

УДК 541.8

ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОСУЛЬФАТ-ИОНА В ИЗОМОЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ И БРОМОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

*М.А. Ковалева¹, В.А. Федоров², В.А. Ганжа¹,
В.Г. Шрам¹, Н.Н. Лысянникова¹*

¹*Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, 660041, Россия*

²*Сибирский государственный технологический университет,
г. Красноярск, 660049, Россия*

Аннотация

Несмотря на наличие огромного фактического материала по термодинамическим параметрам комплексообразования веществ в разных растворителях, включая смешанные, полученные знания носят лишь частный характер. Для выявления более общих закономерностей актуальны исследования, позволяющие интерпретировать полученные данные с учетом взаимодействия химических форм в растворах

В работе представлен общий подход исследования слабых межмолекулярных взаимодействий в растворах, позволяющий одновременно определять и константы таких взаимодействий и параметры, характеризующие влияние на эти константы изменений в составе ионной среды, на примере хлоридов и бромидов щелочных металлов.

С помощью выявленных закономерностей оказывается возможным изучать процессы комплексообразования, разделяя эффекты среды и константы образования для простых систем или для систем с дифференцированными степенями комплексообразования. Кроме того, можно рассчитывать концентрации ионов водорода в серноокислом растворе.

Ключевые слова: растворимость, гидросульфат-ион, эффекты среды

Накопление и обобщение знаний о реакциях комплексообразования в растворах является одной из задач современной химии. Прогнозирование форм существования различных веществ в растворе, умение управлять процессами образования и разрушения являются составляющей частью таких прикладных наук, как электрохимия, гидрометаллургия, геохимия, аналитическая химия и т. д.

Несмотря на наличие огромного фактического материала по термодинамическим параметрам комплексообразования веществ в разных растворителях, включая смешанные [1, 2], полученные знания носят лишь частный характер. Для выявления более общих закономерностей актуальны исследования, позволяющие интерпретировать полученные данные с учетом взаимодействия химических форм в растворах – *вторичных эффектов среды* (α_1) [3].

Под вторичными эффектами среды подразумевается мера отклонения от идеальности в многокомпонентных растворах, которые возникают при изменении величины ионной силы и ионов ее создающих.

В настоящей работе представлена модель одновременного определения как эффектов среды, так и констант образования.

Предпосылками к созданию представленной модели разделения эффектов комплексообразования и вторичных эффектов среды послужили работы Я. Бьеррума [4], который пытался учесть эффекты среды на комплексообразование; А.Н. Флетчера, который в своих работах показал, что экспериментально определяемые константы HSO_4^- при абсолютной замене бромида натрия на бромоводородную кислоту меняются в 10 раз [5]. Большой вклад внесла Новосибирская химическая школа, представители этой школы находили константу образования и параметры, учитывающие эффекты среды, с помощью разложения показательной функции в ряд Тейлора. Но подход, правомерность которого мы доказываем, принципиально новый и позволяет определять константы образования и эффекты среды МНК, что значительно упрощает расчеты.

Для накопления информации о влиянии эффектов среды и выработки корректных подходов их разделения с процессами комплексообразования остается актуальным изучение простых систем. В частности, определенные перспективы мы связали с продолжением детального исследования протонирования SO_4^{2-} в водно-солевых системах.

Процессы комплексообразования для простых систем, а также процессы их протонирования с математической точки зрения описываются одинаково. В этом случае мы можем считать, что протонирование является самым простым процессом комплексообразования.

Общее, некоординационное определение комплексообразования включает в себе образование сложной химической формы из отдельных фрагментов. Мы рассматриваем сульфат-ион как центральный, при этом реакция присоединения протона аналогична реакции $\text{M} + \text{L} = \text{ML}$.

Нами было изучено образование гидросульфат-иона в смесях изомолярных растворов MX и HX , где $\text{M} - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ и $\text{X} - \text{Br}^-, \text{Cl}^-$, то есть исследовано протонирование SO_4^{2-} в водно-солевых системах, в которых доминирует образование только одной протонированной формы сульфат-ионов (а именно $\text{HSO}_4^-_{\text{solv}}$).

Образование гидросульфат-иона изучалось методом растворимости сульфата стронция при 25 °С в смесях изомолярных растворов двух электролитов, одним из которых являлась сильная кислота (HBr , HNO_3), а другим – соль щелочного металла соответствующей кислоты. Ионная сила принимала обычно значения 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0. Результаты исследования представлены в табл. 1 и 2.

