

## СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПРОДУКТОВ ЕЁ ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

А.И. Лыткин, В.В. Черников, О.Н. Крутова, И.А. Скворцов

Александр Иванович Лыткин, Виктор Владимирович Черников, Ольга Николаевна Крутова\*, Иван Александрович Скворцов

Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: alytk@mail.ru, chernikov56@mail.ru, kdvkonkpd@dsn.ru\*

*Цель исследования – измерение стандартных энтальпий образования оксиэтилидендифосфоновой кислоты и продуктов ее диссоциации в водных растворах при 298,15 К. В литературе имеется большое количество данных по константам ступенчатой диссоциации ОЭДФК, работы выполнены при разных температурах и значениях ионной силы раствора на фоне отличающихся по своей природе фоновых электролитов. Для того, чтобы иметь возможность сравнивать значения констант ступенчатой диссоциации кислоты, полученных разными авторами, мы пересчитали значения  $pK_1$ ,  $pK_2$ ,  $pK_3$ ,  $pK_4$  и  $pK_5$  на нулевое значение ионной силы по уравнению Дэвиса. За наиболее вероятные значения термодинамических констант ступенчатой диссоциации оксиэтилидендифосфоновой кислоты, можно принимать следующие величины:  $pK_1^0 = 1,7 \pm 0,03$ ;  $pK_2^0 = 2,47 \pm 0,05$ ;  $pK_3^0 = \pm 7,78 \pm 0,05$ ;  $pK_4^0 = \pm 10,29 \pm 0,05$  и  $pK_5^0 = 11,13 \pm 0,05$ . Калориметрические измерения проводились на ампульном калориметре, с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры КМТ-14 и автоматической записью кривой температура- время. Работа установки была проверена по интегральной энтальпии растворения в воде кристаллического хлористого калия. Образцы оксиэтилидендифосфоновой кислоты взвешивали на весах марки ВЛП-200 с точностью  $2 \cdot 10^{-4}$  г. Доверительный интервал среднего значения  $\Delta H$  вычисляли с вероятностью 0,95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU. В работе использовали препарат ОЭДФК марки «ч.». Реактив дважды был перекристаллизован из ледяной уксусной кислоты и промыт этиловым спиртом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования оксиэтилидендифосфоновой кислоты и продукты ее диссоциации в водных растворах при 298,15 К.*

**Ключевые слова:** термодинамика, кислота, растворы, калориметр, энтальпия

## STANDARD FORMATION ENTHALPIES OF HYDROXYETHYLIDENEDIPHOSPHONIC ACID AND PRODUCTS OF ITS DISSOCIATION IN AQUEOUS SOLUTION

A.I. Lytkin, V.V. Chernikov, O.N. Krutova, I.A. Skvortsov

Alexander I. Lytkin, Viktor V. Chernikov, Olga N. Krutova\*, Ivan A. Skvortsov

Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: alytk@mail.ru, chernikov56@mail.ru, kdvkonkpd@dsn.ru\*

*This study aimed the measuring the standard enthalpies of formation of hydroxyethylidenediphosphonic acid and the products of its dissociation in aqueous solutions at 298.15 K. In the literature there is a large amount of data on the constants of stepwise dissociation of the acid. The works were done at different temperatures and the values of the ionic strength of the solution on the background of the different nature of the supporting electrolytes. In order to compare the*

