



УДК 543+544

## Особенности разделения минеральных солей методом фронтальной эксклюзионной хроматографии на нейтральном нанопористом сверхсшитом полистироле

Блинникова З.К., Маерле К.В, Цюрупа М.П., Даванков В.А.

*Учреждение Российской академии наук,  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

Поступила в редакцию 19.05.2009 г.

### Аннотация

Исследовано разделение солей щелочных и щелочноземельных металлов методом фронтальной эксклюзионной хроматографии на сверхсшитом нанопористом полистирольном сорбенте NanoNet 381. Установлено, что селективность разделения смеси  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{KCl}$  определяется степенью гидратации катионов кальция и калия, которая максимальна в разбавленных растворах. С ростом концентрации солей размеры гидратированных катионов уменьшаются, доля доступных им пор в сорбенте возрастает и, соответственно, уменьшается селективность разделения данной смеси. Это наблюдение полностью соответствует эксклюзионному механизму разделения электролитов. Этот механизм подтверждается также образованием двух новых солей  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{KCl}$  при хроматографировании водного раствора смеси  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  на том же сорбенте

**Ключевые слова:** электролиты, фронтальная эксклюзионная хроматография, сверхсшитый полистирол.

The paper describes the separation of salts of alkali and alkali-earth metals by means of size exclusion chromatography on the neutral nanoporous polystyrene sorbents NanoNet 381. The selectivity of separating mixture of  $\text{CaCl}_2$ - $\text{KCl}$  was founded to be determined by the extent of hydration of calcium and potassium cations which achieves maximum in diluted solutions. With the solution concentration rising, the size of hydrated ions decreases, a fraction of pores accessible to these ions increases and, correspondingly, the selectivity of separation diminishes. This finding corresponds completely to exclusion mechanism of separating electrolytes. This mechanism is also confirmed by the formation of two novel salts,  $\text{MgSO}_4$  and  $\text{KCl}$ , on percolating aqueous mixed solution of  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  through the same sorbent.

**Key words:** electrolytes, frontal size exclusion chromatography, hypercrosslinked polystyrene

### Введение

Эксклюзионная хроматография, известная также под названием ситовой или гель-проникающей хроматографии, разделяет молекулы низкомолекулярных соединений, макромолекулы или частицы в соответствии с их размером и

способностью проникать в поры используемых в колонке гранул сорбента. Крупные частицы, которым доступны только самые большие поры, большую часть времени проводят в межгранульном пространстве и потому быстро перемещаются по колонке потоком подвижной фазы. Более мелкие частицы проникают в застойные зоны как больших, так и малых пор и достигают выхода из колонки позже. Эксклюзионная хроматография широко применяется как высокоэффективный аналитический метод определения молекулярных размеров и молекулярно-веса распределения полимеров. В препаративном масштабе она также нашла применение как мягкий способ обессоливания растворов ферментов, белков, полинуклеотидов. Недавно было показано [1, 2], что методом эксклюзионной хроматографии можно разделять на индивидуальные компоненты даже смеси простейших минеральных электролитов, таких как две кислоты, кислота и ее соль или соль и основание. Успех таких разделений обусловлен использованием в качестве стационарной фазы нейтрального нанопористого сверхсшитого полистирола [3]. Этот материал получают, сшивая сольватированные цепи полистирола большим числом конформационно жестких мостиков такой же химической природы. Мостики удерживают полимерные цепи на определенном расстоянии друг от друга, способствуя тем самым образованию ажурной однофазной сетки, полностью доступной малым молекулам как в органической, так и в водной среде. В сверхсшитом полистироле размер межцепных полостей (“пор”) в максимуме кривых распределения объема пор по их диаметрам достигает 1,5-3 нм (в зависимости от способа получения сорбента), что вполне соизмеримо с размерами гидратированных ионов минеральных электролитов.

Основные закономерности фронтальной эксклюзионной хроматографии электролитов подробно изложены в [1, 2, 4]. В данной работе обсуждаются особенности разделения солей щелочных и щелочно-земельных металлов методом препаративной фронтальной эксклюзионной хроматографии на сверхсшитом полистирольном нанопористом сорбенте NanoNet-381 (NN-381), в настоящее время производимом в промышленном масштабе фирмой Purolite International Ltd. (Великобритания) специально для разделения концентрированных смесей электролитов.

