

УДК 541.8

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОЛЬВАТАЦИИ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**© 2008 А.М. Зайчиков<sup>1\*</sup>, М.А. Крестьянинов<sup>2</sup><sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново

Статья поступила 14 ноября 2007 г.

Рассчитаны вклады взаимодействия и реорганизации в энтальпии сольватации неэлектролитов в водных растворах амидов карбоновых кислот с различной степенью N-замещения и N-метилпирролидона. Обсуждение данных проведено с привлечением полученных нами ранее структурно-термодинамических характеристик водно-амидных систем. Установлено, что вид концентрационной зависимости энтальпии сольватации неэлектролитов во всех исследованных растворах определяется видом реорганизационной составляющей. Показано, что наибольшая экзотермичность сольватации неэлектролитов в воде обусловлена наименьшей величиной реорганизационного вклада в ней, несмотря на то, что неэлектролиты взаимодействуют с водой слабее, чем с неводными компонентами.

**Ключевые слова:** сольватация неэлектролитов, водные растворы амидов, вклады взаимодействия и реорганизации, структура растворов, межмолекулярные взаимодействия.

Давно известно, что как полярные, так и неполярные неэлектролиты в воде сольватируются более экзотермично, чем в других растворителях [1, 2]. Многие исследователи объясняют этот эффект специфической реакцией сетки водородных связей воды на растворенные вещества [3–5]. Другие, например, экзотермичность гидратации алканов и благородных газов связывают с прямым взаимодействием неэлектролит—вода [6–8] или с необходимостью учета суммарного эффекта многих факторов [9, 10]. Многообразие существующих точек зрения по этим проблемам отражено в [1, 2, 4]. В данной работе продолжены исследования структурно-термодинамических свойств водных растворов амидов карбоновых кислот, проводимые нами [11–15]. Выявление и использование соответствующих характеристик смесей, которые позволяют эффективно оценивать особенности межмолекулярных взаимодействий растворенных веществ с такими растворами, до сих пор представляют актуальную задачу химии растворов [2, 16]. Первичный амид муравьиной кислоты — формамид — выделяется среди амидных растворителей тем, что он, как и вода, образует пространственные сетки водородных связей [17]. Однако несмотря на то, что многие физико-химические параметры формамида подобны свойствам воды, сольватационные характеристики неэлектролитов в этом растворителе существенно отличаются от водных растворов [1, 2]. Нами установлено, что концентрационная зависимость энтальпии сольватации неэлектролитов в водно-формамидных смесях слабо зависит от концентрации формамида в растворе [18], в отличие от экстремального вида  $\Delta H_{\text{solv}}(X)$ , наблюдаемого в водных растворах третичных и вторичных амидов [19]. Основная цель работы состояла в выявлении причин различного поведения энтальпии сольватации неэлектролитов в водных растворах амидов карбоновых кислот, отличающихся степенью N-замещения, для

\* E-mail: thermo@isuct.ru

чего были оценены энтальпийные составляющие сольватации неэлектролитов во всей области составов водно-амидных смесей. В свою очередь, это позволило объяснить эффект наибольшей экзотермичности сольватации неэлектролитов в воде по сравнению с другими растворителями.

Как известно [2, 6, 20], энтальпия сольватации определяется суммой энергетических вкладов от взаимодействия растворенного вещества с растворителем ( $E_{\text{int}}$ ) и вклада от реорганизации растворителя ( $\Delta E_{\text{reorg}}$ ), вызванного растворенным веществом:

$$\Delta H_{\text{solv}} = E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{reorg}}. \quad (1)$$

Если ранее основные сложности теоретических расчетов  $\Delta H_{\text{solv}}$  были обусловлены ошибкой расчета  $\Delta E_{\text{reorg}}$ , то сейчас надежно установлено, что для водных растворов полярных и неполярных веществ вклад  $\Delta E_{\text{reorg}} > 0$  [20, 21]. То же подтверждено в недавних теоретических работах [22, 23], где показано, что вклад  $\Delta E_{\text{reorg}}$  при сольватации алканов и благородных газов как в водных, так и неводных растворах может быть оценен из соотношения

