

УДК 543.422:541.491:546.815:546.48:546.49

Е. Е. Костенко, канд. хим. наук, Е. Н. Бутенко, канд. техн. наук

Национальный университет пищевых технологий
04033 Киев, ул. Владимирская, 68; kee @ nift.edu.ua

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Pb (II), Cd (II), Hg (II) С АМИНОКИСЛОТАМИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПРОТЕКТОРНЫХ СВОЙСТВ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Изучено комплексообразование Pb (II), Cd (II), Hg (II) с аминокислотами, входящими в состав пищевых продуктов. Полученные количественные характеристики их состава и прочности использованы для прогнозирования протекторных свойств пищевых продуктов по отношению к ионам Pb (II), Cd (II), Hg (II).

Ключевые слова: комплексообразование, токсичные металлы, аминокислоты, протекторные свойства.

Изучая проблему здорового рационального питания было установлено, что целый ряд пищевых продуктов выполняет двойную функцию: они снабжают наш организм различными веществами, необходимыми для его функционирования и являются природными средствами протекторного действия по отношению к токсичным веществам [1-3].

Установлено, что одной из главных причин такого действия является комплексообразование основных компонентов пищевых продуктов (жиров, белков, углеводов, витаминов, ферментов) с ионами токсичных металлов [1-3]. Поскольку одними из наиболее важных компонентов пищевых продуктов являются белки, состоящие из фрагментов различных аминокислот, представлялось интересным изучить комплексообразование Pb (II), Cd (II), Hg (II) с аминокислотами. Такие исследования актуальны, поскольку позволяют количественно оценить пищевую ценность продуктов как по традиционным технологическим показателям, так и по протекторным свойствам их основных компонентов по отношению к металлам-токсикантам.

В табл. 1 приведены данные литературы по комплексообразованию Pb (II), Cd (II), Hg (II) с аминокислотами.

Видно, что такие сведения ограничены, что подтверждает актуальность наших исследований.

Экспериментальная часть

Исходные 0,1 моль/дм³ растворы солей Pb (II), Cd (II), Hg (II) готовили растворением: навески Pb(NO₃)₂ квалификации х.ч. в 0,1 моль/дм³ HNO₃; металлического кадмия квалификации ос.ч. у H₂SO₄; Hg(NO₃)₂ · 0,5 H₂O квалификации х.ч. в 0,1 моль/дм³ HNO₃. Стандартизацию проводили комплексонометрическим методом (Pb (II)); меркуриметрическим методом (Hg (II)) [6-9].

В работе применяли водные растворы сульфазо III (СФАЗ) и ксиленолового оранжевого (КО) ч.д.а. (Chemapol).

Таблица 1.

Литературная информация о составе и устойчивости комплексов Pb (II), Hg (II), Cd(II) с аминокислотами [1,4,5]

Аминокислоты	$\lg \beta_{\text{Hg}}$	$\lg \beta_{\text{Cd}}$	$\lg \beta_{\text{Pb}}$
1. Аланин (Ala)	—	3,8 (1 : 1)	5,0 (1:1)
2. Аспарагин (Asp NH ₂)	—	—	—
3. Аспарагиновая кислота (Asp)	—	4,5(1:1), 7,2 (1:2)	—
4. Глицилглицин (Glygly)	—	3,5 (1:1), 5,9 (1:2)	3,23 (1:1); 5,93 (1:2)
5. Глицин (Gly)	10,30 (1:1); 19,20 (1:2)	6,8(1:1), 8,9(1:2)	5,30 (1:1); 8,60 (1:2)
6. Лизин (Lyz)	—	—	—
7. Гистидин (Gyst)	—	—	6,0 (1:1); 9,0 (1:2)
8. Аргинин (Arg)	—	6,8 (1 : 2)	—
9. Треонин (Treon)	—	—	—
10. Серин (Ser)	—	—	—
11. Глютаминовая кислота (Glyt)	—	—	—
12. Пролин (Prolin)	—	—	—
13. Цистин	—	—	13,8 (1:1); 18,1 (1:2)
14. Валин (Val)	—	—	—
15. Метионин (Met)	—	—	—

Использовали растворы HNO₃, HCl, H₂C₂O₄, NaOH, NaCl, этанол ос.ч. 1,0 моль/дм³ растворы HNO₃ и HCl, готовили разведением концентрированных растворов. 0,1 моль/дм³ H₂C₂O₄ готовили из фиксанала.

