

• 研究论文 •

锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的性质研究

魏颖 张庆国*

(渤海大学化学化工学院 锦州 121000)

摘要 合成了对水和空气均稳定的锌基离子液体五氯化二锌-1-甲基-3-丁基咪唑(BMIZn₂Cl₅)。在 313.15~343.15 K 温度范围内, 测定了离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的密度和表面张力。拟合并估算了 BMIZn₂Cl₅ 的恒压热胀系数和表面熵, 并根据 Glasser 理论和离子液体的空隙模型, 讨论了 BMIZn₂Cl₅ 的热力学性质, 估算出其晶格能和标准熵 S^\ominus , 计算了离子液体的恒压热胀系数 α , 与实验值基本一致, 说明了空隙模型的合理性。并利用 Kabo 和 Rebelo 的方法估算了锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的正常沸点, 蒸气压, 汽化焓($\Delta_1^s H_m^\ominus$)等性质参数。

关键词 锌基离子液体; BMIZn₂Cl₅; 密度; 表面张力; Glasser 理论; 空隙模型; 汽化焓

Properties of Ionic Liquid Based on Zinc Chloride BMIZn₂Cl₅

WEI, Ying ZHANG, Qing-Guo*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121000)

Abstract An ionic liquid (IL) based on zinc chloride BMIZn₂Cl₅ has been synthesized under a dry argon atmosphere. The density and surface tension of the ionic liquid (IL) in a temperature range from 313.15 to 343.15 K were determined. The values of thermal expansion coefficient and surface entropy were estimated by extrapolation. In terms of Glasser's theory, the standard molar entropy and lattice energy of the BMIZn₂Cl₅ were estimated. The thermal expansion coefficient, α , calculated by an interstice model is of the same order of magnitude as the experimental value. Using the methods of Kabo and Rebelo, the molar enthalpy of vaporization of the IL, $\Delta_1^s H_m^\ominus$ at 298 K and $\Delta_1^s H_m^\ominus$ at the hypothetical normal boiling point were estimated.

Keywords ionic liquid based on zinc chloride; BMIZn₂Cl₅; density; surface tension; Glasser theory; interstice model; molar enthalpy of vaporization

离子液体是一类具有离子导电性, 在 100 °C 下呈液态的离子化合物^[1]。由于离子液体的特殊性质, 使其具有成为“绿色”溶剂的巨大潜力^[2,3], 所以基于离子液体的研究引起了科学界和产业界的广泛关注, 并取得了飞速的发展^[1~5]。近几年, 国内离子液体的研究也取得了长足的进展^[6,7], 受到了国际同行的关注^[8~10]。过渡金属离子液体由于其特有的催化性质^[4,11~13], 已成为离子液体研究的一个重要分支。基于 ZnCl₂^[14,15], SnCl₂^[16]一类新型的锌基离子液体对水和空气较稳定、无毒、对环境

友好、电化学性能优异^[17,18], 相关研究已延伸到很多领域^[19~21]。而根据一些易于测得的离子液体性质数据估算其相关的物化性质, 已成为当前离子液体性质研究的一个热点^[22], 正受到越来越多重视。作为前期工作的继续^[23~28], 本文根据 Lecocq 的观点^[15], 合成了较新的锌基离子液体——五氯化二锌-1-甲基-3-丁基咪唑 [BMIZn₂Cl₅, 其中 $n(\text{ZnCl}_2)/n(\text{BMIC})=2/1$], 在 313.15~343.15 K 的温度范围内, 分别用韦氏天平法和最大气泡法测定了锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的密度和表面张力,

* E-mail: zhangguo23@yahoo.com.cn

Received January 12, 2008; revised February 29, 2008; accepted April 9, 2008.