Ошибка в сериях измерений не выходила за рамки $(1 \div 3) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Отличие между несколькими сериями измеренных значений составляет в среднем $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Определяющие растворимость равновесия можно представить с помощью базиса:

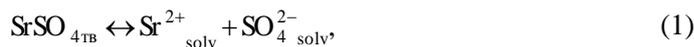


Табл. 1

Растворимость сульфата стронция (L , ммоль/л) в смесях изомолярных растворов бромидов щелочных металлов и бромоводородной кислоты

HBr, моль/л	L , ммоль/л		
	(Li, H)Br	(Na, H)Br	(K, H)Br
$I = 0.5$			
0	2.51	2.55	2.58
0.3	5.62	5.68	5.74
0.4	6.33	6.36	6.40
0.5	6.85	6.85	6.86
$I = 1.0$			
0	3.70	3.80	3.79
0.2	5.64	5.73	5.76
0.4	6.97	6.98	7.01
0.6	7.94	7.92	8.02
0.8	9.02	8.92	9.08
1.0	9.72	9.72	9.75
$I = 2.0$			
0	4.49	4.58	4.60
0.25	5.89	6.02	6.84
0.5	6.67	6.86	6.86
1.0	8.36	8.40	8.39
1.5	9.24	9.24	9.22
2.0	9.88	9.86	9.86
$I = 3.0$			
0	4.70	4.87	4.90
0.5	6.46	9.03	7.94
1.0	7.95	10.05	10.20
1.5	8.12	11.23	12.30
2.0	9.18	11.45	12.20
2.5	9.23	11.25	11.98
3.0	10.04	10.04	10.00
$I = 4.0$			
0	4.80	4.98	5.02
0.5	6.10	8.02	10.02
1.0	6.86	9.02	10.23
2.0	8.25	10.46	12.68
3.0	9.12	10.97	11.98
4.0	10.42	10.40	10.44

и, соответственно, уравнениями закона действующих масс (ЗДМ):

$$K_{\text{SO}}^{\ominus} = [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}], \quad K_{\text{SO}}^{\ominus} = \text{ПР}^{\ominus}, \quad (3)$$

$$\beta_1^{\ominus} = [\text{HSO}_4^-][\text{SO}_4^{2-}]^{-1}[\text{H}^+]^{-1}. \quad (4)$$

В уравнениях (3) и (4) и далее для упрощения нижний индекс “solv” опускается, а верхний индекс \ominus означает отнесение соответствующей константы к реальной ситуации в исследуемом растворе.

Табл. 2

Растворимость сульфата стронция (L , ммоль/л) в смесях изомолярных растворов хлоридов щелочных металлов и хлороводородной кислоты

HCl, моль/л	L , ммоль/л		
	(Li, H)Cl	(Na, H)Cl	(K, H)Cl
$I = 0.5$			
0	2.90	2.60	3.26
0.3	6.03	5.84	6.58
0.4	6.53	6.55	6.70
0.5	6.78	6.83	6.81
$I = 1.0$			
0	3.68	3.80	4.86
0.2	6.03	6.09	7.12
0.4	7.19	7.50	8.23
0.6	8.21	8.34	8.98
0.8	8.81	8.95	9.53
1.0	9.70	9.76	9.70
$I = 2.0$			
0	1.77	4.48	5.79
0.25	6.01	6.70	8.19
0.5	8.05	8.82	10.3
1.0	9.78	10.41	12.13
1.5	11.29	11.65	13.04
2.0	12.14	12.17	12.15
$I = 3.0$			
0	4.73	4.73	7.84
0.5	7.10	8.67	13.49
1.0	8.64	10.37	14.29
1.5	8.12	11.23	12.30
2.0	10.33	11.90	14.38
2.5	9.23	11.67	12.77
3.0	11.47	11.50	11.47
$I = 4.0$			
0	3.45	4.09	8.03
0.5	5.94	8.50	13.77
1.0	7.06	10.40	14.26
2.0	8.50	11.49	13.80
3.0	9.44	11.07	12.42
4.0	10.60	10.65	10.68

Но можно использовать и другой базис, заменив уравнение равновесия (2) на другое:



