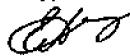


На правах рукописи



Анциферов Евгений Александрович

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, ГАЛОГЕНОВОДОРОДНЫХ  
КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Иркутск – 2006 г.

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии химического факультета Иркутского государственного университета.

Научный руководитель:

Заслуженный деятель науки и техники РФ  
доктор технических наук, профессор  
Бегулов Альберт Иванович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор  
Щербаченко Лия Авенировна

кандидат химических наук, с.н.с.  
Пархоменко Ирина Юрьевна

Ведущая организация:

Ангарская государственная  
техническая академия

Защита состоится 20 декабря 2006 г. в 10 час. на заседании специализированного совета Д 212.074.03 по защите диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГУ, с авторефератом диссертации - на сайте ИГУ <http://wwwisu.ru>

Автореферат разослан «8» ноября 2006 г.

Отзывы на автореферат высылать по адресу: 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, ИГУ, химический факультет, учёному секретарю диссертационного совета Д 212.074.03 С.А. Скорниковой

Учёный секретарь диссертационного совета,  
к.х.н., с.н.с.

*Скорникова С.А.*

Скорникова С.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Тема диссертационной работы относится к изучению сложных конденсированных систем диэлектрическим методом, в основе которого лежит дизельктометрия высокого разрешения. Знание свойств и поведения растворов в широкой области концентраций имеет большое значение для целого ряда областей науки, смежных с химией растворов. Это, например, электрохимия, биохимия, химия и технология жидкофазных материалов. Исследование диэлектрических свойств водных растворов в СВЧ-диапазоне является эффективным методом исследования растворов электролитов, так как позволяет получить информацию о молекулярно-кинетическом состоянии молекул воды в сетке водородных связей и гидратационных взаимодействиях в растворе. При этом переход от молекулярных растворов к растворам электролитов делает их диэлектрическое описание более затруднительным. Одной из таких трудностей является аномальное поведение диэлектрической проницаемости, обнаруженное на частоте 9,1 ГГц у некоторых водных растворов электролитов. Раскрытие природы таких эффектов во многом будет зависеть от понимания и интерпретации собственно процессов поляризации в электролитических растворах.

**Целью работы** является исследование аномального поведения диэлектрической проницаемости в области высоких концентраций водных растворов электролитов, заключающегося в увеличении и превышении  $\epsilon'$  воды.

**Методы исследования.** Для достижения поставленной цели проведены экспериментальные исследования водных растворов электролитов на СВЧ-диэлектрографе с использованием методов точечных измерений, непрерывной записи выходных параметров, методов бесконечного разбавления и теплового удара.

**Научная новизна.** Впервые в широком интервале концентраций и температур проведено систематическое изучение аномального поведения диэлектрической проницаемости водных растворов электролитов на частоте 9,1 ГГц.

- получены концентрационные, температурные зависимости и диэлектрограммы аномального поведения диэлектрической проницаемости (ДП) ряда водных растворов галогенидов щелочных металлов, галогеноводородных кислот и щелочей.

- исследовано влияние изменения состава растворителя (вода-метанол, вода-акетон) на рассматриваемый эффект.

- получены концентрационные диэлектрограммы тройных систем  $\text{NaBr}-\text{HBr}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaBr}-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ . Установлена зависимость увеличения  $\epsilon'$  с ростом концентрации протонов и анионов гидроксила.

**Практическая значимость.** Теоретическая и практическая значимость полученных результатов заключается в том, что они являются одной из составных частей задачи совершенствования и понимания процессов поляризации, что в свою очередь отвечает за структурные характеристики и кинетические процессы, происходящие в растворах. Полученные данные могут использоваться в качестве справочного материала исследователями, работающими с водными растворами электролитов, в том числе, при разработке новых и оптимизации существующих технологий (гидрометаллургические, гидрохимические технологии).

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на научно-практической конференции химико-металлургического факультета ИрГТУ «Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств» (Иркутск, 2004-2006), XXV Российской школе по проблемам науки и технологий (Миасс, 2005), 1-ом Международном форуме (б-ой Международной конференции) молодых учёных и студентов «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2005).

**Публикации.** Результаты работы отражены в 8 публикациях, среди которых имеется глава в коллективной монографии «Физическая химия водных растворов солей легких и щелочных металлов».

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, приложения, списка использованных источников, включающего 126 наименований. Работа изложена на 134 страницах, содержит 56 рисунков и 16 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*Во введении* обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

*В первой главе* обобщены и систематизированы литературные данные, характеризующие закономерности поляризации, современное состояние исследования диэлектрических свойств растворов электролитов в разных концентрационных областях в широком температурном интервале, а также молекулярно-кинетические и структурные изменения воды в растворах электролитов и их связь с диэлектрическими характеристиками. Отмечено, что увеличение диэлектрической проницаемости в СВЧ-области водных растворов электролитов в экспериментальном отношении изучено недостаточно и по литературным данным нельзя провести полного сравнения диэлектрических характеристик исследуемых растворов.

