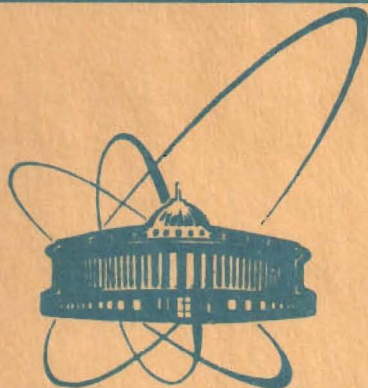


80-14



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

1600/2-80

7/4-80
P17-80-14

Н.Горский

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПЕРВЫХ ГИДРАТАЦИОННЫХ СФЕР
ИОНОВ В РАСТВОРАХ

1980

Горский Н.

P17-80-14

Определение физических характеристик
первых гидратационных сфер ионов в растворах

Сообщаются результаты вычисления нормальных частот колебаний связей ион- OH_2^+ , микровязкостей η и корреляционных времен элементарных процессов переориентаций молекул H_2O первых гидратационных сфер r_0^{\pm} , а также радиусов ионов в растворах r_1 .

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1980

Gorski N.

P17-80-14

Determination of Physical Characteristics
of the First Hydration Shells in Solutions

The results of calculation of normal vibration frequ-

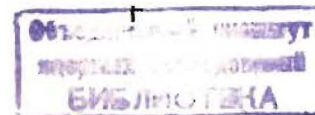
Отсутствие разработанной теории электролитов и слабое развитие экспериментальных методов их исследования на атомарно-молекулярном уровне не разрешает в настоящее время непосредственное определение микросвойств этих систем. Наиболее результативными поэтому всё ещё оказываются полуэмпирические подходы, в которых на основании имеющихся экспериментальных термодинамических характеристик и модельных представлений нащупываются и выявляются те или иные основные микросвойства и закономерности растворов. Не решая проблемы электролитов в целом, в силу чрезвычайной сложности динамики и структуры этих систем, и концентрируясь на рассмотрении только ее отдельных задач, эти методы тем не менее вносят весомый вклад в становление и развитие физических представлений о растворах.

В этой работе излагается один из таких подходов и приводятся полученные при этом данные о ряде физических характеристик состояния ионов в электролитах. Большинство из определенных параметров для ЗГ рассмотренного иона оценено впервые.

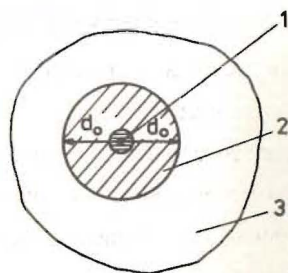
Расчет нормальных частот колебаний $M^{\pm}\text{OH}_2$ связей

Знание частот колебаний ион-молекула воды, представляя самостоятельный интерес, служит также ключом для оценки ряда физических величин первых гидратационных сфер ионов. Определение всего спектра частот является пока что неразрешимой задачей. К счастью, однако, для получения многих физических параметров знание всего спектра не обязательно. Вполне достаточно иметь только данные о характеристических частотах. Здесь дело обстоит примерно так же, как и при расчете ряда физических свойств кристаллов на основании дебаевской характеристической частоты.

Рассмотрим кратко явления, сопровождающие растворение соли в такой жидкости, как вода. Появление иона в пространственной



сетке воды приводит к драматическим последствиям. Из-за структурной неэквивалентности иона и молекулы воды, а также из-за сильного электростатического взаимодействия между ними происходит разрушение структуры ближайших к иону областей воды, как бы их оплавление и образование новой структуры. Вокруг иона возникает сфера с другими физическими свойствами. Первый слой молекул воды этой сферы называют первой гидратационной сферой (в дальнейшем просто гидратационная сфера). Дело обстоит примерно так, как это схематически показано на рис. 1.



Состояние иона в растворе.

1 - ион,

2 - гидратационная сфера,

3 - вода,

d_0 - расстояние между центрами иона и атома кислорода молекулы воды первой гидратационной сферы.

Известными физическими характеристиками гидратационной сферы в настоящее время являются длина $M^{q\pm} - OH_2$ связи d_0 и теплота гидратации иона $-\Delta H$, в основном определяемая взаимодействием между ионом и молекулами воды гидратационной сферы.

