

STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC AL COMPUȘILOR COORDINATIVI AI COBALTULUI(II), NICHELULUI(II) ȘI CUPRULUI(II) CU TIOSEMICARBAZONA ALDEHIDEI 5-(METILENTRIMETILAMONIU)SALICILICE

Angela SÎRBU

Universitatea de Stat din Moldova

Tiosemicarbazona aldehidei 5-(metilentrimețilamoniu)salicilice ($[H_2L]Cl$) are structură ionică, este solubilă în apă și formează cu ionii de cobalt(II), nichel(II) și cupru(II) compuși colorați caracterizați spectral prin maximum de absorbție la 390 nm, 373 nm și 375 nm, respectiv. Raportul molar de combinare metal:ligand este 1:1 pentru cupru și nichel și 1:2 pentru cobalt. Prin studiul spectrofotometric au fost determinate condițiile optime de formare a complexelor, absorbțivitatea molară și stabilitatea speciei dominante. În baza studiului realizat a fost propusă o metodă de determinare a conținutului de cupru și cobalt cu reactivul ionic nou.

Cuvinte-cheie: compus coordinativ, cupru, cobalt, proprietăți optice, tiosemicarbazonă.

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF COORDINATIVE COMPOUNDS OF COBALT(II), NICKEL(II) AND COPPER(II) WITH 5-(METHYLENTRIMETHYLAMONIUM)SALICYLALDEHYDE THIOSEMICARBAZONE

The 5-(methylenetrimethylamonium)salicylaldehyde thiosemicarbazone ($[H_2L]Cl$) has an ionic structure, water soluble, forming colored compounds with cobalt(II), nickel(II) and copper(II), spectral characterized by maximum absorption of 390 nm, 373 nm and 375 nm. Molar ratio of metal:ligand is 1:1 for copper and nickel, and 1:2 for cobalt. The optimal conditions, molar absorptivity and stability of the dominant species were determined by spectrophotometric study. Based on this study has been proposed a method of determination copper and cobalt with new ionic reagent.

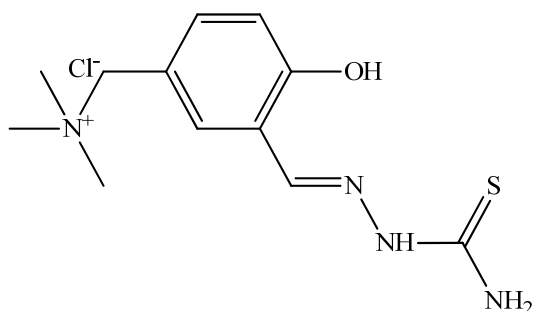
Keywords: coordinative compounds, copper, cobalt, optical properties, thiosemicarbazone.

Introducere

Tiosemicarbazonele sunt cunoscute datorită posibilității lor de a forma compuși coordinativi cu metalele de tranziție care se deosebesc după structură, compoziție și proprietăți. În rezultatul complexării tiosemicarbazonele cu unele metale se amplifică proprietățile antineoplastice, bacteriostatice, antivirale și fungice [1,2]. Datorită capacității de a forma cu ionii multor metale compuși stabili, colorați, solubili sau puțin solubili, tiosemicarbazonele au fost propuse în calitate de reactivi organici analitici pentru determinarea, preconcentrarea și separarea microcantităților de metale în diferite sisteme [3-5]. Pentru dezvoltarea chimiei coordinative în soluție cu liganzi derivați ai tiosemicarbazidelor este necesar ca constantele de stabilitate, care ajută la optimizarea condițiilor pentru aplicații biologice și analitice ale produșilor, să poseze valoare înaltă.

Caracterizarea complexelor posibil activi, de obicei, se efectuează în fază solidă sau în solvenți organici, dar aceste tehnici nu pot furniza informații suficiente despre biotransformările medicamentelor în fluidele biologice. Cu toate acestea, cunoașterea celor mai plauzibile forme chimice ale acestor complecși în soluții apoase, în special la pH-ul fiziologic, este o condiție obligatorie pentru a înțelege mecanismul echilibrului protolitic și ar putea fi utilă pentru obținerea celor mai eficiente și selective chimioterapeutice. Unul dintre dezavantajele esențiale ale reactivilor pe bază de tiosemicarbazone este solubilitatea lor mică în apă, care limitează studiile echilibrului protolitic în soluții apoase. Problema solubilității poate fi rezolvată prin funcționalizarea agenților de coordonare cu grupe ușor ionizabile. În literatura de specialitate sunt disponibile foarte puține informații despre stabilitatea termodinamică a complexelor tiosemicarbazonei aldehidei salicilice și a derivaților ei.