$$\Delta E_{\text{reorg}} = T(\alpha/\beta)V_s. \quad (2)$$

Здесь  $V_s$  — парциальный молярный объем растворенного вещества, а в множителе  $T(\alpha/\beta)$ , представляющем внутреннее давление [1, 2],  $\alpha$  и  $\beta$  — коэффициенты объемного расширения и изотермической сжимаемости растворителя соответственно. Если рассчитать параметр  $\Delta E_{\text{reorg}}$ , объединяющий свойства растворителя ( $T(\alpha/\beta)$ ) и растворенного неэлектролита ( $V_s$ ), это позволит при наличии данных по  $\Delta H_{\text{solv}}$  оценить вклад  $E_{\text{int}}$ , величину которого экспериментально определить нельзя. На рис. 1 представлена зависимость экспериментальных данных по энтальпии сольватации алканов в воде от вкладов  $E_{\text{int}}$ , рассчитанных из соотношений (1) и (2). Величины энтальпии сольватации алканов в воде [24] приведены, так же как в работе [22], в стандарте Бен-Нейма [25], а необходимые для расчета параметры индивидуальных компонентов заимствованы в [24, 26]. Хорошее согласие полученных величин с результатами компьютерного моделирования [6, 22] и теоретических расчетов [8] указывает на работоспособность такого метода оценки обеих энергетических составляющих сольватации неполярных неэлектролитов в воде.

Исследование растворимости газов довольно часто используется для сравнения свойств водных растворов неэлектролитов. Работы, в которых изучена термодинамика сольватации аргона [27] и эфиров [19, 28] в водных растворах амидов муравьиной кислоты показали, что наиболее существенное различие формы зависимости  $\Delta H_{\text{solv}}(X)$  этих неэлектролитов наблюдается в смесях воды с формамидом и диметилформамидом (ДМФА). Представляется интересным установить их причины, поскольку полученные ранее структурно-термодинамические характеристики этих систем также сильно отличаются друг от друга [13].

На рис. 2 представлены вклады  $\Delta E_{\text{reorg}}$  и  $E_{\text{int}}$ , рассчитанные из соотношений (1) и (2), в энтальпии сольватации аргона [27] (приведенные в стандарте Бен-Нейма [25]) в водных растворах формамида и ДМФА. Величины  $\Delta V_s$  для аргона в водных растворах формамида и ДМФА оценивали с помощью теории масштабных частиц [29], а необходимые для расчета параметры компонентов заимствованы в [2, 30, 31]. Данные по внутреннему давлению в водных растворах этих амидов получены нами [13]. Вклады  $\Delta E_{\text{reorg}}$  и  $E_{\text{int}}$  в каждой системе имеют близкий порядок, но противоположны по знаку. Экзотермичность сольватации аргона в растворах с низким содержанием неводного компонента обусловлена соотношением:  $|\Delta E_{\text{reorg}}| < |E_{\text{int}}|$ . Это коррелирует с выводами работ [6—8], где показано, что экзотермичность сольватации неполярных неэлектролитов в воде обусловлена ван-дер-ваальсовым взаимодействием растворенное вещество—вода, а не усилением взаимодействия молекул воды друг с другом. При  $X > 0,3$  в растворах формамида и  $X > 0,17$  в растворах ДМФА сольватация аргона протекает уже эндотермично, вследствие  $|\Delta E_{\text{reorg}}| > |E_{\text{int}}|$ . Легко заметить (см. рис. 2), что вид функции  $\Delta H_{\text{solv}}(X)$  определяется видом зависимости  $\Delta E_{\text{reorg}}(X)$ , поскольку величины  $E_{\text{int}}$  близки к постоянным. В свою очередь, ход зависимости  $\Delta E_{\text{reorg}}(X)$  определяется, главным образом, видом функции  $T\alpha/\beta(X)$  потому, что  $V_s$  с ростом  $X$  изменяется мало. Поэтому представляется достаточно оче-

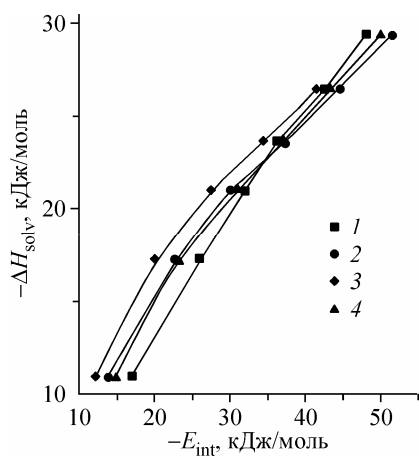


Рис. 1. Взаимосвязь энтальпии гидратации алканов с энергией взаимодействия алкан—вода при 298,15 К. 1 — наш расчет, 2 — данные [ 20 ], 3 — данные [ 6 ], 4 — данные [ 8 ]

