Методы и объекты химического анализа, 2008, т. 3, № 2, С. 167–174.

Квантово-химические расчеты таутомерных форм азопроизводных этилацетоацетата и их применение для фотометрического определения железа(III)

Р. А. Алиева, Ф. Г. Пашаев, А. Г. Гасанов, К. Т. Махмудов

Бакинский государственный университет, химический факультет
Az1148 Азербайджан, Баку, ул. З. Халилова, 23; e-mail: kamran_chem@mail.ru

Поступила: 24 мая 2008 / Принята к опубликованию: 08 октября 2008

Методом МО ЛКАО в приближении Хюккеля вычислены эффективные заряды атомов в таутомерных формах (енол-азо, кето-азо и гидразо) – 1-этокси-2-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо)бутан-1,3-диона (L_1), 1-этокси-2-(2-гидрокси-3,5-дисульфофенилазо)бутан-1,3-диона (L_2), 1-этокси-2-(2-гидрокси-3-сульфо-5-хлорфенилазо)бутан-1,3-диона (L_3), 1-этокси-2-(2-гидрокси-4-нитрофенилазо)бутан-1,3-диона (L_4), 1-этокси-2-(2-гидроксифенилазо)бутан-1,3-диона (L_5). Показано, что для замещенных реагентов (L_1–L_4) наиболее реакционноспособной является гидразо форма, а для незамещенных енол-азо форма (L_5). Спектрофотометрическим методом определены аналитические свойства комплексов железа(III) с L_1–L_5. Установлено, что с увеличением электроноакцепторных свойств введенных в ароматическую часть молекулы функциональных групп улучшается чувствительность реакции, и они не влияют на соотношение Fe:L=1:2. Разработана методика фотометрического определения железа(III) в сплавах на основе цинка.

R.A. Alieva, F.H. Pashaev, A.Q. Qasanov, K.T. Mahmudov. Quantum-chemical calculation tautomeric forms azoderivatives of ethylacetoacetate and its application for photometric determination of iron(III) *– The effective atomic charges in the tautomeric forms (enol-azo, keto-azo, hydrazo) of 1-ethoxy-2-(2-hydroxy-3-sulfo-5-nitrophenylazo)butan-1,3-dion (L_1), 1-ethoxy-2-(2-hydroxy-3,5-disulfophenylazo)butan-1,3-dion (L_2), 1-ethoxy-2-(2-hydroxy-3-sulfo-chlorphenylazo)butan-1,3-dion (L_3), 1-ethoxy-2-(2-hydroxy-4-nitrophenylazo)butan-1,3-dion (L_4), 1-ethoxy-2-(2-hydroxyphenylazo)butan-1,3-dion (L_5). were calculated by MO LCAO quantum-chemical method in the Huckel approximation. It is shown, that for the replaced reagents (L_1–L_4) most reactivity the form, and for not replaced enol-azo the form (L_5) is hydrazo. The chemical analytical characteristics of iron(III) complexes of L_1–L_5 were determined by spectrophotometry. It is established, that with increase electronoaceptority properties entered into an aromatic part of a molecule of functional groups sensitivity of reaction improves, and they do not influence parity Fe:L=1:2. A photometric procedure was developed for determining iron in zinc-based alloys.*

Ключевые слова: *атомно-эмиссионная спектрометрия · фотоэлектрическая регистрация спектров · графитовый порошок · предел обнаружения*
Keywords: *atomic-emission spectrometry · photoelectric registration · graphitic powder · detection limit*

Известно, что многие соединения железа(III) в связи с их практически ценными свойствами применяются в различных областях промышленности. Поэтому, особое внимание уделяется определению железа(III) в природных и промышленных объектах. В литературе для фотометрического определения железа(III) в этих объектах используют органические реагенты, содержащие различные классы функциональных аналитических групп. Но аналитические характеристики большинства примененных реагентов не дают высоких результатов. Однако разработка пригодных методик спектрофотометрического определения железа(III) связана с применением органических реагентов, содержащих в своем составе такие функциональные группы, как –N=N– и =C=O [1–3]. Мы установили, что комплексы железа(III) с азопроизводными β-дикетонов, содержащими –OH группу в *орто*- положении ароматической части молекулы, более устойчивы, чем соответствующие β-дикетонаты [4–6]. Квантово-химические расчеты показали, что в гидроксиазопроизводных β-дикетонов увеличивается число реакционных центров [7, 8], эти реагенты являются двухосновными и их комплексы с железом(III) окрашены [6]. Поэтому введение нового класса органических реагентов – азопроизводных β-дикетонов, одновременно содержа-

© Р.А. Алиева, Ф.Г. Пашаев, А.Г. Гасанов, К.Т. Махмудов

щие такие функциональные группы, как =C=O, –N=N–, –NH–N=, –OH, образующиеся вследствие сдвига таутомерного равновесия в зависимости от среды (pH, растворителя) в аналитическую практику железа(III) является актуальной проблемой. Кроме того, в связи со сродством железа(III) к функциональным группам можно предположить, что реакция за счет сдвига таутомерного равновесия протекает избирательно.

