
УДК 082
ББК 94
Z 40

Wydawca: Sp. z o.o. «Diamond trading tour»

Druk I oprawa: Sp. z o.o. «Diamond trading tour»

Adres wydawcy I redakcji: Warszawa, ul. Wyszogrodzka, 16
e-mail: info@conferenc.pl

Cena (zł.): bezpłatnie

Zbiór raportów naukowych.

Z 40 Zbiór raportów naukowych. „Nauka dziś: teoria, metodologia, praktyka„.
(28.09.2013 - 30.09.2013) - Wrocław: Wydawca: Sp. z o.o. «Diamond trading tour»,
2013. - 80 str.
ISBN: 978-83-63620-13-4 (t.7)

Zbiór raportów naukowych. Wykonane na materiałach Międzynarodowej Naukowi-
Praktycznej Konferencji 28.09.2013 - 30.09.2013 roku. Wrocław.
Część 7.

УДК 082
ББК 94

Wszelkie prawa zastrzeżone.

Powielanie i kopiowanie materiałów bez zgody autora zakazany.

Wszelkie prawa do materiałów konferencji należą do ich autorów.

Pisownia oryginalna jest zachowana.

Wszelkie prawa do materiałów w formie elektronicznej opublikowanych w zbiorach
należą Sp. z o.o. «Diamond trading tour».

Obowiązkowa odniesienia do zbioru.

ISBN: 978-83-63620-13-4 (t.7)

«Diamond trading tour» ©

11. Бригас А.В. , Фененко А.И.	47
МОЛОКОПРОВОДНАЯ СИСТЕМА ДОИЛЬНОЙ УСТАНОВКИ С ЗАМКНУТЫМ ВОЗДУШНЫМ КОНТУРОМ	
12. Юлдашев З.Ш.	50
ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ОПОРНАЯ ТЕЛЕЖКА ДОЖДЕВАЛЬНОЙ МАШИНЫ С ЭЛЕКТРОПРИВОДОМ	
13. Медведев Д.В.	54
РАСШИРЕНИЕ РЕСУРСОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК	
14. Арзамасцев С.В. , Кадыкова Ю.А. , Вязенков А.А.	56
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ БАЗАЛЬТОПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРБИТУМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СТРОИТЕЛЬНОГО И ДОРОЖНО-СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ	
15. Светличный В.А.	60
ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК	

SEKSCJA 19. TRANSPORTU.(ТРАНСПОРТ)

16. Soroka M. L.	62
THE BASE DATABASE “MATERIALS FOR THE ELIMINATION OF OIL SPILL AT RAILWAY”	
17. Карпова Н.П.	65
МИРОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ЛОГИСТИЧЕСКОГО АУТСОРСИНГА	

SEKSCJA 24. NAUKI CHEMICZNE.(ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

18. Айсувакова О.П., Безрядин С.Г., Чевела В.В., Иванова В.Ю.	71
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТИТАНА(IV) С DL-ВИННОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	



ПОД- СЕКЦИЯ 3. Неорганическая химия.

Айсувакова О.П.

аспирант, Оренбургский государственный аграрный университет

Безрядин С.Г.

к.х.н., доцент, Оренбургский государственный аграрный университет

Чевела В.В.

д.х.н., профессор, Казанский (Приволжский) федеральный университет

Иванова В.Ю.

к.х.н., старший преподаватель, Казанский (Приволжский) федеральный университет

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТИТАНА(IV) С DL-ВИННОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Ключевые слова/keywords: комплексообразование/complex formation, dl-винная кислота/dl-tartaric acid, титанил сульфат/ titanil sulfate, dl-тартраты титана(IV)/ titanium(IV) dl-tartrates, потенциметрическое титрование/ potentiometric titration, математическое моделирование/ mathematical simulation.