values of the constants of stepwise dissociation of the acid, obtained by different authors, we recalculated the values of  $pK_1$ ,  $pK_2$ ,  $pK_3$ ,  $pK_4$ ,  $pK_5$  at zero ionic strength by the Davies equation. The most probable values of thermodynamic constants of dissociation of hydroxyethylidenediphosphonic acid were the following:  $pK_1^0 = 1.7 \pm 0.03$ ;  $pK_2^0 = 2.47 \pm 0.05$ ;  $pK_3^0 = 7.78 \pm 0.05$ ;  $pK_4^0 = 10.29 \pm 0.05$  and  $pK_5^0 = 11.13 \pm 0.05$ . Calorimetric measurements were performed on an ampoule calorimeter equipped with an isothermal shell and a KMT-14 thermistor temperature sensor, and the automatic recording the temperature changes over time. The operation of installation was verified with the integral enthalpies of dissolution in water of crystalline potassium chloride and was considered suitable for measurements, if certain it  $\Delta_{sol}H_{298.15} (KCl \infty H_2O) = 17.234 \pm 0.018$  kJ/mol, corresponding to the standard SRM 1655NBS. The heat value of the calorimeter water was  $87 \pm 12$  Дж/мол virtually coincided with the thermal value of the calorimeter for potassium hydroxide. The volume of the calorimetric liquid was 43.12 ml. The hydroxyethylidenediphosphonic acid samples were weighed on a VLR-200 balance with  $2 \cdot 10^{-4}$  g accuracy. The confidence range of the average  $\Delta H$  value was determined at 0.95 probability. The equilibrium compositions of solutions were calculated using RRSU software. The standard enthalpies of formation of hydroxyethylidenediphosphonic acid and the products of its dissociation in aqueous solutions were calculated.

**Key words:** thermodynamics, amino acid, solutions, calorimeter, enthalpy

#### Для цитирования:

Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Скворцов И.А. Стандартные энтальпии образования оксиэтилидендифосфоновой кислоты и продуктов её диссоциации в водном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 4-5. С. 37–42

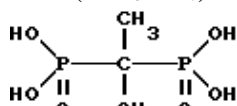
#### For citation:

Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A. Standard formation enthalpies of hydroxyethylidenediphosphonic acid and products of its dissociation in aqueous solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 4-5. P. 37–42

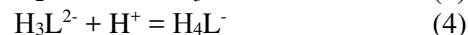
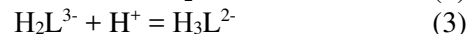
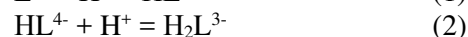
## ВВЕДЕНИЕ

Оксиэтилидендифосфоновая кислота относится к классу бисфосфонатов и находит свое применение в медицине в виде калиево-натриевой соли (ксидифон) и динатриевой соли (этидронат). Она используется для предупреждения чрезмерного выхода кальция из костей, патологической кальцификации мягких тканей, кристаллообразования, роста и агрегации кристаллов оксалата кальция и фосфата кальция в моче. Кроме того, ОЭДФК широко применяется в промышленности в качестве ингибитора отложений  $CaCO_3$  и  $CaSO_4$  в системах холодного и горячего водоснабжения, как ингибитор коррозии стали, стабилизатор перекиси водорода и фиксатор окраски при крашении тканей и т.д. Использование в медицине предусматривает детальное знание физико-химических свойств подобных объектов [1-5].

Структурная формула оксиэтилидендифосфоновой кислоты ( $C_2H_8P_2O_7$ ) имеет вид:



Равновесия реакций ступенчатого протонирования аниона оксиэтилидендифосфоновой кислоты в водном растворе могут быть представлены схемой:



В литературе имеется большое количество данных [6-9] по константам ступенчатой диссоциации кислоты, исследования выполнены при разных температурах и значениях ионной силы раствора, на фоне отличающихся по своей природе поддерживающих электролитов. Для того, чтобы можно было сравнивать значения констант ступенчатой диссоциации кислоты, полученные разными авторами, мы пересчитали величины  $pK_1$ ,  $pK_2$ ,  $pK_3$ ,  $pK_4$ ,  $pK_5$  на нулевую ионную силу по уравнению Дэвиса. Термодинамические константы ступенчатой диссоциации кислоты определяли также графическим методом по уравнению:

$$pK^c = pK^o - \Delta Z^2 A \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,6\sqrt{I}} + \delta \cdot I, \quad (6)$$

где  $pK^c$  и  $pK^o$  – отрицательные логарифмы концентрационной и термодинамической констант диссоциации;  $\Delta Z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ;  $A$  – постоянная предельного закона Дебая, равная 0,5107 при 25 °С;  $\delta$  – эмпирический коэффициент;  $I$  – ионная сила раствора.

