ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 6, с. 805–811

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.353.21

СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА И НИТРАТА КАДМИЯ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

© 2023 г. П. Р. Смирнов[a],*, О. В. Гречин[b]

[a]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, 153045 Иваново, Россия*

[b]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия*

**e-mail: prs@isuct.ru*

Поступила в редакцию 06.10.2022 г.
После доработки 22.11.2022 г.
Принята к публикации 23.11.2022 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определены количественные характеристики ближнего окружения ионов в водных растворах хлорида и нитрата кадмия в широком диапазоне концентраций при стандартных условиях. Установлено, что в изученных системах координационное число катиона увеличивается с разбавлением от четырех до шести. Структуру растворов во всем исследованном интервале концентраций определяют ионные ассоциаты контактного типа. В растворах нитрата кадмия нитрат-ион монодентатно координирован к катиону.

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

DOI: 10.31857/S0044453723060250, **EDN:** KCWLPM

Среди тяжелых металлов кадмий является наиболее токсичным элементом для окружающей среды. Хотя его вредоносные эффекты достаточно хорошо известны, специфические механизмы, лежащие в их основе, еще не изучены. Вследствие своей способности заменять цинк и кальций в ферментах, протеинах и нуклеиновых кислотах кадмий вызывает большое разнообразие клеточных и биохимических процессов. Структурная информация о гидратных комплексах иона кадмия является ключом к пониманию механизма перенесения иона в водной среде и его взаимодействий с протеинами и биологическими молекулами. В особенности очень важно понять природу иона кадмия имитировать свойства других ионов в воде путем приспособления геометрии его гидратной сферы к их геометрии, так как именно это и обусловливает токсичность данного элемента. Этим вызван большой интерес к структуре ближнего окружения иона кадмия в водных растворах.

Структура водных растворов солей кадмия исследовалась длительное время различными методами, такими как РСА [1, 2], ИК-, КР- и EXAFS-спектроскопии [3–5]. В большинстве исследований, проведенных ранее, было установлено, что ион Cd^{2+} координирует в водных растворах шесть молекул воды в первой координационной сфере, располагающихся вокруг него октаэдрически на расстоянии 0.225–0.230 нм. Количественные параметры второй координационной сферы не были описаны однозначно. Отмечена ярко выраженная тенденция к формированию ионных пар и комплексообразованию. Несколько последующих работ также подтвердили образование ионом кадмия первой координационной сферы из шести молекул воды. Так результаты КР-спектроскопии 2.51 М водного раствора перхлората кадмия позволили предположить, что ион Cd^{2+} формирует устойчивую первую координационную сферу из шести молекул воды и вторую сферу из двенадцати молекул растворителя при полном отсутствии образования ионных пар с перхлорат-ионом независимо от концентрации. Также отмечено, что вследствие поляризационного эффекта иона Cd^{2+} ближайшие к нему молекулы воды образуют сильные водородные связи с молекулами воды второй координационной сферы [6]. Моделирование посредством комбинирования методов квантовой и молекулярной механики совместно с методом молекулярной динамики для системы 1 ион Cd^{2+}: 499 молекул воды выявило, что в первой координационной сфере обсуждаемого катиона находятся шесть молекул раствори-

теля на расстоянии 0.23 нм, а во второй – примерно 12 молекул воды на расстоянии 0.480 нм [7]. Методом МД (молекулярной динамики) в сочетании с квантовой и молекулярной механикой для системы 1 ион Cd^{2+}: 1409 молекул воды для обсуждаемого иона были установлены следующие параметры: КЧ = 6, r = 0.208 нм, $КЧ_{II}$ = 20, r_{II} = = 0.424 нм [8] (КЧ – координационное число). Следует отметить, что расстояния до координационных сфер по результатам этой работы оказываются меньшими в сравнении с другими исследованиями, а количество молекул воды во второй координационной сфере слишком высоко.

