

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.032.732:544.3.032.1:[54-386:546.302]

КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II)
С ГЛИЦИЛГЛИЦИНАТ-ИОНОМ В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. В. А. Исаева^{a,*}, А. С. Молчанов^b, М. В. Шишкин^b, В. А. Шарнин^a

^aИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

^bКостромской государственный университет, Кострома, 156005 Россия

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступила в редакцию 10.05.2022 г.

После доработки 10.06.2022 г.

Принята к публикации 14.06.2022 г.

Методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости глицилглицинатных комплексов кобальта(II) при температуре 298 К и ионной силе растворов 0.1 М в водно-ацетонных растворах. Установлено, что в водно-ацетонных смесях, в отличие от водных растворов, возможно образование не только моно- и бис-глицилглицинатов кобальта(II), но и и трис-лигандных комплексов. Устойчивость комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом с ростом концентрации ацетона в растворе повышается.

Ключевые слова: комплексообразование, константа устойчивости, глицилглицин, кобальт(II), водно-ацетонный растворитель

DOI: 10.31857/S0044453723010132, EDN: BVZJVI

Актуальность фундаментальных химических и биологических исследований пептидных комплексов *d*-металлов во многом связана с их важностью для бионеорганической химии [1–3]. Изучение состава, структуры и устойчивости комплексных соединений дает предпосылки для разработки новых биологически активных препаратов, биокатализаторов, кормовых добавок, для совершенствования методик аналитических определений этих элементов, поэтому исследование свойств металло-комплексов с биологически активными лигандами ведется активно [1, 4–6]. Получение данных о составе и устойчивости комплексных частиц в неводных и водно-органических средах является важным в связи с расширением применения неводных растворителей в практических целях. Использование неводных и смешанных растворителей позволяет изменять растворимость комплексов, повышать эффективность трансдермального переноса биологически активных комплексных соединений, оптимизировать условия синтеза комплексных частиц [7–10].

Одна из важных термодинамических характеристик комплексного соединения — его константа устойчивости. Ранее нами была изучена устойчивость глицилглицинатных комплексов меди(II) и никеля(II) в водных растворах этанола, диметилсульфоксида и ацетона [11], в работах [12, 13] определены константы устойчивости ком-

плексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом в смесях воды с этанолом и диметилсульфоксидом. Авторами [14] получено значение константы устойчивости глицилглицината кобальта(II) в этаноле. В данной работе изучено влияние состава водно-ацетонного растворителя на устойчивость комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы устойчивости глицилглицинатных комплексов кобальта(II) определяли методом потенциометрического титрования при температуре 298 К и ионной силе раствора 0.1 М. Для измерений использовали комбинированный электрод ЭСК-10601/7, внутренний раствор которого готовили на основе водно-ацетонного растворителя соответствующего состава с целью уменьшения диффузионного потенциала на концах электролитического мостика. В ячейку помещали водно-ацетонный раствор, содержащий $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ (1.0×10^{-2} моль/л), HClO_4 (2.5×10^{-3} моль/л) и фоновый электролит NaClO_4 для поддержания ионной силы $\mu = 0.1$ М. Титрант — водно-ацетонный раствор глицилглицината натрия (2×10^{-1} моль/л). Дозировку титранта осуществляли микрошприцом весовым способом с последующим пересчетом на объем. Титрование вели до значения рН не более 8.3, чтобы минимизировать вероятность

