

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

УДК 577.4+546.131+541.132+545.85

ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ ДИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

© 2020 г. Г. В. Карпов¹, Е. С. Васильев¹, Н. Д. Волков¹, И. И. Морозов^{1*},
С. В. Савилов², О. А. Ольхов¹, В. Л. Шаповалов¹, Д. В. Шестаков¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: igormrzy@gmail.com

Поступила в редакцию 07.05.2020;

после доработки 18.05.2020;

принята в печать 20.05.2020

Методом электрораспыления водных растворов дихлоруксусной кислоты в вакуумную камеру масс-спектрографа установлена структура гидратированных ионов дихлоруксусной кислоты. При концентрации кислоты 0.01 моль/л количество гидратированных ионов монотонно уменьшается с увеличением степени их гидратации. Полученный масс-спектр дает информацию о распределении гидратированных ионов в растворе, что делает масс-спектрографический метод электрораспыления растворов электролитов в вакууме применимым для определения состава растворов электролитов в исследованиях окружающей среды.

Ключевые слова: дихлоруксусная кислота, водный раствор, масс-спектр, идентификация, метод ЭРРЭВ.

DOI: 10.31857/S0207401X20100076

1. ВВЕДЕНИЕ

Источниками галогенсодержащих соединений в окружающей среде могут быть как антропогенные, так и природные процессы [1]. Дихлоруксусная кислота (ДХК) является токсичным веществом, негативно воздействующим на окружающую среду [2]. Эта кислота и ее эфиры используют в качестве интермедиатов в органических синтезах. На ее основе получают глиоксиловую кислоту, диалкокси- и диарилоксиакислоты, а также сульфамиды. Она находит применение в анализе лавсана и в качестве дезинфицирующего препарата вместо формалина. Эфиры ДХК находят применение в производстве антибиотиков, дихлорацетамида, для защиты сельскохозяйственных культур, а также в производстве красителей полимерных материалов [3]. Ее эфиры с глицерином и гликолем являются пластификаторами производных целлюлозы. Дихлоруксусная кислота находит применение в качестве полупродукта в органическом синтезе. Ее производные используются в производстве косметических и лекарственных средств [4].

В хлорированной воде было обнаружено большое количество ДХК [5]. Последствия прониновения ДХК в организм человека пока полностью не изучены, но есть предположения о ее негативном воздействии с возможными долгосрочными последствиями [6–8]. К тому же в настоящее время имеются недостаточно полные данные о пре-

дельно допустимых концентрациях изучаемых веществ в атмосферном воздухе, в водах хозяйственно-питьевого назначения, а также в воде рыбохозяйственных водоемов, что дает основания сомневаться в их достоверности [9]. Дихлоруксусная кислота обладает высокой антивирусной и противогрибковой активностью, ее соли (дихлорацетаты натрия и калия) в настоящий момент интенсивно изучаются в качестве экспериментальных противоопухолевых средств [9].

Дихлоруксусная кислота входит в перечень веществ, загрязняющих атмосферный воздух [10]. В природные воды хлоруксусные кислоты (ХК) попадают как из атмосферы, так и из почвы [11]. Производство дихлоруксусной кислоты очень сложное, и, как правило, она образуется в качестве побочного продукта в результате образования монохлор- и трихлоруксусных кислот. Наиболее распространенные способы производства ДХК – это реакция хлоральгидрата с CaCO_3 и NaCN с последующим подкислением, хлорирование уксусной или монохлоруксусной кислот и гидролиз дихлорацетилхлорида [4].

Дихлоруксусная кислота образуется в атмосфере в результате химических реакций с участием хлорорганических соединений, которые широко используются в производстве [12]. Одним из источников получения ДХК служат химические процессы с участием атомарного хлора. Известно, что

средняя концентрация атомов хлора в атмосфере составляет $3.7 \cdot 10^4$ молекула/см³ [13]. Атомы хлора могут вступать в реакцию с органическими веществами на поверхности частиц, присутствующих в атмосфере, приводя к образованию монохлоруксусной (МХК), дихлоруксусной и трихлоруксусной (ТХК) кислот. Эти кислоты – продукты атмосферной деградации 1,1,1-трихлорэтана (максимальное время жизни – 4.8 лет) и тетрахлорэтилена (максимальное время жизни – 6 мес.) [14], – широко используются в производстве.