0,1 моль/дм³ растворы аминокислот (R) готовили растворением точных навесок фармацевтических препаратов в воде. Концентрацию аминокислот в равновесных растворах определяли титриметрически с помощью 0,1 М раствора NaOH [10], который стандартизовали по щавелевой кислоте.

Рабочие растворы готовили разведением исходных перед проведением эксперимента.

Воду очищали, так как описано в работе [11].

Спектры светопоглощения растворов снимали, пользуясь спектрофотометром СФ-46. Оптическую плотность растворов измеряли с помощью фотоэлектроколориметра КФК-3 при оптимальной длине волны ($\lambda_{\text{опт}}$), используя кварцевые кюветы с $\ell = 3$ см, относительно контрольной пробы (H_2O). Кислотность растворов контролировали иономером И-160 со стеклянным электродом.

Комплексообразование в системах изучали металл-индикаторным методом [12,13].

Состав комплексов определяли методом сдвига равновесия. Для систем Pb (II), Hg (II) – аминокислота: в 8 калиброванных мерных пробирок емкостью 10 см^3 с притертыми пробками вносили по $0,5 \text{ см}^3 10^{-3}$ моль/дм³ раствора соли металла, разные количества $0,1$ моль/ дм³ растворов аминокислот, $1 \text{ см}^3 0,01$ моль/ дм³ раствора HNO_3 , $2 \text{ см}^3 10^{-3}$ моль/дм³ раствора СФАЗ, доводили общий объем смеси до 10 см^3 дистиллированной водой и перемешивали. Оптическую плотность растворов измеряли через 45 мин. в кювете с $\ell = 3$ см относительно контрольной пробы, которая содержала $1 \text{ см}^3 0,01$ моль/дм³ раствора HNO_3 , $2 \text{ см}^3 10^{-3}$ моль/дм³ раствора СФАЗ и воду [14]. Для системы Cd (II) – аминокислота: в 8 калиброванных мерных колб емкостью 25 см^3 вносили по $0,5 \text{ см}^3 10^{-3}$ моль/дм³ раствора соли Cd (II), разные количества $0,1$ моль/дм³ растворов аминокислот, $1 \text{ см}^3 10^{-3}$ моль/дм³ раствора КО, создавали pH 5,5 в объеме 25 см^3 и перемешивали. Оптическую плотность растворов измеряли в кювете с $\ell = 1$ см относительно контрольной пробы, которая содержала $1 \text{ см}^3 10^{-3}$ моль/дм³ раствора КО и воду.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что Pb (II), Cd (II), Hg (II) образуют с аминокислотами бесцветные комплексные соединения [1,4,5], которые поглощают свет в далекой ультрафиолетовой области спектра. В качестве металл-индикаторных систем использовали комплексы Pb (II) и Hg (II) со СФАЗ [14] и Cd (II) с КО

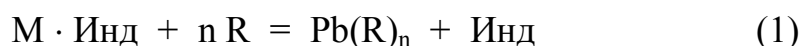
[15]. Pb (II) и Hg (II) образуют со СФАЗ фиолетовые комплексы. Основные характеристики и условия образования их: $\lambda_{\text{опт}} = 700 \text{ нм}$; pH 2,5-4,0, $\varepsilon = 48000$. Для полного связывания металлов в комплекс необходим четырехкратный избыток СФАЗ, что учитывали в дальнейших исследованиях [4]. Cd (II) с КО образует красный комплекс. Основные характеристики и условия образования его: $\lambda_{\text{опт}} = 580 \text{ нм}$; pH 4,0 – 6,0, $\varepsilon = 4250$. Для полного связывания кадмия в комплекс необходим двухкратный избыток КО.

