

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛСУЛЬФОНА В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ (ЭТАНОЛ-ВОДА) В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 298,15-323,15 К

Е.А. Казоян, Ш.А. Маркарян

Егине Амаяковна Казоян, Шираз Александрович Маркарян *

Кафедра физической и коллоидной химии, Ереванский государственный университет, ул. Алека Манукяна, 1, Ереван, Армения, 0025

E-mail: heghine@ysu.am, shmarkar@ysu.am *

Плотности растворов диметилсульфона в смеси этанол-вода различного состава в диапазоне до допустимой концентрации измерены с помощью колебательно-резонансного денсиметра Anton Paar DMA 4500 в интервале температур 298,15-323,15К. Максимальное количество этанола в смешанном растворителе составило не более 0,75 мольной доли. На основании экспериментальных значений плотностей рассчитаны кажущиеся мольные объемы растворов. Показано, что кажущиеся мольные объемы увеличиваются с ростом температуры смешанного растворителя всех составов. Для выявления влияния содержания этанола на объемные свойства растворов диметилсульфон+(этанол-вода), методом экстраполяции были оценены парциальные мольные объемы при бесконечном разбавлении. Установлено, что в присутствии этанола в больших количествах в растворах диметилсульфон+(этанол-вода) кажущийся мольный объем и парциальный мольный объем диметилсульфона увеличиваются. Наблюдаемые явления объясняются наличием конкуренции взаимодействий между молекулами компонентов. Определены также значения парциального мольного объема переноса диметилсульфона из воды в водный раствор этанола. Величины парциальных мольных объемов переноса могут быть интерпретированы на основе модели Герни о перекрывании сольватных сфер растворенных веществ при их растворении в воде. В данной работе показано, что положительные значения парциального мольного объема переноса в случае трехкомпонентной системы, содержащей 0,75 мольной доли этанола, обусловлены доминированием гидрофильных взаимодействий и образованием водородных связей между растворенным веществом и смешанным растворителем. Отрицательное значение парциальных мольных объемов переноса диметилсульфона при меньшей концентрации этанола в растворе связано с преобладанием гидрофобных взаимодействий в исследуемых растворах.

Ключевые слова: диметилсульфон, этанол, денсиметрия, кажущийся мольный объем

UDC: 544.31;544.3.03;544.35

VOLUMETRIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF DIMETHYLSULFONE IN ETHANOL-WATER MIXTURE AT TEMPERATURES RANGE OF 298.15-323.15 K

H.H. Ghazoyan, S.A. Markaryan

Heghine H. Ghazoyan, Shiraz A. Markaryan *

Department of Physical and Colloid Chemistry, Yerevan State University, Alek Manukyan st., 1, Yerevan, 0025, Armenia

E-mail: heghine@ysu.am, shmarkar@ysu.am *

This paper studies volumetric properties of ternary dimethylsulfone-ethanol-water systems. The biomedical and environmental significance for the fundamental investigations of aqueous solution of dimethylsulfone and influences of third component on volumetric behavior of this system arises from several reasons. In the global sulfur cycle dimethylsulfide is converted to dimethylsulfone leading to an annual atmospheric production of some million tones of dimethylsulfone, much of which would be deposited in rain and snow. In addition, dimethylsulfone has been extensively studied from a medical point of view. It was established that dimethylsulfone is contained in small amounts in human blood and urine. Also of interest is that methionine is transformed into dimethylsulfone in living organisms. In this work densities of solution of dimethylsulfone in ethanol-water mixtures with various compositions have been measured over available concentration range. As it is evident from experimental data, the increase in a temperature leads to the reduction of density. The apparent and partial molar volumes of solutions were determined over the 298.15–323.15K temperature range. As it follows from these data, the apparent molar volumes increase with increasing of temperature. The influence of ethanol on the volumetric behavior has been taken into account by changing the apparent molar volume compared with the apparent molar volume of the binary aqueous solutions of DMSO₂. It is found also the effect of the amount of ethanol on the volumetric properties of these solutions. It is interesting that the effect of ethanol on the values of apparent molar volumes does not change monotone with increasing in quantity of ethanol in ethanol-water mixture. In dimethylsulfone+(ethanol-water) solutions the partial molar volume of dimethylsulfone increases when quantity of ethanol in ethanol-water mixture more than 0.5 molar fraction. The observed phenomena are explained by the presence of competition of intermolecular interactions. In the DMSO₂-ethanol-water system the strongest interaction between ethanol and water molecules leads to the increase in partial molar volumes for DMSO₂.

