

УДК 544.353.21

СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

© 2022 г. П. Р. Смирнов^{a,*}, О. В. Гречин^b

^a Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 153045, Иваново, Россия

^b Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Иваново, Россия

*e-mail: prs@isuct.ru

Поступила в редакцию 12.10.2021 г.

После доработки 12.10.2021 г.

Принята к публикации 14.11.2021 г.

Методом РСА определены количественные характеристики ближнего окружения ионов в водных растворах хлорида кальция в широком диапазоне концентраций. Установлено, что с разбавлением раствора сложный ионный ассоциат, сформированный в насыщенном растворе и состоящий из катиона, координирующего анионы, как в первой, так и во второй оболочках, распадается. Сначала ближнее окружение катиона покидает ион Cl^- из первой координационной сферы, затем из второй. В разбавленном растворе ионы находятся, как независимо гидратированные. Процесс сопровождается увеличением количества молекул воды в первой координационной сфере иона Ca^{2+} от 5.2 до 6.5.

Ключевые слова: растворы электролитов, рентгенодифракционный анализ, структура, координационное число

DOI: 10.31857/S004445372204029X

Структура ближнего окружения иона Ca^{2+} широко исследовалась в последние десятилетия. Это вызвано как значительной биологической активностью названного катиона, так и сложностью установления количественных характеристик структуры его гидратных комплексов. Обзор исследований, проведенных до 2009 г., приведен в работе [1]. Согласно [1], ион Ca^{2+} координирует в водных растворах его солей без дефицита растворителя семь–восемь молекул воды, находящихся на среднем расстоянии 0.242–0.246 нм. Он формирует вторую координационную сферу на расстоянии 0.425–0.435 нм, состоящую примерно из восемнадцати молекул воды. В растворах возможна ионная ассоциация с формированием как контактных, так и сольваторразделенных ионных пар, степень и вид которой зависят и от концентрации, и от химической природы противоиона.

Позднее было опубликовано сравнительно много работ. Их итоги имеют значительный разброс в структурных оценках. Так, ближнее окружение иона Ca^{2+} из шести молекул воды определено методом КР-спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния) в растворах перхлоратов, хлоридов и бромидов кальция в широком концентрационном диапазоне от 0.1 до 6 моль/л [2], и сочетанием методов ЯМР, МД (мо-

лекулярно-динамических)– и квантово-химических расчетов [3]. Ион Ca^{2+} координирует в 2.0 М растворе хлорида кальция 7.1 молекулы воды на расстоянии 0.244 нм [4]. Координационное число (КЧ) иона Ca^{2+} в 0.5 М растворе хлорида кальция установлено равным восьми с кубической геометрией расположения молекул растворителя [5] и в форме искаженного куба [6].

Методом EXAFS-спектроскопии получено следующее: КЧ иона Ca^{2+} в растворах нитрата кальция равно 7.7 ± 1.2 , а расстояние $\text{Ca}^{2+}-\text{O} = 0.243 \pm 0.002$ нм [7], в 1 М растворах CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})$ при pH 2 ионы Ca^{2+} координируют по 8 молекул воды с расстоянием $\text{Ca}^{2+}-\text{OH}_2$ 0.242 нм [8]. При увеличении pH до 6 происходит редуцирование координационной сферы катиона до шести и уменьшение расстояния $\text{Ca}^{2+}-\text{OH}_2$ до 0.232 нм, с ростом концентрации от 0.5 моль/л до 10 моль/л (пересыщенный раствор) КЧ иона Ca^{2+} уменьшается от девяти ($r = 0.239$ нм) до трех ($r = 0.223$ нм). Еще 3 молекулы воды находятся на расстоянии 0.241 нм [9].

Методом МД среднее КЧ иона Ca^{2+} установлено равным шести [10, 11], 6.67 ± 2.24 [12], 6.4–6.7 [13], 7.6–7.8 [14], 7.8 [15] с расстоянием $\text{Ca}^{2+}-\text{O}$ до координируемых молекул воды равным 0.233 [15],

0.238 [11], 0.243 [10], 0.251 ± 0.007 нм [12]. Однако показано, насколько значительно результаты расчетов методом МД зависят от тех или иных поправок и используемых величин и подходов [16]. КЧ иона Ca^{2+} в 4 М растворе CaCl_2 приводится примерно равным шести с расстоянием до молекул воды 0.235 нм.

