

А.Е. Пасека, В.К. Чеботарёв, Е.Г. Ильина,
Р.А. Терентьев, Я.Н. Опекунова

Прогнозирование и практическое использование дигептилдитиофосфата калия в потенциометрическом титровании ионов сурьмы (III, V), свинца (II)

Ключевые слова: прогноз, степень протекания реакции, индикаторный электрод, потенциометрическое титрование, дигептилдитиофосфат калия.

Key words: Prognostication, proceeding degree of reaction, indicator electrode, potentiometric titration, potassium diheptyldithiophosphate.

Дигептилдитиофосфат калия (ДГДФК) – серо-содержащий органический реагент, алкильное производное дитиофосфорной кислоты. Впервые оно было синтезировано П.С. Пищимукой [1, с. 1406] в начале прошлого века. Производные дитиофосфорной кислоты получают взаимодействием спирта с пентасульфидом фосфора по реакции: $4ROH + P_2S_5 = 2(RO)_2PSSH + H_2S$.

Полученную кислоту нейтрализуют поташом, в результате реакции образуется калиевая соль: $2(RO)_2PSSH + K_2CO_3 = 2(RO)_2PSSK + H_2O + CO_2$. P_2S_5 получают спеканием мелко измельченного красного фосфора и хорошо измельченной серы в эквимолярных соотношениях в термостойких пробирках или в фарфоровом тигле. Недостатком данного способа получения P_2S_5 является его загрязненность побочными продуктами, что требует дополнительной очистки перекристаллизацией из нафталина или путем перегонки под вакуумом. При работе с тиглями возможно самопроизвольное воспламенение продукта реакции и исходной смеси. Мы устранили эти недостатки, сделав термостойкие пробирки с отводом для сбора чистого P_2S_5 после его перегонки с двумя газоотводными трубками для предотвращения самовозгорания.

Общая формула дигептилдитиофосфата калия $(C_7H_{15}O)_2P(S)SK$ содержит одновременно тионную

(P=S) и тиольную (—S—) функциональные группы, благодаря которым он образует устойчивые, мало-растворимые в воде внутрикомплексные соединения с ионами металлов, имеющими заполненные или почти заполненные d-орбитали (сульфидобразующие ионы металлов). С сульфидобразующими ионами металлов атом серы тиольной формы образует ковалентную связь по обменному механизму, а тионной формы – по донорно-акцепторному.

Практическое использование ДГДФК для определения сульфидобразующих ионов можно спрогнозировать, зная константы равновесия протекающих реакций.

Прогноз возможности использования ДГДФК в титриметрических методах анализа основывается на ионных произведениях (ИП) комплексов реагента, степенях протекания индивидуальных реакций (СП %) и двухкомпонентных смесей (СП' %), теоретических кривых титрования. Наиболее нагляден, информативен и универсален, на наш взгляд, прогноз использования реагента по СП %, рассчитываемых по константам равновесия реакций.

Степень протекания индивидуальной химической реакции показывает, какая часть вещества в процентах вступила в реакцию с реагентом на момент достижения точки стехиометричности ($V_{нр.р.} = V_{обр.р.}$).

Опираясь на известные в литературе ИП комплексов реагента [2, с. 68] с сульфидобразующими ионами металлов и уравнение Чеботарёва–Краева (1), рассчитаны индивидуальные СП реакций осаждения–комплексобразования: $nMe^{m+} + mA^{n-} = Me_nA_m$ (таблица 1).

Таблица 1

Ионные произведения дигептилдитиофосфатных комплексных соединений
и индивидуальные степени протекания реакций