## Эксперимент

**Материалы и реактивы.** В работе использовали  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) с чистотой > 99 %;  $\text{KCl}$  и  $\text{LiCl}$  (АО «Мосреактив») квалификации «чда»; динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) (ACROS Organics), содержащую 99 % основного вещества,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ХИММЕД), квалификации «чда» и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (ХИММЕД) марки «ч».

Сверхсшитый полистирольный сорбент NN-381 был предоставлен фирмой-производителем “Purolite International Ltd” (Великобритания). В работе использовали фракцию сферических гранул диаметром 0,3-0,5 мм. Перед заполнением колонки сухой промышленный образец промывали ацетоном, который затем вытесняли из гранул промывкой избытком воды. Сильноосновный анионит PCA-433 был также производства фирмы Purolite.

**Хроматографический эксперимент.** Стеклообразную колонку объемом 26 мл заполняли водой и гранулами набухшего в воде сорбента. Затем через эту колонку потоком жидкости снизу вверх пропускали водный раствор смеси электролитов до тех пор, пока концентрация раствора на выходе из колонки не становилась равной

его концентрации на входе в колонку (прямой эксперимент). После уравнивания колонки с исходным раствором электролиты вытесняли потоком чистой воды (подвижной фазы) сверху вниз (обратный эксперимент). В обоих случаях элюат собирали фракциями по 1,2-1,5 мл, в которых определяли содержание электролитов титрованием аликвоты раствора. Во всех экспериментах скорость потока составляла 0,8-1,0 мл/мин.

Селективность разделения электролитов ( $\Delta_1$ ) рассчитывали из результатов прямого эксперимента как разность между объемами выхода середины фонов разделенных электролитов, отнесенную к объему колонки [2].

**Анализ электролитов.** Концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в каждой фракции элюата определяли титрованием аликвоты раствором ЭДТА, концентрацию ионов хлора – титрованием раствором азотнокислой ртути(II), а концентрацию  $\text{SO}_4^{2-}$  – титрованием раствором нитрата свинца в водно-ацетоновой среде. Подробно методики анализа описаны в [4, 5]. При разделении смесей  $\text{CaCl}_2$ - $\text{KCl}$  концентрацию ионов калия рассчитывали по разнице концентраций ионов кальция и хлора, а в случае хроматографирования смеси  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  – после пропускания аликвоты раствора через катионит Dowex 50 как разницу между концентрацией выделившейся кислоты и концентрацией ионов магния.

В эксперименте с разбавленным 0,01 N раствором смеси хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов определение концентрации катионов проводили с помощью электрофореза на установке “Капель” (Россия). Использовали кварцевую капиллярную колонку длиной 60 см и диаметром 75 мкм, заполненную водным раствором, содержащим 6 ммоль/л бензимидазола, 2,5 ммоль/л винной кислоты и 2,0 ммоль/л краун-эфира 18-краун-6. Приложенное напряжение составляло 200 кВ. Детектирование проводили при длине волны 254 нм [6].

**Измерение набухания.** Набухший в воде сорбент вместе с избытком воды переносили в специальную пробирку с пористым дном, межгранульную воду удаляли центрифугированием при 4000 об/мин в течение 15 минут, и затем взвешенную навеску влажного полимера высушивали при 373 К до постоянного веса. Набухание рассчитывали как количество воды, поглощенное одним граммом сухого сорбента.