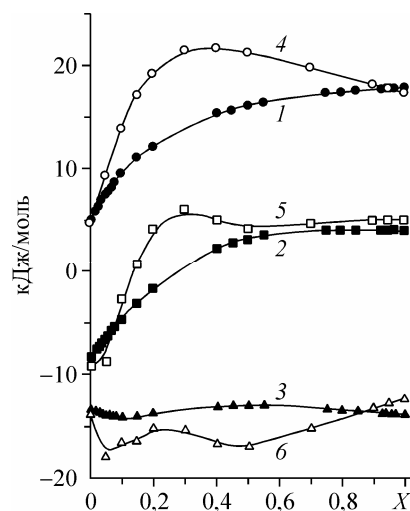


Рис. 2. Вклад реорганизации (1, 4) и взаимодействия (3, 6) в энтальпии сольватации аргона (2, 5) в водных растворах формамида (1—3) и ДМФА (4—6) при 298,15 К (здесь и далее  $X$  — мольная доля амида)

видным, что экстремальный вид функции  $\Delta H_{\text{solv}}(X)$  в системе вода—ДМФА обусловлен наличием максимума на концентрационной зависимости  $T\alpha/\beta$  при  $X = 0,3$  [ 13 ], в отличие от формамидных смесей, где изменения функции  $T\alpha/\beta(X)$  происходят плавно. Теми же причинами, на наш взгляд, обусловлен различный вид зависимостей  $\Delta H_{\text{solv}}(X)$  при сольватации радикала  $-\text{CH}_2-$  молекул неэлектролитов в этих смесях [ 32 ].

В работе [ 22 ] показано, что параметр  $T(\alpha/\beta)V_s$  характеризует убыль энергии когезии растворителя, возникающую вследствие сольватации неэлектролита. Ранее установлено, что величина параметра  $T(\alpha/\beta)$  обусловлена, главным образом, ван-дер-ваальсовыми короткодействующими межмолекулярными взаимодействиями в единичном объеме растворителя, которые наиболее чувствительны к изменению ближнего межмолекулярного окружения [ 33 ]. В работах [ 33, 34 ] показано, что, если принять плотность энергии когезии в качестве полной меры межмолекулярных взаимодействий, а внутреннее давление — неспецифических ван-дер-ваальсовых взаимодействий, то их разность будет отражать вклад специфических взаимодействий. Водородные связи в силу их пространственной локализованности служат существенным ограничением для короткодействующих ван-дер-ваальсовых сил [ 1, 34 ]. Расчеты [ 33 ] показывают, что в воде вклад неспецифических взаимодействий, достигающий  $\sim 10\%$  от величины общего межмолекулярного взаимодействия, аномально мал даже по сравнению с органическими неэлектролитами с сетками водородных связей. По нашим данным, среди органических растворителей с сетками Н-связей этот вклад при 298,15 К минимален в формамиде и составляет  $\sim 40\%$ , а в ДМФА он уже вдвое больше [ 35 ]. Поэтому достаточно очевидно, что большая экзотермичность сольватации благородных газов в воде по сравнению с неводными растворителями (см. рис. 2) обусловлена, в основном, меньшей величиной вкладов  $\Delta E_{\text{reorg}}$  в воде. Для группы органических растворителей, образующих сетки Н-связей, в которую входит формамид, это, в свою очередь, вызвано меньшим совершенством этих сеток по сравнению с водой [ 16 ]. В целом все это коррелирует с принципом наименьшего возможного изменения ажурной структуры воды, которая обусловлена ее сеткой Н-связей, под воздействием растворенных частиц [ 36 ]. О том же свидетельствует прямой эксперимент по рассеянию нейтронов, который показал, что не наблюдается увеличения ажурности воды вокруг растворенных молекул метана, а присутствует слабый обратный эффект [ 37 ].