Другими расчетными методами показано, что КЧ обсуждаемого катиона варьируется в диапазоне от 6 до 8 и может зависеть как от концентрации, так и от температуры [17]; равно 7.24 с расстоянием до молекул воды первой координационной сферы 0.253 нм [18]; равно 7.8–7.9 в растворах хлорида, бромиды и иодида кальция концентрации 1 моль/л, и равно 6.9–7.5 в этих растворах концентрации 3 моль/л [19]. Расстояние до координированных в первой сфере молекул воды во всех системах установлено равным 0.24 нм, а во второй – 0.460 нм. Так же расчетным методом КЧ иона Ca^{2+} в 0.3 М растворе CaCl_2 определено равным 7.88 [20]. Путем комбинирования расчетных методов определено, что на расстоянии $\text{Ca}^{2+}-\text{OH}_2$ 0.240 нм расположены шесть молекул воды, а седьмая несколько выходит из первой координационной сферы [21]. Методом молекулярного моделирования КЧ иона Ca^{2+} определено равным восьми с диапазоном расстояний до координируемых молекул воды 0.242–0.252 нм [22, 23]. Показано, что присутствие в системе таких анионов, как Cl^- и SO_4^{2-} не ведет к структурным изменениям в первой координационной сфере катиона. Методом МК (Монте-Карло) для системы 1 ион Ca^{2+} : 512 молекул H_2O установлено, что катион координирует в среднем 8 молекул воды на расстоянии 0.241 нм [24].

Вторая координационная сфера описывается числом входящих в нее молекул растворителя восемь [25], 16.53 ± 0.81 [12] и расстоянием $\text{Ca}^{2+}-\text{O}_{\text{II}}$ до нее 0.448 [2], 0.458 [25], 0.465 ± 0.025 [12] и 0.473 нм [4].

Что касается ионной ассоциации, отметим лишь работы по растворам хлорида кальция. На основе разработанной многосторонней модели было определено, что в растворах CaCl_2 концентрации меньше 3 моль/л ионы формируют сольваторазделенные ионные ассоциаты с расстоянием $\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-$ 0.500 нм, в которые входят два иона Cl^- [26]. Методом спектроскопии КР показано, что в растворах хлоридов кальция в концентрационном диапазоне от 0.1 до 6 моль/л КИП не образуются [2]. Лишь в наиболее концентрированном растворе CaCl_2 образуется КИП (контактные ионные пары) вида $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^-\}^+$. На основании использования новой методики уточнения EXAFS и PCA спектров показано, что в 6 м. растворе CaCl_2 количество взаимодействий

$\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-$ на расстоянии 0.271 нм в контактной ионной паре составляет 0.26, тогда как в неконтактных ионных парах на расстоянии 0.498 нм оно равно 3.4 [25]. Методом диэлектрической релаксационной спектроскопии для растворов хлорида кальция при концентрациях до 1.8 моль/л, установлено, что в исследованных системах преобладающими являются дважды гидраторазделенные и неконтактные ионные пары (НКИП) [27]. Не было найдено доказательства существования в растворах КИП. Методом нейтронографии установлено, что в 2.0 М растворе хлорида кальция формируются КИП с расстоянием $\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-$ 0.306 нм и НКИП с расстоянием 0.510 нм [4].

В работе, выполненной методом МД, отмечается, что анионы Cl^- оказывают влияние на первую координационную сферу катионов, даже если они находятся во второй сфере [28]. Так, по мнению авторов, эти анионы стабилизируют семикоординированные комплексы $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7$. Тем же методом показано, что в контактной ионной паре $\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-$ катион имеет КЧ равное 5 или 6. Процесс диссоциации проходит в две ступени. Сначала одна или две молекулы воды входят в координационную сферу катиона, увеличивая его КЧ до семи, при постоянстве межйонного расстояния. Далее происходит диссоциация ионной пары при фиксированном КЧ [29].

Как видно из этого обзора расхождения существуют даже в определении координационного числа иона кальция, которое варьируется от шести до восьми. Параметры второй координационной сферы также имеют расхождения. Их значения изменяются от восьми молекул воды на расстоянии 0.458 нм до шестнадцати молекул на расстоянии 0.465 нм. Количественное описание ионной ассоциации в настоящее время также не имеет сходимости результатов, варьирующихся от отсутствия контактных ионных пар до формирования сложных ионных агрегатов.

Поэтому целью работы явилось исследование структуры ближнего окружения иона Ca^{2+} в водных растворах хлорида кальция в широком интервале концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Насыщенный при 20°C раствор хлорида кальция готовился растворением соли квалификации ХЧ в бидистиллированной воде. Растворы меньших концентраций готовились последовательным разбавлением бидистиллятом с контролем их плотности в соответствии с ее зависимостью от концентрации [1].

