

ЭФФЕКТЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И РАСТВОРИМОСТЬ “ОНИЕВЫХ” ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ

© 2012 г. В. О. Гельмбольдт* **

*Одесский национальный медицинский университет, Украина

**Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека Министерства образования и науки Украины и НАН Украины, Одесса

E-mail: vgelmboldt@te.net.ua

Поступила в редакцию 22.12.2010 г.

Проанализирована взаимосвязь растворимости в воде гексафторосиликатов с “ониевыми” катионами различных типов и характеристик межмолекулярных Н-связей, реализующихся в структурах солей. Выявлена антибатная корреляция между растворимостью и числом коротких межмолекулярных Н-связей для солей с ароматическими гетероциклическими и ариламмонийными катионами.

Растворимость в воде — одна из наиболее важных физико-химических характеристик вещества, учет которой имеет ключевое значение при решении различных задач химической технологии, оценки динамики распространения поллютантов в наземных, водных и атмосферных экосистемах, дозирования и транспорта лекарственных препаратов, анестезиологии [1, 2]. Для количественного предсказания растворимости органических соединений в воде используются расчетные методы, например, модель QSPR (quantitative structure-property relationship) и родственные подходы [3–6], а также методы групповых вкладов (group contribution methods) [7–9]. Качественный анализ тенденций в изменении растворимости в рядах однотипных соединений, в том числе координационных, осуществляется в рамках аналогичных упрощенных подходов, например, модели групповых чисел Дэвиса [10], учитывающей вклады гидрофильных и липофильных групп в общий гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) молекулы. Попытка использования представленной [10] для оценки значений растворимости в воде “ониевых” гексафторосиликатов $(\text{LH})_2\text{SiF}_6$ (L — алкиламины, ариламины, N-содержащие гетероциклы) [11–13] показала, что модель [10] не работает в случае солей с функционализированными фениламмонийными или пиридиниевыми катионами, содержащими N-донорные заместители. По данным PCA [12, 14, 15], в структурах гексафторосиликатов с катионами вышеуказанных типов реализуются дополнительные межмолекулярные Н-связи $\text{XH}\cdots\text{F}$ (X = N, O). Напомним, что анион SiF_6^{2-} , хотя и уступает по своей Н-акцепторной способности фторид-иону, однако является более сильным акцептором по сравнению с такими фтороанионами, как BF_4^- и PF_6^- [16], и в

связи с этим “ониевые” гексафторосиликаты являются удобными моделями для выяснения влияния эффектов Н-связей на физико-химические характеристики комплексов [13]. Цель настоящего сообщения — на примере гексафторосиликатов с “ониевыми” катионами различных типов оценить характер и степень влияния межмолекулярных Н-связей на растворимость солей в воде.

Гексафторосиликаты N-содержащих гетероциклических катионов. Соли с функционализированными пиридиниевыми и родственными катионами (замещенными производными хинолина, 1,2,4-триазолия), содержащими N-атомы пиридинового типа, методом PCA охарактеризованы наиболее полно. Для сравнительной оценки влияния эффектов межмолекулярных Н-связей на физико-химические характеристики “ониевых” гексафторосиликатов в [17] предложено использовать параметр h :

$$h = n/d(\text{D}\cdots\text{A})_{\text{cp}}, \quad (1)$$

где n — число коротких межмолекулярных контактов ($\text{D}\cdots\text{A} \leq 3.2 \text{ \AA}$, сильные и средние Н-связи по классификации [18]), $d(\text{D}\cdots\text{A})_{\text{cp}}$ — среднее расстояние донор–акцептор в структуре комплекса. В табл. 1 приведены значения растворимости (С) гексафторосиликатов с N-содержащими гетероциклическими катионами и величины параметра h , рассчитанные из данных PCA. Как следует из табл. 1 и данных [11–13], функционализация пиридиниевого катиона путем введения одной или двух гидрофильных групп $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHNH}_2$, $-\text{CSNH}_2$ не сопровождается ожидаемым в рамках представлений [10] увеличением растворимости соответствующей соли; напротив, наблюдается обратный эффект. Последнее является следствием увеличения числа межмолекулярных Н-связей, стабилизирующих структуру солей, за счет

Таблица 1. Растворимость гексафторосиликатов N-содержащих гетероциклических катионов в воде и значения параметра h

