

Г.Л. Старобинец, Е.М. Рахманько, Т.К. Халецкая

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ $ZnCl_2$

Свойства концентрированных растворов электролитов, в особенности вблизи насыщения, очень мало изучены. Это обусловлено как экспериментальными, так и теоретическими трудностями.

Водные растворы $ZnCl_2$ и концентрированные растворы этой соли в полярных неводных растворителях не смешиваются с инертными углеводородами (например, с октаном). Это позволило создать новые экстракционные системы, пригодные для изучения межфазного распределения электронодонорных органических веществ [1–4]. В качестве растворителей $ZnCl_2$ были выбраны вода и алифатические спирты от метанола до пентанола включительно. Была изучена экстракция алифатических спиртов нормального строения от метанола до пентадеканола включительно из их растворов в октане при пяти температурах в интервале 273–323 К и рассмотрены аналитические возможности этих систем. Однако в работах [1–4] недостаточно внимания уделено рассмотрению влияния кластерообразования соли и природы ее растворителя на экстракционную способность. В настоящей статье дано развернутое рассмотрение этих вопросов.

Сольвофобные и сольватационные эффекты в неводных растворах и их влияние на экстракцию спиртов из растворов в октане. Для интерпретации экспериментальных данных по константам распределения спиртов на основе принципа аддитивности свободной энергии распределения были рассчитаны инкременты полярной (I_{OH}) и метиленовой (I_{CH_2}) групп в IgP (P — константа распределения). Эти инкременты характеризуют вклад сольватационного и сольвофобного эффекта соответственно в свободную энергию переноса спиртов из фазы октана в фазу солевого раствора (в качестве конечного состояния выбран солевой раствор).

На рис. 1 изображены полученные значения I_{OH} и I_{CH_2} в зависимости от концентрации $ZnCl_2$ и природы растворителя. Видно, что значения

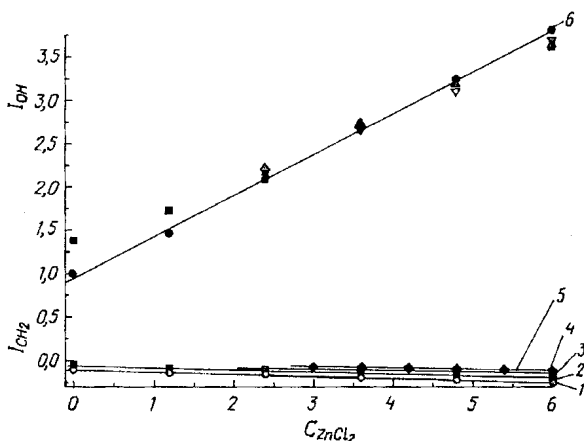


Рис. 1. Зависимость $I_{СН_2}$ от концентрации $ZnCl_2$ в: 1 — метаноле, 2 — этаноле, 3 — пропаноле, 4 — бутаноле, 5 — пентаноле; 6 — зависимость $I_{ОН}$ от концентрации $ZnCl_2$ во всех растворителях

$I_{СН_2}$ отрицательны, т.е. они вносят термодинамически невыгодный вклад в IgP и их значения по абсолютной величине довольно сильно уменьшаются по мере увеличения размера углеводородного радикала растворителя $ZnCl_2$ при переходе от метанольных к этанольным и далее к пентанольным растворам $ZnCl_2$. Это согласуется с интерпретацией сольвофобного эффекта на основе концепции о микрорасслоении полярных органических жидкостей [5], согласно которой полярные и неполярные участки молекул жидкости взаимно ориентированы друг к другу и образуют соответствующие микрофазы. По мере увеличения молекулярной массы растворителя работа образования полости в углеводородной микрофазе солевого раствора облегчается благодаря уменьшению концентрации окружающих ее ОН-групп. В пределе при большой молекулярной массе спирта свойства углеводородной микрофазы приближаются к свойствам октана, и сольвофобный эффект растворителя стремится к нулю. На основе этих соображений была обнаружена простая корреляция между величиной $I_{СН_2}$ и объемной долей полярной микрофазы растворителя, величина которой может быть аппроксимирована отношением парачоров полярной ОН-группы и растворителя соли. Из рис. 2 видно, что при каждой концентрации соли существует четко выраженная линейная зависимость между величинами $I_{СН_2}$ и отношением $\Pi_{поул}/\Pi$, где $\Pi_{поул}$ и Π — парачоры ОН-группы и растворителя соответственно (значения $\Pi_{поул}$ и Π рассчитаны по составляющим парачора Квейла [6]). Эта зависимость является подтверждением допущения, что работа образования полости в фазе солевого раствора пропорциональна объемной доле полярной микрофазы растворителя.