În această lucrare sunt prezentate rezultatele studiului spectrofotometric al procesului de complexare a tiosemicarbazonei aldehidei 5-(metilentrimețilamoniu)salicilice ($[H_2L]Cl$) cu ionii de cobalt(II), nichel(II) și cupru(II) în soluții apoase.



Partea experimentală

I.1. Reactivi și metode de cercetare

Reactivii organici și anorganici de calitate superioară (97-99,99%) au fost procurați de la companiile „Sigma-Aldrich”, „Acros Organics” sau „Alfa Aesar”, fiind folosiți în sinteză fără o purificare prealabilă. Sinteza aldehidei 5-(metilentrimitilamoniu)salicilice a fost efectuată conform [6].

Determinarea carbonului, hidrogenului, azotului și sulfului

Analiza elementală a fost efectuată cu ajutorul analizatorului de elemente automat FlashEATM 1112 de la Institutul de Chimie a Materiei Condensate (Bordeaux, Franța). Acest aparat permite determinarea cantitativă a carbonului, hidrogenului, azotului și sulfului. Analiza constă în combustia probelor solide sau lichide în atmosferă de oxigen, în reactorul de combustie la temperatură ridicată (1700-1800°C). În aceste condiții, carbonul este transformat în dioxid de carbon, hidrogenul în apă, azotul în azot elementar și sulful în dioxid de sulf. Gazele rezultate în urma procesului de ardere au fost transportate cu ajutorul gazului portant (He) în coloana cromatografică de separare, unde au fost separate și detectate secvențial cu ajutorul detectorului de conductivitate termică (TCD). Detectorul TCD generează un semnal proporțional cu cantitatea elementului în proba respectivă. Software-ul dedicat (Eager 300) compară intensitățile elementare cu cele ale unui standard cunoscut cu care se face în prealabil calibrarea și generează un raport pentru fiecare element detectat, pe baza greutății sale.

Spectrele RMN

Spectrele de rezonanță magnetică nucleară au fost înregistrate la spectrometrul de înaltă rezoluție Bruker Avance III, frecvența de lucru 500 MHz; probele au fost solubilizate în DMSO-d₆.

Spectrele IR

Spectrele IR au fost înregistrate la spectrometrul FT-IR PerkinElmer, în domeniul 400 ÷ 4000 cm⁻¹.

Spectrele UV-vis

Spectrele electronice de absorbție au fost înregistrate la spectrofotometrul Cary 300 UV-Vis, în domeniul 200 ÷ 800 nm și cuve de cuarț cu l=1 cm.

I.2. Metode de sinteză

Prepararea ligandului: Tiosemicarbazona clorurii 5-(metilentrimitilamoniu) aldehidei salicilice ([H₂L]Cl), a fost obținută în urma reacției de combinare echimolare. La 10 mmol (0,91 g) de tiosemicarbazidă, dizolvată în 20 ml amestec H₂O/MeOH (1:3), au fost adăugați 10 mmol (2,29 g) de aldehydă 5-(metilentrimitilamoniu) salicilică dizolvați în 20 ml MeOH. Amestecul obținut a fost agitat la temperatura de 65°C timp de 20 min., apoi filtrat și lasat la evaporare lentă, la temperatura camerei. După două zile a fost obținut un produs cristalin de culoare galbenă-pală sub formă de plachete, care au fost separate prin filtrare, spălate cu o cantitate minimă de metanol și uscate în aer. Randamentul – 75-85%. Analiza elementală: Calculat pentru C₁₂H₁₉N₄O₂Cl·2H₂O (M=338,12 g/mol): C, 42.59; H, 6.32; N, 18.50; S, 10.59%. Găsit: C, 42.51; H, 6.30; N, 18.56; S, 10.64%. ¹H RMN (DMSO-d₆): CH₃-3.035 (9H, singlet), CH₂-4.472 (2H, singlet), atomii de hidrogen ai nucleului benzenic: 7.119-7.136 (1H, dublet), 7.350-7.370 (1H, multiplu), 7.889 (1H, singlet), NH₂-8.193-8.237 (2H, dublet), CH-8.365 (1H, singlet), NH-10.825 (1H, singlet), OH-11.503 (1H, singlet). IR: ν(C=N)=1600 cm⁻¹, ν(C=S)=821 cm⁻¹, ν(C-H)=3016 cm⁻¹, 3159 cm⁻¹, ν(OH)=3369 cm⁻¹, ν(NH)=3244 cm⁻¹.