Анализ более современных публикаций показывает, что первая координационная сфера иона кадмия весьма подвижна и может включать как шесть, так и семь молекул воды. Это было установлено методом МД для системы 1 ион Cd^{2+}: 819 молекул H_2O [9] и методами EXAFS спектроскопии для 0.2 М водного раствора нитрата кадмия и РСА для 1.5 М водного раствора перхлората кадмия [10]. Расстояние Cd^{2+}–OH_2 определено равным 0.230 нм. Отмечается, что ионы Y^{3+}, Lu^{3+} и Ca^{2+}, имеющие тот же ионный радиус, что и ион Cd^{2+}, координируют по восемь молекул воды в водных растворах. На основании этого, высказывается предположение, что в координационной сфере иона кадмия(II) достаточно много свободного места для вхождения в нее седьмой молекулы воды. Подтверждение того, что координационная сфера иона Cd^{2+} весьма эластична, получено на основании МД-вычислений для системы 1 ион Cd^{2+}: 819 молекул воды и анализов XANES спектров 0.1 М раствора нитрата кадмия и в работе [11]. По мнению авторов, до 80% катионов в растворе имеют координационную сферу, состоящую из семи молекул воды, а остальные – из шести молекул. Моделированием на основе теории функционала плотности для кластеров $Cd^{2+}(H_2O)_7$ установлено, что катион координирует в первой сфере 6 молекул воды на среднем расстоянии Cd^{2+}–OH_2 0.234 нм [12].

Из приведенного обзора следует, что нет однозначного суждения ни о КЧ иона Cd^{2+}, ни о параметрах его второй координационной сферы. Тип и количественные характеристики формируемых ионных ассоциатов также детально не описаны. Поэтому в данной работе ставилась задача определить количественные параметры ближнего окружения иона кадмия в растворах его хлоридов и нитратов в широком интервале концентраций. Эта работа является продолжением цикла исследований структуры водных растворов электролитов [13, 14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Насыщенные растворы хлорида и нитрата кадмия готовились из соответствующих солей квалификации “х.ч.” и бидистиллированной воды. Остальные растворы мольных соотношений соль : вода 1 : 12, 1 : 20, 1 : 40, 1 : 80 готовились последовательным разбавлением в соответствии с известными зависимостями их плотности от концентрации [15].

Рентгенодифракционный эксперимент проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance по схеме Брегга–Брентано. Интенсивность рассеянного рентгеновского излучения (MoK_α, λ = = 0.071 нм) после рассеяния на образцах и монохроматизации циркониевым β-фильтром регистрировалась позиционно-чувствительным детектором VÅNTEC-1 (Bruker). Использовалась специально изготовленная глубокая кювета для жидких образцов с освинцованными боковыми краями с целью обеспечения полного поглощения первичного рентгеновского пучка. Кромки кюветы в совокупности с регулируемым, вертикально расположенным свинцовым экраном, установленным над кюветой, обеспечивали отсечение паразитного рассеяния воздухом и материалом кюветы при малых углах регистрации. Первичные данные – кривые интенсивности рассеяния (КИ) рентгеновского излучения после процедуры усреднения сглаживались в программе Origin 7.5 посредством процедуры FFT-фильтрации [16], исправлялись на фон и поглощение в образце. При расчете экспериментальных и модельных функций радиального распределения атомно-электронной плотности (ФРР), выражаемых в виде $RDF = 4\pi r^2(\rho - \rho_o)$, использовался математический аппарат, реализованный в алгоритме программного пакета KURVLR [17].

Структурные функции $i(s)$ определялись по выражению

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

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

ФРР рассчитывались путем фурье-преобразования по формуле

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

где ρ_0 – средняя рассеивающая плотность раствора, рассчитываемая как $\rho_0 = \left[\sum x_i f_i(0)\right]^2 / V$, $M(s)$ – модификационная функция, определяемая как

$M(s) = \left[\sum x_i f_i^2(0) / \sum x_i f_i^2(s)\right] \exp(-100s^2)$, а s_{max} – максимальная величина волнового вектора, достигаемая в эксперименте.