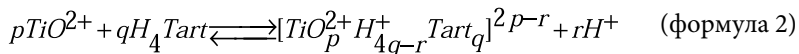
Значение тартратов титана(IV) как катализаторов в реакциях синтеза полимерных гелей и эпоксидных соединений [1, с. 79; 2, с. 17819] весьма велико. Однако в отличие от ситуации с цитратами, комплексообразование титана(IV) с винными кислотами, фактически не изучено. Хотя к настоящему моменту имеется ряд работ, посвященных взаимодействию винных кислот с ионами p- и d-элементов [3, с. 201; 4, с. 5; 5, с. 6; 6, с. 448; 7, с. 195; 8, с. 29], в литературе не приводится информации, касающейся равновесий в водных растворах тартратов титана(IV) и стабильности этих веществ.

Нами изучена система $TiOSO_4$ -dl-винная кислота методом потенциметрического титрования и математического моделирования для соотношений металл:лиганд 1:1-1:3. Процессы комплексообразования изучены в широком интервале значений pH от 1.8 до 10.5. Концентрацию ионов титана(IV) поддерживали на уровне 0.0026-0.01M. В работе использовались титанил сульфат, синтезированный по методике Брауэра [9, с. 567], и dl-винная кислота (dl- H_4T), предварительно перекристаллизованная из водного раствора. Все рабочие растворы готовили с использованием бидистиллированной воды. Точную концентрацию винной кислоты определяли алкалометрически в присутствии тимолового синего [10, с. 175]. Навеску $TiOSO_4$ прибавляли при перемешивании к раствору dl-винной кислоты, что позволило предотвратить гидролиз ионов титана(IV) и избежать дополнительного подкисления. Потенциметрические измерения проводили на pH-метре pH-150M с точностью 0.01 ед. pH при температуре рабочих растворов $25 \pm 0.1^\circ C$. Комплексообразование титана(IV) с dl-винной кислотой изучалось при практически нулевой ионной силе. Это позволило свести к минимуму влияние фонового электролита на процесс образования комплексных частиц в изучаемой системе.

Расчет средней степени оттитрованности лиганда по данным кислотно-основного титрования проводили с использованием следующего уравнения (ф.1):

$$\tilde{n} = \frac{10^{-pH} \cdot (V_{alq} + V_{NaOH}) + (c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}) - 10^{pH-14} \cdot (V_{alq} + V_{NaOH})}{c_L \cdot V_{alq}} \quad (\text{формула 1})$$

Для системы, содержащей H^+ , TiO^{2+} , $dI-H_4T$, реакции комплексообразования в водном растворе могут быть записаны в виде формализованных уравнений (ф.2):



В этом случае константы равновесий образования комплексов можно рассчитать по формуле (ф.3):

$$K_{pqr} = \frac{[TiO_p H_{4q-r} Tart_q^{2p-r}][H^+]^r}{[TiO^{2+}]^p [H_4Tart]^q} \quad (\text{формула 3})$$

Для моделирования равновесий в системе титан (IV) – dI -винная кислота использовали программу CPRESSP [11, с. 39]. Программа CPRESSP позволяет решать рассчитать константы равновесия по данным различных физико-химических методов, в том числе и рН-метрии (обратная задача). Для оценки согласованности экспериментальных и расчетных данных минимизируется целевая функция F_{min} (ф.4):

$$F_{min} = \sum_{k=1}^N [(Q_{k,эксн} - Q_{k,теор}) \omega_k]^2 \quad (\text{формула 4})$$

где $Q_{k,эксн}$ – экспериментально измеряемое свойство раствора в k -ом эксперименте (функция Бьеррума), $Q_{k,теор}$ – его теоретический аналог, N – число экспериментов, ω_k – вес k -ой точки, представляющей собой функцию: $W = a^2 Q^2 + b^2$, компенсирующий потерю точности конкретного метода в определенных диапазонах измерений. Для каждого метода подбираются свои значения a и b . Нами за значение a принималась погрешность метода, в случае для кислотно-основного титрования $a = 0.05$. Достоверность полученных результатов оценивали по критерию Фишера F_{pr} (ф.5):

$$F_{pr} = \frac{\sigma^2}{\sigma_{эксн}^2} \leq F_{v_1, v_2, p}, \sigma_{эксн} = 0.05 \quad (\text{формула 5})$$