Prepararea soluțiilor de lucru: Soluția inițială de ligand, cu concentrația 3·10⁻³ mol/L, a fost preparată din probe cântărite prin dizolvarea reactivului în apă distilată. Soluțiile sărurilor de cupru, nichel și cobalt au fost preparate prin dizolvarea probelor cântărite de nitrat de cupru(II), cobalt(II) și nichel(II) în apă. Soluțiile de nichel(II) și cobalt(II) au fost standardizate ulterior cu soluții standard de trilon B și sulfat de magneziu în prezența negrului de eriocrom [7], iar soluția de cupru(II) – cu soluție de iodură de potasiu și tiosulfat de sodiu standardizată [8]. Concentrația constantă a ionilor de hidrogen a fost asigurată prin adăugarea unei soluții tampon CH₃COOH + CH₃COONa cu pH-ul respectiv, preparată conform ghidului [9] cu ajutorul pH-metrului I – 160.

II. Rezultate și discuții

Tiosemicarbazona studiată ([H₂L]Cl) are structură ionică, este solubilă în apă și formează soluții stabile în timp. Spectrele electronice de absorbție în domeniul vizibil demonstrează modificări caracteristice în funcție de pH-ul soluțiilor. În mediul acid soluțiile apoase ale reactivului sunt incolore și se caracterizează spectral prin absorbantă maximă la lungimile de undă egale cu 302 nm, caracteristic cromoforului azometinic și cu 328 nm – pentru fragmentul fenolic. În mediul alcalin colorația soluțiilor devine galbenă, care spectral dezvăluie dezvoltarea unei benzi puternice cu maximumul de absorbție 373 nm (Fig.1).

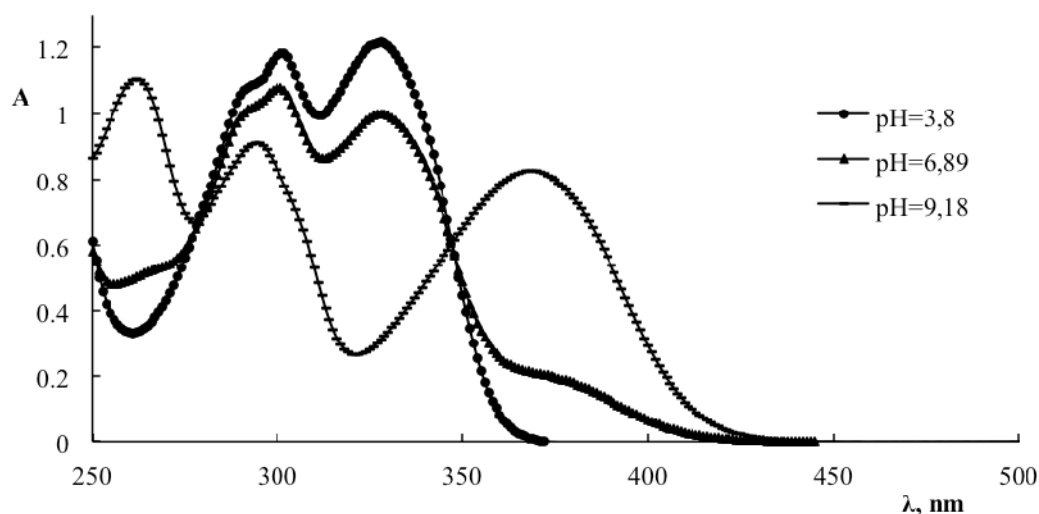


Fig.1. Spectrele electronice de absorbție ale soluțiilor de $[H_2L]Cl$ la $pH=3.80$, $pH=6.89$, $pH=9.18$.