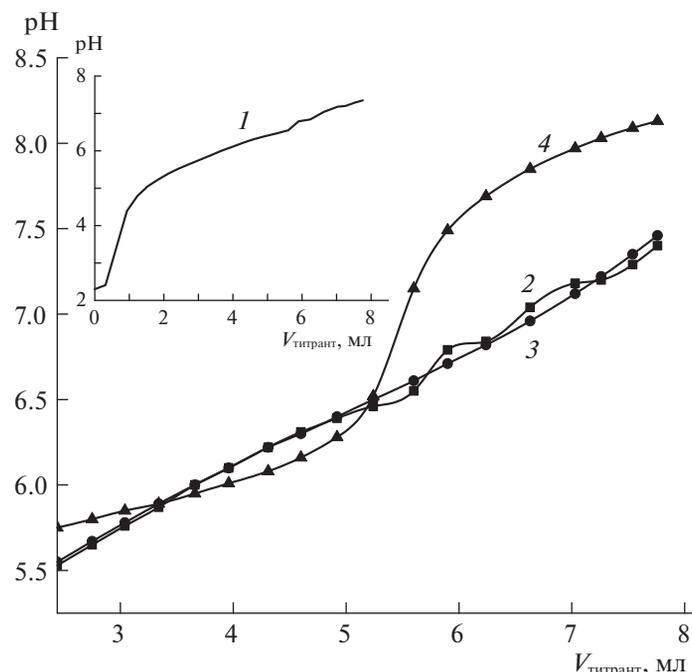


Рис. 1. Кривая титрования (1) при $X_{\text{EtOH}} = 0.4$ мол.доли и зависимости $\text{pH} = f(V_{\text{титрант}})$ в диапазоне $5.5 < \text{pH} < 8.3$: 2 – экспериментальная, 3 – расчетная по схеме с образованием комплексов $[\text{CoGG}]^+$, $[\text{CoGG}_2]$ и $[\text{CoGG}_3]^-$ ($F = 0.04$), 4 – расчетная по схеме с образованием комплексов $[\text{CoGG}]^+$ и $[\text{CoGG}_2]$ ($F = 4.93$).

образования гидроксокомплексов. Участок кривой титрования с $\text{pH} < 5.5$ в расчете констант устойчивости комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом не использовали из-за возможного формирования в данной области pH протонированных комплексных частиц (рис. 1).

Погрешность определяемых значений констант равновесных процессов комплексообразования оценивали на основе статистической обработки результатов двух-трех параллельных опытов в каждой точке составов растворителя.

В работе использовали гексагидрат перхлората кобальта (фирмы “Sigma-Aldrich” с содержанием основного вещества $\geq 99\%$), глицилглицин (фирмы “Sigma-Aldrich” с содержанием основного вещества $\geq 99\%$), гидроксид натрия (“х.ч.”), хлорную кислоту (“х.ч.”), ацетон (MeAc) (“ч.д.а.”) без дополнительной очистки. Перхлорат натрия (“ч.”) очищали перекристаллизацией из водного раствора. Раствор глицилглицината натрия готовили по точным навескам эквимольных количеств глицилглицина и бескарбонатного насыщенного раствора NaOH, использовали бидистиллированную воду. Для предотвращения возможного окисления $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ молекулярным кислородом воду деаэрировали, титрование проводили в среде инертного газа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анион глицилглицина ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COO}^-$) может вступать в реакции комплексообразования с ионами *d*-металлов за счет наличия донорных атомов азота аминогруппы, кислорода карбоксилатной группы и кислорода или азота пептидной группы. Координация иона металла глицилглицинат-ионом осуществляется предпочтительнее атомами азота аминогруппы и кислорода пептидной группы [15–19]. Согласно литературным данным [6, 15, 20–23] с ионом кобальта(II) глицилглицинат-ион образует моно- и бислигандные комплексы. Соответственно в расчетную схему программы РНМЕТР [24], используемую при обработке результатов потенциометрического титрования, включали процессы образования моно- и бис-глицилглицинатов кобальта(II), а также реакции кислотно-основных взаимодействий глицилглицина, константы которых для водного и водно-ацетонового растворов взяты из [25], и реакцию автопротолиза водно-ацетонового растворителя с константами, взятыми из работы [26].

Как следует из табл. 1, значения констант устойчивости моно- и бис-глицилглицинатных комплексов кобальта(II) в водном растворе по данным [20–23] различаются, что может быть обусловлено различной схемой равновесных процессов, учтенных авторами [20–23], а также име-

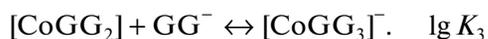
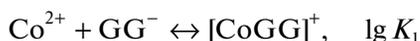
ющимся отличием (± 0.15 лог. ед.) в значениях констант протонирования глицилглицина, используемых в [20–23] при расчете констант устойчивости комплексов. При сопоставлении полученных нами констант образования глицилглицинатов кобальта(II) с данными более современной работы [20] отмечена хорошая сходимость результатов определения $\lg K_1$ и удовлетворительное соответствие величин $\lg K_2$.

