

ОСОБЕННОСТИ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ АНИОНОВ ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

К.И. Шаталов^{1,2}

shatalov_ki@bmstu.ru

С.Н. Соловьев¹

snsol2021@yandex.ru

А.А. Гуров²

aagurov@bmstu.ru

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

² МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Рассмотрены особенности и закономерности сольватации различных неорганических электролитов индивидуальными и смешанными — двух- и трехкомпонентными водно-органическими растворителями. В качестве компонентов индивидуальных растворителей использованы формамид, диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил и вода, в качестве смешанных — их комбинации: вода-диметилсульфоксид, вода-формамид, вода-диметилформамид, формамид-диметилсульфоксид и вода-диметилсульфоксид-формамид. Анализ выполнен на основе современных представлений о различных видах ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействиях, наблюдающихся в растворах. Основное внимание уделено сольватации хлоридных, иодидных и сульфатных анионов различными комбинациями двух- и трехкомпонентных растворителей. Полученные результаты объясняют увеличение растворимости в апротонных растворителях солей с общим катионом, наблюдающееся в ряду фторид-хлорид-бромид-йодид, а также низкую растворимость в указанных растворителях сульфатов. Предположено, что другие симметричные малополяризуемые ионы типа ЭO_4^{2-} имеют слабую сольватацию в этих растворителях. Возможна слабая сольватация и всех ионов с малополяризуемой электронной оболочкой

Ключевые слова

Энтальпия растворения (сольватации), разность энтальпий растворения (сольватации) ионов, апротонный растворитель, водно-органический растворитель

Поступила 19.06.2025

Принята 10.11.2025

© Автор(ы), 2026

Введение. В последние десятилетия наблюдается тенденция целенаправленного использования смешанных растворителей при проведении процессов химического синтеза. Различные параметры растворителей (ди-

электрическая проницаемость, вязкость, поверхностное натяжение, полярность, сольватирующая способность и др.) могут быть тонко настроены под конкретный синтез. Применение смешанных растворителей позволяет повысить реакционную способность за счет увеличения концентрации гидрофобных реагентов на границе раздела фаз, что значительно увеличивает их эффективную концентрацию и снижает энергию активации, также может упрощать выделение продуктов реакции вследствие ограниченной растворимости многих органических соединений в воде. Различное соотношение компонентов позволяет контролировать региоселективность за счет изменения нуклеофильности реагента, например, в реакциях нитрования ароматических соединений [1]. Использование различных комбинаций растворителей в синтезе наночастиц позволяет контролировать такие параметры, как размер, форма и их стабильность [2]. Для получения высокоэффективных перовскитных солнечных элементов также используют смеси растворителей, что позволяет контролировать кристаллизацию и формировать однородные безпористые пленки с минимальным числом дефектов [3]. Данные об особенностях сольватации различных ионов в смешанных растворителях являются актуальными и необходимы для развития представлений в области термодинамики растворения электролитов, особенно для формирования кинетических моделей протекания реакций нуклеофильного замещения с участием анионов по механизму SN_2 . В результате открываются возможности подбора растворителя для наиболее эффективного варианта реализации того или иного синтеза по указанному механизму.

Цель работы — анализ процессов сольватации анионов, определение их энтальпийных характеристик растворения и установление закономерностей их изменения в зависимости от различных комбинаций компонентов растворителей.

Материалы и методы. В качестве компонентов смешанных растворителей использовались формамид (ФА), диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), ацетонитрил (АН) и вода H_2O . Смешанные двух- и трехкомпонентные растворители, т. е. комбинации этих компонентов: H_2O –ДМСО, H_2O –ФА, H_2O –ДМФА, ДМСО–ФА, H_2O –ДМСО–ФА, H_2O –АН–ДМСО.