Этих двух характеристик достаточно для оценки частот нормальных колебаний $M^{q\pm} - OH_2$ связей в эйнштейновском приближении.

Как известно, в этом подходе предполагается, что все ядра молекулы или же кристалла колеблются с одной и той же мономатической частотой ν . Такая модель вполне адекватна, если

внутримолекулярные силы существенно превосходят межмолекулярные взаимодействия, а также, если молекула состоит из ядер двух типов, сильно различающихся по массе. При указанных условиях оптическая ветвь частот колебаний характеризуется узкой полосой частот, которая приближенно может быть описана одной мономатической частотой. Подобная ситуация, например, имеет место в молекулярных кристаллах и гидридах тяжелых металлов.

Посмотрим теперь, удовлетворяет ли одному из этих условий физическая картина состояний в системе ион-гидратационная сфера. Накопленный в настоящее время экспериментальный материал по энергиям гидратации ионов при последовательном присоединении молекул воды к центральному гидратируемому иону I однозначно говорит в пользу того факта, что в основном вся энергия гидратации определяется взаимодействием между центральным ионом и молекулами воды первой сферы. Вклад остальных слоев существенно меньше. Тем самым сила внутреннего взаимодействия в квазимолекуле ион-гидратационная сфера значительно выше межмолекулярной связи этого аквакомплекса со вторым и более далекими слоями молекул воды. Кроме этой компоненты, определенный вклад может еще вносить ион-ионная составляющая, возникающая из-за взаимодействия аквакомплексов друг с другом. Принимая, однако, во внимание тот факт, что весь расчет проводится в приближении бесконечно разбавленного раствора, мы можем заключить, что это меж-ионное взаимодействие равно нулю. Таким образом, физические условия состояния аквакомплекса в растворе удовлетворяют требованиям эйнштейновской модели и поэтому этот подход может быть применен для описания частотного спектра колебаний этой квазичастицы.

Сдвинем ион из положения равновесия в центре гидратационной сферы, например, на расстояние x , меньшее d_0 . В этом

случае на ион со стороны сферы будет действовать возвращающая сила F . Обычно принимается, что при малых отклонениях x весь процесс описывается законом Гука

$$F = -kx \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности k носит название силовой константы.

Затрачиваемая на это отклонение энергия U дается выражением

$$U = \int_0^x F dx = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2)$$

При отклонении иона из центра сферы на расстояние $x \geq d_0$ ион выходит из гидратационной сферы, т.е. дегидратируется, поэтому можно принять, что необходимая для этого энергия должна быть равна теплоте гидратации иона ΔH . Разница между теплотой и энергией гидратации несущественна для наших расчетов.

Следовательно,

$$\Delta H = \frac{1}{2} k d_0^2 \quad (3)$$

Опираясь на это равенство и используя уравнение (4) для гармонического осциллятора

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{kN}{M^*} \right)^{1/2} \quad (4)$$

где N, M^* - число Авогадро и приведенная масса осциллятора, можно найти выражение характеристической частоты колебания через ΔH и d_0 :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2\Delta H N}{d_0^2 M^*} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Так как нас здесь интересует частота нормальных колебаний $M-OH_2$ связи, то приведенную массу M^* нужно определить как

