

О. П. Айсувакова, С. Г. Безрядин, Д. И. Куликова,
В. В. Чевела, В. Ю. Иванова

dl-ТАРТРАТЫ ТИТАНА(IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Ключевые слова: dl-тарtratoы титана(IV), комплексообразование в растворах, потенциометрическое титрование, математическое моделирование.

Проведено изучение комплексообразования в системе титанилсульфат – dl-винная кислота методом pH-метрического титрования и математического моделирования в широком диапазоне значений pH для мольных соотношений 1:1–1:3. Определены стехиометрия и устойчивость образующихся комплексов. Наряду с мономерными обнаружено образование полиядерных частиц, включая ди- и тетрамеры.

Keywords: titanium(IV) dl- tartrates, complex formation in solutions, pH-metric titration, mathematical simulation.

The titanylsulphate – dl-tartaric acid system was studied by the methods of pH-metric titration and mathematical simulation in a wide pH range for the 1:1- 1:3 ratios of metal-to-ligand. The stoichiometry and formation constants of the complex forms were calculated. The formation of polynuclear species including dimers and tetramers has been found along with mononuclear species.

Введение

Последнее десятилетие характеризуется резким усилением интереса к изучению гомо- и гетероядерных комплексов титана(IV) с рядом оксисоединений, в частности с лимонной, d(dl)-винной, тригидроксиглутаровой, 1,2-дигидроксибензол-3,5-дисульфоновой, аскорбиновой, молочной, салициловой кислотами, многоатомными спиртами и фенолами [1-16]. Изучение моно- и полиядерных оксикислотных комплексов титана интересно не только в теоретическом плане, но и представляет определенную ценность с биологической, медицинской, технологической точек зрения.

Тартраты титана(IV) находят применение в производстве полимерных гелей и эпоксидных соединений в качестве высокоактивных катализаторов [17-20]. Оксикислоты и полифенолы – широко используемые в аналитике реагенты для маскирования и количественного осаждения ионов металлов IVB группы. Винную и лимонную кислоты часто используют для маскировки ионов титана и циркония в растворе [21-24].

Процесс изучения комплексообразования ионов титана(IV) с полифункциональными хелатирующими лигандами далек от завершения. Особенно скудной является информация по составу и устойчивости титан-тартратных комплексов. Для получения надежной информации по данной проблеме необходимо детальное изучение равновесий в системе титанилсульфат – dl -винная кислота в широкой области значений pH. Полученные количественные и качественные данные о составе, устойчивости, концентрационных областях существования и структуре тартратов титана(IV) могут служить основой для оптимизации процессов разработки новых лекарственных веществ, высокоактивных катализаторов, кормовых добавок и удобрений, совершенствования методик аналитических определений этого элемента в различных объектах окружающей среды [25, 26].

Экспериментальная часть

Процессы комплексообразования в системе титанилсульфат - dl-винная кислота изучались ме-

тодами pH-метрического титрования и математического моделирования. Соотношение металл:лиганд составляло 1:1, 1:2, 1:3, 2:3. Концентрация ионов титана(IV) составляла 0.0013-0.0200 моль/л, концентрация dl-винной кислоты – 0.0014-0.0630 моль/л, рабочий диапазон значений pH – 1.1-10.5. Все рабочие растворы готовили с использованием бидистиллированной воды, не содержащей карбонат-ионов. В работе использовались титанил-сульфат, синтезированный по описанной в пособии под редакцией Г. Брауэра методике [27] из $TiCl_4$ «ч.д.а.». Чтобы предотвратить гидролиз ионов титана(IV), раствор титанилсульфата готовили в 1н. серной кислоте [28]. Dl-винную кислоту моногидрат (H_4Tart) марки «ч» промывали ацетоном «х.ч.» и перекристаллизовывали из водного раствора. Концентрацию $Ti(IV)$ определяли комплексонометрически по стандартному раствору трилона Б 0.05 М в присутствии пероксида водорода с ксиленоловым оранжевым [29]. Концентрацию dl-винной кислоты определяли стандартным раствором NaOH в присутствии тимолового синего [30]. Потенциометрическое титрование проводили, используя раствор 0.1-0.5М NaOH в качестве титранта. Рабочие растворы гидроксида натрия готовили разбавлением насыщенного раствора NaOH и стандартизировали по H_2SO_4 0.1н. титрованием с метиловым красным [30].