MeA_m	HgA_2 HgA TlA_3	AgA PdA_2 SeA_4	TeA_4 BiA_3 CuA	SbA_3 PbA_2 InA_3	SnA_2 CdA_2 AsA_3	GaA_3 TlA NiA_2	ZnA_2 CoA_2
ИП MeA_m	$3,72 \cdot 10^{-37}$ $2,04 \cdot 10^{-19}$ $1,82 \cdot 10^{-36}$	$8,32 \cdot 10^{-18}$ $5,01 \cdot 10^{-26}$ $8,71 \cdot 10^{-40}$	$7,24 \cdot 10^{-39}$ $5,37 \cdot 10^{-29}$ $7,76 \cdot 10^{-14}$	$2,57 \cdot 10^{-24}$ $3,39 \cdot 10^{-17}$ $2,40 \cdot 10^{-22}$	$4,47 \cdot 10^{-14}$ $5,01 \cdot 10^{-14}$ $1,66 \cdot 10^{-17}$	$1,35 \cdot 10^{-16}$ $2,24 \cdot 10^{-8}$ $9,12 \cdot 10^{-12}$	$1,55 \cdot 10^{-10}$ $6,16 \cdot 10^{-10}$
СП%	99,9(7)8 99,9(5)1 99,9(4)8*	99,9(4)4 99,9(4)3 99,9(3)7	99,9(3)6 99,9998 99,9994	99,998 99,994 99,993	99,933 99,930 99,888	99,811 99,701 99,604	98,986 98,392

Примечание: *99,9(4)8e=99,999998.

$$СП=100 - \frac{C_{Me^{m+}, A^{n-}} (n \cdot C_{Me^{m+}} + m \cdot C_{A^{n-}}) \cdot 100\%}{C_{Me^{m+}} \cdot C_{A^{n-}}}, \quad (1)$$

где $C_{Me^{m+}, A^{n-}}$ – равновесные концентрации ионов Me^{m+} и A^{n-} в точке стехиометричности (т.с.), моль/л, $C_{Me^{m+}}$, $C_{A^{n-}}$ – исходные концентрации ионов в моль/л, m , n – стехиометрические коэффициенты химической реакции [2, с. 26].

По данным таблицы 1 возможно определение 16 сульфидобразующих ионов, значения СП которых выше порогового. Пороговое значение индивидуальной степени протекания реакции в т.с. $СП_{пор.} = 99,80\%$. Скачок концентраций в конечной точке титрования (к.т.т.) достаточный по величине, и погрешность определений не превышает 1%, но ниже этого значения скачок настолько мал, что фиксировать его трудно. Это подтверждено теоретически по кривым титрования и экспериментально на многочисленных примерах. $СП_{пред.} = 99,71\%$ – предельная степень протекания аналитической реакции, при которой уже нельзя проводить определения [2, с. 31]. То есть возможны титрования при $СП = 99,80...100,0\%$, при фиксации к.т.т. любым способом.

Для прогноза избирательности титрования каждого иона, титрующегося индивидуально ДГДФК, и титрования двух- и многокомпонентных смесей веществ необходимо рассчитать ряд последовательности протекания реакций со всеми ионами, реагирующими с ДГДФ калия.

По ИП дигептилдитиофосфатных комплексов рассчитываем ряд последовательности протекания реакций ионов. Наилучшим способом является расчёт концентрации титранта, при которой начинает

образовываться малорастворимое соединение при заданной концентрации определяемого иона. Например, для ионов Hg^{2+} , Hg_2^{2+} с концентрацией 0,1 моль/л концентрации титранта, при которых начинают образовываться внутрикомплексные малорастворимые соединения, рассчитывают так:

$$[A^-] = \left(\frac{ИП_{HgA_2}}{0,1} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3,72 \cdot 10^{-37}}{0,1} \right)^{\frac{1}{2}} = 1,93 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л;}$$

$$[A^-] = \frac{ИП_{Hg_2A_2}}{0,1} = \frac{2,04 \cdot 10^{-19}}{0,1} = 2,04 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л и т.д.}$$

Располагаем значения концентраций в порядке их возрастания. Получаем **ряд последовательности протекания реакций** с ДГДФК: Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} , Cu^+ , Tl^{3+} , Se^{4+} , Te^{4+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , In^{3+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Ga^{3+} . Расположив этот ряд по горизонтали и вертикали и рассчитав степени протекания реакций ($Me_1^{m+} + Me_2^{n+} + (m+n)A^- = Me_1A_m + Me_2A_n$) двухкомпонентных смесей ионов вертикального ряда с каждым из ионов горизонтального, получили весьма информативную таблицу 2.

Степень протекания реакции двухкомпонентной смеси в момент равновесия показывает, какая часть первого определяемого компонента в процентах вступила в реакцию с реагентом на момент начала его реакции со вторым определяемым компонентом (СП' %).