Schimbarea culorii cu variația pH -ului este determinată de disocierea reactivului. Procesul de disociere este atribuit deprotonării grupei fenolice și este redat de pK_1 , în timp ce pK_2 aparține grupei hidrazinice N^2-H a fragmentului tiosemicarbazidic; sarcina negativă este localizată la atomul de sulf prin intermediul echilibrului tautomic tion-tiol. Conform datelor bibliografice, pentru tiosemicarbazona aldehidei salicilice nesubstituite au fost obținute constantele de disociere $pK_1=8.84$ și $pK_2=12.57$ în solvent mixt 30% DMSO/apă [10]. Este remarcabil faptul că pK_2 are o valoare destul de ridicată, de aceea deprotonarea are loc într-un domeniu al pH -ului puternic bazic, unde măsurările devin nesigure și limitează determinarea exactă a constantei. Reieșind din acestea, pentru ligandul raportat a fost determinată constanta $pK_1=7.81$ prin metoda spectrofotometrică.

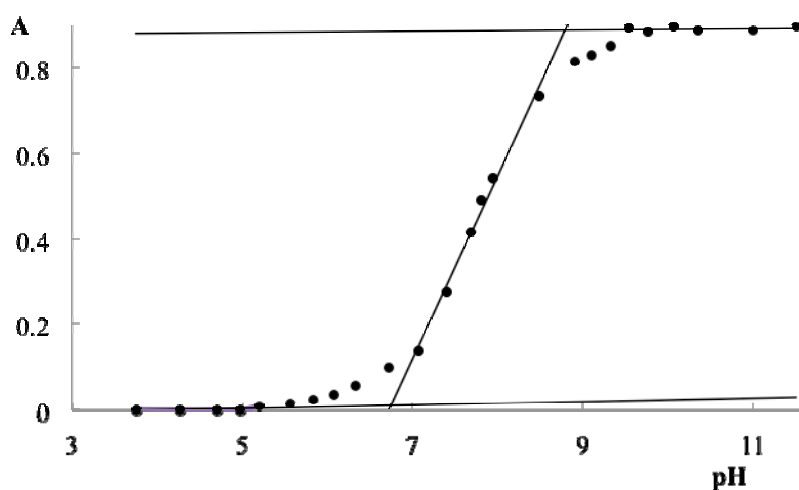


Fig.2. Dependența absorbției ligandului $[H_2L]Cl$ de mediul soluției: $C([H_2L]Cl)=6,0 \cdot 10^{-5} M$, $\lambda=375 nm$.

Adăugarea soluțiilor de săruri ale metalelor la cele de tiosemicarbazona provoacă schimbarea culorii în domeniul de $pH < 7$. În prezența ionilor de cupru(II) și nichel(II) schimbări vizibile se observă când apare o colorație galbenă-verzuie față de soluția incoloră a reactivului liber în aceleași condiții. Soluțiile devin galbene în cazul ionilor de cobalt(II). În spectrele electronice de absorbție apare un maximum la 375 nm, 373 nm și 390 nm, respectiv pentru cupru, nichel și cobalt. Toate acestea vorbesc despre faptul că în condițiile indicate ar putea avea loc formarea unor compuși coordinativi ai $([H_2L]Cl)$ cu metale indicate. În Figura 3 sunt redată spectrele electronice de absorbție pentru ligand și complexul cuprului(II).