где σ и $\sigma_{эксн}$ – дисперсии расчета и эксперимента, v_1 и v_2 – число степеней свободы числителя и знаменателя, p – заданный уровень значимости критерия. Учитывая, что:

$$\sigma^2 = \frac{F_{min}}{N - 2n} \quad (\text{формула 6})$$

где n – число определяемых параметров, условие достоверности найденных результатов может быть записано в форме (ф.7):

$$F_{pr} = \frac{F_{min}}{F_{v_1, v_2, p} \sigma_{эксн}^2 (N - 2n)} \leq 1 \quad (\text{формула 7})$$

Выполнение неравенства $F_{min} \leq 1$ свидетельствует о соответствии найденного

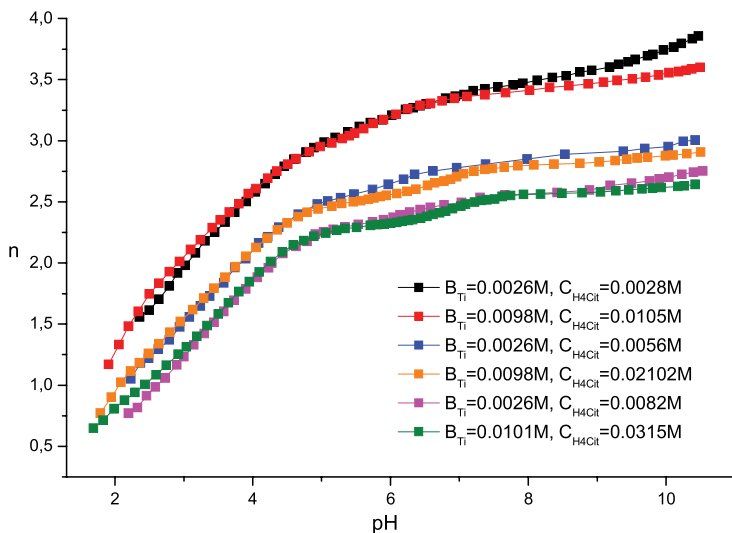


Рисунок 1. Зависимость функции Бьеррума от pH в системе TiOSO₄ – dl-винная кислота при соотношении реагентов 1:1-1:3 ($B_{Ti} = 0.0026M$ и $0.0101M$ соответственно).

решения истинному с вероятностью $1-p$ (p – выбранный уровень значимости).

На рис.1 приведены экспериментально полученные зависимости функции Бьеррума от pH для системы титан(IV) – dl-винная кислота при соотношении металл:лиганд 1:1, 1:2, 1:3. Для соотношения $TiO^{2+} - H_4Tart$ 1:1 \bar{n} резко возрастает до pH 5, после точки инверсии ($\bar{n}=2.9$) наклон кривой меняется, функция Бьеррума продолжает увеличиваться и при pH 7.2 происходит второй перегиб ($\bar{n}=3.4$) и выход на плато. На участке pH 7-10.5 наблюдается расхождение экспериментальных зависимостей, которое можно объяснить образованием комплексов различной ядерности. Для соотношений 1:2-1:3 наблюдаются общие закономерности поведения \bar{n} . В диапазоне pH 1.8-5.0 и 6.2-7.2 происходит рост \bar{n} , после чего на участках pH=5.0-6.2 и 7.2-10.5 функция образования меняется слабо ($\bar{n}=2.25$ и 2.5 для соотношения 1:3, $\bar{n}=2.5$ и 2.8 для соотношения 1:2). Наличие областей постоянства функции Бьеррума можно объяснить образованием устойчивых комплексных форм. Поскольку в области значения pH=6-7 экспериментальные точки в случае высоких и низких концентраций реагентов не лежат на одной кривой, следует предположить, что в системе сульфат титанила – dl-винная кислота возможно образование полиядерных комплексных форм.