国家自然科学基金(No. 20473036)资助项目。

并利用外推法, 由实验数据拟合并估算了离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的恒压热胀系数和表面熵, 并根据 Glasser 理论^[29,30]和离子液体的空隙模型^[10,31], 讨论了 BMIZn₂Cl₅ 的热力学性质, 估算出其晶格能和标准熵 S^\ominus , 计算了离子液体的恒压热胀系数 α , 与实验值符合较好, 说明了空隙理论的合理性. 利用 Kabo^[32]和 Rebelo^[33]的方法估算了锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的正常沸点、蒸气压、汽化焓($\Delta_f^\ominus H_m^\ominus$)等性质参数.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

二次去离子水经 SYZ-B 型石英亚沸高纯水蒸馏器提纯, 其电导率为 $(0.8 \sim 1.2) \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. 乙腈为天津天河化学试剂厂分析纯试剂, 用 3 Å 分子筛干燥, 在氯化钙干燥管保护下分馏, 收集 354~355 K 馏分. 在氮气保护下减压蒸馏 *N*-甲基咪唑, 收集中间馏分. 氯代正丁烷、乙酸乙酯、丙酮都为北京益利精细化学品有限公司生产的 AR 级试剂, 使用前用标准方法精制. 无水 ZnCl₂ (纯度 99.99%), Aldrich 公司产品. 所有纯化后的试剂都放在保干器中备用.

1.2 锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的合成

中间体 1-甲基-3-丁基咪唑(BMIC)根据 Wilkes 的方法合成, 得到的产品熔点 66~68 °C, NMR 谱图与文献一致. 得到的产品真空干燥 2 d^[34], 放于保干器中备用.

所有和室温离子液体接触的玻璃器皿事先都用稀硝酸洗过, 再用热的浓碱液洗涤后, 用二次蒸馏水冲洗, 放在 120 °C 烘箱中干燥后, 放在干燥器中备用.

在干燥氩气氛手套箱内, 搅拌下计算物质的量比 $[n(\text{ZnCl}_2) : n(\text{BMIC}) = 2 : 1]$ 并准确称量的无水 ZnCl₂ 缓慢加入到 BMIC 中, 在 80~120 °C 加热 48 h^[12], 可得到无色透明的 BMIZn₂Cl₅ 离子液体, 40 °C 左右具有较好流动性. 此离子液体在空气中能吸湿, 但对水和空气不敏感, 吸收的水分可加热除去, 对其性质无明显影响^[14].

1.3 离子液体含水量的测定

BMIZn₂Cl₅ 离子液体, 实验前后都经过 Karl Fisher 滴定法, 使用 ZSD-2 型自动滴定水分测定仪进行水含量的测定, 显示为零.

1.4 锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的密度和表面张力的测定

将盛有合成好的锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的带夹套的测量瓶放在磁力搅拌器上. 测量瓶的温度用重庆万达公司生产的恒温浴槽控制, 控温精度为 $\pm 0.1 \text{ K}$. 为了校准韦氏密度天平, 先测量了水的密度, 其结果与文献

值^[35]一致. 用上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂生产的 PZ-A-5 型液体 Westphal 天平, 每 5 K 间隔, 在 313.15~343.15 K 范围内测量了离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的密度; 强力搅拌达到热平衡后, 开始每隔 10 min 测量一次密度, 连续 3 次测量偏差不超过 ± 0.0001 .

用南京桑力电子设备厂生产的最大气泡法表面张力组合实验仪, 分别在相应的温度范围内, 测定水在空气和氩气中的表面张力, 没有发现显著差别, 与文献值^[35]偏差在 $0.1 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 之内. 然后在干燥氩气氛的手套箱中测定了离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的表面张力. 用重庆万达公司生产的恒温槽来控制实验的温度, 通常 30 min 即可达到热平衡.

2 结果与讨论

将测定的锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的密度 ρ 和表面张力 γ 数据列入表 1 中.