Измерение энтальпий растворения выполнены на высокочувствительных калориметрах с изотермической оболочкой. Использованные калориметрические установки являются приборами индивидуального изготовления, сконструированными на основе разработок лаборатории термохимии

им. проф. В.Ф. Лугинина Химического факультета МГУ. При комплектации установок использованы только прецизионные приборы класса точности не менее 0,1. Это позволило достичь термометрической чувствительности порядка сотых долей кельвина, калориметрической чувствительности — порядка сотой доли джоуля. Работоспособность установок продемонстрирована путем измерения энтальпии растворения кристаллического хлорида калия в воде. Во всех случаях полученные значения совпали в пределах погрешности с наиболее надежными литературными значениями. Тепловое значение калориметра измерено с систематической погрешностью не более 0,05...0,07 % [4–7]. Использованные в качестве растворителей электролиты (степень чистоты х.ч. и о.с.ч.) тщательно обезвожены. Контроль осуществлен титрованием по методу Фишера [8–10].

Результаты и их обсуждение. Значения разности энтальпий переноса $\Delta_{\text{п}}H_{298,15\text{I}^-}^{\circ} - \Delta_{\text{п}}H_{298,15\text{Cl}^-}^{\circ}$ и сольватации $\Delta_{\text{с}}H_{298,15\text{I}^-}^{\circ} - \Delta_{\text{с}}H_{298,15\text{Cl}^-}^{\circ}$ анионов I^- и Cl^- в различных растворителях, найденные по результатам измерения энтальпий растворения электролитов [11–13], приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

**Значения разности энтальпий переноса анионов I^- и Cl^-
из воды в одно-, двух- и трехкомпонентные растворители
при температуре 298,15 К**

Мольная доля в растворителе, % (моль)			Значение разности энтальпий переноса, кДж/моль
H ₂ O	ДМСО	ФА	
ДМСО, ФА			
0	100	0	-30,40 ± 0,60
	0	100	-10,73 ± 0,03
H ₂ O-ДМСО, H ₂ O-ФА, ДМСО-ФА			
0	60	40	-22,86 ± 0,31
	29,6	70,4	-16,31 ± 0,14
30	70	0	-25,20 ± 0,60
	0	70	-8,26 ± 0,16
50	50	0	-19,10 ± 0,60
	0	50	-6,53 ± 0,09
70	30	0	-12,60 ± 0,40
	0	30	-4,36 ± 0,30

Окончание табл. 1

Мольная доля в растворителе, % (моль)			Значение разности энтальпий переноса, кДж/моль
H ₂ O	ДМСО	ФА	
<i>H₂O–ДМСО–ФА</i>			
30	60	10	–24,81 ± 0,13
	50	20	–21,87 ± 0,10
	40	30	–17,89 ± 0,10
	30	40	–14,92 ± 0,10
	20	50	–13,95 ± 0,08
	10	60	–11,04 ± 0,06
50	40	10	–18,42 ± 0,08
	30	20	–15,56 ± 0,09
	20	30	–12,02 ± 0,11
	10	40	–8,53 ± 0,11
70	20	10	–10,08 ± 0,13
	10	20	–6,67 ± 0,09
20	50	30	–21,08 ± 0,09
40	50	10	–21,69 ± 0,11
20	30	50	–16,17 ± 0,07
40	10	50	–10,15 ± 0,06

Таблица 2

**Значения разности энтальпий сольватации анионов I⁻ и Cl⁻
в смешанном трехкомпонентном водно-органическом растворителе
при температуре 298,15 К**

Мольная доля в растворителе, % (моль)			Значение разности энтальпий сольватации, кДж/моль
H ₂ O	ДМСО	ФА	
30	60	10	49,42 ± 1,09
	50	20	49,39 ± 1,09
	40	30	53,37 ± 1,09
	30	40	55,34 ± 1,09
	20	50	57,31 ± 1,09
	10	60	60,22 ± 1,09
50	40	10	52,84 ± 1,09
	30	20	55,70 ± 1,09
	20	30	58,24 ± 1,09
	10	40	62,73 ± 1,09