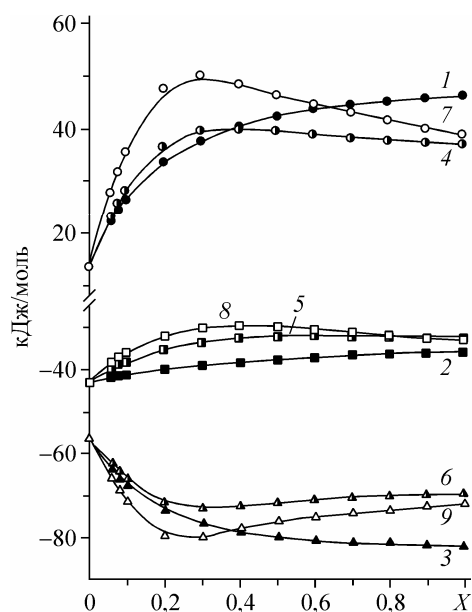


Рис. 3. Вклады реорганизации (1, 4, 7) и взаимодействия (3, 6, 9) в энтальпии сольватации диоксана (2, 5, 8) в водных растворах формамида (1—3), N-метилформамида (4—6) и ДМФА (7—9) при 298,15 К

Заметно, что с первыми добавками амидов к воде величина вкладов  $\Delta E_{\text{reorg}}$  значительно возрастает, а наиболее резкий рост реорганизационного вклада наблюдается в системе вода—ДМФА (см. рис. 2). Одна из причин этого в том, что с добавлением ДМФА к воде начинается разрушение ее сетки Н-связей, которое завершается при содержании ДМФА в растворе  $X \sim 0,3$  [30]. Кроме того, в растворе последовательно увеличивается доля молекул ДМФА, обладающих высоким дипольным моментом. Все это, как показано нами [13], сопровождается резким усилением ван-дер-ваальсовых взаимодействий в растворе и ослаблением специфических взаимодействий, которое не компенсируется образованием водно-амидных гетероассоциатов. Добавки к воде

формамида, обладающего сеточной структурой, также приводит к разрушению собственной сетки водородных связей в воде, но при значительно больших концентрациях неводного компонента в растворе [38], а кроме того, система вода—формамид пространственно ассоциирована во всей области изменения составов [17]. Это, как и большее подобие свойств компонентов этой системы, приводит к тому, что усиление ван-дер-ваальсовых взаимодействий в водно-формамидных смесях с увеличением концентрации неводного компонента протекает почти аддитивно [13]. В результате этого зависимость  $\Delta E_{\text{reorg}}(X)$  в системе вода—формамид, в отличие от водных растворов третичных амидов, выглядит как гладкая функция.

В недавно проведенных исследованиях [39, 40] показано, что соотношение (2) [22] применимо для оценки величины реорганизационного вклада не только неполярных, но и полярных неэлектролитов как в водных, так и неводных полярных растворителях. На то же указывает наличие ранее установленных линейных зависимостей между  $\Delta H_{\text{sol}}(X)$  и  $E_{\text{int}}(X)$ , а также  $E_{\text{int}}(X)$  и  $\Delta E_{\text{reorg}}(X)$  для неэлектролитов различной природы в воде [21]. В соответствии с этим на рис. 3 представлены вклады  $\Delta E_{\text{reorg}}$  и  $E_{\text{int}}$  в энтальпию сольватации 1,4-диоксана в водных растворах формамида, N-метилформамида и ДМФА при 298,15 К [28]. Необходимые для расчета величины, проведенного аналогично предыдущим, брали в [27, 30], а внутреннее давление в системе вода—N-метилформамид было оценено нами [14]. Как и на рис. 2, замечен симбатный ход зависимости  $\Delta E_{\text{reorg}}(X)$  и  $\Delta H_{\text{sol}}(X)$  в водных растворах формамида и ДМФА. В системе вода—N-метилформамид достаточно быстро происходит разрушение сетки водородных связей воды [13], а соответствующие функции занимают промежуточное положение. Во многом это обусловлено тем, что для N-метилформамида, в отличие от образующего сеточные структуры формамида, характерна лишь цепочечная самоассоциация за счет Н-связей [14]. На рис. 3 видно, что, несмотря на меньшую экзотермичность сольватации диоксана в формамиде по сравнению с водой, этот эфир взаимодействует с амидом существенно сильнее, чем с водой. Ранее в работе [8] уже было показано, что алканола сильнее взаимодействуют с формамидом, а не с водой. Это представляет дополнительный интерес для анализа имеющихся экспериментальных данных об энтальпии сольватации алканола во всей области составов водных растворов амидов карбоновых кислот и N-метилпирролидона [32, 41].