В случае эквимолярного соотношения реагентов нами обнаружены формы состава 1:1 различной степени протонизации. Однако моделирование равновесного состава системы TiOSO₄ - dl-винная кислота показало, что комплексообразование не может быть описано лишь моноядерными формами (модель 1, табл. 1), поэтому нами учитывались и формы более высокой ядерности (модель 2, табл. 1):

Согласно литературным данным титан(IV) с оксисоединениями в присутствии избытка лиганда образует комплексы состава $[TiO(H_nL)_2]^{2-2n}$ или

Таблица 1.

Результаты математического моделирования равновесий в системе титан(IV) – dl-винная кислота для соотношения реагентов 1:1-1:3 (незначимые формы отмечены фигурными скобками)

№	Модель	F _{min}	F _{pr}	R, %	N*
1	$\{\text{TiO}(\text{H}_3\text{T})\}^+ + [\text{TiO}(\text{H}_2\text{T})]^0 + [\text{TiO}(\text{HT})]^- + [\text{TiO}(\text{T})]^{2-}$ (модель 1)	102.5	1.025	4.97	106
2	Модель 1 + $\{\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_3\text{T})_2\}^{2+} + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_3\text{T})(\text{H}_2\text{T})]^+ + \{\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{T})_2\}^0 + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{HT})]^- + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{HT})_2]^{2-} + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{HT})(\text{T})]^{3-} + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{T})_2]^{4-} + \{\text{Ti}_2\text{O}_2\text{OH}(\text{T})_2\}^{5-}$ (модель 2)	3.21	0.033	0.87	106
3	Модель 2 (-незначимые формы) + $\{\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_3\text{T})_2\}^{2+} + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_3\text{T})(\text{H}_2\text{T})]^+ + \{\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{T})_2\}^0 + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{HT})]^- + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{HT})_2]^{2-} + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{HT})(\text{T})]^{3-} + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{T})_2]^{4-} + \{\text{Ti}_2\text{O}_2\text{OH}(\text{T})_2\}^{5-}$ (модель 3)	136.4	0.71	4.15	198
4	Модель 3 (-незначимые формы) + $[\text{TiO}(\text{H}_3\text{T})_2]^0 + [\text{TiO}(\text{H}_3\text{T})(\text{H}_2\text{T})]^- + [\text{TiO}(\text{H}_2\text{T})_2]^{2-} + \{\text{TiO}(\text{H}_2\text{T})(\text{HT})\}^{3-} + [\text{TiO}(\text{HT})_2]^{4-}$ (модель 4)	46.5	0.24	2.42	198
5	Модель 4 (-незначимые формы) + $[\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{T})_4]^{4-} + \{\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{T})_3(\text{HT})\}^{5-} + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{T})_2(\text{HT})_2]^{6-} + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{HT})_3]^{7-}$ (модель 5)	39.4	0.21	2.23	198
6	$[\text{TiO}(\text{H}_2\text{T})]^0 + [\text{TiO}(\text{HT})]^- + [\text{TiO}(\text{T})]^{2-} + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_3\text{T})(\text{H}_2\text{T})]^+ + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{HT})]^- + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{HT})(\text{T})]^{3-} + [\text{TiO}(\text{H}_3\text{T})_2]^0 + [\text{TiO}(\text{H}_3\text{T})(\text{H}_2\text{T})]^- + [\text{TiO}(\text{H}_2\text{T})_2]^{2-} + [\text{TiO}(\text{HT})_2]^{4-} + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{T})_4]^{4-} + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{T})_2(\text{HT})_2]^{6-} + [\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{HT})_3]^{7-}$	40.7	0.14	1.82	305

$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_n\text{L})_2]^{2-2n}$ [12, с. 1866]. Поэтому математическое моделирование равновесий в случае двухкратного (198 точек) и более (305 точек) избытка dl-винной кислоты нами начато с простой схемы (модель 4, табл. 1)), состоящей только из форм с соотношением металл:лиганд 1:2 различной степени протонизации:

Такая модель описывает данные эксперимента недостаточно хорошо, что связано с участием в комплексообразовании димерных комплексных форм состава 2:4 (модель 5).