Если к окрашенному комплексу М – индикатор добавить аминокислоту в диапазоне концентраций $(0,1 - 6,0) \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$, наблюдается ослабление первичной окраски раствора благодаря образованию бесцветных комплексов Pb (II), Cd (II), Hg (II) с аминокислотами. В качестве критерия оценки относительной устойчивости этих комплексов использовали концентрацию лиганда, которая необходима для обесцвечивания первичной окраски раствора индикаторного комплекса наполовину, то есть для создания в системе ($[M^{i+}]_{\text{св.}} = n \cdot 10^{-m} \text{ моль/ дм}^3$). Последнюю величину находили, изучая равновесие в системах сравнения: Pb (II) – СФАЗ – $C_2O_4^{2-}$; Hg (II) – СФАЗ – CH_3COO^- ; Cd (II) – КО – $C_2O_4^{2-}$.

На основании полученных данных строили график зависимости оптической плотности от концентрации аминокислот. Затем графической интерполяцией находили концентрации аминокислот, которые необходимы для создания в системах равновесных концентраций ионов металлов, не связанных в комплекс.

Количественные характеристики состава и устойчивости комплексов изучаемых металлов с аминокислотами получали по следующей схеме.

Процесс взаимодействия комплекса металла и металлохромного индикатора с аминокислотами описывается уравнением:



Константа равновесия этой реакции

$$K_p = [M(R)_n] \cdot [\text{Инд}] / [M(\text{Инд})] \cdot [R]^n \quad (2)$$

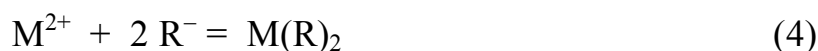
После логарифмирования и математических преобразований имеет вид:

$$\lg [M(R)_n] \cdot [\text{Инд}] / [M(\text{Инд})] - n \lg [R] + \text{const} = 0, \quad (3)$$

где n – количество координированных молекул лиганда.

Установлено, что состав комплексов следующий - $M(R)_2$ [16-18].

Далее были определены условные константы равновесия реакции образования комплексов металлов с аминокислотами следующим образом.



$$K_p = \beta_2 = [M(R)_2] / [M^{2+}] \cdot [R]^2 \quad (5)$$

Концентрацию свободных ионов металла находили, изучая сдвиг равновесия в системе $M(\text{Инд}) - H_2C_2O_4(CH_3COO^-)$. Установлено, что состав комплексов следующий: $Pb(C_2O_4)_2^{2-}$, $Hg(CH_3COO)^+$ и $Cd(C_2O_4)_2^{2-}$. Из уравнений констант нестойкости [19] этих комплексов рассчитывали концентрацию свободных ионов $M(II)$:

$$[M^{2+}]_{св.} = K_H \cdot [M(An)_n] / [An]^n, \quad (6)$$

$$[Pb^{2+}]_{св.} = 4,51 \cdot 10^{-6} \cdot [Pb(C_2O_4)_2] / [C_2O_4^{2-}]^2,$$

$$[Hg^{2+}]_{св.} = 2,8 \cdot 10^{-6} \cdot [Hg(CH_3COO)] / [CH_3COO^-],$$

$$[Cd^{2+}]_{св.} = 1,7 \cdot 10^{-6} \cdot [Cd(C_2O_4)_2] / [C_2O_4^{2-}]^2,$$

где $[M(An)_n] = C_M - [M(\text{Инд})]$.

Концентрацию ионов $[An]$ рассчитывали по формуле:

$$[An] = K_{an} \cdot [H_nAn]_p / [H^+]^n \cdot (C_{An} - n[M(An)_n]), \quad (7)$$

где K_{an} константа диссоциации соответствующей кислоты [19,20]. На основании полученных данных строили график зависимости $A = f([M^{2+}])$ и графической интерполяцией определяли концентрацию свободных ионов

металла для системы М - Инд –R так как это представлено в работах [16-18].