$$\frac{1}{M^*} = \frac{1}{M_{H_2O}} + \frac{1}{M_{H_2O}} \quad (6)$$

Таблица I

Силовые коэффициенты k и частоты нормальных колебаний ν $M-OH_2$ связей

Ион	$\Delta H \cdot 10^{19}$ Дж/молек /2/	$d_0 \cdot 10^{10}$ М /3/	k $N \cdot M^{-1}$	M_1 кг /4/	$M^* \cdot 10^{-1}$ кг /4/	$\nu \cdot 10^{-12}$ с ⁻¹	$\bar{\lambda} \cdot 10^{-2}$ М ⁻¹
Li ⁺	8,82	2,15	38,18	6,9	0,2006	10,80	360
Na	7,02	2,46	23,21	23,0	0,0991	5,93	198
K	5,62	2,94	13,00	39,1	0,0812	4,02	134
Rb	5,21	3,08	10,48	85,5	0,0673	3,28	109
Ce	4,65	3,30	8,54	133,0	0,0631	2,87	96
Ag	8,13	2,05	38,68	108,0	0,0649	6,19	206
Be ⁺⁺	41,75	1,62	317,60	9,0	0,1666	28,43	948
Mg	32,44	2,04	155,70	24,3	0,0967	15,16	505
Ca	26,81	2,38	94,82	40,1	0,0806	10,80	360
Sr	24,52	2,56	74,85	87,6	0,0670	8,75	292
Ba	22,23	2,73	59,61	137,3	0,0629	7,57	252
Ra	21,53	2,95	49,58	226,0	0,0600	6,74	225
Mn	31,19	2,22	126,50	54,9	0,0738	11,94	398
Co	34,66	2,09	158,33	58,9	0,0726	13,25	442
Ni	35,50	2,13	156,62	58,7	0,0726	13,18	439
Cu	35,36	2,01	175,54	63,5	0,0713	13,83	461
Zn	34,45	2,12	139,50	65,4	0,0709	12,29	410
Cd	30,50	2,35	110,60	112,4	0,0645	10,44	348
Pb	25,15	2,51	79,81	207,02	0,0604	8,58	286
Fe	32,44	2,09	148,20	55,9	0,0735	12,90	430
Sn	26,33	2,36	94,59	119,0	0,0640	9,62	320
Al ⁺⁺⁺	78,15	1,88	442,90	27,0	0,0927	25,04	835
Ce	59,74	2,60	176,80	140,0	0,0627	13,02	434
Sc	66,55	2,15	288,60	45,0	0,0778	18,52	617
Tl	70,30	2,24	280,00	204,0	0,0605	16,08	536
In	69,05	2,13	304,30	115,0	0,0643	17,29	576
La	55,29	2,74	147,30	139,0	0,0628	11,89	396
F ⁻	8,06	2,76/5/	21,16	19,0	0,1082	5,91	197
Cl	5,83	3,32/6/	10,58	35,4	0,0838	3,68	123
Br	5,28	3,4 /7/	9,14	79,9	0,0681	3,09	103
J	4,65	3,6 /8/	7,17	126,9	0,0635	2,64	88

$M_{\text{и}}, M_{\text{H}_2\text{O}}$ - соответственно молярные массы иона и молекулы воды (0,018 кг кмоль⁻¹).

В таблице I приведены рассчитанные по уравнениям (3) и (5) значения k и ν для 3I иона с различными атомными параметрами. Данные по теплотам гидратации ионов и по длинам связей заимствованы из работ /2/ и /3/.

Качественно полученные частоты нормальных колебаний хорошо согласуются с современными представлениями о природе ионов в водных растворах. Как известно, такие одновалентные ионы, как Li^+ , Na^+ и F^- , являются структурообразователями, а K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- и J^- - структуроразрушителями. Поэтому следовало ожидать, что частоты колебаний первой группы ионов должны быть выше характеристической частоты межмолекулярных колебаний воды, равной 175 см⁻¹ /9/, а частоты колебаний второй группы, наоборот, лежать ниже этого значения. Как можно видеть из таблицы I, такая закономерность и наблюдается в действительности.

Таблица 2

Частоты нормальных колебаний ν M-O₂ связей в см⁻¹

Ион	Методы определений						Расчет
	ИК /10/	Раман. /10/ /11/		Нейтр. /12/ /13/		/14/	
Ca ⁺⁺				380			360
Sr				312			292
Ba						238	252
Mn	395		375				398
Fe	389				320		430
					379		
Ni	405				296		439
Cu	440		390-435				461
Zn	364	380	370-390	390			410

Прямое количественное сопоставление вычисленных частот с соответствующими экспериментальными значениями, полученными методами инфракрасной (ИК), рамановской (Раман.) и нейтронной (Нейтр.) спектроскопий, дано в таблице 2 и указывает на приемлемую точность рассчитанных величин.

Определение микровязкостей ионов

Наличие надежных частот колебаний позволяет провести определение одного из важнейших параметров квазимолекулы ион-гидратационная сфера ее внутренней вязкости. Эту величину для простоты будем обозначать как микровязкость иона.