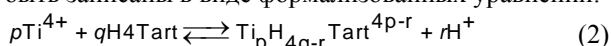
Активность ионов водорода измеряли на pH-метре pH-213 (Hanna Instruments, США) с точностью 0.005 единиц pH. Титрование проводили в термостатируемой ячейке при температуре $25 \pm 0.1^\circ C$. Чтобы исключить влияние посторонних ионов на процесс образования комплексных частиц в изучаемой системе, комплексообразование титана(IV) с dl-винной кислотой изучалось в отсутствие фонового электролита.

Функцией образования в методе pH-метрии является средняя степень оттитрованности лиганда \bar{n} (функция Бьеррума), равная количеству молей протонов, оттитрованных на 1 моль лиганда (dl-винной кислоты, $-H_4Tart$). Расчет средней степени оттитрованности лиганда проводили с использованием уравнения:

$$\bar{n} = \frac{10^{-pH} \cdot (V_{\text{алик}} + V_{\text{NaOH}}) + (C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) + (2B_{\text{Ti}} \cdot V_{\text{алик}}) \cdot 10^{pH-14} \cdot (V_{\text{алик}} + V_{\text{NaOH}})}{C_L \cdot V_{\text{алик}}} \quad (1)$$

где $V_{\text{алик}}$ – объем аликвоты в мл; V_{NaOH} – объем добавленного раствора щелочи, мл; C_{NaOH} – концентрация раствора гидроксида натрия, моль/л; C_L – концентрация раствора dl-винной кислоты, моль/л; B_{Ti} – концентрация ионов титана(IV), моль/л.

Для установления стехиометрии комплексов, существующих в системе титанилсульфат - dl-винная кислота и расчета констант равновесий образующихся частиц нами использовалась программа CPESSP [31]. В программе CPESSP реакции комплексообразования в растворе представляются в виде формализованных уравнений. Для данной системы, содержащей частицы H^+ , Ti(IV) , H_4Tart , реакции комплексообразования в водном растворе могут быть записаны в виде формализованных уравнений:



В этом случае константы равновесий образования комплексов можно рассчитать по формуле

$$K_{\text{pqr}} = \frac{[\text{Ti}_p\text{H}_{4q-r}\text{Tart}_q^{4p-r}][\text{H}^+]^r}{[\text{Ti}^{4+}]^p[\text{H}_4\text{Tart}]^q} \quad (3)$$

где K_{pqr} – константа формализованного равновесия образования комплексного иона; $[\text{Ti}_p\text{H}_{4q-r}\text{Tart}_q^{4p-r}]$ – равновесная концентрация комплексного иона, моль/л; $[\text{Ti}^{4+}]$ – равновесная концентрация ионов титана(IV), моль/л; $[\text{H}_4\text{Tart}]$ – равновесная концентрация dl-винной кислоты, моль/л; $[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация ионов водорода, моль/л.

Математическое моделирование равновесных реакций в системе титанилсульфат – dl-винная кислота проводили на основе результатов pH-метрического титрования. Достоверность полученных результатов оценивали по критерию Фишера [31].

При математической обработке экспериментальных данных использовались следующие значения констант диссоциации винной кислоты: $pK_1=3.04$, $pK_2=4.37$ [32]. Нами также учитывалась также возможность гидролиза ионов металла и влияние образующихся гидроксиформ на схему комплексообразования. При моделировании равновесий в матрицы стехиометрии включались значения констант гидролиза ионов титана(IV) по данным авторов [28, 33-35].

Результаты и их обсуждение

Экспериментально полученные зависимости функции образования \bar{n} от pH для системы титан(IV) – dl-винная кислота при различных мольных отношениях и концентрациях металла и лиганда приведены на рис. 1-3 ($B_{\text{Ti(IV)}}$: $C_{\text{dl-H}_4\text{Tart}} = 1:1, 1:2, 1:3$).