Равновесную концентрацию аминокислот определяли в виде разницы $[R]_{\text{равн}} = C_R - [M(R)_n]$ и аналогично $[M(R)_n] = C_M - [M(\text{Инд})]$. Концентрацию $[M(\text{Инд})]$ находили фотометрически. Результаты обрабатывали методом математической статистики. Количественные характеристики состава и устойчивости изученных комплексов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты изучения комплексообразования металлов с аминокислотами

($P = 0,99$; $n = 8 - 13$; $C_{\text{КО}} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, рН 6; $C_{\text{Pb}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{Hg}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{\text{СФА3}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, рН 3,0; $[Hg^{2+}]_{\text{св.}} = 4,2 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³; $[Pb^{2+}]_{\text{св.}} = 2,7 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³; $C_{\text{Cd}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $C_{\text{КО}} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, рН 6; $[Cd^{2+}]_{\text{св.}} = 1,4 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³; М : АМК = 1 : 2.

Изученные системы	Диапазон концентраций АМК, $n \cdot 10^{-2}$ моль/дм ³	$C_{\text{АМК}} \cdot 10^{-2}$ моль/дм ³ для создания $[M^{1+}]_{\text{св.}}$	$\lg \beta_2$
Hg–аланин	$(0,025-0,5) \cdot 10^{-2}$	0,02	$7,74 \pm 0,03$
Hg–гистидин	$(0,25-5) \cdot 10^{-2}$	0,17	$5,24 \pm 0,07$
Hg–треонин	$(0,025-0,5) \cdot 10^{-2}$	0,02	$7,76 \pm 0,02$
Hg–валин	$(0,25-5) \cdot 10^{-2}$	0,15	$5,63 \pm 0,03$
Hg–серин	$(0,025-0,5) \cdot 10^{-2}$	0,02	$7,76 \pm 0,02$
Hg–лизин	$(0,025-0,3) \cdot 10^{-2}$	0,02	$7,57 \pm 0,06$
Hg–метионин	$(0,025-0,5) \cdot 10^{-2}$	0,015	$7,73 \pm 0,01$
Hg–лейцин	$(0,25-4) \cdot 10^{-2}$	0,13	$5,84 \pm 0,05$
Hg–глутаминовая кислота	$(0,5-5) \cdot 10^{-2}$	0,30	$5,50 \pm 0,04$
Pb–глицин	$(0,5 - 6,0) \cdot 10^{-2}$	4,00	$7,88 \pm 0,06$
Pb–аланин	$(0,8 - 1,8) \cdot 10^{-2}$	0,90	$9,13 \pm 0,05$
Pb–валин	$(0,2 - 1,8) \cdot 10^{-2}$	0,75	$9,37 \pm 0,08$
Pb–лейцин	$(0,5 - 6,0) \cdot 10^{-2}$	5,50	$7,81 \pm 0,03$
Pb–серин	$(0,25 - 3,0) \cdot 10^{-2}$	1,50	$8,70 \pm 0,06$
Pb–треонин	$(0,25 - 3,0) \cdot 10^{-2}$	1,50	$8,73 \pm 0,02$
Pb–метионин	$(0,2 - 1,8) \cdot 10^{-2}$	0,90	$9,38 \pm 0,07$
Pb–лизин	$(0,8 - 1,8) \cdot 10^{-2}$	0,90	$9,52 \pm 0,06$
Pb–глутаминовая кислота	$(0,5 - 4,0) \cdot 10^{-2}$	3,20	$8,08 \pm 0,04$
Cd–лизин	$(0,04-1,36) \cdot 10^{-2}$	1,25	$6,96 \pm 0,05$

Cd–глутаминовая кислота	$(0,1-1,8) \cdot 10^{-2}$	0,28	$6,42 \pm 0,03$
Cd–лейцин	$(0,2-3,2) \cdot 10^{-2}$	0,80	$5,61 \pm 0,02$
Cd–треонин	$(0,2-2,0) \cdot 10^{-2}$	0,38	$6,0 \pm 0,02$
Cd–валин	$(4,0-20,0) \cdot 10^{-2}$	0,94	$3,6 \pm 0,05$
Cd–гистидин	$(0,1-2,0) \cdot 10^{-2}$	0,46	$5,93 \pm 0,05$
Cd–серин	$(0,2-6,0) \cdot 10^{-2}$	0,80	$5,15 \pm 0,06$

Учитывая вышеизложенное, состав комплексов и данные литературы, можно ожидать, что металлы будут координироваться с аминокислотами по атомам азота amino-групп и атомам кислорода вследствие замещения водорода в карбоксильных группах с образованием двух 5-членных циклов.

