

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 541.183.12
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-6-465-472>

Поступило в редакцию 21.02.2023
Received 21.02.2023

Академик В. С. Солдатов, Е. Г. Косандрович, Т. В. Безъязычная

*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

**АНОМАЛЬНОЕ НАБУХАНИЕ В ВОДЕ КАРБОКСИЛЬНОГО ИОНИТА
В ФОРМАХ ИОНОВ АММОНИЯ И ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ**

Аннотация. Волокнистый карбоксильный ионит, полученный пост-радиационной прививкой полиакриловой кислоты к полипропиленовому волокну, в аммониевой форме обладает аномально низким набуханием, соответствующим 10 моль воды на эквивалент, а в форме иона тетраэтиламмония (NEt_4^+) – аномально высоким, равным 25 моль воды/экв. Учитывая, что NH_4^+ является гидрофильной частицей, а NEt_4^+ – гидрофобной, этот факт кажется парадоксальным. Делается попытка объяснить это явление с использованием молекулярного моделирования (*ab initio* расчеты структуры гидратных комплексов в приближении Хартри–Фока и молекулярной орбитали как линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО) с базисным набором 6-31G) в сочетании с моделью Преобладающих гидратов, позволившей рассчитать теоретические изотермы сорбции воды ионитом из паровой фазы и сопоставить их с экспериментальными данными. Аномально низкое набухание ионита в NH_4^+ -форме вызвано образованием прочной связи карбоксилатного аниона с аммонием со значительной долей ковалентности за счет наложения кулоновского взаимодействия ионов и образования водородной связи между ними. Аномально высокое набухание NEt_4^+ -форм вызвано отсутствием сильного взаимодействия между катионами и карбоксилатными группами из-за невозможности их сближения по стерическим причинам. Высокое набухание ионита вызвано отсутствием блокировки гидрофильных карбоксилатных групп ионита водородными связями с катионом. Матрица ионита не содержит кросс-агента и не создает пространственного ограничения для высокого набухания ионита.

Ключевые слова: карбоксильные иониты, набухание, аммоний, тетраэтиламмония ионы, гидратация, молекулярное моделирование

Для цитирования. Солдатов, В. С. Аномальное набухание в воде карбоксильного ионита в формах ионов аммония и тетраэтиламмония / В. С. Солдатов, Е. Г. Косандрович, Т. В. Безъязычная // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2023. – Т. 67, № 6. – С. 465–472. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-6-465-472>

Academician Vladimir S. Soldatov, Evgenii G. Kosandrovich, Tatiana V. Bezyazychnaya

*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus*

**ABNORMAL SWELLING IN WATER OF CARBOXYLIC ION EXCHANGER IN THE FORMS
OF AMMONIUM AND TETRAETHYLAMMONIUM IONS**

Abstract. A fibrous carboxylic ion exchanger, obtained by post-radiation grafting of polyacrylic acid to polypropylene fiber, in the ammonium form has an abnormally low swelling in water, corresponding to 10 moles of water per equivalent, and in the form of tetraethylammonium ion (NEt_4^+) – abnormally high 25 moles of water/eq. Considering that NH_4^+ is a hydrophilic particle and NEt_4^+ is hydrophobic, this fact seems paradoxical. The article attempts to explain this phenomenon using molecular modeling (*ab initio* calculations of the structure of hydrate complexes in the HF MO LCAO approximation with the 6-31G basis set) in combination with the Predominant Hydrates Model, which made it possible to calculate the theoretical water sorption isotherms of the ion exchanger and compare them with experimental data. The abnormally low swelling of the ion exchanger in the NH_4^+ -form is caused by the formation of a strong bond between the carboxylate anion and ammonium with a significant degree of covalence due to the superposition of the Coulomb interaction of the ions and the formation

of a hydrogen bond between them. The abnormally high swelling of NEt_4^+ -forms is caused by the absence of a strong interaction between cations and carboxylate groups due to the impossibility of their convergence due to steric reasons. The high swelling of the ion exchanger is caused by the absence of blocking of the hydrophilic carboxylate groups of the ion exchanger by hydrogen bonds with the cation. The ion exchanger matrix does not contain a cross agent and does not create a spatial restriction for the high swelling of the ion exchanger.