Знание микровязкостей ионов необходимо для определения ряда физических характеристик гидратационных сфер, а также для понимания природы некоторых процессов в электролитах, например, таких, как электропроводность и диффузия. Неудивительно поэтому, что уже с давних пор предпринимались усиленные попытки по их нахождению. Наиболее известная из них принадлежит Ойкену /15/, который, исходя из своих представлений о структуре воды, попытался определить эти величины. Однако каких-либо количественных результатов им при этом получено не было.

Для расчета микровязкостей ионов можно воспользоваться уравнением

$$\eta_i = \frac{2M\nu}{dN} \quad (7)$$

выражающим вязкость среды η_i через частоты межмолекулярных колебаний ν её составляющих частиц, молярной массы M и межмолекулярное расстояние d . Как известно, это соотношение выводится из фундаментального уравнения вязкости газов /16/.

Таблица 3

Вязкости гидратационных сфер (микровязкости ионов) и значения ΔE по Самойлову О.Я. /17/

Ион	$\eta_i \cdot 10^4$ кгм ⁻¹ с ⁻¹	ΔE кДжмоль ⁻¹ /17/	ΔE кДжмоль ⁻¹
Li ⁺	30,02	3,06	3,00
Na	14,41	1,05	1,18
K	8,17	-1,05	-0,22
Rb	6,36	-	-0,84
Cs	5,20	-1,38	-1,34
Ag	18,05		1,74
Be ⁺⁺	104,89		6,10
Mg	44,42		3,97
Ca	27,12	1,88	2,75
Sr	20,43		2,05
Ba	16,57		1,53
Ra	13,66		1,05
Mn	32,15		3,17
Co	38,89		3,64
Ni	36,98		3,52
Cu	41,13		3,78
Zn	34,65		3,36
Cd	26,55		2,70
Pb	20,43		2,05
Fe	36,89		3,51
Sn	24,36		2,48
Al ⁺⁺⁺	76,61		5,35
Ce	29,93		1,74
Sc	51,49		4,34
Tl	42,91		3,88
In	48,52		4,19
La	25,94		2,64
F ⁻	12,79		0,89
Cl	6,62	-1,13	-0,74
Br	5,43	-1,21	-1,24
J	4,38	-1,34	-1,77

Беря для M молекулярный вес H_2O , а для d длину $M-OH_2$ связи d_0 и используя определенные характеристические частоты ν , можно по уравнению (7) определить микровязкости ионов η_i . В таблице 3 приведены результаты этих расчетов.

Из-за отсутствия каких-либо экспериментальных данных по η_i -величинам прямая их проверка в настоящее время невозможна. Качественно, однако, они хорошо укладываются в рамки современных взглядов на природу ионов в водных растворах. Как и следовало ожидать, микровязкости структуроразрушителей K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- и I^- меньше вязкости воды, равной $8,94 \cdot 10^{-4}$ кгм⁻¹с⁻¹ (25°C). Микровязкости же всех структурообразующих ионов, наоборот, больше этой величины. Особенно впечатляют очень высокие значения микровязкостей ионов Al^{3+} и Be^{2+} , равные соответственно $77 \cdot 10^{-4}$ кгм⁻¹с⁻¹ и $105 \cdot 10^{-4}$ кгм⁻¹с⁻¹.

В связи с принципиальным характером значений микровязкостей для оценки природы ионов в растворах и выявления ряда других физических параметров гидратационных сфер, желательна их более тщательная количественная проверка.

Наиболее подходящей для этой цели является величина ΔE по Самойлову О.Я. /17/, представляющая разность высот потенциальных барьеров для прыжков молекул воды в гидратационной сфере E_i и в неразрушенной водной структуре E , т.е. $\Delta E = E_i - E$. Кроме этой величины можно еще привлечь корреляционные времена вращательных движений H_2O -молекул в гидратационных сферах τ_c , для которых также имеются соответствующие экспериментальные данные. Рассмотрим вначале первую возможность. По Самойлову /17/ выражение вязкости водного слоя, прилегающего непосредственно к иону, т.е. выражение микровязкости, записывается следующим образом:

$$\eta_i = B_i T_{\text{exp}} \left(\frac{E + \Delta E}{RT} \right), \quad (8)$$

а для вязкости чистой воды

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}} = B T_{\text{exp}} \left(\frac{E}{RT} \right). \quad (9)$$