В отличие от цитратов титана(IV), для которых характерно преимущественное образование форм с соотношением металл:лиганд 1:3 [13, с. 9; 14, с. 6266; 15, с. 1561; 16, с. 2637; 17, с. 2210; 18, с. 2596; 19, с. 1260; 20, с. 3431; 21, с. 65], в случае dl-винной кислоты комплексы состава 1:3 не оказывают существенного влияния на результат моделирования, поэтому влияние этих форм в дальнейшем не учитывалось.

Предложенная модель (модель 6) наилучшим образом описывает объединённый массив данных, отклонение экспериментальных значений функции образования от теоретически рассчитанных значений этого параметра не превышает 2% (R=1.82%). Основные этапы моделирования равновесного состава в системе титанил сульфат – dl-винная кислота при соотношении компонентов 1:1-1:3 представлены в

Таблица 2.

Состав и константы равновесия образования dl-тарtratoв титана(IV)

№	Комплекс	Стехиометрическая матрица			lgK _{pqr}
		TiO ²⁺ (p)	dl-H ₄ T (q)	H ⁺ (r)	
1	[TiO(H ₂ T)] ⁰	1	1	2	-1.29±0.05
2	[TiO(HT)] ⁻	1	1	3	-4.88±0.05
3	[TiO(T)] ²⁻	1	1	4	-12.63±0.11
4	[Ti ₂ O ₂ (H ₃ T)(H ₂ T)] ⁺	2	2	3	1.43±0.18
5	[Ti ₂ O ₂ (H ₂ T)(HT)] ⁻	2	2	5	-3.92±0.22
6	[Ti ₂ O ₂ (HT)(T)] ³⁻	2	2	7	-13.04±0.13
7	[TiO(H ₃ T) ₂] ⁰	1	2	2	0.51±0.19
7	[TiO(H ₃ T)(H ₂ T)] ⁻	1	2	3	-1.29±0.06
8	[TiO(H ₂ T) ₂] ²⁻	1	2	4	-4.39±0.06
9	[TiO(HT) ₂] ⁴⁻	1	2	6	-15.33±0.15
10	[Ti ₂ O ₂ (H ₂ T) ₄] ⁴⁻	2	4	8	-6.87±0.32
11	[Ti ₂ O ₂ (H ₂ T) ₂ (HT) ₂] ⁶⁻	2	4	10	-14.11±0.10
12	[Ti ₂ O ₂ (H ₂ T)(HT) ₃] ⁷⁻	2	4	11	-20.38±0.19

таблице 1.

Логарифмы констант образования K_{pqr} тарtratoв титана(IV) в водных растворах представлены в таблице 2.

Используя полученные данные по константам образования, мы рассчитали доли накопления тарtratoв титана(IV). Для соотношения концентраций B_{Ti} = 0,0098M : C_{H4Tart} = 0,0106M и B_{Ti} = 0,0100M : C_{H4Tart} = 0,02102M доли накопления комплексных форм представлены на рисунках 2 и 3.

*N – количество точек pH-метрических кривых

Для эквимольного соотношения реагентов в кислой области до pH 5.7 наблюдается конкуренция между мономерными и димерными комплексами различной степени депротонизации. С ростом значения водородного показателя в широкой области pH=5.7-10.0 доминирует димерная комплексная форма состава [Ti₂O₂(HT)(T)]³⁻, распад которой происходит в сильнощелочной области при pH>10.0. Сходная схема комплексообразования предложена и для систем с избытком лиганда. Формы состава 1:2 доминируют в сильнокислой области (pH<5), а формы состава 2:4 – в слабокислой, нейтральной и щелочной (pH>5). Исключение составляет образуемый титаном(IV) с dl-винной кислотой комплекс состава