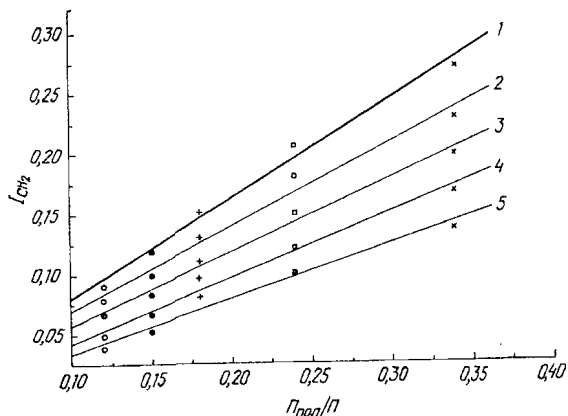


Рис. 2. Зависимость $I_{CH_2} - P_{нсп}/P$ при различных концентрациях $ZnCl_2$: 1 — 6 моль/л; 2 — 4,8 моль/л; 3 — 3,6 моль/л; 4 — 2,4 моль/л; 5 — 1,2 моль/л в различных растворителях: × — метанол, □ — этанол, + — пропанол, ● — бутанол, ○ — пентанол

Из рис. 1 видно, что величина I_{OH} практически не зависит от природы растворителя соли. Поэтому при зафиксированной концентрации $ZnCl_2$ термодинамическая выгодность экстракции одного и того же спирта растет в ряду растворителей $ZnCl_2$: метанол < этанол < пропанол < бутанол < пентанол. Это обусловлено тем, что в этом ряду растворителей уменьшается термодинамически невыгодное слагаемое I_{CH_2} . С другой стороны, при зафиксированной природе растворителя $ZnCl_2$ термодинамическая выгодность экстракции спиртов уменьшается с ростом размера углеводородного радикала экстрагируемого спирта, что обусловлено возрастанием сольвофобного эффекта (т.е. усилением выталкивания радикала из фазы солевого раствора).

Влияние кластерообразования соли на электронодонорно-акцепторное (ЭДА) взаимодействие спирт — $ZnCl_2$. На рис. 3 представлены зависимости $I_{OH} - C_{ZnCl_2}$ и $I_{CH_2} - C_{ZnCl_2}$, когда в качестве полярных фаз экстракционных систем выступают водные и неводные растворы $ZnCl_2$ вплоть до насыщения (неполярной фазой является октан). В работе [7] методом EXAFS спектроскопии получены прямые доказательства того, что в концентрированных водных растворах хлорида цинка его молекулы объединены в линейно полимеризованные кластеры, элементарными звеньями которых являются тетраэдрические комплексы $ZnCl_4^{2-}$, в которых каждый ион Zn^{2+} окружен 4 Cl^- ионами, а каждый Cl^- ион взаимодействует с двумя Zn^{2+} ионами. Такая структура является доказательством существования в растворе линейно-полимеризованных кластеров, ибо при

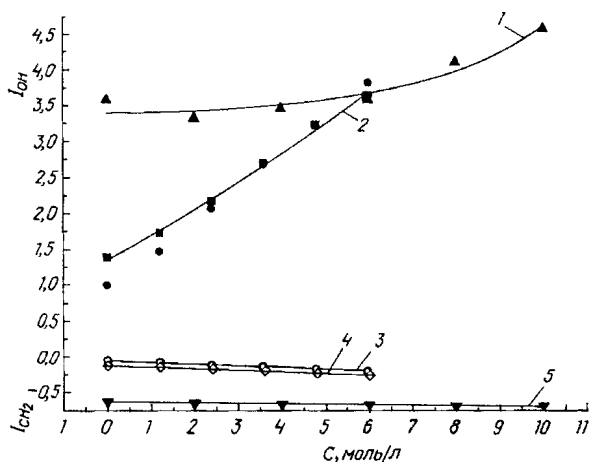


Рис. 3. Зависимость инкрементов групп от концентрации $ZnCl_2$; водные растворы: 1 — $I_{ОН}$, 5 — $I_{СН_2}$; метанольные растворы: 2 — $I_{ОН}$, 4 — $I_{СН_2}$; этанольные растворы: 2 — $I_{ОН}$, 3 — $I_{СН_2}$