表 1 锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的密度和表面张力

Table 1 The values of surface tension (γ) and density (ρ) of BMIZn₂Cl₅

<i>T</i> /K	313.15	318.15	323.15	328.15	333.15	338.15	343.15
$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.7351	1.7287	1.7209	1.7166	1.712	1.7068	1.6991
$\gamma/(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	70.92	70.56	70.20	69.74	69.28	68.98	68.52

2.1 锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的体积性质

将测得的 BMIZn₂Cl₅ 的 $\ln \rho$ 对 T 作线性拟合 (T 为热力学温度), 能得到一条很好的直线 (图 1), 其经验方程为:

$$\ln \rho = 0.7599 - 6.7 \times 10^{-4} T \quad (1)$$

拟合的相关系数 $r = 0.996$, 标准偏差 $s = 6.8 \times 10^{-4}$. 根据恒压热膨胀系数 α 定义 $\alpha = -(\partial \ln \rho / \partial T)_P$ 可知, 方程 (1) 的斜率负值即是离子液体的热膨胀系数 $\alpha = 6.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

而离子液体正离子与负离子的体积加和 V_m 为:

$$V_m = (M/N\rho) \quad (2)$$

式中 M 是离子液体的摩尔质量, N 是 Avogadro 常数. 根据 Abbott^[14]和 Lecocq^[15]的观点, 在 ZnCl₂/BMIC 的物质的量比为 2/1 时形成的离子液体为 BMIZn₂Cl₅. 通过外推法可计算得到 BMIZn₂Cl₅ 的 $V_m = 0.4277 \text{ nm}^3$.

与物质的量比 1/1 的 BMIZnCl₃ 离子液体的 $V_m = 0.3594 \text{ nm}^3$ 相比^[26], BMIZn₂Cl₅ 的分子体积随 ZnCl₂ 的增加而增加, 主要原因是阴离子由 ZnCl₃⁻ 变为 Zn₂Cl₅⁻, 质量增加, 离子间作用增强, 结合成更大的离子对和离子配合形式.

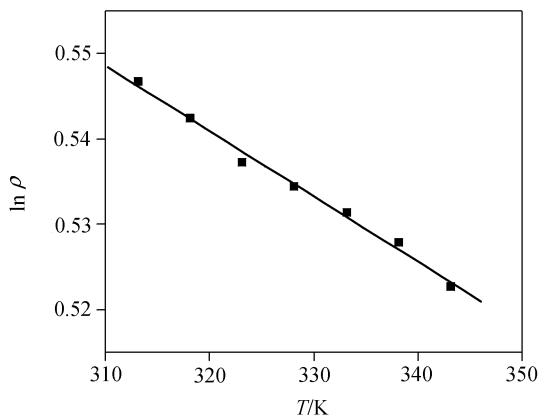


图 1 BMIZn₂Cl₅ 离子液体 $\ln \rho$ 对 T 的线性拟合

Figure 1 Plot of $\ln \rho$ vs. T for BMIZn₂Cl₅

利用 V_m 值可根据 Glasser 经验方程^[30]计算离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的标准熵 S^\ominus , 其方程为:

$$S^\ominus(298\text{ K})/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = 1246.5(V_m/\text{nm}^3 \text{ per formular}) + 29.5 \quad (3)$$

利用方程(3)计算得到 BMIZn₂Cl₅ 标准熵 $S^\ominus(298\text{ K})/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = 562.6$, 与 BMIZnCl₃ 相比^[26], 其标准熵要大一些.

2.2 锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的表面性质

通常离子液体的表面张力 γ 随温度升高而减小, 两者关系可由 Eötvös 方程^[36]表示:

$$\gamma V^{2/3} = k(T_C - T) \quad (4)$$

式中, V 是离子液体的摩尔体积, T_C 是临界温度, k 经验常数. 将 BMIZn₂Cl₅ 离子液体的 γ 和 $V^{2/3}$ 的乘积对温度 T 做线性拟合, 可得到很好直线(图 2).

