

УДК 541.8

**СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СМЕСЯХ  
СИЛЬНО АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ С АПРОТОННЫМИ АМИДАМИ****А.М. Зайчиков<sup>1</sup>, М.А. Крестьянинов<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет*

E-mail: zam@fromru.com

<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново**Статья поступила 27 февраля 2013 г.*

Рассчитаны термодинамические характеристики смесей апротонных амидов с водой и органическими растворителями с сетками водородных связей. В рамках модельного подхода определены специфическая и неспецифическая составляющие полной энергии межмолекулярного взаимодействия, на основе которых рассчитаны соответствующие вклады в энтальпии смешения компонентов. Установлено, что отрицательные величины энтальпий смешения в исследуемых смесях обусловлены не гетерокомпонентными специфическими, а неспецифическими взаимодействиями. Показано, что различие структурно-термодинамических характеристик водных и неводных смесей апротонных амидов во многом обусловлено особенностями упаковки растворов и поведением сеток водородных связей воды и органических растворителей.

**Ключевые слова:** внутреннее давление, структурно-термодинамические характеристики, межмолекулярные взаимодействия, бинарные растворы.

Диолы, оксиэтилированные гликоли и амиды алифатических карбоновых кислот играют важную роль в природе, науке и технике, современной технологии [1, 2]. Исследование структурных свойств и межмолекулярных взаимодействий в бинарных неводных растворах, образованных "водоподобной" органической жидкостью и апротонным растворителем, началось недавно, а результаты, связанные главным образом с изучением сольвофобных эффектов [3], оказались противоречивыми. Например, расчеты объемных свойств водных растворов тетраметилмочевины и гексаметилфосфортриамида показали, что парциальный молярный объем этих неэлектролитов имеет минимум в области их малых концентраций [3, 4]. Но уже в смесях гексаметилфосфортриамида с этиленгликолем он является монотонной функцией состава [5], в отличие от растворов этиленгликоля с тетраметилмочевиной, где парциальный молярный объем этого вещества также имеет глубокий минимум [3]. Кроме того, энтальпии смешения в неводных бинарных системах имеют значения на порядок меньшие по сравнению с водными смесями и зачастую являются положительными величинами. В этой связи в рамках продолжения наших исследований бинарных растворов неэлектролитов, где один из органических компонентов образует сетки Н-связей, а другой их не образует [6–10], представляется актуальным на основе внутреннего давления рассчитать термодинамические свойства таких смесей для выявления особенностей структурной организации и межмолекулярных взаимодействий в неводных смесях по сравнению с водными растворами.

Внутреннее давление  $p_{\text{int}}$  редко используется при исследовании свойств растворов. Величина  $p_{\text{int}}$  характеризует изменение внутренней энергии раствора ( $U$ ) в процессе небольшого изотермического расширения [ 11, 12 ] и может быть рассчитана из соотношения

$$p_{\text{int}} = -(\partial U / \partial V)_T = p - T \cdot (\partial p / \partial T)_V \approx -T \cdot \alpha / \beta_T, \quad (1)$$

где  $V$  — объем;  $\alpha$  и  $\beta_T$  — коэффициенты изобарного (объемного) расширения и изотермического сжатия соответственно. Пренебрежение величиной  $p$  (атмосферное давление) в соотношении (1) представляется допустимым, поскольку дает погрешность в расчет  $p_{\text{int}}$  менее 0,1 % [ 4 ]. Коэффициенты термического расширения и изотермической сжимаемости при наличии данных по физико-химическим свойствам растворов можно вычислить из следующих уравнений:

$$\alpha = 1/V(\partial V / \partial T)_p, \quad (2)$$

$$\beta_T = 1/(u^2 \rho) + \alpha^2 VT / C_p, \quad (3)$$

где  $u$  — скорость ультразвука;  $\rho$  — плотность и  $C_p$  — теплоемкость бинарных систем.