На основании полученной экспериментальной и литературной информации были разработаны модели ближнего окружения ионов. Расположение атомно-молекулярных частиц задавалось координатами, определяемыми на основе межчастичных расстояний и геометрических представлений о возможной форме такого окружения. Собственная структура воды, неразрушенная ионами и проявляемая по мере разбавления растворов, задавалась в виде фрагментарных тетраэдрических комплексов.

Для расчета теоретических функций вводились количество молекулярных комплексов, их концентрации и радиусы, число и координаты частиц, составляющих молекулярный комплекс, а также их температурные коэффициенты. Радиусы молекулярных комплексов определялись на основе сложения ионных радиусов и эффективного радиуса молекулы воды. Расчет теоретических структурных функций для этих моделей проводился по формуле

$$i(s)_{calc} = \sum_i \sum_{i \neq j} \sum_j x_i n_{ij} f_i(s) f_j(s) \sin(r_{ij}s)(r_{ij}s)^{-1} \times$$
$$\times \exp(-b_{ij}s^2) - \sum_i \sum_j x_i x_j f_i(s) f_j(s) 4\pi R_j^3 V^{-1} \times \quad (3)$$
$$\times \{\sin(R_j s) - R_j s \cos(R_j s)\}(R_j s)^{-3} \exp(-B_j s^2).$$

Первая часть уравнения относится к взаимодействиям на коротких расстояниях r_{ij}, температурным фактором b_{ij} и количеством парных взаимодействий n_{ij} между атомами i и j. Вторая часть уравнения соответствует взаимодействию между сферическим объемом и непрерывной электронной плотностью, находящейся за этим объемом. R_j – радиус сферического объема вокруг j-го атома, а B_j – параметр, описывающий ослабление континуума электронной плотности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные кривые интенсивности рассеяния водных растворов хлорида кадмия представлены на рис. 1. На КИ растворов хлорида кадмия наблюдаются малоугловые пики, свидетельствующие о существовании среднеудаленной упорядоченности, а именно о наличии межионных взаимодействий на расстояниях, превышающих размеры координационных сфер. Следовательно, для концентрированных растворов хлорида кадмия характерна такая упорядоченность, разрушающаяся при разбавлении, о

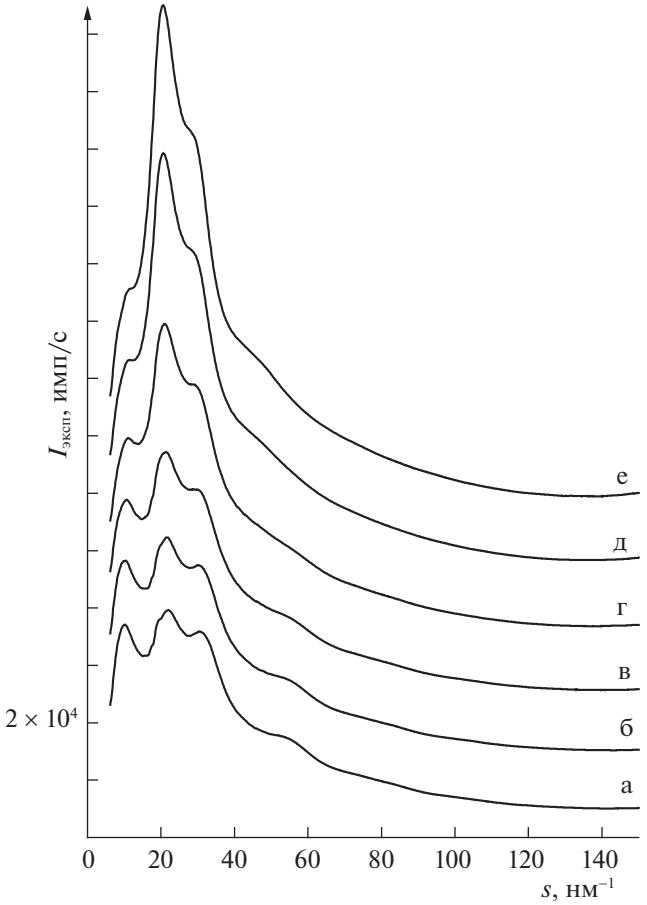


Рис. 1. Экспериментальные КИ рентгеновского рассеяния водными растворами хлорида кадмия мольных соотношений соль : вода: а – 1 : 8.43, б – 1 : 12, в – 1 : 20, г – 1 : 40, д – 1 : 80 и е – 1 : 120.