СП' двухкомпонентной смеси рассчитывается по формуле (2):

$$СП' = 100 - \frac{ИП_{Me_1A_m}}{ИП_{Me_2A_n}} \cdot \frac{C_{Me_1^{m+}}^{-1} C_{Me_2^{n+}}^m V_{(Me_1^{m+} + Me_2^{n+})}^{\frac{m-n}{n}} (V_{(Me_1^{m+} + Me_2^{n+})} + V_A)^{\frac{n-m}{n}}}{100\%}, \quad (2)$$

Таблица 2

Степени протекания реакций двухкомпонентных смесей ионов с дигептилдитиофосфатом калия (*СП' > 99,995 ≈ 100,0)

Ионы	Hg^{2+}	Hg_2^{2+}	Ag^+	Pd^{2+}	Cu^+	Tl^{3+}	Se^{4+}	Te^{4+}	Bi^{3+}	Pb^{2+}	Sb^{3+}	In^{3+}	Sn^{2+}	Cd^{2+}	As^{3+}	Ga^{3+}
Hg^{2+}		70,20	99,98	100,0*	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Hg_2^{2+}	70,20		97,55	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ag^+	100,0	97,55		99,98	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pd^{2+}	100,0	100,0	99,98		72,27	89,55	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Cu^+	100,0	100,0	100,0	72,27		53,11	99,87	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Tl^{3+}	100,0	100,0	100,0	89,55	53,11		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Se^{4+}	100,0	100,0	100,0	100,0	99,87	100,0		87,97	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Te^{4+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	87,97		90,30	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Bi^{3+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	90,30		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pb^{2+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		43,84	97,27	99,92	99,93	100,0	100,0
Sb^{3+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	43,84		98,93	100,0	100,0	100,0	100,0
In^{3+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	97,27	98,93		99,60	99,66	100,0	100,0
Sn^{2+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,92	100,0	99,60		10,78	97,87	99,47
Cd^{2+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,93	100,0	99,66	10,78		97,61	99,41
As^{3+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	97,87	97,61		87,70
Ga^{3+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,47	99,41	87,70	

где $\text{ИП}_{\text{Me}_n\text{A}_n}$, $\text{ИП}_{\text{Me}_n\text{A}_n}$ – ионные произведения внутрикомплексных соединений, $C_{\text{Me}_I^{m+}}$, $C_{\text{Me}_{II}^{n+}}$ – исходные концентрации ионов Me_I^{m+} , Me_{II}^{n+} в моль/л, $V_{(\text{Me}_I^{m+} + \text{Me}_{II}^{n+})}$, V_{A^-} – объемы участников реакции в мл, m , n – стехиометрические коэффициенты в реакциях [2, с. 45].

По данным таблицы 2 спрогнозирована избирательность возможного титрования ионов ряда. Например, определению ионов Hg^{2+} по прогнозу мешают только ионы Hg_2^{2+} , так как их $\text{СП}' = 70,20\%$. Это значение меньше $\text{СП}'_{\text{пор.}} = 99,40\%$, при котором на кривых титрования возникают достаточные по величине скачки потенциалов [2, с. 46]. С остальными ионами ртуть (II) может титроваться в двухкомпонентных смесях с двумя скачками титрования. Определению ионов Sb^{3+} мешают ионы Pb^{2+} , In^{3+} , так как их $\text{СП}' < 99,40\%$. Определению ионов Pb^{2+} мешают ионы Sb^{3+} , In^{3+} , так как их $\text{СП}'$ составляют 43,84 и 97,72% соответственно. Остальные ионы из приведенного ряда последовательности по прогнозу не мешают определению ионов Pb^{2+} , Sb^{3+} . Наименее избирательно титруются ионы As^{3+} , их определению мешают ионы Sn^{2+} , Cd^{2+} , Ga^{3+} , с остальными ионами они могут титроваться в двухкомпонентных смесях с двумя скачками титрования.