Ионы Ti(IV) в водных растворах при $\text{pH} < 1.5$ [28] сильно подвержены гидролизу, при этом предположительно образуется формы TiO(OH)_2 [36] или Ti(OH)_4 [37], но однако, при проведении pH-метрического титрования в области значений pH 1.1-10.5 даже при соотношении металл:лиганд 1:1 не происходит образования осадка, что может быть связано со стабилизирующим действием тартрат-иона на ионы Ti(IV) [23]. Представленные зависимости функции Бьеррума от pH имеют несколько

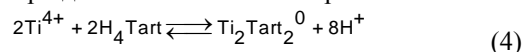
точек перегиба, что можно связать с образованием определенных комплексных форм ($\bar{n} = 4.5; 5.3$ для соотношения 1:1, $\bar{n} = 3.4; 3.7$ для соотношения 1:2, $\bar{n} = 2.8; 3.2$ для соотношения 1:3). Как видно из рисунка 1, при эквимольном соотношении металл:лиганд, в области значений $\text{pH} = 4.0-10.0$ могут образовываться гидроксотартратные комплексы титана(IV) и гидроксиформы. Из приведенных на рисунках 2-3 данных следует, что при соотношении металл:лиганд, равном 1:2-1:3, на pH-метрическое титрование уходит до четырех эквивалентов основания на 1 моль лиганда. Этот факт доказывает, что в присутствии Ti(IV) депротонируются не только карбокси-группы винной кислоты, но также подвергаются ионизации и α -гидроксогруппы.

Полученные нами экспериментальные зависимости функции Бьеррума от pH обработаны с помощью программы CPESSP [31].

Предварительно, нами были рассмотрены различные модели для соотношения Ti(IV) – dl- H_4Tart 1:1, включающие тартратные комплексы титана(IV) различной ядерности и протонизации. В рассмотренных моделях учитывались также различные гидроксиформы - продукты гидролиза титана(IV) [28, 33-35]. Формы состава 2:2 существенно улучшили сходимость экспериментальных кривых с теоретически рассчитанными, что подтверждается рядом работ [17, 18], о преимущественном существовании титановых комплексов в виннокислых растворах в виде димеров в широком интервале значений pH.

В избытке тартрато-лиганда дополнительно рассмотрены формы состава 1:2, 1:3. Наилучшая модель описывающая все изученные соотношения представлена в таблице 1.

Комплексообразование начинается в кислой области при достижении величины $\text{pH} = 2$:



С ростом концентрации титана(IV) ($B_{\text{Ti(IV)}} = 0.0100-0.0200$ моль/л) при $\text{pH} = 2$ наряду с димером $[\text{Ti}_2\text{Tart}_2]^0$ образуется тетрамер $[\text{Ti}_4(\text{HTart})_4]^{4+}$, доля накопления которого не превышает 15%.

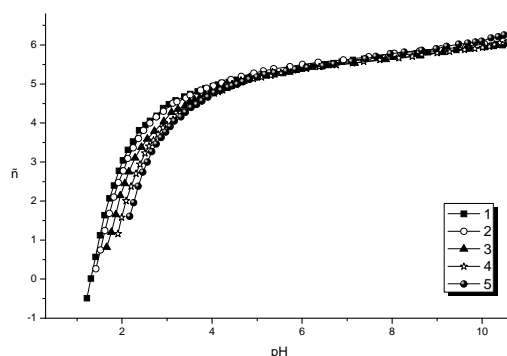


Рис. 1 - Зависимость функции образования от pH в системе $\text{TiOSO}_4 - \text{H}_4\text{Tart}$ при мольном отношении реагентов 1:1: 1 – $B_{\text{Ti(IV)}}=0.0200$ моль/л, $C_{\text{H}_4\text{Tart}}=0.0209$ моль/л; 2 – $B_{\text{Ti(IV)}}=0.0100$ моль/л, $C_{\text{H}_4\text{Tart}}=0.0104$ моль/л; 3 – $B_{\text{Ti(IV)}}=0.0050$ моль/л, $C_{\text{H}_4\text{Tart}}=0.0052$ моль/л; 4 – $B_{\text{Ti(IV)}}=0.0026$ моль/л, $C_{\text{H}_4\text{Tart}}=0.0027$ моль/л; 5 – $B_{\text{Ti(IV)}}=0.0013$ моль/л, $C_{\text{H}_4\text{Tart}}=0.0014$ моль/л