Keywords: carboxylic ion exchangers, swelling, ammonium, tetraalkylammonium ions, hydration, molecular modeling

For citation. Soldatov V. S., Kosandrovich E. G., Bezyazychnaya T. V. Abnormal swelling in water of carboxylic ion exchanger in the forms of ammonium and tetraethylammonium ions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2023, vol. 67, no. 6, pp. 465–472 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-6-465-472>

Введение. Четвертичные аммониевые основания занимают особое место среди электролитов. Они сочетают свойства сильных неорганических щелочей и гидрофобных неполярных веществ. Подобно неорганическим электролитам они хорошо растворимы в воде [1], но, в отличие от них, этот процесс энергетически невыгоден и происходит с увеличением энтальпии благодаря возрастанию энтропии [2]. Это характерно для гидрофобных веществ и послужило одним из поводов для появления семантически противоречивого термина «гидрофобная гидратация» [3]. В настоящее время соединения этого класса нашли значительное практическое применение как лекарственные вещества, межфазные катализаторы, моющие средства, компоненты кремов и гигиенических средств, и в других областях практики. Исследуя свойства карбоксильного катионита с полиакрилатной матрицей в формах ионов аммония и всех этиламмониевых ионов, мы обнаружили, что он обладает аномально высоким набуханием в воде в форме иона тетраэтил-аммония (NEt_4^+) – самого гидрофобного из исследованных ионов, и самым низким набуханием в форме NH_4^+ – наиболее гидрофильного иона. С точки зрения традиционных представлений о взаимосвязи набухания ионитов и гидрофильности насыщающих их противоионов такой факт парадоксален. В настоящем сообщении приводится интерпретация этого явления на основе информации, полученной при совместном применении квантово-химического расчета структуры молекулярной модели этого ионита и термодинамического исследования изотермы сорбции воды с помощью модели Преобладающих гидратов (МППГ) [4]. Параллельно с NEt_4^+ приводятся аналогичные данные для NH_4^+ формы это же ионита. Последний взят как гидрофильный антипод иона NEt_4^+ .

Свойства ионита. Ионит, свойства которого сопоставляются с результатами проведенных расчетов, представлял собой полипропиленовое волокно с привитой на него полиакриловой кислотой. Способ его получения и свойства описаны в [5]. Методика изучения сорбции воды ионитом и полученные результаты представлены в [6]. Карбоксильные группы фиксированы на отрезках полиакрилатных цепей, привитых на основные полипропиленовые цепи, и равномерно распределены по объему волокна. Ионит не содержит кросс-агента. Его полная обменная емкость 4,2 м-экв/г Н-формы. Набухание в жидкой воде в NH_4^+ форме 12 моль воды/экв, в NEt_4^+ форме 35 моль воды/экв. Набухание в насыщенном водяном паре при 25 °С – 10 и 25 моль воды/экв соответственно. Различие в набухании из жидкости и пара называется парадоксом Шредера и не имеет однозначного объяснения [7]. При выполнении термодинамических расчетов использовалось набухание из пара, экстраполированное на 100 % относительную влажность.

Компьютерный эксперимент и термодинамические расчеты. В качестве молекулярной модели ионита выбран кластер, содержащий отрезок алифатической цепи с четырьмя карбоксилатными группами, заряды которых компенсированы ионами NEt_4^+ или NH_4^+ . Концы полимерной цепи замкнуты метильными группами. Кластеры содержали 56 молекул воды, что приблизительно соответствует реальному набуханию ионитов этого типа. Исследованные кластеры далее обозначены как $(\text{R-Et}_4^+)_4 \cdot 56\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{R-NH}_4^+)_4 \cdot 56\text{H}_2\text{O}$.

Расчет структуры кластера проводился в приближении Хартри–Фока и МО ЛКАО с базисным набором 6-31G. По данным расчета расстояний от центра катионов до атомов кислорода молекул воды и карбоксилатных групп построены диаграммы их ранговых распределений « $L_{\text{O}}-N_L$ », которые были использованы при расчете состава эффективных гидратов в кластерах с использованием процедуры, описанной в [5].