На рис. 4 и 5 представлены вклады  $\Delta E_{\text{reorg}}$  и  $E_{\text{int}}$  в энтальпию сольватации алканола в водных растворах формамида, N,N-диметилзамещенных амидов муравьиной и уксусной кислот и N-метилпирролидона при 298,15 К. Необходимые данные для расчета, проведенного анало-

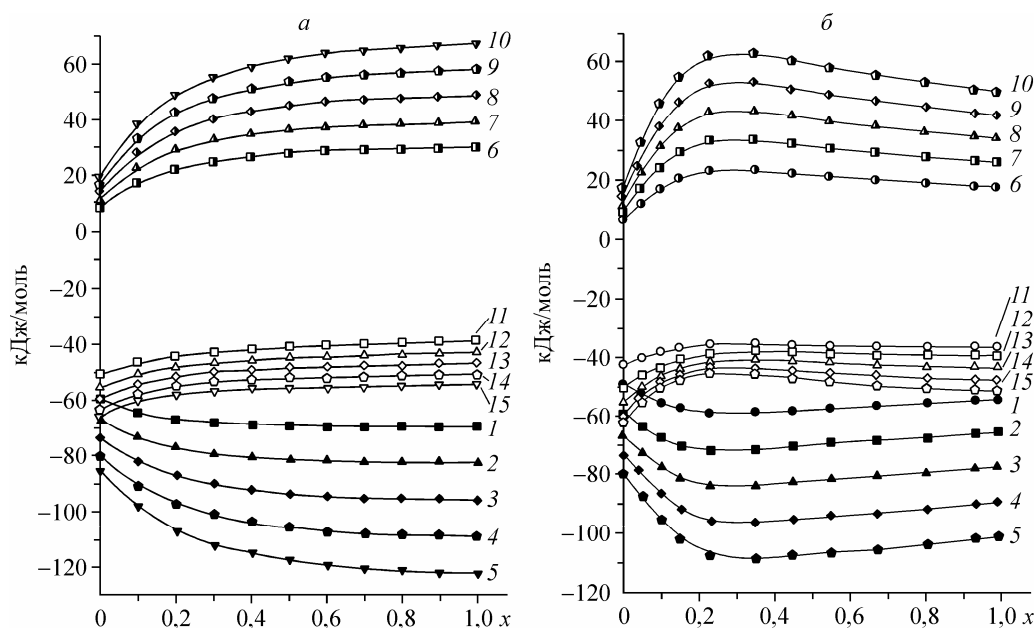


Рис. 4. *a* — вклад взаимодействия (1—5) и реорганизации (6—10) в энтальпию сольватации алканолов (11—15) в водных растворах формамида при 298,15 К; этанол — 1, 6, 11; пропанол — 2, 7, 12; бутанол — 3, 8, 13; пентанол — 4, 9, 14; гексанол — 5, 10, 15; *б* — вклад взаимодействия (1—5) и реорганизации (6—10) в энтальпию сольватации алканолов (11—15) в водных растворах ДМФА при 298,15 К; метанол — 1, 6, 11; этанол — 2, 7, 12; пропанол — 3, 8, 13; бутанол — 4, 9, 14; пентанол — 5, 10, 15

гично предыдущим, брали в [42—45], а функции  $T(\alpha/\beta)$  во всей области составов водных растворов диметилацетамида и N-метилпирролидона были определены нами ранее [11, 15]. Обращает на себя внимание (см. рис. 4 и 5) то, что вид кривых  $\Delta H_{\text{sol}}(X)$  во всех растворах определяется видом зависимости  $\Delta E_{\text{reorg}}(X)$  так же, как было установлено выше из анализа сольвата-