Обработка результатов титрования в водно-ацетоновых смесях с учетом образования в растворе моно- и бис-лигандных комплексов характеризовалась неудовлетворительным соответствием расчетных и опытных значений pH (рис. 1). Введение в расчетную схему реакции образования трис-глицилглицинатного комплекса кобальта(II) привело к значительному улучшению значения критериальной функции программы РНМЕТР (рис. 1), в основу работы которой заложен поиск минимума путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений $\lg K_{уст}$:

$$F = \sum_{i=1}^n (\text{pH}_{\text{расч}} - \text{pH}_{\text{эксп}})^2 \omega_i,$$

где n – число экспериментальных точек, ω_i – весовой множитель, $\text{pH}_{\text{эксп}}$ и $\text{pH}_{\text{расч}}$ – значение pH раствора, измеренное экспериментально и рассчитанное при текущих значениях $\lg K_{уст}$.

Таким образом, общую схему координационных равновесий с участием иона кобальта(II) и глицилглицинат-иона (GG^-) в водно-ацетоновых растворах можно представить в виде уравнений:



Рассчитанные значения констант образования моно-, бис- и трис-глицилглицинатных комплексов кобальта(II) в водных растворах ацетона переменного состава представлены в табл. 2.

В некоторых случаях образование в водно-органических смесях мультилигандных комплексов, не образующихся в водных растворах, может быть обусловлено увеличением координационного числа иона-комплексобразователя. Например, в работе [27] установлено повышение координационного числа (КЧ) иона Cd^{2+} до 8 в диметилсульфоксиде, что позволило авторам [28] определить константы устойчивости комплекса кадмия(II) с этилендиамином состава 1 : 4 в водно-диметилсульфоксидных растворах при содержании ДМСО более 0.2 мол.доли. Различная степень закомплексованности иона кобальта(II) в

Таблица 1. Константы образования глицилглицинатных комплексов кобальта(II) в водном растворе, $T = 298 \text{ K}$

$\lg K_1$	$\lg K_2$	μ	Источник
3.48	2.66	0.1 (NaClO_4)	наши данные
3.49	2.39	0.1 (KNO_3)	[20]
3.07	–	0.1 (KNO_3)	[21]
2.94	2.48	0.1 (NaCl)	[22]
3.18	2.74	0.12 (NaCl)	[23]

Таблица 2. Константы образования глицилглицинатных комплексов кобальта(II) в водно-ацетоновых растворах, $\mu = 0.1 \text{ M}$ (NaClO_4), $T = 298 \text{ K}$

[MeAc], мол. доли	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4
$\lg K_1 \pm 0.05$	3.48	3.78	4.34	4.63	4.95
$\lg K_2 \pm 0.07$	2.66	2.75	3.02	3.31	3.93
$\lg K_3$	–	1.7 ± 0.3	2.3 ± 0.1	3.0 ± 0.1	3.3 ± 0.1

водном и водно-ацетоновых растворах не объясняется изменением его координационного числа, поскольку $\text{KЧ}(\text{Co}^{2+})$, равное 6, допускает образование трис-глицилглицинатного комплекса в водном растворе. Предполагаем, что в водной среде численное значение $\lg K_3$ не установлено в виду малой устойчивости частицы $[\text{CoGG}_3]^-$, в результате чего в условиях проведения потенциометрического эксперимента не происходит значимого накопления трис-лигандного комплекса. В водно-ацетоновых растворах значительное упрочнение трис-глицилглицината кобальта(II) позволяет ему образовываться в достаточных для обнаружения количествах. Подобное явление наблюдали при исследовании ацетатных комплексов никеля(II), когда определение константы устойчивости бис-ацетата стало возможным при содержании в растворе ацетона более 0.3 мол.доли [29]. При потенциометрическом изучении глицилглицинатов кобальта(II) в водных растворах этанола [12] и диметилсульфоксида [13] с содержанием органического соразтворителя от 0.0 до 0.6 мол.доли образование трис-лигандного комплекса не выявлено в используемых условиях проведения эксперимента, что, возможно, объясняется малым увеличением констант устойчивости комплексных частиц в этих средах (рис. 2). При изучении ацетатных комплексов никеля(II) определение бис-лигандного комплекса в смесях воды с этанолом и диметилсульфоксидом стало возможным только при высокой концентрации органического соразтворителя в растворе (более 0.5 мол.доли) [29, 30].