Мольная доля в растворителе, % (моль)			Значение разности энтальпий сольватации, кДж/моль
H ₂ O	ДМСО	ФА	
70	20	10	61,18 ± 1,09
	10	20	64,59 ± 1,09
40	10	50	61,11 ± 1,09
20	30	50	55,09 ± 1,09
40	50	10	49,60 ± 1,09
20	50	30	50,18 ± 1,09

Согласно данным табл. 1, значение разности энтальпий переноса анионов Γ^- и Cl^- из воды в растворители различного компонентного состава отрицательные во всей области исследованных концентраций компонентов; увеличиваются по мере роста содержания протонных (H_2O , ФА) компонентов; уменьшаются с увеличением содержания ДМСО в таких растворителях.

Минимальное значение разности энтальпий переноса указанных анионов отличается в индивидуальном ДМСО, для которого оно составляет $-30,4 \pm 0,60$ кДж/моль, а максимальное наблюдается для растворителей, в которых отсутствуют ДМСО и максимально содержание H_2O .

В соответствии с данными табл. 2 значения разностей энтальпий сольватации анионов Γ^- и Cl^- положительны во всей области составов смешанного трехкомпонентного водно-органического растворителя; увеличиваются с ростом содержания протонных (H_2O , ФА) компонентов; уменьшаются с увеличением концентрации ДМСО в растворителе.

Отмеченные факты свидетельствуют о том, что взаимодействие анион-растворитель в смесях H_2O -ДМСО-ФА проявляется сильнее для ионов Cl^- , чем для Γ^- . Разность значений энтальпий переноса, отражающих указанное взаимодействие, уменьшается по мере увеличения содержания протонных (H_2O , ФА) компонентов (соответственно разность энтальпий сольватации анионов возрастает). Другими словами, вклад в энтальпию сольватации аниона Γ^- за счет апротонного компонента смешанного растворителя больше, чем для анионов Cl^- , т. е. меньший по размеру анион Cl^- менее сольватирован в апротонном растворителе. Вклад в энтальпию сольватации аниона Cl^- молекулами протонных растворителей больше, чем для аниона Γ^- . Именно с этим и связана значительно большая скорость реакции нуклеофильного замещения в апротонных растворителях по сравнению с протон-

ными, в частности в воде [11–13]. Различие сольватаций галогенидных анионов в апротонных растворителях [14–16] следует связывать с наличием поляризационного и других видов взаимодействий.

Значения разности энтальпий переноса анионов Cl^- , I^- и анионов SO_4^{2-} $2\Delta_p H_{298,15}^\circ \text{Cl}^-(\text{I}^-) - H_{298,15}^\circ \text{SO}_4^{2-}$ из воды в двухкомпонентные водно-органические растворители приведены в табл. 3, 4 [4, 6, 7].

Таблица 3

Значения разности энтальпий переноса анионов Cl^- и SO_4^{2-} из воды в двухкомпонентные водно-органические растворители при температуре 298,15 К

Мольная доля неводного компонента в смешанном растворителе, % (моль)	Значение разности энтальпий переноса, кДж/моль
<i>H₂O–ФА</i>	
4,25	$2,95 \pm 0,47$
8,99	$1,80 \pm 0,49$
18,70	$1,44 \pm 0,42$
35,00	$-0,14 \pm 0,40$
67,00	$-3,86 \pm 0,51$
<i>H₂O–АН</i>	
1,42	$-0,67 \pm 0,32$
8,99	$-4,57 \pm 0,36$
18,70	$-7,72 \pm 0,34$
35,00	$-10,77 \pm 0,36$

Таблица 4

Значения разности энтальпий переноса анионов I^- и SO_4^{2-} из воды в двухкомпонентные водно-органические растворители при температуре 298,15 К

Мольная доля неводного компонента в смешанном растворителе, % (моль)	Значение разности энтальпий переноса, кДж/моль
<i>H₂O–ДМФА</i>	
1,42	$-2,97 \pm 0,13$
8,99	$-18,51 \pm 0,22$
18,70	$-32,16 \pm 0,19$
<i>H₂O–ДМСО</i>	
2,50	$-4,36 \pm 0,63$
8,99	$-17,31 \pm 0,60$

