

Файзуллозода Эркин Фатхулло, к.х.н., доцент,
Рахимова Мубаширхон, д.х.н., профессор,
Исмоилова Масуда Ахмедовна, к.х.н., доцент,
Таджикский Технологический университет,
E-mail: e120286@inbox.ru

ГИДРОКСИЛЬНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ Fe (III) – Fe (II)–Na(H)Cl – H₂O

Методом окислительного потенциала изучены процессы гидроксильного комплексобразования железа (II) и (III) в растворах различного состава, определены константы образования координационных соединений. Установлено влияние состава фонового электролита на состав и константы образования гидроксоформ.

Ключевые слова: железо, гидроксоформы, окислительная функция, фоновый электролит, константа образования.

Faizullozoda Erkin Fatkhullo,
Candidate of chemical sciences, associate professor,
Rakhimova Mubashira,
Doctor of chemical sciences, professor,
Ismoilova Masuda Akhmedovna, Candidate of Chemical
Sciences, associate professor,
Tajik Technological University

HYDROXYLE COMPLEX FORMATION IN MODEL SYSTEM Fe (III) – Fe (II)– Na(H)Cl – H₂O

The oxidation potential method was used to study the processes of hydroxyl complexation of iron (II) and (III) in solutions of various compositions, and the formation constants of coordination compounds were determined. The effect of the composition of the background electrolyte on the composition and formation constants of hydroxoforms has been established.

Key words: iron, hydroxoforms, oxidative function, background electrolyte, formation constant.

Познание природы растворов электролитов, в первую очередь, состояние растворителя и растворенных веществ, имеет большое значение для объяснения реакций, происходящих в растворе. Основная проблема, возникающая при изучении взаимодействия между компонентами растворов электролитов, заключается во взаимном влиянии заряженных частиц и молекул воды как растворителя. При этом, первостепенное значение приобретает явление гидролиза ионов металлов в силу его всеобщего характера.

При изучении реакции гидролиза железа (III) в растворах надо учитывать как взаимодействие ионов металла с растворителем, так и влияние ионов фонового электролита, применяемых для поддержания постоянства ионной силы на структуру гидратной оболочки аквакомплекса железа. В аквакомплексе $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ координированные молекулы воды постоянно обмениваются на молекулы воды из раствора. Поэтому, природа и концентрация фонового электролита существенно влияет на структуру воды как растворителя и на процессы гидратации в аквакомплексах. Гидролиз ионов железа (III) протекают ступенчато с последовательным образованием гидролитических продуктов и возможна их димеризация в любой стадии реакции. Для

получения количественной информации о процессах, протекающих в системе Fe (III) – Fe (II) – Cl⁻ – H₂O и установления точного состава наиболее вероятных форм гидроксокомплексов Fe(III), вычисления константы гидролиза и определения областей их доминирования нами использован метод окислительного потенциала Кларка – Никольского [1-3]. В качестве фонового электролита выбран хлорид натрия. Исследования проведены при следующих концентрационных условиях: C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 0,001 моль/л, T = 298,16 – 308,16 К и ионных силах 0,1; 0,2; 0,25; 0,50; 1,00 и 3,00 моль/л [5-8].

Согласно теории метода оксредметрии [1–3] на основании совместного анализа тангенсов угла наклона экспериментальных зависимостей окислительного потенциала φ от pH раствора, pC_0 , pC_T определяется состав образующихся гидроксокомплексов железа. На рис. 1 приведена зависимость окислительного потенциала φ от pH при различных ионных силах, где окислительный потенциал с ростом pH уменьшается, что указывает на уменьшение концентрации Fe (III) в системе, т.к. часть железа расходуется на образование гидроксокомплекса. Кривые представленного рисунка получены по экспериментальным значениям окислительного потенциала системы и расчетом с помощью программы SigmaPlot 10.0. Если на кривые этого рисунка провести прямолинейные участки, то можно получить следующие значения угловых коэффициентов: 0, $-\nu$ и -2ν , что согласно теории метода оксредметрии [1-2] указывает на общий состав гидролизных форм железа (III). Здесь и далее:

$\nu = \frac{2,303RT}{F}$, где R – универсальная газовая постоянная, T – температура по Кельвину и F – число Фарадея. Кроме того, используются следующие выражения: q и p – количество атомов окисленной и восстановленной форм металла комплексообразователя, соответственно, k – общее количество гидроксильных групп, s – количество протонов и l – количество лиганд в образовавшемся комплексе.