## Обсуждение результатов

### Разделение хлоридных солей щелочных и щелочно-земельных металлов

Согласно основному принципу фронтальной эксклюзионной хроматографии минеральных электролитов, селективность разделения в первую очередь должна определяться различиями в размерах самых больших гидратированных ионов, составляющих данную пару (смесь) электролитов, а именно, - в случае разделения хлоридных солей металлов первой и второй группы - размерами гидратированных катионов. Известно [7], что они уменьшаются в следующем порядке:  $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{K}^+$ , (таблица 1). Именно в такой последовательности выходят эти катионы при хроматографировании 0,01 N водного раствора смеси солей  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$  и  $\text{KCl}$  на сверхсшитом нанопористом сорбенте NN-381 (рис.1). Интересно, что как в прямом, так и в обратном эксперименте селективность отделения катионов щелочноземельных металлов от катионов щелочных металлов достигает величины порядка 0,1, тогда как различие в объемах выхода  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , а также  $\text{Li}^+$  и  $\text{K}^+$  минимально. Основываясь на данных таблицы 1, можно было бы ожидать более эффективного разделения и этих пар катионов, особенно, катионов лития и калия.

Важно, однако, что результаты эксперимента с разбавленным раствором солей позволяют надеяться на достаточно эффективное разделение концентрированных смесей  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{KCl}$  (для препаративных целей желательно, чтобы расстояние между фронтами разделенных компонентов составляло не менее трети объема колонки).

Таблица 1. Размеры некоторых анионов и катионов [7]

Ион	Радиус гидратированного иона, Å,	Кристаллический радиус иона, Å
$\text{Mg}^{2+}$	4,28	0,65
$\text{Ca}^{2+}$	4,12	0,94
$\text{Li}^+$	3,82	0,68
$\text{Na}^+$	3,58	0,98
$\text{K}^+$	3,31	1,33
$\text{NH}_4^+$	3,31	1,48
$\text{Cl}^-$	3,32	1,81
$\text{SO}_4^{2-}$	3,79	2,90

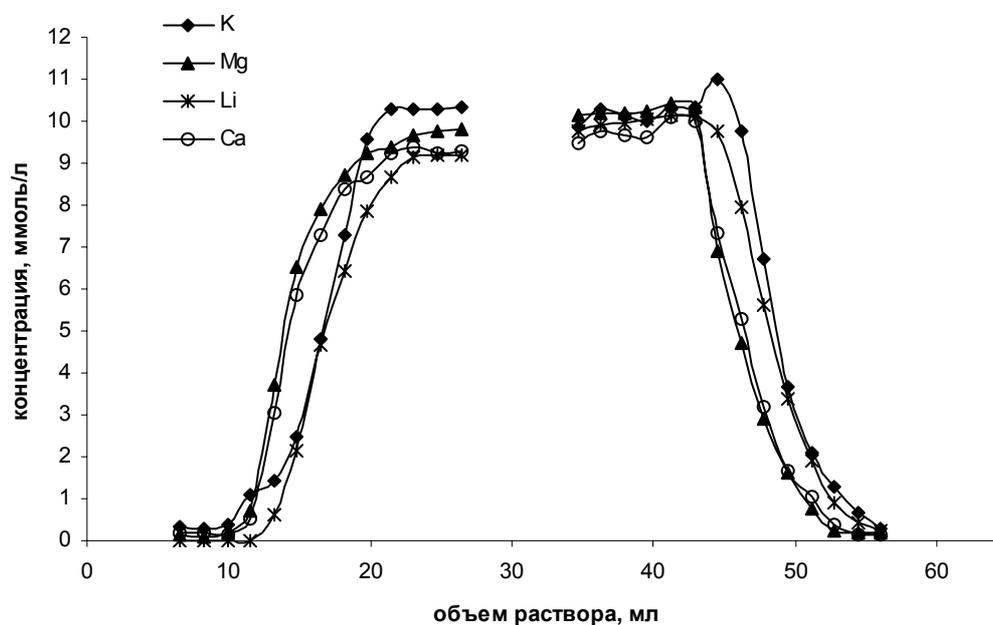


Рис.1. Хроматограмма смеси  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{LiCl}$ , полученная при пропускании водного 0,01N раствора солей через сорбент NN-381 и последующем вытеснении электролитов водой

Проведенные ранее исследования показали, что селективность разделения смесей электролитов возрастает с увеличением их концентрации в растворе [2]. Поэтому хроматографированию была подвергнута смесь 0,16 N  $\text{CaCl}_2$  – 0,17 N  $\text{KCl}$ , в которой концентрация обеих солей была увеличена в 17 раз, однако селективность разделения осталась на прежнем уровне,  $\Delta_1=0,12$  (таблица 2). Весьма неожиданным оказался тот факт, что с увеличением концентрации этих солей в 150 раз по сравнению с 0,01 N раствором объемы выхода обоих компонентов, определенные по середине фронтов, практически полностью совпали (таблица 2), а селективность разделения упала до нуля.