Мольная доля неводного компонента в смешанном растворителе, % (моль)	Значение разности энтальпий переноса, кДж/моль
<i>H₂O–ДМСО</i>	
18,70	$-26,50 \pm 0,57$
35,00	$-7,47 \pm 0,85$
67,50	$-36,63 \pm 0,85$

Результаты анализа данных в табл. 3 и 4 показывают, что значения разности энтальпий переноса указанных ионов из воды в растворители H_2O –АН, H_2O –ДМФА, H_2O –ДМСО отрицательны для всех исследованных составов. Для смешанного растворителя H_2O –ФА, содержащего 4,25; 8,99; 18,70 % (моль) неводного компонента (ФА), значения разностей энтальпий переноса ионов Cl^- и SO_4^{2-} положительны и отрицательны только для двух составов (35 и 67 % (моль) ФА, см. табл. 3).

Значения разности энтальпий переноса уменьшаются с увеличением содержания неводного компонента для всех растворителей. Наиболее существенное снижение наблюдается для смесей H_2O –АН. Значения разности энтальпий сольватации сульфатов щелочных металлов и соответствующих галогенидов этих металлов с учетом их удвоенного значения отрицательны для всех изученных смешанных растворителей. Они возрастают по мере увеличения содержания неводного компонента. Это указывает на то, что вклад в энтальпию сольватации галогенидных анионов (Cl^- , I^-) апротонным компонентом смешанного растворителя больше соответствующего вклада в энтальпию сольватации анионов SO_4^{2-} указанным компонентом. В случае воды ее молекулы вносят меньший вклад в энтальпию сольватации анионов Cl^- , I^- , чем ионов SO_4^{2-} .

С учетом изложенного можно объяснить уменьшение растворимости в апротонных растворителях солей с общим катионом в ряду иодид–бромид–хлорид–фторид, а также низкую растворимость сульфатов в указанных растворителях. Можно ожидать и слабую сольватацию в них других симметричных малополяризуемых ионов, например, состава EO_4^{2-} , а возможно и всех ионов с малополяризуемой электронной оболочкой.

Результаты анализа данных по изучению изменения энтальпийных характеристик растворения (сольватации) электролитов смешанными и индивидуальными растворителями, приведенных в [17–19], позволяют сделать следующие выводы.

При переходе от одних растворителей к другим, как для случаев смешанных, так и индивидуальных растворителей, изменение указанных характеристик достаточно хорошо объясняется изменением межмолекулярного и ион-дипольного взаимодействий, которые играют определяющую роль в энергетике процессов сольватации [20–23]. Одновременно с этим образование водородных связей, имеющее место в случае анионов, и донорно-акцепторное взаимодействие, наблюдающееся для катионов, существенно проявляются при наличии сильных электронно-донорных свойств у молекул растворителей, например, для частиц ГМФТА и небольших по размеру или многозарядных анионов.

Достаточно существенное межмолекулярное взаимодействие имеет место в смешанных растворителях вода–неводный компонент при небольших концентрациях последнего. Согласно результатам анализа экспериментальных и литературных данных [24, 25], оно обусловлено эффектом стабилизации структуры воды незначительными добавками неэлектролитов и сопровождается появлением на кривых зависимостей явных или локальных экстремумов. Иногда существуют точки перегиба в области малых концентраций неводного компонента. Положение указанных экстремумов безразлично к виду присутствующего в растворе катиона и слабо зависит от природы находящегося в нем аниона.

Установлено, что отношения значений разности энтальпий сольватации катионов различными растворителями постоянны; точность их нахождения сопоставима с погрешностью определения самих значений разности энтальпий сольватации. Это выполняется по крайней мере для катионов щелочных металлов, а также позволяет находить неизвестные значения энтальпий сольватации электролитов, причем с погрешностью, сопоставимой с точностью экспериментального определения отмеченных характеристик.