Цель данной работы заключается в исследовании комплексообразования железа(III) с 1-этокси-2-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо)бутан-1,3-дионом (**L_1**), 1-этокси-2-(2-гидрокси-3,5-дисульфо-фенилазо)бутан-1,3-дионом (**L_2**), 1-этокси-2-(2-гидрокси-3-сульфо-5-хлорфенилазо) бутан-1,3-дионом (**L_3**), 1-этокси-2-(2-гидрокси-4-нитрофенилазо)бутан-1,3-дионом (**L_4**), 1-этокси-2-(2-гидроксифенилазо)бутан-1,3-дионом (**L_5**) и разработка методики фотометрического определения железа(III) в сплавах на основе цинка. Кроме того, методом МО ЛКАО в приближении Хюккеля квантово-химическими расчетами определение эффективные заряды атомов в таутомерных формах (енол-азо, кето-азо, гидразо) L.

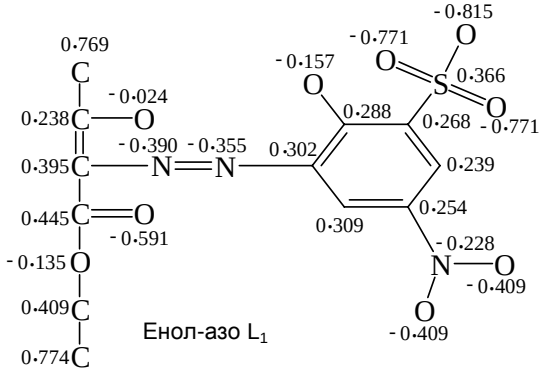
Экспериментальная часть

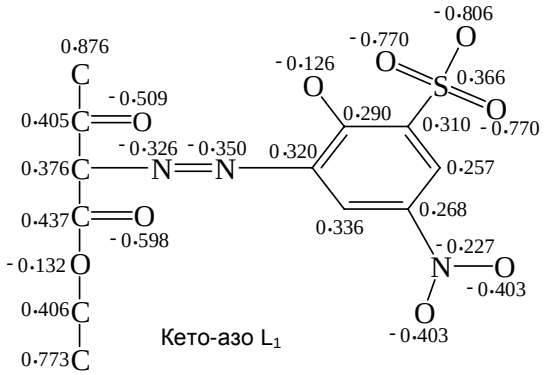
Азопроизводные этилацетоацетата получены азосочетанием диазотированного *орто*-аминофенола и его производных с этилацетоацетатом в слабощелочной среде [6]. Индивидуальность соединений доказана методами ИК- и ^{1}H, ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Методом бумажной хроматографии установлено образование одного соединения при синтезе.

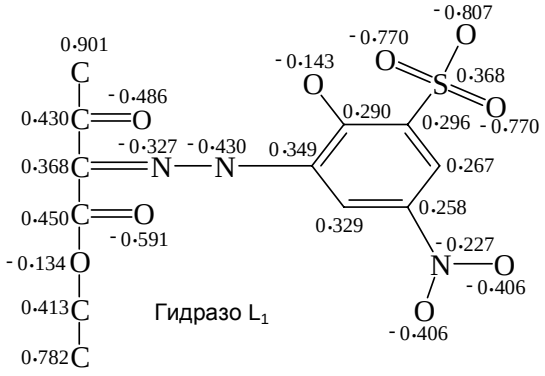
В работе использовали водные (L_{1-3}) и водно-этанольные (3:7) растворы (L_4, L_5) реагентов. Раствор железа(III) ($1\cdot10^{-3}$ М) готовили из соли $NH_4Fe(SO_4)_2\cdot12H_2O$ по методике [9]. Для создания необходимых значений pH применяли фиксанал HCl (pH 1–2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3–11). Значение pH растворов контролировали pH-метром И-130, оснащенным стеклянным (ЭСЛ-43-07) и хлоридсеребряным (ЭВЛ-1М3.1) электродами. Светопоглощение исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре Lambda 40 (Perkin Elmer) и фотоколориметре КФК-2 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см.

