

УДК 537.226.1:535.324.2:539.196.3

**ПРОЯВЛЕНИЕ СПЕЦИФИЧНОСТИ ИОНОВ
В ПОВЕДЕНИИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ****Ф.М. Шагиева, Л.Б. Бойнович***Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*
E-mail: boinovich@mail.ru*Статья поступила 9 января 2013 г.*

Измерены дисперсии показателя преломления в водных растворах галогенидов калия при различных концентрациях соли и температурах растворов. Обнаружено специфическое влияние анионов на динамическую диэлектрическую проницаемость растворов. Предложена модель для оценки характера изменения динамической диэлектрической проницаемости растворов и эффективных динамических поляризуемостей ионов в растворах из данных по дисперсии показателей преломления. Обсуждена роль размера ионов и характера их взаимодействия с растворителем в проявлении специфических ионных эффектов.

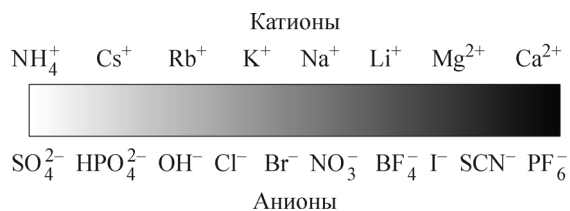
Ключевые слова: водные растворы галогенидов калия, дисперсия показателей преломления, специфический ионный эффект, динамическая диэлектрическая проницаемость, эффективная поляризуемость.

ВВЕДЕНИЕ

Многие физические свойства растворов электролитов в значительной степени зависят от характеристик ионов, присутствующих в растворе. В литературе это явление получило название специфического ионного эффекта или эффекта Хофмайстера. Наиболее очевидно проявление такого эффекта при рассмотрении рядов электролитов с одинаковым катионом и различными анионами, имеющими одинаковый заряд. Начало систематическому исследованию указанного эффекта более 120 лет назад положили работы Хофмайстера [1—3], направленные на изучение явлений осаждения белков и оксидов неорганических веществ в растворах солей. Однако, по-видимому, первые упоминания о специфичности поведения вязкости водных растворов солей можно найти в более ранней работе Пуазейля [4]. В последние годы необходимость детального понимания роли электролитов для развития фундаментальных областей знаний, таких как коллоидная химия, биология, физиология и т.д., с одной стороны, и чрезвычайно широкое применение их в технологии — с другой, привело к резкой активизации интереса к исследованию и объяснению физического механизма специфического ионного эффекта.

К настоящему времени экспериментально установлено, что эффект Хофмайстера находит свое отражение в таких свойствах растворов, как снижение температур кристаллизации, активность компонентов растворов, рН буферных растворов, поверхностное натяжение, осмотическое давление, растворимость, вириальные коэффициенты растворов биомолекул [5—9] и т.д. И хотя сам Хофмайстер предложил связывать специфическое влияние не с отдельными ионами, а с химическими соединениями — солями, в современной литературе принято выделять последовательность анионов и последовательность катионов, которые не зависят от концентрации растворенного вещества [5] (рис. 1).

Рис. 1. Последовательности Хофмайстера для катионов и анионов. Ионы расположены в порядке увеличения эффекта слева направо



В то же время, опираясь на многочисленные полученные к настоящему времени экспериментальные данные, необходимо отметить, что не существует универсальной последовательности ни катионов, ни анионов, которые описывали бы единым образом поведение всех поверхностных и объемных свойств растворов электролитов. Для ряда свойств обнаруживается обращение последовательностей (порядок увеличения эффекта меняется на обратный, см. рис. 1) или вообще исчезновение закономерного поведения ионов (см., например, [10—13]).

Природа специфического влияния ионов на свойства растворов в литературе связывается с такими их свойствами, как размер, форма, поляризуемость и гидратируемость ионов [14]. К сожалению, строгий количественный учет влияния вышеуказанных факторов на проявление специфичности ионов затруднен неполными, а в ряде случаев противоречивыми данными по размерам, форме, гидратным числам. Кроме того, не доступно прямое экспериментальное определение поляризуемости ионов в растворах. Используемые в данный момент величины динамических поляризуемостей получают как результаты расчетов [14, 15], опирающихся на те или иные модельные представления. Поэтому задача детального определения роли каждого из упомянутых выше факторов в проявлении эффекта Хофмайстера даже для достаточно простых систем является чрезвычайно актуальной. В данной работе мы остановимся на обсуждении особенностей поведения экспериментально определенных нами показателей преломления и динамической диэлектрической проницаемости водных растворов галогенидов калия при различных концентрациях и температурах ионных растворов. Будет предложена модель, позволяющая оценивать из данных по дисперсии показателей преломления характер изменения динамической диэлектрической проницаемости растворов и суммарной эффективной динамической поляризуемости ионов в растворах. Проявление обнаруженного нами здесь специфического ионного эффекта в динамических диэлектрических проницаемостях растворов имеет важное значение для физикохимии поверхностных явлений. В частности, учет такой специфичности необходим при анализе явлений смачивания и адгезии, расчете поверхностных сил в тонких пленках, оценке устойчивости дисперсных систем с электролитной дисперсионной средой и т.д.

ДИНАМИЧЕСКАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВОДНЫХ ИОННЫХ РАСТВОРОВ

В линейном по концентрации приближении диэлектрическая проницаемость молекулярного раствора $\epsilon_s(i\xi)$ как функция частоты на мнимой оси частот может быть выражена соотношением [16]:

$$\epsilon_s(i\xi) = \epsilon_1(i\xi) + N \left(\frac{\partial \epsilon_s(i\xi)}{\partial N} \right)_{N \rightarrow 0}, \quad (1)$$

где $\epsilon_1(i\xi)$ — диэлектрическая проницаемость растворителя; N — концентрация растворенного вещества. Величина

$$\left(\frac{\partial \epsilon_s(i\xi)}{\partial N} \right)_{N \rightarrow 0} = 4\pi \Delta\alpha(i\xi) \quad (2)$$

имеет смысл эффективной динамической дипольной поляризуемости и описывает отклик на среднее макроскопическое поле для неоднородности, которую создает молекула растворенного вещества в однородной жидкости. Величина $\Delta\alpha(i\xi)$ может быть как положительной, так и отрицательной [17].

Для ионных растворов соотношение (2) запишется в виде

$$\left(\frac{\partial \epsilon_s(i\xi)}{\partial N} \right)_{N \rightarrow 0} = 4\pi \sum_i \Delta\alpha_i(i\xi), \quad (3)$$

Экспериментально измеренная свободная энергия гидратации ионов ΔG (кДж/моль) по данным работы [20]

Ион	ΔG	Ион	ΔG
Li^+	-529	Cl^-	-304
Na^+	-424	Br^-	-278
K^+	-352	Γ	-243
Cs^+	-306		

где $\Delta\alpha_i(i\xi)$ — эффективная динамическая поляризуемость i -го иона, зависящая от структуры растворителя вблизи этого иона. Очевидно, что для хаотропных и космоетропных ионов, так же как для катионов и анионов, структура жидкости будет существенно различной. Так, в случае хаотропных ионов гидратная оболочка ионов слабо связана с ионом, и отдельные молекулы воды вблизи хаотропных ионов, таких как K^+ или Br^- , относительно свободно как вращаются, так и обмениваются с окружающим растворителем. Однако, как показывают данные недавних экспериментов по нелинейной спектроскопии [18] и результаты *ab initio* расчетов методом молекулярной динамики [19], даже в случае ионов галогенидов среднее время жизни молекул в первой гидратной оболочке может достигать десятков пикосекунд. Напротив, движение молекул воды в гидратной оболочке космоетропного иона подавлено сильным взаимодействием с последним. Существенно большие энергии гидратации космоетропных ионов по сравнению с хаотропными (см. таблицу) приводят к тому, что времена жизни молекул воды в гидратных оболочках космоетропных ионов, таких как Li^+ или Ca^{2+} , существенно больше соответствующих времен в гидратных оболочках хаотропных ионов. В результате, например, диффузионное движение космоетропные ионы совершают с сохранением гидратной оболочки. Что же касается отличий в строении гидратных оболочек катионов и анионов, то и реальный, и численный эксперименты показывают, что анионы галогенидов имеют несимметричные гидратные оболочки, содержащие до шести молекул воды [19, 21—23]. Напротив, для катионов наблюдаются симметричные гидратные оболочки, см., например, [24, 25].

Рассматривая ион как сферу с объемом v_i , характеризуемую динамической диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_i(i\xi)$, и комбинируя выражение для эффективной динамической дипольной поляризуемости с выражением для динамической диэлектрической проницаемости смеси [26]

$$\Delta\alpha_i(i\xi) = \frac{3v_i (\varepsilon_i(i\xi) - \varepsilon_w^i(i\xi))}{4\pi (\varepsilon_i(i\xi) + 2\varepsilon_w^i(i\xi))}, \quad (4)$$

получаем для водного раствора с двумя типами одновалентных ионов:

$$\varepsilon_s(i\xi) = \varepsilon_w(i\xi) + 3N \left[\frac{v_c(\varepsilon_c(i\xi) - \varepsilon_w^c(i\xi))}{(\varepsilon_c(i\xi) + 2\varepsilon_w^c(i\xi))} + \frac{v_a(\varepsilon_a(i\xi) - \varepsilon_w^a(i\xi))}{(\varepsilon_a(i\xi) + 2\varepsilon_w^a(i\xi))} \right]_{N \rightarrow 0}. \quad (5)$$