После обработки литературных данных, в качестве наиболее вероятных значений термодинамических констант диссоциации оксиэтилидендифосфоновой кислоты можно принять следующие величины:  $pK_1^0 = 1,7 \pm 0,03$ ;  $pK_2^0 = 2,47 \pm 0,05$ ;  $pK_3^0 = 7,78 \pm 0,05$ ;  $pK_4^0 = 10,29 \pm 0,05$  и  $pK_5^0 = 11,13 \pm 0,05$ .

Целью настоящей работы является определение стандартных энтальпий образования ОЭДФК и продуктов ее диссоциации в водном растворе по энтальпиям растворения кислоты в воде при температуре 298,15 К.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препарат ОЭДФК марки «ч.». Реактив дважды был перекристаллизован из ледяной уксусной кислоты и промыт этиловым спиртом.

Измерения энтальпий растворения кристаллической оксиэтилидендифосфоновой кислоты проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температура-

время [8,9]. В качестве датчика температуры использовали термистор КМТ-14.

Работа установки проверялась по интегральной энтальпии растворения в воде кристаллического хлорида калия и считалась пригодной для измерений, если определенная в ней величина  $\Delta_{sol}H_{298,15}(KCl \infty H_2O) = 17,234 \pm 0,018$  кДж/моль, соответствующая стандарту SRM 1655NBS [10]. Тепловое значение калориметра для воды составляло  $87 \pm 12$  Дж/моль и практически совпадало с тепловым значением калориметра для гидроксида калия. Согласование экспериментально полученных энтальпий растворения  $KCl_{(к)}$  в воде и энтальпий нейтрализации сильной кислоты сильным основанием с наиболее надежными литературными данными [12] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки. Навески кислоты взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью  $2 \cdot 10^{-4}$  г. Экспериментальные данные по энтальпиям растворения ОЭДФК в воде представлены в таблице.

Таблица 1

Энтальпии растворения оксиэтилидендифосфоновой кислоты в воде при температуре 298,15 К  
Table 1. Dissolution enthalpies of hydroxyethylidenediphosphonic acid in water at 298.15 K

Навеска кислоты, г	$m \cdot 10^3$ , моль $H_5L$ / 1000 кг $H_2O$	Разведен. моль $H_2O$ / моль $H_5L$	$-\Delta_{sol}H$	$\Delta_f H^0(H_5L, p-p, nH_2O, \text{гип.}, \text{недисс.}, 298,15 \text{ К})$
0,0071	0,8179	67862	1,45(±0,25)*	-2180,6
0,0100	0,7461	48182	1,55	-2180,7
0,0102	0,7610	47237	1,61	-2180,8
0,0112	0,8356	43019	1,59	-2180,7
0,0120	0,8953	40151	1,65	-2180,8
0,0113	0,856	43019	1,58	-2180,7
0,0085	0,6341	56684	1,49	-2180,9
0,0095	0,7088	50718	1,50	-2180,8
0,0099	0,738	48668	1,52	-2180,7
0,0101	0,7535	47705	1,50	-2180,9
0,0105	0,7834	45887	1,53	-2180,7
0,0109	0,8132	44203	1,54	-2180,9

\* погрешность в тепловых эффектах растворения кислоты в воде

\* error for the heat effects of acid dissolution in water

Доверительный интервал среднего значения  $\Delta H$  вычисляли с вероятностью 0,95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU с учетом одновременного протекания нескольких процессов кислотно-основного взаимодействия и диссоциации воды [13], аналогичные расчеты проводились для оксикислот, комплексонов и дипептидов [14,15]. На рисунке представлена диаграмма равновесий в водном растворе ОЭДФК при температуре 298,15 К и значении  $I = 0,0$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс растворения ОЭДФК в воде можно представить схемой:

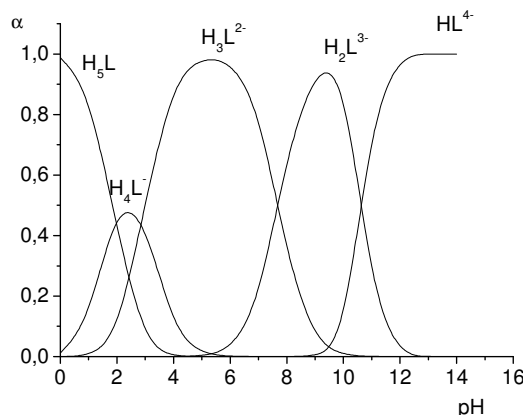


Рис. Диаграмма равновесий в водном растворе оксиэтилидендифосфоновой кислоты при  $T=298,15 \text{ К}$  и  $I=0$

Fig. Diagram of equilibria in an aqueous solution of hydroxyethylidenediphosphonic acid at  $T=298.15 \text{ К}$  and  $I=0$

Стандартные энтальпии образования раствора оксиэтилидендифосфоновой кислоты при различных разведениях рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_f H^0(\text{H}_5\text{L}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) = \Delta_f H^0(\text{H}_5\text{L}, \text{к}, 298,15 \text{ K}) + \Delta_{\text{sol}} H(\text{H}_5\text{L}, \text{к}, 298,15 \text{ K}), \quad (8)$$

где  $\Delta_f H^0(\text{H}_5\text{L}, \text{к}, 298,15 \text{ K})$  – стандартная энтальпия образования кристаллической ОЭДФК;  $\Delta_{\text{sol}} H(\text{H}_2\text{L}^{\pm}, 298,15 \text{ K})$  – теплота растворения кислоты в воде (таблица). Численные значения стандартных энтальпий сгорания и образования ОЭДФК, в кристаллическом состоянии составили (кДж/моль):  $\Delta_c H^\circ = -1214 \pm 2,1$  и  $\Delta_f H^\circ = -2177 \pm 2,1$ . Стандартные энтальпии образования недиссоциированных молекул ОЭДФК в гипотетическом недиссоциированном состоянии при конечном разведении находили по уравнению (пример расчета для опыта 1):

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{H}_5\text{L}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недисс.}, 298,15 \text{ K}) = & \\ = \Delta_f H^0(\text{H}_5\text{L}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) + & \\ + \alpha(\text{H}_5\text{L})\Delta_{\text{ass}} H^0(\text{H}_4\text{L}^-) + \alpha(\text{H}_4\text{L}^-)((\Delta_{\text{ass}} H^0(\text{H}_4\text{L}^-) + & \\ + \Delta_{\text{ass}} H^0(\text{H}_3\text{L}^{2-})) + \alpha(\text{H}_3\text{L}^{2-})((\Delta_{\text{ass}} H^0(\text{H}_4\text{L}^-) + & \\ + \Delta_{\text{ass}} H^0(\text{H}_3\text{L}^{2-}) + \Delta_{\text{ass}} H^0(\text{H}_2\text{L}^{3-})) + \alpha(\text{H}_2\text{L}^{3-}) \times & \\ \times ((\Delta_{\text{ass}} H^0(\text{H}_4\text{L}^-) + \Delta_{\text{ass}} H^0(\text{H}_3\text{L}^{2-}) + \Delta_{\text{ass}} H^0(\text{H}_2\text{L}^{3-}) + & \\ + \Delta_{\text{ass}} H^0(\text{HL}^{4-})) + \alpha(\text{HL}^{4-})((\Delta_{\text{ass}} H^0(\text{H}_4\text{L}^-) + \Delta_{\text{ass}} H^0(\text{H}_3\text{L}^{2-}) + & \\ + \Delta_{\text{ass}} H^0(\text{H}_2\text{L}^{3-}) + \Delta_{\text{ass}} H^0(\text{HL}^{4-}) + \Delta_{\text{ass}} H^0(\text{L}^{5-})) = -2178,45 + & \\ + 0,4312(2,7) + 0,3753(-8,83) = -2180,6 \text{ кДж/моль}, \quad (9) \end{aligned}$$