Соединение	C, мол. %, 25°C**	$h, \text{Å}^{-1}$	Литература
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2\text{SiF}_6$	19.60	–	
$[2\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}]_2\text{SiF}_6^*$	11.60	0.71	[19]
$[2\text{-HO(O)CC}_5\text{H}_4\text{NH}]_2\text{SiF}_6^*$	5.33	0.76	[20]
$[3\text{-HO(O)CC}_5\text{H}_4\text{NH}]_2\text{SiF}_6^*$	3.33	1.09	[21]
$[4\text{-HO(O)CC}_5\text{H}_4\text{NH}]_2\text{SiF}_6^*$	0.80	1.08	[12]
$[2,5\text{-(HOOC)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NH}]_2\text{SiF}_6$	0.07	–	
$[2,6\text{-(HOOC)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NH}]_2\text{SiF}_6$	0.02	–	
$[2\text{-H}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}]_2\text{SiF}_6^*$	5.60	1.38	[17]
$[3\text{-H}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}]_2\text{SiF}_6$	1.86	–	
$[4\text{-H}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}]_2\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.88	–	
$[2,6\text{-(H}_2\text{N)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NH}]_2\text{SiF}_6^*$	0.06	2.35	[17]
$[3\text{-H}_2\text{N(O)CC}_5\text{H}_4\text{NH}]_2\text{SiF}_6$	0.39	–	
$[4\text{-H}_3\text{NHN(O)CC}_5\text{H}_4\text{NH}]_2\text{SiF}_6^*$	0.87	1.80	[22]
$[2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-4-H}_2\text{N(S)CC}_5\text{H}_3\text{NH}]_2\text{SiF}_6^*$	0.10	–	[23]
$[2\text{-C}_3\text{H}_7\text{-4-H}_2\text{N(S)CC}_5\text{H}_3\text{NH}]_2\text{SiF}_6$	0.18	–	
$[2\text{-HO(O)CC}_9\text{H}_6\text{NH}]_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$	1.75	1.50	[20]
$[2\text{-H}_3\text{NHN(O)CC}_9\text{H}_6\text{NH}]_2\text{SiF}_6$	0.24	–	
$[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_5]_2\text{SiF}_6^*$	0.28	1.78	[24]

* Структурно охарактеризованные соединения.

** Данные [12, 17, 23, 24].

 $[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_5]^+$ – 3,5-диамино-1,2,4-триазолий-катион.

функционирования указанных групп в качестве Н-доноров. Иллюстрацией может служить рис. 1, демонстрирующий системы межионных Н-связей в структурах комплексов с моно- и дифункционализированными пиридиновыми катионами соответственно: $[2\text{-H}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}]_2\text{SiF}_6$ и $[2,6\text{-(H}_2\text{N)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NH}]_2\text{SiF}_6$ [17]. Взаимосвязь величин C и h имеет антибатный характер: увеличение значения h , отражающее рост интенсивности межионных Н-взаимодействий, приводит к экспоненциальному уменьшению растворимости соответствующих гексафторосиликатов (рис. 2). Отметим, что разупорядоченность атомов фтора в структуре соли 2-этил-4-тиокарбамоил-4-пиридиния $[2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-4-H}_2\text{N(S)CC}_5\text{H}_3\text{NH}]_2\text{SiF}_6$ [23] не позволила корректно определить параметр h . Тем не менее данные [23] подтверждают вовлечение тиоамидной группы катиона в Н-связи с анионом $\text{NH}\cdots\text{F}$, а величина растворимости соли (0.10 мол. %) прогнозируемо понижена по сравнению с гексафтороси-

ликатами, катионы которых не содержат Н-донорных фрагментов.

Гексафторосиликаты ариламмония. Данные по растворимости солей ариламмония и значения параметра h приведены в табл. 2. Как и в случае обсуждавшихся выше гексафторосиликатов с гетероциклическими катионами, наблюдается четкая тенденция к уменьшению растворимости соединений, катионы которых функционализированы Н-донорными группами – COOH , – SO_2NH_2 ; в структуре соли сульфатиазолия $[4\text{-C}_3\text{SNH}_3\text{N(O)}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$ такой группой является иминный фрагмент тиазольного цикла [28]. Обращают на себя внимание кажущиеся аномально низкими значения растворимости гексафторосиликатов $[2\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$ и $[4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$, катионы которых не содержат дополнительных Н-донорных групп (по данным PCA [27], Н-акцепторная группа – NO_2 в системе межионных Н-связей соединения $[4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$ участия не принимает). Од-