По устойчивости образующихся соединений изученные металлы можно расположить в следующий ряд – Pb (II) > Hg (II) > Cd (II), что совпадает с данными литературы о прочности комплексов изученных металлов с другими органическими кислотами. Видно, что наиболее устойчивые комплексы аминокислоты образуют с ионами Pb (II), наименее – с ионами Cd (II).

Полученные результаты были использованы для прогнозирования протекторных свойств пищевых продуктов следующим образом: можно предположить, что наиболее интенсивно фрагментами аминокислот, которые входят в состав белков, будут связываться ионы Pb (II).

В настоящее время известно большое количество комплексообразующих соединений, способных выводить Pb (II), Cd (II), Hg (II) из организма. Например, пектины, артишоковый чай, угольные энтеросорбенты и другие. Однако, следует учитывать, что основные компоненты пищевых продуктов, не содержащих пектиновых веществ, в состав которых входят карбоксильные, гидроксильные, amino-, сульфгидрильные и другие функционально-активные группы, также как и пектины, способны образовывать комплексы с токсичными металлами. Например, для подтверждения вышеизложенного прогноза изучали

способность круп: «Артек», гречневой, кукурузной, пшена, риса; батона нарезного и шампиньонов связывать ионы Pb (II) за счет взаимодействия с функционально-аналитическими группами основных компонентов этих продуктов следующим образом. Брали навески продуктов (1 г), помещали в стаканы, вносили в каждый из них по 50 см³ стандартного раствора соли Pb (II), который содержал, 0,4 мг Pb (II), перемешивали на магнитной мешалке 1 час, отделяли жидкую фазу фильтрованием через разные промежутки времени и фотометрически контролировали содержание Pb (II) в фильтратах в виде его комплекса с сульфоназо III [14]. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Результаты изучения способности пищевых продуктов, не содержащих пектиновых веществ, связывать Pb (II)
(Введено 0,4 мг Pb (II), P=0,95; n=3)

Пищевой продукт	Время контакта фаз	Сорбировалось Pb (II), мг/1 гр продукта
Крупа кукурузная (мелкий помол)	1 час	–
	1 сут.	–
	2 сут.	0,10 ± 0,02
	3 сут.	0,30 ± 0,01
Пшено	1 час	0,030 ± 0,002
	1 сут.	0,20 ± 0,02
	2 сут.	0,30 ± 0,01
	3 сут.	0,30 ± 0,03
Крупа «Артек»	1 час	0,40 ± 0,02
	1 сут.	0,40 ± 0,01
	2 сут.	0,40 ± 0,03
	3 сут.	0,40 ± 0,02
Крупа гречневая (ядро)	1 час	–
	1 сут.	0,40 ± 0,02
	2 сут.	0,40 ± 0,01
	3 сут.	0,40 ± 0,02
Рис (круглый)	1 час	0,10 ± 0,03
	1 сут.	–

	2 сут.	–
	3 сут.	–
Шампиньоны (измельченные)	1 час	–
	1 сут.	–
	2 сут.	0,070 ± 0,004
	3 сут.	0,23 ± 0,02
Батон нарезной (мякиш)	1 час	0,40 ± 0,01
	1 сут.	0,40 ± 0,02
	2 сут.	0,40 ± 0,02
	3 сут.	0,40 ± 0,03

Установлено, что наиболее эффективная сорбция Pb (II) наблюдалась для крупы «Артек» и батона нарезного, что объясняется высокой способностью этих продуктов к набуханию вследствие более развитой поверхности, чем у других образцов. Ионы Pb (II) быстро получали доступ к функционально-аналитическим группам продуктов и связывались как за счет комплексообразования с ними, так и за счет физической адсорбции. Крупа гречневая сорбировала внесенный Pb (II) полностью, но медленнее, чем крупа «Артек» и батон нарезной, что связано с размерами зерен гречневой крупы. Максимальная сорбционная емкость кукурузной крупы и пшена на 0,1 мг Pb (II) на 1 г продукта ниже, чем в предыдущих случаях в связи с меньшей способностью к набуханию в условиях эксперимента. Сорбционная емкость шампиньонов составила 0,23 мг Pb (II) на 1 г продукта. Это подтверждает данные литературы про интенсивную сорбцию катионов за счет развитого мицелия гриба. Худшая сорбционная способность оказалась у зерен риса, что объясняется условиями эксперимента.