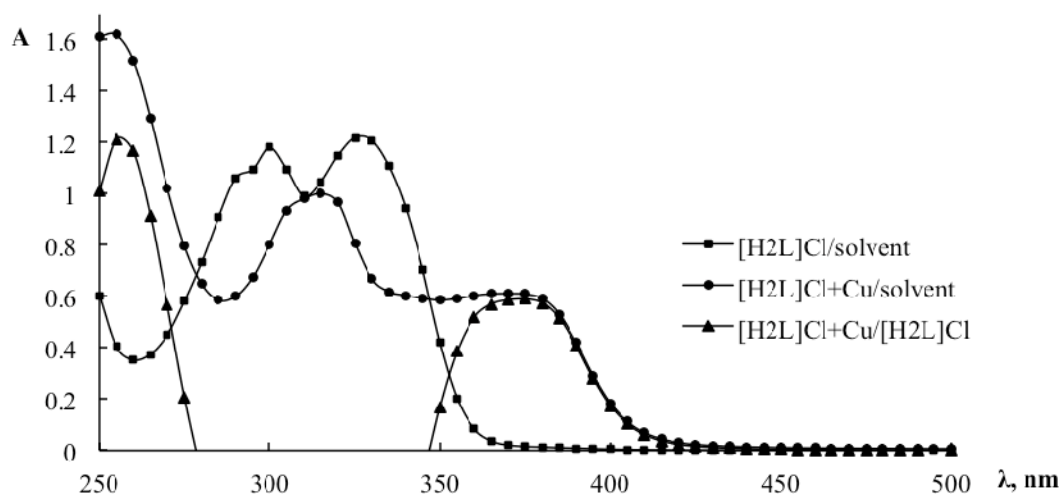


Fig.3. Modificarea spectrului soluției [H₂L]Cl la adăugarea sărurilor de cupru (pH = 5.50, C(Cu²⁺) = C([H₂L]Cl) = 6·10⁻⁵ M).

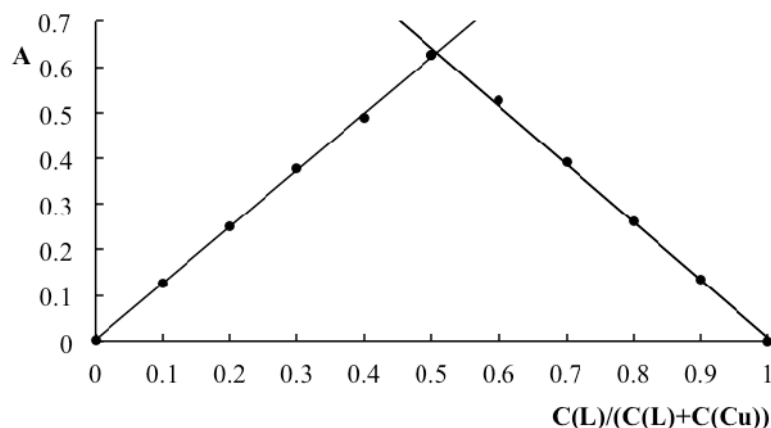


Fig.4. Curba variațiilor continue în sistemul Cu(II) + [H₂L]Cl pentru concentrația sumară C(Cu²⁺) + C([H₂L]Cl)=1.2·10⁻⁴ M, pH=5.45, λ=375 nm.

Prin studiul spectrofotometric al procesului de formare a compușilor coordinativi a fost determinat domeniul optim de formare, raportul molar de combinare, absorbivitatea molară și stabilitatea speciei dominante. Compușii formați sunt stabili în timp și păstrează în soluții o valoare constantă a absorbânței timp de cel puțin trei ore. Raportul molar de combinare a fost studiat prin metoda variațiilor continue la diferite concentrații și confirmat prin metoda raporturilor molare. În figurile 4, 5 și 6 aceste experiențe sunt exemplificate prin rezultatele obținute pentru cupru.

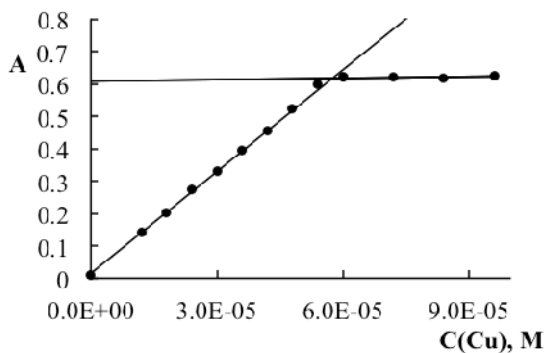


Fig.5. Dependența absorbânței la λ=375 nm de concentrația cuprului (pH=5.45, C([H₂L]Cl)_{const}=6·10⁻⁵ M).