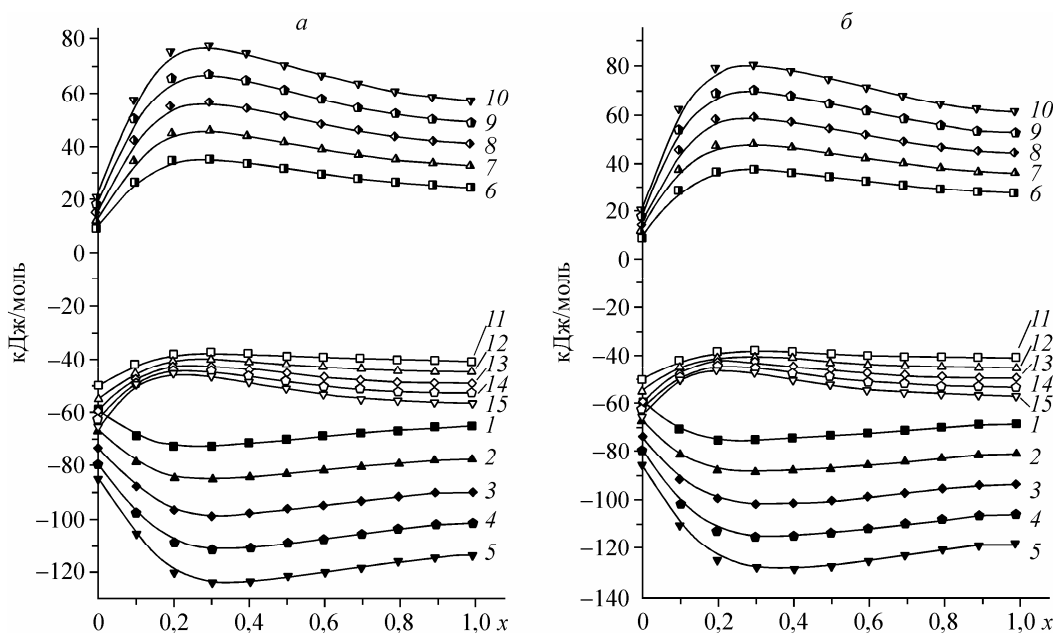


Рис. 5. Вклад взаимодействия (1—5) и реорганизации (6—10) в энтальпию сольватации алканолов (11—15) в водных растворах диметилацетамида (*a*) и N-метилпирролидона (*б*) при 298,15 К; этанол — 1, 6, 11; пропанол — 2, 7, 12; бутанол — 3, 8, 13; пентанол — 4, 9, 14; гексанол — 5, 10, 15

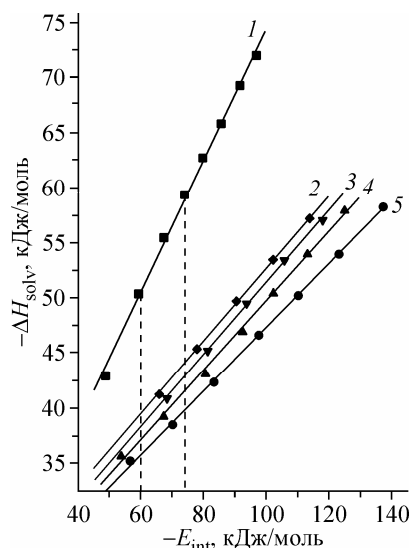


Рис. 6. Взаимосвязь энтальпии сольватации спиртов с энергией взаимодействия спирт—неэлектролит при 298,15 К: 1 — вода, 2 — диметилацетамид, 3 — N-метилпирролидон, 4 — этандиол, 5 — формамид

ционных параметров аргона. Для концентрационной зависимости  $\Delta E_{\text{reorg}}(X)$  и  $\Delta H_{\text{solv}}(X)$  в смесях воды с апротонными амидами характерно появление максимумов, наиболее заметных в водных растворах диметилацетамида и N-метилпирролидона, структурно-термодинамические свойства которых почти идентичны друг другу [11, 15]. В этих водно-органических системах реорганизационный вклад в энтальпию сольватации пентанола за счет большего размера молекулы превышает соответствующий вклад от сольватации этанола. Однако, главным образом, из-за меньшего объема молекулы этанол взаимодействует с растворами слабее, чем пентанол. Суммирование этих противоположных по знаку вкладов приводит к тому, что пентанол сольватируется во всех растворах более экзотермично по сравнению с этанолом. Если говорить в целом, то в направлении от этанола к гексанолу (от метанола к пентанолу в системе вода—ДМФА) во всей области составов смесей наблюдается возрастание вкладов  $\Delta E_{\text{reorg}}$  и увеличение экзотермичности сольватации. Несмотря на меньшую экзотермичность сольватации алканолов в амидных растворителях по сравнению с водой, спирты взаимодействуют с неводными компонентами значительно сильнее, чем с водой.