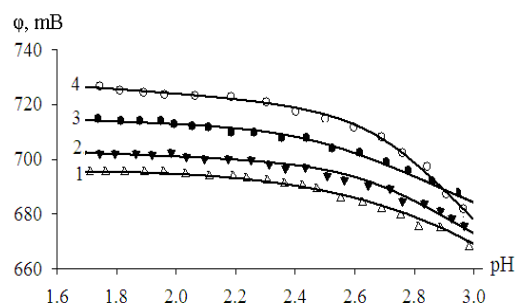


Рис. 1. Зависимость окислительного потенциала φ системы Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O от pH при температуре 308,16 К. Кривые относятся к растворам C_[Fe(III) = Fe(II)] = 1·10⁻³ и ионным силам (моль/л) равным: 1 – 0,10; 2 – 0,20; 3 – 0,25; 4 – 0,50. Точки получены экспериментально, кривые рассчитаны с помощью программы SigmaPlot 10.0.

Частные производные уравнения по одному из перечисленных выше концентрационных переменных при постоянстве всех остальных позволяют определить величины q, p, k. По теории метода оксредметрии частное производное указанного выше уравнения от pH приобретает следующий вид:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial pH} \right)_{pC_0, pC_T} = \nu [(v/p) - (y/q)] \quad (1),$$

где: v и y – количество гидроксильных групп, координированных окисленной и восстановленной формами металла. Выражение дает общее число лигандов,

координированных вокруг металла – комплексообразователя рассчитанное по наклону экспериментальной кривой φ от рН.

Чтобы установить число атомов Fe (III) в соединении необходимо иметь экспериментальные зависимости окислительного потенциала φ от pC_o , полученные при значениях рН соответствующих наклонам $-v$ и $-2v$. Эта зависимость представлена на рис. 2, где экспериментальные точки в пределах погрешности $\pm 1 - 3$ мВ отклоняются от кривой, рассчитанной по программе SigmaPlot 10.0.

На рисунке можно выделить линейные участки с тангенсом угла наклонов равных $-v$ и $-v/2$. Для определения количества атомов Fe(III) в гидроксокомплексе (согласно теории метода оксредметрии) необходимо совместно проанализировать первую производную общего уравнения окислительного потенциала по pC_o :

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial pC_o} \right)_{pH, pC_r} = -v/q \quad (2)$$

а также тангенс угла наклона экспериментальной кривой зависимости φ от pC_o , которые равны $-v$ и $-v/2$. Следовательно q равно 1 и 2, т.е. это свидетельствует об образовании растворимых в воде одноядерных $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$ и двухядерных $[Fe_2(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}$, $[Fe_2(OH)(H_2O)_{11}]^{5+}$ гидроксо соединений железа [5].

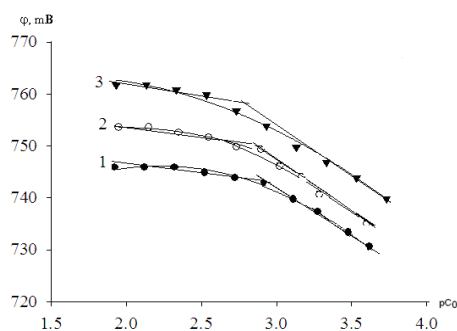


Рис. 2. Зависимость окислительного потенциала φ системы Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O от pC_o (показатель обратного логарифма общей концентрации Fe(III)) при температуре 308,16 К. Кривые рассчитаны по программе SigmaPlot -10.0, а точки – экспериментально измеренные значения при ионных силах раствора: 1 – 0,25; 2- 0,5; 3 – 1,0; $C_{[Fe(III) = Fe(II)]} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; рН = 2,20.