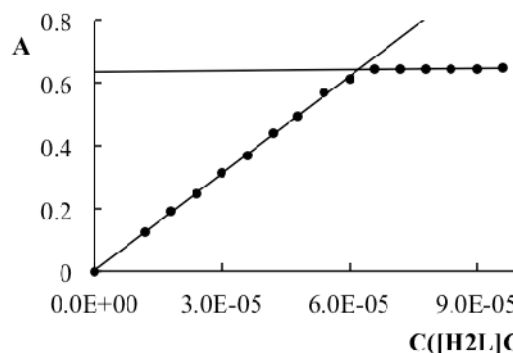


Fig.6. Dependența absorbânței la λ=375 nm de concentrația ligandului (pH=5.45, C(Cu)_{const}=6.02·10⁻⁵ M).

Absorbțivitatea molară și constantele de stabilitate au fost calculate folosind metoda raporturilor molare și metoda Komari [11]. În Tabelul 1 sunt prezentate valorile parametrilor principali ai compușilor coordinativi cu ionii metalelor cercetate.

Tabelul 1

Caracterizarea complexelor $[H_2L]Cl$ cu cupru(II), nichel(II) și cobalt(II)

Parametrul considerat	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)
Maximumul în spectrul electronic (nm)	375	373	390
Raportul de combinare metal:ligand	1:1	1:1	1:2
Domeniul optim de formare (pH)	4.7-5.9	6.0-6.6	5.0-6.1
Absorbțivitatea molară (ϵ , $mol^{-1} \cdot L \cdot cm^{-1}$)	10050	11040	12260
Stabilitatea ($lg\beta$)	7.69	5.66	12.27

Analiza rezultatelor arată că $[H_2L]Cl$ nu este selectiv. Maximurile în spectrele electronice de absorbție diferă puțin, fiind situate în același domeniu.

Raportul molar de combinare metal:ligand este 1:1 pentru cupru(II) și nichel(II) și 1:2 pentru cobalt(II). Această comportare diferită poate fi explicată de structura generatorilor de complecși, precum și de capacitatea de coordinare a ligandului. Natura legăturilor chimice din reactiv și topologia centrelor de coordinare denotă că tiosemicarbazona studiată poate fi un ligand planar tridentat. Ionii de cupru și nichel au tendința de a forma compuși cu structură plan-pătratică și permite coordinarea unui singur ligand tridentat. Ionul de cobalt formează compuși cu structură octaedrică și raportul de combinare 1:2 pare a fi firesc.

Domeniul de formare a compușilor coordinativi este practic același pentru toți ionii studiați, ceea ce denotă că are loc complexarea cu una din formele deprotonate.

Stabilitatea este mai mare pentru cupru și cobalt. Complecșii acestor metale posedă o absorbțivitate molară mare, ceea ce ne permite să testăm reactivul dat pentru determinări spectrofotometrice ale acestor metale.

Curba de etalonare înregistrată pentru fiecare complex la lungimea de undă maximală corespunde liniarității în domeniul de concentrații $(0.6 - 8.4) \cdot 10^{-5}$ M pentru cupru(II), $(0.6 - 7.2) \cdot 10^{-5}$ M pentru cobalt(II) și $(0.7 - 6.2) \cdot 10^{-5}$ M pentru nichel(II).

Pentru determinarea cantitativă a cuprului(II) a fost folosită curba de calibrare a complexului înregistrată la lungimea de undă 375 nm și la pH = 5.45. Pornind de la o soluție standard, care conținea 10^{-2} M de cupru, a fost pregătită o soluție de lucru cu concentrația $C = 3.008 \cdot 10^{-4}$ M. În cinci baloane cotate de 25 mL au fost trecute volume diferite de cupru(II), s-a adăugat 5 mL de soluție de reactiv $[H_2L]Cl$ de $6 \cdot 10^{-4}$ M și 5 mL soluție tampon cu pH = 5.45 și a fost adăugată apă până la cotă. A fost măsurată absorbanta soluțiilor în cuve de 1 cm la lungimea de undă 375 nm, folosind soluția de comparație preparată din același volum de reactiv și soluție tampon fără a adăuga cupru. Concentrațiile soluțiilor finale au fost determinate din curba de etalonare cu ecuația $A = 10719C_x - 0.001$ (Fig.6). Rezultatele analizei sunt prezentate în Tabelul 2. Rezultatul mediu găsit este $m(Cu)_{găsit} = 1.909 \pm 0.036$ mg. Eroarea relativă a analizei este de 0.1% și este cuprinsă în limitele erorii admisibile pentru metoda spectrofotometrică de analiză.

