

УДК 532.74

ПОДВИЖНОСТЬ МОЛЕКУЛ И СТРУКТУРА ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

М.Н. Родникова¹, **Ф.М. Самигуллин**², И.А. Солонина¹, Д.А. Сироткин¹¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

²Национальный исследовательский технологический университет, Казань

Статья поступила 18 ноября 2013 г.

Методом спин-эхо на протонах измерены коэффициенты самодиффузии различных классов полярных растворителей в интервале температур 288—318 К. В том же температурном интервале измерены или взяты из литературы значения вязкостей и времен диэлектрической релаксации исследуемых жидкостей и рассчитаны энергии активации процессов самодиффузии, вязкого течения и диэлектрической релаксации. Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными по временам структурной релаксации в исследуемых растворителях и сделан вывод о роли пространственной сетки водородных связей в подвижности молекул, образующих эту сетку.

Ключевые слова: коэффициенты самодиффузии, пространственная сетка водородных связей, диамины, диолы, аминоспирты, диметилформамид, диметилсульфоксид, пропиленкарбонат.

ВВЕДЕНИЕ

Тепловое движение частиц в жидкости представляет собой весьма сложную картину, что связано с многочастичным взаимодействием в конденсированной фазе, коллективным характером движения в разупорядоченной системе и зависимостью картины теплового движения и структуры жидкости от масштабов времени. Строгое описание этого движения методами теоретической физики до сих пор затруднительно, поэтому для объяснения эксперимента модельные представления играют большую роль. В моделях В.С. Оскотского [1, 2] и И.З. Фишера [3, 4] движение частиц в жидкости складывается из одночастичных и коллективных движений, причем одночастичные движения также кооперативны [5]. С определенной натяжкой для одночастичного движения можно принять активационную модель [6, 7]. Заметим, что роль одночастичных движений в кинетических коэффициентах воды значительно больше, чем у простых жидкостей [8—11], что, вероятно, связано с наличием пространственной сетки водородных связей [8].

Пространственная сетка водородных связей в жидкости имеет ряд свойств, определяющих физико-химические особенности растворителей, обладающих этой сеткой [12—14]. Одним из таких свойств сетки является скоррелированность разных видов движений молекул, образующих эту сетку.

В данной работе исследуется подвижность полярных молекул как образующих пространственную сетку Н-связей — первых представителей рядов диаминов, аминоспиртов и диолов: этилендиамина (ЭД), моноаминоэтанола (МАЭ) и этиленгликоля (ЭГ), так и растворителей без такой сетки: диметилформамида (ДМФ), диметилсульфоксида (ДМСО) и пропиленкарбоната (ПК). Методом спин-эхо на протонах измерены коэффициенты самодиффузии молекул этих

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики этилендиамина (ЭД), моноаминоэтанола (МЭА) и этиленгликоля (ЭГ)

Параметр	ЭД	МЭА	ЭГ
M	60	61	62
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ [21]	8,5	10,3	-12,9
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ [21]	118	170	197
$\rho^{(25^\circ\text{C})} \cdot 10^3, \text{кг/м}^3$ [21]	0,890	1,012	1,113
$\eta^{(25^\circ\text{C})} \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	1,46 [22]	18,95 [23]	16,16 [24]
$\mu^{(25^\circ\text{C})}, \text{Д}$ [25]	1,89	2,27	2,29
$\epsilon^{(25^\circ\text{C})}$ [26]	13	31,4	40
$\beta_T^{(25^\circ\text{C})} \cdot 10^{-11}, \text{Па}^{-1}$ [27, 28]	50,8	38,7	36
$\chi \cdot 10^{-5}, \text{K}^{-1}$ [27, 28]	107,2	80,7	64,9
$\Delta_{\text{пл}}H, \text{кДж/моль}$	22,58 [29]	20,5 [30]	9,958 [31]
$\Delta_{\text{пл}}S, \text{Дж/моль} \cdot \text{K}$	79,44 [29]	56 [30]	38,21 [31]
$\Delta_{\text{вар}}H, \text{кДж/моль}$ [32]	37,98	49,83	50
Константа Трутона $\Delta_{\text{вар}}H/T_{\text{кип}}, \text{кал/моль} \cdot \text{K}$	23,2	26,9	25,5