существовании моноядерных комплексов $ZnCl_4^{2-}$ каждый Cl^- ион был бы связан с одним Zn^{2+} ионом [7, 8]. При концентрации $ZnCl_2$ около 7М и выше образуются кластеры, у которых металлический остов ионов Zn^{2+} покрыт слоем мостиковых лигандов [9, 10]. Существование такой структуры подтверждается высокой вязкостью и низкой электропроводностью водных растворов $ZnCl_2$ в этой области концентраций [8], а также высоким коэффициентом диффузии воды [7].

Эффект кластерообразования выражен гораздо сильнее в неводных растворителях, т.к. понижение диэлектрической проницаемости среды сопровождается усилением взаимодействия ион-ион и образованием кластеров. Например, установлено, что в растворах $ZnBr_2$ в этилацетате образование линейных кластеров включает почти 60% общего количества ионов даже в области разбавленных (0,05М) растворов [11, 12]. В этих работах установлено, что взаимодействие кластер-растворитель осуществляется через связь $Zn-O$. Однако удивительным является то, что при концентрации $ZnBr_2$ порядка 4М и выше связь $Zn-O$ методом EXAFS не обнаруживается. Это является указанием на резкое усиление локальной упорядоченности ионов при очень высоких концентрациях соли, что сопровождается возрастанием размеров кластеров и сильным уменьшением отношения их поверхности к объему. Авторы [11, 12] объясняют это явление образованием трехмерных агрегатов кластеров из кластеров линейного строения.

Из рис. 3 видно, что в водных растворах кривая $I_{ОН} - C_{ZnCl_2}$ проходит через широкий минимум, соответствующий приблизительно 4М

концентрации $ZnCl_2$. В работе [7] методом рентгеновского малоуглового рассеяния установлено, что при этой концентрации соли ближайшими соседями Zn^{2+} -иона являются три Cl^- -иона и одна молекула воды. При концентрации $ZnCl_2$ меньше 2М в ближайшей координационной сфере Zn^{2+} -иона преобладают молекулы воды. При концентрации $ZnCl_2$, превышающей 5М, и вплоть до насыщения число ближайших соседей Zn^{2+} -иона равно 4 Cl^- -ионам, и начинают возникать линейно-полимеризованные кластеры. Возникновение минимума на кривой $I_{OH} - C_{ZnCl_2}$ может быть объяснено следующим образом. Известно, что Zn^{2+} -ион занимает промежуточное положение между жесткими и мягкими кислотами Льюиса [13], а Cl^- -ион более мягкое основание, чем вода. Поэтому по мере увеличения числа Cl^- -ионов в ближайшем окружении Zn^{2+} -иона взаимодействие ионов Zn^{2+} и Cl^- усиливается по сравнению с взаимодействием ионов Zn^{2+} с молекулами воды, что сопровождается некоторым ослаблением электроноакцепторной способности ионов Zn^{2+} и уменьшением величины I_{OH} . При концентрации $ZnCl_2$, превышающей 5М, уменьшение величины I_{OH} компенсируется возрастанием электронодонорной способности Cl^- по отношению к протону OH -группы, сопровождающейся образованием водородных связей, и кривая $I_{OH}-C_{ZnCl_2}$ проходит через минимум, а с дальнейшим возрастанием концентрации величина I_{OH} продолжает расти вплоть до насыщения раствора.