Расчет теоретических изотерм сорбции воды ионитом из газовой фазы $W = f(P / P_0)$ проводился с помощью модели «Преобладающих гидратов», основные уравнения которой в адаптированной для данного случая форме, представлены ниже.



$$K_{Hi} = \frac{[RI \cdot q_i H_2O]}{[RI][H_2O]^{q_i}} = \frac{X_{Hi}}{X_R \alpha^{q_i}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{Wi}^0 q_i}{RT}\right), \quad (2)$$

$$n_{Hi} = K_{Hi} \left(1 - \sum_i n_{Hi}\right) \alpha^{q_i}, \quad (3)$$

$$n_{WF} = \frac{\alpha \left(W_0 - \sum_i q_i n_{Hi}\right)}{1 + W_0 - \sum_i q_i n_{Hi} - \alpha \left(W_0 - \sum_i q_i n_{Hi}\right)}, \quad (4)$$

$$W = \sum_i q_i n_{Hi} + n_{WF}, \quad (5)$$

$$p_{w1} = n_{w1} / (n_{w1} + n_{c1}), \quad (6)$$

где $\alpha = P / P_0$ – активность воды, равная относительной влажности газовой фазы; W – сорбция воды ионитом, $W_0 = W$ при $P = P_0$; K_{Hi} – константа образования i -гидрата; ΔG_{Wi}^0 – свободная энергия образования i -гидрата (ΔG_{Hi}^0), отнесенная к одной молекуле воды; q_i – число молекул воды в гидрате i ; n_{Hi} , n_{WF} – числа молей гидратов и свободной воды; n_{wi} и n_{ci} – числа атомов кислорода молекул воды и карбоксилатной группы в i -м координационном слое катиона; $p_{w1} = n_{w1} / (n_{w1} + n_{c1})$ – частота нахождения молекулы воды в первом координационном слое катиона.

Процедура расчета детально описана в [5] и будет кратко объяснена в соответствующем месте в тексте.

Система уравнений (1)–(6) позволяет рассчитать теоретическую изотерму сорбции воды $W = f(P / P_0)$, если известны следующие параметры: ΔG_{Wi}^0 , i , q_i , p_{w1} и W_0 .

Параметры i , q_i , p_{w1} находятся из анализа диаграмм рангового распределения по расстояниям атомов кислорода от азота L_O-N_L , которые были определены прямым измерением на трехмерных изображениях структур, используя стандартные возможности программы HyperChem. Расстоя-

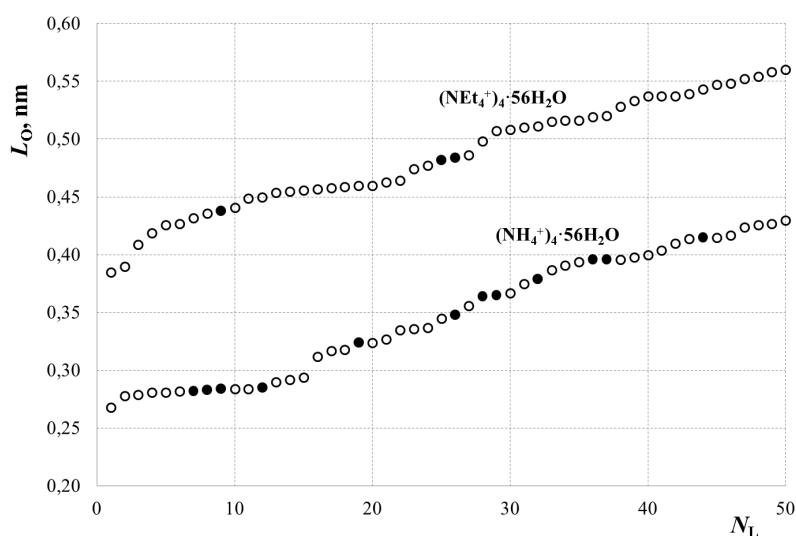


Рис. 1. Диаграммы ранговых распределений атомов кислорода по расстояниям от атомов азота.

Светлые символы относятся к молекулам воды, темные – к карбоксилатным группам

Fig. 1. Diagrams of rank distributions of oxygen atoms by distances from nitrogen atoms.