веществ в интервале температур 288—318 К, а также измерены (или взяты из литературы) вязкости в этом же интервале температур и рассчитаны энергии активации соответствующих процессов. Кроме того, из литературных данных по диэлектрической релаксации в том же температурном интервале найдены времена релаксации и рассчитаны энергии активации процесса диэлектрической релаксации. Заметим, что вязкость является макросвойством системы, в то время как самодиффузия и время диэлектрической релаксации — молекулярные характеристики, но измеренные в конденсированной фазе. В работе [15] показана связь сдвиговой вязкости со структурной релаксацией. При сравнении и обсуждении полученных результатов используются рассчитанные нами данные по структурной релаксации исследуемых жидкостей.

Целью настоящей работы было сравнить подвижность молекул в полярных жидкостях разных классов: имеющих пространственную сетку Н-связей и не имеющих ее, и выявить роль пространственной сетки Н-связей в подвижности молекул, ее образующих. Физико-химические свойства растворителей, обладающих пространственной сеткой водородных связей и исследуемых в данной работе: ЭД, МЭА и ЭГ, приведены в табл. 1. Эти вещества имеют почти одинаковый молекулярный вес, *gosh*-конформацию молекулы в газовой фазе и возможность образования внутримолекулярной Н-связи. Отметим, что только у молекулы ЭГ *gosh*-конформация сохраняется во всех трех агрегатных состояниях [16—18]. В кристаллической фазе молекулы ЭД и МЭА находятся в конформации *транс*-, т.е. внутримолекулярная Н-связь отсутствует [19, 20].

Для сравнения межмолекулярных Н-связей в растворителях сходных молекул (почти одинаковой молекулярной массы) была рассчитана константа Трутона. И хотя точность ее расчета невелика, но полученная последовательность подтверждена выводами ИК спектроскопии [33].

Из таблицы видно, что наибольшей плотностью обладает ЭГ; наибольшей вязкостью и наибольшей константой Трутона — МЭА; наибольшей сжимаемостью и температурным коэффициентом объемного расширения и наименьшим значением константы Трутона — ЭД. Таким образом, можно сделать вывод, что наименее устойчивой пространственной сеткой Н-связей и наименьшей энергией Н-связи обладает ЭД; наибольшей энергией Н-связей — МЭА, а наибольшей устойчивостью сетки (наименьшей сжимаемостью) — ЭГ, что, вероятно, связано с особой топологией сетки в жидком ЭГ.

Физико-химические свойства растворителей, не обладающих пространственной сеткой водородных связей и исследуемых в данной работе: ДМФ, ДМСО и ПК, приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Некоторые физико-химические свойства растворителей диметилформамида (ДМФ), диметилсульфоксида (ДМСО) и пропиленкарбоната (ПК) [21]

Параметр	ДМФ	ДМСО	ПК
M	73	78	108
$T_{пл}, ^\circ C$	-61	18,4	-55
$T_{кип}, ^\circ C$	153	189	240
$\rho^{(25^\circ C)} \cdot 10^3, \text{ кг/м}^3$	0,944	1,101	1,189
$\eta^{(20^\circ C)}, \text{ сПз}$	0,84 [34]	2,18 [35]	2,52 [36]
$\mu^{(25^\circ C)}, \text{ Д [25]}$	3,86	3,90	4,94
$\varepsilon^{(25^\circ C)} [26]$	37,24	46,4	64,88

Наибольший дипольный момент молекулы, наибольший молекулярный вес, наибольшая плотность и наибольшая вязкость — у ПК.

В данной работе были измерены коэффициенты самодиффузии молекул всех исследуемых веществ в интервале температур 288—308 К и рассчитаны энергии активации процесса самодиффузии. Из литературных данных по вязкости и диэлектрической релаксации в том же интервале температур рассчитаны энергии активации соответствующих процессов. Полученные результаты сравнены между собой и сделаны выводы о скоррелированности различных видов движения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все вещества с пространственной сеткой Н-связи сильно гигроскопичны, поэтому все операции по отбору проб и заполнению кювет проводили в сухих боксах в токе сухого азота. ЭД марки Merck обезвоживали над металлическим натрием и хранили в сухом боксе над P_2O_5 . Содержание воды определялось хроматографически и не превышало 0,02 %. МАЭ и ЭГ марки Aldrich (99 %) применяли без предварительной осушки. Содержание воды определяли методом Фишера (ЭГ) и кислотно-основным титрованием (МЭА), а также хроматографически, оно не превышало 0,1 %.