Данные рисунков позволяют определить число атомов железа (III) и ионов OH⁻ в образующихся соединениях. На втором рисунке уменьшение pC_o указывает на увеличение концентрации железа (III). С увеличением концентрации металла комплексообразователя наклон $-v$ переходит в $-v/2$, что связано с образованием димера трехвалентного железа. Плавное уменьшение окислительного потенциала с увеличением pC_o , т.е. уменьшение общей концентрации железа (III), связано с тем, что в растворах при одних и тех же условиях могут сосуществовать несколько частиц, что приводит к небольшой разнице в угловых коэффициентах теоретического и экспериментального наклонов.

Изучение экспериментальной зависимости окислительного потенциала φ от pC_r в данном интервале рН раствора свидетельствует о том, что двухвалентное железо не образует комплексов, но с учетом существования аквакомплексов $p = 1$.

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial pC_r} \right)_{pH, pC_o} = v/p \quad (3)$$

Для осуществления необходимых расчетов с использованием компьютерных программ, нами использован принцип моделирования равновесий в окислительно – восстановительных системах [4].

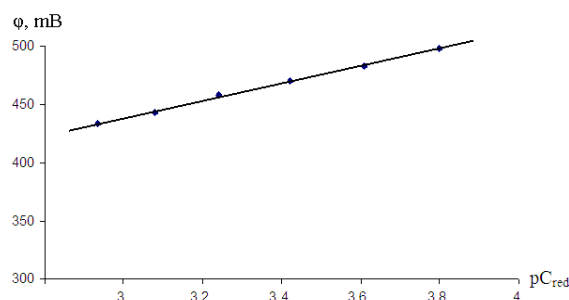


Рис. 3. Зависимость окислительного потенциала φ системы

Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O от pC_r (показатель обратного логарифма общей концентрации Fe(II)). Кривая рассчитана по программе SigmaPlot 10.0, а точки – экспериментально измеренные значения, при ионной силе 0,5; C_[Fe (III) = Fe (II)] = 1·10⁻³ моль/л; pH = 2,50

Для этого, прежде всего, составлена стехиометрическая матрица (табл. 1), которая включает наклоны экспериментальных кривых, интервал их нахождения по шкале pH, предположительных состав образующегося комплекса и его константу гидролиза [5-8].

Таблица 1

Система Fe (III) – Fe (II) – H₂O – Na(H)Cl. Стехиометрическая матрица значений наклонов экспериментальных зависимостей окислительного потенциала от концентрационных параметров

| № п/п | Диапазон образ. накл. по шкале pH | Наклоны экспер. зав.-ти окис. потен. от показателей. концентр. параметров | | | Состав образующихся комплексов | Константа гидролиза (-lgK _{гpk}) |
|-------|-----------------------------------|---|-----------------|-----------------|---|--|
| | | pH | pC _o | pC _r | | |
| 1 | < до 1,5 | 0 | - | - | [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ | lgK ₁₀₀ |
| 2 | < до 3,2 | 0 | - | - | [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ | lgK ₀₁₀ |
| 3 | 1,6 – 2,8 | -ν | -ν | - | [Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ | lgK ₁₀₁ |
| 4 | 2,6 – 3,0 | -ν | -ν/2 | - | [Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺ | lgK ₂₀₂ |
| 5 | 2,3 – 3,1 | -ν | -ν/2, -ν | - | [Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ | lgK ₁₀₂ |
| 6 | 2,7 – 3,2 | -2ν | -ν/2, -ν | - | [Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁰ | lgK ₁₀₃ |

Исходя из полученных результатов, для изученной системы Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O с учетом таблицы 1, составлена химическая модель гидроксильного комплексообразования (табл. 2).

