.27
$[Ti_3(OH)_6(Cit)_3]^{6-}$	3	3	18	-12.47±0.19
$[Ti_3(OH)_{10}(Cit)_3]^{10-}$	3	3	22	-43.42±0.39
$[Ti_4(OH)_{10}(Cit)_4]^{10-}$	4	4	26	-28.47±0.27
$[Ti_4(OH)_{11}(Cit)_4]^{11-}$	4	4	27	-36.22±0.54
$[Ti_4(OH)_{12}(Cit)_4]^{12-}$	4	4	28	-44.42±0.41
$[Ti(OH)_2(Cit)_2]^{6-}$	1	2	10	-23.88±0.21
$[Ti(H_2Cit)_3]^{2-}$	1	3	6	1.19±0.11
$[Ti(H_2Cit)_2(HCit)]^{3-}$	1	3	7	-2.03±0.17
$[Ti(H_2Cit)(HCit)_2]^{4-}$	1	3	8	-5.95±0.11
$[Ti(HCit)_3]^{5-}$	1	3	9	-10.89±0.43
$[Ti(HCit)_2(Cit)]^{6-}$	1	3	10	-15.54±0.18
$[Ti(HCit)(Cit)_2]^{7-}$	1	3	11	-21.07±0.52
$[Ti(Cit)_3]^{8-}$	1	3	12	-27.35±0.20

Таким образом, нами предложены схемы, отражающие равновесие в растворах лимонной кислоты, содержащей ионы титана(IV) (рис. 4-5).

С использованием полученных данных по константам образования нами рассчитаны доли накопления цитратов титана(IV). Распределение комплексных форм в зависимости от pH для выбранных концентраций металла и лиганда приведено на рис. 6-7.

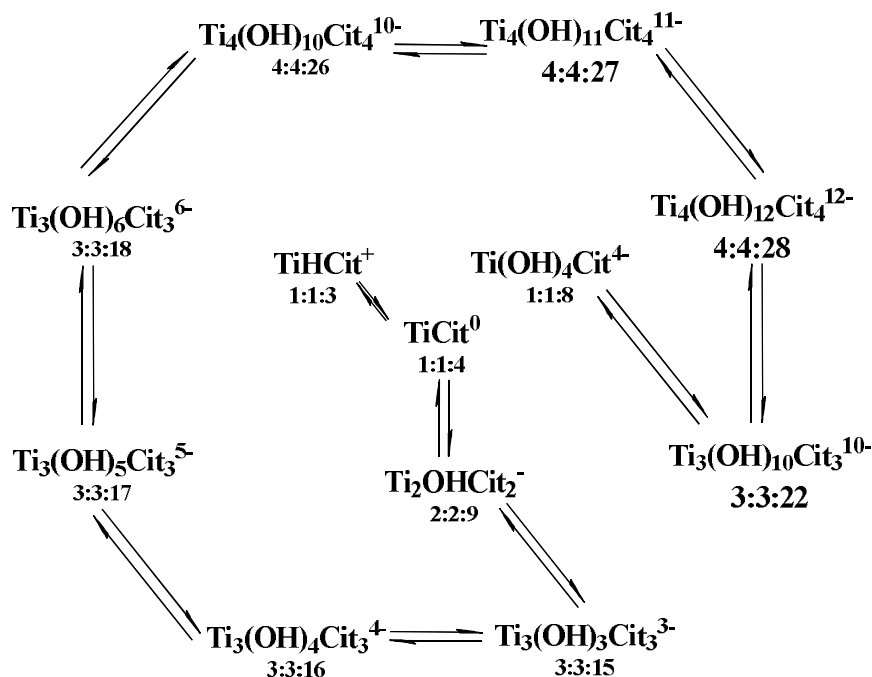


Рис. 4. Схема взаимопревращений в системе Ti(IV) – лимонная кислота при соотношении реагентов 1:1 (состав комплексов соответствует табл. 4)