Light symbols refer to water molecules, dark symbols refer to carboxylate groups

ния L_O , измеренные от каждого атома азота до каждого атома кислорода, сортировались по величине (рангу) с присвоением номера $N_L = 1$ кратчайшему из них и объединялись в один массив данных L_O-N_L , диаграммы которых представлены на рис. 1.

Результаты и их обсуждение. На диаграммах расстояния кислорода воды и карбоксилатной группы обозначены разными символами. Видно, что они образуют общие кривые.

Из диаграмм видно, что карбоксилатные анионы не образуют отдельных групп, а располагаются без видимого порядка между молекулами воды. Диаграмма L_O-N_L кластера $(R-NH_4^+)_4 \cdot 56H_2O$ имеет почти плоский участок, соответствующий 15 приблизительно равноудаленным от атома N атомам кислорода молекул воды (O_w) и карбоксилатных групп (O_c), образующих плотные координационные слои вокруг четырех ионов аммония. Еще один атом кислорода находится в переходном состоянии, которое соответствует его пребыванию в непосредственной близости от катиона в течение некоторой части времени наблюдения. С учетом этой неопределенности можно констатировать, что в координационном слое аммония находится 11 O_w и 4 O_c атомов, и параметр $p_{w1} = 11 / (11 + 4) = 0,73$. Для $i = 1$, в соответствии с принятым алгоритмом выбора параметров в МПГ, вначале выбираем значение $q_i = 1$. Оказалось, что при таком выборе перечисленных параметров кривая сорбции воды, рассчитанная по (1)–(6), практически совпадает с экспериментальными данными, если $\Delta G_{Wi}^0 = -18$ кДж/моль воды, или $\Delta G_{Hi}^0 = -13$ кДж/моль гидрата (рис. 2).

Ион аммония встраивается в структуру воды, практически не нарушая ее. Только одна молекула воды образует с ним гидрат, в котором она связана прочнее, чем с другими молекулами воды в ее окружении. Большая часть воды в карбоксильном ионите в NH_4^+ форме не отличается от объемной воды по этому параметру. Литературные данные о гидратации иона аммония в водных растворах его различных солей (чаще всего хлоридов и сульфатов) сильно различаются между собой и по-разному интерпретируются разными авторами [8–11]. Различия в числах гидратации связаны с отсутствием общепринятого определения понятия «гидрат». Полученные в настоящей работе количественные параметры гидратации относятся к моментальной (не усредненной по времени) структуре кластеров. В случае иона аммония признаком принадлежности молекулы воды к гидрату принимается соблюдение двух условий: (1) достаточно близкое сосед-

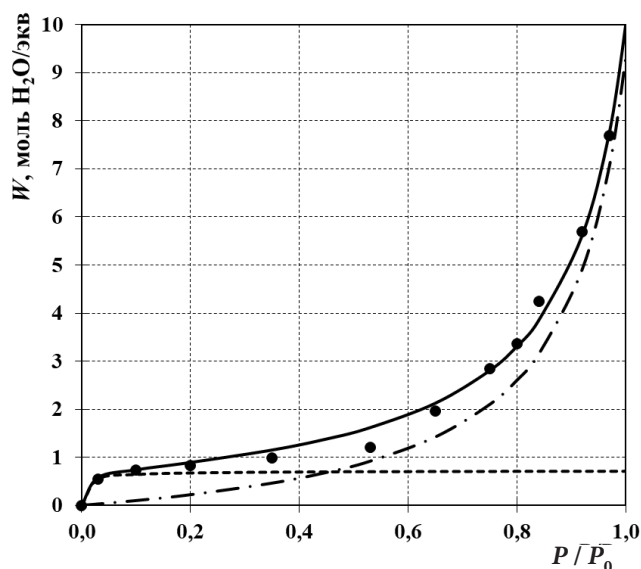


Рис. 2. Изотерма сорбции паров воды NH_4^+ формой ионита из газовой фазы и содержание в ионите гидратной и свободной воды (пунктир и штрих-пунктир). Точки – экспериментальные данные; сплошная линия – общее количество поглощенной воды (расчет по МПГ со следующими параметрами: $i = 1, q_i = 1, p_{w1} = 0,73, \Delta G_{Wi}^0 = -18$ кДж/моль; $W_0 = 10$ моль $H_2O/экв$)