Рентгенодифракционный эксперимент проводился на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance, адаптированном под съемку жидких образцов, по рентгенооптической схеме Брегга–

Брентано в диапазоне углов 4° – 130° . Дифрагированное от образца рентгеновское излучение ($M\alpha$, $\lambda = 0.071$ нм), предварительно отфильтрованное циркониевым β -фильтром, регистрировалось позиционно-чувствительным детектором VÅNTEC-1 (Bruker). Первичные экспериментальные данные – кривые интенсивности (КИ) сглаживались в программе Origin 7.5 посредством FFT-фильтрации [30, 31], исправлялись на фон и поглощение в образце. Из экспериментальных зависимостей интенсивности рассеяния рентгеновского излучения рассчитаны экспериментальные и модельные структурные функции и функции радиального распределения атомно-электронной плотности (ФРП), выражаемые в виде $4\pi r^2(\rho - \rho_0)$. Для расчетов использовался математический аппарат, реализованный в алгоритме программного пакета KURVLR [32].

В программу вводились следующие данные: 1) значения экспериментальных интенсивностей рассеяния при каждом шаге углового сканирования, исправленные на фон и поглощение в образце $I^{\text{coh}}(s)$, 2) количество сортов атомов и их концентрации, 3) количество экспериментальных точек, 4) значения волнового вектора $s = 4\pi\lambda^{-1} \sin \Theta$, 5) стехиометрический объем V , 6) длина волны используемого излучения λ , 7) значения амплитуд атомного рассеяния $f_i^2(s)$, 8) интенсивности некогерентного рассеяния и 9) доля интенсивности некогерентного рассеяния, зарегистрированная детектором $\Delta(s)$. Исправление на некогерентное рассеяние заложено в алгоритм программы.

Структурные функции $i(s)$ определялись по выражению

$$i(s) = I^{\text{coh}}(s) - \sum_i x_i f_i^2(s), \quad (1)$$

где $I^{\text{coh}}(s)$ – интенсивность когерентного рассеяния, x_i – число атомов сорта i в стехиометрическом объеме V , $f_i(s)$ – рассеивающие факторы i -го атома.

ФРП рассчитывались путем фурье-преобразования по формуле

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 2r\pi^{-1} \int_0^{s_{\text{max}}} si(s)M(s) \sin rs ds, \quad (2)$$

где ρ_0 – средняя рассеивающая плотность раствора, рассчитываемая как $\rho_0 = [\sum x_i f_i(0)]^2 / V$, $M(s)$ – модификационная функция, определяемая как $M(s) = [\sum x_i f_i^2(0) / \sum x_i f_i^2(s)] \exp(-100s^2)$, а s_{max} – максимальная величина волнового вектора, достигаемая в эксперименте.

На основании полученной экспериментальной и литературной информации были разработаны модели ближнего окружения ионов в растворе. Расположение атомно-молекулярных частиц задавалось координатами частиц, определяемыми на основе межчастичных расстояний и геометрических представлений о возможной форме такого окружения. Собственная структура воды, неразрушенная ионами и проявляемая по мере разбавления растворов, включалась в модели в виде фрагментарных тетраэдрических комплексов, заданных в модель путем включения тетраэдров, состоящих из молекул воды, расположенных друг от друга на расстояниях 0.290 и 0.450 нм, и соответствующих концентраций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния рентгеновского излучения (КИ) от значения волнового вектора $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ для растворов хлорида кальция различных концентраций. На всех КИ наблюдаются малоугловые пики при ~ 10.3 нм $^{-1}$, отражающие наличие в растворах среднеудаленной упорядоченности. Это упорядоченное расположение ионов на расстояниях, больших, чем расстояния до их вторых координационных сфер. При разбавлении растворов интенсивность малоугловых пиков уменьшается, что объясняется увеличением количества растворителя, и, как следствие, уменьшением вкладов от межчастичных расстояний в межионных взаимодействиях.