чем свидетельствует уменьшение интенсивности малоуглового пика. В результате КИ разбавленного раствора (1 : 120) имеет форму характерную для кривой интенсивности чистой воды.

Рассчитаны структурные функции и функции радиального распределения атомно-электронной плотности (ФРР) для исследованных систем. Вид ФРР растворов хлорида кадмия представлен на рис. 2. Пики на кривых сложносоставные и включают в себя по несколько вкладов от различных рассеивающих групп. Первый пик на ФРР растворов мольного соотношения 1 : 8.43, 1 : 12 и 1 : 20 при 0.255 нм отражает вклады от рассеивающих групп катион – первая координационная сфера Cd^{2+}–OH_2 в общую картину рассеяния. Его смещение в сторону бóльших расстояний при разбавлении растворов является следствием увеличения вклада от рассеяния собственной структуры растворителя при ~0.290 нм. Наличие второго пика у концентрированных растворов при 0.385 нм не может быть объяснено вкладом от гидратации анионов Cl^-–OH_2, реализующегося

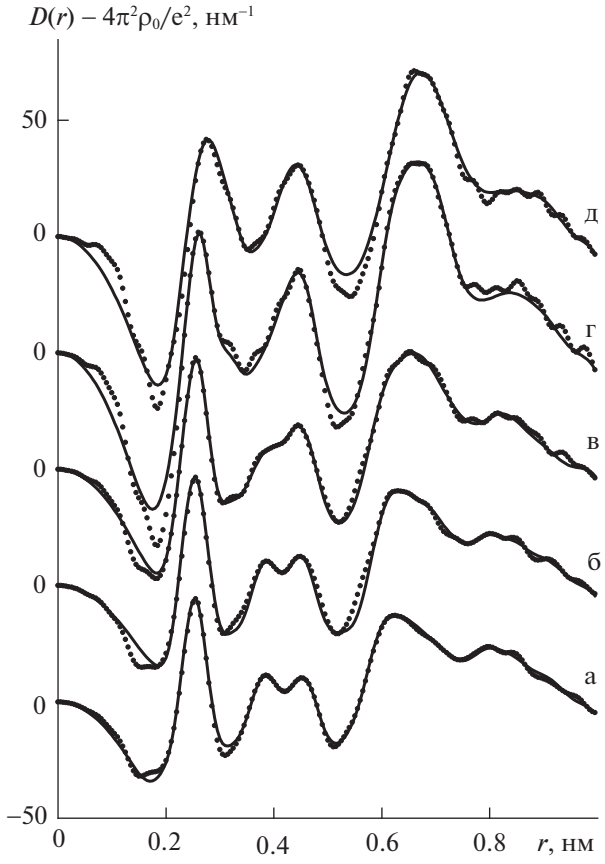


Рис. 2. Экспериментальные ФРР водных растворов хлорида кадмия мольных соотношений соль : вода: а – 1 : 8.43, б – 1 : 12, в – 1 : 20, г – 1 : 40 и д – 1 : 80 (точки) и теоретические функции, рассчитанные для оптимальных моделей (сплошные линии).

обычно при 0.310 нм. Поэтому следует предположить, что он также, вероятно, отражает наличие в системах ионных пар, но с расстоянием Cd^{2+}–Cl^{-}, бóльшим, чем в случае контактной ионной пары. Третий пик на ФРР всех растворов возникает вследствие рассеяния от собственной структуры растворителя при 0.450 нм. Формирование плеч с левой стороны этого пика у растворов мольного соотношения 1 : 40 и 1 : 80 является следствием образования второй координационной сферы катиона.