Характер изменения разности энтальпий сольватации двух катионов (один из них постоянен, а размер другого возрастает) иллюстрирует тенденцию стремления указанной разности к некоторому пределу, характерному для конкретного растворителя. Это может иметь достаточно серьезное значение при поиске возможностей построения шкал энтальпий образования ионов [24, 25].

Заключение. Галогенид-анион, у которого размер больше, сольватируется апротонным компонентом смешанного растворителя сильнее, и наоборот: протонный компонент смешанного растворителя сольватирует в большей степени меньший по размеру галогенид-анион. Вклад в энтальпию сольватации апротонным компонентом будет больше для первого

галогенид-аниона (большого размера), по сравнению с ионами типа SO_4^{2-} . Последние в большей степени сольватированы протонными компонентами смешанных растворителей. Количественными характеристиками степени сольватации теми или иными компонентами могут служить разности энтальпий сольватации или переноса пар ионов. Последние характеристики более предпочтительны, поскольку имеют меньшую абсолютную погрешность определения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Laali K.K., Gettewert V.J. Electrophilic nitration of aromatics in ionic liquid solvents. *J. Org. Chem.*, 2001, vol. 66, no. 1, pp. 35–40.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jo000523p>
- [2] Xia Y., Xiong Y., Lim B., et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, vol. 48, no. 1, pp. 60–103. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>
- [3] Jeon N.J., Noh J., Kim Y., et al. Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Mater.*, 2014, vol. 13, no. 9, pp. 897–903. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat4014>
- [4] Сенаторова С.В. Термодинамика растворения и ионной ассоциации в системе K_2SO_4 –ацетонитрил–вода. Дис. ... канд. хим. наук. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007.
- [5] Шаталов К.И. Термодинамические характеристики образования $\text{K}_2[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$, $(\text{NO}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$, $(\text{ClO}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$, $\text{Ca}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ при 298,15 К. Дис. ... канд. хим. наук. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011.
- [6] Белов А.В. Термодинамические характеристики растворения и ионной ассоциации трех ионных жидкостей в ацетонитриле, изопропанолe и их смесях с водой. Дис. ... канд. хим. наук. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015.
- [7] Крушева М.А. Термодинамические характеристики растворения фуллерена C_{60} в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде при различных температурах. Дис. ... канд. хим. наук. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2023.
- [8] Schmitt K., Isengard H.D. Method for avoiding the interference of formamide with the Karl Fischer titration. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, vol. 357, no. 7, pp. 806–811. DOI: <https://doi.org/10.1007/s002160050253>
- [9] Dantan N., Frenzel W., Kuppers S. Determination of water traces in various organic solvents using Karl Fischer method under FIA conditions. *Talanta*, 2000, vol. 52, no. 1, pp. 101–109. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00328-3](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00328-3)
- [10] Blank T.A., Eksperiandova L.P., Ostras K.S. Some aspects of the determination of water by the Karl Fisher method. *J. Anal. Chem.*, 2007, vol. 62, no. 2, pp. 193–198. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1061934807020177>