Далее из рис. 3 видно, что в разбавленных водных растворах $ZnCl_2$ кривая $I_{OH}-C_{ZnCl_2}$ проходит намного выше, чем в неводных растворах. Это обусловлено тем, что в неводных растворах межионные взаимодействия и кластерообразование начинаются при очень малых концентрациях соли [11, 12]. Электроноакцепторная способность ионов Zn^{2+} , входящих в состав кластеров, гораздо ниже акцепторной способности координационноненасыщенных ионов Zn^{2+} , концентрация которых в разбавленных водных растворах преобладает. Действительно, из рис. 3 видно, что по мере увеличения концентрации $ZnCl_2$ и усиления межионного взаимодействия в водных растворах кривые $I_{OH}-C_{ZnCl_2}$ в водных и неводных растворах сближаются и полностью сливаются при концентрациях $ZnCl_2$, превышающих 6М, когда преобладающей формой существования $ZnCl_2$ в водных и неводных растворах являются линейно-полимеризованные тетраэдрические кластеры соли. Поэтому при концентрациях $ZnCl_2$, превышающих 6М ЭДА, взаимодействие спиртов с $ZnCl_2$ перестает зависеть от природы растворителя соли и определяется практически полностью химической природой поверхности кластеров, т.к. внутренний объем кластерных тетраэдров, который определяется расстоянием $Zn^{2+}-Cl^-$, недоступен для молекул воды и, тем более, для молекул неводных растворителей [7, 8]. Характерно, что с концентрационной области от 6М и выше,

когда формирование кластеров завершено и методом EXAFS связь Zn-O уже не обнаруживается [11, 12], продолжается возрастание величины I_{OH} и интенсивно протекает экстракционный процесс. Отсюда мы приходим к допущению о существовании специфического кластерного эффекта ЭДА, суть которого заключается в том, что обусловленное экстракцией электронодонора разбавление солевого раствора вызывает частичную деполимеризацию кластеров и возникновение некоторого количества новых электроноакцепторных центров. Это эквивалентно диспергированию кластеров, которое сопровождается возрастанием отношения их поверхности к объему и усилением сольватации поверхности кластеров электронодонорным веществом. Альтернативное объяснение экспериментально установленного сильного ЭДА взаимодействия при высоких концентрациях $ZnCl_2$ возможностью ЭДА взаимодействия электронодонора с координационно ненасыщенными ионами Zn^{2+} маловероятно, т.к. даже в разбавленных неводных растворах $ZnCl_2$ практически все ионы участвуют в кластерообразовании [11, 12], поэтому возрастание концентрации координационно ненасыщенных ионов Zn^{2+} по мере увеличения концентрации $ZnCl_2$ невозможно. Дополнительным аргументом в пользу допущения о сильном влиянии кластерообразования на ЭДА в изученных экстракционных системах является то, что при высоких концентрациях $ZnCl_2$ производные dI_{CH_2} / dC_{ZnCl_2} в водных и неводных растворах сближаются и становятся почти равными (рис. 3). Это может быть объяснено тем, что высокая локальная концентрация ионов Zn^{2+} и Cl^- на поверхности кластеров вызывает очень сильное разрушение пространственной структуры воды, которая приобретает свойства “неводной” воды по терминологии Арнетта и соавторов [14].

Форма и размер кластеров. Полученные нами данные о вязкости водных и неводных растворов $ZnCl_2$ были использованы для оценки формы и размеров кластеров.

Теория вязкости суспензий Эйнштейна, модифицированная Вандом [15], применительно к концентрированным растворам солей приводит к следующему уравнению:

$$1/\ln(\eta/\eta_0) = 1/A \cdot 1/\theta - B/A, \quad (1)$$

где η/η_0 – относительная вязкость раствора, A – фактор формы кластера, B – коэффициент взаимодействия между частицами, θ – фракционная доля кластеров в растворе, которая рассчитывалась по методу Николаса и Райха [8]. Рассчитанные нами значения констант A и B по зависимости относительной вязкости от фракционной доли кластеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения констант А и В в уравнении Ванда

Растворитель	А	В
Вода	5	1,10
Метанол	16	0,98
Этанол	19	0,60
Пропанол	16	0,48
Бутанол	18	1,4
Пентанол	18	1,66

Среднее значение константы А для изученных неводных растворителей близко к 18, что намного больше фактора формы Эйнштейна для шаровых частиц, равного 2,5. Отсюда следует, что кластеры соли имеют форму стержней. По выполненной нами оценке они содержат порядка 10 тетраэдров $ZnCl_4^{2-}$. Для водных растворов константа А равна 5, т.е. в этих растворах форма кластеров сравнительно мало отличается

от шарообразной и степень их полимеризации невелика.