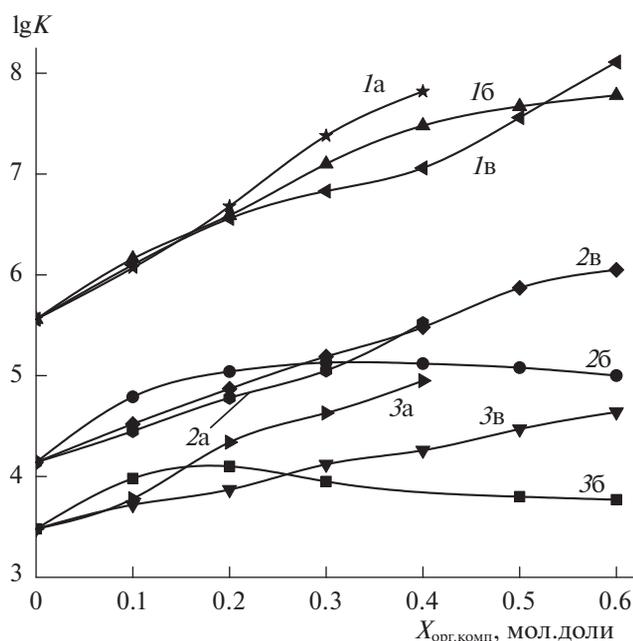


Рис. 2. Влияние водно-ацетонового (а), водно-диметилсульфоксидного (б), водно-этанольного (в) растворителей на константы устойчивости моно-глицилглицинатных комплексов: 1 — меди(II), 2 — никеля(II), 3 — кобальта(II); $T = 298$, $\mu = 0.1$ М.

Рост констант устойчивости глицилглицинатных комплексов кобальта(II) при увеличении концентрации органического соразтворителя в водно-этанольных [12] и водно-ацетоновых растворах описывается прямолинейной зависимостью $\lg K_{\text{уст}} = f(X_{\text{орг.компл}})$, в водно-диметилсульфоксидных растворах [13] прирост констант устойчивости глицилглицинатов кобальта(II) наблюдается в области низких концентраций диметилсульфоксида в растворе, при высоком содержании ДМСО устойчивость комплекса несколько снижается (рис 1). Аналогичное изменение величины $\lg K_{\text{уст}}$ в указанных растворителях установлено для глицилглицината никеля(II) [11, 25] (рис. 2). Для глицилглицината меди(II) экстремум на зависимости $\lg K_{\text{уст}} = f(X_{\text{ДМСО}})$ в изученной области составов растворителя не наблюдается, однако темпы прироста константы устойчивости снижаются при высоком содержании диметилсульфоксида в растворе [11] (рис. 2). Различия в характере изменения констант устойчивости комплексов в водно-органических средах определяются различным изменением сольватного состояния участников координационных равновесий. Значения изменения энергии Гиббса пересольватации глицилглицинат-иона и иона кобальта(II) в водно-ацетоновом растворителе в доступной литературе нами не найдены. Однако известно, что при переходе от воды к водно-орга-

ническим смесям происходит ослабление сольватации лигандов карбоксилатного типа [11, 31, 32], что способствует упрочнению комплексных частиц. Характер изменения сольватного состояния иона металла зависит от типа растворителя. Изменение энергии Гиббса переноса ионов *d*-металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) из воды в ацетон и водно-ацетоновые смеси имеет положительное значение [33–36] так же, как значения $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ ионов этих металлов в водно-этанольных смесях [33, 37]. Однонаправленное изменение сольватного состояния реагентов в водных растворах этанола и ацетона способствует росту отрицательного значения ΔG реакций комплексообразования в этих средах. В водно-диметилсульфоксидных растворах сольватная оболочка ионов переходных металлов, в том числе иона кобальта(II), стабилизируется [13, 33]. Динамика сольватационных вкладов иона-комплексообразователя и лиганда в изменение энергии Гиббса реакции определяет немонотонное изменение значений констант устойчивости в водно-диметилсульфоксидных средах.

Можно полагать, что при насыщении раствора ацетоном ослаблением сольватации иона-комплексообразователя и лиганда определяется повышение устойчивости глицилглицинатов кобальта(II) так же, как и его комплексов с другими N-, O-донорными лигандами. При этом, как показывает рис. 3, рост констант устойчивости комплексов Co^{2+} с лигандами карбоксилатного типа (оксалат-, цитрат-, нитрилотриацетат-, этилендиаминтетраацетат-ионами [38]) и глицилглицинат-ионом значительно превосходит прирост устойчивости аммиаката кобальта(II) [39], поскольку значения изменения энергии Гиббса пересольватации лигандов карбоксилатного типа в водно-органических растворителях существенно превышают $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ незаряженных N-донорных лигандов [11].