*В второй главе* изложен метод и конкретные методики измерений комплексной диэлектрической проницаемости растворов при различных температурах. Приведены блок-схема установки, общий вид измерительной ячейки на основе сдвоенных резонаторов Е<sub>010</sub>. В ней описано приготовление и условия хранения растворов. Выполнена оценка ошибок измерений.

*В третьей главе* представлены экспериментальные данные диэлектрических характеристик водных растворов галогенидов щелочных металлов. У растворов KCl, RbCl и CsCl (рис.1) зависимости  $\epsilon'(C)$  значительно отличаются от зависимостей для растворов LiCl и NaCl. При этом водные растворы KCl, RbCl и CsCl представляют системы, в которых оба иона не образуют гидратных комплексов. K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> характеризуются отрицательной гидратацией, а ион Cl<sup>-</sup> проявляет почти нулевую гидратацию. Особенности в поведении  $\epsilon'(c)$  в области больших концентраций у этих растворов проявляются в смене направления зависимости  $\epsilon'(C)$ . С ростом концентрации растворов KCl, RbCl и CsCl происходит увеличение действительной составляющей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , что приводит к превышению  $\epsilon'$  над диэлектрической проницаемостью воды.

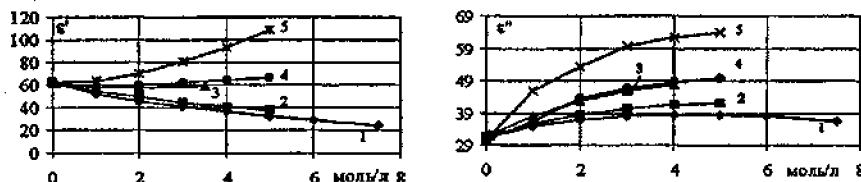


Рис. 1. Зависимость  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от концентрации для растворов хлоридов щелочных металлов при  $T=293$  К (1-LiCl, 2-NaCl, 3-KCl, 4-RbCl, 5-CsCl)

Установлено, что в результате изменения температуры у растворов KCl, RbCl и CsCl (рис. 2А, 2Б) наблюдается увеличение  $\epsilon'$  с повышением концентрации. У растворов LiCl и NaCl изменения не превышают  $\epsilon'$  воды, но у растворов KCl это превышение наблюдается при температуре 50 °C и концентрации 3+3,5 моль/л. Такие системы как RbCl, CsCl характеризуются еще большим увеличением  $\epsilon'$  относительно воды.

Частично такое поведение объясняется увеличивающейся нежесткостью гидратных оболочек этих катионов, что проявляется в ослаблении центральных (ион-дипольных) взаимодействий и в усилении направленных (ион-ионных) взаимодействий, ускоряющих процессы кристаллизации в растворах. «Рыхлость» ионных атмосфер  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  по сравнению с катионами  $Li^+$ ,  $Na^+$  становится достаточно большой, что приводит к недостаточной жесткости гидратных оболочек и способствует более интенсивным ион-ионным взаимодействиям. При этом образуются полярные ассоциаты, вклад которых в дизелектрическую проницаемость раствора обуславливает некоторый подъем зависимости  $\epsilon'$  (С) при концентрациях, близких к насыщению растворов KCl, RbCl и CsCl. Ионные ассоциаты типа  $K^+ \cdot H_2O \cdot Cl^-$  для растворов галогенидов калия, рубидия и цезия в концентрированных растворах (KCl:10H<sub>2</sub>O, RbCl:5H<sub>2</sub>O, CsCl:3H<sub>2</sub>O) не образуются совсем, а наличие контактных ионных пар приводит к образованию ионных группировок с большим дипольным моментом.

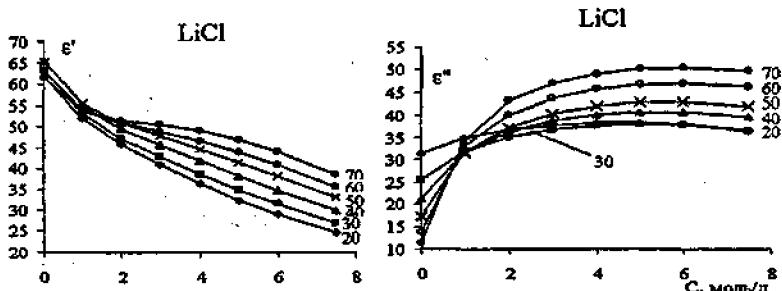


Рис. 2А. Концентрационные зависимости  $\epsilon'(c)$  и  $\epsilon''(c)$  растворов хлоридов щелочных металлов при различных температурах; у зависимостей цифрами проставлены температуры измерения