На основании проведенной интерпретации был осуществлен модельный анализ полученных экспериментальных результатов. Он был начат с насыщенного раствора. Модель, разработанная для системы мольного соотношения 1 : 8.43, включала катион Cd^{2+}, координирующий шесть молекул воды в первой координационной сфере, два иона хлора с гидратными сферами из четырех молекул растворителя, контактную ионную пару типа Cd^{2+}–Cl^{-} и фрагмент собственной структуры растворителя. Расположение второго хлорид-иона предполагалось на расстоянии 0.380 нм от катиона. Вторая сфера катиона не была включена в расчеты, так как в насыщенном растворе маловероятно ее формирование. Теоретические функции, рассчитанные для данной модели, не привели к удовлетворительному соответствию с экспериментом. Первый пик на расчетных функциях оказался значительно интенсивнее экспериментального. Корректировка количеств взаимодействий и расстояний в первоначальной модели привела в итоге к оптимальному варианту. Соответствие функций показано на рис. 2, а параметры оптимальной модели приведены в табл. 1. В этой модели катион координирует в первой оболочке лишь две молекулы воды на расстоянии 0.235 нм. Имеет место ионный ассоциат в котором один ион Cl^{-} входит в первую координационную оболочку катиона, а второй хлорид-ион несколько выдвинут из нее, занимая промежуточное положение между первой и потенциально возможной второй гидратными оболочками. Такое расположение аниона вызвано вероятно воздействием на него соседних близко расположенных катионов. Вторая координационная сфера катиона и гидратная сфера аниона отсутствуют. Наличие ионных ассоциатов в растворах хлорида кадмия хорошо согласуется с литературными данными, в частности, с работой, выполненной методами XANES и EXAFS спектроскопии [18].

Алгоритм модельного подхода к более разбавленным растворам был аналогичен использованному для насыщенного раствора. Модель, выявленная в результате расчетов в качестве оптимальной для системы мольного соотношения 1 : 12 схожа с таковой для насыщенного раствора. Основным отличием является то, что в координационную оболочку катиона входит уже три молекулы растворителя. Дальнейшее разбавление раствора приводит к началу формирования второй координационной сферы катиона и гидратной сферы анионов (раствор 1 : 20). Ион хлора, находящийся в ионном ассоциате на более дальнем расстоянии, выходит из него (раствор 1 : 40). Наиболее разбавленный раствор (1 : 80) характеризуется наличием контактной ИП с расстоянием Cd^{2+}–Cl^{-} 0.275 нм. Катион координирует 5 молекул воды на расстоянии 0.235 нм. Общее КЧ катиона равно шести, что хорошо согласуется с литературными данными. Вторая координационная сфера катиона находится на расстоянии 0.420 нм, а гидратная сфера аниона на расстоянии 0.315 нм.

Следовательно можно сделать вывод, что в насыщенном растворе и растворах мольных соотношений 1 : 12 и 1 : 20 сформирован сложный ионный ассоциат, включающий по одному хлорид-иону в первой и второй координационных оболочках, с разбавлением ион хлора из второй сфе-

Таблица 1. Параметры оптимальных моделей водных растворов хлорида кадмия

Тип взаимодействия	Мольное соотношение									
	1 : 8.43		1 : 12		1 : 20		1 : 40		1 : 80	
	r_{ij}	n_{ij}	r_{ij}	n_{ij}	r_{ij}	n_{ij}	r_{ij}	n_{ij}	r_{ij}	n_{ij}
Cd^{2+}–O	0.235	2.2	0.235	2.9	0.235	3.9	0.235	5.1	0.235	5.0
Cd^{2+}–O_{II}	–	–	–	–	0.420	1.2	0.420	1.8	0.420	3.3
Cl^-–O	–	–	–	–	0.312	0.8	0.315	1.4	0.315	3.8
Cd^{2+}–Cl^-	0.257	1.1	0.260	1.17	0.260	1.1	0.260	1.0	0.275	1.0
Cd^{2+}–Cl^-	0.381	1.0	0.381	1.1	0.377	0.65	–	–	–	–

Обозначения: r_{ij} – межчастичное расстояние (нм), n_{ij} – количество парных взаимодействий, реализующихся на расстоянии r_{ij}.