Таблица 2 дает информацию о возможности титрования 106 двухкомпонентных смесей, для которых значения $\text{СП}'$ больше пороговой степени протекания реакции для двухкомпонентных систем. Например, $\text{Hg}^{2+} - \text{Ag}^+$, $\text{Cd}^{2+} - \text{Ga}^{3+}$, $\text{Hg}^{2+} - \text{Sb}^{3+}$ и т.д. Для определения возможности титрования смесей трех и более катионов надо, чтобы степени протекания аналитической реакции второго компонента в двухкомпонентной смеси с третьим, третьего с четвертым и далее были более 99,40%. Возможны титрования следующих трехкомпонентных смесей: $\text{Hg}^{2+} - \text{Ag}^+ - \text{Ti}^{3+}$, $\text{Ti}^{3+} - \text{Bi}^{3+} - \text{Pb}^{2+}$ и т.д. (всего 374 сочетания); четырехкомпонентных смесей: $\text{Hg}^{2+} - \text{Ag}^+ - \text{Ti}^{3+} - \text{Pb}^{2+}$, $\text{Ti}^{3+} - \text{Bi}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{Sn}^{2+}$ и т.д. (всего 754 сочетания); пятикомпонентных смесей: $\text{Hg}^{2+} - \text{Ag}^+ - \text{Ti}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{Sn}^{2+}$, $\text{Ti}^{3+} - \text{Bi}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{Sn}^{2+} - \text{Ga}^{3+}$ и т.д. (всего 855); 529-шести-, 162-семи-, 19-восьмикомпонентных смесей. Титрование девятикомпонентных смесей ионов из приведенного ряда последовательности по прогнозу невозможно.

В потенциометрических титрованиях важно правильно выбрать индикаторные электроды. Исходя из типа протекающей аналитической реакции и природы присутствующих в растворе ионов, принимающих участие в реакции, можно спрогнозировать использование в качестве индикаторных следующих электродов: электроды из **Hg, Ag, ионоселективные** на соответствующие ионы металлов и сульфид ионы, платиновый окислительно-восстановительный электрод. Наилучшими должны быть электроды, ионы материала которых дают наиболее прочные соединения с применяемым реагентом. Такие ионы и соответствующие им электроды образуют различные

электрохимические системы. На них проходят индикаторные электрохимические реакции, и потенциалы их определяются соответствующими уравнениями. В качестве индикаторных электродов можно использовать ионоселективные электроды на основе сульфида серебра (сульфидный, свинцовый, медный и т.д.), а также электроды на основе **AgA**, **так как их потенциалы** будут меняться с изменением концентрации реагента.

При титровании ионов элементов с переменной валентностью, которые в процессе титрования меняют степень окисления, возможно применение платинового окислительно-восстановительного электрода. При использовании ДГДФК, являющегося восстановителем (восстановители всегда содержат окисленную форму), в процессе титрования концентрация окисленной формы увеличивается и в конечной точке титрования возникает окислительно-восстановительная система (дисульфид – окисленная форма реагента, реагент – восстановленная форма), т.е. редокс-система. Вследствие этого происходит скачок потенциалов, поэтому платиновый электрод можно использовать при титровании любых ионов.

Использование электродов из **Hg** и **Ag** в качестве индикаторных возможно, так как их потенциалы зависят от концентрации ионов материала электрода и от величины ионного произведения внутрикомплексного соединения с ионами ДГДФ. Чем меньше ИП_{MeA_n} , тем больше скачок потенциалов в к.т.т. Из таблицы 1 видно, что ИП HgA_2 и AgA имеют наименьшие значения, следовательно, скачки потенциалов будут наибольшими. Такая зависимость наблюдается при определении ионов материала электрода. Также возможно использовать индикаторные электроды из **Hg** и **Ag** при титровании «чужих» по отношению к материалу электрода ионов. В этом случае скачок потенциалов зависит от разности ИП MeA_n и HgA_2 или AgA , в результате скачки потенциалов будут меньше. В связи с высокой токсичностью ртути лучше применять индикаторный электрод из серебра. Индикаторные электроды из **Ag (Hg)** для определения одноименных ионов до т.с. действуют как Ag^+/Ag (Hg^{2+}/Hg) – электроды I рода. На электроде протекает следующая электрохимическая реакция: $\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}$, и равновесный потенциал вычисляется по уравнению $E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \lg a_{\text{Ag}^+}$, для «чужих» ионов – как Me^{n+} , MeA_n , **AgA/Ag – электрод III рода, на нем протекает электрохимическая реакция** $\text{Me}^{n+} + ne + n \text{AgA} \leftrightarrow \text{MeA}_n + n \text{Ag}$, и равновесный потенциал вычисляется по уравнению $E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg \text{ИП}_{\text{AgA}} - \frac{0,059}{n} \lg \text{ИП}_{\text{MeA}_n} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$. После т.с. в растворе имеется избыток ионов реагента (A^-), индикаторный электрод из **Ag (Hg)** действует как A^- , **AgA/Ag – электрод II рода**, на нем протекает химическая реакция $\text{AgA} + e \leftrightarrow \text{Ag} + A^-$, и равновесный потенциал вычисляется по уравнению