Одним из важных процессов образования ХК является поглощение хлораля каплями облаков, где происходит их окисление до МХК, ДХК и ТХК [12]. Помимо ХК при окислении хлораля образуются и другие продукты, такие как хлороформ, формальдегид и углекислый газ.

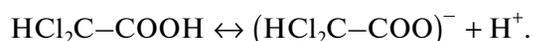
Время жизни МХК и ДХК в окружающей среде в сравнении с другими галогенуксусными кислотами

Галогенуксусные кислоты, как правило, накапливаются в природных водах [5, 15, 16]. Период полувыведения дихлоруксусной кислоты (в водной среде при температуре 288 К) составляет 68 лет. Информации о поведении ДХК в водной среде недостаточно, особенно с учетом ее устойчивости в состоянии водного раствора. Это побудило заняться исследованием данного вопроса. Для этого необходимо было выбрать наиболее информативный, доступный и удобный метод анализа веществ.

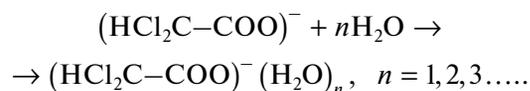
В настоящей работе с использованием метода электрораспыления водных растворов дихлоруксусной кислоты в вакуумную камеру масс-спектрографа исследована структура ее гидратированных ионов [17].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При растворении в воде ДХК диссоциирует на анионы кислотного остатка и ионы водорода:



Затем следует гидратация ионов:



Для исследования водного раствора ДХК был использован масс-спектрографический метод электрораспыления растворов электролитов в вакууме (ЭРРЭВ).

Масс-спектрографический метод электрораспыления растворов электролитов в вакууме

Идея метода

Анализируемый раствор подается непрерывно в высоковакуумную область масс-спектрографа через металлический капилляр. На капилляр подан высокий электрический потенциал для электрораспыления раствора на выходном конце капилляра. Электрораспыление возникает при определенной величине потока раствора. При этом в вакууме появляются однозарядные ионы, эмитированные из раствора, которые затем направляются на масс-спектральный анализ [18].

В работе для регистрации масс-спектров используется масс-спектрограф, а не масс-спектрометр, по той причине, что эмиссия ионов при электрораспылении происходит нерегулярными импульсами и для накопления сигнала и одновременной регистрации всего масс-спектра необходимо использовать фотопластинку. Для выполнения этих требований идеально подходит масс-спектрограф.

На рис. 1 представлена схема ввода раствора электролита в методе ЭРРЭВ. В ампулу 1 с раствором электролита погружают капилляр 4, выходной конец которого находится в высоковакуумной камере масс-спектрографа 15. Величина потока раствора регулируется с помощью системы, которая изменяет величину атмосферного давления над раствором 2. На капилляр подан высокий электрический потенциал (несколько кВ). При определенной величине потока (порядка 10^{-5} – 10^{-4} г/с) происходит электрораспыление раствора в вакууме, и в газовой фазе появляются ионы, эмитированные из раствора. Пары растворителя из высоковакуумной области масс-спектрографа вымораживаются при температуре жидкого азота специальной съемной ловушкой 11, которая по окончании работы освобождается от вымороженных паров. Вымораживание паров растворителя необходимо для поддержания высокого вакуума в масс-спектрографе. Знак заряда эмитированных ионов совпадает со знаком высокого потенциала, поданного на капилляр. Меняя знак этого потенциала, можно осуществлять эмиссию из раствора электролита как отрицательных, так и положительных ионов. Далее происходит обычный масс-спектрографический анализ эмитированных ионов [19, 20]. Эмиссия ионов при электрораспылении происходит при определенной скорости подачи раствора в канал капилляра в момент, когда поверхность раствора попадает в область “провисания” электрического поля, создаваемого высоким потенциалом, и на этой поверхности образуется заряженный слой. Эмиссия ионов

