

**В.І. БУЛАВІН, І.М. В'ЮНИК, А.В. КРАМАРЕНКО, О.І. РУСИНОВ**

### **ОСОБЛИВОСТІ ВСТАНОВЛЕННЯ БЛИЖНЬОЇ СОЛЬВАТАЦІЇ ІОНІВ ТЕТРААЛКІЛАМОНІУ В РОЗЧИННИКАХ З ПРОСТОРОВОЮ СІТКОЮ Н-ЗВ'ЯЗКІВ**

Коефіцієнт дифузії та довжина дифузійного зміщення ( $\bar{d}$ ) 5 іонів тетраалкіламонію (ТАА) (від  $\text{Me}_4\text{N}^+$  до  $\text{Pe}_4\text{N}^+$ ) у воді, етиленгліколі (ЕГ), формаміді (Ф) і моноетаноламіні (МЕА) розраховані на підставі літературних даних щодо їх граничної молярної електричної провідності при 298,15 К. У якості критерію сольватованості іонів використано знак відхилення від закону Стокса-Ейнштейна у вигляді ( $\bar{d} - r_i$ ), де  $r_i$  – структурний радіус іона. Встановлений тип ближньої сольватації катіонів ТАА у вивчених розчинниках: позитивна, якщо параметр ( $\bar{d} - r_i$ ) > 0; негативна – при значеннях ( $\bar{d} - r_i$ ) < 0. Розрахунок різниці ( $\bar{d} - r_i$ ) проведено з використанням 4-х шкал радіусів іонів ТАА: Робінсона-Стокса, Бартеля, Маркуса і Крумгальза. Показано, що адекватні величини міри гідрофобної гідратації іонів ТАА у воді ( $\bar{d} - r_i > 0$ ) можна отримати для гідродинамічної граничної умови «ковзання», що залежить від шкали структурних радіусів іонів ТАА. Ґрунтуючись на експериментальних результатах дослідження сольфобної сольватації іонів ТАА у воді, формаміді, етиленгліколі та моноетаноламіні, умовно перевагу надано шкалі радіусів Ван-дер-Ваальса Маркуса як найбільш фізично обґрунтованій.

Аналіз результатів розрахунку величини  $\bar{d}$  для катіонів ТАА у вивчених розчинниках показав, що ця характеристика для перших п'яти симетричних іонів ТАА має найбільше значення у воді, а найменше в МЕА. В ряду  $\text{H}_2\text{O} - \text{Ф} - \text{ЕГ} - \text{МЕА}$  величина  $\bar{d}$  зменшується, що узгоджується зі зростанням в цьому ряду розчинників їх в'язкості.

З метою усунення неоднозначностей при розрахунку кількісних характеристик ближньої сольватації розроблено загальний підхід, заснований на використанні конкретної шкали радіусів та гідродинамічної умови «ковзання» іона при задаванні закону Стокса-Ейнштейна.

**Ключові слова:** іони тетраалкіламонію, дифузія, електрична провідність, довжина дифузійного зміщення, сольвофобна та негативна сольватація

**В.И. БУЛАВИН, И.Н. ВЬЮНИК, А.В. КРАМАРЕНКО, А.И. РУСИНОВ**

### **ОСОБЕННОСТИ УСТАНОВЛЕНИЯ БЛИЖНЕЙ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ В РАСТВОРИТЕЛЯХ С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКОЙ Н-СВЯЗЕЙ**