Чтобы все-таки повысить производительность процесса разделения  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{KCl}$ , мы решили воспользоваться тем дополнительным принципом, который

(помимо различия в размерах гидратированных ионов) повышает селективность разделения электролитов и, в частности, позволил успешно отделять следы хлорида аммония от 40% раствора сульфата аммония [8]. В этой паре электролитов самым крупным ионом является сульфат-анион (таблица 1). Он может располагаться только в крупных порах сорбента и в межгранульном пространстве, удерживая в непосредственной близости эквивалентное количество катионов аммония. Напротив, в малые поры могут проникнуть только хлорид-ионы и соответствующее им небольшое число ионов  $\text{NH}_4^+$ . Поэтому между большими и малыми порами возникает сильный градиент концентрации общего иона аммония. Этот градиент вынуждает ионы  $\text{NH}_4^+$  дополнительно мигрировать в малые поры с одновременным перемещением туда и хлорид-анионов. В результате  $\text{NH}_4\text{Cl}$  сосредотачивается в малых порах, а сам сульфат дополнительно вытесняется в межгранульное пространство. Этот процесс продолжается до тех пор, пока концентрация ионов  $\text{NH}_4^+$  не станет одинаковой во всей системе (можно также говорить о выравнивании в системе осмотического давления или ионной силы растворов). В результате, проскок хлорида аммония наблюдается только после пропускания 1,2 колоночных объемов исходного раствора, при этом в обратном эксперименте концентрация вытесненного водой хлорида аммония в максимуме концентрационной волны увеличивается в 4,2 раза (рис. 2).

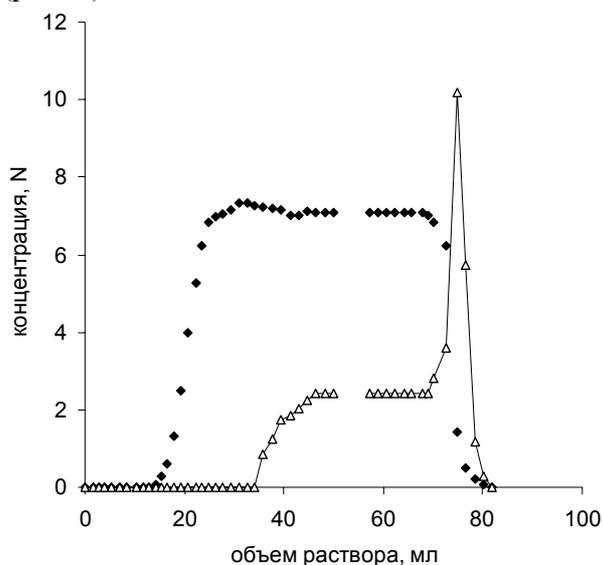


Рис. 2. Разделение (◆) 40%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и (Δ) 1%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Для наглядности концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на графике увеличена в 10 раз

Итак, стремление системы к выравниванию концентрации общего для пары электролитов иона может существенно увеличивать селективность процесса разделения. Однако в паре  $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$  градиент концентрации общего иона хлора, который должен бы возникать при разделении данной смеси, концентрированной по хлористому кальцию (6 г-экв/л) и разбавленной по хлористому калию (0,46 г-экв/л), судя по всему, не возникает, поскольку в данном случае обе соли выходят из колонки с одним и тем же объемом. Неудовлетворительно низкая селективность была достигнута и при делении таких смесей солей, как 1,5 N  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-1,5 N KCl}$  ( $\Delta_1=0,08$ ), 1,5 N  $\text{MgCl}_2\text{-1,5 N KCl}$  ( $\Delta_1=0$ ), 4 N  $\text{CaCl}_2\text{-0,5 N NH}_4\text{Cl}$  ( $\Delta_1=0,06$ ). Использование других сверхсшитых сорбентов MN-200 и лабораторного образца со степенью сшивания 100%, макропористого полистирольного сорбента Амберлит XAD-1600 с достаточно крупными порами или активированного угля D-4724,

