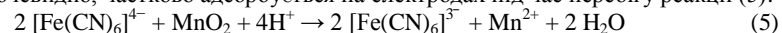


**НОВІ ІНДИКАТОРНІ ЕЛЕКТРОДИ
В АМПЕРОМЕТРИЧНОМУ ТИТРУВАННІ З ДВОМА
ІНДИКАТОРНИМИ ЕЛЕКТРОДАМИ**

Після роботи титан нітридних індикаторних електродів у досліджуваних окисно-відновних системах (1 – 16) перевірили їх активність у системі порівняння $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$. Виявили помітне підвищення сили струму на електродах. Допустили, що цей ефект є результатом сумісної дії двох окисників – $K_2Cr_2O_7$ і MnO_2 . Останній, очевидно, частково адсорбується на електродах під час перебігу реакції (5):



Для перевірки цього припущення витримали титан нітридні електроди протягом 90 годин у підкисленому розчині відновника $K_4[Fe(CN)_6]$ і провели якісні реакції на присутність у цьому розчині Mn^{2+} -йона. Якісні реакції підтвердили відсутність Mn^{2+} -йона. А перевірка роботи титан нітридних індикаторних електродів після довготривалого витримування їх у розчині $K_4[Fe(CN)_6]$ у реакції порівняння $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$ показала, що струм різко збільшується за досліджуваних концентрацій усіх реагентів системи.

Наступні 60 годин електроди зберігали в дистильованій воді і знову перевірили роботу їх у реакції порівняння $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$. Встановили, що струм зменшується. При подальшому витримуванні цих же електродів у воді протягом наступних 5 днів електроди повністю втратили свою робочу здатність. Таким чином, для одержування відтворюваних результатів роботи титан нітридних індикаторних електродів найкраще зберігати їх у проміжках між роботою у чистій дистильованій воді і уникати довготривалої дії різних окисників чи відновників.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. – М.: Химия, 1979. С 64–84, 85–97, 284–289.
2. Сегеда А.С. Вісник Черкаського університету 2002. Випуск 30. Серія: Хімічні науки. С 59–63, 64–73, 74–78.
3. Лучинский Г.П. Химия титана. –М.: Химия, 1971. С 169–170.

Сповідання 5. Дослідження можливостей використання срібних електродів для визначення вмісту тіаміну амперометричним титруванням з двома індикаторними електродами

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького,
Україна, 18000 Черкаси, бульвар Шевченка, 81

Запропоновано два однакового розміру срібні електроди для амперометричного титрування з двома індикаторними електродами. Робота електродів перевірена на окисно-відновній (сіль Мора – $H_2SO_4 - KMnO_4$) і осаджувальній ($NaCl - AgNO_3$) системах і апробована на визначенні вмісту тіаміну.

Предложено два одинаковых по размеру серебряных электрода для амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами. Работа электродов проверена на окислительно-восстановительной (соль Мора – $H_2SO_4 - KMnO_4$) и осадительной ($NaCl - AgNO_3$) системах и апробирована на определении содержания тиамина.

For the ampermetrical titration with two indicator electrodes two similar by size silver electrodes were suggested. The electrodes work was examined on oxidising-reactivating (Moore's salt – $H_2SO_4 - KMnO_4$) and sedimentary ($NaCl - AgNO_3$) systems and was tested on thiamin.

Ключові слова: срібний електрод, індикаторний електрод, амперометричне титрування з двома індикаторними електродами, методи окисно-відновного і осаджувального титрування, точка еквівалентності, еквівалентні кількості реагентів, методика виділення тіаміну з природних об'єктів, градувальний графік.