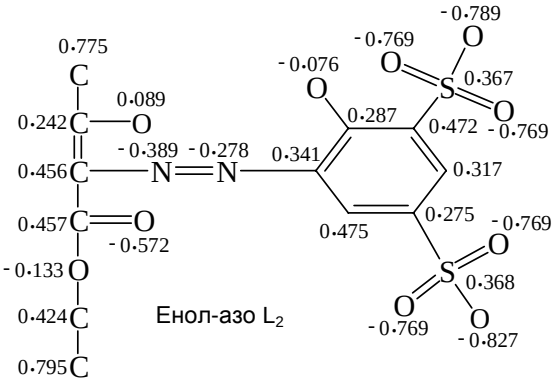
Результаты и их обсуждение

Квантово-химические расчеты таутомерных форм азопроизводных этилацетоацетата. Нами было установлено, что в зависимости от природы введенных в β-дикетонный фрагмент и ароматическую часть молекулы функциональных групп не только усиливаются кислотные свойства азопроизводных β-дикетонов, уменьшается или усиливается их нуклеофильность, но они сами подвергаются нуклеофильной атаке по атому азота (–N=N– группа) и кислорода (–OH группа в *орто*- положении молекулы). Введенные функциональные группы также влияют на спектрофотометрические характеристики, таутомерное равновесие, термодинамические характеристики процесса протонизации, значение эффективных зарядов атомов в реакционных центрах и константы устойчивости, молярный коэффициент поглощения комплексов, оптимальные условия и термодинамические характеристики (ΔG, ΔH, ΔS) комплексообразование [6]. Для выяснения закономерности влияния введенных функциональных групп на характеристики реагентов (реакционную способность таутомерных форм L, таутомерное равновесие, отщепление ионов водорода от каких-либо