Key words: dimethylsulfone, ethanol, densimetry, apparent molar volume

Для цитирования:

Казоян Е.А., Маркарян Ш.А. Объемные свойства растворов диметилсульфона в смешанном растворителе (этанол-вода) в интервале температур 298,15-323,15 К. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 27–33.

For citation:

Ghazoyan H.H., Markaryan S.A. Volumetric properties of solutions of dimethylsulfone in ethanol-water mixture at temperatures range of 298.15-323.15 K. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 7. P. 27–33.

ВВЕДЕНИЕ

Биомедицинское и экологическое значения фундаментального исследования водных и водно-органических растворов диметилсульфона (ДМСО₂) обусловлены несколькими причинами.

Во-первых, ДМСО₂, который также известен под названием метилсульфонилметан (МСМ), широко применяется в биомедицинской области [1]. Установлено, что ДМСО₂ в небольших количествах находится в крови и моче человека [2, 3]. Интересно также, что в живых организмах происходит преобразование метионина в ДМСО₂.

Кроме того, ДМСО₂ участвует в глобальном биогеохимическом цикле серы: за год вместе с осадками на Землю выпадает несколько миллион тонн ДМСО₂, вырабатываемого в атмосфере [4-6].

Ранее нами были исследованы объемные и поверхностные свойства водных растворов ДМСО₂

и диэтилсульфона (ДЭСО₂), а также и влияние третьего компонента на объемные свойства водных растворов ДМСО₂ [7, 8].

В данной работе исследованы объемные свойства ДМСО₂ в смешанном растворителе этанол-вода и рассчитаны кажущиеся и парциальные мольные объемы в температурном интервале 298,15-323,15 К.

Изменение объемных свойств раствора в присутствии третьего компонента является признаком взаимодействий, которые имеют место в исследуемой системе, поэтому детальное исследование объемных характеристик сульфонов в смешанных водно-органических растворителях имеет большое значение с научной точки зрения.

Несмотря на то, что между молекулами ДМСО₂ и воды образуются водородные связи [9], процесс растворения является эндотермическим

[7]. Очевидно, что в этом случае преобладает эндотермический эффект от разрушения кристаллической решетки сульфона в процессе его растворения в воде. С другой стороны, процесс смешивания этанола с водой является экзотермическим [10], так как между молекулами этанола и воды образуются сильные водородные связи [11]. Очевидно, что наличие конкуренции этих взаимодействий значительно повлияет на объемные свойства исследуемых растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

DMCO₂-белый кристаллический порошок с максимальной растворимостью в воде 2,3 моль/кг. DMCO₂ (чистота 99,5%) и абсолютный этанол (чистота 99,7%) были получены из AldrichChemicalCo.

Плотности растворов измеряли с помощью колебательно-резонансного денсиметра Anton Paar DMA 4500 в температурном интервале 298,15-323,15 К. Точность измерения плотности и температуры составляла соответственно ±5·10⁻⁵ г/см³ и ±0,01 К.

Все растворы приготовлены на основе бидистиллированной воды гравиметрическим методом с точностью ±1·10⁻³г с помощью аналитических весов Sartorius CPA6235.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные плотностей (ρ) растворов DMCO₂+(этанол-вода) в температурном интервале 298,15-323,15 К представлены в табл. 1.

Таблица 1

Плотности растворов DMCO₂+ (этанол-вода) при разных температурах
 Table 1. Densities of DMSO₂+(ethanol-water) solutions at different temperatures

m, моль/кг	ρ, г/см ³					
	298,15 К	303,15 К	308,15 К	313,15 К	318,15 К	323,15 К
DMCO ₂ +(этанол-вода) X _{этанол} =0,27						
0,0000	0,91823	0,91523	0,91223	0,90923	0,90623	0,90323
0,1692	0,92182	0,91882	0,91582	0,91282	0,90982	0,90682
0,2672	0,92444	0,92144	0,91844	0,91544	0,91244	0,90944
0,3494	0,92706	0,92406	0,92106	0,91806	0,91506	0,91206
0,4372	0,92841	0,92541	0,92241	0,91941	0,91641	0,91341
0,5083	0,92967	0,92667	0,92367	0,92067	0,91767	0,91467
0,5978	0,93164	0,92864	0,92564	0,92264	0,91964	0,91664
0,6482	0,93265	0,92965	0,92665	0,92365	0,92065	0,91765
0,7717	0,93526	0,93226	0,92926	0,92626	0,92326	0,92026
0,8726	0,93758	0,93458	0,93158	0,92858	0,92558	0,92258
1,0010	0,94015	0,93715	0,93415	0,93115	0,92815	0,92515