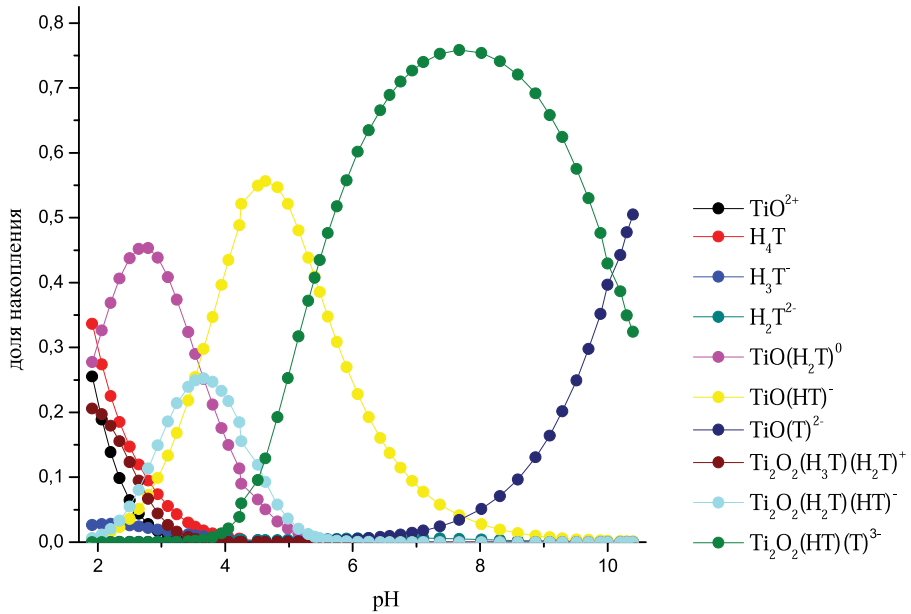


Рисунок 2. Распределение комплексных форм в системе $TiOSO_4$ - dl-винная кислота в зависимости от pH ($B_{Ti} = 0,0098$ М : $C_{H_4T} = 0,0105$ М).

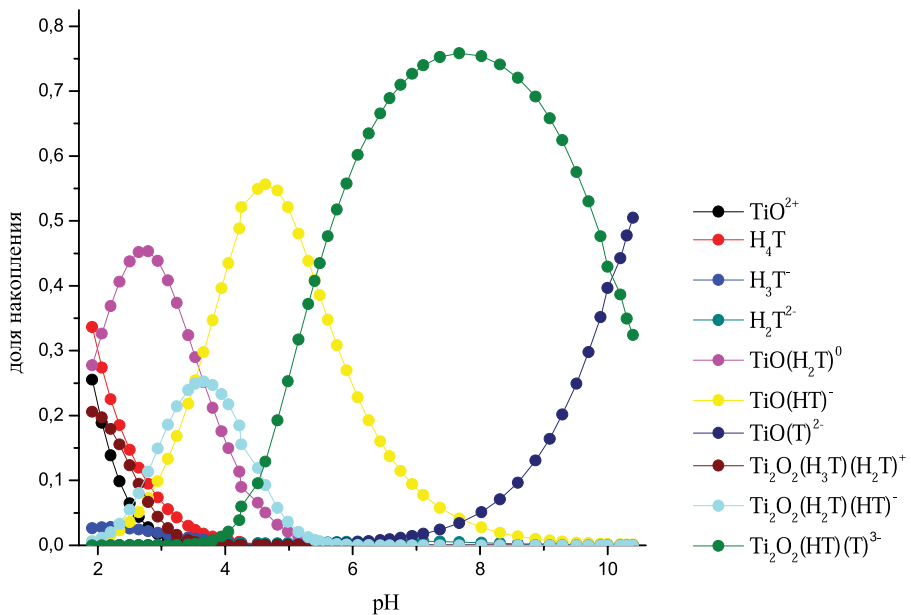


Рисунок 3. Распределение комплексных форм в системе $TiOSO_4$ - dl-винная кислота в зависимости от pH ($B_{Ti} = 0,0098$ М : $C_{H_4T} = 0,02102$ М).

ва $[\text{TiO}(\text{HT})_2]$ ($\bar{n}=3$), доля накопления которого максимальна в сильнощелочной области при $\text{pH}>8.5$. Ни для одного соотношения металл:лиганд не обнаружено образование гидроксоформ.

Таким образом, нами показано, что в системах TiOSO_4 - dl-винная кислота в широком диапазоне значений pH существуют dl-тарtrate титана(IV) состава 1:1, 2:2, 1:2, 2:4 различной степени протонизации. Рассчитаны константы образования и доли накопления данных комплексных форм.