Экспериментальные ФРП для исследованных систем приведены на рис. 2. На основе литературных данных и графических построений проведена интерпретация пиков. Пики на кривых сложные и включают в себя по несколько вкладов от различных рассеивающих групп. Первый пик на всех представленных функциях (кроме ФРП для раствора мольного соотношения 1 : 80) при 0.310 нм отражает вклады от расстояний между анионами и гидратирующими их молекулами воды $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ (~ 0.310 нм). Плечо с левой стороны первого пика включает в себя вклады от расстояний между катионом и его первой координационной сферой $\text{Ca}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ (~ 0.245 нм), а также между ближайшими молекулами воды в собственной структуре растворителя $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ (~ 0.280 нм). У раствора мольного соотношения 1 : 80 оно перерастает в пик, свидетельствуя об определяющем влиянии в структуроформировании раствора собственной структуры растворителя. То, что координация ионом Ca^{2+} молекул воды не отражена на экспериментальных ФРП в виде отдельного, хорошо разрешенного пика, вероятно, свидетельствует, во-первых, о высокой лабильности координационной сферы катиона, что неоднократно

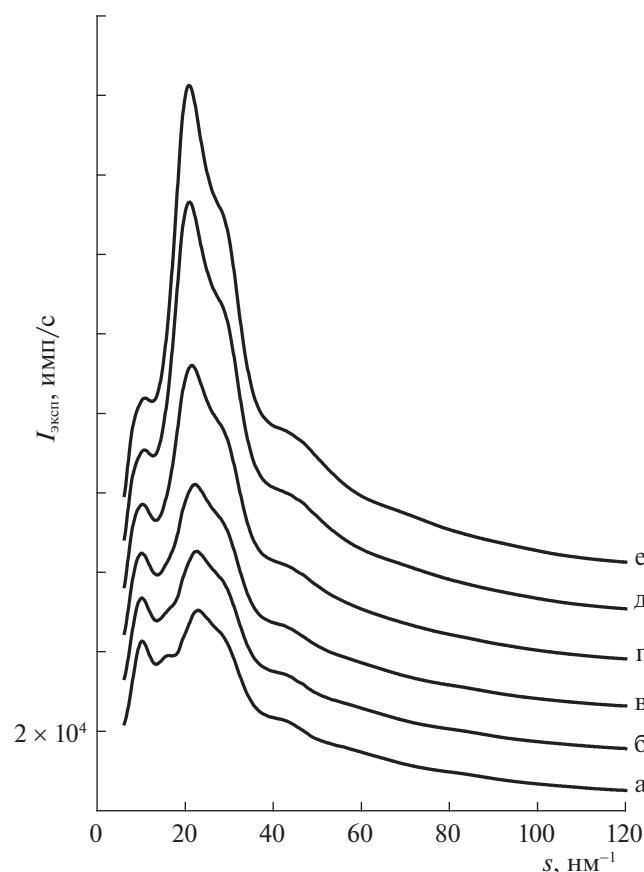


Рис. 1. Экспериментальные кривые интенсивности рентгеновского рассеяния водными растворами хлорида кальция мольных соотношений соль : вода — 1 : 11 (а), 1 : 15 (б), 1 : 20 (в), 1 : 40 (г), 1 : 80 (д) и 1 : 120 (е).

отмечалось в литературе, и, во-вторых, о наличии вкладов от межчастичных расстояний в контактных ионных парах $\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-$ (~ 0.270 нм), уменьшающих количество рассеивающих фрагментов катион-первая гидратная оболочка. Второй пик при ~ 0.470 нм является следствием формирования в растворах неконтактных ионных пар. В него также вносят свой вклад расстояния между молекулами воды по ребру тетраэдра в тетраэдрической сетке водородных связей растворителя (~ 0.450 нм). При разбавлении возрастает интенсивность плеча с левой стороны второго пика, отражающая увеличение вклада как от межчастичных расстояний в собственной структуре растворителя, так и от межчастичных расстояний в начинающей формироваться у катиона второй координационной сферы $\text{Ca}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_{II}$ (~ 0.425 нм). В третий широкий пик, возрастающий по интенсивности по мере разбавления растворов, вносят вклады межчастичные расстояния от большого количества взаимодействий, поэтому не ставилась задача его расшифровки.