В [ 13 ] показано, что внутреннее давление  $p_{\text{int}}$  и его температурный коэффициент оказались весьма чувствительными к структурной организации водных растворов. Однако там же отмечено, что хотя температурный коэффициент внутреннего давления позволяет различать жидкости с разной молекулярной ассоциацией (с участием Н-связей и без их участия), его использование для изучения надмолекулярной организации жидких систем затруднено из-за неоднозначной связи этого параметра со структурой жидкости и ее состоянием. Очевидно, что более корректно для анализа свойств растворов, так же как и в случае индивидуальных растворителей [ 10 ], использовать не внутреннее давление, а его мольную величину, отражающую изменение неспецифических взаимодействий с ростом концентрации одного из компонентов. В рамках модели Дэка [ 12 ] неспецифическая составляющая  $U_{\text{nsf}}$  полной энергии межмолекулярного взаимодействия  $U_{\text{tot}}$  в одном моле раствора оценивается:

$$U_{\text{nsf}} = p_{\text{int}} V_m, \quad (4)$$

где  $V_m$  — мольный объем; соответствующая специфическая составляющая рассчитывается из

$$U_{\text{sp}} = U_{\text{tot}} - U_{\text{nsf}} = -\Delta_f H + RT + TV_m \alpha / \beta_T. \quad (5)$$

Энтальпия испарения растворов ( $\Delta_{\text{vap}} H$ ) вычисляется из соотношения

$$\Delta_{\text{vap}} H = [(1 - X)\Delta_{\text{vap}} H_1 + X\Delta_{\text{vap}} H_2] - H^E, \quad (6)$$

где  $\Delta_{\text{vap}} H_1$  и  $\Delta_{\text{vap}} H_2$  — энтальпии испарения компонентов растворов;  $X$  — мольная доля второго компонента;  $H^E$  — их энтальпии смешения.

Вклады  $U_{\text{nsf}}$  и  $U_{\text{sp}}$  в полную энергию межмолекулярных взаимодействий в смесях диметилформамида (ДМФА) с этиленгликолем и диэтиленгликолем, полученные из наших расчетов величин  $p_{\text{int}}$  в этих системах для разных температур по данным [ 2, 6 ], оказались практически аддитивными во всей области составов, что ранее также установлено нами для неводных смесей ацетонитрила с ДМФА и диметилацетамидом [ 14 ]. Абсолютные величины вкладов  $U_{\text{sp}}$  в обеих системах линейно убывают по мере увеличения концентрации ДМФА в смесях.

Сравнение термодинамических свойств водных растворов апротонных неэлектролитов с разным числом полярных и неполярных групп указывает на их существенное различие, которое находит заметное отражение в энтальпиях смешения и сольватации [ 6, 9 ]. В неводных смесях апротонных растворителей с органическими жидкостями с сетками Н-связей многие особенности нивелируются [ 3, 4 ]. То же относится к энтальпиям смешения [ 6, 8 ], которые являются важным источником информации о межмолекулярных взаимодействиях, поскольку непосредственным образом отражают их энергетику. На сегодняшний день знания о природе взаимодействий в растворах, в которых имеются сетки Н-связей, ограничены, что подтверждает ценность экспериментальных данных по энтальпиям смешения ( $H^E$ ) в таких смесях, поскольку как существующие расчетно-теоретические методы, основанные на строгих подходах, так и приближенные модельные теории не дают надежных результатов по предсказанию энтальпий смешения [ 15, 16 ].

В работах [ 17, 18 ] показано, что при наличии данных по внутреннему давлению соответствующие количественные вклады в  $H^E$ , обусловленные неспецифическими взаимодействиями,