Дополнительные сведения о состоянии $ZnCl_2$ в концентрированных растворах были получены на основе представлений теории стеклования растворов электролитов, развиваемой Анджеллом [16]. Для зависимости относительной вязкости раствора от молярной концентрации соли Анджелл получил следующее уравнение:

$$\eta_{отн} = A \exp\{K/(c_0 - c)\} \quad (2)$$

где $\eta_{отн}$ — относительная вязкость, А и К — константы, c_0 — концентрация соли, при которой уравнение (35) линеаризуется в координатах $\ln \eta_{отн} - 1/(c_0 - c)$. Оказалось, что уравнение (2) линеаризуется для всех изученных растворов при значении c_0 , равном 20 моль/л (рис. 4). Эта величина константы c_0 очень близка к величине молярной концентрации твердого $ZnCl_2$, что является дополнительным подтверждением кластерного состояния $ZnCl_2$ в изученных растворителях.

Термодинамические параметры межфазного распределения спиртов. В табл. 2 приведены значения термодинамических функций октанола в экстракционных системах октан-метанольные растворы $ZnCl_2$ и октан-этанольные растворы $ZnCl_2$.

Из табл. 2 видно, что сравнительно малым значениям ΔG^0 соответствуют значительные изменения ΔH^0 и ΔS^0 , причем знаки ΔH^0 и ΔS^0 одинаковы. Поэтому напрашивается мысль о протекании взаимной компенсации энтальпии и энтропии. Действительно, оказалось, что при зафиксированной концентрации соли существует линейная зависимость между значениями ΔH^0 и ΔS^0 , которая описывается уравнением:

$$-\Delta H^0 = \alpha - \beta \Delta S^0, \quad (3)$$

где α — константа, β — температура компенсации.

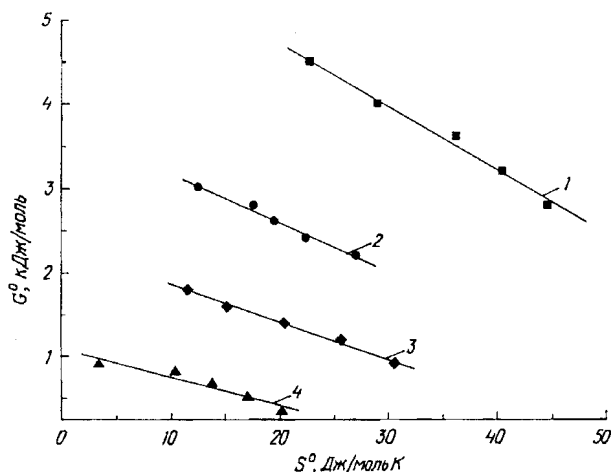


Рис. 4. Зависимость ΔG^0 – ΔS^0 при распределении тетрадеканола между октаном и этанольными растворами $ZnCl_2$ различной концентрации: 1 — 4,8 моль/л; 2 — 3,6 моль/л; 3 — 2,4 моль/л; 4 — 1,2 моль/л

Таблица 2

Стандартные термодинамические функции распределения октанола

С, моль/л	Т, К	Октан-метанольные растворы			Октан-этанольные растворы		
		$-\Delta G^0$, кДж/моль	$-\Delta S^0$, Дж/мольК	$-\Delta H^0$, кДж/моль	$-\Delta G^0$, кДж/моль	$-\Delta S^0$, Дж/мольК	$-\Delta H^0$, кДж/моль
4,8	273	6,7	5,2	8,1	9,9	1,0	10,2
	293	6,6	7,2	8,7	9,7	19,6	15,4
	303	6,4	9,7	9,3	9,4	28,5	18,0
	313	6,2	14,0	10,6	9,1	37,0	20,7
	323	6,1	17,4	11,7	8,7	45,3	23,3
6.0	273	8,2	5,1	9,6	11,9	13,0	15,5
	293	8,1	10,4	11,2	11,6	33,5	21,4
	303	7,9	14,8	12,4	11,1	43,2	24,2
	313	7,8	19,1	13,8	10,5	52,6	27,0
	323	7,6	23,2	15,1	10,0	61,7	29,9