Поделив (8) на (9) и принимая $B_i = B$ (по Самойлову), получим уравнение (10):

$$\eta_i = \eta_{\text{H}_2\text{O}} \exp \left(\frac{\Delta E}{RT} \right), \quad (10)$$

связывающее микровязкость с вязкостью чистой воды и дополнительной энергией ΔE . На основании уравнения (10) и были

оценены величины ΔE по рассчитанным значениям η_i с

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 8,94 \cdot 10^{-4} \text{ кгм}^{-1} \text{ с}^{-1} (25^\circ\text{C}). \text{ Они все приведены в таблице}$$

3. В третьем столбце для сопоставления даны экспериментальные значения по Самойлову, полученные им из температурных коэффициентов подвижности и диффузии ионов в растворах. Как видно из сравнения, во всех случаях наблюдается хорошее совпадение. Несколько большая разница для K^+ вполне понятна, если учесть близость η_{K} и $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$. В этом случае уже небольшая ошибка в определении η_i серьезно сказывается на ΔE - величине. Например, увеличение микровязкости K^+ на 10% от ее значения приводит уже к изменению знака ΔE .

Корреляционные времена τ_c элементарных процессов вращения молекул гидратационных сфер можно определить по уравнению Дебая

$$\tau_c = \frac{4\pi r^3 \eta}{3kT}, \quad (11)$$

связывающему эти величины с вязкостью среды η и радиусом вращающейся в ней молекулы r /18/. Используя в уравнении (11)

Таблица 4

Корреляционные времена τ_c^\pm элементарных вращательных движений H_2O -молекул первых гидратационных сфер ионов

Ион	$\tau_c^\pm \cdot 10^{12}$ с	$\tau_c^\pm \cdot 10^{12}$ (с)			
		4*	6*	8*	10*
Li ⁺	8,37	7,83	6,21	5,40	4,86
Na	4,02	4,86	4,32	3,78	3,51
K	2,28		2,43	2,43	2,43
Rb	1,77		1,62	1,89	2,16
Cs	1,45		1,35	1,89	1,89
Ag	5,03				
Be ⁺⁺	29,26				
Mg	12,39		14,04	11,07	9,45
Ca	7,57		9,45	7,83	6,75
Sr	5,69		8,37	7,02	6,21
Ba	4,62		7,29	5,94	5,4
Ra	3,81				
Mn	8,97				
Co	10,85				
Ni	10,31				
Cu	11,47				
Zn	9,66				
Cd	7,41				
Pb	5,70				
Fe	10,29				
Sn	6,79				
Al ⁺⁺⁺	22,21				
Ce	8,35				
Sc	14,36				
Tl	11,97				
In	13,53				
La	7,24				
F ⁻	3,58		6,21	5,40	4,86
Cl	1,85		2,43	2,43	2,43
Br	1,52		1,62	1,89	2,16
J	1,22		0,81	1,08	1,62

*) Используемые гидратационные числа ионов.

для η значения микровязкостей, а для радиуса молекулы воды величину, равную $1,40 \text{ \AA}$, получаем корреляционные времена переориентаций молекул H_2O гидратационных сфер. Определенные таким образом τ_c^\pm собраны в столбце 2 таблицы 4.

В третьем столбце приведены экспериментальные τ_c^\pm значения, полученные Гертцем и Цейдлером /19/ методом Я.М.Р.

Как видно из таблицы, между рассчитанными и экспериментальными корреляционными временами наблюдается хорошее согласие. Таким образом, проверка микровязкостей по величинам ΔE и τ_c^\pm указывает на их достаточно высокую точность.

Определение радиусов ионов в растворах

Полученные значения микровязкостей ионов разрешают теперь рассмотреть одну из актуальных структурных проблем электролитов - определение радиусов ионов в растворах. Известно, что знание истинных радиусов ионов в растворах имеет принципиальное значение для развития учения об электролитах /20/. Тем не менее до настоящего времени они были еще недоступны для непосредственного определения. При расчетах и толковании термодинамических данных используются пока что так называемые эффективные радиусы ионов /21,22/, представляющие собой скорректированные на тот или иной эмпирический параметр кристаллические радиусы.