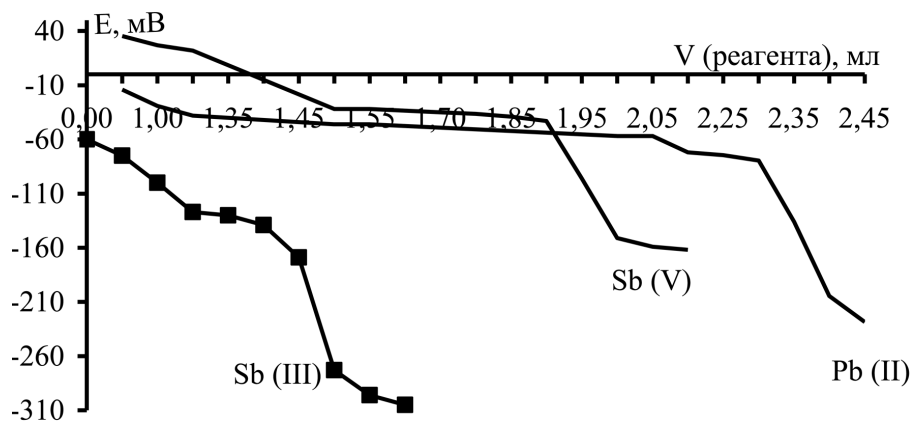


Рис. 1. Интегральные кривые потенциметрических титрований ионов Sb (III, V), Pb (II) ДГДФК на индикаторном электроде из серебра

$$E = E^{\circ}_{A^-, AgA / Ag} - 0,059 \lg a_A = E^{\circ}_{Ag^+ / Ag} + 0,059 \lg \Pi_{AgA} - 0,059 \lg a_A - [2, \text{с. } 70; 3, \text{с. } 143-144].$$

В процессе титрования «чужих» ионов не всегда происходит смена электродных электрохимических реакций. Так, при титровании ионов Sb^{3+} , Pb^{2+} в растворе до т.с. и после нее индикаторный электрод из серебра работает как электрод II рода. Это можно объяснить не очень большой устойчивостью образующихся комплексов и отрицательными значениями стандартного электродного потенциала ДГДФК. Вследствие диссоциации комплексов уже при первых порциях ДГДФК в растворе присутствуют его анионы, приводящие к резкому переходу потенциала в отрицательную область. Последующие порции ДГДФК приводят к незначительным изменениям потенциала до т.с. и затем к резкому переходу в более отрицательную область потенциала после т.с. в связи с избытком ионов реагента. Скачок потенциалов происходит вследствие резкого изменения концентраций дигептилдитиофосфат ионов до и после т.с. Эти предположения подтверждают интегральные кривые титрования ионов Sb^{3+} , Pb^{2+} ДГДФК калия (рис. 1).

Разработаны методики потенциметрического титрования ионов Sb^{3+} , Pb^{2+} , $Sb(V)$ с использованием индикаторного электрода из серебра. Определение оптимального интервала pH проводили с добавлением различных количеств NaOH и HCl. Верхняя граница интервала pH обусловлена началом гидролиза определяемых ионов, а нижняя – устойчивостью ДГДФК в кислых средах. В сильноокислых средах наблюдаются уменьшение скачка потенциала и его смещение в область больших объемов реагента вследствие образования слабодиссоциирующей ДГДФК кислоты. Исключение составляет раствор $Sb(V)$. При 6,80 M HCl на титрование ионов $Sb(V)$ расходуется меньше ДГДФК, чем при 6,24 M HCl, вследствие образования хлоридных комплексов $Sb(V)$. На рисунке 2 приведены дифференциальные кривые титрования ионов $Sb(V)$ ДГДФК при различных концентрациях ионов водорода. Оптимальные интервалы pH: Sb^{3+} – 1,0 M HCl – 2,6; $Sb(V)$ – 6,24 M HCl – 4,87 M HCl; Pb^{2+} – 1,38–3,5. Определены оптимальные интервалы концентраций ионов: Sb^{3+} – 17,00 – 101,33, $Sb(V)$ – 310,40 – 362,40, Pb^{2+} – 72,00 – 666,80 мкг/мл. Относительная