Коефициент диффузии и длина диффузионного смещения ( $\bar{d}$ ) 5 ионов тетраалкиламмония (ТАА) (от  $\text{Me}_4\text{N}^+$  до  $\text{Pe}_4\text{N}^+$ ) в воде, этиленгликоле (ЭГ), формамиде (Ф) и моноэтанолamine (МЭА) рассчитаны на основании литературных данных по их предельной молярной электрической проводимости при 298, 15 К. В качестве критерия сольватированности ионов использован знак отклонения от закона Стокса-Эйнштейна в виде ( $\bar{d} - r_i$ ), где  $r_i$  - структурный радиус иона. Установлен тип ближней сольватации катионов ТАА в изученных растворителях: положительная, если параметр ( $\bar{d} - r_i$ ) > 0; отрицательная - при значениях ( $\bar{d} - r_i$ ) < 0. Расчет разности ( $\bar{d} - r_i$ ) проведен с использованием 4-х шкал радиусов ионов ТАА: Робинсона-Стокса, Бартеля, Маркуса и Крумгальза. Показано, что адекватные величины меры гидрофобной гидратации ионов ТАА в воде ( $\bar{d} - r_i > 0$ ) можно получить для гидродинамического граничного условия «скольжения», которое зависит от шкалы структурных радиусов ионов ТАА. Основываясь на экспериментальных результатах исследования сольфобной сольватации ионов ТАА в воде, формамиде, этиленгликоле и моноэтанолamine, условно преимущество отдано шкале радиусов Ван-Ваальса Маркуса как наиболее физически обоснованной. Анализ результатов расчета величины  $\bar{d}$  для катионов ТАА в изученных растворителях показал, что эта характеристика для первых пяти симметричных ионов ТАА имеет наибольшее значение в воде, а меньше всего в МЭА. В ряду растворителей  $\text{H}_2\text{O} - \text{Ф} - \text{ЭГ} - \text{МЭА}$  величина  $\bar{d}$  уменьшается, что согласуется с ростом в этом ряду растворителей их вязкости. С целью устранения неоднозначностей при расчете количественных характеристик ближней сольватации разработан общий подход, основанный на использовании конкретной шкалы радиусов и гидродинамического условия «скольжения» иона при задании закона Стокса-Эйнштейна.

**Ключевые слова:** ионы тетраалкиламмония, электрическая проводимость, диффузия, длина диффузионного смещения, сольвофобная и отрицательная сольватация

**V.I. BULAVIN, I.N. VYUNNIK, A.V. KRAMARENKO, A.I. RUSINOV**

### **SPECIFICS OF ESTABLISHING TETRAALKYLAMMONIUM IONS NEAR SOLVATION' IN SOLVENTS WITH A SPATIAL NETWORK OF H-BONDS**

Diffusion coefficient and diffusion displacement length ( $\bar{d}$ ) of 5 tetraalkylammonium (TAA) ions (from  $\text{Me}_4\text{N}^+$  to  $\text{Pe}_4\text{N}^+$ ) in water, ethylene glycol (EG), formamide (F), and monoethanolamine (MEA) are calculated from literature data on the limiting molar electrical conductivity of these ions at 298.15 K. The sign of deviation from the Stokes-Einstein law in the form ( $\bar{d} - r_i$ ), where  $r_i$  is ion structural radius as a criterion for solvation of ions is used. In these solvents type of near solvation for TAA cations was established: positive if the parameter It is shown that adequate values of the degree of hydrophobic hydration of TAA ions in water > 0 can be obtained for the hydrodynamic boundary slip condition > 0 ; negative - for values ( $\bar{d} - r_i$ ) < 0. The difference ( $\bar{d} - r_i$ ) using 4 scales of TAA ions radii was calculated: Robinson-Stokes, Barthel, Marcus and Krumgalz. It is shown

© В.І. Булавін. І.М. В'юник. А.В. Крамаренко. О.І. Русинов. 2020

that adequate values of the degree of hydrophobic hydration of TAA ions in water ( $\bar{d} - r_i > 0$ ) can be obtained for the hydrodynamic boundary "slip" condition. The last depend on the scale of TAA ions structural radii. We analysed experimental results of studying solvophobic solvation of TAA ions in water, formamide, ethylene glycol and monoethanolamine and concluded that the van der Waals Marcus radius scale is the most physically reasonable. Parameter  $\bar{d}$  has maximum value in water and minimum one in monoethanolamine for the first five symmetric TAA ions in these solvents. In the series of H<sub>2</sub>O - F - EG - MEA value  $\bar{d}$  decreases. This is consistent with the increase in viscosity in this range of solvents. In order to eliminate ambiguities in calculating the quantitative characteristics of near solvation, a general approach was developed. This approach based on the use of a specific scale of radii and hydrodynamic condition of ion "slip" when setting the Stokes-Einstein law.