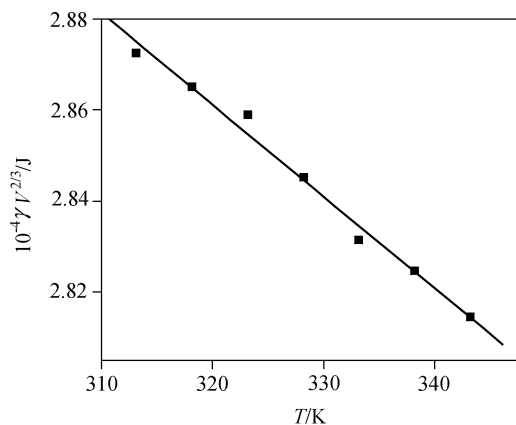


图 2 BMIZn₂Cl₅ 离子液体 $\gamma V^{2/3}$ 对温度 T 的线性拟合

Figure 2 Plot of $\gamma V^{2/3}$ vs. T for BMIZn₂Cl₅

其斜率的负值, 常数 $k = 2.02 \times 10^{-7} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, 大多数的有机液体的 k 值^[33]在 $2.1 \times 10^{-7} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, 而极性很大的熔盐的 k 值^[36]都比较小, 例如 NaCl^[36] 的 $k = 0.4 \times 10^{-7} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. 如果常数 k 可以代表离子液体的极性大小的量度, 值越大, 离子液体的极性越小, 可见锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的极性与同类的离子液体很相似^[26,31,40,41], 更接近有机液体.

将测定的 BMIZn₂Cl₅ 的表面张力 γ 数值对 T 作线性拟合(图 3), 通过外推法, 可得到其斜率的负值即为在 298.15 K 下锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的表面熵 $S_a(298\text{ K}) = -(\partial\gamma/\partial T)_p = 80.53 \times 10^{-6} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 进而得到其表面能 $E_a(298\text{ K}) = \gamma - T(\partial\gamma/\partial T)_p = 96.18 \times 10^{-3} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$. 通常的熔盐相比(例如, NaNO₃ 的熔盐表面能为 $E_a = 146 \times 10^{-3} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$), BMIZn₂Cl₅ 离子液体的表面能要小许多, 与有机溶剂的表面能差不多(例如, 苯的表面能 $67 \times 10^{-3} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 、正辛烷表面能 $51.1 \times 10^{-3} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$)^[36]. 而液态物质表面能的大小取决于它的晶格能, 利用 Glasser 计算晶格能经验方程^[29], 可得到离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的晶格能 $U_{\text{POT}}(298\text{ K}) = 457.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与晶格能最小的 CsI 的 $U_{\text{POT}} = 613 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 相比^[37], BMIZn₂Cl₅ 离子液体的晶格能也还是小了许多, 与同类的其他离子液体很相似^[26,31,40,41]. 具有较小晶格能是离子液体在室温下能以液态形式存在的一个原因.

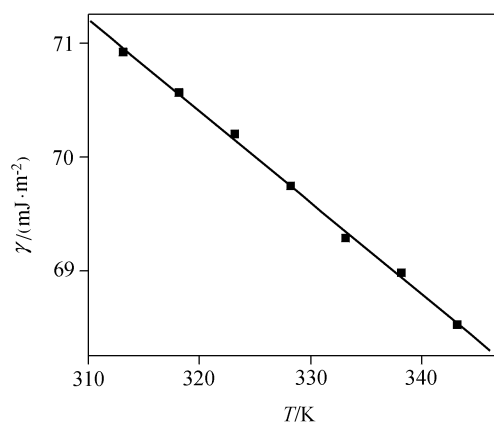


图 3 BMIZn₂Cl₅ 表面张力 γ 对温度 T 的线性拟合

Figure 3 Plot of γ vs. T for BMIZn₂Cl₅

2.3 离子液体的空隙模型在 BMIZn₂Cl₅ 离子液体中的应用

Yang 等^[10,31]根据离子液体的固有特点提出了离子液体的空隙模型: (1)由于离子液体的正、负离子形体差异很大, 而且还极不对称, 在微观上很难做密堆积, 即正、负离子之间必然形成空隙; (2)空隙随着离子热运动而漂移, 并把空隙的漂移也可以看作微粒运动, 可用 3 个位置坐标和 3 个动量坐标描述; (3)空隙在漂移过程中

只能压缩和膨胀而不会消失,把空隙的收缩和膨胀称为呼吸运动,呼吸运动可用一个位置坐标和一个动量坐标来描述;(4)为了便于利用黄子卿介绍的有关空穴的方法^[38]计算,把空隙看作气泡.在空隙模型基础上应用统计热力学推导出离子液体平均空隙体积 v 的公式:

$$v=0.6791(k_bT/\gamma)^{3/2} \quad (5)$$

式中, k_b 是 Boltzmann 常数.按照方程(5)计算得到到锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的 v (空隙)= 9.25×10^{-24} cm³.