Выводы

Впервые с помощью металл-индикаторного метода получены количественные характеристики состава и устойчивости комплексов Hg (II), Cd (II) и Pb (II) з рядом аминокислот, которые входят в состав пищевых продуктов.

Показано, что функционально-аналитические группы основных компонентов пищевых продуктов способны связывать ионы Pb (II) и других токсичных металлов не менее интенсивно, чем пектин и другие специальные комплексообразующие добавки, что может быть учтено при разработке рекомендаций по рациональному диетическому питанию для разных групп населения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы и достижения бионеорганической химии / Под ред. К. Мак Олиффа. – М.: Мир, 1978. – 390 с.
2. Пат. № 41841 А. Україна. МПК 7 G01N33/04. Спосіб визначення комплексоутворювальної здатності основних компонентів молока та сумішей на його основі / Костенко Є. Є., Ромоданова В. О., Тасенко М. А.; заявник і власник патенту Національний університет харчових технологій. - № 2001053132; заявлено 07.05.01; Надрук. 17.09.2001, Бюл. № 8. - 4 с.
3. *Костенко Є. Є.* Протекторні властивості харчових продуктів, які не містять пектину, щодо Плюмбуму (II) / Є. Є. Костенко, Т. В. Стахмич, О. М. Бутенко // Сесія наук. ради НАН України з пробл. «Аналітична хімія», Гурзуф, 16-19 травня 2011 р.: тези доп. – Київ, 2011. – С. 54.
4. Биологический аспекты координационной химии / Под. ред. К.Б. Яцимирского. – К.: Наукова думка, 1979. – 263 с.
5. Неорганическая биохимия / Под ред. Эйхгорна Г. – М.: Мир, 1978. – т. 2. – 736 с.
6. *Полянский Н.Г.* Аналитическая элементов. Свинец. – М.: Наука, 1986. – 352 с.
7. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М: Химия, 1967. – 379 с.
8. *Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М.* Аналитическая химия ртути. – М.: Наука, 1974. – 224 с.
9. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ

неорганических соединений. – М.: Химия, 1966. – 975 с.

10. *Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т.* Органический анализ. – Л.: Химия, 1981. – 622 с.

11. Методы анализа чистых химических реактивов. – М.: Химия, 1984. – 280 с.

12. *Бабко А.К., Штокало М.Й.* Металл - индикаторный метод изучения комплексов в растворе. – К.: Наукова думка, 1969. – 100 с.

13. *Штокало М.Й., Костенко Є.Є., Біла Г.М.* Аналітична хімія. Метал-індикаторний метод дослідження комплексів у розчині: Навч. Посібник. – К.: НУХТ, 2010. – 96 с.

14. *Костенко Е.Е., Христиансен М.Г., Бутенко Е.Н.* Определение свинца (II) в питьевой воде с помощью сульфоназо III. // Химия и технология воды. - Т. 24, № 6. – 2002. - С. 558 - 561.

15. *Отото М.* // Bull Chem.Soc. Japan. 1964. V. 37. P. 504 – 508.

16. *Костенко Є.Є., Ковбаса В.М., Терлецька В.А., Зінченко І.М., Боднар А.В.* // Наукові праці НУХТ. 2009. № 29. С. 6 – 8.

17. *Костенко Є.Є., Біла Г.М., Ковбаса В.М., Терлецька В.А., Зінченко І.М., Боднар А.В.* // Харчова і переробна промисловість. 2010. № 2 (366). С. 26 – 28.

18. *Костенко Є.Є., Ковбаса В.М., Терлецька В.А., Біла Г.М., Зінченко І.М., Боднар А.В.* // Наукові праці НУХТ, 2010. № 33. С. 30 – 32.

19. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1979. 480 с.

20. *Альберт А., Сержент Е.* Константы іонізації кислот і основ: Пер. с англ. М.: Наука. 1964. 179 с.

Поступила в редакцию