Для детального изучения этого вопроса на рис. 6 представлена зависимость экспериментальных данных по энтальпии сольватации алканолов в воде, формамиде, этандиоле и амидах [32, 41, 46] от вкладов  $E_{\text{int}}$ , рассчитанных из соотношений (1) и (2) при 298,15 К. Все представленные на рис. 6 зависимости хорошо аппроксимируются прямыми, а соответствующие параметры этих уравнений вместе с коэффициентами корреляции ( $r$ ) и стандартными отклонениями ( $s$ ) представлены в таблице. Наличие взаимосвязи энтальпии сольватации спиртов с энергией взаимодействия спирт—неэлектролит позволяет прогнозировать соответствующие параметры при отсутствии необходимых экспериментальных или расчетных величин. Для большей ясности в рис. 6 не включены данные по сольватации алканолов в ДМФА и N-метилформамиде. На этом рисунке отчетливо проявляется тенденция, отмеченная нами выше из данных по сольватации полярных неэлектролитов, которые были представлены на рис. 3—5. Несмотря на то, что наибольшая экзотермичность сольватации алканолов наблюдается в воде, они слабее взаимодействуют с ней по сравнению с органическими компонентами с сетками водородных связей и апротонными амидами. Если, как отмечено на рис. 6 пунктиром, этанол с четырьмя органическими растворителями взаимодействует экзотермичнее, чем с водой только на  $\sim 10$  кДж/моль, то для бутанола эта разница достигает уже  $\sim 20$  кДж/моль. Отсюда представляется достаточно очевидным, что наибольшая экзотермичность сольватации алканолов в воде по сравнению с неводными компонентами обусловлена наименьшей величиной реорганизационного вклада

*Взаимосвязь энтальпии сольватации (кДж/моль) алканолов в воде и органических растворителях с энергией взаимодействия (кДж/моль) алканол—неэлектролит  $\Delta H_{\text{solv}} = E_{\text{int}} B - A$  при 298,15 К ( $r$  — коэффициент корреляции,  $s$  — стандартное отклонение, кДж/моль)*

Растворитель	A	B	$r$	$s$	Растворитель	A	B	$r$	$s$
Вода	14,26	0,602	0,998	0,65	Этандиол	17,86	0,318	0,999	0,37
Диметилацетамид	19,36	0,333	0,999	0,17	Формамид	18,56	0,288	0,999	0,22
N-метилпирролидон	18,52	0,328	0,999	0,22	ДМФА	18,84	0,321	0,998	0,37
					N-метилформамид	17,15	0,348	0,999	0,10

в ней. Той же причиной, на наш взгляд, обусловлена большая экзотермичность сольватации диоксана и диалкиламидов в воде [18], которая наблюдается несмотря на то, что полярные неэлектролиты взаимодействуют с водой слабее, чем с исследуемыми органическими растворителями. Для неполярных неэлектролитов это может приводить даже к различию знаков энтальпии сольватации в воде и неводных компонентах (см. рис. 2).