Вперше [1] поведінку двох посрібнених срібних електродів вивчали у розчині калій нітрату(V) KNO_3 , який містив невелику кількість речовини аргентум нітрату(V) $AgNO_3$. Було встановлено, що сила струму, який виникає в ланцюгу, залежить від прикладеної напруги і від концентрації речовини аргентум нітрату(V) у розчині. При відсутності аргентум нітрату(V) і невеликій напрузі струм через ланцюг не проходить. На основі цього було зроблено висновок про можливість використання цього явища для кількісного визначення срібла та інших металів, титруючи розчин відповідним реагентом до зникнення струму. Пізніше срібний електрод у парі з платиновим було використано в амперометричному окисно-відновному титруванні

неорганічних сполук з двома індикаторними електродами [2]. Показано, що при окисно-відновному титруванні калій манганату(VII) KMnO_4 , дикалій дихромату(VI) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і амоній ванадату(V) NH_4VO_3 у 6 н розчині сульфатної(VI) кислоти ($f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$) розчином солі Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ зі срібним анодом відбувається розчинення срібного електрода і виділення дигідрогену на платиновому катоді. Збільшення зовнішньої напруги на електроді веде до різкого зростання інтенсивності розчинення срібного анода і росту сили струму. Встановлено, що срібний анод розчиняється при менших позитивних значеннях потенціалу (0,5 В), ніж окиснення ферум(2+)-йонів (від +0,7 до +0,8 В), тому крива амперометричного окисно-відновного титрування “змазується”. Для уникнення негативної дії поляризації срібного анода на результати амперометричного титрування калій манганату(VII), дикалій дихромату(VI) і амоній ванадату(V) у кислому середовищі розчином солі Мора за струмом окиснення ферум(2+)-йонів рекомендовано срібний електрод використовувати в якості катода в парі з платиновим анодом [2]. При цьому забезпечується робота утвореної в кінці титрування оборотної окисно-відновної пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Вивчення [3] поведінки двох срібних електродів в амперометричному титруванні з двома індикаторними електродами показало, що анодний процес до і після точки еквівалентності на срібному електроді обумовлений розчиненням матеріалу електрода. Останнє проходить зі значно меншою перенапругою, ніж окиснення фону. За точкою еквівалентності катодний процес лімітований електровідновленням надлишку Ag^+ -йонів, які відновлюються на срібному катоді важче, ніж на електроді з іншого матеріалу, наприклад, платини. При збільшенні зовнішньої напруги – 0,1; 1,0; 1,2 В на срібні електроди за точкою еквівалентності спостерігалось істотне збільшення сили струму. Розроблені умови аргентометричного визначення хлорид-йонів із вмістом $\geq 0,05$ % у дикалій дихроматі(VI) і динатрій дихроматі(VI) марки “технічні” з використанням двох срібних індикаторних електродів [3].

Згідно [3] амперометричне титрування з двома срібними індикаторними електродами рекомендується використовувати для визначення хлоридів у присутності хроматів(VI), якщо масова частка речовини хлорид-йонів у розчині менше 3%. За концентрації хлорид-йонів більшої $0,35 \text{ мг/см}^3$ рН розчину повинен бути $6,1 \pm 0,3$ при $\Delta E = 100 \text{ мВ}$. При цьому крива титрування має чітко виражену точку еквівалентності.

Представляє інтерес дослідження поведінки двох срібних електродів в амперометричному титруванні з двома індикаторними електродами органічних сполук. В якості органічної сполуки вибрали тіамін – важливу для життєдіяльності людини біологічно активну речовину.

Раніше нами вивчені деякі хіміко-аналітичні властивості водних розчинів фармацевтичного кристалічного тіамін хлорид гідроген хлориду (ТХГХ), досліджено поведінку тіаміну в амперометричному титруванні з двома індикаторними графітовими та графіт–срібним електродами і запропоновано методику визначення тіаміну в чистих препаратах тіаміну та в деяких об’єктах, що містять тіамін [4].

Метою цієї роботи є дослідження умов використання двох срібних електродів як індикаторних в амперометричному титруванні тіаміну у чистих фармпрепаратах його та в деяких об’єктах, що містять тіамін.

Поведінку двох срібних індикаторних електродів перевіряли при амперометричному титруванні фармацевтичного препарату тіамін хлорид гідроген хлориду (ТХГХ) в ампулах з $w(\%) (\text{ТХГХ}) = 5$. Вважали, що вміст тіаміну в ампулах точно відомий згідно з державною фармакопеєю, оскільки неточне дозування вітаміну в лікарській формі може призвести до значного зниження терапевтичного ефекту при лікуванні хворого.