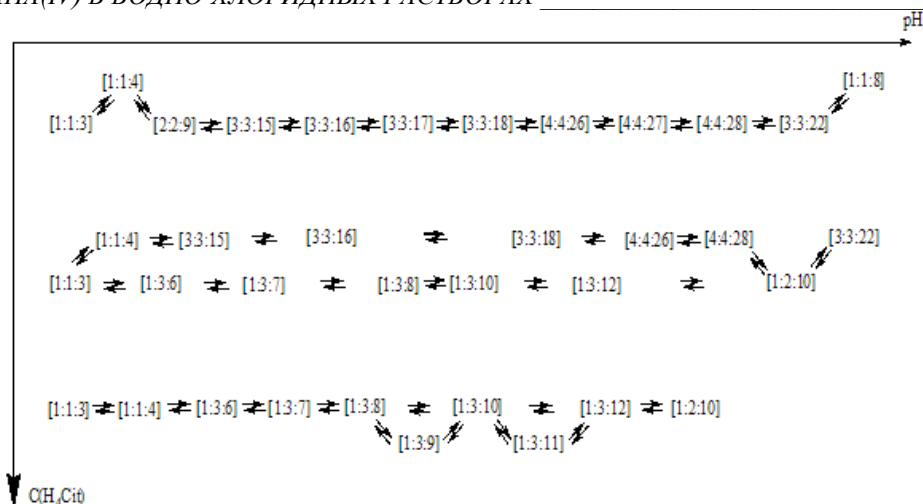


Рис. 5. Схема взаимопревращений в системе Ti(IV) – лимонная кислота при соотношении реагентов 1:1, 1:2, 2:3, 1:3 (состав комплексов соответствует табл. 4)

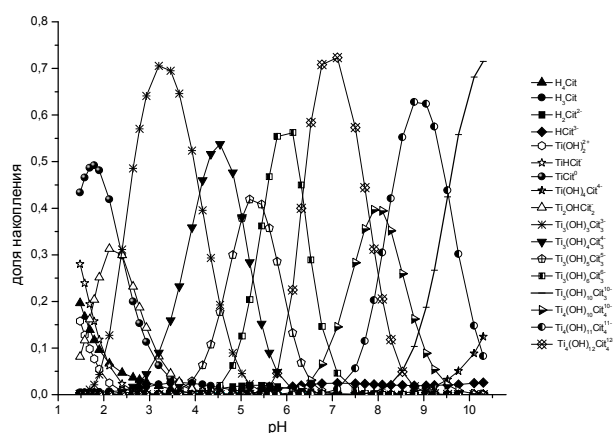


Рис. 6. Распределение комплексных форм в системе  $TiCl_4$ - лимонная кислота в зависимости от pH ( $B_{Ti} = 0.01 \text{ M} : C_{H_4Cit} = 0.01055 \text{ M}$ ).

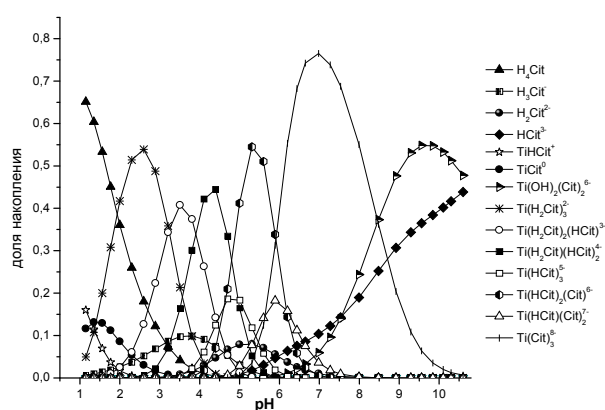


Рис. 7. Распределение комплексных форм в системе  $TiCl_4$ - лимонная кислота в зависимости от pH ( $B_{Ti} = 0.02 \text{ M} : C_{H_4Cit} = 0.0628 \text{ M}$ ).

## Выводы

Показано, что в системе  $TiCl_4$  – лимонная кислота существуют в широком интервале значений pH комплексы состава 1:1, 2:2, 3:3, 4:4, 1:2, 1:3 различной степени депротонизации. Для цитратов титана(IV) были рассчитаны константы образования и доли накопления данных комплексных форм. Впервые обнаружены формы цитратов титана(IV) состава 2:2, 3:3, 4:4 различной степени протонизации.

## Литература

- [1] K. Buettner, A. Valentine. Bioinorganic chemistry of titanium. *Chem. Rev.* **2012**. Vol.112. No.3. P.1863-1881.
- [2] Y.-F. Deng, Z.-H. Zhou, H.-L. Wan. pH-dependent isolations and spectroscopic, structural, and thermal studies of titanium citrate complexes. *Inorg. Chem.* **2004**. Vol.43. No.20. P.6266-6273.
- [3] Y.-F. Deng, Y.-Q. Jiang, Q.-M. Hong, Z.-H. Zhou. Speciation of water-soluble titanium citrate: synthesis, structural, spectroscopic properties and biological relevance. *Polyhedron.* **2007**. Vol.26. P.1561-1569.
- [4] Z.-H. Zhou, Y.-F. Deng, T.-Q. Jiang, H.-L. Wan, S.-W. Ng. The first structural example of tricitratotitanate  $[Ti(H_2cit)_3]^{2-}$  dianions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**. P.2636-2638.
- [5] P. Panagiotidis, E.T. Kefalas, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou. Delving into the complex picture of Ti(IV)-citrate speciation in aqueous media: Synthetic, structural, and electrochemical considerations in mononuclear Ti(IV) complexes containing variably deprotonated citrate ligands. *Inorganica Chimica Acta.* **2008**. Vol.361. P.2210-2224.
- [6] E. Kefalas, P. Panagiotidis, C. Raptopoulou, A. Terzic, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou. Mononuclear titanium (IV)-citrate complexes from aqueous solutions: pH-specific synthesis and structural and