- [11] Белова Л.Н. Термохимия растворов иодида и хлорида калия в тройных смесях формамид(ацетонитрил)–диметилсульфоксид–вода различного состава. Дис. ... канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1986.
- [12] Воробьев А.Ф., Соловьев С.Н., Белова Л.Н. и др. Особенности сольватации анионов в смешанных растворителях. *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева*, 1989, № 158, с. 87–91.
- [13] Доан Вьет Нга. Термохимия растворов сульфатов щелочных металлов в смесях формамида, диметилформамида, диметилсульфоксида и ацетонитрила с водой. Дис. ... канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987.
- [14] Паркер А.Дж. Влияние сольватации на свойства анионов в диполярных апротонных растворителях. *Успехи химии*, 1963, т. 32, № 10, с. 1270–1295.
- [15] Parker A.J. Protic-dipolar aprotic solvent effects on rates of bimolecular reactions. *Chem. Rev.*, 1969, vol. 69, no. 1, pp. 1–32.
DOI: <https://doi.org/10.1021/cr60257a001>
- [16] Паркер А.Дж. Скорости реакций бимолекулярного замещения в протонных и диполярных апротонных растворителях. *Успехи химии*, 1971, т. 40, № 12, с. 2203–2249.
- [17] Железняк Н.И. Сольватация и межмолекулярные взаимодействия в растворах органических гетерофункциональных соединений (эксперимент и моделирование). Дис. ... д-ра хим. наук. Иваново, ИГХТУ, 2006.
- [18] Соловьев С.Н., Гуров А.А., Шаталов К.И. Термохимические закономерности сольватации неорганических электролитов индивидуальными растворителями. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 6 (111), с. 97–110. EDN: VMBSLZ
- [19] Соловьев С.Н., Гуров А.А., Шаталов К.И. Особенности и термохимические закономерности сольватации неорганических электролитов двухкомпонентными растворителями. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2024, № 5 (116), с. 127–146. EDN: FRGBCF
- [20] Singh P., Veneeta, Kaur K. Thermodynamic insight of DMSO–DMA and DMSO–DMF binary mixtures across varying temperatures. *J. Mol. Liq.*, 2024, vol. 415-B, art. 126286. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126286>
- [21] Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М., Мир, 1971.
- [22] Мищенко К.Л., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л., Химия, 1976.
- [23] Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М., Химия, 1973.
- [24] Мишустин А.И., Подковырин А.И., Кесслер Ю.М. Экспериментальное определение свободной энтальпии переноса отдельных ионов методом ЯМР. *Тез. докл. VIII Всес. конф. по калориметрии и химической термодинамике*. Т. 1. Иваново, Изд-во ИХТИ, 1979, с. 141–144.

[25] Мишустин А.И., Столыпин В.Ф. Метод расчета энергий Гиббса сольватации катионов металлов. *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева*, 1989, № 158, с. 27–33.

Шаталов Кирилл Ильич — канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9); доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Соловьев Сергей Николаевич — д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Гуров Александр Алексеевич — канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Шаталов К.И., Соловьев С.Н., Гуров А.А. Особенности и термодимические закономерности сольватации анионов двух- и трехкомпонентными растворителями. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2026, № 4 (127), с. 118–131. EDN: AHLSDY

**FEATURES AND THERMOCHEMICAL PATTERNS
OF ANIONS SOLVATION BY TWO- AND THREE-COMPONENT
SOLVENTS**

K.I. Shatalov^{1,2}

S.N. Solov'ev¹

A.A. Gurov²

shatalov_ki@bmstu.ru

snsol2021@yandex.ru

aagurov@bmstu.ru

¹ **Mendeleev University, Moscow, Russian Federation**

² **BMSTU, Moscow, Russian Federation**

Abstract

The article discusses the features and patterns of solvation of various inorganic electrolytes by individual and mixed two- and three-component water-organic solvents. The individual solvents used are formamide, dimethyl sulfoxide, dimethyl formamide, acetonitrile, and water, while the mixed solvents include combinations of water–dimethyl sulfoxide, water–formamide, water–dimethyl formamide, formamide–dimethyl sulfoxide, and water–dimethyl sulfoxide–formamide. The analysis is based on modern concepts of various types of

Keywords

Enthalpy of dissolution (solvation), difference in enthalpy of ion dissolution (solvation), aprotic solvent, organic water solvent

ion-molecular and intermolecular interactions observed in solutions. The main focus is on the solvation of chloride, iodide, and sulfate anions by various combinations of two- and three-component solvents. The results obtained explain the increase in the solubility of salts with a common cation in aprotic solvents, which is observed in the fluoride–chloride–bromide–iodide series, as well as the low solubility of sulfates in these solvents. It is assumed that other symmetrical, low-polarizable ions of the type EO_4^{2-} have weak solvation in these solvents. Weak solvation is also possible for all ions with a low-polarizable electron shell