DMCO ₂ +(этанол-вода) X _{этанол} =0,46						
0,0000	0,87350	0,86956	0,86522	0,86087	0,85645	0,85196
0,1009	0,87642	0,87223	0,86794	0,86358	0,85916	0,85467
0,1532	0,87760	0,87340	0,86910	0,86474	0,86032	0,85583
0,2005	0,87892	0,87473	0,87043	0,86607	0,86164	0,85715
0,2531	0,88003	0,87584	0,87154	0,86717	0,86275	0,85826
0,2980	0,88114	0,87694	0,87264	0,86827	0,86384	0,85935
0,3374	0,88219	0,87798	0,87368	0,86931	0,86489	0,86039
0,4003	0,88360	0,87943	0,87512	0,87075	0,86632	0,86183
0,4502	0,88491	0,88071	0,87639	0,87203	0,86757	0,86310
0,4959	0,88619	0,88198	0,87767	0,87330	0,86887	0,86438
0,5519	0,88732	0,88315	0,87883	0,87446	0,87003	0,86553
0,5925	0,88851	0,88430	0,87997	0,87562	0,87121	0,86671
0,6466	0,88997	0,88577	0,88146	0,87769	0,87319	0,86872
0,6881	0,89124	0,88703	0,88270	0,87833	0,87391	0,86941
0,7472	0,89212	0,88791	0,88357	0,87921	0,87477	0,87027
0,7574	0,89246	0,88826	0,88394	0,87956	0,87513	0,87063
0,8243	0,89433	0,89012	0,88581	0,88142	0,87700	0,87243
DMCO ₂ +(этанол-вода) X _{этанол} =0,75						
0,0000	0,82033	0,81592	0,81147	0,80695	0,80238	0,79774
0,1005	0,82231	0,81790	0,81344	0,80892	0,80434	0,79970
0,1537	0,82371	0,81930	0,81484	0,81032	0,80574	0,80109
0,2004	0,82515	0,82073	0,81626	0,81174	0,80716	0,80251
0,2456	0,82632	0,82191	0,81744	0,81291	0,80833	0,80368
0,3007	0,82811	0,82369	0,81922	0,81469	0,81011	0,80545
0,3499	0,82943	0,82501	0,82054	0,81601	0,81141	0,80677
0,3956	0,83002	0,82559	0,82112	0,81659	0,81200	0,80735
0,4464	0,83140	0,82698	0,82250	0,81797	0,81337	0,80872
0,5004	0,83274	0,82831	0,82384	0,81930	0,81470	0,81005
0,5483	0,83428	0,82985	0,82537	0,82083	0,81624	0,81158
0,5958	0,83514	0,83070	0,82622	0,82168	0,81708	0,81242
0,6461	0,83715	0,83266	0,82816	0,82360	0,81899	0,81432
0,7044	0,83839	0,83388	0,82938	0,82483	0,82022	0,81555

На рис. 1 показаны концентрационные зависимости плотностей исследуемых растворов. Как видно из рисунка, с увеличением содержания этанола плотности растворов закономерно уменьшаются.

Последующая обработка данных проведена согласно методике, разработанной для трехкомпонентных растворов и представленной в [12].

На основании экспериментальных значений плотностей рассчитаны кажущиеся молярные объемы (табл. 2) по уравнению (1):

$$V_{\phi,3} = \frac{M_3}{\rho} + \frac{\rho_o - \rho}{\rho \cdot \rho_o} \left(\frac{M_2 m_2 + 1000}{a \cdot m_2} \right), \quad (1)$$

где M₃ и M₂ – молярные массы DMCO₂ и этанола (г/моль), ρ_o и ρ – плотности смешанного растворителя этанол-вода и трехкомпонентного раствора (г/см³), m₂ – молярность смеси этанол-вода (моль/кг), a = n₃/n₂, где n₃ и n₂ – число молей DMCO₂ и этанола.