Изменяется в этом случае и уравнение ЗДМ:

$$K_{s1}^{\ominus} = [\text{Sr}^{2+}][\text{HSO}_4^-][\text{H}^+]^{-1} \quad (6)$$

Константы, являясь искомыми содержательными параметрами в приведенных выше уравнениях ЗДМ, связаны между собой соотношением:

$$\beta_1^{\ominus} = K_{s1}^{\ominus} \cdot (K_{s0}^{\ominus})^{-1} \quad (7)$$

Согласно (1)–(6) растворимость (L) сульфата стронция равна

$$\begin{aligned} L &= [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_4^{2-}] + \beta_1^\ominus [\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}^+] = \\ &= [\text{SO}_4^{2-}] (1 + \beta_1^\ominus [\text{H}^+]) = K_{s0}^\ominus [\text{Sr}^{2+}]^{-1} (1 + K_{s1}^\ominus \cdot (K_{s0}^\ominus)^{-1} [\text{H}^+]). \end{aligned} \quad (8)$$

Связыванием Sr^{2+} с SO_4^{2-} в исследуемых растворах можно пренебречь, поэтому равновесная концентрация ионов стронция равна их общей концентрации и, следовательно, растворимости SrSO_4 , то есть $[\text{Sr}^{2+}] = L$. Отсюда следует

$$L^2 = K_{s0}^\ominus + K_{s1}^\ominus [\text{H}^+] = K_{s0}^\ominus (1 + \beta_1^\ominus [\text{H}^+]), \quad (9)$$

и функция закомплексованности сульфат-ионов (Φ) может быть представлена в виде

$$\Phi = \frac{L^2}{L_0^2} = 1 + \beta_1^\ominus \exp(-\alpha_1 [\text{H}^+]) \cdot [\text{H}^+] = 1 + \beta_1^\ominus \exp(-\alpha_1 \cdot C_{\text{H}^+}) \cdot C_{\text{H}^+}, \quad (10)$$

где L_0 – растворимость сульфата стронция в отсутствие кислоты; α_0 – количественная характеристика эффектов среды для равновесия (1) и α_1 – для равновесия (5). Верхний индекс \ominus означает отнесение соответствующей константы к изомолярному раствору исследуемого электролита.

Уравнение (10) преобразуется в соотношение

$$\varphi = \lg[(\Phi - 1) \cdot (C_{\text{H}^+})^{-1}] = \lg \beta_1^\ominus - \alpha_1 C_{\text{H}^+}, \quad (11)$$

которое можно разрешить относительно неизвестных β_1^\ominus и α_1 .

В соответствии с предложенной моделью разделения эффектов комплексообразования и вторичных эффектов среды [6] обрабатывали экспериментальные данные по растворимости SrSO_4 в изомолярных растворах (M, N)X, где M – Li^+ , Na^+ , K^+ и X – Br^- , Cl^- . В результате получали оценки величин констант образования β_1^\ominus , величину, отражающую взаимодействие химических форм в растворах (вторичные эффекты среды α_1), и рПП $^\ominus$. Результаты расчетов приведены в табл. 3 и 4.

Оценки вторичных эффектов среды α_1 оказались практически не зависящими от ионной силы во всем интервале 0.5–4.0, поэтому мы сочли возможным их усреднить. Соответствие этого факта ожиданиям из суммы предшествующих знаний является дополнительным подтверждением данной модели учета вторичных эффектов среды.

Далее полученные параметры анализировали в зависимости от ионной силы, природы катиона и аниона инертной соли.

Присутствие хлорид- и бромид-анионов аналогичным образом влияет на растворимость сульфата стронция, а именно при всех ионных силах при увеличении концентрации кислоты растворимость SrSO_4 увеличивается. При $I = 0.5$; 1.0 и 2.0 зависимости функции закомплексованности от кислотности раствора носят линейный характер; начиная с ионной силы, равной 3, зависимости имеют максимумы, что говорит о наложении эффектов среды на комплексообразование при замене индифферентного электролита на кислоту. При замене протона на литий для всех исследуемых значений ионных сил зависимости линейны. Такая ситуация может быть объяснена относительной близостью размеров гидратированного иона Li^+ и иона гидроксония H_3O^+ , так как, на наш взгляд, эффекты

Табл. 3

Результаты расчета величин α_1 , $\lg \beta_1^\circ$ и pPP° для систем (Li, H)Br, (Na, H)Br, (K, H)Br при $T = 298$ К