**Keywords:** tetraalkylammonium ions, diffusion, electrical conductivity, diffusion displacement length, solvophobic and negative solvation

В розробленому в роботі [1] підході до визначення сольватованості однозарядних іонів у воді знайшлася можливість і для пояснення зовсім іншого механізму впливу іонів з низькою густиною заряду та з аполярними гідрофобними групами на трансляційний обмін молекулами води. У впливі так званих амфіфільних іонів на трансляційну рухомість молекул води на перше місце виступає не заряд, а їх власний розмір [2]. Однак при встановленні сольватованості іонів тетраалкіламонію (ТАА) виникають неоднозначності як конкретного (тільки для іонів ТАА), так і загального (для всіх іонів) характеру. Як міру ближньої гідратації в роботі [1] запропоновано відхилення від закону Стокса-Ейнштейна у вигляді різниці ( $\bar{d} - r_i$ ) між довжиною трансляційного зміщення іона ( $\bar{d}$ ) і структурним радіусом ( $r_i$ ). Ідея використання різниці ( $\bar{d} - r_i$ ) полягає у відніманні структурного радіуса від експериментально розрахованої за рівнянням закону Стокса-Ейнштейна величини  $\bar{d}$ . Цим самим ми проводимо корегування (нормування) на в'язкість розчинника. Обґрунтованість такого вибору різниці ( $\bar{d} - r_i$ ) в якості кількісної міри впливу іона на рухомість найближчих до нього молекул розчинника було проведено в роботі [3] з використанням коефіцієнта тертя, величина якого не залежить від природи діючої на частинку сили [4]. В роботі [3] було показано, що параметр ( $\bar{d} - r_i$ ) впливає з різниці між загальним ( $\zeta$ ) та в'язкісним ( $\zeta_V$ ) коефіцієнтами тертя, що відповідно характеризуються параметрами  $\bar{d}$  і  $r_i$ . Параметр  $\bar{d}$  розглядається нами [1, 3] як мікроскопічна характеристика довжини деякого дискретного зміщення, яку іон проходить за характерний час між двома рівноважними положеннями. Величина  $\bar{d}$  залежить від структурного радіуса іона, температури і розчинника.

Встановлена в роботі [1] кореляція між знаком відхилення ( $\bar{d} - r_i$ ) від закону Стокса-Ейнштейна і сольватованістю іонів за Самойловим [5] у воді свідчить про те, що дифузія зв'язана з ближньою сольватацією іонів, а параметр  $\bar{d}$  є її кількісною характеристикою.

Механізм впливу іонів ТАА на рухомість молекул в розчинниках з просторовою сіткою Н-зв'язків, до яких належить і вода, залишається ще далеко не розробленим [6]. Просторова сітка визначає [6] особливість теплового руху молекул розчинника і характеризується певними властивостями. Серед останніх пружність і лабільність сітки Н-зв'язків. Зав-

дяки пружності структура розчинника [6] прагне до початкової конфігурації. Внаслідок прояву лабільності іони створюють навколо себе структуру із молекул води, яка перешкоджає їх тепловому руху. Легка змінюваність сітки Н-зв'язків біля аполярних груп іонів ТАА, їх здатність легко утворювати [6] великі порожнини та слабе утримання іонами молекул води дозволяють вибрати для них гідродинамічну граничну умову «ковзання» (в рівнянні закону Стокса-Ейнштейна коефіцієнт  $f = 4\pi$  [3]). Слабе утримання амфіфільними іонами ТАА молекул розчинника, з одного боку, сприяє їх вільному руху, а з другого – додаткове гальмування сітки Н-зв'язків визначає їх рух: іони будуть немов би прослизати між молекулами розчинника, що рухаються в протилежному по відношенню до іонів напрямку. Звертаємо увагу на те, що розрахований параметр  $\bar{d}$  за умови «ковзання» на 50 % більше, чим для гідродинамічної умови «прилипання» ( $f = 6\pi$  [3]). Питання вибору гідродинамічної умови і для інших іонів у воді ще не має однозначного рішення [7].