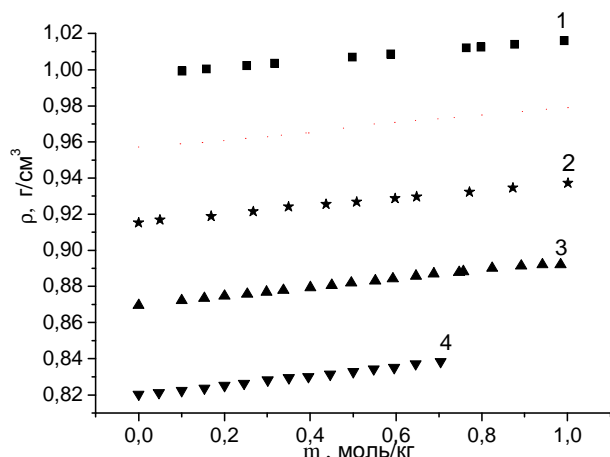


Рис. 1. Плотности растворов ДМСО₂ при температуре 298,15К: ДМСО₂+вода (1); ДМСО₂+(этанол-вода) $X_{\text{этанол}}=0,27$ (2); ДМСО₂+(этанол-вода) $X_{\text{этанол}}=0,46$ (3); ДМСО₂+(этанол-вода) $X_{\text{этанол}}=0,75$ (4)
Fig. 1. Densities of solutions at 298.15K: DMSO₂+water (1); DMSO₂+(ethanol-water) $X_{\text{этанол}}=0,27$ (2); DMSO₂+(ethanol-water) $X_{\text{этанол}}=0,46$ (3); DMSO₂+(ethanol-water) $X_{\text{этанол}}=0,75$ (4)

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, кажущиеся молярные объемы увеличиваются с ростом температуры во всех случаях. В то же время, нет четкой закономерности изменения кажущихся молярных объемов ДМСО₂ от состава растворов. Следует отметить, что максимальное количество этанола в смешанном растворителе составило не более 0,75 мольной доли. Для выявления влияния содержания этанола на объемные свойства были оценены парциальные молярные объемы как для бинарного (ДМСО₂–H₂O), так и для трехкомпонентных (ДМСО₂–этанол–вода) растворов.

Парциальные молярные объемы при бесконечном разбавлении (V_{ϕ}^0) получены методом экстраполяции по уравнению (2):

$$V_{\phi} = V_{\phi}^0 + S_{\nu} m, \quad (2)$$

где S_{ν} экспериментально определяемый параметр.

Зависимости предельных кажущихся молярных объемов от температуры представлены на рис. 2. Как видно, значения V_{ϕ}^0 монотонно повышаются с ростом температуры.

Следует отметить, что значения V_{ϕ}^0 для ДМСО₂ в смешанных растворителях до эквимолярного состава незначительно меняются с ростом температуры, в то же время, парциальные молярные объемы в насыщенных этанолом растворах резко увеличиваются (рис. 2).

Известно, что V_{ϕ}^0 включает в себя следующие составляющие [13]:

$$V_{\phi}^0 = (V_{VW} + V_V) + (V_S + V_h), \quad (3)$$

где V_{VW} – собственный ван дер Ваальсовый объем молекулы, V_V – исключенный объем, V_S – вклад вза-

Таблица 2

Кажущиеся молярные объемы растворов ДМСО₂+(этанол-вода) в температурном интервале 298,15-323,15 К

Table 2. Apparent molar volumes of DMSO₂+(ethanol-water) solutions over the temperature range of 298.15–323.15K