Здесь $\varepsilon_w(i\xi)$ — диэлектрическая проницаемость объемного растворителя (воды); величины $\varepsilon_w^c(i\xi)$ или $\varepsilon_w^a(i\xi)$ зависят от вида иона и соответствуют локальному диэлектрическому отклику растворителя в гидратной оболочке катиона или аниона соответственно. Что касается диэлектрических функций катионов $\varepsilon_c(i\xi)$ и анионов $\varepsilon_a(i\xi)$, то, как отмечается в работе [15], простой метод расчета этой величины по соотношению

$$\varepsilon_i(i\xi) = 1 + \frac{4\pi\alpha_i(i\xi)}{v_i} \quad (6)$$

через собственную поляризуемость ионов в вакууме позволяет получать устойчивые, физически разумные значения даже при некоторой неопределенности в измеряемых значениях объема иона.

Поведение диэлектрической проницаемости растворителя вблизи i -го иона $\varepsilon_w^i(i\xi)$ определяется структурой и характером подвижности молекул воды в гидратной оболочке. Как отмечалось в работе [28], благодаря вращательному упорядочению молекул воды вблизи иона или поверхности имеет место снижение статической и низкочастотной диэлектрической проницаемости водной среды. Такое снижение, согласно соотношению (4), должно приводить при низких частотах поляризующего излучения к уменьшению модуля эффективной динамической дипольной поляризуемости иона в водном растворе. При этом величина суммарной эффективной поляризуемости ионов в растворе отрицательна и способствует снижению динамической диэлектрической проницаемости раствора с ростом концентрации.

Что касается поведения собственной поляризуемости иона, то в литературе [14, 29] гидратация иона связывается с увеличением поляризуемости за счет суммирования эффектов поляризуемости непосредственно иона и молекул воды, входящих в гидратную оболочку. Таким образом, согласно модели, предложенной Маркусом [29], поляризуемость гидратированного иона превышает поляризуемость изолированного иона на величину произведения поляризуемости отдельной молекулы воды на гидратное число иона. Как нам кажется, в модели Маркуса для расчета дипольной поляризуемости гидратированного иона никак не учитываются особенности структуры гидратной оболочки, сильно различающейся для анионов и катионов, и не полностью учтена роль среды, в которой находится ион.

Поскольку для рассмотрения взаимосвязи диэлектрической проницаемости раствора и свойств среды нам необходима информация об эффективной динамической поляризуемости ионов, в дальнейшем для анализа полученных данных мы будем опираться на модель, предложенную нами в данном разделе. Здесь следует еще раз подчеркнуть, что соотношение (5) дает связь диэлектрической проницаемости раствора с суммарной эффективной поляризуемостью ионов лишь в линейном приближении. Таким образом, соотношение (5) корректно в случае, когда концентрации ионов достаточно малы, чтобы можно было пренебречь ион-ионными корреляциями и их влиянием на структуру гидратной оболочки иона. Как следует из соотношений (4) и (5) и в полном согласии с литературными данными [14], размер иона, входящий в эти соотношения, непосредственно влияет на изменение и эффективной поляризуемости ионов в растворе, и диэлектрической проницаемости раствора, способствуя специфическому влиянию ионов. Роль гидратируемости ионов, а более точно, характера взаимодействия иона с растворителем, в специфическом ионном эффекте учитывается в соотношениях (4) и (5) через величину диэлектрической проницаемости растворителя вблизи i -го иона $\varepsilon_w^i(i\xi)$. Ключевыми факторами здесь являются не гидратное число, а структура и симметрия гидратной оболочки, а в области низких частот также и вращательная подвижность молекул воды в ближайшем окружении иона. По-видимому, именно это обстоятельство и объясняет более значительное проявление специфического ионного эффекта в ряду по анионам, нежели в ряду по катионам [30].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ РАСТВОРОВ

Метод Коши-плота для расчета диэлектрической проницаемости. На сегодняшний день нашли широкое применение два основных метода определения диэлектрической проницаемости как функции мнимой частоты. Первый из них основан на использовании интегральных уравнений Крамерса—Кронига [27]. В этом методе для определения динамической диэлектрической проницаемости требуется предварительно экспериментально измерить спектр мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(\omega)$ во всей области частот ω . Основная проблема этого подхода связана с ограниченностью спектрального интервала, для которого данные могут быть получены экспериментально. В результате при вычислении интеграла возникает неточность расчетов, связанная с заменой бесконечных пределов интегрирования на ограниченный спектральный интервал.