где  $\alpha(\text{H}_5\text{L})$ ,  $\alpha(\text{H}_4\text{L}^-)$ ,  $\alpha(\text{H}_3\text{L}^{2-})$ ,  $\alpha(\text{H}_2\text{L}^{3-})$ ,  $\alpha(\text{HL}^{4-})$  – доли частиц  $\text{H}_5\text{L}$ ,  $\text{H}_4\text{L}^-$ ,  $\text{H}_3\text{L}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{L}^{3-}$ ,  $\text{HL}^{4-}$  соответственно;  $\Delta_{\text{ass}} H^0(\text{H}_4\text{L}^-)$ ,  $\Delta_{\text{ass}} H^0(\text{H}_3\text{L}^{2-})$ ,  $\Delta_{\text{ass}} H^0(\text{H}_2\text{L}^{3-})$ ,  $\Delta_{\text{ass}} H^0(\text{HL}^{4-})$ ,  $\Delta_{\text{ass}} H^0(\text{L}^{5-})$  – изменение энтальпии в процессах последовательного протонирования  $\text{L}^{5-}$ . Эти значения определены ранее в работах [16,17]. Расчет равновесий показывает, что вкладом шестого члена правой части уравнения можно пренебречь, сумма второго, третьего, четвертого и пятого членов не превышает 3,8 кДж/моль. Равновесный состав системы рассчитывали с использованием программы RRSU.

В результате обработки полученных данных (как среднее) найдена величина:

$$\Delta_f H^0(\text{H}_5\text{L}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298,15 \text{ K}) = -2180,8 \pm 3,3 \text{ кДж/моль.}$$

ОЭДФК кислота образует в водных растворах комплексные соединения с катионами щелочных металлов. Поэтому мы не использовали вторую методику определения стандартной энтальпии

образования частицы  $\text{H}_5\text{L}$  в водном растворе из данных о теплотах растворения кислоты в растворах щелочи.

Стандартные энтальпии образования частиц  $\text{L}^{5-}$ ,  $\text{H}_4\text{L}^-$ ,  $\text{H}_3\text{L}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{L}^{3-}$ ,  $\text{HL}^{4-}$  в состоянии: станд. с., гип. недисс. находили по уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{H}_4\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, \text{гип.недисс.}, 298,15\text{K}) = & \\ = \Delta_f H^0(\text{H}_5\text{L}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, \text{гип.недисс.}, 298,15\text{K}) + & \\ + \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{H}_5\text{L}, 298,15\text{K}) = -2189,6 \text{ кДж/моль} \quad (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{H}_3\text{L}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298,15\text{K}) = & \\ = \Delta_f H^0(\text{H}_4\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298,15\text{K}) + & \\ + \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{H}_4\text{L}^-, 298,15\text{K}) = -2187,2 \text{ кДж/моль} \quad (11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{L}^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, \text{гип.недисс.}, 298,15\text{K}) = & \\ = \Delta_f H^0(\text{H}_3\text{L}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, \text{гип.недисс.}, 298,15\text{K}) + & \\ + \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{H}_3\text{L}^{2-}, 298,15\text{K}) = -2182,9 \text{ кДж/моль.} \quad (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{HL}^{4-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, \text{гип.недисс.}, 298,15\text{K}) = & \\ = \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{L}^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, \text{гип.недисс.}, 298,15\text{K}) + & \\ + \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{H}_2\text{L}^{3-}, 298,15\text{K}) = -2188,7 \text{ кДж/моль} \quad (13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{L}^{5-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, \text{гип.недисс.}, 298,15\text{K}) = & \\ = \Delta_f H^0(\text{HL}^{4-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, \text{гип.недисс.}, 298,15\text{K}) + & \\ + \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{HL}^{4-}, 298,15\text{K}) = -2204,4 \text{ кДж/моль} \quad (14) \end{aligned}$$