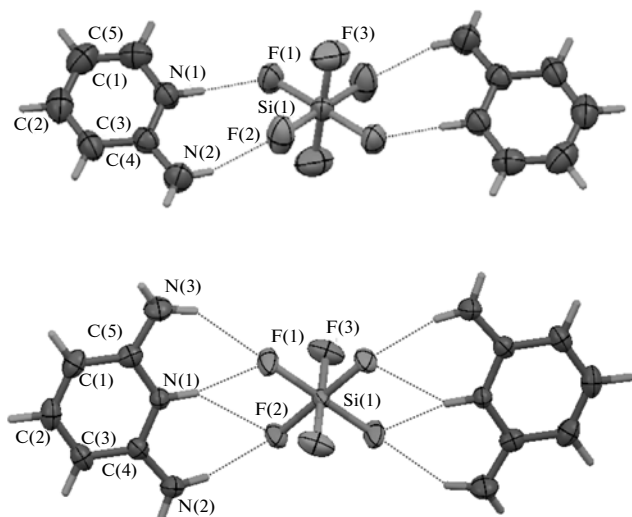


Рис. 1. Системы межионных Н-связей в структурах $[2\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$ (а) и $[2,6\text{-(H}_2\text{N)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NH}]_2\text{SiF}_6$ (б).

нако низкая основность 2- и 4-нитроанилина ($pK_a = -0.29, 1.02$) [31] и соответственно высокая Н-донорная способность катионов 2- и 4-нитроанилина обеспечивают возможность реализации прочных Н-связей $\text{NH}\cdots\text{F}$ в структурах вышеуказанных солей. Так, структура $[4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$ стабилизирована семью Н-связями $\text{NH}\cdots\text{F}$

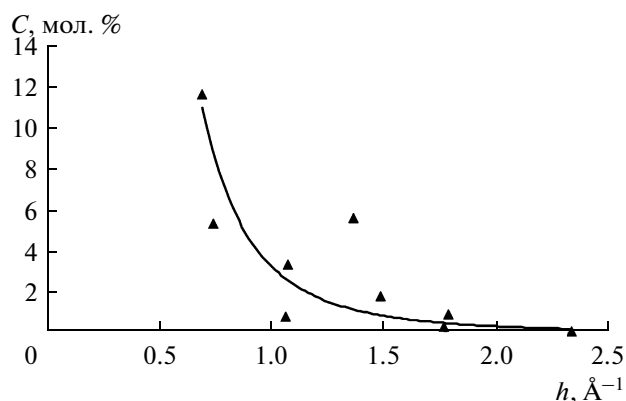


Рис. 2. Взаимосвязь значений растворимости C и параметра h .

($\text{N}\cdots\text{F}$ 2.823(5)–3.205(7) Å) би- и трифуркированного типа.

Специфически отражается на растворимости ариламмониевых солей вхождение в их структуру кристаллизационных молекул воды: если растворимость безводных гексафторосиликатов $[2\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Br}, \text{COOH}$) находится в пределах 0.49–1.74 мол. %, то в случае гидратных форм $[4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Br}$) и $[4\text{-HO(O)CC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ соответствующие значения составляют 0.06–0.15 мол. %. Не-

Таблица 2. Растворимость гексафторосиликатов ариламмония в воде и значения параметра h

Соединение	C , мол. %, 25°C**	h , Å ⁻¹	Литература
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$	0.75	—	
$[2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6^*$	1.17	1.39	[25]
$[2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$	5.67	—	
$[2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$	0.90	—	
$[2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$	1.74	—	
$[2\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$	0.12	—	
$[2\text{-HO(O)CC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$	0.49	—	
$[4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$	0.15	1.78	[26]
$[4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$	0.22	—	
$[4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$	0.39	—	
$[4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$	0.06	1.78	[26]
$[4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6^*$	0.02	2.02	[27]
$[4\text{-HO(O)CC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^*$	0.08	4.89	[14]
$[4\text{-H}_2\text{N(O)}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6^*$	0.06	2.10	[14]
$[4\text{-C}_3\text{SNH}_3\text{N(O)}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6^*$	0.10	2.03	[28]

* Структурно охарактеризованные соединения.

** Данные [28–30].

$[4\text{-C}_3\text{SNH}_3\text{NO}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]^+$ – сульфатиазолий-катион.

Таблица 3. Растворимость гексафторосиликатов алкиламмония в воде и значение параметра h

Соединение	C , мол. %, 25°С **	h , Å ⁻¹	Литература
$[(C_2H_5)_2NH_2]_2SiF_6$	5.69	—	
$[(CH_3)_3CNH_3]_2SiF_6$	1.75	—	
$[C_6H_5CH_2NH_3]_2SiF_6$	0.3	—	
$[(C_6H_5CH_2)_2NH_2]_2SiF_6$	0.12	—	
$[(CH_3)(C_{19}H_{39})NH_2]_2SiF_6$	1×10^{-4}	—	
$[HOCH_2CH_2NH_3]_2SiF_6$	4.39	—	
$[C(CH_2OH)_3NH_3]_2SiF_6^*$	3.51	0.35	[32]

* Структурно охарактеризованное соединение.