Структурний радіус іона розглядали як його невід'ємну і незмінну властивість, як характеристику, що кількісно враховує його поведінку в континуальному наближенні [4]. Слід звернути увагу на те, що  $r_i$  не використовується в розрахунках  $\bar{d}$ . Однак на відміну від гідрофільно гідратованих іонів структурні радіуси амфіфільних іонів ТАА не є однозначними [8,9]. Для цих іонів існує декілька шкал іонних радіусів [8,9]. В таблиці 1 наведено 4 найбільш широко використовувані шкали радіусів. Як видно з табл. 1, різниця між розмірами окремого іона за різними шкалами складає до 30 %.

Таблиця 1– Радіуси іонів тетраалкіламонію за різними шкалами

Іон	Радіуси іонів ( $r_{ij}$ , 10 <sup>10</sup> , м)			
	Робінсон- Стокс [10] ( $r_{1j}$ )	Маркус [11] ( $r_{12}$ )	Бартель [12] ( $r_{13}$ )	Крумгальз [9] ( $r_{14}$ )
Me <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	3,42	2,80	2,51	2,16
Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	4,00	3,37	3,08	2,80
Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	4,52	3,79	3,49	3,35
Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	4,94	4,13	3,81	3,83
Pe <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	5,29	4,43	5,14*	4,30

Гідратація іонів не є наслідком сильної їх взаємодії з молекулами води. Відповідно з уявленнями Кесслера [4] гідрофобна гідратація (ГГ) не є принципово новим явищем, вона представляє собою лише деяку специфічну особливість загального явища сольватації. Специфічна особливість ГГ згідно до поглядів

Самойлова [2] пов'язана з гальмівною дією розчиненої складової гідрофобної частинки у складі іона ТАА на трансляційний рух молекул розчинника. Відповідно до [2], іон ТАА в силу власного об'єму оказує на трансляційний рух молекул води гальмівну дію. Стабілізація структури води поблизу аполярних груп катіона ТАА пов'язується [2] з ефектом перешкоди. В утворенні гідратної оболонки іонів ТАА має місце деяка специфіка взаємодії між молекулами структурованого розчинника, зумовлена промотуючою [4] (індукуючою [13]) дією аполярних груп у складі цих іонів. В результаті такого впливу поблизу аполярних груп амфифільних іонів ТАА утворюється структура із молекул води. При цьому скорочується відстань між молекулами води [4] від 0, 285 нм до 0,280 нм, що свідчить про посилення Н-зв'язків у порівнянні з Н-зв'язками у об'ємній воді. Таким чином, ГГ полягає в промотуванні та стабілізації структури води [4] складовими частинками амфифільних іонів ТАА. Іншими словами, при сольватації амфифільних іонів ТАА відбувається хімічне зв'язування ними молекул води Н-зв'язками. Оскільки ці структури є більш міцними, чим в чистому розчиннику, їх можна розглядати як сольватні оболонки, а сольватацію – позитивною сольвофобною.

Зі збільшенням розміру неполярних груп у складі іонів ТАА стабілізується утворена біля них структура із молекул розчинника, що зумовлює посилення сольватації цих іонів, яка перешкоджає тепловому руху молекул в сольватних оболонках.

Від'ємний температурний коефіцієнт ( $TK < 0$ ) параметра  $\bar{d}$  або  $(\bar{d} - r_i)$  для гідрофобно сольватованих іонів ТАА у воді є надійним критерієм гідрофобної

гідратації. Цей коефіцієнт є підтвердженням того, що сольвофобна сольватація іонів є ендотермічним процесом реструктуризації оточуючих молекул розчинника шляхом утворення клатратних структур, який перебігає зі зменшенням ентропії. На відміну від гідрофобної гідратації (критерій  $TK = \frac{\partial \bar{d}}{\partial T} < 0$  або

$TK = \frac{\partial(\bar{d} - r_i)}{\partial T} < 0$  відповідає зростанню  $\bar{d}_1 > \bar{d}_2$  при збільшенні температури ( $T_2 > T_1$ )), сольвофільна сольватація ( $TK = \frac{\partial \bar{d}}{\partial T} > 0$  або  $TK = \frac{\partial(\bar{d} - r_i)}{\partial T} > 0$  відповідає падінню  $\bar{d}_2 > \bar{d}_1$  зі зростанням температури ( $T_2 > T_1$ )).