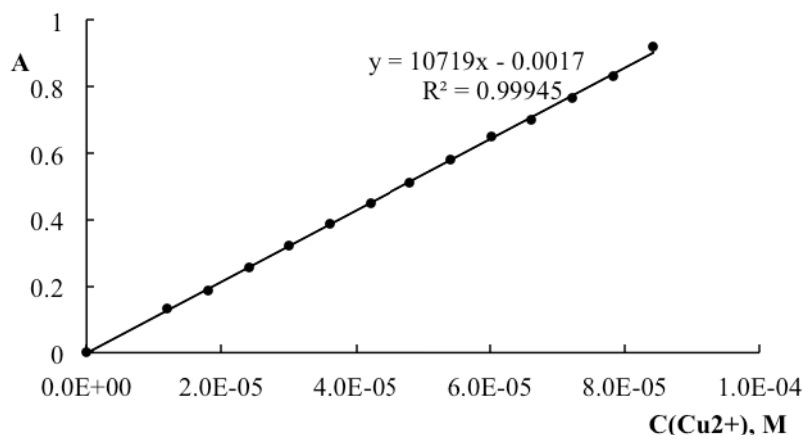


Fig.7. Curba de etalonare pentru $(Cu^{2+}+[H_2L]Cl)$ la $\lambda=375nm$. $C([H_2L]Cl)=1.2 \cdot 10^{-4}$ M, pH=5.45.

Tabelul 2

Rezultatele determinării cantitative a cuprului(II) prin metoda curbei de etalonare

A_x	$C_x \cdot 10^5 \text{ M}$	$C_x \cdot 10^4 \text{ M}$	$m(\text{Cu})_{\text{introduș}}$, mg	$m(\text{Cu})_{\text{găsit}}$, mg
0.250	2.3444	2.9305	1.911	1.862
0.347	3.2428	3.0026		1.908
0.451	4.2121	3.0086		1.911
0.547	5.1077	3.0400		1.932
0.651	6.0860	3.0430		1.933

Din analiza spectrelor electronice de absorbție ale compușilor coordinativi ai cuprului și cobaltului pot fi alese două lungimi de undă ce pot permite determinarea cantitativă a cuprului și cobaltului în amestec prin metoda spectrofotometrică.

Pentru analiza amestecului au fost selectate două lungimi de undă – 375 nm și 410 nm, la care valorile absorbivității molare a complexilor cercetați diferă: $\epsilon_{375}(\text{Cu}^{2+})=10887 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{410}(\text{Cu}^{2+})=1147 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{375}(\text{Co}^{2+})=12745 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{410}(\text{Co}^{2+})=11055 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Pornind de la soluții standard de cupru și cobalt, au fost preparate soluții de analizat cu un raport diferit de cupru și cobalt. Complexarea a fost asigurată de o concentrație a reactivului $C([\text{H}_2\text{L}]\text{Cl})=1.68 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ și o soluție tampon cu $\text{pH}=5.45$. Soluțiile de analizat au fost măsurate și la $\lambda=375 \text{ nm}$ și $\lambda=410 \text{ nm}$. Rezultatele analizei sunt prezentate în Tabelul 3. Eroarea relativă a analizei 3.2% pentru cobalt și 1.9% pentru cupru satisface erorile admisibile în metoda spectrofotometrică.

Tabelul 3

Rezultatele analizei amestecului de cupru(II) și cobalt(II) cu $[\text{H}_2\text{L}]\text{Cl}$ prin metoda spectrofotometrică

A_{375}	A_{410}	$C(\text{Co}) \cdot 10^4, \text{ M}$	$C(\text{Cu}) \cdot 10^4, \text{ M}$	$m(\text{Co})_{\text{intr}}$, mg	$m(\text{Co})_{\text{găsit}}$, mg	$m(\text{Cu})_{\text{intr}}$, mg	$m(\text{Cu})_{\text{găsit}}$, mg
0.987	0.465	3.1018	2.9440	1.768	1.828	1.906	1.871
0.914	0.454	3.0708	2.9174		1.810		1.854
1.006	0.529	3.1092	2.9602		1.832		1.881
0.849	0.447	3.0705	2.9046		1.810		1.846
1.019	0.590	3.1086	2.9469		1.832		1.872
0.716	0.374	3.0746	2.9741		1.812		1.890
0.881	0.520	3.1406	2.9421		1.851		1.869
					(1.825±0.014)		

Reieșind din rezultatele obținute, putem propune metoda dată pentru determinarea microcantităților de cupru și cobalt în cazul când cantitatea de substanță este prea mică pentru a efectua analize clasice, iar tehnici sofisticate cu limită mică de detecție nu sunt în dotarea laboratoarelor.