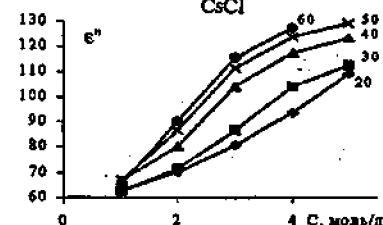
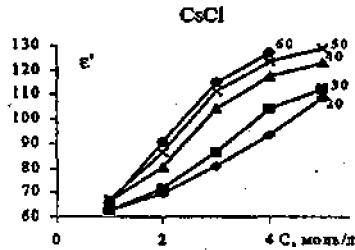
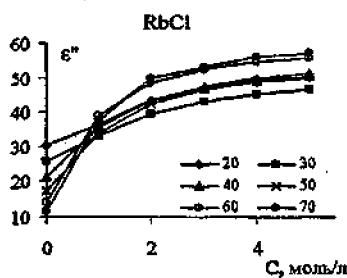
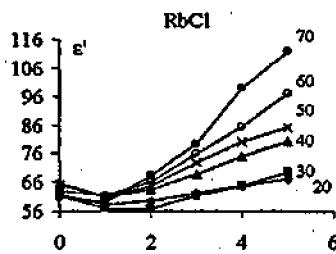
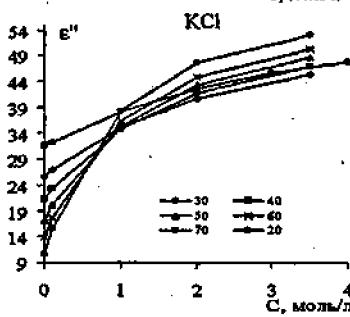
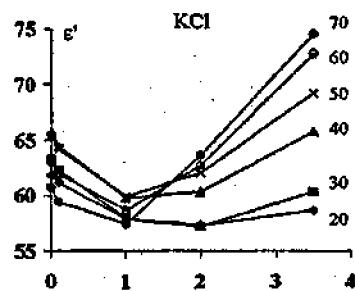
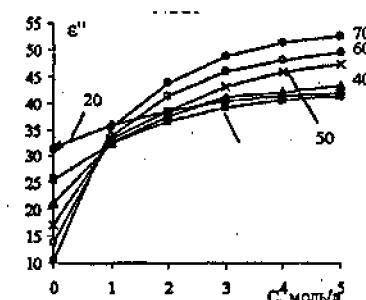
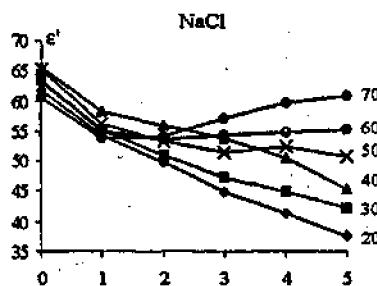


Рис. 2Б. Концентрационные зависимости  $\epsilon'$ ( $C$ ) и  $\epsilon''$ ( $C$ ) растворов хлоридов щелочных металлов при различных температурах; у зависимостей цифрами проставлены температуры измерения

Потери на СВЧ-проводимость  $\epsilon''_{\sigma}$ , рассчитанные по литературным данным, вносят основной вклад в общее значение  $\epsilon''$ . Они не только компенсируют ожидаемое уменьшение диэлектрических потерь, но и дают заметное повышение над потерями воды. Поэтому наблюдаемое поведение  $\epsilon''(C)$  в значительной мере определяется  $\sigma(C)$  раствора. В частности, происхождение максимумов  $\epsilon''_{\sigma}(C)$  можно объяснить действием встречных эффектов, когда, с одной стороны, электропроводность увеличивается в соответствии с увеличением концентрации ионов в растворе, а с другой – она уменьшается в связи со снижением подвижности ионов при уменьшении расстояния между ними. Характерное для данного эффекта увеличение диэлектрической проницаемости раствора в области средних и больших концентраций сопровождается соответствующим увеличением коэффициента диэлектрических потерь  $\epsilon''(c)$ . Действие температуры на зависимость  $\epsilon''(c)$  также находит свое объяснение в рамках понимания действующих механизмов зависимости электропроводности от концентрации и температуры. С ростом температуры подвижность ионов возрастает, что приводит к увеличению потерь на СВЧ-проводимость (рис. 3).

По полученным данным  $\epsilon''$  и  $\epsilon''_{\sigma}$ , были рассчитаны дебаевские потери  $\epsilon''_D$ , характеризующие переориентацию молекул воды. Дебаевские потери растворов хлоридов лития и натрия имеют почти одинаковые значения, что связано с одинаковым характером механизма поляризации и образованием гидраторазделенных ионных пар (ГИП). Значения величины  $\epsilon''_D$  для растворов хлоридов калия, рубидия и цезия только в области малых концентраций совпадают со значениями хлоридов лития и натрия, что согласуется с дебаевской теорией релаксации. В области средних и высоких концентраций у растворов  $KCl$ ,  $RbCl$  и  $CsCl$  возможно образование ассоциатов, что влияет на механизм поляризации. Это с свою очередь объясняет характер изменения зависимостей  $\epsilon''_D(c)$  для данных растворов (рис. 3). При концентрациях больше 3 моль/л величины  $\epsilon''_D$  растворов  $KCl$ ,  $RbCl$  и  $CsCl$  имеют отрицательные значения. Скорее всего, это является следствием того, что при расчете величины  $\epsilon''_{\sigma}$  не была учтена частотная дисперсия проводимости  $\sigma$ .