** Данные [11].

ожиданный на первый взгляд эффект уменьшения гидрофильности гидратных форм солей обусловлен включением молекул воды в качестве Н-доноров/Н-акцепторов в системы Н-связей, обеспечивающих стабилизацию комплексов (рост величин параметра h) (табл. 2).

Как показывает сравнение данных табл. 1 и 2, в целом растворимость гексафторосиликатов ариламмония заметно ниже, чем солей гетероциклических катионов, что может отражать более высокую стабилизацию солей ариламмония с большими Н-донорными возможностями катиона (группа $-NH_3^+$) по сравнению с солями гетероциклических катионов (группа NH^+) [13]. В этом плане весьма показательно сравнение характеристик солей $[2-CH_3C_5H_4NH]_2SiF_6$ ($C = 11.6$ мол. %, $h = 0.71$) [19] и $[2-CH_3C_6H_4NH_3]_2SiF_6$ ($C = 1.17$ мол. %, $h = 1.39$) [25]: рост интенсивности Н-взаимодействий при переходе от соли 2-метилпиридиния к ее 2-метилфениламмонийному аналогу приводит к десятикратному уменьшению растворимости последнего.

Гексафторосиликаты алкиламмония. В табл. 3 представлены значения растворимости гексафторосиликатов алкиламмония. Ограниченностью данных табл. 3, в том числе по солям с функционализированными катионами, не позволяет сделать какие-либо определенные выводы о связи растворимости и характеристик Н-взаимодействий для изученных соединений. Можно лишь отметить, что характер изменения растворимости этих солей вполне адекватно описывается в рамках модели групповых чисел [10]: липофилизация катиона путем увеличения длины и числа алкильных заместителей сопровождается уменьшением растворимости соответствующих гексафторосиликатов. Напротив, гидрофилизация катиона при переходе от $[(CH_3)_3CNH_3]_2SiF_6$ к его ОН-содержащему аналогу $[C(CH_2OH)_3NH_3]_2SiF_6$ приводит к ожидаемому обратному эффекту. По данным РСА [32], особенность структуры

$[C(CH_2OH)_3NH_3]_2SiF_6$ заключается в отсутствии типичных для аммониевых гексафторосиликатов Н-взаимодействий типа $NH \cdots F$: соль стабилизирована лишь межкатионной Н-связью $NH \cdots O$ ($N \cdots O$ 2.83(2) Å), что также может являться причиной повышенной гидрофильности этого соединения. Для сравнения укажем, что структура $[CH_3NH_3]_2SiF_6$ [33], которая в каком-то приближении может моделировать систему Н-связей комплекса $[(CH_3)_3CNH_3]_2SiF_6$, стабилизирована пятью Н-связями $NH \cdots F$ ($N \cdots F$ 2.814(3)–3.050(3) Å).

Таким образом, представления о стабилизирующем эффекте межкатионных Н-связей позволяют непротиворечиво объяснить основные тенденции в изменении растворимости гексафторосиликатов с ароматическими гетероциклическими и ариламмонийными катионами. Судя по представленным результатам, эффекты межкатионных Н-связей вносят определяющий вклад в стабилизацию “ониевых” гексафторосиликатов с ароматическими катионами, включая катионы ариламмония и протонированные формы шестичленных и, вероятно, пятичленных азотсодержащих гетероциклов. Напротив, известные данные по растворимости алкиламмонийных гексафторосиликатов удовлетворительно интерпретируются с использованием традиционной модели групповых чисел, оперирующей характеристиками ГЛБ молекул [10]. Отмеченные различия в поведении указанных “ониевых” солей могут быть объяснены следующим образом. Особенность изученных солей ароматических катионов заключается в том, что их катионы содержат фиксированный небольшой углеводородный фрагмент — замещенную фенильную группу (остаток гетероциклического катиона), включающую, как правило, лишь 3–5 липофильных групп (CH , CH_3), и эффекты Н-связей с участием полярных (формально гидрофильных) групп оказывают доминирующее влияние на растворимость солей. Напротив, в солях алкиламмония липофильная часть катиона обычно превышает этот показатель (табл. 3), и