Із аналізу результатів розрахунку величини  $\bar{d}$  для катіонів ТАА у воді, формаміді (Ф), етиленгліколі (ЕГ) та моноетаноламіні (МЕА) видно (табл. 2), що ця характеристика для перших п'яти симетричних іонів ТАА має найбільше значення у воді, а найменше в МЕА. В ряду  $H_2O - \Phi - EG - MEA$  величина  $\bar{d}$  зменшується, що узгоджується зі зростанням в цьому ряду розчинників їх в'язкості. Дещо порушується цей ряд при зміні коефіцієнта дифузії іонів ТАА (табл. 2):  $H_2O - \Phi - MEA - EG$ .

Цікаво, що адекватні величини міри ГГ іонів ТАА у воді  $(\bar{d} - r_i) > 0$  можна отримати для гідродинамічної граничної умови «ковзання» ( $f = 4\pi$ ) незалежно від шкали структурних радіусів іонів ТАА [9-12] (табл. 3), а для гідродинамічної умови «прилипання» – крім шкали Робінсона-Стокса [10].

Таблиця 2– Коефіцієнт дифузії ( $D_i^0$ ) та довжина трансляційного зміщення ( $\bar{d}$ ) іонів тетраалкіламонію у воді, етиленгліколі, моноетаноламіні та формаміді при 298,15 К

Іон	$D_i^0 \cdot 10^9, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$				$\bar{d} \cdot 10^{10}, \text{ м}$			
	$H_2O$	ЕГ	МЕА	Ф	$H_2O$	ЕГ	МЕА	Ф
$Me_4N^+$	1,20	0,074	0,099	0,341	3,06	2,62	1,93	2,91
$Et_4N^+$	0,87	0,057	0,058	0,277	4,22	3,40	3,30	3,58
$Pr_4N^+$	0,62	0,046	–	0,207	5,88	4,21	–	4,79
$Bu_4N^+$	0,52	0,039	0,043	0,177	7,13	4,92	4,44	5,60
$Pe_4N^+$	0,46	0,030	–	0,153	7,92	6,48	–	6,48

Таблиця 3– Значення параметра  $(\bar{d} - r_i)$  для іонів тетраалкіламонію у воді, етиленгліколі, моноетаноламіні та формаміді при 298,15 К з використанням різних шкал радіусів цих іонів (табл. 1)

Іон	$(\bar{d} - r_{in}) \cdot 10^{10}, \text{ м}$							
	$(\bar{d} - r_{i1})$	$(\bar{d} - r_{i2})$	$(\bar{d} - r_{i3})$	$(\bar{d} - r_{i4})$	$(\bar{d} - r_{i1})$	$(\bar{d} - r_{i2})$	$(\bar{d} - r_{i3})$	$(\bar{d} - r_{i4})$
	Вода				Етиленгліколь			
$Me_4N^+$	-0,36	0,26	0,55	0,90	-0,80	-0,18	0,11	0,46
$Et_4N^+$	0,22	0,85	1,14	1,42	-0,60	0,03	0,32	0,60
$Pr_4N^+$	1,36	2,09	2,39	2,53	-0,31	0,42	0,72	0,86
$Bu_4N^+$	2,19	3,00	3,32	3,30	-0,02	0,79	1,11	1,09
$Pe_4N^+$	2,63	3,49	2,78	3,62	1,19	2,05	1,34	2,18
	Моноетаноламін				Формамід			
$Me_4N^+$	-1,49	-0,87	-0,58	-0,23	-0,51	0,11	0,40	0,75
$Et_4N^+$	-0,70	-0,07	0,22	0,50	-0,42	0,21	0,50	0,78
$Pr_4N^+$	–	–	–	–	0,27	1,00	1,30	1,44
$Bu_4N^+$	-0,50	0,31	0,63	0,61	0,66	1,47	1,79	1,77
$Pe_4N^+$	–	–	–	–	1,19	2,05	1,34	2,18