Fig. 2. Isotherm of water vapor sorption by NH_4^+ ionic form of the ion exchanger from the gas phase and the content of hydrated and free water in the ion exchanger (dashed and dash-dotted lines). Points – experimental data; solid line – total amount of absorbed water (calculated by Predominant Hydrates Model (PHM) with the following parameters: $i = 1, q_i = 1, p_{w1} = 0.73, \Delta G_{Wi}^0 = -18$ kJ/mol; $W_0 = 10$ mol H_2O/eq)

ство молекулы воды с гидратирующей частицей и (2) более высокие по абсолютной величине свободные энергии связи молекул воды с частицей, чем с молекулами воды в ее объеме. В случае аммония вокруг его центра могут располагаться 4 атома кислорода, что соответствует его максимальному координационному числу 4. В [12] доказано, что в водных средах две из трех или четырех молекул воды имеют особенно высокие энергии водородных связей с NH_4^+ . Можно предположить, что они расходуются на образование связей с одним из атомов кислорода карбоксилатной группы и одной из ближайших молекул воды. Действительно, оказалось, что из этих четырех O атомов достаточно (и необходимо) учесть только образование моногидрата $\text{H}_3\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{OH}_2$, чтобы получить практически точное совпадение теоретической изотермы сорбции с экспериментальной (рис. 2), так как только ее свободная энергия связи с ионом отличается от энергии взаимодействия с молекулами воды, не входящими в гидрат. Несмотря на довольно близкие значения длин водородных связей между ионом аммония и кислородом воды или карбоксилатной группой, они имеют существенное отличие: связь $-\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}_c$ имеет значительную долю ковалентности (порядок связи $\text{Bo} \approx 0,10-0,12$), а связи $-\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}_w$ чисто ионные ($\text{Bo} < 0,5$).

При расчетах гидратации карбоксильного и сульфокатионитов в формах ионов щелочных металлов [5] мы также обнаруживали во всех случаях образование моногидратов, однако в этих случаях остальные молекулы воды, находящиеся в первом координационном слое катиона, входят в состав второго гидрата. Наличие одной из молекул воды в первом координационном слое, сильнее других связанной с ионом, отражает флюктуации расстояний $\text{I}^+\cdots\text{OH}_2$, и вызванные этим флюктуации ΔG_{H}^0 , которые могут наблюдаться на моментальных снимках структуры кластера, но отсутствовать на усредненных по времени их образах. Таким образом, в данном случае мы получаем в явном виде предполагаемый конкретный образ одной из возможных структур гидрата и его энергетическую характеристику.

Радикально иная ситуация наблюдается при гидратации этого же ионита в форме иона тетраэтиламмония. Ион NEt_4^+ по общепринятым представлениям является гидрофобной заряженной частицей, не способной к сильному взаимодействию с молекулами воды. Диаграмма рангового распределения $L_{\text{O}}-N_L$ атомов кислорода кластера $(\text{R}-\text{Et}_4^+)_4 \cdot 56\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) имеет важные отличия от диаграммы $(\text{R}-\text{NH}_4^+)_4 \cdot 56\text{H}_2\text{O}$. Расстояния от атомов кислорода воды и карбоксилатных групп до центрального атома иона настолько велики, что они не допускают образования водородных связей. Ближайшее расстояние от атома кислорода до атома азота составляет 0,38 нм, что больше, чем расстояние до наиболее удаленного от него атома водорода этильных групп (0,34 нм). Поэтому он является ионом с «плотной» структурой [13], что исключает образование клатратоподобных структур вокруг алкильных групп катиона, как предполагается в [1]. Координационные слои из атомов кислорода вокруг катионов отсутствуют. Поэтому для расчета теоретической изотермы сорбции не может быть применен алгоритм, принятый для аммония и других небольших ионов, образующих контактные гидраты. В этом случае для нахождения параметров МПГ использовался метод свободного подбора параметров. Он проводился от меньшего к большему при соблюдении двух условий: (1) каждый предыдущий преимущественный гидрат должен содержать меньше молекул воды, чем последующий, и (2) его ΔG_{Hi}^0 должно быть больше последующего по абсолютной величине. Параметры, позволившие корректно описать изотерму сорбции в этом случае (рис. 3), оказались следующими: $W_0 = 25$ моль $\text{H}_2\text{O}/\text{экв}$, $p_{w1} = 1$; значения qi , ΔG_{Hi}^0 (кДж/моль гидрата) и ΔG_{Wi}^0 (кДж/моль воды в гидрате) представлены в таблице.