I	(Li, H)Br			(Na, H)Br			(K, H)Br		
	$\alpha_1 \pm$ 0.03	$\lg \beta_1^\circ \pm$ 0.04	$pPP^\circ \pm$ 0.06	$\alpha_1 \pm$ 0.03	$\lg \beta_1^\circ \pm$ 0.04	$pPP^\circ \pm$ 0.06	$\alpha_1 \pm$ 0.06	$\lg \beta_1^\circ \pm$ 0.04	$pPP^\circ \pm$ 0.06
0.5	0.11	1.12	5.11	0.17	1.08	5.20	0.22	1.23	5.20
1	0.09	0.80	4.84	0.14	0.90	4.85	0.27	0.94	4.89
2	0.08	0.40	4.67	0.14	0.63	4.69	0.20	0.63	4.75
3	0.11	0.23	4.63	0.14	0.75	4.63	0.29	0.42	4.64
4	0.09	0.40	4.60	0.18	1.50	4.62	0.20	0.86	4.64
α_{1cp}	0.09			0.15			0.24		

Табл. 4

Результаты расчета величин α_1 , $\lg \beta_1^\circ$ и pPP° для систем (Li, H)Cl, (Na, H)Cl, (K, H)Cl при $T = 298$ К

I	(Li, H)Cl			(Na, H)Cl			(K, H)Cl		
	$\alpha_1 \pm$ 0.05	$\lg \beta_1^\circ \pm$ 0.04	$pPP^\circ \pm$ 0.06	$\alpha_1 \pm$ 0.03	$\lg \beta_1^\circ \pm$ 0.04	$pPP^\circ \pm$ 0.06	$\alpha_1 \pm$ 0.06	$\lg \beta_1^\circ \pm$ 0.04	$pPP^\circ \pm$ 0.06
0.5	0.35	1.13	5.07	0.33	1.16	5.10	0.51	1.12	4.97
1	0.19	0.94	4.87	0.24	0.95	4.84	0.30	0.78	4.63
2	0.09	0.80	4.75	0.16	0.83	4.70	0.24	0.73	4.47
3	0.08	0.44	4.65	0.19	0.77	4.65	0.39	0.78	4.21
4	0.11	0.63	4.92	0.20	1.93	4.78	0.38	0.79	4.19
α_{1cp}	0.12			0.20			0.33		

среды во многом определяются различием в свойствах гидратированных ионов, которые формируют состав ионной среды.

В качестве примера приведена зависимость функции закомплексованности сульфата стронция от концентрации протонов (C_{H^+}) для хлороводородной и бромоводородной кислот при $I = 4$ (рис. 1).

Следует также отметить, что бромид-ион подобно хлорид-иону в качестве противоиона дифференцирует действие катионов на эффекты среды. Наименьшая величина α_1 наблюдается для растворов (Li, H)Br; в ряду LiBr, NaBr, KBr значение α_1 увеличивается, аналогичная тенденция повторяется и в хлоридной системе (табл. 5). Исходя из анализа полученных данных, можно предположить, что вторичные эффекты среды будут в большей степени зависеть от характеристики катиона, образующего ионную среду.

Найденные величины $\lg \beta_1^\circ$ и pPP° экстраполировали на нулевую ионную силу, используя уравнение Васильева [7]:

$$\lg \beta_1^\circ - \frac{\Delta Z^2 A \sqrt{I}}{1 + 1.6 \sqrt{I}} = \lg \beta_1^0 - bI, \quad (12)$$

$$pPP^\circ + \frac{\Delta Z^2 A \sqrt{I}}{1 + 1.6 \sqrt{I}} = pPP^0 + bI. \quad (13)$$

где ΔZ^2 – алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов, участвующих в равновесии, равна 4 при расчете $\lg \beta_1^0$ и 8 при pPP^0 .