- Полная исследовательская публикация** Безрядин С.Г., Чевела В.В., Айсувакова О.П. и Иванова В.Ю. spectroscopic studies in relevance to aqueous titanium (IV)-speciation. *Inorg. Chem.* **2005**. Vol.44. No.8. P.2596-2605.
- [7] M. Dakanali, E.T. Kefalas, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, G. Voyiatzis, I. Kyrikou, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou. A new dinuclear Ti(IV)-peroxo-citrate complex from aqueous solutions. Synthetic, structural, and spectroscopic studies in relevance to aqueous titanium(IV)-peroxo-citrate speciation. *Inorg. Chem.* **2003**. Vol.42. No.15. P.4632-4639.
- [8] T. Kemmitt, N.I. Al-Salim, G.J. Gainsford, A. Bubendorfer, M. Waterland. Unprecedented oxo-titanium citrate complex precipitated from aqueous citrate solutions, exhibiting a novel bilayered  $Ti_8O_{10}$  structural core. *Inorg. Chem.* **2004**. Vol.43. No.20. P.6300-6306.
- [9] J. Paradies, J. Crudass, F. MacKay, L. Yellowlees, J. Montgomery, S. Parsons, I. Oswald, N. Robertson, P. Sadler. Photogeneration of titanium(III) from titanium(IV) citrate in aqueous solution. *J. Inorg. Biochem.* **2006**. Vol.100. P.1260-1264.
- [10] M. Kakihana, M. Tada, M. Shiro, V. Petrykin, M. Osada, Y. Nakamura. Structure and stability of water soluble  $(NH_4)_8[Ti_4(C_6H_4O_7)_4(O_2)_4] \cdot 8H_2O$ . *Inorg. Chem.* **2001**. Vol.40. P.891-894.
- [11] J. Collins, R. Uppal, C. Incarvito, A. Valentine. Titanium (IV) citrate speciation and structure under environmentally and biologically relevant conditions. *Inorg. Chem.* **2005**. Vol.44. No.10. P.3431-3440.
- [12] Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. *Казань: Изд. Казанского ун-та.* **1989**. 288с.
- [13] P. Comba, A. Merbach. The titanyle question revisited. *Inorg. Chem.* **1987**. Vol.26. No.8. P.1315-1323.
- [14] L. Ciavatta, D. Ferri, G. Ricco. On the hydrolysis of the titanium (IV) ion in chloride media. *Polihedron.* **1985**. Vol.4. No.1. P.15-21.
- [15] Григорьева В.В., Жолдаков А.А. Определение состава комплексов по данным металл-индикаторного метода. *Украинский химический журнал.* **1962**. Т.30. С.95-102.
- [16] Чевела В.В., Иванова В.Ю., Сальников Ю.И., Безрядин С.Г., Семенов В.Э., Шамов Г.А. Цитраты галлия (III). *Ученые записки Казанского государственного университета. Естественные науки.* **2010**. Т.152. Т.1. P.60-70.
- [17] Чевела В.В., Безрядин С.Г., Иванова В.Ю., Мухамедьярова Л.И., Григорьева Н.А., Залымов В.С., Смирнова Л.Г. Цитраты циркония(IV) в водном растворе. *Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки.* **2010**. Т.152. Кн.4. С.249-255.
- [18] Мухамедьярова Л.И., Безрядин С.Г., Чевела В.В., Григорьева Н.А., Залымов В.С., Иванова В.Ю. Состав, структура и устойчивость цитратов циркония(IV) в водных растворах. *Вестник Оренбургского государственного университета.* **2010**. Т.118. №12. С.22-26.
- [19] Иванова В.Ю., Чевела В.В., Шамов Г.А., Сальников Ю.И., Давыдова Д.Ю., Безрядин С.Г., Семенов В.Э. Состав и структура цитратов и тартратов алюминия(III) в водных растворах *Структура и динамика молекулярных систем: Сборник статей. Яльчик.* **2002**. Т.1. С.201-204.
- [20] Иванова В.Ю., Чевела В.В., Безрядин С.Г., Сальников Ю.И., Нигмадзянова Л.И., Альметкина Л.А. Взаимодействие галлия (III) с D-винной кислотой. *Вестник Оренбургского государственного университета.* **2006**. №5 (пр.1). С.4-9.
- [21] M. Ahmed, H. Fjellvag, A. Kjekshus. Syntheses and crystal structures of titanium oxide sulfates. *Acta Chemica Scand.* **1996**. Vol.50. P.275-283.