Received 19.06.2025

Accepted 10.11.2025

© Author(s), 2026

REFERENCES

- [1] Laali K.K., Gettwert V.J. Electrophilic nitration of aromatics in ionic liquid solvents. *J. Org. Chem.*, 2001, vol. 66, no. 1, pp. 35–40. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo000523p>
- [2] Xia Y., Xiong Y., Lim B., et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, vol. 48, no. 1, pp. 60–103. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>
- [3] Jeon N.J., Noh J., Kim Y. et al., Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Mater.*, 2014, vol. 13, no. 9, pp. 897–903. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat4014>
- [4] Senatorova S.V. Termodinamika rastvoreniya i ionnoy assotsiatsii v sisteme K_2SO_4 –atsetonitril–voda. Dis. kand. khim. nauk [Thermodynamics of dissolution and ionic association in the K_2SO_4 –acetonitrile–water system. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, Mendelev Univ., 2007 (in Russ.).
- [5] Shatalov K.I. Termodinamicheskie kharakteristiki obrazovaniya $\text{K}_2[\text{NiF}_6]_{(k)}$, $(\text{NO}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(k)}$, $(\text{ClO}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(k)}$, $\text{Ca}[\text{NiF}_6]_{(k)}$ pri 298,15 K. Dis. kand. khim. nauk [Thermodynamic characteristics of the formation of $\text{K}_2[\text{NiF}_6]_{(k)}$, $(\text{NO}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(k)}$, $(\text{ClO}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(k)}$, $\text{Ca}[\text{NiF}_6]_{(k)}$ at 298.15 K. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, Mendelev Univ., 2011 (in Russ.).
- [6] Belov A.V. Termodinamicheskie kharakteristiki rastvoreniya i ionnoy assotsiatsii trekh ionnykh zhidkostey v atsetonitrile, izopropanole i ikh smesyakh s vodoy. Dis. kand. khim. nauk [Thermodynamic characteristics of dissolution and ionic association of three ionic liquids in acetonitrile, isopropanol and their mixtures with water. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, Mendelev Univ., 2015 (in Russ.).
- [7] Krusheva M.A. Termodinamicheskie kharakteristiki rastvoreniya fullerena C_{60} v benzole, nekotorykh ego proizvodnykh i serouglerode pri razlichnykh temperaturakh. Dis. kand. khim. nauk [Thermodynamic characteristics of the dissolution of fullerene C_{60} in benzene, some of its derivatives and carbon disulfide at various temperatures. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, Mendelev Univ., 2023 (in Russ.).