Вещества без пространственной сетки водородных связей ДМФ, ДМСО и ПК марки Aldrich использовали без предварительной очистки. Чистоту веществ определяли хроматографически. Примеси не превышали 0,01 %.

Коэффициенты самодиффузии были определены методом спин-эхо на протонах в интервале температур 288—318 К на приборе, сконструированном в Казанском педагогическом институте [37], с термостатированием образца [38], позволяющим определять коэффициенты самодиффузии с максимальной погрешностью 5 %. Параллельно коэффициенты самодиффузии МЭА, ДМФ и ДМСО были измерены на импульсном ЯМР спектрометре в Казанском государственном университете.

Вязкости были определены при помощи специально сконструированного вискозиметра Оствальда и автоматического ротационного вискозиметра АВ-1 (БИОПРИБОР Пушино) в том же интервале температур (288—318 К). Погрешность измерений 1—2 %.

Из полученных данных были рассчитаны энергии активации процессов самодиффузии и вязкого течения. Из литературных данных по температурной зависимости времен релаксации основной области дисперсии диэлектрической проницаемости были рассчитаны энергии активации процесса диэлектрической релаксации. Результаты данной работы вместе с литературными данными представлены в табл. 3 и 4.

Энергии активации процессов самодиффузии и вязкого течения в этих растворителях с пространственной сеткой водородных связей приблизительно совпадают. Для ЭГ они совпадают и с энергией активации диэлектрической релаксации. Для ЭД и МЭА литературные данные по диэлектрической релаксации весьма разрозненны, противоречивы и не внушают доверия [40—42]. Может быть, это связано с недостаточной чистотой реактивов и невозможностью проведения эксперимента в абсолютно сухой и инертной атмосфере. Напомним, что эти растворители сильно гигроскопичны, а МЭА еще сильно поглощает CO_2 . В наших экспериментах по самодиффузии и вязкости мы это обязательно учитывали.

Работа с полярными жидкостями, не обладающими пространственной сеткой Н-связей, значительно проще. Она не требует указанных условий. В табл. 4 мы приводим наши измере-

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты самодиффузии молекул ЭД, МЭА и ЭГ ($D \cdot 10^5$, см²/с), энергии активации процессов самодиффузии, вязкого течения и диэлектрической релаксации в этих растворителях (E , ккал/моль) в интервале температур 288—318 К

Соединение	288 К	298 К	308 К	318 К	E_D	E_η	E_τ
ЭД	0,85	0,98	1,33		3,91	3,95 [22]	
МЭА	0,042	0,055	0,093		8,42	8,20 [23]	
ЭГ		0,083	0,130	0,190	7,57	7,65 [24]	7,1 [39]

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты самодиффузии молекул ДМФ, ДМСО и ПК ($D \cdot 10^5$, см²/с) и энергии активации процессов самодиффузии, вязкого течения и диэлектрической релаксации в этих растворителях (E , ккал/моль) в интервале температур 283—313 К

Соединение	$D \cdot 10^5$, см ² /с							E , ккал/моль		
	283 К	288 К	293 К	298 К	303 К	308 К	313 К	E_D	E_η	E_τ
ДМФ		1,53	1,76	2,00	2,24	2,40	3,02	4,19	2,21 [34]	2,45 [43]
ДМСО			0,59	0,72	0,79	1,06	1,30	9,56	2,62 [35]	2,79 [44]
ПК	0,38	0,44	0,49	0,56				4,65	3,76 [36]	2,12 [45]

ния по коэффициентам самодиффузии полярных жидкостей без сетки Н-связей и рассчитанные нами энергии активации процесса самодиффузии. В этой таблице также приведены рассчитанные нами по литературным данным энергии активации вязкого течения и диэлектрической релаксации.