<i>m</i> , МОЛЬ/КГ	V_{ϕ} (СМ ³ /МОЛЬ)					
	298,15 К	303,15 К	308,15 К	313,15 К	318,15 К	323,15 К
ДМСО ₂ +(этанол–вода) $X_{\text{этанол}}=0,27$						
0,1692	77,215	77,385	77,555	77,726	77,897	78,069
0,2672	74,596	74,749	74,902	75,056	75,209	75,364
0,3494	71,983	72,119	72,255	72,392	72,528	72,665
0,4372	74,225	74,375	74,526	74,678	74,830	74,982
0,5083	75,041	75,197	75,354	75,511	75,669	75,826
0,5978	74,969	75,125	75,281	75,438	75,595	75,753
0,6482	75,106	75,263	75,420	75,578	75,736	75,895
0,7717	75,105	75,262	75,420	75,578	75,736	75,895
0,8726	74,793	74,949	75,104	75,261	75,417	75,574
1,0010	74,911	75,068	75,224	75,382	75,539	75,697
ДМСО ₂ +(этанол–вода) $X_{\text{этанол}}=0,46$						
0,1009	73,037	72,563	72,880	73,067	73,258	73,451
0,1532	74,770	74,626	74,919	75,128	75,340	75,648
0,2005	73,700	73,628	73,890	74,157	74,360	74,566
0,2531	74,890	74,885	75,200	75,413	75,629	75,904
0,2980	74,862	74,890	75,189	75,447	75,664	75,884
0,3374	74,525	74,571	74,856	75,065	75,320	75,536
0,4003	74,791	74,898	75,175	75,422	75,639	75,895
0,4502	74,536	74,681	74,918	75,252	75,405	75,655
0,4959	74,071	74,191	74,448	74,681	74,891	75,133
0,5519	74,521	74,679	74,935	75,171	75,412	75,631
0,5925	74,094	74,273	74,476	74,659	74,893	75,131
0,6466	73,718	73,854	72,817	73,179	73,330	73,593
0,6881	73,201	73,375	73,609	73,808	74,030	74,256
0,7472	74,204	74,408	74,631	74,878	75,109	75,345
0,7574	74,005	74,171	74,429	74,654	74,883	75,117
0,8243	73,524	73,672	73,937	74,139	74,482	74,675
ДМСО ₂ +(этанол–вода) $X_{\text{этанол}}=0,75$						
0,1005	85,256	85,557	86,014	86,328	86,801	87,128
0,1537	81,722	81,985	82,351	82,624	83,002	83,388
0,2004	78,534	78,839	79,223	79,461	79,780	80,105
0,2456	77,935	78,158	78,508	78,801	79,098	79,401
0,3007	75,578	75,827	76,128	76,384	76,643	76,958
0,3499	75,262	75,500	75,785	76,029	76,367	76,574
0,3956	77,432	77,727	78,026	78,291	78,599	78,873
0,4464	76,857	77,103	77,421	77,675	78,003	78,266
0,5004	76,730	77,003	77,278	77,559	77,874	78,132
0,5483	75,654	75,910	76,196	76,460	76,727	76,998
0,5958	76,427	76,712	77,002	77,270	77,568	77,844
0,6461	74,533	74,911	75,223	75,516	75,814	76,091
0,7044	74,994	75,406	75,714	75,982	76,277	76,554

имодельствий растворенное вещество–растворитель, а V_h – вклад гидрофобной гидратации. По всей вероятности, последнее и определяет большее значение V_ϕ^0 в случае смешанных растворителей этанол–вода с составом $X_{\text{этанол}} = 0,75$. Наблюдаемые явления связаны с наличием конкуренции межмолекулярных взаимодействий молекул компонентов. В трехкомпонентных растворах парциальные мольные объемы ДМСО2 увеличиваются, т.е. преобладают сильные водородные связи между этанолом и водой. Это подтверждают и данные, приведенные в табл. 3.

В табл. 3 приведены значения парциального мольного объема переноса ΔV_{tr}^0 ДМСО2 из воды в водный раствор этанола, полученные по соотношению:

$$\Delta V_{tr}^0 = V_\phi^0(\text{ДМСО2} + (\text{этанол-вода})) - V_\phi^0(\text{ДМСО2} + \text{вода}) \quad (4)$$

Величины ΔV_{tr}^0 могут быть интерпретированы на основе модели Герни [14] о перекрывании сольватных сфер растворенных веществ, при их растворении в воде, как показано в работах [15-17]. Положительные значения ΔV_{tr}^0 , полученные для системы ДМСО2+(этанол–вода), содержащей 0,75 м.д. этанола, свидетельствуют о том, что увеличение содержания этанола в трехкомпонентном растворе сопровождается преобладанием вклада от образования водородных связей и взаимодействия гидро-

фильных групп молекул ДМСО2 и этанола по сравнению со вкладом от гидрофобного взаимодействия между их неполярными (CH_3 -, $-\text{CH}_2$ -) группами в системах, содержащих 0,27 и 0,46 м.д. этанола, что подтверждают полученные для них отрицательные значения ΔV_{tr}^0 (табл. 3).