ры покидает ближнее окружение катиона. Контактные ионные пары продолжают определять структуру растворов. Уменьшение концентрации раствора закономерно ведет к увеличению количества молекул воды во второй координационной сфере катиона и гидратной оболочке анионов.

Полученные экспериментальные кривые интенсивности рассеяния водных растворов нитрата кадмия представлены на рис. 3. На КИ концентрированных растворов нитрата кадмия наблюдаются весьма интенсивные малоугловые пики. Причины возникновения этих пиков были обсуждены выше.

Рассчитаны структурные функции и функции радиального распределения атомно-электронной плотности для исследованных систем, представленные на рис. 4. Первый пик на всех ФРР при 0.230 нм отражает вклады от рассеивающих групп катион – первая координационная сфера (Cd^{2+}–OH_2) в общую картину рассеяния. В него также вносят свой вклад расстояния между атомами кислорода в нитрат-ионе при 0.220 нм. Следующий плохо различимый пик при 0.280 нм показывает вклад от собственной структуры растворителя. Более-менее четко он проявляется только у разбавленных растворов. Слабоинтенсивный пик при 0.305 нм вероятно свидетельствует об образовании ионных пар, так как никакому другому типу взаимодействий в данной системе он не может быть приписан. Следующий интенсивный пик при 0.430 нм является отражением, как формирования катионом второй координационной сферы, так и следствием вклада от собственной структуры растворителя при ~0.450 нм. Последующий широкий и интенсивный пик обсуждался ранее для приведенных выше систем.

Основываясь на проведенной интерпретации экспериментальных пиков и имеющейся литературной информации был осуществлен модельный подход к анализу ФРР исследованных растворов. Соответствие рассчитанных и экспериментальных функций показано на рис. 4, а параметры оптимальных моделей приведены в табл. 2. Анализ табл. 2 позволяет заключить следующее. Структуру насыщенного раствора определяет контактная ионная пара, в которой один

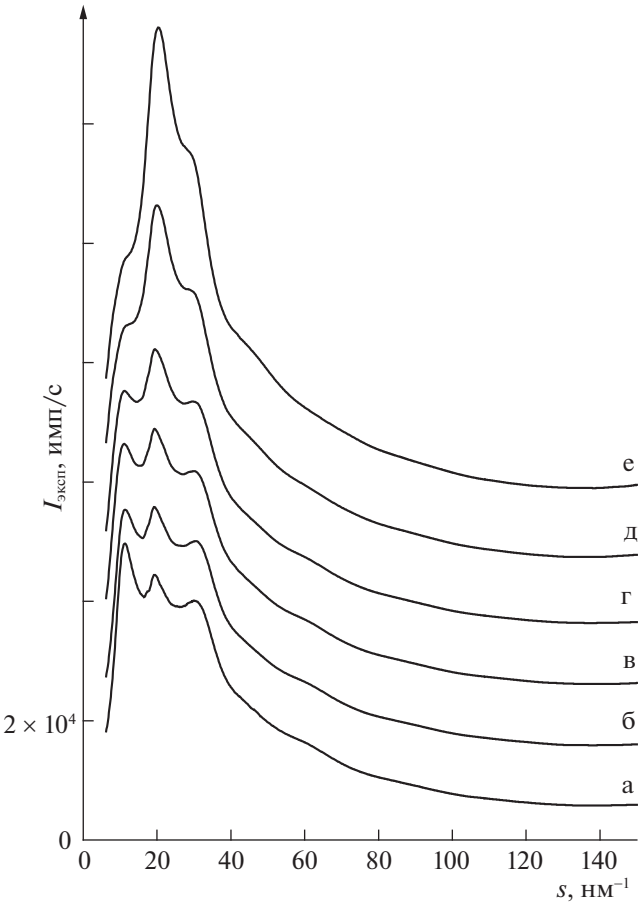


Рис. 3. Экспериментальные КИ рентгеновского рассеяния водными растворами нитрата кадмия мольных соотношений соль : вода: а – 1 : 9.14, б – 1 : 12, в – 1 : 15, г – 1 : 20, д – 1 : 40 и е – 1 : 80.