Дослідження поведінки двох срібних індикаторних електродів проводили на установці, запропонованій раніше [4]. Індикаторними електродами були дві срібні дротинки довжиною 25 мм і діаметром 1,5 мм. Срібні електроди виготовляли з матеріалу, який використовується в електротехніці, і впаювали у скляні трубочки. Для роботи вибрали два види хімічних реакцій: окиснення-відновлення та осадження. Тому амперометричне титрування з двома індикаторними електродами проводили методами окисно-відновного і осаджувального титрування. Роботу срібної індикаторної пари перевіряли за окисно-відновною (сіль Мора – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KMnO}_4$) і осаджувальною ($\text{NaCl} - \text{AgNO}_3$) системами. Вибір цих систем обумовлений тим, що тіамін у його сольовій формі, залежно від умов, може окиснюватись або осаджуватись при дії на нього відповідних реагентів.

Для в’яснення можливості роботи двох срібних індикаторних електродів в окисно-відновній системі сіль Мора – $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KMnO}_4$ точний об’єм титрованого розчину солі Мора в середовищі сульфатної кислоти (загальний об’єм 30 см^3) вносили в хімічний стакан ($\approx 50 \text{ см}^3$), занурювали два срібні електроди, накладали напругу 100–200 мВ, користуючись нерухомими електродами, і, постійно перемішуючи вміст стакану, титрували розчином стандарт-титру калій манганату(VII). Чергову порцію титранту KMnO_4 додавали після повного встановлення рівноваги в системі. За даними амперометричного титрування будували криві, за якими визначали точку еквівалентності.

Виявили, що до початку титрування солі Мора у кислому середовищі розчином калій манганату(VII) струм у системі не дорівнює нулю, і вигляд кривої амперометричного титрування з двома срібними індикаторними електродами у системі сіль Мора – $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KMnO}_4$ залежить від напруги, яку подають на електроди. Зокрема, якщо розчин солі Мора титрувати розчином KMnO_4 у присутності двох срібних індикаторних електродів за напруги 200 мВ, то вигляд кривої титрування такий, як у випадку титрування солі Мора KMnO_4 з двома платиновими індикаторними електродами, тобто крива має вигляд “горба”. Після точки еквівалентності струм різко зростає, оскільки Ag^+/Ag -пара оборотна і невеликої напруги досить для забезпечення анодного розчинення ($\text{Ag} - e = \text{Ag}^+$) і катодного процесу ($\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$) (рис. 1 а).

Амперометричне титрування солі Мора розчином калій манганату(VII) проводили без усунення атмосферного діоксигену O_2 з розчину і введення поверхнево-активних речовин. Тому наявність струму в системі сіль Мора – $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KMnO}_4$ до початку титрування солі Мора окисником, очевидно, можна пояснити перебігом у кислому середовищі побічних процесів на електродах: відновлення молекулярного діоксигену на катоді ($\text{O}_2 + 2e + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$) і окиснення срібного анода ($\text{Ag} - e = \text{Ag}^+$).