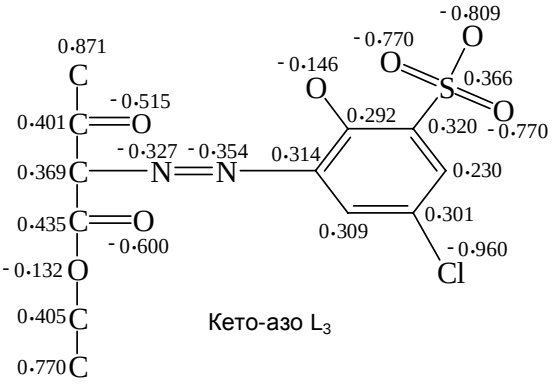




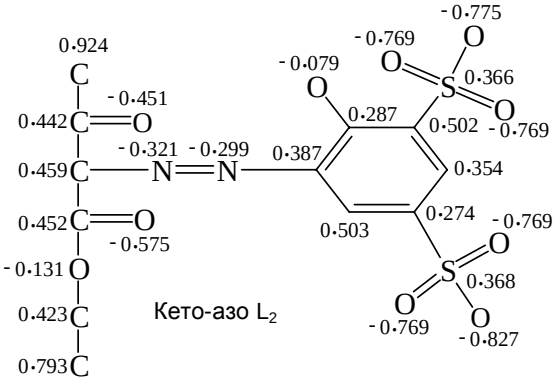




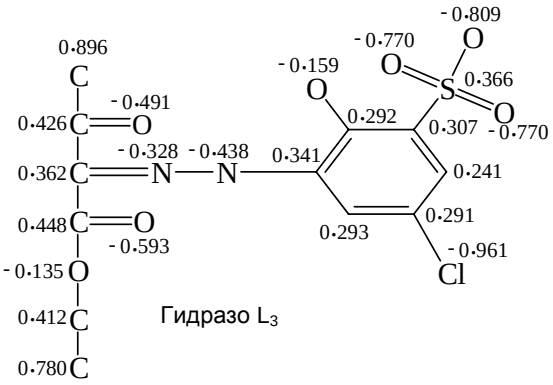
Енол-азо L_2



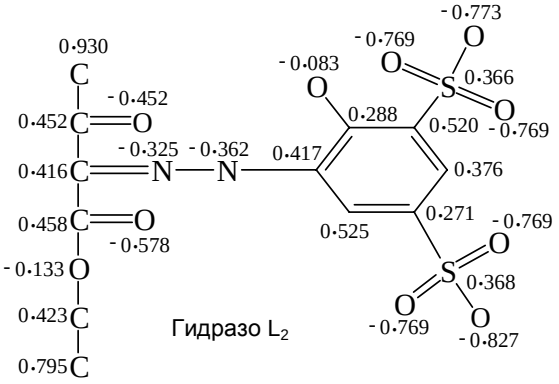
Кето-азо L_3



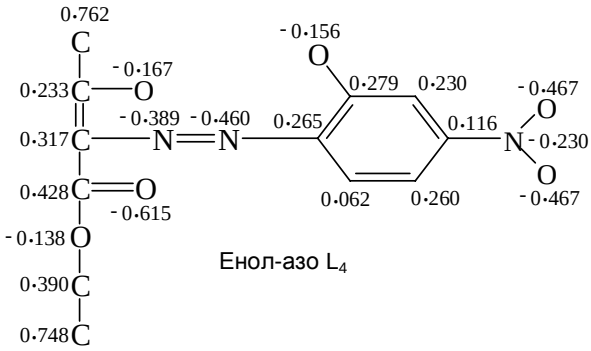
Кето-азо L_2



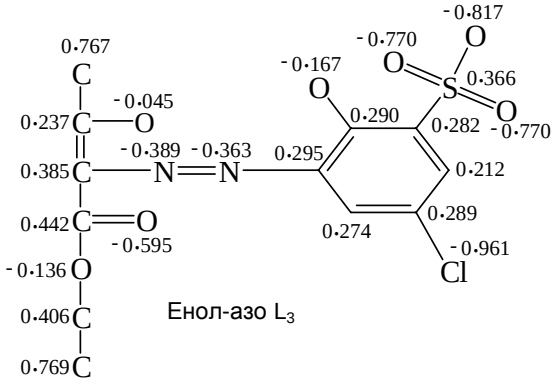
Гидразо L_3



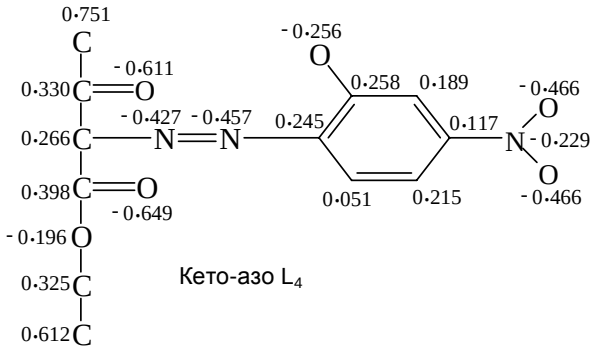
Гидразо L_2



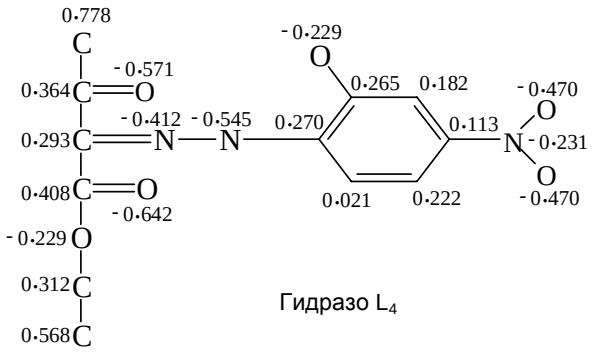
Енол-азо L_4



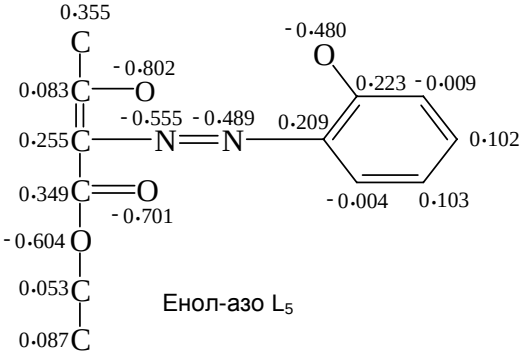
Енол-азо L_3



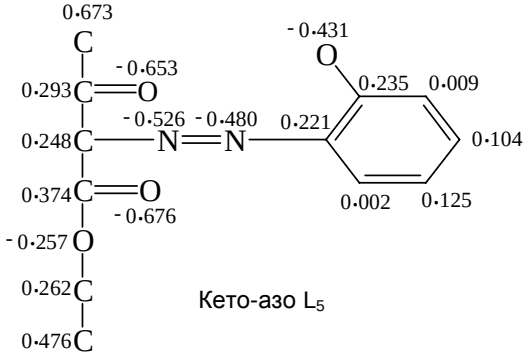
Кето-азо L_4



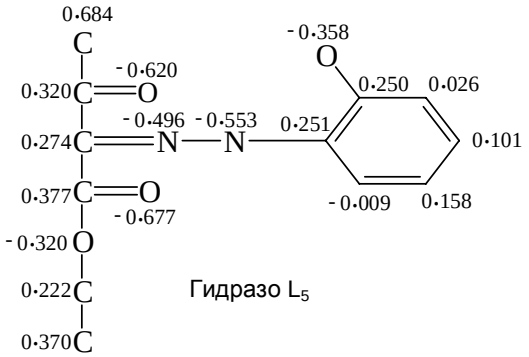
Гидразо L_4



Енол-азо L_5



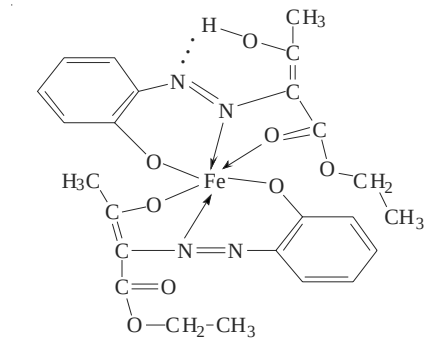
Кето-азо L_5



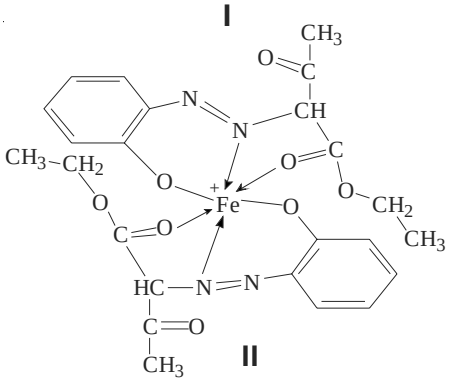
Гидразо L_5

групп) и их комплексов нами проведены квантово-химические расчеты методом МО ЛКАО в приближении Хюккеля [10–15]. Кроме того, на основе этих теоретических исследований, возможно осуществить направленный синтез для получения новых азопроизводных β-дикетонов.

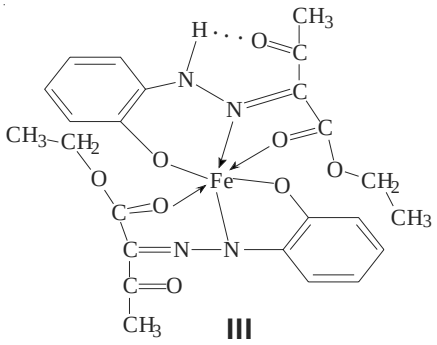
Основываясь на результатах квантово-химических расчетов, можно предположить, что pK_1 характеризует отщепление протона от –ОН группы, находящейся в *орто*- положении ароматической части молекулы для L_{1-4}, для L_5 – от енольной формы, а pK_2 – от гидразонной формы (=N–NH–), для L_5 – от –ОН группы, находящейся в *орто*- положении ароматической части молекулы. Из этих молекулярных диаграмм видно, что с введением функциональных групп в ароматическую часть молекул уменьшаются абсолютные значения эффективных зарядов атомов кислорода в *орто*- положении. В связи с введением функциональных групп (L_{1-4}) при переходе енол-азо, кето-азо и гидразо форм соответственно



I



II



III