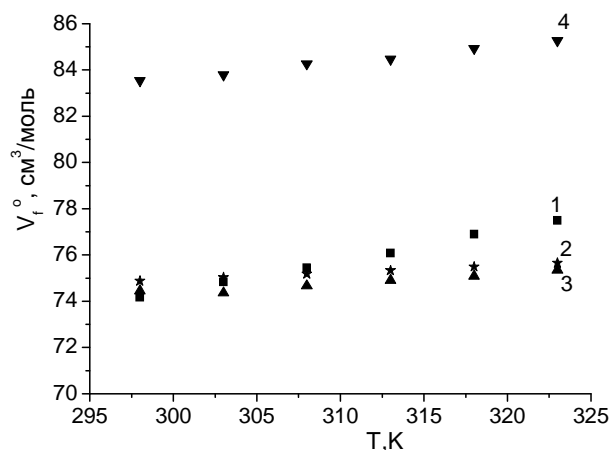


Рис. 2. Парциальные мольные объемы растворов ДМСО2 при бесконечном разбавлении в температурном интервале 298,15К-323,15К: ДМСО2+вода (1); ДМСО2+(этанол-вода) $X_{\text{этанол}}=0,27$ (2); ДМСО2+(этанол-вода) $X_{\text{этанол}}=0,46$ (3); ДМСО2+(этанол-вода) $X_{\text{этанол}}=0,75$ (4)

Fig. 2. Partial molar volumes of solutions at infinite dilution over the temperature range of 298.15–323.15 K: DMSO2+water (1), DMSO2+(ethanol-water) $X_{\text{ethanol}}=0.27$ (2), DMSO2+(ethanol-water) $X_{\text{ethanol}}=0.46$ (3), DMSO2+(ethanol-water) $X_{\text{ethanol}}=0.75$ (4)

Таблица 3

Парциальные мольные объемы ДМСО2 при бесконечном разбавлении и их значения при переносе из воды в смеси (этанол-вода) в температурном интервале 298,15-323,15К

Table 3. Partial molar volumes of DMSO2 at infinite dilution and their transfer volumes from water to ethanol-water mixtures over the temperature range of 298.15–323.15 K

Т, К	V_ϕ^0 (см ³ моль ⁻¹)				ΔV_{tr}^0 (см ³ моль ⁻¹)		
	Вода [7]	Этанол-вода $X_{\text{этанол}}=0,27$	Этанол-вода $X_{\text{этанол}}=0,46$	Этанол-вода $X_{\text{этанол}}=0,75$	Этанол-вода $X_{\text{этанол}}=0,27$	Этанол-вода $X_{\text{этанол}}=0,46$	Этанол-вода $X_{\text{этанол}}=0,75$
298,15	74,17	74,87	74,45	83,54	0,70	0,28	9,37
303,15	74,84	75,02	74,36	83,79	0,18	-0,48	8,95
308,15	75,45	75,18	74,66	84,27	-0,27	-0,79	8,82
313,15	76,09	75,33	74,91	84,46	-0,76	-1,18	8,37
318,15	76,90	75,49	75,09	84,93	-1,41	-1,81	8,03
323,15	77,50	75,65	75,35	85,27	-1,85	-2,15	7,77

ВЫВОДЫ

На основе экспериментальных значений плотности растворов ДМСО2 в смешанном растворителе этанол-вода при изменении его состава от 0,27 до 0,75 м.д. этанола рассчитаны кажущиеся мольные объемы и их предельные значения в интервале температур 298,15-323,15 К. Установлено, что наличие этанола в больших количествах приводит к увеличению кажущихся мольных объемов ДМСО2.

Определены значения парциального мольного объема переноса ΔV_{tr}^0 ДМСО2 из воды в водный раствор этанола. Показано, что положительные значения ΔV_{tr}^0 в случае трехкомпонентной системы, содержащей 0,75 м.д. этанола, обусловлены доминированием гидрофильных взаимодействий и образованием водородных связей между растворенным веществом и смешанным растворителем. При меньшей концентрации (0,27 и 0,46 м.д.) этанола в растворе наблюдаются отрицательные зна-