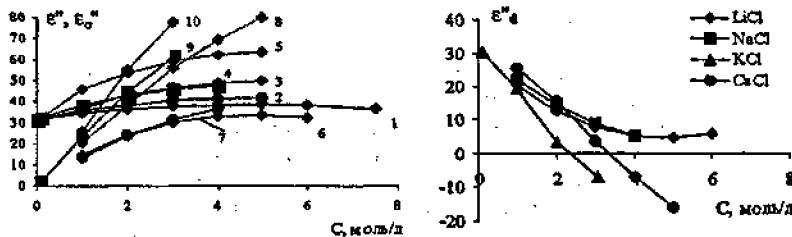


Рис. 3: Зависимость  $\epsilon''$ ,  $\epsilon''_{\sigma}$ ,  $\epsilon''_D$  от концентрации для растворов хлоридов щелочных металлов при  $T=293K$  (1-5 зависимости  $\epsilon''(c)$ , 6-10 зависимости  $\epsilon''_{\sigma}(c)$ )

Исследование добавки метанола на изменение  $\epsilon'(c)$  раствора хлорида калия показало, что в этом случае полученный растворитель, содержащий 1%, 16% метанола, приводит к уменьшению начального уровня отсчета (рис. 4). Характер изменения величины  $\epsilon'$  остается таким же, как без добавки метанола. Столь сильное уменьшение при концентрации метанола 16% связано с аддитивностью величины  $\epsilon'$  по составу растворителя. Статическая диэлектрическая проницаемость метанола равна 31 ед.

Коэффициент диэлектрических потерь  $\Delta\epsilon''$  с добавкой метанола (16%) не столь сильно изменился по сравнению с  $\epsilon'$ .

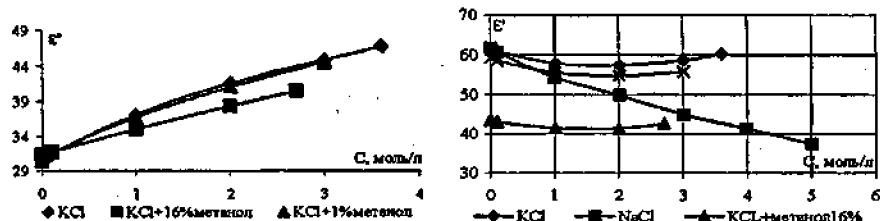


Рис. 4. Зависимость  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  от концентрации для раствора KCl с добавлением метанола

Установлено, что изменение  $\epsilon'(c)$  для растворов LiBr, LiI, NaBr, NaI имеет нормальный характер поведения, согласующийся с литературными данными (рис. 5). С ростом концентрации при  $T=293\text{K}$  действительная составляющая диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  планомерно уменьшается и приближается к своим асимптотическим значениям. В диапазоне высоких концентраций у растворов LiCl и NaCl водная матрица вытесняется, структура раствора становится «гомогенной», представляя собой «плотную упаковку» из сферических оболочек, которыми являются ионные атмосферы. При дальнейшем повышении концентрации ионов структура раствора остается неизменной и радиус ионных сфер уменьшается. При этом жесткость ионных атмосфер повышается, что приводит к уменьшению их поляризуемости и, как следствие, к наблюдаемому уменьшению диэлектрической проницаемости. В области высоких концентраций зависимости  $\epsilon'(C)$  приближаются к своим асимптотическим значениям, что говорит о достижении у ионных атмосфер минимальных радиусов, соответствующих мономолекулярному водному слою гидратной оболочки. Структурные изменения, вносимые ионом лития в структуру растворителя, существенно отличаются от изменений, вызванных другими ионами щелочных металлов. Эту особенность в литературе связывают с исключительной способностью иона лития внедряться в структуру воды и образовывать большие кластеры, а также было установлено формирование достаточно прочного комплекса  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ . Влияние на величину  $\epsilon'$  замены аниона  $\text{Br}^-$  на  $\Gamma$  не столь существенно, как замена катиона. Как правило смена аниона не влияет на параметры гидратации катионов, а увеличение размера галогенид-ионов влияет на структуру растворителя.

С ростом температуры есть, однако некоторые различия в поведении  $\epsilon'(c)$ . Из концентрационных зависимостей  $\epsilon'(c)$  видно, что по мере увеличения температуры крутизна зависимостей  $\epsilon'(c)$  у всех растворов постепенно снижается, а при ещё больших температурах наблюдается перегиб в сторону увеличения диэлектрической проницаемости. Температурная зависимость  $\epsilon'(c)$  для раствора бромида лития свидетельствует о независимости изменения данного фактора.