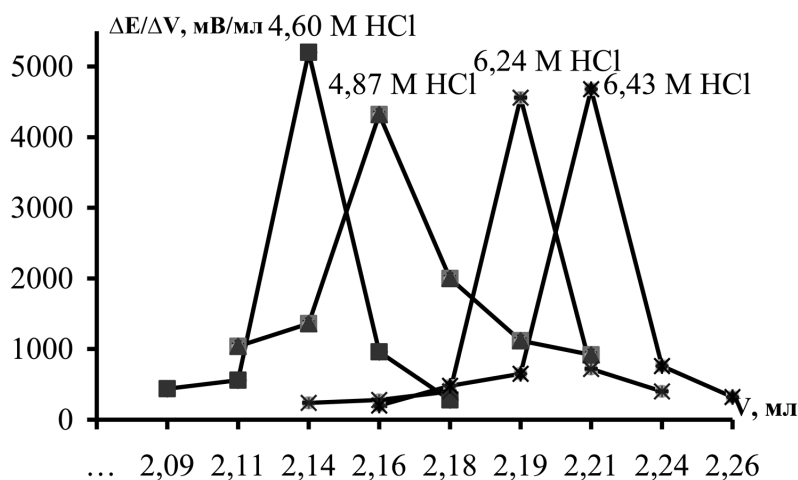


Рис. 2. Дифференциальные кривые титрования ионов $Sb(V)$ ДГДФК при различных концентрациях ионов водорода

ошибка определения не превышает 1%. Изучено мешающее влияние различных ионов на титрование ионов Pb^{2+} , $Sb(III, V)$. Определению Sb^{3+} не мешают ионы Ga^{3+} , Ag^+ , PO_4^{3-} в любых количествах, мешают ионы In^{3+} , Pb^{2+} , $Sb(V)$, $As(V)$; определению $Sb(V)$ не мешают Ga^{3+} , Ag^+ , PO_4^{3-} , мешают ионы Sb^{3+} , Pb^{2+} ; определению Pb^{2+} не мешают ионы Hg^{2+} , Pd^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Tl^+ , Zn^{2+} (присутствие трех последних ионов уменьшает величину скачка потенциала в точке стехиометричности), мешают ионы Sb^{3+} , In^{3+} . Определен состав образующихся внутрикомплексных соединений: для $Sb(III, V) - 1:3$, $Pb^{2+} - 1:2$. То есть при взаимодействии ионов Sb^{3+} , Pb^{2+} с ДГДФК протекает реакция осаждения–комплексобразования, а с ионами $Sb(V)$ она осложняется окислительно-восстановительной реакцией.

Таким образом, сделан прогноз возможности использования ДГДФК для индивидуального титрования 16 сульфидобразующих ионов, избирательности их

определения, титрования двух- и многокомпонентных смесей. Спрогнозирован выбор индикаторных электродов, которые можно использовать в потенциометрических титрованиях сульфидобразующих ионов ДГДФ калия. Разработаны методики потенциометрического титрования ионов Pb^{2+} , $Sb(III, V)$ с применением индикаторного электрода из серебра. Теоретический прогноз возможности индивидуальных определений, условий определения, мешающего влияния посторонних ионов и взаимного влияния ионов Sb^{3+} , Pb^{2+} , $Sb(V)$ при определении дигептилдитиофосфатом калия подтвержден практически.

Применяя предложенный подход, можно спрогнозировать использование дигептилдитиофосфата калия для анализа природных и техногенных объектов: руд, минералов и концентратов, полученных в результате их обогащения, почв, сточных вод, электролитов гальванических покрытий и отработанных электролитов производства, содержащих сульфидобразующие ионы [4, с. 354–356, 486–487].

Библиографический список

1. Пищимука, П.С. О превращениях тио- и селенофосфорных эфиров / П.С. Пищимука // ЖРФХО. – 1912. – Т. 44.
2. Чеботарёв, В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения : монография / В.К. Чеботарёв. – Барнаул, 1999.
3. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Кн. 2 : Методы химического анализа. – М., 1999.
4. Федорченко, И.М. Энциклопедия неорганических материалов / под ред. И.М. Федорченко. – Киев, 1977. – Кн. 2.