Ионные радиусы в растворах можно оценить, опираясь на экспериментальные значения по эквивалентным электропроводностям ионов при бесконечном разбавлении λ_∞^\pm , по хорошо известному уравнению

$$\lambda_\infty^\pm = \frac{ZeF}{6\pi\eta r_i} \quad (12)$$

где Z - заряд иона,
 e - величина элементарного заряда,
 F - число Фарадея,
 η - вязкость среды, в которой движется ион,
 r_i - радиус иона.

Преобразуя это уравнение относительно r_i и подставляя численные значения для величины элементарного заряда и числа Фарадея, получим для радиуса иона в ангстремах:

$$r_i (\text{A}) = \frac{8,19 \cdot 10^{-6}}{\eta_i \lambda_\infty^\pm} \quad (13)$$

Здесь λ_∞^\pm берется в единицах $\text{Om}^{-1}\text{M}^2 \text{ г-экв}^{-1}$, а η_i - в $\text{кгм}^{-1}\text{с}^{-1}$.

В третьей колонке таблицы 5 приведены значения r_i , рассчитанные по уравнению (13) с использованием микровязкостей и эквивалентных электропроводностей ионов. Там же приведены, для сопоставления, кристаллические радиусы ионов различных систем: r_G - Гольдшмидта /4/, r_P - Паулинга /4/, r_{M-X} - Мельвин-Хьюза /4/, r_{G-A} - Гуарри-Адриана /23/, r_{IN} - оболочки инертных газов /4/ и стоксовские радиусы ионов в растворах - r_S . Сравнение r_i - величин с ними показывает, что по своим абсолютным значениям определенные радиусы хорошо согласуются с кристаллическими.

Как известно, абсолютные значения радиусов ионов в кристаллах не достоверны. Этим и объясняется наличие такого большого количества систем. Причина этого состояния кроется в отсутствии объективного критерия разделения суммарной длины связи катион-анион в кристалле на ионные составляющие. Для этого необходимы дополнительные предположения. Хотя изложенный здесь метод и не использует в явном виде критерий разделения, в неявном виде он все же вводится в расчет через энергии гидратации ионов.

Таблица 5. Эквивалентные электропроводности ионов при бесконечном разбавлении при 25°C и их радиусы в растворах r_i , r_s и в кристаллах (пояснения см. в тексте)

Ион	$\lambda_{\infty}^{\pm} \cdot 10^4$ Ом ⁻¹ ·см ² ·г-экв ⁻¹	$r_i \cdot 10^{10}$ М	$r_g \cdot 10^{10}$ М	$r_p \cdot 10^{10}$ М	$r_{M-X} \cdot 10^{10}$ М	$r_{G-A} \cdot 10^{10}$ М	$r_{IN} \cdot 10^{10}$ М	$r_s \cdot 10^{10}$ М
Li ⁺	38,6	0,71	0,78	0,60	0,76	0,94	0,82	2,37
Na	50,1	1,13	0,98	0,95	1,012	1,17	0,95	1,83
K	73,5	1,36	1,33	1,33	1,34	1,49	1,33	1,25
Rb	77,8	1,66	1,49	1,48	1,488	1,63	1,48	1,18
Cs	77,2	2,04	1,65	1,69	1,678	1,86	1,69	1,19
Ag	61,9	0,73	1,13	1,26	1,011		1,26	1,48
Be ⁺⁺⁺	45,0	0,35	0,34	0,31	0,314		0,44	4,07
Mg	53,0	0,70	0,78	0,65	0,78		0,82	3,46
Ca	59,5	1,02	1,06	0,99	1,051		1,18	3,08
Sr	59,4	1,35	1,27	1,13	1,175		1,32	3,08
Ba	63,6	1,55	1,43	1,35	1,395		1,53	2,88
Ra	66,8	1,80						2,74
Mn	53,5	0,95	0,91	0,80	0,83		0,93	3,42
Co	49	0,88	0,82	0,72	0,78			3,74
Ni	54	0,82	0,78	0,69	0,74			3,39
Cu	55	0,72	1,01					3,33
Zn	54	0,88	0,83	0,74	0,566		0,88	3,39
Cd	54	1,14	1,03	0,97	0,99		1,14	3,39
Pb	70	1,15	1,32	1,21	1,28			2,62
Fe	53,5	0,83	0,83	0,75	0,80			3,42
Al ⁺⁺⁺	63	0,49	0,57	0,50	0,55		0,72	4,36
Ce	69,6	1,18			1,18			3,95
La	69,6	1,36	1,22	1,15	1,14		1,39	3,95

Однако учет того факта, что как нормальные частоты колебаний, так и микровязкости ионов зависят как корень квадратный от энергии гидратации, существенно ослабляет неопределенность, связанную с необъективностью критерия разделения, в связи с чем можно ожидать получения этим способом более точных значений ионных радиусов.