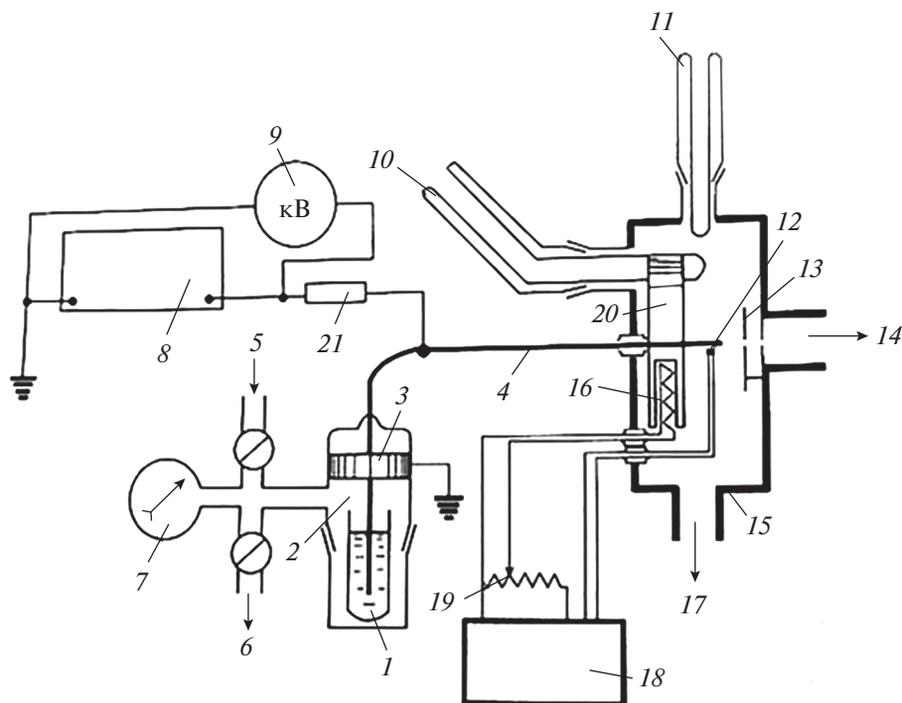


Рис. 1. Схема экспериментальной установки ввода раствора электролита в методе ЭРРЭВ: 1 – ампула с раствором ДХК; 2 – система скорости подачи раствора; 3 – заземление; 4 – апиляр; 5 – напуск воздуха; 6 – откачка; 7 – вакуумметр; 8 – генератор высокого напряжения; 9 – киловольтметр; 10 – холодильник; 11 – ловушка с жидким азотом; 12 – термопара; 13 – заземленный электрод; 14 – в масс-спектрограф; 15 – высоковакуумная камера; 16 – нагреватель; 17 – к диффузионному насосу; 18 – регулятор температуры; 19 – регулировка тока нагревателя; 20 – блок нагрева раствора; 21 – сопротивление, препятствующее образованию разряда.

осуществляется двумя способами: 1) полевым испарением и 2) электрораспылением.

На поверхности мениска раствора на срезе капилляра под действием электрического поля образуются жидкие “иглочки”. Эмиссия обоих видов происходит из вершин множества таких жидких “иглочек”, вытягивающихся в направлении электрического поля из заряженного слоя на поверхности раствора на выходном конце капилляра. Полевое испарение не разрушает кончика жидкой “иглочки”, и поэтому эмиссия ионов в этом случае довольно устойчива и может происходить достаточно долго.

Полевое испарение ионов из раствора происходит из верхушки жидкой “иглочки” в результате того, что здесь возникает сильное электрическое поле, способное создать силу, достаточную для “вырывания” иона из раствора. При полевым испарении ионы, попавшие в газовую фазу, – это ионы с поверхности раствора. В противоположность полевому испарению при электрораспылении кончик “иглочки” периодически разрушается (взрывается) и восстанавливается вновь. При этом в газовой фазе появляются ионы, из-

влеченные из объемной части раствора. В этом случае верхушка “иглочки” подвергается действию двух сил – силы F_1 поверхностного натяжения, которая старается сохранить целостность “иглочки”, и силы F_2 расталкивания зарядов q , находящихся на макушке “иглочки”, а также зарядов Q , находящихся ниже границы разрыва. Когда “иглочка” вытягивается, поверхностное натяжение уменьшается, в результате чего сила F_1 уменьшается, а сила F_2 увеличивается, и в определенный момент, когда сила расталкивания зарядов F_2 становится больше F_1 , верхушка “иглочки” разрывается.

Масс-спектральные линии ионов одной и той же массы, соответствующие разным способам эмиссии, не полностью налагаются друг на друга, и суммарная линия всегда имеет несимметричный вид в отличие от симметричной формы линий ионов, эмитированных только одним из способов. При двух видах эмиссии форма линий представляет собой дуплет. Информацию о состоянии ионов в объеме раствора несут ионы, эмитированные путем электрораспыления. Ионы, образовавшиеся в результате полевого ис-

парения, несут информацию только о составе поверхностного заряженного слоя, который не соответствует объемной концентрации электролита хотя бы потому, что из-за испарения растворителя (воды) концентрация электролита значительно превышает его объемную концентрацию [20].