У растворов бромидов и иодидов калия, как и для растворов хлоридов калия, рубидия и цезия, проявляется эффект увеличения диэлектрической проницаемости. Её значение при  $T=293\text{K}$  достигает величины  $\epsilon'$  воды (61,8 ед.) и незначительно превышает её. С ростом температуры проявляется ещё большее увеличение  $\epsilon'$ , достигающей при концентрации 4 моль/л и температуре 343 K у бромида калия  $\epsilon' \approx 100$  ед., а у иодида калия  $\epsilon' \approx 110$  ед. Причем у раствора  $\text{Kl}$  величина  $\epsilon'$  выходит на свои асимптотические значения.

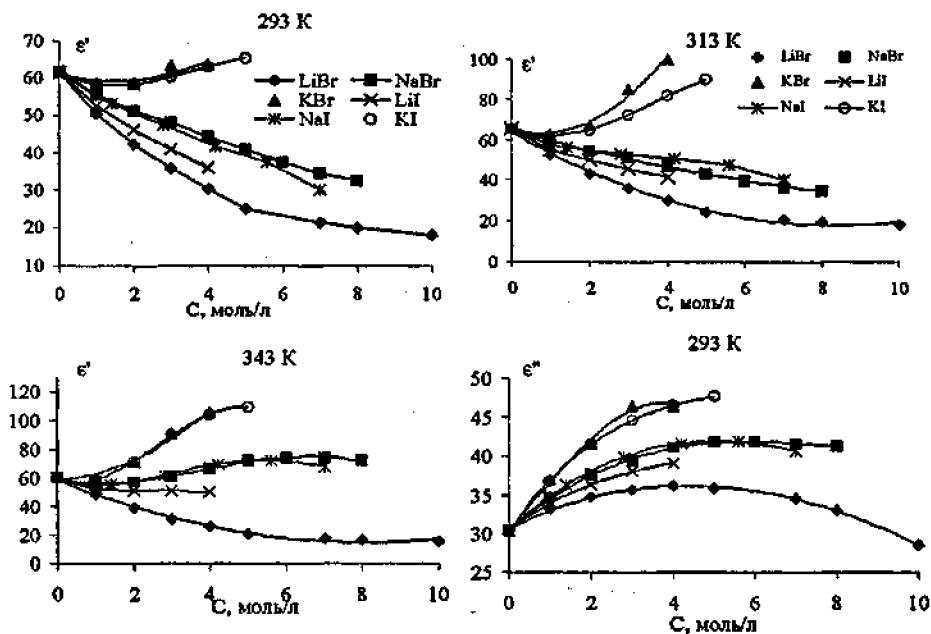


Рис. 5. Концентрационные зависимости  $\epsilon'(c)$  и  $\epsilon''(c)$  растворов бромидов и иодидов щелочных металлов при различных температурах

Значения коэффициента диэлектрических потерь  $\epsilon''(c)$  растворов (рис. 6) закономерно увеличиваются с повышением температуры, свидетельствует о дебаевской природе поляризации этих систем. Из рис. 6 видно, что с ростом концентрации потери на СВЧ-проводимость становятся преобладающими над коэффициентом диэлектрических потерь и вносят основной вклад в них. Рост

температуры значительно увеличивает проводимость растворов, что затрудняет расчет дебаевских потерь. Поэтому наблюдаемое поведение  $\epsilon''(c)$  в значительной мере определяется проводимостью раствора. Так же для растворов хлоридов щелочных металлов максимумы  $\epsilon''(c)$  и  $\epsilon_0''(c)$  смещаются в область больших концентраций в направлении от LiBr к KBr и от LiI к KI (рис. 6).

Дизэлектрические потери  $\epsilon_D''$  на переориентацию молекул в процессе их поляризации в области бесконечного разбавления растворов согласуются с дебаевской теорией релаксации. Значения  $\epsilon_D''$  растворов LiI, LiBr, NaBr, NaI в области средних и больших концентраций практически ложатся на одну кривую (рис. 7). Это можно объяснить тем, что изоморфность ионных структур разных ионов обеспечивает одинаковый механизм поляризации и обуславливает одинаковый вклад дизэлектрических потерь  $\epsilon_D''$  у соответствующих растворов. Для данных растворов характерно образование в области высоких концентраций (LiCl:6H<sub>2</sub>O, LiBr:2H<sub>2</sub>O, LiI:7H<sub>2</sub>O, NaCl:8H<sub>2</sub>O, NaI:2H<sub>2</sub>O) гидраторазделенных ионных пар. Значения  $\epsilon_D''$  растворов KI, KBr (рис. 7) не легли на общую кривую  $\epsilon_D''(c)$ . Этот факт можно объяснить тем, что образование дипольных ассоциатов, обеспечивает дополнительный вклад дизэлектрических потерь, и зависимости  $\epsilon''(c)$  не могут быть такими же, как у бездипольных «ионных» структур.