увеличивается сумма абсолютных значений эффективных зарядов атомов в реакционных центрах. Таким образом, на основе этих молекулярных диаграммы L можно предположить более 15 вариантов строения комплекса железа(III) с L (наиболее вероятные варианты приведены ниже):

Ранее [6] мы установили, что -OH группы в отсутствие в *орто*-положении молекул азопроизводных ацетилацетона образованные ими комплексные соединения с железом(III), константа устойчивости которых также были определены, были неокрашенными, т. е. аналитический эффект не наблюдался. Поэтому, некоторые варианты не реализуются. Определение состава комплексов показало, что некоторые допустимые варианты также невозможны. Молекулярные диаграммы показывают, что в таутомерных формах L атомы азота и кислорода имеют большую р-электронную плотность ($\overset{-0,389}{N}$ – $\overset{-0,555}{N}$ и $\overset{-0,076}{O}$ – $\overset{-0,480}{O}$ енол-азо, $\overset{-0,321}{N}$ – $\overset{-0,526}{N}$ и $\overset{-0,079}{O}$ – $\overset{-0,431}{O}$ кето-азо и $\overset{-0,325}{N}$ – $\overset{-0,496}{N}$ и $\overset{-0,083}{O}$ – $\overset{-0,358}{O}$ гидразо), что соответствует вариантам I, II и III. На основе учета π-электронной плотности можно считать более вероятным вариант I для L_5 и вариант III для L_{1-4}.

Спектрофотометрические характеристики азопроизводных этилацетоацетата. Опыт показывает, что на спектрах светопоглощения этих реагентов наблюдаются 3 максимума (200–300 нм, 300–385 нм, 385–415 нм). Это свидетельствует о том, что в растворе они существуют в трех таутомерных формах. Мы установили, что эти максимумы характеризуют максимумы светопоглощения таутомерных форм реагентов: енол-азо (200–300 нм), гидразо (300–385 нм), кето-азо (385–415 нм) [6]. Спектры светопоглощения реагентов при различных pH (1 M HCl, pH 1–14) показывают, что в кислой среде pH<1 они переходят в протонированную форму и это сопровождается батохромным сдвигом на спектре светопоглощения.