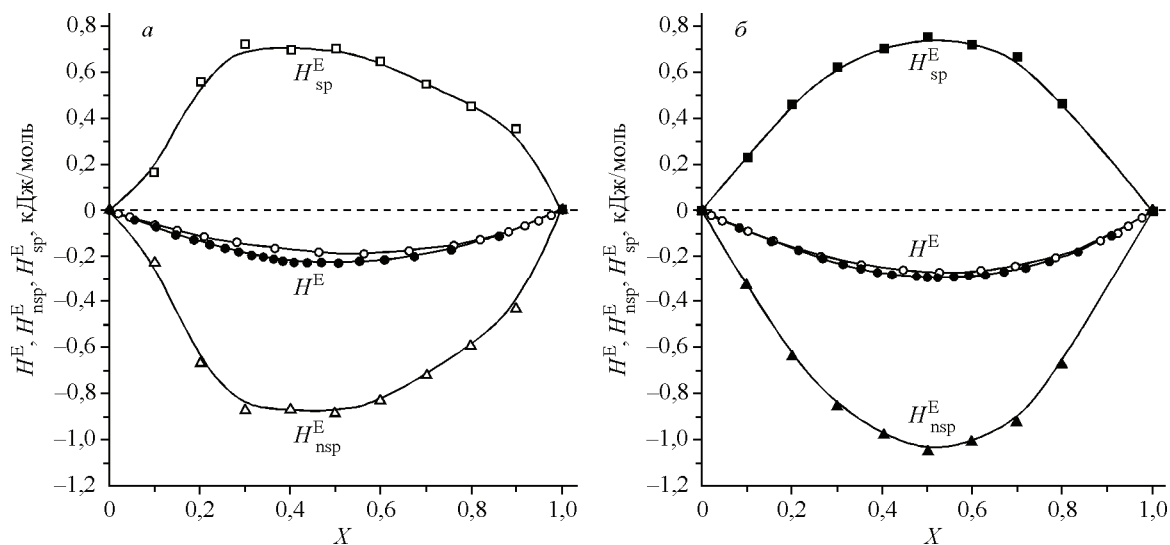


Рис. 1. Зависимость от состава вкладов  $H_{sp}^E$  и  $H_{nsp}^E$  в энтальпии смешения ДМФА с этиленгликолем (а) и с диэтиленгликолем (б) при 298,15 К (темные символы) и 308,15 К (светлые символы) (X здесь и далее — мольная доля апротонного растворителя)

могут быть рассчитаны из соотношения

$$H_{nsp}^E = U_{nsp} - (1 - X)U_{nsp1} - XU_{nsp2} \quad (7)$$

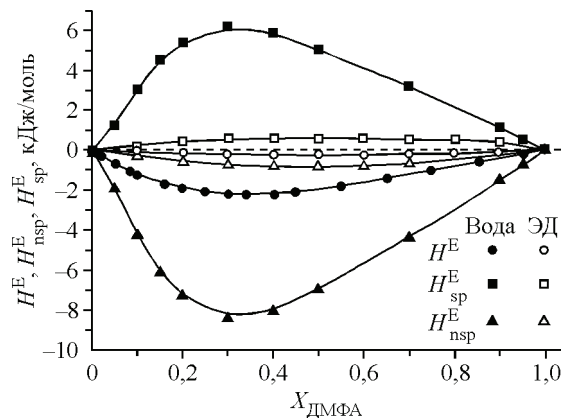
после вычисления неспецифических составляющих межмолекулярного взаимодействия в смесях и индивидуальных компонентах по уравнению (4). Вклады неспецифических взаимодействий в энтальпии смешения могут быть вычислены при наличии экспериментальных данных по энтальпиям смешения или расчетных величин специфических составляющих в смесях и индивидуальных растворителях из соотношения

$$H_{sp}^E = H^E - H_{nsp}^E = U_{sp} - (1 - X)U_{sp1} - XU_{sp2}. \quad (8)$$

Расчет вкладов  $H_{sp}^E$  и  $H_{nsp}^E$  (рис. 1) указывает на то, что в бинарных смесях ДМФА с этан-диолом и диэтиленгликолем экзотермичность смешения обусловлена неспецифическими взаимодействиями и ослабевает с ростом температуры, как в водных смесях. В неводных смесях ДМФА экзотермичность смешения на порядок меньше по сравнению с системой вода—ДМФА (рис. 2), в которой экзотермический минимум интегральной величины  $H^E$  смещен в сторону чистой воды. Однако соответствующие вклады в энтальпию смешения в водной системе, рассчитанные по данным [7, 19], значительно превышают вклады для неводной смеси, что требует отдельного рассмотрения.

На рис. 3, а представлены специфический и неспецифический вклады в энтальпии смешения воды с апротонными амидами, рассчитанные по соотношениям (7) и (8) из данных [16, 20—22]. Видно, что во всех водных смесях экзотермичность смешения обусловлена неспецифическими

Рис. 2. Вклады  $H_{sp}^E$  и  $H_{nsp}^E$  в энтальпии смешения воды и этиленгликоля с ДМФА при 298,15 К. Система вода—ДМФА (темные символы), этиленгликоль—ДМФА (светлые символы)