Параметры МПГ для кластера $(\text{R}-\text{NH}_4^+)_4 \cdot 56\text{H}_2\text{O}$
 PNM parameters for the $(\text{R}-\text{NH}_4^+)_4 \cdot 56\text{H}_2\text{O}$ cluster

i	1	2	3	4
q_i	3	5	8	15
$-\Delta G_{\text{Hi}}^0$	39	55	72	78
$-\Delta G_{\text{Wi}}^0$	13,0	11,0	9,0	5,2

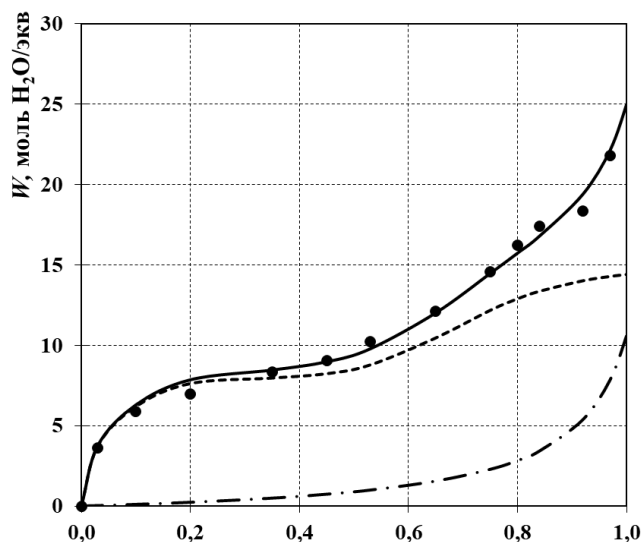


Рис. 3. Изотерма сорбции воды NEt_4^+ формой ионита из газовой фазы и содержание в ионите гидратной и свободной воды (пунктир и штрих-пунктир). Точки – экспериментальные данные; сплошная линия – общее количество поглощенной воды (расчет по МПГ с параметрами в таблице ($p_{w1} = 1$))

Fig. 3. Isotherm of water vapor sorption by NEt_4^+ ionic form of the ion exchanger from the gas phase and the content of hydrated and free water in the ion exchanger (dotted and dash-dotted lines). Points – experimental data; solid line – total amount of absorbed water (calculated by PHM with parameters in table 1 ($p_{w1} = 1$))

Для согласования теоретически рассчитанной и экспериментальной изотерм сорбции воды необходимо допустить, что в ионите образуется не менее четырех преимущественных гидратов, самый маленький и прочный из которых содержит три молекулы воды. Эти гидраты не являются контактными ассоциатами. Вероятно, их параметры следует считать эффективными величинами, отражающими изменение ориентации молекул воды под действием электрического поля полиэлектролита на больших расстояниях. Необходимость учета в явном виде существования близких по составу крупных гидратов с маленькими и близкими свободными энергиями образования, вероятно, связана с полиэлектролитным эффектом практически непрерывного электрического поля полианиона, не приводящего к образованию прямых связей анионных групп с катионами. Вероятно, с этим и связано аномально высокое набухание катионита в форме ионов тетраэтиламмония. Межионные взаимодействия и гидратация ионов – конкурирующие процессы и поэтому слабая гидратация тетраэтиламмония не препятствует сильной гидратации гидрофильных карбоксилатных групп ионита, встраивающихся в структуру воды без ее существенного нарушения.

Заключение. Гидратация ионов в ионите и межионное взаимодействие являются конкурирующими процессами.

Аномально низкое набухание карбоксильного катионита в форме гидрофильного иона NH_4^+ вызвано образованием прочной связи карбоксилатного аниона с аммонием со значительной долей ковалентности за счет наложения кулоновского взаимодействия ионов и образования водородной связи между ними. Это ослабляет его взаимодействие с молекулами воды (гидратация) и приводит к уменьшению количества осмотически активных ионов в ионите, что в совокупности приводит к подавлению набухания ионита.