Здесь  $\Delta_{\text{dis}} H^0(\text{H}_4\text{L}^-, 298,15 \text{ K})$ ,  $\Delta_{\text{dis}} H^0(\text{H}_3\text{L}^{2-}, 298,15 \text{ K})$ ,  $\Delta_{\text{dis}} H^0(\text{H}_2\text{L}^{3-}, 298,15 \text{ K})$ ,  $\Delta_{\text{dis}} H^0(\text{HL}^{4-}, 298,15 \text{ K})$ ,  $\Delta_{\text{dis}} H^0(\text{L}^{5-}, 298,15 \text{ K})$  – стандартные энтальпии ступенчатой диссоциации ОЭДФК в водном растворе. Эти значения равны по абсолютной величине, но противоположны по знаку ступенчатым теплотам протонирования аниона кислоты.

Основной целью получения термохимических данных является использование их в расчетах, необходимых для решения многих вопросов прикладной и теоретической химии [18-20]. Основным экспериментальным методом термохимии остается калориметрия. Значения стандартных энтальпий образования оксиэтилидендифосфоновой кислоты и продуктов её диссоциации в водном растворе являются ключевыми величинами в термохимии кислоты, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах, содержащих это соединение.

*Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания (базовая часть), проект № 4.7104.2017/89.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мусин Д.П., Рубанов А.В., Десятков Ф.В. Кислотно-основные свойства 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) в водных растворах. *Уч. запис. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки.* 2011. Т. 123. Кн. 3. С. 40-47.
2. Ovchinnikov V.V. Thermochemistry of heteroatomic compounds: analysis and calculation of thermodynamic functions

#### REFERENCES

1. Musin D.P., Rubanov A.V., Devyatov F.V. Acid-base properties of 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid (OEDPK) in aqueous solutions. *Uchen. Zapisk. Kazan Un-t. Ser. Estesstv. Nauki.* 2011. V. 123. N 3. P. 40-47 (in Russian).
2. Ovchinnikov V.V. Thermochemistry of heteroatomic compounds: analysis and calculation of thermodynamic functions