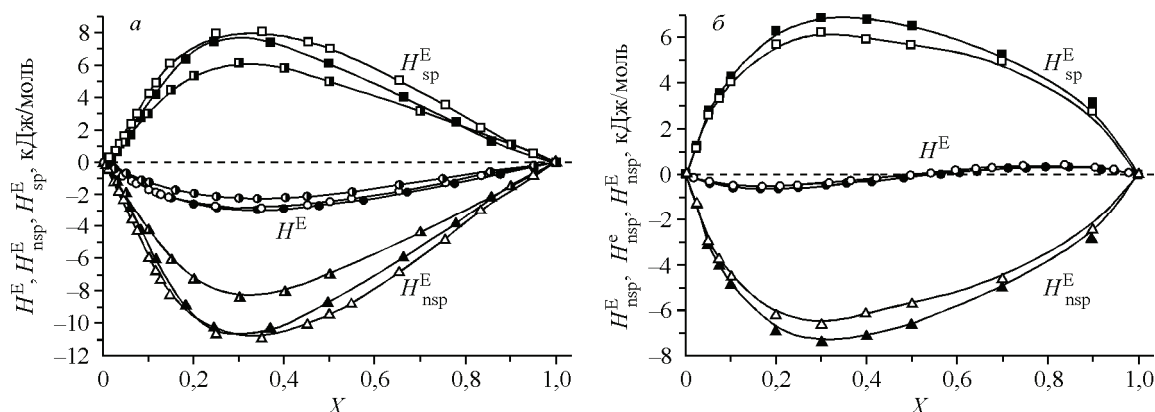


Рис. 3. Вклады  $H_{sp}^E$  и  $H_{nsp}^E$  в энтальпии смешения воды с ДМАА (темные символы), N—МП (светлые символы) и ДМФА (светло-темные символы) при 298,15 К (а); вклады  $H_{sp}^E$  и  $H_{nsp}^E$  в энтальпии смешения воды с ацетоном при 298,15 К (темные символы) и 308,15 К (светлые символы) (б)

взаимодействиями, а эндозффект от разрыва водородных связей в воде и распада диполь-дипольных димеров амидов не компенсируется экзотермическим эффектом от специфических гетерокомпонентных взаимодействий. Для понимания причин этого сопоставим свойства водных растворов ДМФА и ацетона (см. рис. 3, б), расчеты для которого выполнены по данным [23—25].

Как следует из результатов компьютерного моделирования водных растворов ДМФА и ацетона [26], сетка Н-связей воды в обеих системах разрушается при  $X \sim 0,3$ , что коррелирует с эндотермическими максимумами на функциях  $H_{sp}^E(X)$ . В растворах, богатых водой, ацетон образует с ней одну слабую водородную связь, которая менее прочна, чем Н-связь вода—вода [27]. Ранее для объяснения экзотермичности смешения ацетона с водой привлекались представления о квазиклатратных структурах и "упрочнении структуры воды", которые не нашли подтверждения при компьютерном моделировании [26]. Поэтому представляется более адекватным объяснять экзотермичность их смешения в левой половине диапазона составов тем, что абсолютная величина неспецифического вклада превышает специфический вклад ( $|H_{nsp}^E| > |H_{sp}^E|$ ). Затем это соотношение меняется на противоположное ( $|H_{nsp}^E| < |H_{sp}^E|$ ), и в правой половине интервала составов наблюдаются эндотермические эффекты смешения.

С учетом того, что Н-связи между молекулами воды и Н-связи ДМФА...НОН приблизительно эквивалентны [28] и не каждая молекула ДМФА образует две гетеромолекулярные Н-связи с водой [26], отрицательные величины  $H^E$  в системе вода—ДМФА, так же как в водных растворах ацетона, обусловлены соотношением вкладов  $|H_{nsp}^E| > |H_{sp}^E|$ . Однако, несмотря на близость величин вкладов  $H_{nsp}^E$  в обеих системах, ДМФА смешивается с водой намного экзотермичнее, чем ацетон. Причина этого состоит в том, что из-за более прочных Н-связей вода—амид относительно Н-связей вода—ацетон не только специфический вклад ( $H_{sp}^E$ ) в энтальпию смешения, но и сама энтальпия смешения в системе вода—ДМФА заметно экзотермичнее, чем в системе вода—ацетон. Все это коррелирует с результатами моделирования [26], где показано, что основное влияние на структурные свойства не только чистых жидкостей, но и растворов оказывают универсальные ван-дер-ваальсовы взаимодействия, которые обуславливают упаковку молекул, а образование Н-связей можно рассматривать как малое возмущение, влияющее на взаимную ориентацию молекул.