离子液体的体积 V 可看作由其固有体积 V_1 和空隙总体积 $\Sigma v=2Nv$ 组成:

$$V=V_1+2Nv \quad (6)$$

假设当温度升高体积膨胀时,离子液体的固有体积 V_1 不变,只有空隙膨胀,根据空隙模型可以推导出离子液体热膨胀系数 α 的计算公式:

$$\alpha=(1/V)(\partial V/\partial T)_p=(3/2)(2Nv/VT)=3Nv/VT \quad (7)$$

在 298.15 K 下利用外推法和方程(7)计算得到 α (计算)= 3.27×10^{-4} K⁻¹与实验值 α (实验)= 6.7×10^{-4} K⁻¹相比,较好一致.同时将空隙模型应用到我组研究的其它离子液体上,也得到了很好的效果(表 2),说明了空隙理论的合理性.

表 2 不同离子液体的空隙模型参数

Table 2 The values of parameters for the interstice model at 298.2 K

Ionic liquid	V_m/nm^3	$10^{-24} v/\text{cm}^3$	$10^4 \alpha/\text{K}^{-1}$		Literature
			Cal.	Exp.	
BMIZn ₂ Cl ₅	0.4277	9.25	3.27	6.7	This work
BMIZnCl ₃	0.3545	12.55	3.53	5.36	[26]
BMIAICl ₄	0.4130	18.40	6.21	4.48	[39]
BMIGaCl ₄	0.4109	18.70	4.58	5.98	[23]
BMIInCl ₄	0.4225	19.50	4.64	6.50	[40]
BMIFeCl ₄	0.4097	18.16	4.46	4.74	[31]
EMInCl ₄	0.3725	14.86	4.01	6.53	[24]
EMIFeCl ₄	0.3525	20.51	5.85	5.96	[41]
EMISE	0.3190	16.54	5.24	5.37	[10]
BMIBF ₄	0.3105	19.19	6.22	5.68	[28]

2.4 锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅ 汽化焓的估算

离子液体的一个显著特点即在常温下几乎没有可测蒸气压,在高温下(200 °C 以上)蒸气压也很小,最近 Kabo 等^[32]研究测定了一些离子液体在高温下的蒸气压,提出了估算离子液体汽化焓, $\Delta_1^g H_m^\ominus$ (298 K),的经验方程:

$$\Delta_1^g H_m^\ominus = A(\gamma V^{2/3} N^{1/3}) + B \quad (8)$$

其中 N 是 Avogadro 常数, A 和 B 分别是经验参数,其值分别为 $A=0.01121$; $B=2.4$ kJ•mol⁻¹.对于锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅,利用公式(8)可计算其 298 K 时的汽化焓 $\Delta_1^g H_m^\ominus$ (298 K),列在表 3 中.

表 3 BMIZn₂Cl₅ 离子液体的汽化焓和蒸气压估算

Table 3 Values of estimation of vaporization enthalpies of the BMIZn₂Cl₅

IL	$\Delta_1^g H_m^\ominus$ (298 K)/ (kJ•mol ⁻¹)	$\Delta_1^g H_m^\ominus$ (T_b) (kJ•mol ⁻¹)	T_c/K	T_b/K
BMIZn ₂ Cl ₅	373.6	93.9	1738.5	1043.1

尽管离子液体在达到正常沸点之前就已经分解,但利用离子液体的正常沸点也可以估算离子液体在不同温度下的蒸气压和汽化焓.因此 Rebelo 等^[33]提出了估算假想的离子液体正常沸点的温度(TNBP) T_b 的方法:他们认为 Eötvös 方程求出的临界温度(T_c)与正常沸点的经验关系为 $T_b \approx 0.6T_c$ 可计算 T_b .本文也利用这个方法估算出锌基离子液体 BMIZn₂Cl₅ 的正常沸点 T_b ,列在表 3 中.