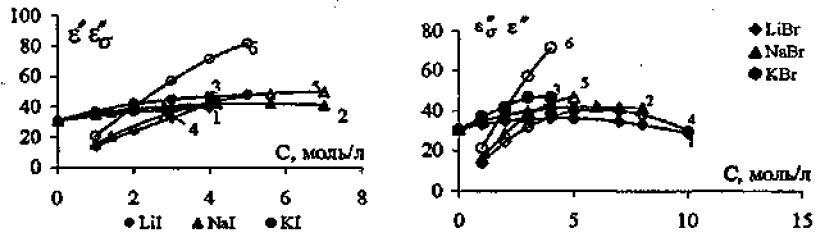


Рис. 6. Зависимость  $\epsilon''$ ,  $\epsilon_0''$  от концентрации для растворов бромидов и иодидов щелочных металлов при  $T=293K$  (1-3 зависимости  $\epsilon''(c)$ , 4-6 зависимости  $\epsilon_0''(c)$ )

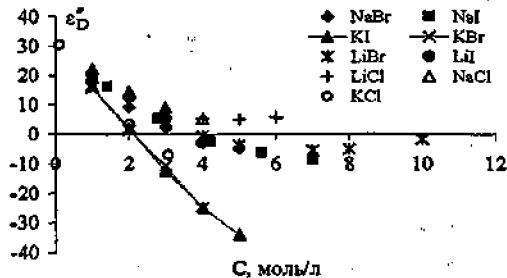


Рис. 7. Зависимость  $\epsilon_D''$  от концентрации для растворов галогенидов щелочных металлов при  $T=293K$

В четвёртой главе исследованы водные растворы ряда щелочей и кислот. Получены концентрационные зависимости  $\epsilon'(c)$  и  $\epsilon''(c)$  этих растворов и дилектрограммы. Для построения последних использован метод непрерывной записи  $\epsilon'$  в процессе смешения компонентов раствора, воды и концентрированных растворов кислот и щелочей (рис. 8).

У раствора LiOH аномальное увеличение ДП не наблюдается, а у растворов NaOH и KOH эффект становится вполне заметным.

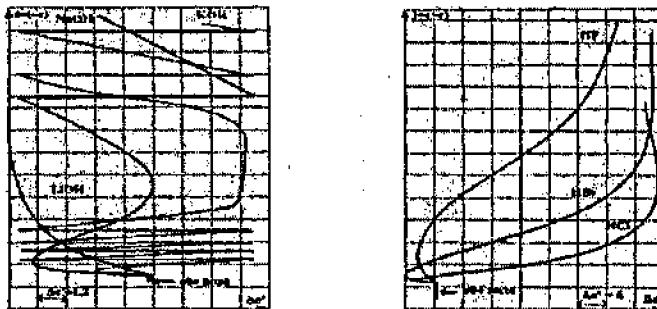


Рис. 8. Дилектрограмма водных растворов щелочей и кислот при температуре 293 К

При этом у раствора NaOH увеличение  $\epsilon'$  достигает значения воды, а у KOH превышает  $\epsilon'_{H_2O}$  на  $\approx 44$  единицы. Еще сильнее этот эффект проявляется у растворов HF, HCl, HBr. ДП растворов достигает  $\epsilon'=100+120$ . Вместе с этим в области низких концентраций растворов наблюдается хорошо различимый участок  $\epsilon''(c)$ , на котором дилектрическая проницаемость (соответствующая концентрации менее 1моль/л) уменьшается (рис. 9), а затем меняет направление и быстро увеличивается. Как и в случае растворов солей калия, рубидия и цезия, здесь обнаруживается некоторая зависимость эффекта увеличения ДП от радиуса аниона. Под воздействием поля анионов происходит разрушение собственной структуры воды в растворах. Причем с увеличением галогенид-ионов влияние их на структуру растворителя усиливается так, что в системе H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O тетраэдрическая упорядоченность молекул воды полностью отсутствует.

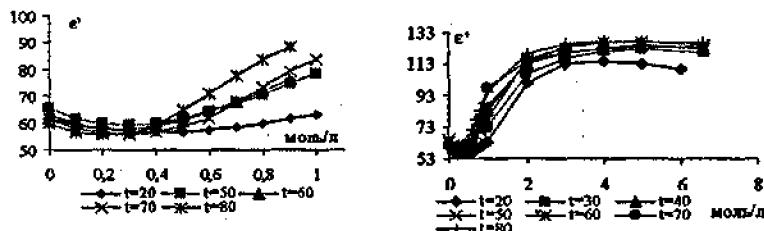


Рис. 9. Зависимость  $\epsilon'$  от концентрации для растворов HBr при различных температурах

Анализ полученных зависимостей показывает, что температура оказывается стимулирующим изучаемый эффект фактором. С ростом температуры у всех растворов наблюдается увеличение  $\epsilon'$  относительно концентрации. При температуре 343 К у растворов HCl и HBr величина  $\epsilon'$  достигает 130±150 единиц.