Константы диссоциации реагентов определяли алгебраическим методом Шварценбаха [16]. Рассчитанные константы диссоциации реагентов: pK_1=5,50±0,01; pK_2=8,63±0,02 (L_1); pK_1=5,78±0,02; pK_2=9,55±0,03 (L_2); pK_1=5,94±0,04; pK_2=9,75±0,04 (L_3); pK_1=6,03±0,03; pK_2=9,86±0,05 (L_4); pK_1=6,19±0,05; pK_2=9,98±0,06 (L_5). Видно, что pK_1 и pK_2 изменяются в интервалах pK_1=5,50–6,19 и pK_2=8,63–9,98 поэтому для сравнения и анализа максимума их светопоглощения сняты спектры светопоглощения молекулярной H_2L (pH 2) и ионных форм в интервалах pH 6,19–8,63 HL^- (pH 7) и pH=11>9,98 L^{2-} (pH 11) соответственно (табл. 1).

Таблица 1. Некоторые характеристики реагентов при pH 2; 7 и 11 (P=0,95)

L	pH	Форма реагента	λ, нм	$\varepsilon\cdot10^{-3}$ (n=5)
L_1	2	H_2L	255	1,25±0,01
	7	HL^-	274	5,50±0,02
	11	L^{2-}	316	4,50±0,02
L_2	2	H_2L	253	1,60±0,01
	7	HL^-	263	7,20±0,02
	11	L^{2-}	268	7,00±0,02
L_3	2	H_2L	243	2,00±0,01
	7	HL^-	293	4,00±0,01
	11	L^{2-}	327	3,00±0,01
L_4	2	H_2L	234	2,50±0,01
	7	HL^-	258	13,00±0,02
	11	L^{2-}	354	14,00±0,02
L_5	2	H_2L	245	1,85±0,01
	7	HL^-	261	4,00±0,01
	11	L^{2-}	274	4,50±0,02

Отметим, что на спектрах светопоглощения диссоциированных форм реагентов тоже наблюдается 3 максимума. В табл. 1 приведены максимальные длины волн, соответствующие наиболее высокой оптической плотности. Как видно, с уменьшением кислотности среды с некоторыми отклонениями (L_1, L_2 и L_3 второй стадии диссоциации) увеличивается молярный коэффициент поглощения, а при переходе от молекулярной формы к диссоцированным формам наблюдается батохромный эффект. Вероятно, это отклонение связано с индуктивным эффектом функциональных групп (–NO_2, –SO_3H, –Cl), введенных в ароматическую (*мета*- положении L_{1-3} к азогруппе) часть молекулы.

Условия комплексообразования. Азопроизводные этилацетоацетата реагируют с ионами железа(III) в слабокислой среде с образованием растворимых соединений желтого цвета. Максимальная окраска растворов развивается при pH 2.5 (λ_{max} = 370 нм) L_1, pH 4 (λ_{max} = 380 нм) L_2, pH 5 (λ_{max} = 398 нм) L_3, pH 5 (λ_{max} = 421 нм) L_4, pH 6 (λ_{max} = 383 нм) L_5. Опыт показывает, что с введением электроноакцепторных групп в ароматическую часть молекулы увеличивается скорость реакции комплексообразования, т. е. комплексы L_1, L_2, L_3, L_4 и L_5 образуются в течение 10, 20, 30, 45 и 60 мин соответственно и устойчивы долгое время. Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий. Молярные коэффициенты поглощения комплексов вычислены по ме-

Таблица 2. Основные фотометрические характеристики реакции железа(III) с азопроизводными этилацетоацетата

Реагенты	Область pH	$\lambda_{мах}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon_{мах}\cdot10^{-4}$	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл	$\lg\beta_2$
1,10-фенантролин [1]	2–9	512		1,11		
2,2'-дипиридил [1]	3,5–8,5	522		8,60		
L_1	1,0–4,0	370	111	0,87±0,01	0,22–2,24	5,43±0,02
L_2	2,0–6,0	380	124	1,10±0,01	0,18–2,24	7,32±0,03
L_3	2,5–6,5	398	144	1,05±0,01	0,22–1,79	6,98±0,04
L_4	2,5–6,5	421	167	2,32±0,01	0,11–2,24	7,68±0,03
L_5	3,0–7,5	383	135	0,21±0,01	0,45–4,03	5,09±0,04

тоду насыщения. Для определения условных констант устойчивости комплексов железа(III) использовали метод пересечения кривых [17] (табл. 2). Вычислены степени полимеризации комплексов по уравнению [18] и установлено, что эти соединения не полимеризуются, а находятся в мономерной форме.