Таблица 2

Реакции образования гидроксильных комплексных соединений в системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O, их химическая модель

| № п/п | Базисные частицы | | | Состав образующихся Комплексов | Уравнения равновесий формирования комплексов |
|-------|------------------|---------|----|--|--|
| | Fe (III) | Fe (II) | ОН | | |
| | q | p | k | | |
| 1 | 1 | 0 | 0 | [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ | [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ |
| 2 | 0 | 1 | 0 | [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ | [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ |

| | | | | | |
|---|---|---|---|--|--|
| 3 | 1 | 0 | 1 | $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ | $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{HOH} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ |
| 4 | 2 | 0 | 2 | $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ | $2[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} \leftrightarrow [\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ |
| 5 | 1 | 0 | 2 | $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ | $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{HOH} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ |
| 6 | 1 | 0 | 3 | $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ | $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{HOH} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$ |

Для составления моделей химических равновесий необходимо учесть все существующие и взаимодействующие между собой частицы системы. Эти частицы называются базисными. С помощью отдельных физических, химических или физико – химических методов определяются значения главных показателей. Затем, по найденным экспериментальным значениям показателей рассчитываются основные термодинамические параметры базисных частиц, которые называются модельными. Модели равновесий представляют собой таблицы, которые как математические матрицы состоят из определенного количества столбцов, численно равных значению количества всех базисных частиц и строк. Количество строк определяет число существующих в системе вариантов их изменений. Если общее уравнение основного свойства системы и её зависимость от факторов существует, математическая матрица в виде таблиц позволяет быстро рассчитать с помощью компьютерных программ необходимый параметр [5].

В нашем случае можно получить соответствующую формулу так. При $p = 0$ и $q = k = 1$ (по данным рис. 1 и 2, а так же табл. 1) для изученной системы имеем следующую гидролизную форму железа (III) – $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Когда $p = 0$ и $q = k = 2$ получим другой состав $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, а при $p = 0$ и $q = 1$ и $k = 2$ имеем $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. Образование $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ происходит при тех значениях pH, когда система неустойчива, т.к. протекает процесс осаждения гидроксида железа (III). По результатам оксидометрических измерений зависимостей окислительного потенциала φ от pH (рис. 1) предварительно, при условии $C_0 \neq C_r$ вычислялись численные значения экспериментальной окислительной функции по уравнению. Используя общее уравнение окислительного потенциала, получили общее уравнение теоретической окислительной функции. На основании этого уравнения, с учётом предполагаемых составов комплексов и сложением фрагментов уравнений (табл. 3) получим уравнение теоретической окислительной функции для изученной системы Fe (III) – Fe (II) – Cl – H₂O:

$$f_T^0 = \frac{h^3}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2K_{202}^{1/2} \cdot G_{202}^{1/2} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \quad (4)$$

где: f_T^0 – теоретическая окислительная функция, $h = [\text{H}^+]$ – активность ионов водорода, K_{101} , K_{202} , K_{102} и K_{103} – значения констант гидролиза следующих гидроксокомплексов: $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$, соответственно, G_{202} – равновесная концентрация димера $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$. Для предполагаемого состава (табл. 1) соединений с помощью фрагментов уравнения были вычислены приближенные значения констант гидролиза. С использованием значений окислительного потенциала при заданных значениях pH определены экспериментальные окислительные функции, построена её зависимость от pH.

В качестве примера (рис. 4) представлены зависимости теоретической и экспериментальной окислительных функций от pH при ионной силе 1,00 моль/л. Теоретическая кривая окислительной функции приближается с экспериментальной до совпадения в пределах ошибки опыта.