полученного пиролизом сверхсшитого полистирола и имеющего преимущественно узкие поры, также не привели к желаемому результату. Всегда селективность деления солей в разбавленных растворах не превышала 0,1, а с увеличением их концентрации она уменьшалась практически до нуля. Более того, при хроматографировании смеси 5 N CaCl<sub>2</sub>-0,5 N KCl на сильноосновном анионите PCA-433 (в хлор-форме) фронт хлористого калия двигался по колонке даже быстрее фронта хлорида кальция (рис.3), хотя на выходе из колонки ионы кальция все же появляются немного раньше ионов калия. Следовательно, не градиент концентрации солей, а совсем другие причины ответственны за хроматографическое поведение данной пары электролитов.

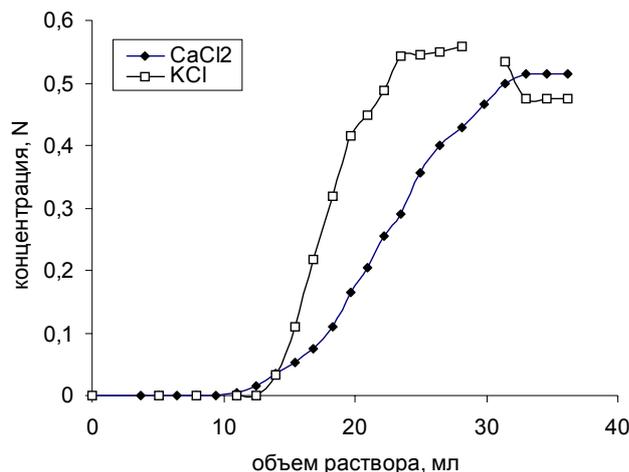


Рис. 3. Разделение смеси 5 N CaCl<sub>2</sub> и 0,5 N KCl на анионите PCA-433. Для наглядности концентрация хлористого кальция уменьшена в 10 раз

Для того, чтобы понять причину столь необычного поведения смеси CaCl<sub>2</sub> и KCl, мы рассчитали долю объема пор сорбента, доступную каждому из катионов ( $\alpha$ ) при разной концентрации солей в растворе:

$$\alpha = \frac{VtV_{0,5} - V_0}{V_1} \cdot 100\%$$

где  $VtV_{0,5}$  обозначает объем выхода компонента, определенный по середине выходной кривой,  $V_0$  - межгранульный объем, равный 40 % от объема колонки [9] и  $V_1$  - заполненное водой поровое пространство в сорбенте, вычисленное как произведение веса сухого полимера в колонке (9,16 г) на его набухание в воде (1,23 мл/г). Рассчитанные таким образом величины  $\alpha$  для ионов кальция и калия и селективность процесса разделения смесей разной концентрации приведены в таблице 2.

Ионный радиус самого катиона калия заметно больше ионных радиусов других катионов, использованных в данной работе (за исключением NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), но в разбавленных водных растворах он гидратирован гораздо слабее других катионов, в частности, катиона кальция. Поэтому при хроматографировании достаточно разбавленной 0,17 N смеси CaCl<sub>2</sub> и KCl ионам калия оказываются доступными 64 % объема пор сорбента, а катионам кальция – только 35 % (таблица 2). С увеличением концентрации хлористого кальция доля доступных ему пор увеличивается, она достигает почти 90 %, когда концентрация этой соли возрастает до 5,5 г-экв/л в смеси с 1,2 N KCl. Здесь особо нужно подчеркнуть, что объем промышленного сорбента NN-381 в концентрированных смесях хлоридов кальция и калия остается неизменным (и даже в 40 % растворе сульфата аммония он уменьшается лишь на 1-