В этой связи представляется важным провести сравнение данных по вкладам  $H_{nsp}^E$  в водных и неводных смесях, представленных выше, с избыточными коэффициентами упаковки ( $\gamma^E$ )

или относительными избыточными коэффициентами упаковки ( $y^E/y^{id}$ ), рассчитанными для нескольких из исследуемых систем и предложенных Баланкиной и Лященко [ 29 ] в качестве характеристики структурных изменений в растворах, обусловленных неспецифическими взаимодействиями. В соответствии с определением, коэффициент упаковки  $y$  рассчитывается из соотношения физического объема одного моля молекул растворителя ( $V_0$ ) к его мольному объему ( $V_m$ ):

$$y = V_0/V_m = \pi N_A \sigma^3 / 6 V_m. \tag{9}$$

Здесь  $\sigma$  — диаметр молекулы растворителя;  $N_A$  — число Авогадро. Известно несколько методов расчета коэффициента  $y$ . Например, для апротонных диполярных растворителей он рассчитывался в рамках теории масштабных частиц из данных по коэффициентам изотермической сжимаемости. Идеальный коэффициент упаковки в бинарной системе в работе [ 29 ] предложено рассчитывать из объемных долей  $\phi$  и коэффициентов упаковки компонентов смесей

$$y^{id} = \phi_1 y_1 + \phi_2 y_2, \tag{10}$$

а отклонение коэффициента  $y$  от вычисленного из аддитивной зависимости можно рассчитать из данных по избыточным объемным свойствам смесей

$$y^E = y - y^{id} = -y^{id} V_m^E / V_m. \tag{11}$$

Как видно из этого соотношения, полученного в работе [ 29 ], объемные свойства смесей определяются геометрическим упаковочным эффектом.

На рис. 4 представлены избыточные коэффициенты упаковки в водно-амидных системах, а также взятые с обратным знаком вклады  $H_{nsp}^E$ . Отличная корреляция этих параметров во всей области составов указывает на то, что избыточный коэффициент упаковки является доминирующим фактором, который определяет величину вкладов  $H_{nsp}^E$ . Величины этих коэффициентов и абсолютные значения неспецифических вкладов возрастают от чистой воды до концентрации амидов, при которой разрушается сетка Н-связей воды [ 26 ]. Одним из последствий разрушения сетки является увеличение компактности системы (рост  $y^E$ ), что определяется малыми размерами молекулы воды. Корреляция избыточных энтропийных  $S^E$  [ 19, 21 ] и энтальпийных характеристик систем вода—амид с избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства водных растворов вторичных и третичных амидов, включая гексаметилфосфортриамид.

На то же указывает изменение энтропии растворов в процессе изотермического расширения [ 4 ], которое можно рассчитать из соотношения

$$(\partial S / \partial V)_T = \alpha / \beta_T. \tag{12}$$

Концентрационные зависимости этих величин представлены на рис. 5.

В водных растворах амидов эти энтропийные характеристики имеют экстремумы, соответствующие максимальной упаковке растворов. Говоря иначе, эти составы отражают концентрации растворов, при которых энтропия и, следовательно, упорядоченность водных систем наиболее чувствительна к изотермическому расширению. В смесях ацетонитрила и органических растворителей с сетками водородных связей концентрационные зависимости производной  $(\partial S / \partial V)_T$  носят практически аддитивный характер, что затрудняет выде-

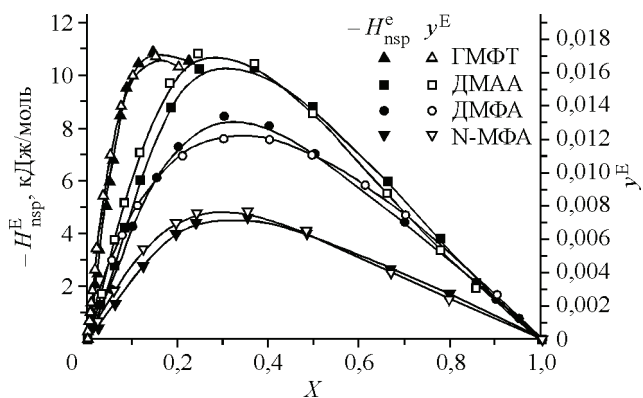


Рис. 4. Зависимость от состава избыточных коэффициентов упаковки и вкладов ( $-H_{nsp}^E$ ) в водно-амидных системах при 298,15 К ( $X$  — мольная доля амида)