концентрация водного раствора ДХК –	0.01 моль/л
потенциал, поданный на капилляр, кВ –	–10.0
напряжение U , В –	± 507
ток магнита, А –	1.9
температура раствора ДХК, К –	303
динамический диапазон регистрируемых ионов –	200
точность определения интенсивностей масс-спектральных линий, % –	10–15

Попытки получить масс-спектры чистых кислот успеха не имели, потому что при обычно используемых концентрациях электролита порядка 0.01 моль/л концентрации ионов водорода и кислотного остатка были малы. Если же использовать более высокие концентрации кислот, то раствор начинает заметно реагировать с материалом напускного капилляра, а это может привести к засорению канала капилляра. Поэтому работа проводилась с растворами кислот, полностью нейтрализованных щелочью КОН ($\text{pH} = 7$). Такой прием не только защищал напускной капилляр от засорения, но и увеличивал концентрацию кислотных остатков (до величины концентрации кислоты в исходном растворе), способствуя этим увеличению чувствительности метода ЭРРЭВ. Таким образом, анализ раствора кислот заменяли анализом раствора их кислотных остатков с той же концентрацией.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

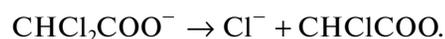
Эксперименты с нейтрализованными кислотами показали, что их масс-спектры зависят от условий в зоне эмиссии ионов из раствора. Эти условия (в частности, температура) не всегда точно воспроизводятся, что является причиной небольших расхождений в получающихся масс-спектрах.

Были зарегистрированы и обработаны масс-спектры водных растворов ДХК с концентрацией 0.01 моль/л. Эти масс-спектры представлены в табл. 1, где курсивом и жирным выделены гидратные серии. Из полного масс-спектра выбраны пики, характеризующиеся наличием ионов кислотного остатка $(\text{HCl}_2\text{C}-\text{COO})^-$, гидратированного n молекулами воды. Кроме ионов кислотного остат-

Условия эксперимента и исходные реактивы

Раствор дихлоруксусной кислоты (Sigma-Aldrich, 99%-ной чистоты) в дистиллированной воде приготавливали при температуре 293 К с добавлением для нейтрализации раствора щелочи КОН (Sigma-Aldrich). Условия проведения экспериментов представлены ниже:

ка $(\text{HCl}_2\text{C}-\text{COO})^-$ и членов его гидратной серии $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HCl}_2\text{C}-\text{COO})^-$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) в масс-спектре присутствуют пики, соответствующие отдельным ионам хлора (изотопы ^{35}Cl и ^{37}Cl), образующимся в результате их отрыва от кислотного остатка в ходе электрораспыления:



Линии, которые периодически повторяются в масс-спектре, соответствуют гидратным сериям ионов, массы которых различаются на величину массы молекулы воды. Остальные линии спектра соответствуют ионам, образованным в газовой фазе, так как они одиночны и не имеют гидратных серий. Их образование происходит в газовой фазе, где концентрация молекул воды несравнимо меньше их концентрации в растворе, и поэтому у этих ионов не происходит образования гидратного “хвоста”. Так, например, массы 83, 85 и 87 соответствуют ионам, которые образовались в процессе эмиссии при развале иона кислотного остатка уже в газовой фазе.

В масс-спектре присутствуют линии, соответствующие ионам хлора и кислотного остатка $(\text{HCl}_2\text{CCOO})^-$. Ионы хлора образуют серии с изотопами ^{35}Cl ($m/z = 35, 53, 71$) и ^{37}Cl ($m/z = 37, 55, 73$), а ионы кислотного остатка – серии с изотопами ^{35}Cl ($m/z = 127, 145, 163, 181, 199, 217$) и ^{37}Cl ($m/z = 131, 149, 167, 185$) и серии, содержащие оба изотопа ($m/z = 129, 147, 163, 165, 183, 201, 219$). Численные величины интенсивностей линий масс-спектра представлены в табл. 1 (концентрация МХК в исходном растворе равна 0.01 моль/л).