Сочетая уравнение (4) с уравнением Гиббса:

$$-\Delta G^0 = -\Delta H^0 + T^* \Delta S^0, \quad (4)$$

где T^* — среднее значение изученного температурного интервала (273–323 К), равного 303 К, получаем уравнение Лефлера [17]:

$$-\Delta G^0 = \alpha + (T^* - \beta) \Delta S^0 \quad (5)$$

Поскольку из всех рассматриваемых термодинамических функций ΔG^0 измерено экспериментально и является наиболее точной величиной, а значения ΔS^0 рассчитаны на ЭВМ с помощью уравнения, полученного дифференцированием полинома, описывающего зависимость $\Delta G^0 - T$, взаимная компенсация ошибок в уравнении (5) маловероятна, а поэтому существование линейной зависимости $-\Delta G^0 - \Delta S^0$ при постоянной концентрации $ZnCl_2$ в соответствии с уравнением Лефлера является подтверждением существования реального компенсационного эффекта. В качестве примера на рис. 4 изображена зависимость $-\Delta G^0 - \Delta S^0$ при распределении тетрадеканола. Видно, что линейная зависимость хорошо соблюдается. Из тангенса наклона прямых, равного $-(T^* - \beta)$, рассчитана температура компенсации, среднее значение которой оказалось равным 350 К. Эта величина близка к значению компенсационной температуры многих донорно-акцепторных комплексов [17]. Полученные нами данные представляют собой дополнительное подтверждение вывода авторов этих работ о том, что линейная зависимость $\Delta H^0 - \Delta S^0$, по-видимому, является общей закономерностью донорно-акцепторного взаимодействия.

Применение изученных экстракционных систем для разделения и очистки веществ. С увеличением размера радикалов высших гомологов органических веществ происходит сближение температур их кипения. Это затрудняет применение перегонки для разделения. Между тем, смеси гомологов органических веществ, имеющих углеводородные радикалы примерно одинаковой массы и различающихся природой функциональной группы (например, углеводороды и галоидалкилы, углеводороды и спирты), довольно часто встречаются в промышленной практике. Изученные экстракционные системы на основе водных и неводных растворов $ZnCl_2$ могут быть использованы для глубокой очистки углеводородов и голоидных алкилов от загрязняющих примесей полярных органических веществ.

Важнейшим критерием разделяющей способности экстракционных систем является величина фактора разделения пары веществ.

Для изоразмерных спиртов и углеводородов фактор разделения может быть записан следующим образом:

$$f = 10^{I_{\text{пол}} - 1/3(I_{\text{СН}_2})} \quad (6)$$

Видно, что фактор разделения тем больше, чем больше по абсолютной величине инкремент полярной группы. Нами установлено, что экстракционные системы на основе $ZnCl_2$ по величине инкремента ОН-группы превосходят известные экстракционные системы типа октан-ди-

метилформамид, октан-диметилсульфоксид, октан-вода. Для практической реализации величины фактора разделения необходимо, чтобы одно вещество находилось преимущественно в фазе октана, а другие в солевой фазе, т. е. необходимо, чтобы выполнялось условие:

$$P_1P_2/\gamma_2 \approx 1, \quad (7)$$

где γ – отношение объемов фаз. С учетом этого критерия можно предсказать число атомов углерода в радикале спирта, при котором обеспечивается оптимальное разделение смеси спирт-углеводород в заданной экстракционной системе. Нами получено уравнение, с помощью которого можно оценить оптимальное число атомов углерода в радикале спирта, обеспечивающее полное разделение бинарной смеси изоразмерных спиртов и углеводородов с помощью изученных солевых экстракционных систем:

$$n_{\text{онт}} = (-I_{\text{ОН}} - I_{\text{СН}_2}) / 2I_{\text{СН}_2} \quad (8)$$

В табл. 3 приведены значения $n_{\text{онт}}$ и факторов разделения для пары спирт-углеводород в изученных экстракционных системах.