Аномально высокое набухание ионита в форме иона тетраэтиламмония вызвано отсутствием сильного взаимодействия между этими катионами и карбоксилатными группами из-за невозможности их сближения по стерическим причинам. Высокое набухание ионита вызвано отсутствием блокировки гидрофильных карбоксилатных групп ионита водородными связями с катионом. Катион NEt_4^+ не создает препятствий для их взаимодействия с молекулами воды.

Матрица ионита, являющегося привитым сополимером полиакриловой кислоты и полипропилена, не содержит кросс-агента и не создает пространственного ограничения для высокого набухания ионита. Эффект аномально высокого набухания может не проявляться для ионитов с высокой сетчатостью и жесткой матрицей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Solubilities and Dissolution States of a Series of Symmetrical Tetraalkylammonium Salts in Water / H. Nakayama [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1989. – Vol. 62, N 4. – P. 985–992. <https://doi.org/10.1246/bcsj.62.985>
2. Marcus, Y. Tetraalkylammonium Ions in Aqueous and Non-aqueous Solutions / Y. Marcus // *J. Solution Chem.* – 2008. – Vol. 37. – P. 1071–1098. <https://doi.org/10.1007/s10953-008-9291-1>
3. Rao, B. G. Hydrophobic Hydration: A Free Energy Perturbation Study / B. G. Rao, U. C. Singh // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – Vol. 111, N 9. – P. 3125–3133. <https://doi.org/10.1021/ja00191a003>
4. Soldatov, V. S. Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. IV. The state of ions and water molecules in alkali forms of sulfostyrene resins / V. S. Soldatov, E. G. Kosandrovich, T. V. Bezyazychnaya // *React. and Funct. Polym.* – 2018. – Vol. 131. – P. 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.010>
5. Медяк, Г. В. Особенности получения и свойства волоконистых ионитов ФИБАН К-4 / Г. В. Медяк, А. А. Шункевич, А. П. Поликарпов // *Журн. прикладной химии.* – 2001. – Т. 74, № 10. – С. 1608–1613.
6. Сорбция этиламинов из воздуха волоконистыми ионитами. 2. Слабокислотный карбоксильный катионит ФИБАН К-4 / О. Н. Дорошкевич [и др.] // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2014. – № 4. – С. 16–20.
7. Davankov, V. A. Paradoxes of thermodynamics of aqua-vapor-polymer interface equilibrium / V. A. Davankov, A. V. Pastukhov // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2011. – Vol. 85, N 5. – P. 721–729. <https://doi.org/10.1134/s0036024411050098>
8. Similarities and differences between potassium and ammonium ions in liquid water: a first-principles study / F. Aydin [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – N 22. – P. 2540–2548. <https://doi.org/10.1039/c9cp06163k>
9. Szasz, Gy. I. A Molecular dynamics study of aqueous solutions. VIII. Improved simulation and structural properties of a NH_4Cl solution / Gy. I. Szasz, K. Heinzinger // *Z. Naturforsch. A.* – 1979. – Vol. 34, N 7. – P. 840–849. <https://doi.org/10.1515/zna-1979-0708>
10. Cummings, S. The hydration of the ammonium ion in aqueous ammonium sulphate solution as studied by neutron diffraction / S. Cummings // *J. Phys. Colloques.* – 1984. – Vol. 45, N C7. – P. C7-131–C7-135. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1984713>
11. Properties of ammonium ion–water clusters: analyses of structure evolution, noncovalent interactions, and temperature and humidity effects / Shi-Tu Pei [et al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2015. – Vol. 119, N 12. – P. 3035–3047. <https://doi.org/10.1021/jp512323k>
12. Aqueous solution chemistry of ammonium cation in the auger time window / D. Hollas [et al.] // *Sci. Rep.* – 2017. – N 7. – Art. 756. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00756-x>
13. Aqueous solutions of tetraalkylammonium halides: ion hydration, dynamics and ion-ion interactions in light of steric effects / D. Bhowmik [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16, N 26. – P. 13447–13457. <https://doi.org/10.1039/c4cp01164c>