Из приведенной таблицы можно сделать вывод о несовпадении энергий активации процессов самодиффузии и вязкого течения, т.е. процессов трансляционного движения в растворителях без пространственной сетки Н-связей, но энергии активации вязкости и диэлектрической релаксации весьма близки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы измерили коэффициенты самодиффузии и вязкости разных по своей природе полярных жидкостей в одинаковом и достаточно узком температурном интервале и рассчитали по Аррениусу энергии активации процессов самодиффузии и вязкого течения в них. Сравнение результатов исследования разных классов жидкостей показало одинаковость значений энергий активации для самодиффузии и вязкости в растворителях с пространственной сеткой Н-связей и различие их в полярных жидкостях, не обладающих такой сеткой. По литературным данным значений времен диэлектрической релаксации мы рассчитали энергии активации этого процесса почти для всех исследованных нами жидкостей приблизительно в том же интервале температур, что и измеренные нами коэффициенты самодиффузии и вязкости. Для жидкостей с пространственной сеткой Н-связей обычно отмечается несколько времен релаксации. Мы выбрали те, которые относятся к основной области дисперсии. Для ЭГ получены одинаковые энергии активации самодиффузии, вязкости и диэлектрической релаксации. Интересно, что это показано и для других диолов [46]. Вероятно, это объясняется наличием пространственной сетки Н-связей и особенностью ее топологии в диолах. Как мы уже указывали, нам не удалось найти надежных данных по диэлектрической релаксации в ЭД и МЭА.

Отметим, что прямая связь трансляционного и ориентационного видов движений была ранее показана для воды, обладающей наиболее совершенной пространственной сеткой Н-связей [12]: показано равенство энергий активации самодиффузии, вязкости, диэлектрической и спинрешеточной релаксации для одного и того же интервала температур [47, 10], что послужило

основанием для предложения различных моделей механизмов подвижности молекул воды на сетке водородных связей [48—50].

Наши результаты показывают, что в жидком ЭГ процессы самодиффузии, диэлектрической релаксации и вязкости напрямую связаны между собой. Для полярных жидкостей без пространственной сетки Н-связей, представленных в табл. 4, показано несовпадение энергий активации самодиффузии и вязкости, но отмечено совпадение энергий активации вязкости и диэлектрической релаксации.

В работах Ю.П. Сырникова и Н.В. Пенкиной [51, 15] показана и обоснована связь сдвиговой вязкости со структурной релаксацией и продемонстрирована возможность оценки времени структурной релаксации по координатам τ_q в жидких системах по данным о сдвиговой вязкости

и теплоте испарения на единицу объема $\tau_q = \frac{\eta}{Q_{\text{исп}}}$, где τ_q — среднее время релаксации для ве-

личин, определяемых пространственными координатами; $Q_{\text{исп}}$ — теплота испарения на единицу объема, которая может быть приравнена к внутренней энергии единицы объема, т.е. является структурно-энергетической характеристикой системы:

$$Q_{\text{исп}} = \frac{(\Delta H_{f,298(\text{г})}^0 - \Delta H_{f,298(\text{ж})}^0) \cdot \rho}{M},$$

где $\Delta H_{f,298(\text{г})}^0$ и $\Delta H_{f,298(\text{ж})}^0$ — стандартная теплота образования газообразного и жидкого вещества при 298 К; ρ — плотность жидкости при 298 К; M — молярная масса.

Заметим, что мы рассматриваем среднее время релаксации, поскольку при объемной деформации в системе происходят разные процессы, каждый со своим временем структурной релаксации. Мы же рассматриваем только ту часть структурного времени релаксации, которая связана с изменением пространственных координат частиц. В табл. 5 мы приводим результаты наших расчетов энергетических и динамических характеристик исследованных жидкостей при 298 К.

$Q_{\text{исп}}$ — структурно-энергетическая характеристика системы. Наибольшее значение этой величины у воды 2,437 Дж/м³ [52], что объяснено наиболее совершенной пространственной сеткой Н-связей в воде. Из исследованных нами жидкостей наибольшее значение $Q_{\text{исп}}$ у ЭГ, но оно в ~2 раза меньше, чем в воде, что можно объяснить менее совершенной сеткой Н-связей (наличие углеводородного мостика в молекуле ЭГ). Напомним, что величину $Q_{\text{исп}}$ можно приравнять к внутренней энергии единицы объема. Именно внутренняя энергия была предложена в [12] в качестве характеристики пространственной сетки Н-связей в жидкостях и растворах.