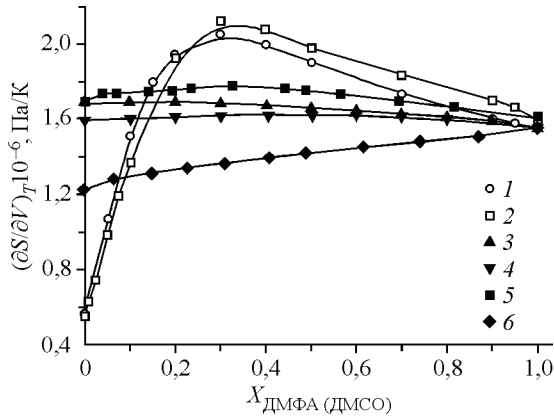


Рис. 5. Зависимость от состава производной энтропии по объему для смесей ДМФА и ДМСО с водой (светлые символы), этандиолом, диэтиленгликолем и ацетонитрилом (темные символы) при 298,15 К: 1, 3, 4, 6 — ДМФА; 2, 5 — ДМСО; 3, 5 — этандиол; 4 — диэтиленгликоль; 6 — ацетонитрил

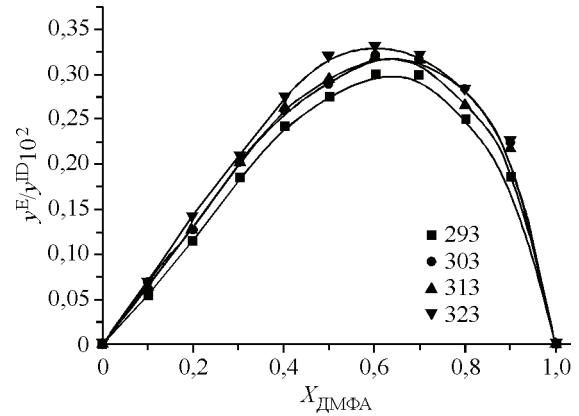
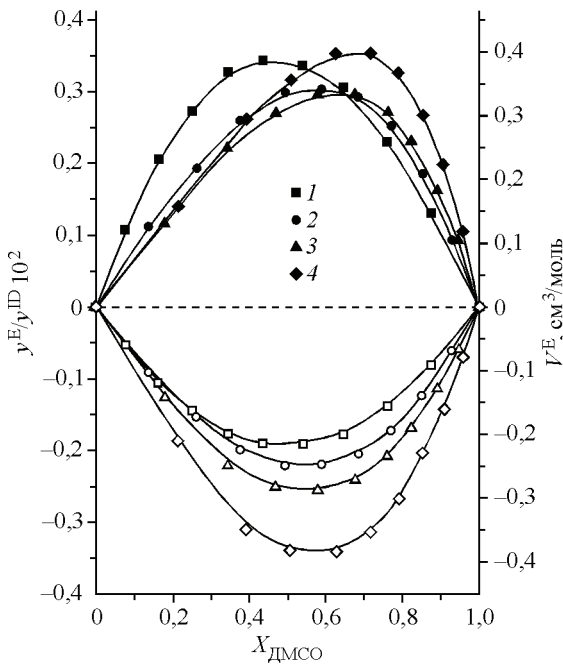


Рис. 6. Температурная зависимость относительного избыточного коэффициента упаковки в системе диэтиленгликоль—ДМФА в интервале температур 293—323 К

ление области растворов с максимальной упаковкой. Представляется интересным остановиться на этом вопросе подробнее.

С одной стороны, координаты составов с наиболее плотной упаковкой в неводных смесях могут быть оценены из данных по относительному избыточному коэффициенту упаковки  $y^E/y^{id}$ , оцененному из объемных свойств растворов. На рис. 6 представлены данные по относительному избыточному коэффициенту упаковки в системе диэтиленгликоль—ДМФА, а на рис. 7 — в смесях этандиола и оксиэтилированных гликолей с диметилсульфоксидом, рассчитанным из данных [2, 30]. Как видно на рис. 6, с повышением температуры наблюдается слабый рост абсолютных значений параметров  $y^E/y^{id}$ . В этой системе, в отличие от водных растворов, с ростом температуры наблюдается слабый рост абсолютных значений  $H_{nsp}^E$ . Это указывает на то, что повышение температуры в смесях этих органических компонентов, имеющих близкие размеры,



приводит к их более плотной упаковке и более сильному взаимодействию. Кроме того, с удлинением остова молекулы оксиэтилированного гликоля происходит смещение координат экстремумов по составу в сторону чистых апротонных неэлектролитов. Эта тенденция подтверждена данными рис. 7, из которого видно, что избыточный объем наиболее отрицателен в системе тетраэтиленгликоль—ДМСО.