Изменение структуры растворителя приводит к уменьшению начального уровня отсчета  $\epsilon'$ , но сохраняется первоначальная крутизна зависимости  $\epsilon'(c)$  растворов HBr (рис. 10). Этот результат может свидетельствовать об аддитивности величины  $\epsilon'$  по составу раствора. Столь сильное изменение начального уровня связано с низким значением  $\epsilon'$  ацетона относительно воды. Увеличение  $\epsilon'(c)$  раствора связано с возрастающей долей водного раствора бромистого водорода, так как в растворе 2 моль/л доля ацетона больше, чем воды. И наоборот, в растворе 5 моль/л воды больше, чем ацетона, что влияет на поляризацию. Таким образом, именно водные растворы исследуемых кислот, щелочей и солей проявляют аномальное поведение.

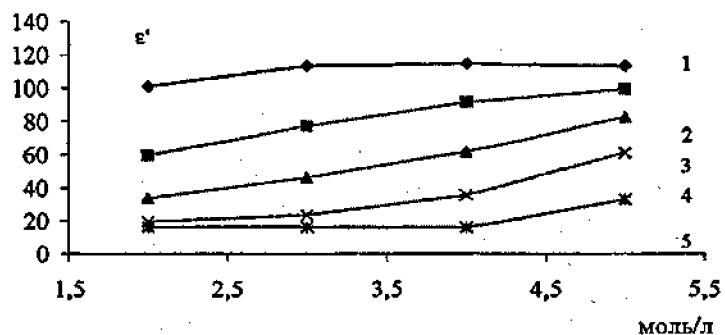


Рис. 10. Зависимость  $\epsilon'$  от концентрации для растворов бромистоводородной кислоты с разным содержанием ацетона. (содержание ацетона: 1 - 0%; 2 - 25%; 3 - 50%; 4 - 75%; 5 - 100%)

Исследование тройных систем  $\text{NaBr}-\text{HBr}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBr}-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ , методом непрерывной записи выходных параметров (рис. 11), показало, что с ростом концентрации NaBr характер зависимости меняется и при высокой концентрации NaBr аномальное увеличение  $\epsilon'$  не наблюдается. Анализ исследуемых систем показывает, что эффект увеличения диэлектрической проницаемости растворов HBr и NaOH в области средних и больших концентраций обязан ионам  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Наблюдаемый эффект не связан с присутствием в растворах анионов галогенов, а эффективное действие катионов начинается только при достижение у них достаточно большого радиуса (кроме  $\text{H}^+$ ), как у  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  (для  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  эффект не наблюдается).

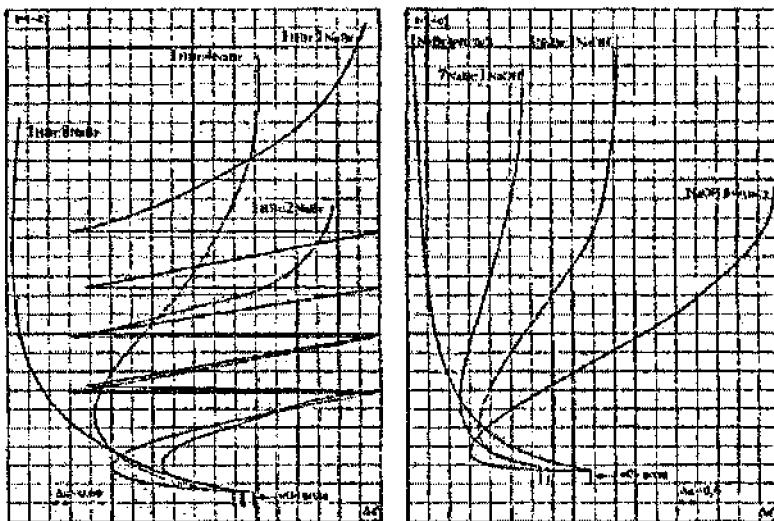


Рис. 11. Дизлектрограммы водных растворов тройных системы  $\text{HBr-NaBr-H}_2\text{O}$  и  $\text{NaBr-NaOH-H}_2\text{O}$  при температуре 293 К

Влияние температуры на изменение  $\epsilon'$  водных растворов хлористоводородной кислоты исследовано методом «теплового удара». Концентрация кислоты изменяли от 1 до 7 моль/л. Установлено, что резкое увеличение температуры от 20°C до 90°C не приводит к резкому скачку увеличения  $\epsilon'$ , а сопровождается постепенным повышением  $\epsilon'$  с последующей стабилизацией на уровне величины, соответствующей этой температуре.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано аномальное увеличение действительной составляющей  $\epsilon'$  дизлектрической проницаемости на частоте 9,1Гц водных растворов галогенидов щелочных металлов, ряда кислот и щелочей в широкой области концентраций при температурах от 293 до 353К. Рассчитаны потери  $\epsilon''_0$  и дизлектрические потери  $\epsilon''_a$  для  $T=293\text{K}$ .