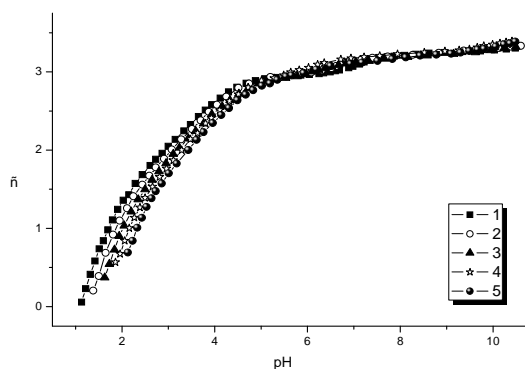


Рис. 2 - Зависимость функции образования от pH в системе TiOSO₄ - H₄Tart при мольном отношении реагентов 1:2: 1 - V_{Ti(IV)}=0.0200 моль/л, C_{H4Tart}=0.0421 моль/л; 2 - V_{Ti(IV)}=0.0100 моль/л, C_{H4Tart}=0.0210 моль/л; 3 - V_{Ti(IV)}=0.0050 моль/л, C_{H4Tart}=0.0105 моль/л; 4 - V_{Ti(IV)}=0.0026 моль/л, C_{H4Tart}=0.0055 моль/л; 5 - V_{Ti(IV)}=0.0013 моль/л, C_{H4Tart}=0.0027 моль/л

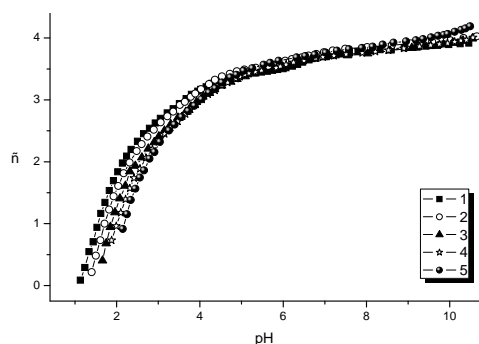
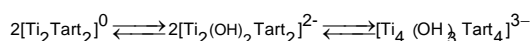
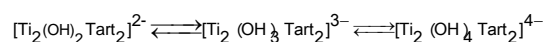


Рис. 3 - Зависимость функции образования от pH в системе TiOSO₄ - H₄Tart при мольном отношении реагентов 1:3: 1 - V_{Ti(IV)}=0.0200 моль/л, C_{H4Tart}=0.0630 моль/л; 2 - V_{Ti(IV)}=0.0100 моль/л, C_{H4Tart}=0.0315 моль/л; 3 - V_{Ti(IV)}=0.0050 моль/л, C_{H4Tart}=0.0155 моль/л; 4 - V_{Ti(IV)}=0.0026 моль/л, C_{H4Tart}=0.0082 моль/л; 5 - V_{Ti(IV)}=0.0013 моль/л, C_{H4Tart}=0.0041 моль/л

Полностью депротонированный биядерный бис-тарtratный комплекс [Ti₂Tart₂]⁰ с ростом pH переходит в гидроксокомплекс состава [Ti₂(OH)₂Tart₂]²⁻. Далее в области значений pH = 3-5 процесс комплексообразования сопровождается олигомеризацией и в равновесии существует формы состава 2:2:10 (n̄=5) и 4:4:19 (n̄=4.75):



С ростом pH гидролитические процессы усиливаются с образованием биядерных бис-тарtratных гидроксокомплексов различной степени протонизации [Ti₂(OH)₃Tart₂]³⁻, [Ti₂(OH)₄Tart₂]⁴⁻, которые доминируют в слабокислой, нейтральной и щелочной среде (pH = 4,5-6.5 и 6.5-10 соответственно). При pH > 10 происходит гидролитическое разрушение формы [Ti₂(OH)₄Tart₂]⁴⁻ с образованием гидроксокомплекса [Ti(OH)₅]⁻ и высвобождением тарtrato-лиганда:



Доля накопления пентагидроксотитанат(IV)-иона [Ti(OH)₅]⁻ становится существенной для малых концентраций титана(IV) и достигает 20%.

На рис 4 приведены доли накопления цитратов титана(IV) в водных растворах для эквимольного соотношения реагентов.