Из табл. 2 видно, что при введении функциональных групп в ароматическую часть молекул не изменяется стехиометрия компонентов в комплексах, но увеличиваются молярные коэффициенты поглощения и при комплексообразование наблюдаются значительные батохромные эффекты в ряду: $L_1<L_2<L_5<L_3<L_4$. Видно, что между устойчивостью комплексов и их молярным коэффициентом поглощения наблюдается корреляция. Сравнение чувствительности реакции железа(III) с L_{1-5}, 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилом показывает, что L_4 более чувствительны.

С использованием известного уравнения [19], на основе pK_1 и pK_2 рассчитаны мольные доли ионной и молекулярной форм L_{1-5} и построены диаграммы распределения реагентов в растворах. Реакционноспособной формой реагентов в условиях комплексообразования [$FeH(L)_2$; $pH_{опт}$=2,5–6] является H_2L, содержание которой при $pH_{опт}$ составляет 100%. Методом Астахова [20] установлено, что зависимость – $\lg[\Delta A/(\Delta A_{пр}-\Delta A)]$ от pH в области $pH_{опт}$-1 – $pH_{опт}$ имеет тангенс угла наклона, равный 3 (L_1), 1 (L_{2-4}) и 0 (L_5). pH осаждения гидроксидов железа(III) равно 2,58 $Fe(OH)^{2+}$, 3,83 $Fe(OH)_2^+$ и 5,61 $Fe(OH)_3$ [21]. С учетом вытесняемых при комплексообразовании протонов, диаграммы распределения реагентов и констант гидролиза ионов железа(III), схему комплексообразования можно представить в виде :

$$Fe^{3+} + 2H_2L \xrightarrow{pH\,2,5} FeH(L)_2 + 3H^+ \qquad L_1$$

$$Fe(OH)_2^+ + 2H_2L \xrightarrow{pH\,4} FeH(L)_2 + H_2O + H_3O^+ \qquad L_2$$

$$Fe(OH)_2^+ + 2H_2L \xrightarrow{pH\,5} FeH(L)_2 + H_2O + H_3O^+ \qquad L_3$$

$$Fe(OH)_2^+ + 2H_2L \xrightarrow{pH\,5} FeH(L)_2 + H_2O + H_3O^+ \qquad L_4$$

$$Fe(OH)_3 + 2H_2L \xrightarrow{pH\,6} FeH(L)_2 + 3H_2O \qquad L_5$$

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование железа(III) с L (табл. 3).

По избирательности L превосходит 1,10-фенантролин и 2,2'-дипиридил [1].

Построение градуировочных графиков. Для определения железа(III) с L_4 в восемь градуированных колб емккостью 25 мл вводят 0,05–1,00 мл $1\cdot10^{-3}$ М стандартного раствора железа(III), добавляют по 2 мл $1\cdot10^{-3}$ М раствора L_4 и разбавляют раствором с pH 5. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоэлектроколориметре (λ=440 нм, l=1см) относительно раствора сравнения (табл. 2). По методу наименьших квадратов рассчитаны уравнения градуировочных графиков [22]:

$A=(0,16\pm0,03)c-(1,25\pm0,10)\cdot10^{-2}$; L_1

$A=(0,19\pm0,02)c+(7,71\pm0,11)\cdot10^{-3}$; L_2

$A=(0,20\pm0,01)c-(7,41\pm0,15)\cdot10^{-3}$; L_3

$A=(0,18\pm0,03)c+(3,68\pm0,12)\cdot10^{-1}$; L_4

$A=(0,04\pm0,01)c+(6,94\pm0,13)\cdot10^{-3}$; L_5

Сравнение угла наклона уравнения прямых линий показало, что с введением функциональных групп в ароматическую часть молекулы увеличивается чувствительность реакции железа(III) с L.

Определение железа в сплавах на основе цинка. 1,5 г [А 95-4 (Al 0,18%; Fe 0,025%; Pb 0,025%; Cd 0,010%; Cu 0,010%; Sb 0,010%; Sn 0,007%; Zn ост.), А 95-5 (Al 0,23%; Fe 0,040%; Pb 0,015%; Cd 0,015%; Cu 0,015%; Sb 0,015%; Sn 0,010%; Zn ост.)] растворяют в 10 мл смеси водного раствора 5 мл

Таблица 3. Сравнение избирательности реагентов при определении железа(III) (погрешность 5%)

Ион или вещество	L_4	1,10-фенантролин [1]	2,2'-дипиридил [1]
Na(I)	*		
K(I)	*		
Mg(II)	*		
Ca(II)	*		
Ba(II)	*		
Zn(II)	*		
Cd(II)	*	**	**
Mn(II)	*		
Ni(II)	*	**	**
Co(II)	*	**	**
Cu(II)	**	**	**
Al(III)	2410		
Sm(III)	803		
Ga(III)	625		
In(III)	1026		
Bi(III)	112	**	**
Sn(IV)	637	**	**
Hf(IV)	318		
Zr(IV)	812		
Ti(IV)	429	**	**
Mo(VI)	857	**	**
W(VI)	1642	**	**
$C_2O_4^{2-}$	120		
ЭДТА	332		
Мочевина	*		
Тиомочевина	*		
Лимонная кислота	187		
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	320		
Винная кислота	803		
F^-	642		

Примечания: * не мешают; ** мешают.