при отсутствии заместителей с выраженными Н-донорными свойствами эти соединения адекватно описываются с использованием модели [10], оригинальный вариант которой был предназначен для анализа ГЛБ поверхностно-активных веществ [34] с большими липофильными радикалами при малом числе ионогенных групп. Однако не исключено, что эффекты Н-связей могут проявиться в случае солей $[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$, катионы которых, в отличие от соединений типа $[\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$, содержат сильные Н-донорные группы, способные к эффективному Н-связыванию с анионом SiF_6^{2-} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yalkowsky S.H., He Y.* Handbook of Aqueous Solubility Data. Boca Raton, FL, USA: CRC, 2003.
2. *Головенко Н.Я.* Физико-химическая фармакология. Одесса: Астропринт, 2004.
3. *Nelson T.M., Jurs P.C.* // J. Chem. Inf. Model. 1994. V. 34. P. 601.
4. *Hua G., Veerabahu S., Pil L.* // Pharm. Res. 2002. V. 19. P. 497.
5. *Butina D., Gola J.M.R.* // J. Chem. Inf. Model. 2003. V. 43. P. 837.
6. *Delaney J.S.* // Drug. Discov. Today. 2005. V. 10. P. 289.
7. *Klopman G., Wang S., Balthasar D.* // J. Chem. Inf. Model. 1992. V. 32. P. 474.
8. *Kühne R., Ebert R.-U., Kleint F. et al.* // Chemosphere. 1995. V. 30. P. 2061.
9. *Klopman G., Zhu H.* // J. Chem. Inf. Model. 2001. V. 41. P. 439.
10. *Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н.* Теория и практика синтеза координационных соединений. Л.: Наука, 1990. 264 с.
11. *Гельмбольдт В.О., Гаврилова Л.А., Короева Л.В., Эннан А.А.* // Вопросы химии и хим. технологии. 2008. № 2. С. 153.
12. *Gelmboldt V.O., Koroeva L.V., Ganin Ed.V. et al.* // J. Fluor. Chem. 2008. V. 129. № 7. P. 632.
13. *Гельмбольдт В.О.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 6. С. 981.
14. *Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Ganin Ed.V. et al.* // J. Fluor. Chem. 2004. V. 125. № 12. P. 1949.
15. *Szafran M., Dega-Szafran Z., Adlagatta A., Jaskólski M.* // J. Mol. Struct. 2001. V. 598. P. 267.
16. *Steiner T.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 1. P. 48.
17. *Gelmboldt V.O., Ganin Ed.V., Fonari M.S. et al.* // J. Fluor. Chem. 2009. V. 130. № 4. P. 428.
18. *Geffrey G.A.* An introduction to hydrogen bonding. Oxford: Oxford University Press, 1997.
19. *Pevec A., Demšar A.* // J. Fluor. Chem. 2008. V. 129. № 8. P. 707.
20. *Gelmboldt V.O., Ganin E.V., Domasevitch K.V.* // Acta Crystallogr. 2007. V. C63. P. o530.
21. *Гельмбольдт В.О., Миначева Л.Х., Ганин Э.В., Сергиенко В.С.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 6. С. 947.
22. *Гельмбольдт В.О., Давыдов В.Н., Короева Л.В., Ганин Э.В.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 7. С. 1094.
23. *Гельмбольдт В.О., Ганин Э.В., Миначева Л.Х. и др.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 8. С. 1284.
24. *Gorshnik E., Gelmboldt V., Koroeva L., Ganin Ed.* // 16th Eur. Symp. Fluor. Chem. Ljubljana, Slovenia, July 18–23, 2010. Book of Abstracts. P. 189.
25. *Гельмбольдт В.О., Ганин Э.В., Ботошанский М.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 7. С. 1209.
26. *Denne W.A., Mathieson A.Mcl., Mackay M.F.* // J. Cryst. Mol. Struct. 1971. V. 1. № 1. P. 55.
27. *Гельмбольдт В.О., Миначева Л.Х., Ганин Э.В., Сергиенко В.С.* // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 10. С. 1661.
28. *Gelmboldt V.O., Ganin Ed.V., Koroeva L.V. et al.* // J. Fluor. Chem. 2010. V. 131. № 6. P. 719.
29. *Гельмбольдт В.О., Ганин Э.В., Короева Л.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 2. С. 237.
30. *Эннан А.А., Борисенко Т.С., Березина Л.П., Никитин В.И.* // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 6. С. 1546.
31. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 180 с.
32. *Kosturek B., Czaplá Z., Waśkowska A.* // Z. Naturforsch. 2003. V. 58a. P. 121.
33. *Graulich J., Babel D.* // Z. Naturforsch. 2002. V. 57b. P. 1003.
34. *Davies J.T., Rideal E.K.* Interfacial Phenomena. 2nd ed. N.Y.: Academic Press, 1963.