Таблица 1 - Состав и константы равновесия образования dl-тарtratов титана(IV)*

№	Комплекс	Стехиометрическая матрица			lgK _{пр} **
		Ti ⁴⁺ (p)	H ₄ Tart (q)	H ⁺ (r)	
1	[Ti ₂ Tart ₂] ⁰	2	2	8	-4.25
2	[Ti ₂ (OH) ₂ Tart ₂] ²⁻	2	2	10	-11.07
3	[Ti ₂ (OH) ₃ Tart ₂] ³⁻	2	2	11	-15.44
5	[Ti ₂ (OH) ₄ Tart ₂] ⁴⁻	2	2	12	-22.55
6	[Ti ₂ (OH) ₅ Tart ₂] ⁵⁻	2	2	13	-33.23
7	[Ti ₄ (HTart) ₄] ⁴⁺	4	4	12	0.99
8	[Ti ₄ (OH) ₃ Tart ₄] ³⁺	4	4	19	-15.15
9	[Ti ₄ (H ₃ Tart) ₂] ²⁺	1	2	2	2.30
10	[Ti ₄ (H ₃ Tart)(H ₂ Tart) ₇] ⁺	4	8	15	3.67
11	[Ti ₄ (H ₂ Tart) ₈] ⁰	4	8	16	1.76
12	[Ti ₄ (H ₂ Tart) ₅ (HCit) ₃] ³⁻	4	8	19	-4.66
13	[Ti ₄ (H ₂ Tart) ₂ (HCit) ₆] ⁶⁻	4	8	22	-12.48
14	[Ti ₄ (HTart) ₇ (Tart)] ⁰	4	8	25	-22.52
15	[Ti ₄ (HTart) ₄ (Tart) ₄] ¹²⁻	4	8	28	-35.65
16	[Ti ₄ (HTart)(Tart) ₇] ¹⁵⁻	4	8	31	-54.70
17	[Ti ₄ (Tart) ₈] ¹⁶⁻	4	8	32	-63.62
18	[Ti ₂ (H ₂ Tart) ₅ (HTart)] ⁵⁻	2	6	13	-9.09
19	[Ti ₂ (H ₂ Tart)(HTart) ₅] ⁹⁻	2	6	17	-23.87
20	[Ti ₂ (HTart) ₆] ¹⁰⁻	2	6	18	-29.05
21	[Ti ₂ (HTart) ₅ Tart] ¹¹⁻	2	6	19	-38.31
22	[Ti ₂ (HTart) ₄ Tart ₂] ¹²⁻	2	6	20	-44.58

* Стехиометрическим коэффициентам соответствует константа формализованного равновесия K_{пр} = ([Ti_pH_{4q-r}Tart_q]^{4p-r} [H⁺]^r) / ([Ti⁴⁺]^p [H₄Tart]^q), **Ошибка в определении констант не превышает 0.3 логарифмические единицы, R-фактор [31] - не более 3,47%

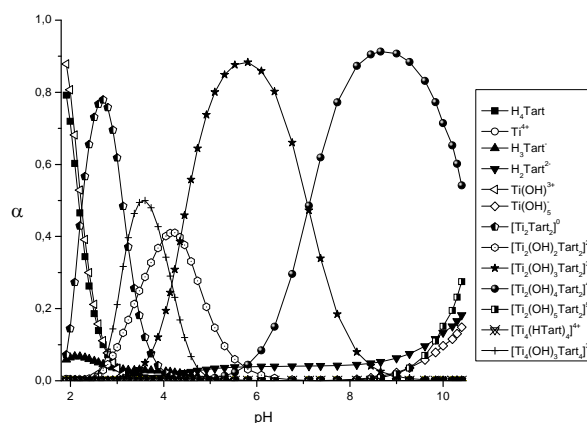
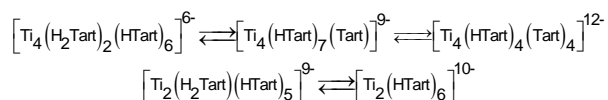
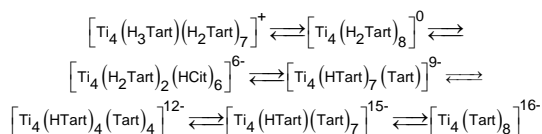


Рис. 4 - Распределение комплексных форм в системе Ti(IV)- dl-винная кислота в зависимости от pH: V_{Ti}= 0.02 моль/л : C_{H4Tart}= 0.021 моль/л

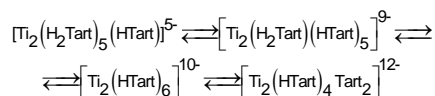
Схема равновесий в тартратных растворах при соотношениях реагентов 1:2 и 1:3 включает как формы состава 2:2, так и комплексы 1:2, 4:8, 2:6. В случае низких концентраций металла и лиганда ($B_{Ti}=0.0013-0.0026$ моль/л, $C_{H_4T}=0.0027-0.0082$ моль/л) также как и для соотношения реагентов 1:1 первой образующейся формой является димер $[Ti_2Tart_2]^0$. В кислой области в диапазоне pH = 3-6 равновесие описывается формами 4:8 и 2:6 различной степени депротонизации:



Для высоких концентраций титана ($B_{Ti}=0.0050-0.0200$ моль/л, $C_{H_4T}=0.0105-0.0630$ моль/л) дополнительно обнаружена катионная форма $[Ti(H_3Tart)_2]^{2+}$ (доля накопления которой не превышает 35%). Однако уже при pH=2-7 в исследуемой системе доминируют тетрамеры различной степени протонизации:



Как для больших, так и для малых концентраций металла и лиганда тетрамеры состава 4:8 существуют в равновесии с комплексами 2:6:



Гидролитические процессы в условиях избытка лиганда начинаются в нейтральной области pH (pH>6). Формы состава 4:8 ($[Ti_4(Tart)_8]^{16-}$) и 2:6 ($[Ti_2(H_4Tart)_4Tart_2]^{12-}$) гидролизуются с образованием димеров состава 2:2:11 ($[Ti_2(OH)_3Tart_2]^{3-}$) и 2:2:12 ($[Ti_2(OH)_4Tart_2]^{4-}$), доминирующие в нейтральной и щелочной области при pH 7-10.

Доли накопления комплексных форм 1:2:3, 1:3:11, 2:4:15, 2:6:19 не превышают 10%, поэтому эти комплексы не включены нами в окончательную модель.

Литература

- R. Uppal, C. Incarvito, K. Lakshmi, A. Valentine, *Inorg. Chem.*, **45**, 4, 1795-1804 (2006)
- K. Buettner, J. Collins, A. Valentine, *Inorg. Chem.*, **51**, 20, 11030-11039 (2012)
- K. Buettner, A. Valentine, *Chem. Rev.*, **112**, 3, 1863-1881 (2012)
- M. Kakihana, K. Tomita, V. Petrykin, M. Tada, S. Sasaki, Y. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **43**, 15, 4546-4548 (2004)
- Y.-F. Deng, Y.-Q. Jiang, Q.-M. Hong, Z.-H. Zhou, *Polyhedron*, **26**, 8, 1561-1569 (2007)
- P. Panagiotidis, E.T. Kefalas, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou, *Inorganica Chimica Acta*, **361**, 8, 2210-2224 (2008)
- E. Kefalas, P. Panagiotidis, C. Raptopoulou, A. Terzis, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.*, **44**, 8, 2596-2605 (2005)
- Y.-F. Deng, Z.-H. Zhou, H.-L. Wan, *Inorg. Chem.*, **43**, 20, 6266-6273 (2004)
- Z.-H. Zhou, Y.-F. Deng, T.-Q. Jiang, H.-L. Wan, S.-W. Ng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **13**, P.2636-2638 (2003)
- M. Dakanali, E.T. Kefalas, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, G. Voyiatzis, I. Kyrikou, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.*, **42**, 15, 4632-4639 (2003)
- M. Kakihana, M. Tada, M. Shiro, V. Petrykin, M. Osada, Y. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **40**, 5, 891-894 (2001)
- T. Kemmitt, N.I. Al-Salim, G.J. Gainsford, A. Bubendorfer, M. Waterland, *Inorg. Chem.*, **43**, 20, 6300-6306 (2004)
- J. Paradies, J. Crudass, F. MacKay, L. Yellowlees, J. Montgomery, S. Parsons, I. Oswald, N. Robertson, P. Sadler, *J. Inorg. Biochem.*, **100**, 7, 1260-1264 (2006)
- V. Zumeoglu-Karan, *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 17-18, 2295-2307 (2006)
- С.Г. Безрядин, В.В. Чевела, О.П. Айсувакова, В.Ю. Иванова, *Бутлеровские сообщения*, **35**, 8, 59-66 (2013)
- С.Г. Безрядин, В.В. Чевела, О.П. Айсувакова, В.Ю. Иванова, *Бутлеровские сообщения*, **35**, 8, 67-73 (2013)
- K. Sharpless, S. Woodard, M. Finn, *Pure & Appl. Chem.*, **55**, 11, 1823-1836 (1983)
- C. Wensheng, H. Ronghua, *European polymer journal*, **37**, 8, 1553-1559 (2001)
- H. Shi, C. Yu, J. He, *J. Phys. Chem C*, **114**, 41, 17819-17828 (2010)
- H. Shi, C. Yu, J. He, *Journal of Catalysis*, **271**, 12, 79-87 (2010)
- А.И. Бусев, В.Г. Типцова, В.М. Иванов, *Руководство по аналитической химии редких элементов*. Химия, Ленинград, 1978. 432 с.
- H. Hattori, M. Hoshino, T. Wakii, A. Yuchi, *Anal. Chem.*, **76**, 17, 5056-5062 (2004)
- И.В. Пятницкий, В.В. Сухан, Маскирование и демаскирование в аналитической химии. Наука, Москва, 1990. 222 с.
- В.В.Чевела, С.Г. Безрядин, В.Ю. Иванова, Л.И. Мухамедьярова, Н.А. Григорьева, В.С. Зальмов, Л.Г.Смирнова, *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки*, **152**, 4, 249-254 (2010)
- Ф. Кадыров, С. Бахтеев, Р. Юсупов, М. Шаехов, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 5, 148-149 (2013)
- В.В. Биктагиров, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, С. 29-34 (2007)
- П. Эрлих, Х. Кюньль, В сб. *Руководство по неорганическому синтезу*. Т.4. Мир, Москва, 1985. С. 1469-1470
- В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская, *Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах*. Атомиздат, Москва, 1979. 192 с.
- С.В. Елинсон, К.И. Петров, *Аналитическая химия циркония и гафния*. Наука, Москва, 1965. 241 с.
- Ю.Ю. Лурье, *Справочник по аналитической химии*. Химия, Москва, 1989. 448 с.
- Ю.И. Сальников, А.Н. Глебов, Ф.В. Девятков, *Полимерные комплексы в растворах*. Изд. Казанского ун-та, Казань, 1989. 288 с.
- А. Альберт, Е. Сержант, *Константы ионизации кислот и оснований*. Химия, Москва, 1964, 179 с.
- L. Ciavatta, D. Ferri, G. Ricco, *Polyhedron*, **4**, 1, 15-21 (1985)
- K.G. Knauss, M.J. Dibley, W.L. Bourcier, *Appl. Geochem.*, **16**, 9-10, 1115-1128 (2001)
- В.П. Васильев, П.Н. Воробьев, И.Л. Ходаковский. *Ж. Неорг. Химии*, **19**, 10, 2712-2716 (1974)
- C.F. Baes, R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*; John Wiley & Sons: New York, 1976. 489 p.
- H. Einaga, Y. Komatsu, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 10, 2443-2448 (1981)