HCl + 1–2 капли HNO_3 при 50°C, переносят в колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки. 1 мл полученного раствора вводят в колбу емкостью 25 мл, добавляют 2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора L_4 и разбавляют до метки буферным раствором (pH 5). Оптическую плотность растворов измеряют через 45 мин. при 440 нм в кювете с *l*=1 см на КФК-2 относительно раствора контрольного опыта. Найдено железа А 95-4 (0,025±0,003)%, А 95-5 (0,040±0,002)%.

Литература

1. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
2. *Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф.* Справочник химика-аналитика. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.
3. *Коростелев П.П.* Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии. – М.: Металлургия, 1984. – 458 с.
4. *Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Махмудов К.Т.* Определение констант диссоциации новых сульфоарилазопроизводных ацетилацетона и констант устойчивости их комплексов // Журн. неорган. химии. – 2004. – 49, № 7. – С. 1210.
5. *Гаджиева С.Р., Махмудов К.Т., Чырагов Ф.М.* Исследование комплексообразования меди(II) с азопроизводным 2-теноилтрифторацетона // Заводская лаборатория. – 2005. – 71, № 9. – С. 14.
6. *Махмудов К.Т.* Исследование и аналитическое применение комплексов меди(II) с азопроизводными β-дикетонов: Дис. … канд. хим. наук. – Баку, 2006 – 215 с.
7. *Гаджиева С.Р., Мурсалов Т.М., Махмудов К.Т., Чырагов Ф.М.* Квантово-химические расчеты таутомерных форм молекулы 3-[фенилазо]пентадиона-2,4 и термодинамические характеристики процесса комплексообразования ее изо-

мерных форм с некоторыми металлами в водно-этанольных растворах // Журн. коорд. химии. – 2006. – 32, № 4. – С. 316.
8. *Гаджиева С.Р., Мурсалов Т.М., Махмудов К.Т., Пашаев Ф.Г., Чырагов Ф.М.* Комплексообразование меди(II) с 3-(2-гидроксифенилазо)пентадионом-2,4 // Журн. аналит. химии. – 2006. – 61, № 6. – С. 598.
9. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Химия, 1964. – 386 с.
10. *Atkins P., Paula de J.* Physical chemistry. 7th edition . – Oxford Univ. Press, 2002. – 1150 p.
11. *Ira N. Levin.* Physical chemistry. 5th edition. – McGraw-Hill International editions chemistry series, New Delhi, 2002. – 990 p.
12. *Стрейтвизер Э.* Теория молекулярных орбит для химиков органиков. – М.: Мир, 1965. – 432 с.
13. *Грибов Л.А., Кузин Э.Л., Саввин С.Б.* Электронное строение азосоединений и их комплексов с элементами. Сообщение 1. Применение квантово-механических расчетов для изучения π-электронной структуры и физико-химических свойств органических реагентов // Журн. аналит. химии. – 1967. – 22, № 12. – С. 1790.
14. *Хигаси К., Баба Х., Рембаум А.* Квантовая органическая химия. – М.: Мир, 1967. – 379 с.
15. *Дмитриев И.С.* Электрон глазами химика. – Л.: Химия, 1986. – 225 с.
16. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д.* Комплексоны. – М.: Химия, 1970. – 417 с.
17. *Булатов М.И., Калинкин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1972. – 407 с.
18. *Новопольцева В.М., Осипов А.К.* Комплексообразование некоторых фталексонов с ионами металлов. Определение хрома и палладия // Журн. аналит. химии. – 2006. – 61, № 10. – С. 1067.
19. *Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В.* Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Мир, 2001. – 267 с.
20. *Астахов К.В., Вериникин В.Б., Зимин В.И., Зверева А.Д.* Спектрофотометрическое изучение комплексообразования некоторых редкоземельных элементов с нитрилоуксусной кислотой // Журн. неорган. химии. – 1961. – 6, № 6. – С. 2069.
21. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
22. *Основы* аналитической химии. / Под. ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш. шк., 1999. – Т. 1. – 351 с.