锌基离子液体在正常沸点下的的摩尔汽化焓, $\Delta_1^g H_m^\ominus$ (T_b),可通过 Trouton 常数(≈ 90 J•mol⁻¹•K⁻¹)估算,列在表 3 中.而利用 Rebelo 的方法估算 $\Delta_1^g H_m^\ominus$ (T_b)与利用 Kabo 的方法估算 $\Delta_1^g H_m^\ominus$ (298 K)的主要区别应该在于液相和气相在不同温度下的热容的差.

假设离子液体的汽化焓在 298 K 和正常沸点之间随温度线性变化,可以通过 Clapeyron-Clausius 方程计算锌基离子液体的假定蒸气压 p .得到的结果在 10^{-18} Pa 以下,与离子液体在常温下具有可忽略的蒸气压这一特性是一致的^[33,42].将这个估算方法运用到我组其他工作中^[43],也得到很好的计算结果(见表 4),说明了这种方法有一定的合理性.

表 4 估算的一些离子液体的汽化焓,正常沸点的性质数据

Table 4 Estimated values for the vaporization enthalpy and normal boiling point of the ionic liquids

Ionic liquid	R (mJ•m ⁻²)	$10^6 V/$ (m ³ •mol ⁻¹)	$\Delta_1^g H_m^\ominus$ (kJ•mol ⁻¹)	T_c/K	T_b/K	$\Delta_1^g H_m^\ominus$ (T_b)/(kJ•mol ⁻¹)
C ₅ MIGaCl ₄	43.1	256.2	170.8	1398.2	839	83.9
C ₆ MIGaCl ₄	40.4	281.43	166.6	1330.2	798	79.8
C ₄ MIAICl ₄	45.6	248.8	173.2	1492	895	89.5
C ₅ MIAICl ₄	42.6	265.4	168.9	1349	809	80.9
C ₅ MIIInCl ₄	43.4	271.3	174.6	1368	821	82.1