2. Установлено, что наблюдаемый эффект не связан с присутствием в растворах анионов, а эффективное действие катионов начинается только при достижении у них достаточно большого радиуса, как у  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  (для  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  эффект не наблюдается). Эффект увеличения  $\epsilon'(\text{c})$  наблюдается в области высоких концентраций, как для растворов галогенидов  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ , так и для щелочей и кислот. В области бесконечного разбавления и малых концентраций  $\epsilon'$  уменьшается с ростом концентрации.

3. Установлено, что для кислот в ряду HF, HCl, HBr обнаруживается зависимость эффекта увеличения ДП от радиуса аниона. Показано, что основной вклад вносят концентрация ионов водорода  $H^+$ , также как для щелочей - концентрация  $OH^-$ . У раствора KOH обнаруживается аддитивное влияние ионов  $K^+$  и  $OH^-$ .

4. Показано, что при увеличении температуры крутизна зависимостей  $\epsilon'(c)$  у большинства растворов постепенно снижается, а при еще больших температурах наблюдается перегиб в сторону увеличения ДП. Анализ зависимостей  $\epsilon'(c)$  и  $\epsilon''(c)$  растворов при разных температурах показывает, что температура оказывается стимулирующим фактором, наблюдаемый эффект.

5. Установлено, что изменение природы и структуры растворителя приводит к уменьшению начального уровня  $\epsilon'(c)$  раствора HBr, KCl, но сохраняется первоначальная крутизна зависимости  $\epsilon'(c)$ .

6. Определено, что коэффициент диэлектрических потерь  $\epsilon_4''$  растворов в области больших концентраций незначителен, но наблюдаемая величина не может быть отнесена к дебаевской (ориентационной) поляризации. Она имеет подобно ионным кристаллам «решеточную» природу. При этом в ряду  $LiCl \rightarrow NaCl \rightarrow KCl \rightarrow RbCl$  вероятность образования контактных ионных пар увеличивается, а гидраторазделенных ионных пар - уменьшается.

7. Установлено, что в области обращения  $\epsilon'$  диэлектрические потери  $\epsilon''(c)$  не уменьшаются, а увеличиваются. Это может означать что, координационные числа катионов  $K^+$ ,  $Rb^+$  и  $Cs^+$  повышаются и обеспечиваются возникновением у ионных атмосфер дипольного момента. В ряду  $Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow Cs^+$  координация катиона усиливается, что предопределяет снижение способности аниона к образованию водородных связей с молекулами воды с увеличением радиуса положительно заряженных ионов.

#### СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Анциферов Е.А. Исследование водных растворов электролитов в области сверхвысоких частот. // Вестник ИрГТУ. 2006. Т.2, № 4(28) (принята в печать).
2. Анциферов Е.А. Аномальное увеличение диэлектрической проницаемости растворов хлоридов щелочных металлов. / Матер. докл. научно-практ. конф., посвященной памяти С.Б. Леонова «Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств». Иркутск: Изд-во ИрГТУ, С.91. 2004.
3. Анциферов Е.А. Аномальное увеличение диэлектрической проницаемости водных растворов электролитов. / Матер. докл. научно-практ. конф., посвященной 75-летию ИрГТУ «Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств». Иркутск: Изд-во ИрГТУ, С.136. 2005.
4. Анциферов Е.А. Аномальное увеличение диэлектрической проницаемости растворов хлоридов щелочных металлов. ВИНИТИ, «Депонированные научные работы», №7, 2005, б/о. №700-В 2005.

5. Анциферов Е.А. Диэлектрические свойства водных растворов ряда кислот и щелочей. Тезисы докладов XXV Российской школы по проблемам науки и технологий. – Миасс: МСНТ, - С.42. 2005.

6. Анциферов Е.А. Аномальное увеличение диэлектрической проницаемости в области дебаевской релаксации. Труды 1-го Международного форума (6-й Международной конференции) «Актуальные проблемы современной науки» Самара, 2005. С. 16-18.

7. Физическая химия водных растворов солей легких металлов. Гл. 5 / [Анциферов Е.А., Бегунова Л.А., Рыбникова В.Г., Филатова Е.Г., Яковлева А.А] Под. общ. ред. А.И. Бегунова. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2006. – 228 с.

8. Анциферов Е.А. Диэлектрические характеристики водных растворов электролитов. / Матер. докл. II Всероссийской школы-семинара молодых ученых, с международным участием, посвященной 75-летию со дня рождения члена-корреспондента РАН С.Б. Леонова «Обогащение руд». Иркутск: Изд-во ИрГТУ, С.199-203. 2006.