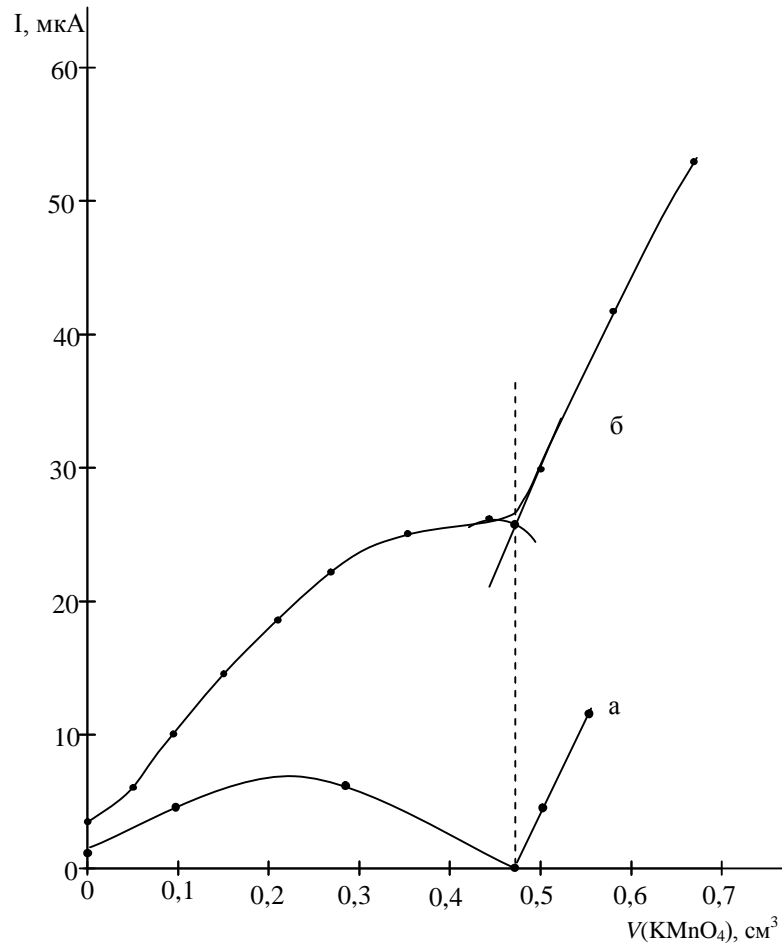


Рис. 1. Крива амперометричного титрування солі Мора розчином калій манганату(VII) при різній напрузі: а) 200 мВ; б) 100 мВ.

Вигляд кривої амперометричного титрування при напрузі 100 мВ засвідчує про присутність в електролізері двох оборотних систем: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і Ag^+/Ag .

Якщо на електроди подають невелику напругу (100 мВ), хід кривої до точки еквівалентності змінюється за рахунок участі і другої оборотної системи, тобто Ag^+/Ag : ріст струму обумовлений ростом концентрації ферум(3+)-іонів у процесі титрування, зменшення ж сили струму після частки відтитрування ферум(2+)-іонів 50% не відбувається, так як замість ферум(2+)-іонів, кількість речовини яких зменшується в ході титрування, у розчині з'являються аргентум(1+)-іони, концентрація яких зростає за рахунок анодного розчинення

срібного електрода за час титрування. Після кінцевої точки титрування, струм різко зростає, оскільки в цьому випадку починає працювати Ag^+/Ag -пара.

Очевидно, в кислому середовищі анодне розчинення срібла відбувається при менш позитивних значеннях потенціалів, ніж анодне окиснення ферум(2+)-іонів, внаслідок чого крива амперометричного титрування не "змазується".

У точці еквівалентності спостерігається стрибок сили струму. Тому точку еквівалентності визначали як точку перегину на кривій амперометричного титрування (рис. 1 б).

Аналіз одержаних даних амперометричного окисно-відновного титрування з двома срібними індикаторними електродами показує, що перебіг побічних процесів на електродах не впливає на результати окисно-відновного амперометричного титрування, оскільки встановлено, що відновник і окисник реагують між собою швидко і кількісно, тобто у строго еквівалентних кількостях. Останнє дозволило зробити висновок про можливість використання двох срібних електродів в амперометричному окисно-відновному титруванні з двома індикаторними електродами.

При осаджувальному титруванні визначення ведуть не за фізіологічно активною частиною молекули тіаміну, а за хлорид-іоном. Отже, в основі методу осаджувального титрування ТХГХ розчином аргентум нітрату лежить класична реакція хлорид-іона – осадження у вигляді малорозчинної сполуки AgCl : $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$

Роботу приладу при осаджувальному амперометричному титруванні зі срібною індикаторною електродною парою перевіряли за системою $\text{NaCl} - \text{AgNO}_3$. Фоном був надлишок йонів розчину аналіту, тобто NaCl , який титрували, а потім – йони еквівалентної кількості речовини, яка утворюється в результаті реакції $\text{NaCl} - \text{AgNO}_3$, тобто NaNO_3 . Для цього у стакан для титрування ($\approx 50 \text{ cm}^3$) поміщали точну аликвоту розчину стандарт-титру NaCl , занурювали два срібні індикаторні електроди, наклали напругу і титрували стандартним розчином аргентум нітрату(V), додаючи черговою порцією титранту тільки після повного встановлення рівноваги в системі. Реакційну суміш перемішували протягом усього титрування.