- [8] Schmitt K., Isengard H.D. Method for avoiding the interference of formamide with the Karl Fischer titration. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, vol. 357, no. 7, pp. 806–811. DOI: <https://doi.org/10.1007/s002160050253>
- [9] Dantan N., Frenzel W., Kuppers S. Determination of water traces in various organic solvents using Karl Fischer method under FIA conditions. *Talanta*, 2000, vol. 52, no. 1, pp. 101–109. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00328-3](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00328-3)
- [10] Blank T.A., Eksperiandova L.P., Ostras K.S. Some aspects of the determination of water by the Karl Fisher method. *J. Anal. Chem.*, 2007, vol. 62, no. 2, pp. 193–198. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1061934807020177>
- [11] Belova L.N. Termokhimiya rastvorov iodida i khlorida kaliya v troynykh smesyakh formamid(atsetonitril)-dimetilsulfoksid-voda razlichnogo sostava. Dis. kand. khim. nauk [Thermochemistry of solutions of iodide and potassium chloride in triple mixtures of formamide(acetonitrile)-dimethyl sulfoxide-water. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, Mendeleev Univ., 1986 (in Russ.).
- [12] Vorobyev A.F., Solovyev S.N., Belova L.N., et al. Features of solvation of anions in mixed solvents. *Trudy MKhTI im. D.I. Mendeleeva*, 1989 no. 158, pp. 87–91 (in Russ.).
- [13] Doan Vyet Nga. Termokhimiya rastvorov sulfatov shchelochnykh metallov v smesyakh formamida, dimetilformamida, dimetilsulfoksida i atsetonitrila s vodoy. Dis. kand. khim. nauk [Thermochemistry of solutions of alkali metal sulfates in mixtures of formamide, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide and acetonitrile with water. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, Mendeleev Univ., 1987 (in Russ.).
- [14] Parker A.J. The effects of solvation on the properties of anions in dipolar aprotic solvents. *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1962, vol. 16, pp. 163–187. DOI: <https://doi.org/10.1039/QR9621600163>
- [15] Parker A.J. Protic-dipolar aprotic solvent effects on rates of bimolecular reactions. *Chem. Rev.*, 1969, vol. 69, no. 1, pp. 1–32. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr60257a001>
- [16] Parker A.J. Rates of bimolecular substitution reactions in protic and dipolar aprotic solvents. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1967, vol. 5, pp. 173–235. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0065-3160\(08\)60311-1](https://doi.org/10.1016/S0065-3160(08)60311-1)
- [17] Zheleznyak N.I. Solvatatsiya i mezhmolekulyarnye vzaimodeystviya v rastvorakh organicheskikh geterofunktsionalnykh soedineniy (eksperiment i modelirovanie). Dis. d-ra khim. nauk [Solvation and intermolecular interactions in solutions of organic heterofunctional compounds (experiment and modeling). Dr. Sc. (Chem.) Diss.]. Ivanovo, IGKhTU, 2006 (in Russ.).
- [18] Solovev S.N., Gurov A.A., Shatalov K.I. Thermodynamic regularities in solvation of anorganic electroluties in the individual solvent. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 6 (111), pp. 97–110 (in Russ.). EDN: VMBSLZ

- [19] Solovev S.N., Gurov A.A., Shatalov K.I. Features and thermochemical patterns of solution of inorganic electrolytes in two-component solvent systems. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2024, no. 5 (116), pp. 127–146 (in Russ.). EDN: FRGBCF
- [20] Singh P., Veneeta, Kaur K. Thermodynamic insight of DMSO–DMA and DMSO–DMF binary mixtures across varying temperatures. *J. Mol. Liq.*, 2024, vol. 415-B, art. 126286. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126286>
- [21] Gutmann V. Coordination chemistry in non-aqueous solutions. Springer, 1968.
- [22] Mishchenko K.L., Poltoratskiy G.M. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов [Thermodynamics and structure of aqueous and non-aqueous solutions of electrolytes]. Leningrad, Khimiya Publ., 1976.
- [23] Guryanova E.N., Goldshteyn I.P., Romm I.P. Донорно-акцепторная связь [Donor-acceptor coupling]. Moscow, Khimiya Publ., 1973.
- [24] Mishustin A.I., Podkovyrin A.I., Kessler Yu.M. [Experimental determination of the free enthalpy of transport of individual ions by NMR method]. *Tez. dokl. VIII Vses. konf. po kalorimetrii i khimicheskoy termodinamike. T. 1* [Abs. VIII All-Union Conf. on Calorimetry and Chemical Thermodynamics. Vol. 1]. Ivanovo, IKhTI Publ., 1979, pp. 141–144 (in Russ.).
- [25] Mishchustin A.I., Stolypin V.F. Method of calculating Gibb's energies of solvation of metal cations. *Trudy MKhTI im. D.I. Mendeleeva*, 1989, no. 158, pp. 27–33 (in Russ.).

Shatalov K.I. — Cand. Sc. (Chem.) Assoc. Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Mendeleev University (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation); Assoc. Professor, Department of Chemistry, BMSTU (2-ya Bauman-skaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Solovev S.N. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Mendeleev University (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Gurov A.A. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, BMSTU (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Shatalov K.I., Solovev S.N., Gurov A.A. Features and thermochemical patterns of anions solvation by two- and three-component solvents. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2026, no. 4 (127), pp. 118–131 (in Russ.). EDN: AHLSDY