2% [10]). В таком случае увеличение доступности порового пространства сорбента для хлористого кальция можно объяснить только тем, что по мере увеличения его концентрации размеры гидратной оболочки ионов кальция заметно уменьшаются. Этот вывод хорошо согласуется с найденным ранее [11] увеличением коэффициента межфазного распределения хлористого кальция с ростом его концентрации в растворе. Напротив, размеры гидратной оболочки ионов калия минимальны и остаются практически неизменными в широком интервале концентраций обеих солей. И только в очень концентрированных растворах ионы калия начинают терять гидратную воду и приобретают способность диффундировать в меньшие поры.

Таблица 2. Объем пор сорбента, доступный ионам кальция и калия, в зависимости от исходной концентрации солей в растворе

Соль	Концентрация соли, г-экв/л	Объем выхода компонента, мл			Доля доступного объема пор, $\alpha$ %	
		CaCl <sub>2</sub>	KCl	$\Delta_1$	CaCl <sub>2</sub>	KCl
CaCl <sub>2</sub> KCl	0,16 0,17	14,31	17,55	0,12	35	64
CaCl <sub>2</sub> KCl	0,32 0,34	15,36	18,2	0,11	44	69
CaCl <sub>2</sub> KCl	0,50 0,53	15,4	17,9	0,10	44	66
CaCl <sub>2</sub> KCl	1,45 1,48	16,83	17,58	0,03	57	64
CaCl <sub>2</sub> KCl	3,67 1,34	18,21	18,75	0,02	69	74
CaCl <sub>2</sub> KCl	5,55 1,20	20,46	19,86	0,02	89	84

Из данных таблицы 2 видно, что в растворах с разной концентрацией размеры ионов кальция и калия уменьшаются по-разному. Поэтому вполне может сложиться ситуация, когда размеры гидратированных катионов калия и кальция становятся соизмеримыми или когда ионы калия оказываются даже больше ионов Ca<sup>2+</sup>. В таком случае мы либо не наблюдаем разделения солей, либо хлористый калий выходит из колонки впереди хлористого кальция. Можно предположить также, что даже в очень концентрированном растворе сульфат-анион остается гидратированным в большей мере, чем хлорид, что позволяет сульфату диффундировать только в самые крупные поры сверхсшитого сорбента. Именно с этим связано возникновение градиента концентраций общего иона аммония, концентрирование NH<sub>4</sub>Cl в малых порах и, как следствие, эффективное хроматографическое разделение смеси 40% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1% NH<sub>4</sub>Cl.

#### **Образование новых солей в процессе эксклюзионной хроматографии электролитов**

Раствор двух солей, MgCl<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, был пропущен через набухший в воде сорбент NN-381. Полученная хроматограмма приведена на рис. 4. Как видно, два самых больших иона – Mg<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – выходят из колонки одним фронтом задолго до появления фронта двух других малых ионов K<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>. Фактически, две новые соли, MgSO<sub>4</sub> и KCl, образовались соответственно в первой и последней фракциях хроматографируемой смеси. Это со всей очевидностью подтверждает тот факт, что разделение электролитов на сверхсшитом сорбенте происходит в полном согласии с

принципом эксклюзионной хроматографии.

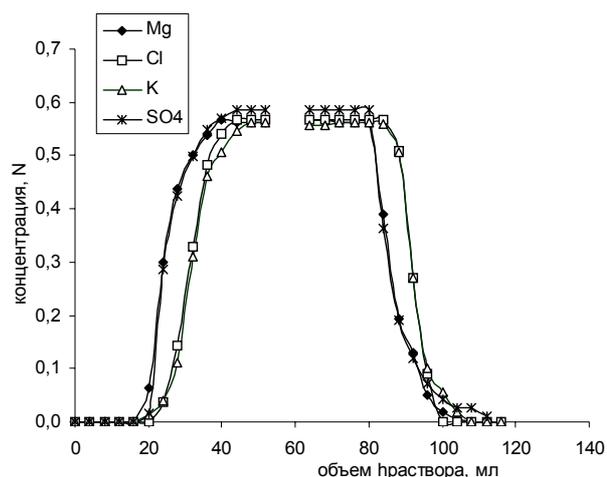


Рис. 4. Хроматограмма смеси хлористого магния и сульфата калия на сверхситом сорбенте NN-381

### Заключение

Таким образом, проведенные исследования подтверждают, что разделение солей щелочных и щелочно-земельных металлов осуществляется в соответствии с размерами гидратированных катионов, подтверждая тем самым эксклюзионный механизм процесса. В то же время изменение времени выхода солей однозначно свидетельствует о существенной дегидратации катионов в высококонцентрированных растворах.