Встановили, що у випадку осаджувального амперометричного титрування до початку титрування розчину NaCl розчином AgNO_3 сила струму теж має деяке значення, але більше, ніж при окисно-відновному титруванні системи сіль Мора – $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KMnO}_4$, хоч у розчині присутні лише натрій- і хлорид-іони, і відсутня окисно-відновна пара Ag^+/Ag , яка забезпечувала б виникнення струму. Очевидно, в цьому випадку титрування в нейтральному середовищі на катоді проходить відновлення діоксигену ($\text{O}_2 + 2e + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$), а на аноді розчинення анода ($\text{Ag} - e = \text{Ag}^+$). Перебіг електрохімічних процесів на електродах незв'язаний з основною реакцією у розчині, тобто з реакцією осадження аргентум хлориду. Сила струму залишається сталою в ході всього процесу осаджувального титрування. В кінці титрування спостерігається різке збільшення сили струму, бо надлишок титранту AgNO_3 зі срібним анодно розчинним електродом утворює оборотну окисно-відновну пару Ag^+/Ag (рис. 2).

же умов, які були при перевірці роботи двох срібних індикаторних електродів у методі окисно-відновного титрування неорганічних сполук.

Установили, що до початку титрування тіаміну, виділеного з чорного листового чаю, стандартним розчином $K_3[Fe(CN)_6]$ сила струму має таке ж мінімальне значення, як і в дослідах при перевірці роботи двох срібних

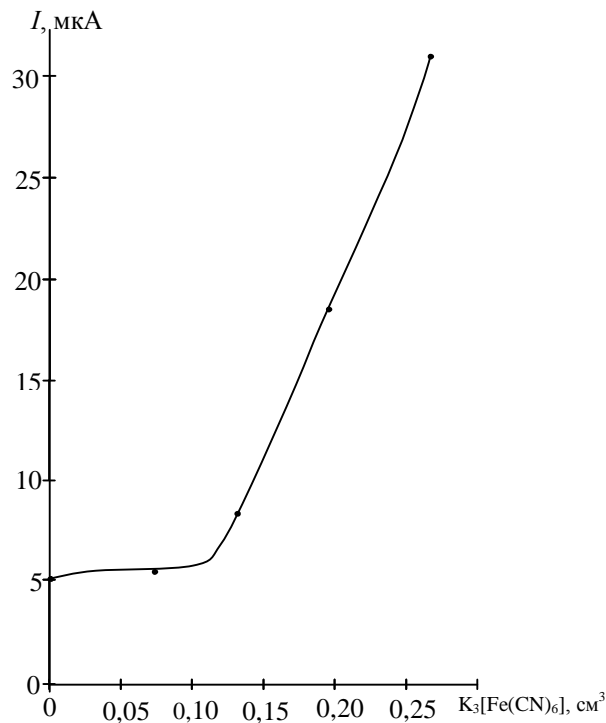


Рис. 3. Крива амперометричного титрування з двома срібними індикаторними електродами тіаміну, виділеного з чаю, розчином калій гексаціаноферату(III).

індикаторних електродів в окисно-відновній системі сіль Мора – H_2SO_4 – $KMnO_4$ чи в осаджувальній системі $Cl^- + Ag^+ = AgCl \downarrow$.

У процесі титрування величина сили струму залишається сталою, оскільки у розчині присутні лише $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -йони, які з'являються в розчині внаслідок окиснення тіаміну $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -йонами.

У кінці титрування з'являється окисно-відновна пара $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, як наслідок появи у розчині надлишку $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -йонів, що забезпечує різкий стрибок сили струму. За даними титрування будували графік залежності сили струму від об'єму доданого титранту, тобто розчину

$K_3[Fe(CN)_6]$, за допомогою якого визначали кінцеву точку титрування або точку еквівалентності (рис. 3).

Вміст тіаміну в чорному листовому чаї масою 5 г розраховували за одержаними результатами титрування за формулою (а):

$$m(TX) = \frac{M(1/2 TX) \cdot c(K_3[Fe(CN)_6]) \cdot V(K_3[Fe(CN)_6]) \cdot V_{m.k.}(TX)}{V_n(TX)} \quad (a)$$

де
 $m(TX)$ – знайдена маса тіаміну в досліджуваному об'єкті, мг;

$M(1/2 TX)$ – молярна маса речовини еквівалента тіаміну (якщо тіамін хлорид (TX) – 168,5 г/моль, якщо бромід (ТБ) – 213 г/моль, якщо нітрат(V) (ТН) – 195 г/моль);

$c(K_3[Fe(CN)_6])$ – молярна концентрація речовини еквівалента окисника, моль/дм³;

$V(K_3[Fe(CN)_6])$ – об'єм розчину окисника, см³;

$V_{m.k.}(TX)$ – об'єм мірної колби, приготовленої витяжки тіаміну;

$V_n(TX)$ – об'єм піпетки витяжки тіаміну, який взяли для одного титрування.