Враховуючи зауваження Маркуса [7] і Кузнецової [15] ми відмовилися від використання шкали радіусів катіонів ТАА Крумгальза [9]. Спираючись на експериментальні результати дослідження ближньої сольватації іонів ТАА у воді [1,3,16], формаміді [16], етиленгліколі [16,17] та моноетаноламіні [14] про їх сольвофобну сольватацію, умовно віддано перевагу шкалі радіусів Ван-дер-Ваальса Маркуса [11] як найбільш фізично обґрунтованій (табл. 1). В зведеній таблиці 4 наведено критерій сольватованості іонів ТАА в воді, Ф, ЕГ, МЕА при стандартній температурі 298,15 К. Як видно із табл. 4, іони ТАА характеризуються при цій температурі адекватними позитивними величинами критерію сольватованості  $(\bar{d} - r_i) > 0$ . Виключенням із цієї закономірності є іон  $\text{Me}_4\text{N}^+$  в ЕГ та іони  $\text{Me}_4\text{N}^+$  і  $\text{Et}_4\text{N}^+$  в МЕА. Однак останнє узгоджується з даними [14], згідно з якими іон  $\text{Me}_4\text{N}^+$  в МЕА сольватований негативно. Від'ємна величина  $(\bar{d} - r_i) = -0,07 \cdot 10^{-10}$  м для іона  $\text{Et}_4\text{N}^+$  невелика і логічно вписується в ряд  $\text{Me}_4\text{N}^+ - \text{Et}_4\text{N}^+ - \text{Bu}_4\text{N}^+$  (табл. 4).

Таблиця 4– Значення параметра  $(\bar{d} - r_i)$  для іонів тетраалкіламонію у воді, етиленгліколі, моноетаноламіні та формаміді при 298,15 К з використанням шкали радіусів Маркуса

Іон	$(\bar{d}_i - R_2) \cdot 10^{10}$ , м			
	H <sub>2</sub> O	Ф	ЕГ	МЕА
$\text{Me}_4\text{N}^+$	0,26	0,11	-0,18	-0,87
$\text{Et}_4\text{N}^+$	0,85	0,21	0,03	-0,07
$\text{Pr}_4\text{N}^+$	2,09	1,00	0,42	–
$\text{Bu}_4\text{N}^+$	3,00	1,47	0,79	0,31
$\text{Pe}_4\text{N}^+$	3,49	2,05	2,05	–

За знаком  $\text{TK} > 0$  іон  $\text{Me}_4\text{N}^+$  сольватований у воді [1] і ЕГ [3] сольвофільно, що узгоджується з висновками [14]. Факт сольвофобної сольватації іонів  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в етиленгліколі узгоджується з результатами [16,17], в формаміді – з висновками [16].

На підставі порівняльного аналізу результатів розрахунку критерію сольватованості іонів ТАА в розчинниках з просторовою сіткою Н-зв'язків: H<sub>2</sub>O, Ф, ЕГ, МЕА – зроблено наступні висновки:

1. Установлено, що розраховані кількісні характеристики ближньої сольватації іонів ТАА в розчинниках з просторовою сіткою Н-зв'язків не є однозначними.

2. З метою усунення неоднозначностей розроблено загальний підхід до розрахунку характеристики ближньої сольватації іонів ТАА, заснований на використанні конкретної шкали радіусів та гідродинамічної умови «ковзання» іона при задаванні закону Стокса-Ейнштейна.

#### Список літератури

1. Bulavin V.I. Diffusion and microscopic characteristics of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions/ V.I. Bulavin, I.V. V'yunyuk, Y.I. Lazareva // Ukrainian Journal of Physics, 2017. – V. 62. – № 9. – P. 769-778.
2. Самойлов О.Я. К основам кинетической теории гидрофобной

гидратации в разбавленных водных растворах/ О.Я. Самойлов // Журнал физической химии. – 1978. – Т. 52. – № 8. – С.1857-1862.