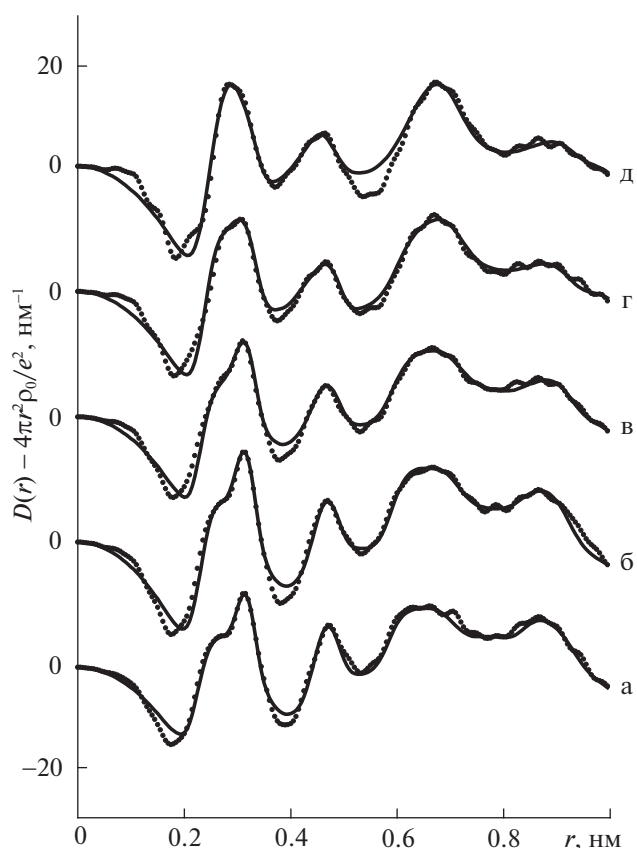


Рис. 2. Экспериментальные ФРП водных растворов хлорида кальция мольных соотношений соль : вода — 1 : 11 (а), 1 : 15 (б), 1 : 20 (в), 1 : 40 (г) и 1 : 80 (д) (точки) и теоретические функции, рассчитанные для оптимальных моделей (сплошные линии).

На основе проведенной интерпретации была разработана модель ближнего окружения ионов в насыщенном растворе. Она включала катион Ca^{2+} , координирующий шесть молекул воды в первой координационной сфере, два иона хлора с гидратными сферами из шести молекул растворителя, неконтактную ионную пару типа $\text{Ca}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}^-$, и фрагмент собственной структуры растворителя. Вторая сфера катиона не была включена в расчеты, т.к. в насыщенном растворе маловероятно ее формирование. Теоретические функции, рассчитанные для данной модели, не привели к удовлетворительному соответствию с экспериментом. Пики на полученной в результате расчета ФРП, оказались интенсивнее, чем на экспериментальной. Уменьшение в модели количества молекул растворителя в координационных сферах ионов позволило улучшить соответствие теории и эксперимента. Однако не удалось добиться описания плеча с левой стороны первого пика. Поэтому в модель была включена контактная ионная пара, как и предполагалось при качественной интерпретации максимумов. Включе-

Таблица 1. Параметры оптимальных моделей водных растворов хлорида кальция

Тип взаимодействия	Мольное соотношение									
	1 : 11		1 : 15		1 : 20		1 : 40		1 : 80	
	<i>r</i>	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>n</i>
Ca ²⁺ –O	0.240	5.2	0.242	5.5	0.242	6.0	0.250	6.0	0.250	6.5
Ca ²⁺ –O _{II}	–	–	–	–	–	–	0.430	1.3	0.420	4.0
Cl [–] –O	0.315	2.3	0.317	2.35	0.315	2.3	0.318	3.0	0.320	3.3
Ca ²⁺ –Cl [–]	0.271	1.3	0.271	0.9	0.270	0.8	–	–	–	–
Ca ²⁺ –Cl [–]	0.475	1.1	0.475	1.2	0.475	1.2	0.475	1.0	–	–

Обозначения: *r* – межчастичное расстояние (нм), *n* – количество парных взаимодействий, реализующихся на расстоянии *r*.

ние в модель КИП с расстоянием Ca²⁺–Cl[–] 0,271 нм позволило достичь наилучшего совпадения функций. Параметры оптимальной модели представлены в таблице 1, а соответствие функций показано на рис. 2. В столь концентрированной системе катион координирует лишь пять молекул растворителя. Анионы имеют лишь по две молекулы воды в гидратных сферах. Структуру системы определяет ионный ассоциат, включающий в среднем 1.3 иона Cl[–] в первую координационную сферу и один ион Cl[–] во вторую сферу с расстоянием Ca²⁺–Cl[–] равным 0,475 нм.

Данная модель с соответствующим изменением концентрации компонентов была включена в расчеты для анализа раствора мольного соотношения 1 : 15. Расчеты показали неплохое соответствие функций, однако модель нуждалась в незначительной корректировке. Установленный в результате оптимальный вариант отличается от предыдущей модели уменьшением количества анионов в первой координационной сфере катиона и незначительным увеличением количества молекул растворителя в ней.