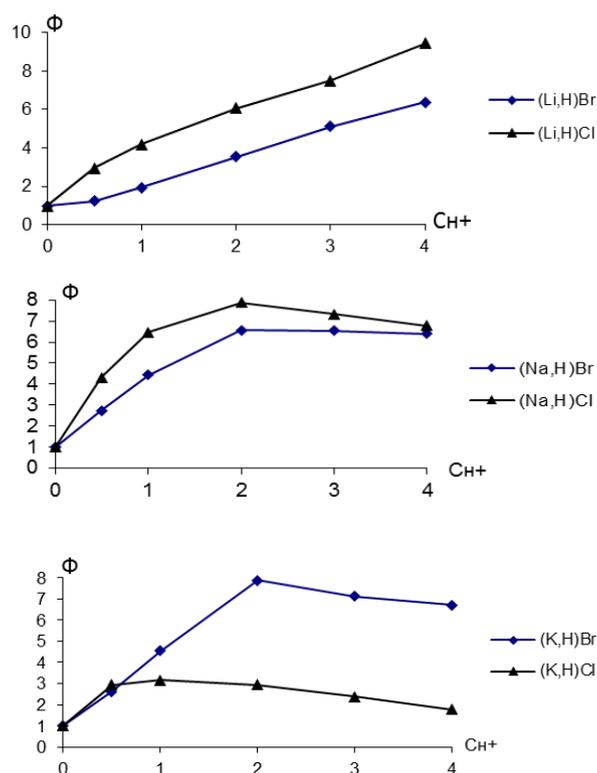


Рис. 1. Зависимость функции закомплексованности Φ от C_{H^+} для бромидной и хлоридной систем при $I = 4$

Табл. 5

Средние значения вторичных эффектов среды (α_1) для изомолярных растворов $(Li, H)Br$, $(Na, H)Br$, $(K, H)Br$ и $(Li, H)Cl$, $(Na, H)Cl$, $(K, H)Cl$

Параметр	$(Li, H)Br$	$(Na, H)Br$	$(K, H)Br$
Среднее значение α_1	0.09	0.15	0.24
	$(Li, H)Cl$	$(Na, H)Cl$	$(K, H)Cl$
	0.12	0.20	0.33

Полученный результат свидетельствует о том, что модель, заложенная нами в основу разделения эффектов комплексообразования и эффектов среды, вполне оправдана, так как найденные значения $\lg \beta_1^0$ и pPP^0 удовлетворительно сходятся между собой для системы $(M, H)Br$ (1.07 ± 0.02 ; 6.52 ± 0.07) и $(M, H)Cl$ (1.62 ± 0.05 ; 6.45 ± 0.08) с разным металлом и другими ранее полученными результатами.

В заключение отметим, что найденные значения констант образования гидросульфат-иона и параметры неидеальности могут служить справочным материалом, который позволит с большой точностью рассчитывать концентрацию ионов водорода в растворах серной кислоты. Разработанный подход и выявленные в работе закономерности могут быть использованы при исследовании равновесий образования комплексов малой и средней устойчивости.

Литература

1. Школьников Е.В. Термодинамический расчет растворимости твердых гидроксидов элементов IIIA группы в воде и водных средах // Журн. прикл. химии. – 2008. – Т. 81, № 9. – С. 1428–1431.
2. Миронов И.В. Влияние эффектов среды и комплексообразование в растворах электролитов. – Новосибирск: Изд-во ИНХ СО РАН, 2003. – 238 с.
3. Федоров В.А., Белеванцев В.И., Баталина Л.С. Вторичные эффекты среды на первой ступени протонирования SO_4^{2-} в водно-солевых растворах // Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80, № 2. – С. 263–268.
4. Bjerrum J. Determination of small stability constants. A spectrophotometric study of copper(II) chloride complexes in hydrochloric acid // Acta Chem. Scand. A. – 1976. – V. 41, No 6. – P. 328–334.
5. Fletcher A.N. Bisulphate dissociation quotient in mixed electrolytic solutions // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1964. – V. 26, No 6. – P. 955–960.
6. Баталина Л.С. Эффекты среды при образовании гидросульфат-иона в водно-солевых растворах: Дис. ... канд. хим. наук. – Красноярск, 2006. – 117 с.
7. Васильев В.П. Термодинамические свойства электролитов. – М.: Высш. шк., 1982. – 317 с.