38. В.В. Чевела, С.Г. Безрядин, С.Н. Матвеев, В.Э. Семенов, Г.А. Шамо́в, Н.Б. Березин, Л.Г. Смирнова, В.Ю. Иванова, *Структура полядерных d- и dl-тарtratoв*

лантаноидов в водном растворе, Изд. Центр. ОГАУ, Оренбург. 180 с.

© **О. П. Айсувакова** – асп. каф. химии Оренбургского аграр. ун-та, oajsuvakova@gmail.com; **С. Г. Безрядин** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, sergbezryadin@mail.ru; **Д. И. Куликова** – канд. хим. наук, доц., нач. аналитического отдела КНИТУ, dkulikova@mail.ru; **В. В. Чевела** – д-р хим. наук, проф. каф. неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова К(П)ФУ, Vladimir.Chevela@kpfu.ru; **В. Ю. Иванова** – канд. хим. наук, ст. препод той же кафедры Valentina.Ivanova@kpfu.ru.

© **О. Р. Ajsuvakova** - The postgraduate of the Chemistry Department, Orenburg State Agrarian University, oajsuvakova@gmail.com; **S. G. Bezryadin** - Philosophy Doctor, Associate Professor. The Associate Professor of the Chemistry Department, Orenburg State Agrarian University, sergbezryadin@mail.ru; **D. I. Kulikova** - Philosophy Doctor, Associate Professor. Head of Analytical Department. Kazan National Research Technological University, dkulikova@mail.ru; **V. V. Chevela** - Doctor of Science, Professor. The Professor of the Inorganic Chemistry Department, AM Butlerov Institute of Chemistry of Kazan (Volga Region) Federal University, Vladimir.Chevela@kpfu.ru; **V. Yu. Ivanova** - Philosophy Doctor. The Associate Professor of the Inorganic Chemistry Department, AM Butlerov Institute of Chemistry of Kazan (Volga Region) Federal University, Valentina.Ivanova@kpfu.ru.