τ_q — динамическая характеристика системы. Наши расчеты показали, что в жидкостях с пространственной сеткой Н-связей τ_q почти в 2 раза больше, чем в растворителях, не имеющих сетки, причем наибольшая величина τ_q у МЭА, обладающего наибольшей энергией Н-связи. В жидкостях без пространственной сетки водородных связей τ_q коррелирует с величиной молярной массы, наибольшей у ПК.

Т а б л и ц а 5

Энергетические и динамические характеристики структуры исследованных жидкостей при 298 К

Соединение	$M \cdot 10^{-3}$, кг/моль	$\rho \cdot 10^3$, кг/м ³	$Q_{\text{исп}} \cdot 10^9$, Дж/м ³	$\eta \cdot 10^{-3}$, Па·с	$\tau_q \cdot 10^{-12}$, с
ЭД	60	0,8945	0,67	1,45	2,16
МЭА	61	1,0121	0,83	18,89	22,76
ЭГ	62	1,1130	1,02	16,16	16,25
ДМФ	73	0,9442	0,62	0,808	1,30
ДМСО	78	1,0953	0,74	1,997	2,7
ПК	102	1,1999	0,36	2,51	6,97

ВЫВОДЫ

Подвижность частиц в жидкости во многом определяется ее структурой. В классе растворителей с пространственной сеткой водородных связей для жидкостей с одной и той же молекулярной массой (ЭД, МЭА, ЭГ) она определяется как энергией водородной связи, так и топологией сетки. На примере ЭГ и воды [47, 10] можно сказать, что разные виды движения молекул, составляющих эту сетку, сильно скоррелированы, хотя механизм подвижности молекул на сетке Н-связей до сих пор остается невыясненным.

Для полярных жидкостей, не имеющих сетки, подвижность молекул определяется, в основном, молекулярной массой. Но эта подвижность значительно больше, чем в жидкостях с пространственной сеткой Н-связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 12-03-00264).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оскотский В.С.* // Физика твердого тела. – 1963. – **5**, № 4. – С. 1082.
2. *Новиков А.Г.* Рассеяние медленных нейтронов и молекулярная динамика воды в широком диапазоне температур и давлений. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Обнинск, 1989.
3. *Фишер И.З.* // ЖЭТФ. – 1971. – **61**, № 4. – С. 1647.
4. *Bulavin L.A., Lokotsh T.A., Malomuzh N.P.* // J. Mol. Liq. – 2008. – **137**. – Р. 1.
5. *Сырников Ю.П.* / в сб. Растворы — электролитные системы: Проблемы микродинамики в жидкостях и растворах. – Иваново, 1988.
6. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
7. *Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1948.
8. *Маломуж Н.П., Фишер И.З.* // Журн. структур. химии. – 1973. – **14**, № 6. – С. 1105.
9. *Маломуж Н.П., Трояновский В.С.* // Физика жидкого состояния. – Киев: Высшая школа. – 1982. – № 10. – С. 81.
10. *Buslaeva M.N., Samoilo O.Ya.* // Chem. Phys. Solvat. – 1985. – Part A / Ed. R. Dogonadze et al. – Elsevier. – Р. 391.
11. *Маломуж Н.П., Трояновский В.С.* // Журн. физ. химии. – 1983. – **57**. – С. 2967.
12. *Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии. – 1993. – **67**, № 2. – С. 275.
13. *Родникова М.Н., Чумаевский Н.А.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S154.
14. *Родникова М.Н.* В кн.: Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. – Изд-во РФФИ, 2008. – С. 151.
15. *Сырников Ю.П., Пенкина Н.В., Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии. – 2006. – **80**, № 10. – С. 1743.
16. *Vako I., Grosz T., Palinskas G., Bellissent-Funel M.C.* // J. Chem. Phys. – 2003. – **118**. – Р. 3215.
17. *Родникова М.Н., Соловей А.Б., Солонина И.А.* // Журн. неорг. химии. – 2012. – **57**. – С. 297.
18. *Chopra D., Row T.N.G., Arunan E., Klein R.A.* // J. Mol. Struct. – 2010. – **964**. – Р. 126.
19. *Jamet-Delcroix P.S.* // Acta Crystallogr. – 1983. – **B29**. – Р. 977.
20. *Mootz D., Brodalla D., Wiebcke M.* // Acta Crystallogr. – 1989. – **C45**. – Р. 754.
21. *Aldrich Catalogue Handbook of Fine Chemicals*, 1989.
22. *Самигуллин Ф.М., Родникова М.Н., Вальковская Т.М.* // Журн. физ. химии. – 1997. – **42**. – С. 1049.
23. *Maham Y., Liew C.-N., Mather A.E.* // J. Solut. Chem. – 2002. – **31**. – Р. 743.
24. CRC Handbook of Chem. Phys. 74th ed., 1993—1994.
25. *Осипов О.Я., Минкин В.И., Грановский А.Д.* Справочник по дипольным моментам – М.: Высшая школа, 1971.
26. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства чистых жидкостей. – М.: Изд-во МАИ, 1999.
27. *Родникова М.Н.* Особенности растворителей с пространственной сеткой водородных связей. Дис. ... докт. хим. наук. – М., 1998.
28. *Карцев В.Н., Родникова М.Н., Цепулин В.В., Дудникова К.Т., Маркова В.Г.* // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**. – С. 187.
29. *Messerly J.F., Finke H.I. et al.* // J. Chem. Thermodynam. – 1975. – **7**. – Р. 1029.
30. *Handbook of Phys. Chem. Properties and Environmental Fate for Organic Chem.* – 2006. – LLC V. IV. – Р. 3236.