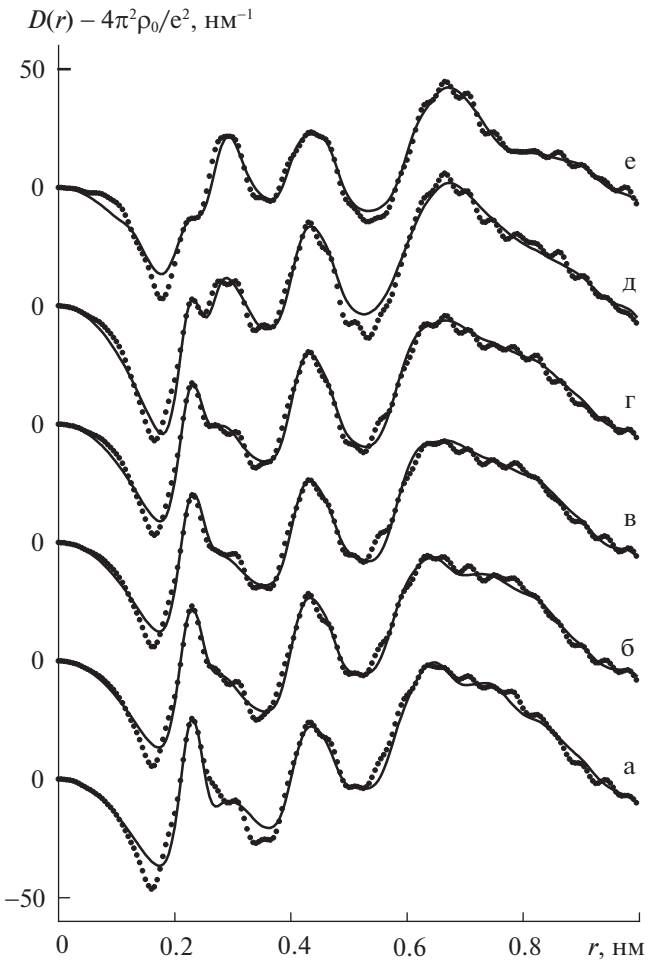


Рис. 4. Экспериментальные ФРР водных растворов нитрата кадмия мольных соотношений соль : вода: а – 1 : 9.14, б – 1 : 12, в – 1 : 15, г – 1 : 20, д – 1 : 40 и е – 1 : 80 (точки) и теоретические функции, рассчитанные для оптимальных моделей (сплошные линии).

атом кислорода монодентатно расположенного нитрат-иона входит в первую координационную оболочку катиона на расстояние $Cd^{2+}–O_{NO_3^-}$ 0.264 нм. Угол $Cd^{2+}–O_{NO_3^-}–N$ составляет 180°. Ион Cd^{2+} координирует в среднем 3.5 молекулы воды на расстоянии 0.228 нм. На месте второй координационной оболочки катиона расположено примерно две молекулы воды, принадлежащие, вероятно координационной оболочке соседнего катиона. В столь концентрированной системе обобществление молекул растворителя катионами неизбежно. Нитрат-ион не формирует устойчивого гидратного окружения. Переход к системам мольного соотношения 1 : 12 и 1 : 20 ведет к незначительному увеличению количества молекул воды в первой и второй координационных оболочках катиона. Контактные ионные пары продолжают определять структуру систем. При дальнейшем разбавлении раствора до мольных соотношений 1 : 40 и 1 : 80 происходит достройка первой координационной оболочки иона Cd^{2+} до шести атомов кислорода, пять из которых принадлежат молекулам воды и один – нитрат-иону. Увеличивается количество молекул во второй координационной оболочке катиона. Нитрат-ионы начинают формировать собственную гидратную сферу с расстоянием $N–O(H_2O)$ равным 0.355 нм. Небольшое количество молекул растворителя во второй координационной оболочке катиона и гидратной оболочке анионов является следствием формирования в растворе ионного ассоциата, препятствующего образованию полных гидратных сфер. С разбавлением незначительно уменьшается расстояние $Cd^{2+}–O$. Это вероятно вызвано уменьшением конкуренции катионов за включение молекул воды в свое ближнее окружение в связи с уменьшением концентрации.