Знайшли, що у 100 г чаю "Ahmad Tea" міститься 0,532 мг тіаміну.

Визначення вмісту тіаміну у продуктах життєдіяльності чайного гриба. В літературі [6] відмічається, що у продуктах життєдіяльності чайного гриба містяться вітаміни групи В. Тому представляв інтерес дослідження присутності тіаміну у продуктах життєдіяльності чайного гриба. Для виявлення цього вирощували чайний гриб у середовищі розчину цукру з чаєм: дві чайні ложечки цукру на 250 см³ немідного чаю. Для вирощування чайного гриба брали шматочок плівки його розміром 2x3 см, поміщали у скляний посуд об'ємом 0,5 дм³ з розчином цукру з чаєм, закривали сухою марлею і зберігали за кімнатної температури протягом місяця. За цей час розмір чайного гриба досяг 78,5 см².

Для дослідження використовували середовище, в якому розвивався чайний гриб протягом місяця, оскільки допускали, що це середовище багате продуктами життєдіяльності чайного гриба, в тому числі й тіаміном.

Для виділення тіаміну аліквоту розчину (20 см³) продуктів життєдіяльності чайного гриба вносили в термостійку колбу (≈ 200 см³) і проводили через усі операції в такій же послідовності, як і при вивільненні тіаміну з листя чаю. Для роботи використовували водну витяжку тіаміну.

Аліквоту (20 см³) витяжки тіаміну з продуктів життєдіяльності чайного гриба переносили у стакан (≈ 200 см³), додавали калій гідроксид, бідистильовану воду, вміст стакану перемішували, накладали напругу 200 мВ, занурювали два срібні електроди і титрували стандартним розчином $K_3[Fe(CN)_6]$, перемішуючи реакційну суміш протягом усього титрування. Одержані результати титрування показали, що тіамін відсутній у продуктах життєдіяльності чайного гриба.

Визначення вмісту тіаміну у фармпрепаратах методом осаджувального титрування. Молекула кристалічного чи в ампулах ТХГХ для ін'єкцій містить два хлорид-йони, які безпосередньо реагують з аргентум(1+)-йонами. Тому для визначення вмісту ТХГХ у фармпрепаратах його використали метод осаджувального титрування, коли титрантом брали стандартний розчин аргентум нітрату. Таким чином, в основі методу осаджувального титрування ТХГХ розчином аргентум нітрату лежить реакція осадження малорозчинної сполуки AgCl : $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$

Для визначення вмісту тіаміну у фармпрепаратах методом осаджувального титрування будували градувальний графік. Для цього у дев'ять мірних колб місткістю 50 см^3 переносили вміст однієї ампули в першу колбу, двох ампул – у другу колбу, трьох ампул – у третю колбу і т.д. і вміст дев'яти ампул – у дев'яту колбу, додавали у кожну колбу бідистильованої води до риски, закривали і вміст кожної колби ретельно перемішували. 30 см^3 кожного з одержаних розчинів по черзі переносили у стакан для амперометричного титрування, занурювали два срібні електроди, накладали сталу напругу і титрували стандартним розчином аргентум нітрату з мікробюретки. Реакційну суміш перемішували протягом усього титрування. Чергову порцію титранту додавали після повного встановлення рівноваги в системі. У кожному випадку за даними титрування будували графік залежності сили струму від об'єму доданого титранту і визначали кінцеву точку титрування. За кінцевими точками титрування будували градувальний графік у координатах: об'єм титранту AgNO_3 , см^3 – кількість речовини тіаміну, $n(\text{тіаміну})$, ммоль (рис.4).