31. Николаев П.Н., Рабинович И.Б. // Журн. физ. химии. – 1967. – **41**, № 9. – С. 2191.
32. CRC Handbook of Chem. Phys. 85th ed., 2004.
33. Харитонов Ю.Я., Хошабова Э.Г., Родникова М.Н., Дудникова К.Т., Разумова А.Б. // Докл. АН СССР. – 1989. – **304**, № 4. – С. 917.
34. Krumgalz B.S., Barthel J.G.M. // Z. Phys. Chemie N.F. – 1984. – Bd.**142**. – S. 167.
35. Laundamer O., Costenu G., Mateescu C. // Rev. Roum. Chim. – 1974. – **19**. – P. 1429.
36. Barthel J., Gores H.-J., Carlier P., Feuerlein F., Utz M. // Buns. Ges. Phys. Chem. – 1983. – **87**. – P. 436.
37. Агушев А.Ш., Самигуллин Ф.М. // ПТЭ. – 1966. – **30**. – С. 148.
38. Самигуллин Ф.М. Некоторые вопросы физики жидкости. – Казань, 1973. – С. 24.
39. Jordan B.P., Sheppard R.J., Szwarnowski S. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1978. – **11**. – P. 695.
40. Narwade B.S., Gawali P.G., Kalamse G.M. // Int. J. Chem. Sci. – 2011. – **9**. – P. 1025.
41. Undre P.B., Khirad P.W., Jagdale S.B. et al. // J. Mol. Liquids. – 2008. – **137**. – P. 147.
42. Patil A.V., Shinde G.N., Pawar V.P. // J. Mol. Liquids. – 2012. – **168**. – P. 42.
43. Kumbharkhane A.C., Puranik S.M., Mehrotra S.C. // J. Sol. Chem. – 1993. – **22**. – P. 219.
44. Volf E. // Bull. Soc. Chim. Belg. – 1984. – **93**. – P. 839.
45. Cavell E.A.S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1974. – **2**. – P. 78.
46. Родникова М.Н., Идиятуллин З.Ш., Солонина И.А. // Журн. физ. химии (в печати).
47. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеиздат, 1975.
48. Sciortino F., Geiger A., Stanley H.E. // J. Chem. Phys. – 1992. – **96**. – P. 3857.
49. Родникова М.Н., Засыпкин С.А., Маленков Г.Г. // Докл. АН. – 1992. – **324**, № 2. – С. 368.
50. Geiger A., Kleene M., Paschek D., Rehtanz A. // J. Mol. Liquids. – 2003. – **106**, № 2-3. – P. 131.
51. Сырников Ю.Р., Пенкина Н.В. // J. Mol. Liquids. – 2003. – **106**. – P. 215.
52. Родникова М.Н., Сырников Ю.П., Пенкина Н.В., Каюмова Д.Б., Чумаевский Н.А. // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 12. – С. 2303.