References

1. Nakayama H., Kuwata H., Yamamoto N., Akagi Y., Matsui H. Solubilities and dissolution states of a series of symmetrical tetraalkylammonium salts in water. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1989, vol. 62, no. 4, pp. 985–992. <https://doi.org/10.1246/bcsj.62.985>
2. Marcus Y. Tetraalkylammonium ions in aqueous and non-aqueous solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 2008, vol. 37, pp. 1071–1098. <https://doi.org/10.1007/s10953-008-9291-1>
3. Rao B. G., Singh U. C. Hydrophobic hydration: a free energy perturbation study. *Journal of the American Chemical Society*, 1989, vol. 111, no. 9, pp. 3125–3133. <https://doi.org/10.1021/ja00191a003>
4. Soldatov V. S., Kosandrovich E. G., Bezyazychnaya T. V. Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. IV. The state of ions and water molecules in alkali forms of sulfostyrene resins. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, vol. 131, pp. 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.010>
5. Medyak G. V., Shunkevich A. A., Polikarpov A. P., Soldatov V. S. Features of preparation and properties of FIBAN K-4 fibrous sorbents. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2001, vol. 74, pp. 1658–1663. <https://doi.org/10.1023/a:1014849001051>
6. Doroshkevich O. N., Kosandrovich E. G., Kashinskii A. V., Shachenkova L. N., Zelenkovskii V. M. Sorption of ethylamines from air by fibrous ion exchangers. 2. FIBAN K-4, a weak acid cation exchanger. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series*, 2014, no. 4, pp. 16–20 (in Russian).
7. Davankov V. A., Pastukhov A. V. Paradoxes of thermodynamics of aqua-vapor-polymer interface equilibrium. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011, vol. 85, no. 5, pp. 721–729. <https://doi.org/10.1134/s0036024411050098>
8. Aydin F., Zhan C., Ritt C., Epsztein R., Elimelech M., Schwegler E., Pham T. A. Similarities and differences between potassium and ammonium ions in liquid water: a first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, no. 22, pp. 2540–2548. <https://doi.org/10.1039/c9cp06163k>
9. Szasz Gy. I., Heinzinger K. A Molecular dynamics study of aqueous solutions. VIII. Improved simulation and structural properties of a NH_4Cl solution. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1979, vol. 34, no. 7, pp. 840–849. <https://doi.org/10.1515/zna-1979-0708>
10. Cummings S. The hydration of the ammonium ion in aqueous ammonium sulphate solution as studied by neutron diffraction. *Le Journal de Physique Colloques*, 1984, vol. 45, no. C7, pp. C7-131–C7-135. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1984713>

11. Shi-Tu Pei, Shuai Jiang, Yi-Rong Liu, Teng Huang, Kang-Ming Xu, Hui Wen, Yu-Peng Zhu, Wei Huang. Properties of ammonium ion–water clusters: analyses of structure evolution, noncovalent interactions, and temperature and humidity effects. *Journal of Physical Chemistry A*, 2015, vol. 119, no. 12, pp. 3035–3047. <https://doi.org/10.1021/jp512323k>

12. Hollas D., Pohl M. N., Seidel R., Aziz E. F., Slaviček P., Winter B. Aqueous solution chemistry of ammonium cation in the auger time window. *Scientific Reports*, 2017, no. 7, art. 756. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00756-x>

13. Bhowmik D., Malikova N., Meriguet G., Bernard O., Teixeira J., Turq P. Aqueous solutions of tetraalkylammonium halides: ion hydration, dynamics and ion-ion interactions in light of steric effects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, vol. 16, no. 26, pp. 13447–13457. <https://doi.org/10.1039/c4cp01164c>

Информация об авторах

Солдатов Владимир Сергеевич – академик, д-р хим. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

Косандрович Евгений Генрихович – д-р хим. наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by.

Безъязычная Татьяна Владимировна – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kvant@ifoch.bas-net.by.

Information about the authors

Soldatov Vladimir S. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Chief Researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

Kosandrovich Evgenii G. – D. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by.

Bezyazychnaya Tatiana V. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kvant@ifoch.bas-net.by.