Для визначення вмісту тіаміну в розчинах для ін'єкцій вміст ампули чи кількох ампул переносили в мірну колбу такого ж об'єму як і при побудові градувального графіка, додавали бідистильованої води до риски, перемішували і 30 см^3 розчину переносили у стакан для амперометричного титрування, занурювали індикаторну електродну пару срібло-срібло, накладали таку ж напругу, як і при побудові градувального графіка, і титрували стандартним розчином аргентум нітрату. Умови титрування були такими ж, як і при побудові градувального графіка. Залежно від об'єму титранту, витраченого на титрування, за градувальним графіком знаходили кількість речовини тіаміну, а потім розраховували масу речовини тіаміну. У кожному випадку проводили по три паралельні досліди. Результати аналізу показали, що точність визначення вмісту тіаміну в одній ампулі методом осаджувального амперометричного титрування хлорид-йонів аргентум-йонами становить 99,84%.

Срібний анод розчиняється у процесі роботи установки і посилає у розчин аргенум(1+)-йони. Це веде до створення деякого надлишку аргенум(1+)-йонів у розчині, що є небажаним в амперометричному титруванні, коли титрантом використовують розчин аргенум нітрату. Але дослідження умов амперометричного титрування з двома срібними індикаторними електродами тіаміну в листках чаю чи у ТХГХ у фармпрепаратах показало, що при короткотривалих титруваннях, які дозволяють уникнути нагромадження аргенум(1+)-йонів у розчині, одержуються задовільні результати.

Таким чином, амперометричне титрування хлорид-йонів у ТХГХ з двома срібними індикаторними електродами методом осадження можливе при визначенні невеликих кількостей речовини. Використання пари срібних електродів для амперометричного титрування потребує меншої напруги, чим зменшується вплив сторонніх домішок на електродні реакції.

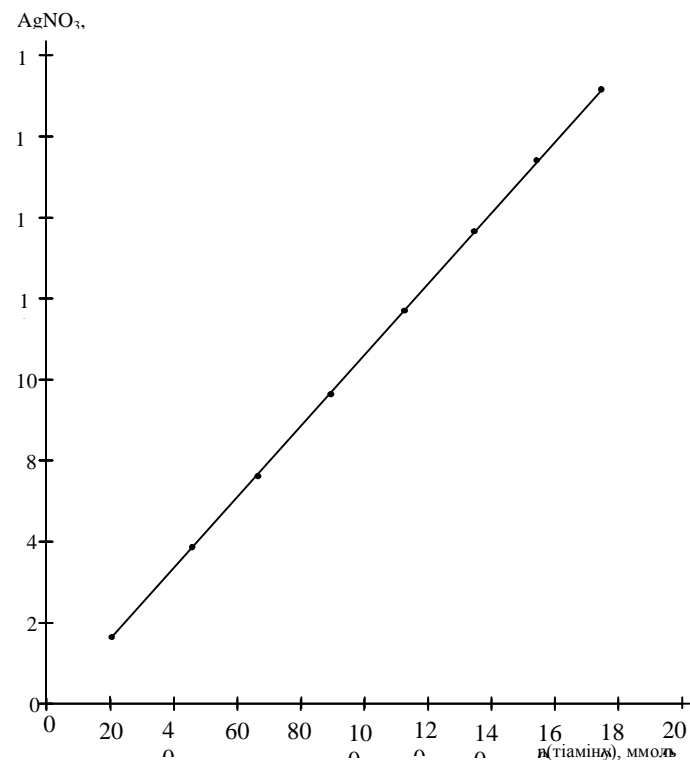


Рис. 4. Градувальний графік для визначення вмісту тіаміну в ампулах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. –М.: Химия, 1979. С. 64–84, 85–97, 284–289.
2. Филенко А.И. //Журн. аналит. химии, 1967. т.22, № 1, С.161–164.
3. Масалович В.М., Лагунова Н.Л. Труды Уральского НИИХимии. – Свердловск: 1971, выпуск 26, С. 58–62.
4. Сегеда А.С. Вісник Черкаського університету 2002. Випуск 30. Серія: Хімічні науки. С. 59–63, 64–73, 74–78.
5. Филиппович Ю.Б., Егорова Т.А. Практикум по общей химии. –М.: Просвещение, 1982. С. 202–203.
6. Плешков Б.П. Биохимия сельскохозяйственных растений. –М.: Колос, 1969. С. 43–67.