### Список литературы

1. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Preparative frontal size exclusion chromatography of mineral ions on neutral hypercrosslinked polystyrene// J. Chromatogr. A. 2005. V.1087. № 1 P.3-12.
2. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review // React. Funct. Polymers. 2006. V.66. №7 P.768-779.
3. Даванков В.А., Рогожин С.В., Цюрупа М.П. Новый подход к синтезу макросетчатых изопористых полимеров стирола// Высокомолекул. Соедин., Б, 1973. Т.15Б. С.463-465
4. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N. Selectivity in preparative separations of inorganic electrolytes by size exclusion chromatography on hypercrosslinked polystyrene and microporous carbons// J. Chromatogr. A. 2005. V.1100. №1 P.32-39.
5. Г. Шарло // Методы аналитической химии, Т.2 Москва «Химия», 1969.
6. Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды. Количественный химический анализ вод // Методика выполнения измерений массовых концентраций катионы калия, натрия, лития, магния, кальция, стронция, бария, аммония в пробах питьевых, природных, сточных вод методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «капель». Москва 2000.

7. Nightigale E.R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions// J. Phys. Chem. 1959 V.63 №5 P.1381-1387/

8. Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Pavlova L.A., Davankov V.A. Advances and Perspectives for ion size exclusion chromatography of mineral electrolytes// "Recent Advances in Ion Exchange/ Theory and Practice", Ed. M. Cox, SCI, Cambridge, 2008, P.77-83.

9. Риман В., Уолтон Г. // Ионообменная хроматография в аналитической химии, перевод с англ, М. Мир 1973 г, стр 177 .

10. Пастухов А.В., Даванков В.А., Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Кавалерская Н.Е. Сжатие гранул нанопористых сверхсшитых полистирольных сорбентов как результат исключения крупных ионов минеральных электролитов из фазы полимера// Журнал физической химии. 2009. Т83. №3 С. 541- 549

11. Даванков В.А., Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Разделение модельной смеси  $\text{CaCl}_2$  –  $\text{KCl}$  на нейтральном нанопористом сверхсшитом полистироле в статических и динамических условиях// Журнал физической химии. 2008. Т.82, №3, С.519-524.

---

**Блинникова Зинаида Константиновна** – научный сотрудник лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, г.Щелково

**Маерле Кирилл Владимирович** – аспирант 2-го г.о.при лаб. стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, Москва

**Цюрупа Мария Петровна** – д.х.н., ведущий научный сотрудник, лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, Москва, тел 8 (499) 135 79 25

**Даванков Вадим Александрович** – д.х.н., профессор, зав. лаб. стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, Москва

**Blinnikova Zinaida K.** – research fellow, Laboratory of Stereochemistry of Sorption Processes INEOS RAS, Moscow, e-mail: [blinnikovazk@mail.ru](mailto:blinnikovazk@mail.ru)

**Maerle Kirill V.** – post-graduate (student), Laboratory of Stereochemistry of Sorption Processes INEOS RAS, Moscow

**Tsyurupa Maria P.** – Doctor of Science, leading research fellow Laboratory of Stereochemistry of Sorption Processes INEOS RAS, Moscow, e-mail: [mts@ineos.ac.ru](mailto:mts@ineos.ac.ru)

**Davankov Vadim A.** – Dr., professor, head, Laboratory of Stereochemistry of Sorption Processes INEOS RAS, Moscow, e-mail: [davank@ineos.ac.ru](mailto:davank@ineos.ac.ru)