На основании проведенных исследований можно заключить, что основное сходство структур растворов хлорида и нитрата кадмия заключается в изменении координационного числа катиона от четырех до шести с разбавлением и существовании в них ионных ассоциатов контактного типа.

Таблица 2. Параметры оптимальных моделей водных растворов нитрата кадмия

Тип взаимодействия	Мольное соотношение									
	1 : 9.14		1 : 12		1 : 20		1 : 40		1 : 80	
	r_{ij}	n_{ij}	r_{ij}	n_{ij}	r_{ij}	n_{ij}	r_{ij}	n_{ij}	r_{ij}	n_{ij}
$Cd^{2+}–O$	0.228	3.5	0.227	3.7	0.227	4.2	0.222	4.7	0.221	5.0
$Cd^{2+}–O_{II}$	0.425	1.9	0.425	2.3	0.425	2.5	0.425	2.7	0.425	4.0
$N–O(H_2O)$	–	–	–	–	–	–	0.355	1	0.355	1.5
$Cd^{2+}–O_{NO_3^-}$	0.264	1.0	0.264	1.0	0.264	1.0	0.264	1.0	0.265	1.0
$Cd^{2+}–N$	0.390	1.0	0.390	1.0	0.390	1.0	0.390	1.0	0.390	1.0

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Caminiti R.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5682. https://doi.org/10.1063/1.443774
2. *Caminiti R., Cucca P., Radnai T.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 11. P. 2382. https://doi.org/10.1021/j150655a040
3. *Rudolph W., Irmer G.* // J. Sol. Chem. 1994. V. 23. № 6. P. 663.
4. *Rudolph W.W.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. № 4. P. 489. https://doi.org/10.1039/A705212J
5. *Sadoc A., Lagarde P., Vlaic G.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. V. 18. № 1. P. 23.
6. *Rudolph W.W., Pye C.C.* // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. № 18. P. 3564. https://doi.org/10.1021/jp973037n
7. *Kritayakornupong C., Plankensteiner K., Rode B.M.* // J. Phys. Chem. 2003. V. 107. № 48. P. 10330. https://doi.org/10.1021/jp0354548
8. *de-Araujo A.S., Sonoda M.T., Piro O.E. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 9. P. 2219. https://doi.org/10.1021/jp064835t
9. *Chillemi G., Barone V., D'Angelo P. et al.* // J. Phys. Chem. 2005. V. 109. № 18. P. 9186. https://doi.org/10.1021/jp0504625
10. *D'Angelo P., Chillemi G., Barone V. et al.* // Ibid. 2005. V. 109. № 18. P. 9178. https://doi.org/10.1021/jp050460k
11. *D'Angelo P., Migliorati V., Mancini G. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 46. P. 11833. https://doi.org/10.1021/jp806098r
12. *Yuan X., Zhang C.* // Comput. Theor. Chem. 2020. V. 1171. P. 112666. https://doi.org/1016/j.comptc.2019.112666
13. *Смирнов П.Р., Гречин О.В.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 474. Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 3. P. 517. https://doi.org/10.1134/S0036024417030268
14. *Смирнов П.Р., Гречин О.В.* // Там же. 2019. Т. 93. № 11. С. 1709. Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 11. P. 2213. https://doi.org/10.1134/S0036024419110281
15. *Novotny P., Söhnel O.* // J. Chem. Eng. Data. 1988. V. 33. № 1. P. 49.
16. OriginPro 7.5. Copyright 1991–2003. OriginLab Corporation. USA.
17. *Johansson G., Sandstrom M.* // Chem. Scripta. 1973. V. 4. № 5. P. 195.
18. *Bazarkina E.F., Pokrovski G.S., Zotov A.V. et al.* // Chem. Geology. 2010. V. 276. № 1–2. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.03.006