Распределение ионов кислотного остатка в зависимости от количества молекул воды в гидратных оболочках представлено на рис. 2. Можно видеть, что по мере увеличения количества молекул

Таблица 1. Масс-спектр гидратированных ионов дихлоруксусной кислоты $(\text{CHCl}_2\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ (концентрация водного раствора ДХК – 0.01 моль/л)

Масса иона	Интенсивность ионного тока, усл. ед.	Структура ионов
35	95	$^{35}\text{Cl}^-$, $(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})$
37	37.3	$^{37}\text{Cl}^-$
53	17	$(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_2$, $(^{35}\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})$
55	8.7	$(^{37}\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})$
71	15.6	$(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_3$, $(^{35}\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_2$
73	6.4	$(^{37}\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_2$
83	53	$(\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C}^-)$
85	46	$(\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC}^-)$
87	5.4	$(\text{H}^{37}\text{Cl}_2\text{C}^-)$
89	14.3	$(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_4$
91	6.7	$(^{37}\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_3$
107	6.3	$(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_5$
109	4.3	$(^{37}\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_4$
111	1.7	$(\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C}-\text{COO}^-)$
125	3.15	$(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_6$
127	100	$(\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C}-\text{COO}^-)$
129	68	$(\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC}-\text{COO}^-)$
131	9.6	$(\text{H}^{37}\text{Cl}_2\text{C}-\text{COO}^-)$
145	78.7	$(\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C}-\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})$
147	50.2	$(\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC}-\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})$
149	5.5	$(\text{H}^{37}\text{Cl}_2\text{C}-\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})$
163	58.7	$(\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C}-\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_2$
165	41.6	$(\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC}-\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_2$
167	4.2	$(\text{H}^{37}\text{Cl}_2\text{C}-\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_2$
181	32	$(\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C}-\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3$
183	15.3	$(\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC}-\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3$
185	3.7	$(\text{H}^{37}\text{Cl}_2\text{C}-\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3$
199	12	$(\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C}-\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_4$
201	8	$(\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC}-\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_4$
217	7.3	$(\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C}-\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_5$
219	4	$(\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC}-\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_5$

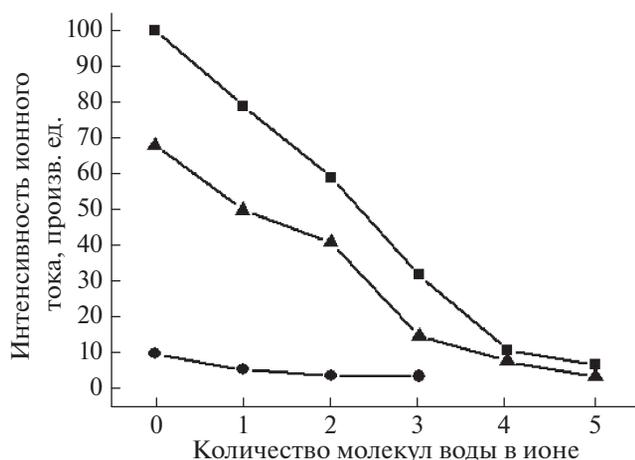


Рис. 2. Распределение ионов кислотного остатка дихлоруксусной кислоты по степени гидратации: ■ – кислотный остаток с изотопом ^{35}Cl , ▲ – кислотный остаток с изотопами ^{35}Cl и ^{37}Cl , ● – кислотный остаток с изотопом ^{35}Cl . Концентрация ДХК – 0.01 моль/л.

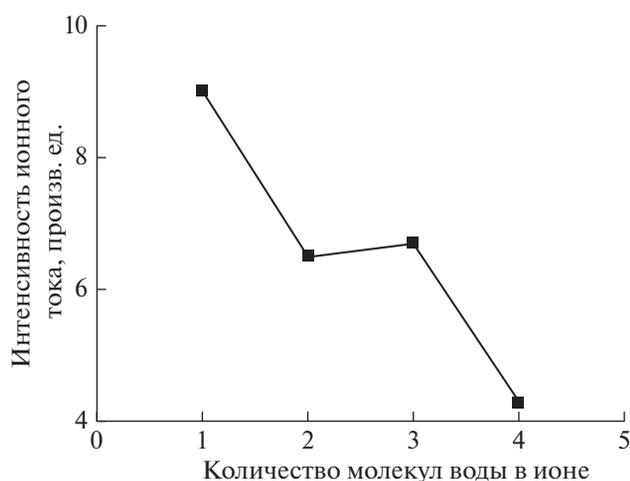


Рис. 3. Распределение образующихся ионов гидратной серии изотопа $^{37}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$ по степени гидратации. Концентрация ДХК – 0.01 моль/л.