- of amino acids and some peptides of different space structure. *Am. J. Phys. Chem.* 2013. V. 2. N 1. P. 8-15. DOI: 10.11648/j.ajpc.20130201.12.
- Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I.** Thermochemistry of Heteroatomic Compounds: the Heats of Combustion and Formation of Clycoside and Adenosine Phosphates. *Intern. J. Org. Chem.* 2011. V. 1. P. 67-70. DOI: 10.4236/ijoc.2011.13011.
  - Биологически активные вещества в растворах. Структура термодинамика реакционная способность. Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука. 2001. 184 с.
  - Zhang F., Yajima T., Yamauchi O.** Electrostatic ligand-ligand interactions in ternary copper(II) complexes with 3,5-diiodo-l-tyrosine and polar amino acids. *Inorg. Chim. Acta.* 1998. N 278. P.136-142. DOI: 10.1002/0471227617.
  - Bouhsina S., Buglyo P., Aad E., Kiss T.** Formation of oligonuclear complexes between copper (II) and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid. *Inorg. Chim. Acta.* 2004. V. 357. N 3. P. 305-310. DOI: 10.1016/S0020-1693(03)00445-6.
  - Gumienna-Kontecka E., Kozlowski H.** Bisphosphonate chelating agents: complexation of Fe (III) and Al (III) by 1-phenyl-1-hydroxymethylene bisphosphonate and its analogues. *Inorg. Chim. Acta.* 2002. V. 339. N 3. P. 111-118. DOI: 10.1016/S0020-1693(02)00918-0.
  - Lacour S., Deluchat V., Bollinger J.-C.** Complexation of trivalent cations Al(III), Cr(III), Fe(III)) with two phosphonic acids in the pH range of fresh waters. *Talanta.* 1998. V. 46. N 4. P. 999-1009. DOI: 10.1016/S0039-9140(97)00369-X.
  - Васильев В.П., Козловский Е.В., Марьяна Т.Б., Бихман Б.И.** Термодинамические характеристики реакций комплексообразования  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  с оксиэтилидендифосфоновой кислотой в водном растворе. *Журн. неорг. химии.* 1984. Т. 29. № 8. С. 1943-1946.
  - Кочергина Л.А., Крутова О.Н., Емельянов А.В.** Термодинамика ступенчатой диссоциации L- фенилаланина и D,L- β-фенил-α-аланина в водном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып.2. С. 95-98.
  - Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A.** Standard enthalpies of formation L-lysine and the products of its dissociation in aqueous solutions. *J. Therm. Anal. Cal.* 2017. V. 130. N 1. P. 457-460. DOI: 10.1007/s 10973-017-6134.
  - Archer D.G.** Thermodynamic Properties of the  $KCl+H_2O$  System. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1999. V. 28. N 1. P. 1-16. DOI: 10.1063/1.556034.
  - Баделин В.Г., Смирнов В.И.** Энтальпийные характеристики растворения L-пролина в некоторых водно-органических смесях при 298,15 К. *Журн. физич. химии.* 2017. Т. 91. № 1. С. 83-87. DOI: 10.7868/s004445371612003.
  - Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н.** Стандартные энтальпии образования кристаллического DL-α-аланил-глицил-глицина и продуктов его диссоциации в водном растворе. *Журн. физич. химии.* 2018. Т. 92. № 1. С. 81–84. DOI: 10.7868/S0044453718010144.
  - Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Скворцов И.А., Корчагина А.С.** Термодинамические характеристики диссоциации L-аргинина в водном растворе. *Журн. физич. химии.* 2018. Т. 92. № 2. P. 257-260. DOI: 10.7868/S0044453718020164.
  - of amino acids and some peptides of different space structure. *Am. J. Phys. Chem.* 2013. V. 2. N 1. P. 8-15. DOI: 10.11648/j.ajpc.20130201.12.
  - Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I.** Thermochemistry of Heteroatomic Compounds: the Heats of Combustion and Formation of Clycoside and Adenosine Phosphates. *Intern. J. Org. Chem.* 2011. V. 1. P. 67-70. DOI: 10.4236/ijoc.2011.13011.
  - Biological active substances in solutions. Structure, thermodynamics, reaction ability. Ed. by A.M. Kutepov. M.: Nauka. 2001. 184 p. (in Russian).
  - Zhang F., Yajima T., Yamauchi O.** Electrostatic ligand-ligand interactions in ternary copper(II) complexes with 3,5-diiodo-l-tyrosine and polar amino acids. *Inorg. Chim. Acta.* 1998. N 278. P.136-142. DOI: 10.1002/0471227617.
  - Bouhsina S., Buglyo P., Aad E., Kiss T.** Formation of oligonuclear complexes between copper (II) and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid. *Inorg. Chim. Acta.* 2004. V. 357. N 3. P. 305-310. DOI: 10.1016/S0020-1693(03)00445-6.
  - Gumienna-Kontecka E., Kozlowski H.** Bisphosphonate chelating agents: complexation of Fe (III) and Al (III) by 1-phenyl-1-hydroxymethylene bisphosphonate and its analogues. *Inorg. Chim. Acta.* 2002. V. 339. N 3. P. 111-118. DOI: 10.1016/S0020-1693(02)00918-0.
  - Lacour S., Deluchat V., Bollinger J.-C.** Complexation of trivalent cations Al(III), Cr(III), Fe(III)) with two phosphonic acids in the pH range of fresh waters. *Talanta.* 1998. V. 46. N 4. P. 999-1009. DOI: 10.1016/S0039-9140(97)00369-X.
  - Vasil'ev V.P., Kozlovskii E.V., Maryina T.B., Bikhman B.I.** Thermodynamic characteristics of complexation reactions of  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  oxyethylidenediphosphonic acid in aqueous solution. *Zhurn. Neorg. Khim.* 1984. V. 29. N 8. P. 1943-1946 (in Russian).
  - Kochergina L.A., Krutova O.N., Emelyanov A.V.** Thermodynamics of stepwise dissociation of L - phenylalanine and D,L - β-phenyl-α-alanine in aqueous solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 2. P. 95-98 (in Russian).
  - Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A.** Standard enthalpies of formation L-lysine and the products of its dissociation in aqueous solutions. *J. Therm. Anal. Cal.* 2017. V. 130. N 1. P. 457-460. DOI: 10.1007/s 10973-017-6134.
  - Archer D.G.** Thermodynamic Properties of the  $KCl+H_2O$  System. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1999. V. 28. N 1. P. 1-16. DOI: 10.1063/1.556034.
  - Badelin V.G., Smirnov V.I.** Enthalpy characteristics of dissolution of L-Proline in some water-organic mixtures at 298.15 K. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2017. V. 91. N 1. P. 83-87. DOI: 10.7868/s004445371612003 (in Russian).
  - Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N.** Standard enthalpy of formation of crystalline DL-α-alanyl-glycyl-glycine, and the products of its dissociation in aqueous solution. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2018. V. 92. N 1. P. 81 – 84. DOI: 10.7868/S0044453718010144 (in Russian).
  - Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A., Korchagina A.S.** Thermodynamic characteristics of L-arginine dissociation in aqueous solution. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2018. V. 92. N 2. P. 257-260. DOI: 10.7868/S0044453718020164 (in Russian).