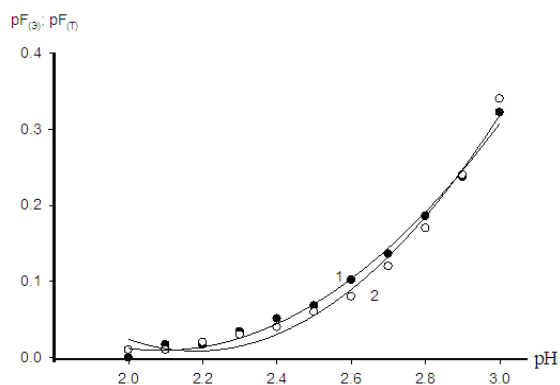


Рис. 4. Зависимости экспериментальной $pf_{(э)}$ и теоретической $pf_{(т)}$ окислительной функций от pH раствора для системы Fe (III) – Fe (II) – Cl – H₂O при 308,16 К и ионной силе раствора 0,50 моль/л. Кривые: 1 и 2 – экспериментальная и теоретическая, соответственно.

Как видно из приведенного рисунка, теоретическая кривая хорошо совпадает с экспериментальной, что говорит о достоверности полученных результатов. Таким образом, методом итерации по программе Excel определены истинные значения констант гидролиза железа (табл. 3).

Таблица 3

Система Fe (III) - Fe (II) - Na(H)Cl - H₂O. Модельные параметры равновесий образования гидроксильных комплексов при температуре 308,16 К, $C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$, ионной силе раствора $I = 0,50$ моль/л.

| №, п/п | Состав образующихся комплексов | Диапазон образов. накл. по шкале pH | Константа устойчив. $-\lg K_{\text{чрк}}$ | Константа гидролиза $-\lg K_{\text{чрк}}$ | $\alpha_{\text{макс}}$, % | pH | Частные уравнения окислительной функции |
|--------|--|-------------------------------------|---|---|----------------------------|----------|---|
| 1 | $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | < до 1,5 | – | – | 98 | 2,0 | 1 |
| 2 | $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | < до 3,2 | – | – | 100 | < до 3,2 | 1 |
| 3 | $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ | 1,6 – 2,8 | 11,18 | $2,82 \pm 0,03$ | 24 | 2,6 | $1/K_{101}^{-1} \cdot h^{-1}$ |
| 4 | $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ | 2,6 – 3,0 | 11,11 | $2,89 \pm 0,04$ | 4,0 | 2,9 | $1/2K_{202}^{1/2} \cdot G_{202}^{1/2} \cdot h^{-1}$ |
| 5 | $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ | 2,3 – 3,1 | 8,75 | $5,25 \pm 0,06$ | 39 | 2,7 | $1/K_{102} \cdot h^{-2}$ |
| 6 | $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ | 2,7 – 3,2 | - | $8,47 \pm 0,02$ | 18 | 3,0 | $1/K_{103} \cdot h^{-3}$ |

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{h^3}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (5)$$

$$\alpha_{[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}} = \frac{K_{101} \cdot h^2}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (6)$$

$$\alpha_{[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}} = \frac{2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (7)$$

$$\alpha_{[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+} = \frac{K_{102} \cdot h}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (8)$$

$$\alpha_{[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0} = \frac{K_{103}}{h^3 + K_{101} \cdot h^2 + 2\sqrt{K_{202}} \cdot \sqrt{G_{\text{димер}}} \cdot h^2 + K_{102} \cdot h + K_{103}} \cdot 100 \quad (9)$$

Значения истинных констант гидролиза, фрагменты уравнения окислительной функции, интервал существования, а так же максимальная доля формирующегося координационного соединения приведены в таблице 3. Эта таблица названа таблицей модельных параметров, т. к. включает все параметры, определенные с помощью составленной химической модели и компьютерной программы Excel. Мольные доли (степени накопления) комплексов рассчитаны по уравнениям:

Рассчитанные значения степеней накопления использованы для построения диаграммы распределения гидроксокомплексов Fe (III), которая имеет следующий вид (рис. 5).