чения ΔV_{tr}^0 , что может быть связано с преобладанием гидрофобных взаимодействий в исследуемых растворах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКХ МОИ РАН в рамках научного проекта № SCS15T-1D005.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Herschler R.J.** Methylsulfonylmethane and methods of use. Pat. 4. US.1981. N 296. P. 130.
2. **Jacob S.W., Lawrence R.M., Zucker M.** The Miracle of MSM. The Natural Solution for Pain. G. P. New York: Putnam's Sons. 1999. P. 250.
3. **Hucker H.B., Miller J.K., Hochberg A., Brobyn R.D., Riordan F.H., Calesnick B.** Studies on the adsorption, excretion and metabolism of dimethylsulfoxide (DMSO) in man. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 1967. V. 155. P. 309-317.
4. **De Bruyn W.J., Shorter J.A., Davidovits P., Worsnop D.R., Zahniser M.S., Kolb C.E., Geophys J.** Uptake of gas phase sulfur species methanesulfonic acid, dimethylsulfoxide, and dimethyl sulfone by aqueous surfaces. *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. P. 16927-16932. DOI: 10.1029/94JD00684.
5. **Borodina E., Kelly D.P., Rainey F.A., Ward-Rainey N.L., Wood A.P.** Dimethylsulfone as a growth substrate for novel methyltrophic species of *Hyphomicrobium* and *Arthrobacter*. *Arch. Microbiol.* 2000. V. 173. P. 425-437. DOI: 10.1007/s002030000165.
6. **Barnes I., Hjorth J., Mihalopoulos N.** Dimethyl sulfide and dimethyl sulfoxide and their oxidation in the atmosphere. *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 940-975. DOI: 10.1021/cr020529+.
7. **Маркарян Ш.А., Азнаурян М.Г., Казоян Е.А.** Физико-химические свойства водных растворов диметил- и диэтилсульфонов. *Журн. Физ. Химии.* 2011. Т. 85. № 12. С. 2291-2294.
8. **Ghazoyan H.H., Markarian S.A.** Densities and Thermochemical Properties of Dimethylsulfone in Dimethylsulfoxide and Dimethylsulfoxide/Water. *J. Mol. Liq.* 2013. V. 183. P. 85-88. DOI: 10.1016/j.molliq.2013.04.010.
9. **Givan A., Grothe H., Loewenschuss A., Nielsen C.J.** Infrared spectra and ab initio calculations of matrix isolated dimethyl sulfone and its water complex. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 255-263. DOI: 10.1039/B107801C.
10. **Costigan M.J., Hodges L.J., Marsh K.N., Stokes R.H., Tuxford C.W.** The isothermal displacement calorimeter: Design modifications for measuring exothermic enthalpies of mixing. *Australian J. Chem.* 1980. V. 33. N 10. P. 2103-2119. DOI:10.1071/CH9802103.
11. **Nose A., Hojo M.** Hydrogen bonding of water-ethanol in alcoholic beverages. *J. Biosci. Bioeng.* 2006. V. 102. P. 269-280. DOI: 10.1263/jbb.102.269.
12. **D'Aprano A., Donato I.D., Goffedi M., Liveri V.T.** Volumetric and transport properties of aerosol-OT reversed micelles containing light and heavy water. *J. Sol. Chem.* 1992. V. 21. P. 323-331. DOI: 10.1007/BF00647855.
13. **Kumar A., Singh M., Gupta K.C.** An estimation of hydrophilic and hydrophobic interaction of aqueous urea, methylurea, dimethylurea and tetramethylurea from density and apparent molal volume at 30.0°C. *Phys. Chem. Liq.* 2010. V. 48. N 1. P. 1-6. DOI: 10.1080/00319100701785135.
14. **Gurney R.W.** Ionic processes in solution. New York: McGraw Hill. 1953. 285 p.