С другой стороны, для неводных систем, для которых характерно аддитивное изменение термодинамических свойств, в области растворов с наиболее плотной упаковкой должен наблюдаться минимум свободного объема, который можно,

Рис. 7. Избыточный объем (светлые символы) и относительные избыточные коэффициенты упаковки (темные символы) в смесях оксиэтилированных гликолей с ДМСО при 298,15 К: этандиол (1), диэтиленгликоль (2), триэтиленгликоль (3), тетраэтиленгликоль (4)

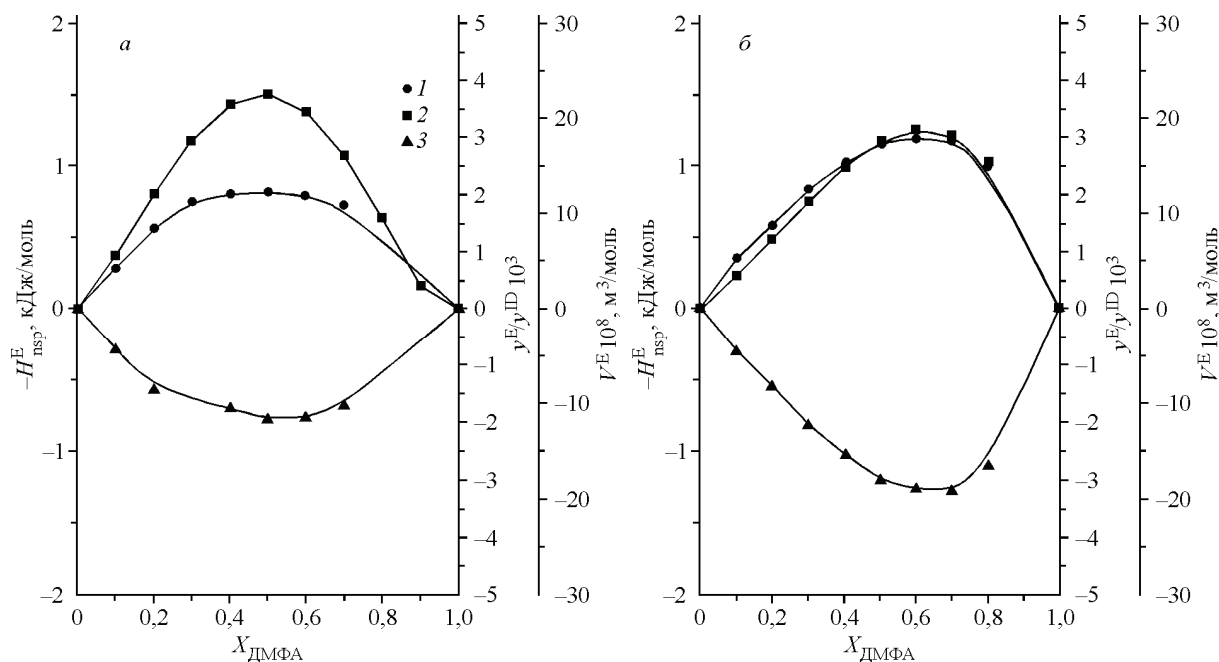


Рис. 8. Относительные коэффициенты упаковки  $y^E/y^{id}$  (1), вклады неспецифических взаимодействий  $H_{nsp}^E$  (2) и избыточные свободные объемы  $V_f^E$  (3) в смесях ДМФА с этандиолом (а) и диэтиленгликолем (б) при различных температурах: 298,15 К (а), 308,15 К (б)

например, рассчитать из данных по внутреннему давлению:

$$V_f = RT/(p + p_{int}). \quad (13)$$

Однако для неводных систем более наглядно использование избыточного свободного объема  $V_f^E$ , представленного для двух исследуемых систем на рис. 8. Как видно из этого рисунка, увеличение размеров молекул диолов и оксигликолей относительно воды приводит к сильному снижению избыточных коэффициентов упаковки  $y^E/y^{id}$  и вкладов  $H_{nsp}^E$  относительно водных растворов третичных амидов. Для этих смесей характерны малые величины  $V_f^E$  с минимумом в средней области составов. Нужно отметить, что слабая экзотермичность смешения в этих неводных смесях, так же как и в смесях воды с апротонными амидами, обусловлена неспецифическими взаимодействиями. Наилучшая корреляция параметров  $y^E/y^{id}$  и вкладов  $H_{nsp}^E$  характерна для системы диэтиленгликоль—ДМФА.