В заключение рассмотрим ещё стоковские радиусы ионов. Как известно, при их расчете по уравнению (13) для η_i берется просто вязкость чистой воды, т.е. полностью игнорируется экспериментально установленный факт изменения вязкости воды при растворении в ней солей /24/. Широко распространено мнение о том, что стоковские радиусы - это радиусы гидратированных ионов, т.е. ионов совместно с их гидратными оболочками, ставится под сомнение их же абсолютными значениями. Например, как видно из таблицы 5, стоковские радиусы таких ионов, как K^+ , Rb^+ и Cs^+ , меньше их кристаллических радиусов. Совершенно очевидно, что этот факт не находит объяснения в приведенной концепции стоковских радиусов. Тем самым вопрос о физическом смысле стоковских радиусов следует считать открытым.

Автор считает своим приятным долгом выразить признательность Ю.М.Останевичу за ряд ценных замечаний.

Литература

1. Kebarle P. In: Modern Aspects of Electrochemistry, vol 9 /Ed. J.O'M. Bockris, V.E. Corway/, Plenum Press, 1974, p.p. 1-48.
2. Васильев В.П., Золотарев Е.К., Капустинский А.Ф., Мищенко К.П., Подгорная Е.А., Яцимирский К.Б. ЖФХ, 1960, 34, с.1963.
3. Дракин С.И. Журнал структурной химии, 1963, 4, с.514.
4. Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. "Химия", Л., 1967.

5. Hertz H.G., Radle G. Ber.Bunsenges. Physik.Chem., 1973, 77, p.521.
6. Дорощ А.К., Бришевский А.Ф. Журнал структурной химии, 1964, 5, с.842.
7. Lawrence R.M., Kruh R.F. J.Chem.Phys., 1967, 47, p.4758.
8. Brady G.W. J.Chem.Phys., 1960, 33, p.1079.
9. Eisenberg D., Kauzmann W. The Structure and Properties of Water. Oxford, Clarendon Press, 1969, p.243.
10. Nakagawa I., Shimanouchi T. Spectrochim.Acta, 1964, 20, p.429.
11. Mathieu J.P. J.Inorg.Nucl.Chem., 1958, 8, p.33.
12. Irish D.E., McCarrol B., Young T.F. J.Chem.Phys., 1963, 39, p.3436.
13. Prask H.J., Boutin H. J.Chem.Phys., 1966, 45, p.3284.
14. Prask H.J., Boutin H. J.Chem.Phys., 1966, 45, p.690.
15. Eucken A. Z.fur Elektrochemie, 1968, 52, p.6.
16. Moelwyn-Hyghes E.A. Physikalische chemie. Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1970, p.400.
17. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд. АН СССР, М., 1957, сс. 91, 161.
18. Debye P. Polare Molekeln S.Hirzel, Leipzig, 1929, s.116.
19. Hertz H.G., Zeidler M.D. Ber.Bunsenges.Physik.Chem., 1963, 67, p.774.
20. Desnoyers J.E., Joliceur C. In: Modern Aspect of Electrochemistry. /Ed. J O'M Bockris, B.E.Conway/, Plenum Press, N.Y., 1969, p.p.1-89.
21. Latimer W., Pitzer K., Slansky S. J.Chem.Phys. 1939, 7, p.108.
22. Капустинский А.Ф., Дракин С.И., Якушевский Б.М. ЖФХ, 1953, 27, с.433.
23. Courary B.S., Adrian F.J. Solid State Phys., 1960, 1k, p.127.
24. Landolt-Bornstein. Zahlenwerte und Funktionen, II Band, 5 Teil, Transportphanomene, Springer Verlag, 1969.

Рукопись поступила в издательский отдел
8 января 1980 года.