Таким образом, в рамках теоретических представлений [22] впервые во всей области составов были рассчитаны вклады взаимодействия и реорганизации в энтальпии сольватации полярных и неполярных неэлектролитов в водных растворах амидов карбоновых кислот с различной степенью N-замещения и N-метилпирролидона. Их сопоставление и обсуждение, проведенное с привлечением полученных нами ранее структурно-термодинамических характеристик этих водных систем [11–15], показало, что вид концентрационной зависимости энтальпии сольватации неэлектролитов во всех исследованных растворах определяется видом реорганизационной составляющей. Кроме того, установлено, что наибольшая экзотермичность сольватации неэлектролитов в воде обусловлена наименьшей величиной реорганизационного вклада в ней, несмотря на то, что неэлектролиты взаимодействуют с водой слабее, чем с неводными компонентами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Belousov V.P., Panov M.Y.* Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Organic Substances. – L., Tokyo: Boca Raton, CRC Press, 1994.
2. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. – Л.: Химия, 1989.
3. *Frank H.S., Evans M.W.* // J. Chem. Phys. – 1945. – **13**, N 11. – P. 507.
4. *Blokzijl W., Engberts J.B.F.N.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1993. – **32**, N 11. – P. 1545.
5. *Heuvesland W.J.M., Somsen G.* // J. Chem. Thermod. – 1976. – **8**, N 9. – P. 873.
6. *Jorgensen W.L., Gao J., Ravimohan C.* // J. Phys. Chem. – 1985. – **89**, N 16. – P. 3470.
7. *Ashbaugh H.S., Pratt L.R.* // Rev. Mod. Phys. – 2006. – **78**, N 1. – P. 159.
8. *Pais A.A.C.C., Sousa A., Eusebio M.E., Redinha J.S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – **3**, N 18. – P. 4001.
9. *Solomonov B.N., Sedov I.A.* // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**, N 18. – P. 9298.
10. *Майкут О.М., Макитра Р.Г., Пальчикова Е.Я.* // Журн. общ. химии. – 2006. – **76**, № 2. – С. 182.
11. *Зайчиков А.М.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S77.
12. *Зайчиков А.М.* // Там же. – 2007. – **48**, № 1. – С. 95.
13. *Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А.* // Там же. – 2008. – **49**, № 2. – С. 299.
14. *Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А.* // Журн. физ. химии. – 2006. – **80**, № 8. – С. 1422.
15. *Зайчиков А.М.* // Журн. общ. химии. – 2006. – **76**, № 4. – С. 660.
16. *Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии. – 1993. – **67**, № 2. – С. 275.
17. *Puhovski Y.P., Rode B.M.* // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**, N 5. – P. 1566.
18. *Батов Д.В., Манин Н.Г., Зайчиков А.М.* // Журн. общ. химии. – 2001. – **71**, № 6. – С. 909.
19. *Jozwiak M., Piekarski H.* // J. Mol. Liq. – 2002. – **95**, N 1. – P. 313.
20. *Gallicchio E., Kubo M.M., Levy R.M.* // J. Phys. Chem. B. – 2000. – **104**, N 26. – P. 6271.
21. *Левчук В.Н., Шейхет И.И., Симкин Б.Я.* // Журн. структур. химии. – 1991. – **32**, № 5. – С. 57.
22. *Ben-Amotz D., Raineri F.O., Stell G.* // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**, N 14. – P. 6866.
23. *Ozal T.A., van der Vegt N.F.A.* // Ibid. – 2006. – **110**, N 24. – P. 12104.
24. *Plyasunov A.V., Shock E.L.* // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2000. – **64**, N 3. – P. 439.
25. *Ben-Naim A.* // J. Solut. Chem. – 2001. – **30**, N 5. – P. 475.
26. *Blandamer M.J., Burgess J., Hakin A.W.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1987. – **83**, N 7. – P. 1783.
27. *Савельев В.И.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иваново: ИГХТУ, 2000.
28. *Jozwiak M.* // J. Chem. Thermod. – 2007. – **39**, N 3. – P. 433.
29. *Lee B.* // J. Phys. Chem. – 1983. – **87**, N 1. – P. 112.
30. *Бушув Ю.Г., Королев В.П.* Концентрированные и насыщенные растворы / Ред. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2002. – С. 255–313.
31. *Eastel A.J., Wolf L.A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1985. – **81**, N 11. – P. 2821.
32. *Noban S., Donohue P., Waghorne W.E.* // J. Phys. Chem. B. – 2003. – **107**, N 47. – P. 13188.
33. *Dack M.R.J.* // Austral. J. Chem. – 1975. – **28**, N 8. – P. 1643.
34. *Иванов Е.В., Абросимов В.К.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 889.
35. *Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А.* // Журн. общ. химии. – 2004. – **74**, № 11. – С. 1789.

36. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957.
37. *Buchanan P., Aldivan N., Soper A.K. et al.* // Chem. Phys. Lett. – 2005. – **415**, N 1. – P. 89.
38. *Elola M.D., Ladanyi B.M.* // J. Chem. Phys. – 2006. – **125**, N 18. – P. 4506.
39. *Hess B., van der Vegt N.F.A.* // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**, N 35. – P. 17616.
40. *Peter C., van der Vegt N.F.A.* // Ibid. – 2007. – **111**, N 27. – P. 7836.
41. *Rouw A.C., Somsen G.* // J. Chem. Thermod. – 1981. – **13**, N 1. – P. 67.
42. *Hradetzky G., Hammerl I., Kisan W., Wehner K., Bittrich H.J.* Data of Selective Solvents. – Berlin: DVW, 1989.
43. *Garsia B., Alcade R., Leal J.M., Matos J.S.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1996. – **92**, N 18. – P. 3347.
44. *Ritzoulis G., Fidantsi A.* // J. Chem. Eng. Data. – 2000. – **45**, N 2. – P. 207.
45. *Pedrosa N., Pamies J.S., Coutinho J.P. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. – 2005. – **44**, N 17. – P. 7027.
46. *Rocha F., Bastos M.* // J. Solut. Chem. – 1997. – **26**, N 10. – P. 989.