В работе [40] установлено, что в некоторых системах ацетон может быть не только растворителем, но и реагентом по отношению к лиганду. Для проверки отсутствия специфического взаимодействия глицилглицинат-иона с ацетоном константы устойчивости глицилглицината кобальта(II) были пересчитаны на шкалу избыточных величин по уравнению [40]:

$$\lg K_i^E = \lg K_i - \lg K_0(1 - X_i/X_k) - \lg K_k(X_i/X_k),$$

где X — мольная доля органического компонента, K^E — константа устойчивости, выраженная в шкале избыточных величин, индексы 0, i , k относятся к начальному, текущему и конечному составам растворителя соответственно.

При наличии химического взаимодействия лиганда с растворителем $\lg K_i^E < 0$ [40]. Для реак-

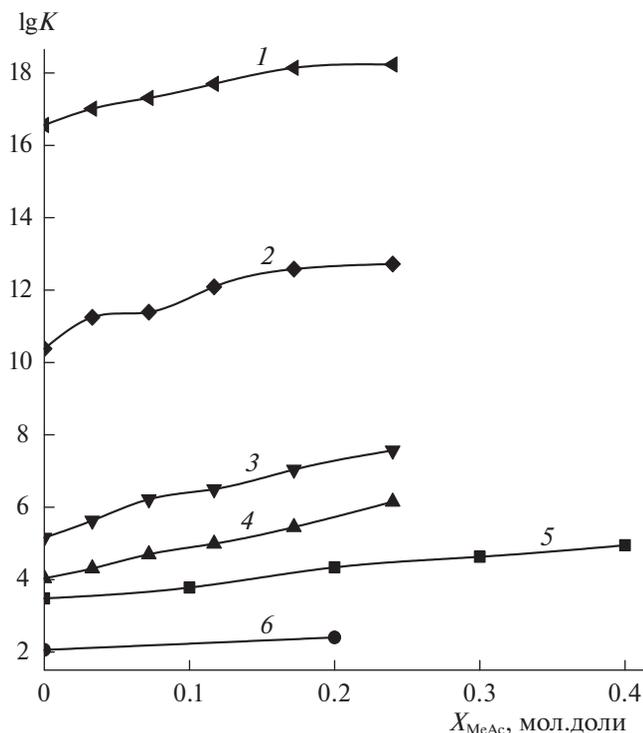


Рис. 3. Влияние водно-ацетонового растворителя на константы устойчивости моно-лигандных комплексов кобальта(II) с этилендиаминтетраацетат-ионом (1), нитрилотриацетат-ионом (2), цитрат-ионом (3), оксалат-ионом (4), глицилглицинат-ионом (5) ($T = 298$, $\mu = 0.1$ M), аммиаком (6) ($T = 298$, $\mu = 2.0$ M).

ции комплексообразования кобальта(II) с глицилглицинат-ионом в водно-ацетоновых растворах $\lg K_i^E \rightarrow 0$, что свидетельствует об отсутствии специфического взаимодействия реагентов с растворителем ($\lg K_i^E = -0.07, 0.12, 0.05$ при $X_{MeAc} = 0.1, 0.2, 0.3$ соответственно).

Таким образом, проведенное исследование реакций комплексообразования глицилглицинат-иона с ионом кобальта(II) в водных растворах ацетона показало, что варьирование состава растворителя не только изменяет устойчивость образующихся комплексных частиц, но и способствует образованию мультилигандных комплексов, не образующихся в водном растворе.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kotynia A., Wiatrak B., Kamysz W. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 21. 12028. <https://doi.org/10.3390/ijms222112028>

2. *Di Natale C., De Benedictis I., De Benedictis A., Marasco D.* // Antibiotics. 2020. V. 9. № 6. P. 337. <https://doi.org/10.3390/antibiotics9060337>

3. *Errante F., Ledwon P., Latajka R. et al.* // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 1. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.572923>

4. *Dzesse T.C.N., Majoum-Mbe F., Nfor E.N., Bourne S.A.* // Acta Cryst. 2021. C77. P. 764. <https://doi.org/10.1107/s2053229621011347>

5. *Al-Rashdi A.A., Naggar A.H., Farghaly O.A. et al.* // Amer. J. Analyt. Chem. 2018. V. 9. P. 99. <https://doi.org/10.4236/ajac.2018.93009>