3. Булавин В.І. Ближня сольватація іонів тетраалкіламонію в етиленгліколі і у воді/ В.І. Булавин, І.М. В'юнук, А.В. Крамаренко, О.І. Русінов, В.О. Мінаков // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2019. – №2. – С. 63-68.
4. Кесслер Ю.М. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика/ Ю.М. Кесслер, А.Л. Зайцев. – Л.: Химия. – 1989. – 308 с.
5. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов/ О.Я. Самойлов – М.: Изд-во АН СССР. – 1957. – 183 с.
6. Родникова М.Н. Пространственная сетка водородных связей в жидкости и растворах/ М.Н. Родникова // Сборник избранных трудов IV Международного конгресса «Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине». – СПб. – 2006. – С. 100-108. www.biophys.ru/archive/congress2006/pro-p100.pdf
7. Marcus Y. Are ionic Stokes radii of any use? / Marcus Y. // Journal of Solution Chemistry. –2012. – V. 41. – № 11. – P.2082–2090.
8. Карапетян Ю.А. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов / Ю.А. Карапетян, В.П. Эйчис – М.: Химия. – 1989. – 256 с.
9. Krumgalz B.S. Dimensions of tetraalkyl(aryl)onium ions / Krumgalz B.S. // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1. – 1982. – P. 437-449.
10. Робинсон Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс – М.: Изд-во ИЛ. – 1963. – 646 с.
11. Marcus Y. Ions in solution and their solvation. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2015. – 298 p.
12. Barthel J. Tetraalkylammonium bromides in methanol: small angle neutron scattering and vapor pressure measurements / J. Barthel, L. Klein, W. Kunz, P. Calmettes, P. Turq // Journal of Solution Chemistry. –1994. – V. 23. – № 9. – P. 955-971.
13. Gordon J.E. Organic chemistry of electrolyte solutions / J.E. Gordon. – N.Y. : John Wiley & Sons. – 1975. – 554 p.
14. Rodnikova M.N. Отрицательная и сольвофобная сольватация ионов в моноэтаноламинe / M.N. Rodnikova, T.A. Nosova, V.G. Markova, K.T. Dudnikova //Doklady Akademii nauk.–1992. – V. 327. – № 1. – P. 96-99.
15. Кузнецова Е.М. Интерпретация ионных радиусов Стокса в растворах электролитов// Ж. физ. химии, 2005.– Т. 79. – № 7. – С.1321-1324.
16. Kustov A.V. Temperature and length scale dependence of tetraalkylammonium ion solvation in water, formamide, and ethylene glycol / A.V. Kustov, N.L. Smirnova // The Journal of Physical Chemistry B. – 2011. – V. 115. – № 49. – P.14551-14555.
17. Kalugin O.N., Lebed A.V., Vyunnik I.N. Properties of 1-1 electrolytes solutions in ethylene glycol at temperatures from 5 to 175 °C Part 2 / O.N. Kalugin //J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1998. – V. 94. – № 15. – P. 2103-2107.

#### References (transliterated)

1. Bulavin V.I., V'yunyuk I.M., Lazareva Y.I. Diffusion and microscopic characteristics of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions//Ukrainian Journal of Physics, 2017. – V. 62. – № 9. – P.769-778.
2. Samoilov O. Y. K osnovam kineticheskoy teorii gidrofobnoj gidratatsii v razbavlennech vodnyh rastvorach/ O.Y. Samoilov //Zhurnal fizicheskoy khimii. – 1978. – T. 52. – № 8. – S.1857-1862.
3. Bulavin V.I. Bliznja sol'vatsiya ioniv tetraalkilamjnuju v etilenglikolje I v vode/ V.I. Bulavin, I.M. V'yunyuk, A.V. Kramarenko, O.I. Rusinov, V.O. Minakov // Visnyk Nazional'nogo technichnogo universitetu «KhPI». Serija: Khimija, khimichna tehnologija ta ekologija. – 2019. – №2. – S. 63-68.
4. Kessler Yu.M. Sol'vofobnyje jeffekty. Teorija, jeksperiment, praktika/ Yu.M. Kessler, A.L. Zajcev. – L.: Khimija. – 1989. – 308 s.
5. Samoilov O. Y. Struktura vodnyh rastvorov jelektrolitov i gidratatsiya ionov, USSR Acad. of Sciences Publ., Moscow, 1957. – 183 p.
6. Rodnikova M.N. Prostranstvennaja setka vodorodnyh svjazej v zhidkosti i rastvorach / M.N. Rodnikova // Sbornik izbrannykh trudov IV Mezhdunarodnogo kongressa «Slabuje i sverchslabyje polja i izluchenija v biologii s medicine». – SPb. – 2006. – S. 100-