REFERENCES

1. **Herschler R.J.** Methylsulfonylmethane and methods of use. Pat. 4. US.1981. N 296. P. 130.
2. **Jacob S.W., Lawrence R.M., Zucker M.** The Miracle of MSM. The Natural Solution for Pain. G. P. New York: Putnam's Sons. 1999. P. 250.
3. **Hucker H.B., Miller J.K., Hochberg A., Brobyn R.D., Riordan F.H., Calesnick B.** Studies on the adsorption, excretion and metabolism of dimethylsulfoxide (DMSO) in man. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 1967. V. 155. P. 309-317.
4. **De Bruyn W.J., Shorter J.A., Davidovits P., Worsnop D.R., Zahniser M.S., Kolb C.E., Geophys J.** Uptake of gas phase sulfur species methanesulfonic acid, dimethylsulfoxide, and dimethyl sulfone by aqueous surfaces. *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. P. 16927-16932. DOI: 10.1029/94JD00684.
5. **Borodina E., Kelly D.P., Rainey F.A., Ward-Rainey N.L., Wood A.P.** Dimethylsulfone as a growth substrate for novel methyltrophic species of *Hyphomicrobium* and *Arthrobacter*. *Arch. Microbiol.* 2000. V. 173. P. 425-437. DOI: 10.1007/s002030000165.
6. **Barnes I., Hjorth J., Mihalopoulos N.** Dimethyl sulfide and dimethyl sulfoxide and their oxidation in the atmosphere. *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 940-975. DOI: 10.1021/cr020529+.
7. **Markaryan S.A., Aзнаурян M.G., Kazoyan E.A.** Physicochemical Properties of Aqueous Solutions of Dimethyl- and Diethylsulfones. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 85. N 12. P. 2138-2141. DOI: 10.1134/S0036024411120211.
8. **Ghazoyan H.H., Markarian S.A.** Densities and Thermochemical Properties of Dimethylsulfone in Dimethylsulfoxide and Dimethylsulfoxide/Water. *J. Mol. Liq.* 2013. V. 183. P. 85-88. DOI: 10.1016/j.molliq.2013.04.010.
9. **Givan A., Grothe H., Loewenschuss A., Nielsen C.J.** Infrared spectra and ab initio calculations of matrix isolated dimethyl sulfone and its water complex. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 255-263. DOI: 10.1039/B107801C.
10. **Costigan M.J., Hodges L.J., Marsh K.N., Stokes R.H., Tuxford C.W.** The isothermal displacement calorimeter: Design modifications for measuring exothermic enthalpies of mixing. *Australian J. Chem.* 1980. V. 33. N 10. P. 2103-2119. DOI: 10.1071/CH9802103.
11. **Nose A., Hojo M.** Hydrogen bonding of water-ethanol in alcoholic beverages. *J. Biosci. Bioeng.* 2006. V. 102. P. 269-280. DOI: 10.1263/jbb.102.269.
12. **D'Aprano A., Donato I.D., Goffedi M., Liveri V.T.** Volumetric and transport properties of aerosol-OT reversed micelles containing light and heavy water. *J. Sol. Chem.* 1992. V. 21. P. 323-331. DOI: 10.1007/BF00647855.
13. **Kumar A., Singh M., Gupta K.C.** An estimation of hydrophilic and hydrophobic interaction of aqueous urea, methylurea, dimethylurea and tetramethylurea from density and apparent molal volume at 30.0°C. *Phys. Chem. Liq.* 2010. V. 48. N 1. P. 1-6. DOI: 10.1080/00319100701785135.
14. **Gurney R.W.** Ionic processes in solution. New York: McGraw Hill. 1953. 285 p.

15. **Lepori L., Gianni P.** Partial molar volumes of ionic and nonionic organic solutes in water: a simple additivity scheme based on the intrinsic volume approach. *J. Solution Chem.* 2000. V. 29. P. 405-447. DOI: 10.1023/A:1005150616038.
16. **Tyunina E.Yu., Badelin V.G.** Interaction of L-phenylalanine with nicotinic acid in buffer solution by volumetric measurements at various temperatures. *J. Solution Chem.* 2016. V. 45. P. 475-482. DOI: 10.1007/s10953-016-0451-4.
17. **Zielenkiewicz W., Pietraszkiewicz O., Wszelaka-Rylic M., Pietraszkiewicz M., Royx-Desgranges G., Roux A.H., Grolier J.-P.E.** Molecular interactions of macrocycles with dipeptides in aqueous solutions. Partial molar volumes and heat capacities of transfer of a chiral 18-crown-6 and calyx[4]resorcinarene derivative from water to aqueous dipeptide solutions at 250C. *J. Solution Chem.* 1998. V. 27. P. 121-134. DOI: 10.1023/A:1022653222581.
15. **Lepori L., Gianni P.** Partial molar volumes of ionic and nonionic organic solutes in water: a simple additivity scheme based on the intrinsic volume approach. *J. Solution Chem.* 2000. V. 29. P. 405-447. DOI: 10.1023/A:1005150616038.
16. **Tyunina E.Yu., Badelin V.G.** Interaction of L-phenylalanine with nicotinic acid in buffer solution by volumetric measurements at various temperatures. *J. Solution Chem.* 2016. V. 45. P. 475-482. DOI: 10.1007/s10953-016-0451-4.
17. **Zielenkiewicz W., Pietraszkiewicz O., Wszelaka-Rylic M., Pietraszkiewicz M., Royx-Desgranges G., Roux A.H., Grolier J.-P.E.** Molecular interactions of macrocycles with dipeptides in aqueous solutions. Partial molar volumes and heat capacities of transfer of a chiral 18-crown-6 and calyx[4]resorcinarene derivative from water to aqueous dipeptide solutions at 250C. *J. Solution Chem.* 1998. V. 27. P. 121-134. DOI: 10.1023/A:1022653222581.

*Поступила в редакцию 16.01.2017
Принята к опубликованию 30.03.2017*

*Received 16.01.2017
Accepted 30.03.2017*