16. **Nash K., Rao L-F., Choppin G.** Calorimetric and laser induced fluorescence investigation of the complexation geometry of selected europium-gem-diphosphonate complexes in acidic solutions. *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. P. 2753-2758.
17. **Yang X.W.** Determination of combustion energies of thirteen amino acids. *Thermochemical Acta.* 1999. V. 329. N 2. P. 109-115. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00002-7.
18. **Кустов А.В., Батов Д.В., Усачева Т.Р.** Калориметрия растворов неэлектролитов. М.: Краснодар. 2016. 288 с.
19. **Коваленко Л.Б.** Биохимические основы химии биологически активных веществ. М.: БИНОМ. 2010. 229 с.
20. **Smirnov V.I., Badelin V.G.** Thermochemical characteristics of 4-oh-l-proline and l-proline dissolution in (H<sub>2</sub>O + alcohol) mixtures at T = 298.15 K. *J. Molec. Liq.* 2017. V. 229. N 1. P. 198-202. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.12.025.
16. **Nash K., Rao L-F., Choppin G.** Calorimetric and laser induced fluorescence investigation of the complexation geometry of selected europium-gem-diphosphonate complexes in acidic solutions. *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. P. 2753-2758.
17. **Yang X.W.** Determination of combustion energies of thirteen amino acids. *Thermochemical Acta.* 1999. V. 329. N 2. P. 109-115. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00002-7.
18. **Kustov A.V., Batov D.V., Usacheva T.R.** Calorimetry of solutions of non-electrolytes. М.: Krasnodar. 2016. 288 p. (in Russian).
19. **Kovalenko L.B.** Biochemical bases of chemistry of biologically active substances. М.: BINOM. 2010. 229 p. (in Russian).
20. **Smirnov V.I., Badelin V.G.** Thermochemical characteristics of 4-oh-l-proline and l-proline dissolution in (H<sub>2</sub>O + alcohol) mixtures at T = 298.15 K. *J. Molec. Liq.* 2017. V. 229. N 1. P. 198-202. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.12.025.

*Поступила в редакцию 23.11.2017  
Принята к опубликованию 14.03.2018*

*Received 23.11.2017  
Accepted 14.03.2018*