6. *Бычкова С.А., Горболетова Г.Г., Фролова К.О.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 2. С. 21. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206302.6020>

7. *Ткачева А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Слехтин П.А.* // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 9. С. 1414. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19090142>

8. *El-Shaffey H.M., Gross E.J., Hall Y.D., Ohata J.* // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 33. P. 12974. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c06092>

9. *Малинина Е.А., Авдеева В.В., Короленко С.Е. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1208. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20090111>

10. *Monger J.L., Razinkov D., Bjornsson R., Suman S.G.* // Molecules. 2021. V. 26. P. 5169. <https://doi.org/10.3390/molecules26175169>

11. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Граждан К.В., Кипятков К.А.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 7. С. 1027. <https://doi.org/10.31857/S0044453721060169>

12. *Исаева В.А., Молчанов А.С., Шишкин М.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 517. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20040078>

13. *Исаева В.А., Молчанов А.С., Шишкин М.В., Шарнин В.А.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 629. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22050087>

14. *Boraei A., Ahmed I.* // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 2002. V. 32. № 6. P. 981. <https://doi.org/10.1081/SIM-120005616>

15. *Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Фролова К.О.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1167. <https://doi.org/10.31857/S0044453720080099>

16. *Эйхгорн Г.* Неорганическая химия. Т. 1. Пер. с англ. под ред. М.Е. Вольпина, К.Б. Яцимирского. М.: Мир, 1978. 713 с.

17. *Datta S.P., Rabin B.R.* // Trans. Farad. Soc. 1956. V. 52. P. 1117.

18. *Miller A., Matera-Witkiewicz A., Mikolaiczuk A. et al.* // J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 13. P. 6971. <https://doi.org/10.3390/ijms22136971>

19. *Koleva B.B., Zareva S., Kolev T., Spiteller M.* // J. Coord. Chem. 2008. V. 61. № 22. P. 3534. <https://doi.org/10.1080/00958970802108817>

20. *Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н.* // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 2. С. 113.

21. *Harris W.R., Martell A.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 20. P. 6746 <https://doi.org/10.1021/ja00462a044>

22. *Biester J., Ruoff P.* // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 24. P. 6517.
<https://doi.org/10.1021/ja01533a047>
23. *Петров Н.В., Набоков В.С., Жаданов Б.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 9. С. 2208.
24. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
25. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А.* Влияние природы и состава смешанного растворителя на процессы комплексообразования никеля(II) с глицилглицинат-ионом и кислотно-основные равновесия лиганда. — Saarbrücken Deutschland: Lambert Academic Publischung, 2013. 68 с. ISBN: 978-3-659-46002-9
26. *Hepler L.G., Woolej E.H., Hurkot D.G.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 22. P. 3908.
<https://doi.org/10.1021/j100716a011>
27. *Sakamoto I., Sogabe Y.K., Yamane N. et al.* // Mem. Fac. Educ. Shimane Univ. (Nat. Sci.). 1989. V. 23. № 1. P. 43.
28. *Леденков С.Ф., Чистякова Г.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 600.
29. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Шербина И.В.* // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 2. С. 149.
30. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Леденков С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1320.
31. *Wells C.F.* // Advanc. Chem. 1979. V. 177. P. 53.
<https://doi.org/10.1021/ba-1979-0177.ch005>
32. *Dey B.P., Lahiri S.C.* // Indian J. Chem. 1986. V. 25A. № 2. P. 136.
33. *Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.
<https://doi.org/10.1021/cr980144k>
34. *Чанкина Т.И., Уханова А.В., Парфенюк В.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 11. С. 118.
35. *Bunakova L.V., Khanova L.A., Krishtalik L.I.* // Russ. J. Electrochem. 2005. V. 41. № 3. P. 287.
36. *Gomaa E.A., Elleef E.M.A., Fekri A. et al.* // Research & Rev.: J. Chem. 2014. V. 3. № 3. P. 22.
37. *Чанкина Т.И., Парфенюк В.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. № 5. С. 21.
38. *Xue Y., Traina S.J., Hille R.* // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. № 11. P. 3177.
39. *Mironov V., Styrlin V., Stupko T. et al.* // Zh. Neorg. Chem. 1992. V. 37. P. 2234.
40. *Шарнин В.А.* // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 11. С. 1914.