воды в ионе их общее количество уменьшается. Полученное распределение показывает, что в водных растворах электролитов присутствуют наборы ионов с разной степенью гидратации. В данном случае при концентрации электролита 0.01 моль/л количество гидратированных ионов монотонно уменьшается с увеличением степени их гидратации. Видимо, ионы в растворе ДХК конкурируют друг с другом за молекулы воды. Условно можно выделить ионы с молекулами воды, близко окружающими ион и образующими первую гидратную оболочку иона, и ионы с молекулами воды первой и частично второй гидратных оболочек. Молекулы воды в первой гидратной оболочке прочно связа-

ны с ионом, а во второй гидратной оболочке они связаны с ионом слабее, и поэтому могут отрываться в процессе электрораспыления.

На рис. 3 приведена зависимость распределения образующихся ионов гидратной серии изотопа ^{37}Cl от степени их гидратации. Зависимость распределения интенсивности ионного тока от числа молекул воды в ионе показывает такое же поведение, что и для случая ионов с кислотным остатком. Это говорит о том, что ионы гидратной серии изотопа ^{37}Cl образовались в газовой фазе при распаде ионов с кислотным остатком.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электрораспыления водных растворов дихлоруксусной кислоты в вакуумную камеру масс-спектрографа получен масс-спектр отрицательных ионов водного раствора дихлоруксусной кислоты. Масс-спектр включает в себя серии, состоящие из гидратированных нераспавшихся ионов кислотного остатка и продуктов распада – гидратированных ионов изотопов хлора. Из анализа масс-спектра была установлена структура гидратированных ионов кислотных остатков дихлоруксусной кислоты. Кислотные свойства ДХК были нейтрализованы необходимым количеством гидроксида калия.

Распределение ионов по степени гидратации зависит от концентрации кислоты в исходном растворе. При концентрации кислоты 0.01 моль/л количество гидратированных ионов монотонно уменьшаются с увеличением степени их гидратации. Полученный масс-спектр дает информацию о распределении гидратированных ионов в растворе, что дает возможность применить масс-спектрографический метод ЭРРЭВ для определения состава водных растворов электролитов в исследованиях окружающей среды.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер АААА-А20-120021390044-2) и поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 19-05-50076 – Микромир.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Laturnus F., Fahimi I., Gryndler M. et al.* // Environ. Sci. Poll. Res. 2005. V. 12. № 4. P. 233.
2. *Weissflog L., Krueger G., Elansky N. et al.* // Chemosphere. 2006. V. 65. № 6. P. 975.
3. *Фрид М.Р., Треггер Ю.А.* Винилхлорид: химия и технология. М.: Калвис, 2008.
4. Справочник химика / Под ред. Никольского Б.П. Л.: Химия, 1971.
5. *Clemens M., Scholer H.F.* // Fresenius J. Anal. Chem. 1992. V. 344. № 1. P. 47.

6. *De Angelo A.B., Daniel F.B., Most B.M. et al.* // J. Toxicol. Environ. Health. 1997. V. 52. № 5. P. 425.
7. *Тертышина Ю.В., Карпова С.Г., Попов А.А.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 84.
8. *Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Роцин А.В. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 16.
9. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7 / Под ред. Лазарева Н.В., Левиной Э.Н. Т. 2. Л.: Химия, 1976.
10. Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух. СПб.: Изд-во АО НИИ Атмосфера, 2015.
11. *Peters R.J.B.* // J. Environ. Monitor. 2003. V. 5. № 2. P. 275.
12. *Wenger J.C., Calvé S., Sidebottom H.W. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. № 3. P. 831.
13. *Sidebottom H., Franklin J.* // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. № 9. P. 1757.
14. *Lifongo L.L., Bowden D.J., Brimblecombe P.* // Intern. J. Phys. Sci. 2010. V. 5. № 6. P. 738.
15. *Reimann S., Grob K., Frank H.* // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. № 7. P. 2340.
16. *Скурлатов Ю.И., Вичутинская Е.В., Зайцева Н.И. и др.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 42.
17. *Карпов Г.В., Виноградова О.А., Васильев Е.С. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 26.
18. *Карпов Г.В., Morozov I.I., Vasiliev E.S. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 586. P. 40.
19. *Карпов Г.В.* // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 1. С. 100.
20. *Карпов Г.В., Vasiliev E.S., Morozov I.I. et al.* // Intern. J. Chem. Kinet. 2016. V. 48. № 8. P. 442.