Concluzii

Tiosemicarbazona aldehidei 5-(metiltrimetilamoniu)salicilice $[\text{H}_2\text{L}]\text{Cl}$ are structură ionică, este solubilă în apă și formează cu ionii de cobalt(II), nichel(II) și cupru(II) compuși colorați caracterizați spectral prin maximum la 390 nm, 373 nm și 375 nm, respectiv. Raportul molar de combinare metal:ligand este 1:1 pentru cupru și nichel și 1:2 pentru cobalt, determinat prin metoda variațiilor continue la diferite concentrații și confirmat prin metoda raporturilor molare. Stabilitatea este mai mare pentru cupru și cobalt. Complecșii acestor metale posedă o absorbivitate molară mare, ceea ce ne-a permis să testăm tiosemicarbazona dată în calitate de reactiv analitic pentru determinări spectrofotometrice ale acestor metale în apă. Curba de etalonare înregistrată pentru fiecare complex la lungimea de undă maximală corespunde liniarității în domeniul de concentrații $(0.6-8.4) \cdot 10^{-5} \text{ M}$ pentru cupru(II), $(0.6-7.2) \cdot 10^{-5} \text{ M}$ pentru cobalt(II) și $(0.7-6.2) \cdot 10^{-5} \text{ M}$ pentru nichel(II). În baza studiului realizat a fost propusă o metodă de determinare a conținutului de cupru și cobalt cu reactivul raportat în apă. Eroarea relativă a analizelor efectuate se încadrează în limitele erorilor admisibile pentru metodele spectrofotometrice.

Referințe:

1. QUIROGA, A.G., RANNINGER, C.N. Contribution to the SAR field of metallated and coordination complexes. Studies of the palladium and platinum derivatives with selected thiosemicarbazones as antitumoral drugs. In: *Coord. Chem. Rev.*, 2004, vol.248, p.119-133.
2. WEST, D.X., LIBERTA, A.E. Thiosemicarbazone complexes of copper(II): structural and biological studies. In: *Coord. Chem. Rev.*, 1993, vol.123, p.49-71.
3. SINGH, R.B., ISHII, H. Analytical potentialities of thiosemicarbazones and semicarbazones. In: *Critical Rev. Anal. Chem.*, 1991, vol.22 (5), p.381-409.
4. REVENCO, M. et al. Studiul spectrofotometric al procesului de complexare a cobaltului cu tiosemicarbazona 8-chinolinaldehidei. În: *Analele Științifice ale USM. Seria „Științe chimico-biologice”*, Chișinău: USM, 2005, p.532-537.
5. GARG, B., JAIN, V.K. Analytical applications of thiosemicarbazones and semicarbazones. In: *Microchemical Journal*, 1988, vol.38, p.144-169.
6. CHUNHUI, H. et al. Cleavage of C-S bonds with the formation of a tetranuclear Cu(I) cluster. In: *Inorg. Chem.*, 2007, vol.46, p.5537-5543.
7. PRIBIL, R. *Complexonii în chimia analitică*. București: Editura Tehnică, 1961.
8. REVENCO, M., SÎRGHIE, I., CHETRUȘ, P. *Titrimetrie*. Chișinău: USM, 1998. 275 p.
9. ЛУРЬЕ, Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. 5-издание. Москва: Химия, 1988.
10. ENYEDY, E.A. et al. Complex-formation ability of salicylaldehyde thiosemicarbazone towards Zn(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III) and Ga(III) ions. In: *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, p.1-13.
11. БУЛАТОВ, М., КАЛИНКИН, И.П. *Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа*. 2-е издание. Ленинград: Химия, 1968.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului Instituțional 15.817.02.28F.

Prezentat la 27.04.2016