Из данных таблицы видно, что фактор разделения декана и деканола в системе октан – 6М раствор ZnCl_2 в этаноле равен $7,4 \cdot 10^3$, что позволяет осуществить их полное разделение путем однократной экстракции, в то время как в системе октан–диметилформамид фактор разделения этих веществ равен 60, т.е. солевая система гораздо более эффективна. Далее из табл. 3 видно, что с увеличением молекулярной массы спирта — растворителя ZnCl_2 можно разделять смеси веществ с большим числом углеводородных атомов. Наиболее эффективными для разделения являются системы с участием пентанольных растворов ZnCl_2 . Было установлено, что экстракционные системы на основе ZnCl_2 пригодны для разделения смесей спиртов и галоидалки-

лов, что обусловлено очень малой величиной инкрементов атомов галогенов в I_gP . Были разработаны простые методы реакции разделенных веществ.

Ряд методик, разработанных на основе свойств изученных экстракционных систем (разделение октанола и октана, тетрадеканола и октадекана, методика очистки октана от примесей спиртового характера, очистка децила

Таблица 3

Значения $n_{\text{онт}}$ и факторов разделения в системах октан – 6М растворы ZnCl_2

Растворитель ZnCl_2	$n_{\text{онт}}$	Фактор разделения
Вода	3	$9,2 \cdot 10^3$
Метанол	6	$5,1 \cdot 10^3$
Этанол	10	$7,4 \cdot 10^3$
Пропанол	13	$7,1 \cdot 10^3$
Бутанол	17	$7,0 \cdot 10^3$
Пентанол	22	$6,8 \cdot 10^3$

нодистого от примесей децилового спирта, а также очистка α -токоферола (витамина Е) от примесей изофитола) защищены авторскими свидетельствами и внедрены в лабораторную практику.

Заключение

Водные, и в особенности неводные, растворы $ZnCl_2$ сильно экстрагируют спирты из фазы октана. Термодинамическая выгодность экстракции каждого спирта возрастает в ряду растворителей $ZnCl_2$: вода < метанол < этанол < пропанол < бутанол < пентанол. Экстракция обусловлена электронодонорно-акцепторным взаимодействием спиртов с кластерами $ZnCl_2$.

Установлено, что термодинамическая выгодность экстракции сильно возрастает при высоких концентрациях $ZnCl_2$ (6М и выше), при которых связь Zn–O методом EXAFS спектроскопии перестает обнаруживаться. Это явление представляет научный и прикладной интерес (поиск новых экстракционных систем, новых растворителей целлюлозы и других полимеров) и заслуживает детального изучения. Для объяснения явления предложена гипотеза о диспергировании кластеров крупного размера экстрагируемым электронодонором, которое сопровождается возрастанием отношения поверхности кластеров к их объему и резким усилением экстракции.

Рассмотрены аналитические применения изученных экстракционных систем.

Литература

1. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Халецкая Т.К. // Ж. физ. химии. 1980. Т. 54, № 8. С. 2075–2078.
2. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Халецкая Т.К., Березина Л.А. // Изв. АН БССР. 1980. № 4. С. 34–37.
3. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Халецкая Т.К., Фурс С.Ф. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 38, № 3. С. 243–246.
4. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Халецкая Т.К. // Изв. АН БССР. 1984. № 4. С. 29–34.
5. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., 1979. С. 53.
6. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. М., 1966. С. 66.
7. Eastal A.I., Giaquinta P.V., March N.H., Tosi M.P. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 76, № 1. P. 125–128.
8. Nicolas M., Reich R. // Nouv. J. Chim. 1982. Vol. 6, № 10. P. 467–476.
9. Костикова Г.П., Корольков Д.В. // Успехи химии. 1985. Т. 54, Вып. 4. С. 591–618.
10. Губин С.П. // Успехи химии. 1985. Т. 54, Вып. 4. С. 529–555.

11. Sadoc A., Fontaine A., Lagarde P. // J. Am. Chem. Soc. 1981. Vol. 103, № 21. P. 6287–6290.
12. Nicolas M., Dartyge E. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104, № 26. P. 7403–7406.
13. Уильямс Д. Металлы жизни. М., 1975. С. 61–67.
14. Arnett E.M., Chawla B., Hormung N.I. // J. Solut. Chem. 1977. Vol. 6, № 12. P. 781–8118.
15. Эрден-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М., 1976. С. 595.
16. Angell C.A., Bressel R.D. // J. Phys. Chem. 1972. Vol. 76, № 22. P. 3244–3253.
17. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Роми И.П. Донорно–акцепторная связь. М., 1973. С. 1100.