Таким образом, вследствие разрушения сетки Н-связей воды наблюдается увеличение компактности (рост  $y^E$ ) системы вода—апротонный амид в области растворов с их низким содержанием, что во многом определяется малыми размерами ее молекулы. Установлено, что экзотермичность смешения во всех водных смесях апротонных амидов обусловлена не гетерокомпонентными специфическими, а неспецифическими взаимодействиями. Показано, что различие структурно-термодинамических характеристик водных и неводных смесей апротонных амидов обусловлено особенностями упаковки растворов и поведением сетки водородных связей воды и органических растворителей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poly(Ethylene Glycol): Chemistry and Biological Applications / Ed. J.M. Harris, S. Zalipsky. – Washington DC: ACS, 1997.
2. Hradetzky G., Hammerl I., Kisan W., Wehner K., Bittrich H.J. Data of Selective Solvents. – Berlin: Verlag der Wissenschaften, 1989.

3. Родникова М.Н. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. – М.: ЛКИ, 2008. – С. 151 – 186.
4. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. – Л.: Химия, 1989.
5. Кумеев Р.С., Лукьянчикова И.А., Абакишин В.А. и др. // Журн. общ. химии. – 1992. – **62**, № 6. – С. 1248.
6. Зайчиков А.М. // Журн. общ. химии. – 2002. – **72**, № 10. – С. 1603.
7. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // Журн. общ. химии. – 2004. – **74**, № 11. – С. 1789.
8. Зайчиков А.М. // Журн. общ. химии. – 2005. – **75**, № 8. – С. 1320.
9. Зайчиков А.М. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 5. – С. 904.
10. Зайчиков А.М., Макаров С.В. // Журн. общ. химии. – 2012. – **82**, № 2. – С. 212.
11. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й. и др. // Журн. физ. химии. – 2002. – **76**, № 6. – С. 1016.
12. Dack M.R.J. // Chem. Soc. Rev. – 1975. – **4**, N 1. – P. 211.
13. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 99.
14. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 4. – С. 676.
15. Moučka F., Nezbeda I. // J. Mol. Liq. – 2011. – **159**, N 1. – P. 47.
16. Zaichikov A.M., Bushuev Y.G., Krestov G.A. // J. Therm. Anal. – 1995. – **45**, N 4. – P. 687.
17. Bagley E.B., Nelson T.P., Scigliano J.M. // J. Phys. Chem. – 1973. – **77**, N 23. – P. 2794.
18. Costas M., Bhattacharyya S.N., Patterson D. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. – 1985. – **81**, N 1. – P. 387.
19. Зайчиков А.М., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. – 1995. – **69**, № 3. – С. 389.
20. Зайчиков А.М. // Журн. общ. химии. – 2006. – **76**, № 4. – С. 660.
21. Зайчиков А.М., Бушувев Ю.Г. // Журн. физ. химии. – 1995. – **69**, № 11. – С. 1942.
22. Зайчиков А.М. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S77.
23. French H.T. // J. Chem. Thermod. – 1989. – **21**, N 8. – P. 801.
24. Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. – 1996. – **70**, № 2. – С. 216.
25. Gomes de Azevedo R., Szydlowski J., Pires P.F. et al. // J. Chem. Thermod. – 2004. – **36**, N 3. – P. 211.
26. Бушувев Ю.Г., Королев В.П. Концентрированные и насыщенные растворы. / Ред. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2002. – С. 255 – 313.
27. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1983.
28. Panuszko A., Gojlo E., Zielkiewicz J. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**, N 8. – P. 2483.
29. Balankina E.S., Lyashchenko A.K. // J. Mol. Liq. – 2003. – **103-104**, N 1. – P. 211.
30. Tsierkezos N.G., Palaiologou K.N. // Phys. Chem. Liq. – 2009. – **47**, N 4. – P. 447.