Алгоритм расчетов для остальных растворов был аналогичным описанному выше. Полученные структурные параметры оптимальных моделей сведены в таблицу 1. В результате ее анализа можно сделать следующие выводы: 1) с разбавлением растворов хлорида кальция сложный ионный ассоциат, сформированный в насыщенном растворе и состоящий из катиона, координирующего анионы, как в первой (контактная ассоциация), так и во второй (неконтактная ассоциация) сферах, распадается. Сначала ближнее окружение катиона покидает ион Cl[–] из первой координационной сферы (раствор мольного соотношения 1 : 40), затем ион Cl[–] из второй координационной сферы (раствор мольного соотношения 1 : 80). В разбавленном растворе ионы находятся, как независимо гидратированные. Процесс сопровождается увеличением количества молекул воды в первой координационной сфере иона Ca²⁺ от 5.2 до 6.5. В растворе мольного соотношения

1 : 80 начинает формироваться вторая координационная сфера катиона.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов П.П., Тростин В.Н. // Журн. общей химии. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 1242. Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. № 8. P. 1600. <https://doi.org/10.1134/S1070363209080027>
2. Rudolph W.W., Irmer G. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 11. P. 3919.
3. Chizhik V.I., Egorov A.V., Pavlova M.S. et al. // J. Mol. Liq. 2016. V. 224. P. 730.
4. Yamaguchi T., Nishino M., Yoshida K. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. № 8. P. 1170.
5. Saisopa T., Klaiphet K., Songsiririthigul P. et al. // J. Electron. Spectros. Relat. Phenom. 2020. V. 244. P. 146984.
6. Bruni F., Imberti S., Mancinelli R. et al. // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. № 6. P. 064520.
7. Ohkubo T., Kusudo T., Kuroda Y. // J. Phys. Condens. Matter. 2016. V. 28. № 46. P. 464003.
8. Noval A.M., Nishio D., Kuruma T. et al. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1161. P. 512.
9. Ren G., Ha Y., Liu Y.-S. et al. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. № 16. P. 3408.
10. Adeagbo W.A., Doltsinis N.L., Burchard M. et al. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 12. P. 124502.
11. Zhou L., Xu J., Xu L. et al. // Ibid. 2019. V. 150. № 12. P. 124505.
12. Bogatko S., Cauët E., Bylaska E. et al. // Chemistry. 2013. V. 19. № 9. P. 3047.
13. Chen H., Ruckenstein E. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 39. P. 12671.
14. Wanprakhon S., Tongraar A., Kerdcharoen T. // Chem. Phys. Lett. 2011. V. 517. № 4–6. P. 171.
15. Liu C., Min F., Liu L. et al. // Ibid. 2019. V. 727. P. 31.
16. Kohagen M., Mason P.E., Jungwirth P. // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. № 28. P. 7902.

17. *Bai G., Yi H-B., Li H-J. et al.* // *Mol. Phys.* 2013. V. 111. № 4. P. 553.
18. *Tazi S., Molina J.J., Rotenberg B. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. P. 114507.
19. *Deublein S., Reiser S., Vrabec J. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2012. V. 116. № 18. P. 5448.
20. *Hartkamp R., Coasne B.* // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. № 12. P. 124508.
21. *Sáenz-Tavera I.C., Rosas-García V.M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. P. 5744.
22. *Teychené J., Roux-de Balmann H., Maron L. et al.* // *ACS Cent. Sci.* 2018. V. 4. № 11. P. 1531.
23. *Teychene J., Roux-de Balmann H., Maron L. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 294. P. 111394.
24. *Tonti L., Floris F.M.* // *Ibid.* 2021. V. 328. 115341.
25. *Pham V.T., Fulton J.L.* // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. № 4. P. 044201.
26. *Saxena A., García A.E.* // *J. Phys. Chem. B.* 2015. V. 119. № 1. P. 219.
27. *Friesen S., Hefter G., Buchner R.* // *Ibid.* B. 2019. V. 123. № 4. P. 891.
28. *Wang X., Toroz D., Kim S. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 16301.
29. *Salanne M., Tazi S., Vuilleumier R. et al.* // *Chem. Phys. Chem.* 2017. V. 18. № 19. P. 2807.
30. *Novotny P., Söhnel O.* // *J. Chem. Eng. Data.* 1988. V. 33. P. 49.
31. OriginPro 7.5. Copyright 1991–2003. OriginLab Corporation. USA.
32. *Johansson G., Sandstrom M.* // *Chem. Scripta.* 1973. V. 4. P. 195.