Литература

1. Shi H., Yu C., He J. On the structure of layered double hydroxides intercalated with titanium tartrate complex for catalytic asymmetric sulfoxidation //J. Phys. Chem. C. – 2010. - Vol. 114, №. 41, P. 17819–17828.
2. Shi H., Yu C., He J. Constraining titanium tartrate in the interlayer space of layered double hydroxides induces enantioselectivity //Journal of Catalysis. – 2010. – Vol 271, P. 79–87.
3. 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.
4. 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.
5. 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., С.60-70.
6. Чевела В.В., Безрядин С.Г., Семенов В.Э., Шамов Г.А., Иванова В.Ю. Структура тетраядерныхd-idl-тартратовжелеза(III)вводныхрастворах//Координационная химия. – 2003, Т. 29, № 6, С. 448-453.
7. Chevela V.V., Matveev S.N., Semenov V.E., Bezryadin S.G., Savitskaya T.V., Gromova I.R., Shamov G.A. The structures of dimeric stereoisomeric tartrates of iron(III) as determined by molecular mechanics calculations //Computational and Theoretical Chemistry. – 1995, Т. 343, № 1-3, С. 195-198.
8. Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И., Сергиенко В.С., Чураков А.В. Кристаллическая и молекулярная структура пентагидрата бис(μ-тарtrato)ди(μ-гидроксо)дигерманата(IV) тетрааквабария Ba(H₂O)₄[Ge₂(μ-Tart)₂(μ-OH)₂·5H₂O //Журнал неорганической химии. – 2011, Т. 56, № 1, С. 29-34.
9. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 томах. Т.4. Пер с нем. / Под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 447с.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Изд. Химия, 1989. - 448с.
11. Ю.И. Сальников, А.Н. Глебов, Ф.В. Девятков. Полиядерные комплексы в растворах. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1989, 288 с.
12. K. Buettner, A. Valentine. Bioinorganic chemistry of titanium //Chem. Rev. - 2012. – Vol. 112, № .3, P.1863-1881.
13. Айсувакова О.П., Безрядин С.Г., Чевела В.В. Комплексообразование титана(IV) с лимонной кислотой в водных растворах //Инновационные процессы в области химико-педагогического образования: материалы II Всероссийской научно-

- практической конференции. – Оренбург, 2012. - С. 7-10.
14. Deng Y.-F., Zhou Z.-H., Wan H.-L.. pH-dependent isolations and spectroscopic, structural, and thermal studies of titanium citrate complexes //Inorg. Chem. 2004. Vol. 43. № .20. P. 6266-6273.
 15. Deng Y.-F., Jiang Y.-Q., Hong Q.-M., Zhou Z.-H. Speciation of water-soluble titanium citrate: synthesis, structural, spectroscopic properties and biological relevance // Polyhedron, - 2007. - Vol. 26, P. 1561-1569.
 16. Zhou Z.-H., Deng Y.-F., Jiang T.-Q., Wan H.-L., Ng S.-W. The first structural example of tricitratotitanate [Ti(H₂cit)₃]²⁻ dianions //J. Royal Chem. Soc, Dalton Trans. - 2003, P. 2636-2638.
 17. Panagiotidis P., Kefalas E.T., Raptopoulou C.P., Terzis A., Mavromoustakos T., Salifoglou A. 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.
 18. 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 spectroscopic studies in relevance to aqueous titanium (IV)-speciation //Inorg. Chem, - 2005. - Vol. 44, № 8, P. 2596-2605.
 19. 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.
 20. J. Collins, R. Uppal, C. Incarvito, A. Valentine. Titanium (IV) citrate speciation and structure under environmental and biologically relevant conditions //Inorg. Chem, - 2005. - Vol. 44, № 10, P. 3431-3440.
 21. Безрядин С.Г., Чевела В.В., Айсувакова О.П., Иванова В.Ю. Цитраты титана(IV) в водно-хлоридных растворах //Бутлеровские сообщения, - 2013. – Т. 35, № 8, С. 59-66.