References

- Macfarlane, D. R.; Seddon, K. R. *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 3.
- Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Ionic Liquids Industrial Applications for Green Chemistry*, ACS Symposium series 818, America Chemistry Society, Washington DC, **2002**.
- Zhao, H.; Xia, S.; Ma, P. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**, *80*, 1089.
- Earle, M.; Forestier, A.; Olivier-Bourbigou, H.; Wasserscheid, P. *Ionic Liquids in Synthesis*, Eds.: Wasserscheid, P.; Welton, T., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, **2003**.
- Jain, N.; Kumar, A.; Chauhan, S.; Chauhan, S. M. S. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1015.
- Deng, Y.-Q. *Ionic Liquid-Property, Preparation and Application*, Sinopec Press, Beijing, **2006** (in Chinese). (邓友全, 离子液体-性质、制备与应用, 中国石化出版社, 北京, **2006**.)
- Zhang, S.-J. *Ionic Liquids: From Fundamentals to Applications*, Science Press, Beijing, **2006** (in Chinese). (张锁江, 离子液体-从基础研究到工业应用, 科学出版社, 北京, **2006**.)
- Tao, G. H.; He, L.; Sun, N.; Kou, Y. *Chem. Commun.* **2005**, 3562.
- Deng, F.-G.; Hu, B.; Sun, W.; Chen, J.; Xia, C.-G. *Dalton Trans.* **2007**, 4262.
- Yang, J.-Z.; Lu, X.-M.; Gui, J.-S.; Xu, W.-G. *Green Chem.* **2004**, *6*, 541.
- Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
- Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
- Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3447.
- Lecocq, V.; Graille, A.; Santini, C. C.; Baudouin, A.; Chauvin, Y.; Basset, J. M.; Arzel, L.; Bouchu, D.; Fenetc, B. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 700.
- Matsuzawa, H.; Nakai, R.; Ui, K.; Koura, N.; Ling, G. *Electrochemistry* **2005**, *73*, 715.
- Lin, Y. F.; Sun, I. W. *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 1169.
- Hsiu, S. I.; Huang, J. F.; Sun, I. W. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 4367.
- Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. *Trans. Inst. Met. Finish.* **2001**, *79*, 204.
- Morales, R. C.; Tambyrajah, V.; Jenkins, P. R.; Davies, D. L.; Abbott, A. P. *Chem. Commun.* **2004**, 158.
- Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. *Green Chem.* **2002**, *4*, 24.
- Krossing, I.; Slattery, J. M. *Zeit. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 1343.
- Xu, W.-G.; Lu, X.-M.; Gui, J.-S.; Zhang, Q.-G.; Yang, J.-Z. *Chin. J. Chem.* **2006**, *24*, 331.
- Zang, S. L.; Zhang, Q.-G.; Huang, M.; Wang, B.; Yang, J.-Z. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *230*, 192.
- Yang, J.-Z.; Jin, Y.; Cao, Y.-H.; Pan, W. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, *25*, 896.
- Zhang, Q.-G.; Wei, Y. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 640.
- Tian, P.; Yang, J.-Z.; Xu, W.-G.; Liu, S.-Z.; Song, X.-M.; Liang, Z.-D. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 1181 (in Chinese). (田鹏, 杨家振, 许维国, 刘尚长, 宋溪明, 梁志德, 化学学报, **2002**, *60*, 1181.)
- Yang, J.-Z.; Gui, J.-S.; Lü, X.-M.; Zhang, Q.-G.; Li, H.-W. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 577 (in Chinese). (杨家振, 桂劲松, 吕兴梅, 张庆国, 李华为, 化学学报, **2005**, *63*, 577.)
- Glasser, L. *Thermochim. Acta* **2004**, *421*, 87.
- Jenkins, H. D. B.; Glasser, L. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8702.
- Zhang, Q.-G.; Yang, J.-Z.; Lu, X.-M.; Gui, J. S.; Huang, M. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *226*, 207.
- Zaitsau, D. H.; Kabo, G. J.; Strechan, A. A.; Paulechka, Y. U.; Tschersich, A.; Verevkin, S. P.; Heintz, A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7303.
- Rebelo, L. P. N.; Canongia, L.; Esperança, J.; Filipe, E. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6040.
- Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263.
- Ed.: Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd Edn., CRC Press, Boca Raton, **2001~2002**.
- Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd Edn., John-Wiley, New York, **1976**. Translated by Gu, T. R., Science Press, Beijing, **1986**.
- Huang, Z. Q. *The Introduction of Electrolyte Solution Theory*, Science Press, Beijing, **1983**, p. 40 (in Chinese). (黄子卿, 电解质溶液理论导论, 修订版, 科学出版社, **1983**, p. 40.)
- Huang, Z. Q. *The Introduction of Electrolyte Solution Theory*, Science Press, Beijing, **1983**, p. 98 (in Chinese). (黄子卿, 电解质溶液理论导论, 修订版, 科学出版社, **1983**, p. 98.)
- Tong, J.; Zhang, Q. G.; Hong, M.; Yang, J. Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2006**, *21*, 71 (in Chinese). (佟静, 张庆国, 洪梅, 杨家振, 物理化学学报, **2006**, *21*, 71.)
- Yang, J. Z.; Zhang, Q. G.; Huang, M.; Xue, F.; Zang, S. L. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, *26*, 10 (in Chinese). (杨家振, 张庆国, 黄明, 薛凤, 臧树良, 高等学校化学学报, **2006**, *26*, 10.)
- Zhang, Q. G.; Guan, W.; Tong, J.; Jin, Z. X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, *27*, 925 (in Chinese). (张庆国, 关伟, 佟静, 金振兴, 高等学校化学学报, **2006**, *27*, 925.)
- Earle, M. J.; Esperanca, J. M. S. S.; Gilea, M. A.; Canongia, L. J. N.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, A. *Nature* **2006**, *439*, 831.
- Tong, J.; Liu, Q.-S.; Guan, W.; Yang, J.-Z. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3197.