108. [www.biophys.ru/archive/congress2006/pro-p100.pdf](http://www.biophys.ru/archive/congress2006/pro-p100.pdf)
7. Marcus Y. Are ionic Stokes radii of any use? // *J Solution. Chem.* – 2012. – V. 41. – № 11. – P.2082–2090.
  8. Karapetjan Yu.A. Fiziko-khimicheskiye svoystva jelektrolitnykh nevodnykh rastvorov / Karapetjan Yu.A., V.P.Jejchis – M.: Khimija. – 1989. – 256 s.
  9. Krumgalz B.S. Dimensions of tetraalkyl(aryl)onium ions / Krumgalz B.S. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1.* – 1982. – P. 437-449.
  10. Robinson R. Rastvory jelektrolitov /R. Robinson, R. Stoks – M.: Izd-vo IL. – 1963. – 646 s.
  11. Marcus Y. Ions in solution and their solvation. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2015. – 298 p.
  12. Barthel J. Tetraalkylammonium bromides in methanol: small angle neutron scattering and vapor pressure measurements / J. Barthel, L. Klein, W. Kunz, P. Calmettes, P. Turq // *Journal of Solution Chemistry.* –1994. – V. 23. – № 9. – P. 955-971.
  13. Gordon J.E. Organic chemistry of electrolyte solutions / J.E. Gordon. – N.Y. : John Wiley & Sons. – 1975. – 554 p.
  14. Rodnikova M.N. Otricateľ'naja I sol'vofobnaja sol'vatacija ionov v monoetanalamine / M.N. Rodnikova, T.A. Nosova, V.G. Markova, K.T. Dudnikova // *Doklady Akademii nauk.*–1992. – V. 327. – № 1. – P. 96-99.
  15. Kuznecova E.M. Interpretacija ionnyh radiusov Stoksa v rastvorah jelektrolitov// *Zh. fiz. himii*, 2005. – T. 79. – № 7. – S.1321-1324.
  16. Kustov A.V. Temperature and length scale dependence of tetraalkylammonium ion solvation in water, formamide, and ethylene glycol / A.V. Kustov, N.L. Smirnova // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2011. – V. 115. –№ 49.– P.14551-14555.
  17. Kalugin O.N., Lebed A.V., Vyunnik I.N Properties of 1-1 electrolytes solutions in ethylene glycol at temperatures from 5 to 175 °C Part 2.//*J. Chem. Soc., Faraday Trans.*– 1998. – V. 94.– № 15. – P. 2103-2107.

Надійшла (received) 16.04.2020

### *Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Булавін Віктор Іванович (Булавин Виктор Иванович, Bulavin Viktor Ivanovych)** – кандидат хімічних наук, професор НТУ "ХПІ", завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707-64-92 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3451-1613>; e-mail: bulavin@kpi.kharkov.ua.

**В'юнник Іван Миколайович (Вьюнник Иван Николаевич, V'unik Ivan Nikolajevych)** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії ХНУ ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707-54-83 e-mail: vladdal@gmail.com.

**Крамаренко Андрій Вікторович (Крамаренко Андрей Викторович, Kramarenko Andrii Viktorovych)** – старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707-68-32; e-mail: avkramar@gmail.com.

**Русінов Олександр Іванович (Русинов Александр Иванович, Rusinov Alexandr Ivanovych)** – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707-61-20 e-mail: supre-santa@mail.ru.