Поступила в редакцию
04.06.16

Ковалева Мария Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры топливообеспечения и горюче-смазочных материалов

Сибирский федеральный университет
пр. Свободный, д. 79, г. Красноярск, 660041, Россия
E-mail: Lera0727@yandex.ru

Федоров Владислав Андрианович, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии

Сибирский государственный технологический университет
пр. им. газеты «Красноярский рабочий», д. 31, г. Красноярск, 660049, Россия
E-mail: chem@sibstu.kts.ru

Ганжа Владимир Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры топливообеспечения и горюче-смазочных материалов

Сибирский федеральный университет
пр. Свободный, д. 79, г. Красноярск, 660041, Россия
E-mail: Vladimiringanzha@yandex.ru

Шрам Вячеслав Геннадьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры топливообеспечения и горюче-смазочных материалов

Сибирский федеральный университет
пр. Свободный, д. 79, г. Красноярск, 660041, Россия
E-mail: shram18rus@mail.ru

Лысянникова Наталья Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры топливообеспечения и горюче-смазочных материалов

Сибирский федеральный университет
пр. Свободный, д. 79, г. Красноярск, 660041, Россия
E-mail: nataly.nm@mail.ru

Formation of Hydrogen-Ion in Isomolar Solution of Hydrochloric and Hydrobromic Acids and Their SaltsM.A. Kovaleva^{a*}, V.A. Fedorov^{b**}, V.A. Ganja^{a***},
V.G. Shram^{a****}, N.N. Lysyannikova^{a*****}^aSiberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia^bSiberian State Technological University, Krasnoyarsk, 660049 RussiaE-mail: *Lera0727@yandex.ru, **chem@sibstu.kts.ru, ***Vladimirganzha@yandex.ru,
****shram18rus@mail.ru, *****nataly.nm@mail.ru

Received June 4, 2016

Abstract

Despite the presence of a large amount of factual material on thermodynamic parameters of complexation of agents in different solvents, including mixed ones, obtained knowledge is specific in nature. In order to identify more general patterns, studies are relevant that would allow to interpret the obtained data taking into account the interaction between chemical forms in solutions.

This paper presents a general approach to studying weak ionic interactions in solutions that allows to simultaneously determine the constants of these interactions and the parameters characterizing the influence of changes in the ionic environment on these constants by the example of chlorides and bromides of alkali metals.

The obtained constants for hydrosulfate-ion formation and the imperfection parameters can be a reference material for more accurate calculation of the concentration of hydrogen ions in sulfuric acid solutions. The developed approach and patterns identified in the work can be used to study the balanced states for formation of low and medium stable complexes.

Keywords: solubility, hydrosulfate ion, environmental effects

Figure Captions

Fig. 1. Dependence of the complexation function F on C_{H^+} for the bromide and chloride system at $I = 4$.

References

1. Shkol'nikov E.V. Thermodynamic calculation of the solubility of solid hydroxides of group IIIa elements in water and aqueous media. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2008, vol. 81, no. 9, pp. 1503–1507.
2. Mironov. I.V. The Effect of Environment and Complex Formation in Solutions of Electrolytes. Novosibirsk, Izd. INKh Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2003, 238 p. (In Russian)
3. Fedorov V.A., Belevantsev V.I., Batalina L.S. Secondary environment effects on the first step of the protonation of SO_4^{2-} in saline aqueous solutions. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2006, vol. 80, no. 2, pp. 200–204.
4. Bjerrum J. Determination of small stability constants. A spectrophotometric study of copper(II) chloride complexes in hydrochloric acid. *Acta Chem. Scand., Ser A*, 1976, vol. 41, no. 6, pp. 328–334.
5. Fletcher A.N. Bisulphate dissociation quotient in mixed electrolytic solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, vol. 26, no. 6, pp. 955–960.
6. Batalina L.S. Effects of environment in the formation of hydrosulphate ion in water-salt solutions. *Cand. Chem. Sci. Diss.* Krasnoyarsk, 2006. 117 p. (In Russian)

-
7. Vasil'ev V.P. Thermodynamic Properties of Electrolytes. Moscow, Vyssh. Shk., 1982. 317 p. (In Russian)
-

Для цитирования: Ковалева М.А., Федоров В.А., Ганжа В.А., Шрам В.Г., Лысянникова Н.Н. Образование гидросульфат-иона в изомолярных растворах хлороводородной и бромоводородной кислот и их солей // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2016. – Т. 158, кн. 3. – С. 381–390.

For citation: Kovaleva M.A., Fedorov V.A., Ganja V.A., Shram V.G., Lysyannikova N.N. Formation of hydrogen-ion in isomolar solution of hydrochloric and hydrobromic acids and their salts. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2016, vol. 158, no. 3, pp. 381–390. (In Russian)