Максимальная степень накопления приходится на комплекс состава $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и составляет при pH 2,7 39 %. По устойчивости гидроксокомплексы Fe(III) образуют следующий ряд: $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} < [\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+} < [\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ < [\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$.

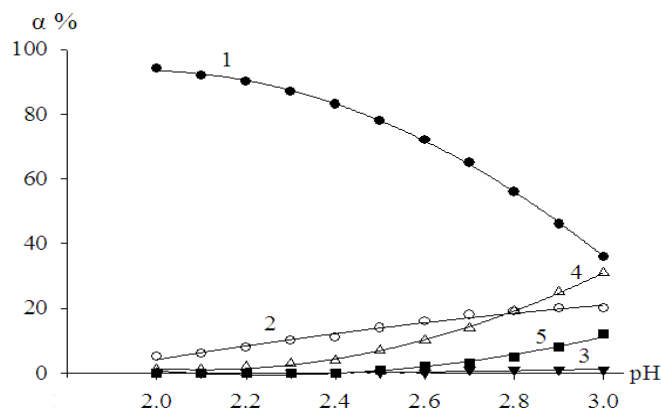


Рис. 5. Диаграмма распределения гидроксокомплексов Fe (III) в системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O при температуре 308,16 К ионной силе раствора I = 0,50; C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻³ моль/л. 1 – $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; 2 – $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$; 3 – $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$; 4 – $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 5 – $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$.

В изученном интервале pH максимальное содержание гидроксокомплексов отличаются. Например, для [Fe (III)] содержание меняется от 99 до 39 %, максимальное содержание для $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ равно 24 %, для $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ – всего 4 %, для дигидроксида железа $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ – 39 %, а для $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ этот параметр составляет 18 %. Заметим, что хотя степень образования димера небольшая, тем не менее, без его учета нельзя достичь хорошего совпадения между теоретической и экспериментальной окислительных функций.

Литература:

1. **Никольский, Б.П.** Оксрeдметрия [Текст] / Б.П. Никольский, В.В Пальчевский, А.А. Пендин, Х.М. Якубов // – Л.: Химия. 1975. – 304 с.
2. **Захарьевский, М.С.** Оксрeдметрия [Текст] / М.С. Захарьевский // – Л.: Химия. 1968.

– 118 с.

3. **Якубов, Х.М.** Применение оксредметрии в комплексообразовании [Текст] / Х.М. Якубов // – Душанбе: Дониш. 1966. –119 с.
4. **Рахимова, М.М.** Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно - и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах. [Текст] // Дисс. д.х.н. Душанбе. 2013. – 328 с.
5. **Файзуллоев, Э.Ф.** Способ определения состава гидроксокомплексов железа и констант их образования. [Текст] / Э.Ф. Файзуллоев, М.М. Рахимова, М.А. Исмоилова, Д.А. Давлатшоева, Н.О. Рахимова, Н.З. Юсупов // Патент TJ626 (Заявка № 1300789 от 19.06.2013). Зарегистрировано в бюл. №97. 27.07. 2014.
6. **Файзуллоев, Э.Ф.** Новые аспекты изучения гидролиза железа (III). [Текст] / Э.Ф. Файзуллоев, З.Н. Юсуфов, М.А. Исмаилова // Известия АН РТ. – №4(141). 2010. – С. 51 – 58.
7. **Файзуллоев, Э.Ф.** Влияние аниона солевого фона на процесс гидролиза железа (III) . [Текст] / Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмаилова, З.Н. Юсупов, М.М. Рахимова // Вестник ТНУ. –№6(70). –Душанбе: – Сино. 2011. –С.37– 41.
8. **Файзуллоев, Э.Ф.** Моделирование процессов гидроксильного процессов комплексообразования железа. [Текст] / Э.Ф. Файзуллоев. М.М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, М.А. Исмоилова. // Наука и инновация ТНУ. Серия естественных и экономических наук. Душанбе. Сино. –№ 1. 2014. –С. 112–115.