Второй метод, используемый в данной работе при исследовании ионных растворов и упоминаемый в литературе как "многоосцилляторная модель", был предложен Нинамом и Парседжианом [31]. Этот метод представляет полный спектр поглощения в виде набора наиболее существенных полос, отвечающих колебаниям "эффективных осцилляторов". Так, если значительное поглощение наблюдается в микроволновой, ИК и УФ областях, что имеет место в случае полярных сред, для расчета диэлектрической проницаемости в функции мнимой частоты используется соотношение:

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \frac{C_{\text{micro}}}{1 + (\xi/\omega_{\text{micro}})} + \frac{C_{\text{IR}}}{1 + (\xi/\omega_{\text{IR}})^2} + \frac{C_{\text{UV}}}{1 + (\xi/\omega_{\text{UV}})^2}. \quad (7)$$

Здесь ω_{micro} , ω_{IR} , ω_{UV} — частоты поглощения эффективных осцилляторов в микроволновой, ИК- и УФ-областях соответственно; C_{micro} , C_{IR} , C_{UV} — константы, пропорциональные силе осцилля-

тора. Процедура расчета констант C_j была предложена в работе [32] и подробно описана в [33]. Так, в частности, для нахождения параметров C_{UV} и ω_{UV} используется зависимость показателя преломления рассматриваемого раствора от частоты. Для видимой и ультрафиолетовой областей из-за малости второго и третьего слагаемых в соотношении (7) можно записать:

$$\varepsilon_{vis/UV}(i\xi) = 1 + \frac{C_{UV}}{1 + (\xi / \omega_{UV})^2}. \quad (8)$$

Для видимой области, которая для исследуемых нами водных растворов солей является областью прозрачности, $\varepsilon(i\xi) = n^2(\omega)$ (где n — показатель преломления при частоте ω), следовательно, соотношение (8) можно переписать в виде:

$$n^2(\omega) - 1 = [n^2(\omega) - 1] \frac{\omega^2}{\omega_{UV}^2} + C_{UV}. \quad (9)$$

Из соотношения (9) следует, что если отложить по оси ординат величины $n^2(\omega) - 1$, а по оси абсцисс — значения $(n^2(\omega) - 1) \cdot \omega^2$, то данные должны ложиться на прямую, наклон которой к оси абсцисс дает обратный квадрат частоты эффективного осциллятора ω_{UV} , а отсекаемый на оси ординат отрезок — значение константы C_{UV} . Представление данных по дисперсии показателей преломления в указанных координатах в литературе, как правило, называется Коши-плотом [32, 33].

Таким образом, определяя экспериментально дисперсию показателя преломления ионных водных растворов и вычисляя параметры эффективного осциллятора для исследуемого раствора из Коши-плота, в дальнейшем возможно определить динамическую диэлектрическую проницаемость растворов в видимой и ультрафиолетовой областях спектра по соотношению (8).

Материалы и методика изучения дисперсии показателей преломления. В данной работе специфический ионный эффект исследовали при анализе поведения диэлектрических свойств растворов галогенидов щелочных металлов. Измеряли показатели преломления и динамические диэлектрические проницаемости воды и водных растворов KCl, KBr, KI в температурном диапазоне от 10 до 50 °C с интервалом 5 °C.

Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду "Стандарт титры" производства предприятия "Химтитры" и реактивы марки "Экстра чистый" фирмы "Acros". Измерения показателей преломления проводили с помощью цифрового термостатируемого рефрактометра Аббе (Atago DR-M2, Japan) на селективных длинах волн ($\lambda = 450, 480, 486, 546, 589, 644, 656$ нм) с использованием интерференционных фильтров. Точность измерения показателя преломления 10^{-4} . Доработка данного заводского прибора в лаборатории включала создание системы передачи оптического сигнала с рефрактометра в память компьютера и на дисплей монитора с использованием цифровой видеокамеры Logitech B990 с пространственным разрешением 1280×720 пикселей. Путем соответствующего подбора параметров цифровой видеокамеры удалось значительно улучшить воспроизводимость измерений для коротковолновой части видимого спектра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе были изучены дисперсии показателя преломления водных растворов галогенидов щелочных металлов в видимой области спектра при различных температурах и концентрациях. Примеры полученных зависимостей для бидистиллированной воды и растворов, различающихся анионом, при температуре раствора $T = 20$ °C представлены на рис. 2, а. Там же (см. рис. 2, б) изображены и зависимости показателей преломления растворов на длине волны 589 нм от температуры. Экспериментальные данные убедительно показывают, что добавки галогенидов щелочных металлов приводят к увеличению показателей преломления растворов. При этом эффект отклонения от показателя преломления воды в растворах с одинаковой концентрацией соли возрастает для различных анионов в последовательности:

$$\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-. \quad (10)$$

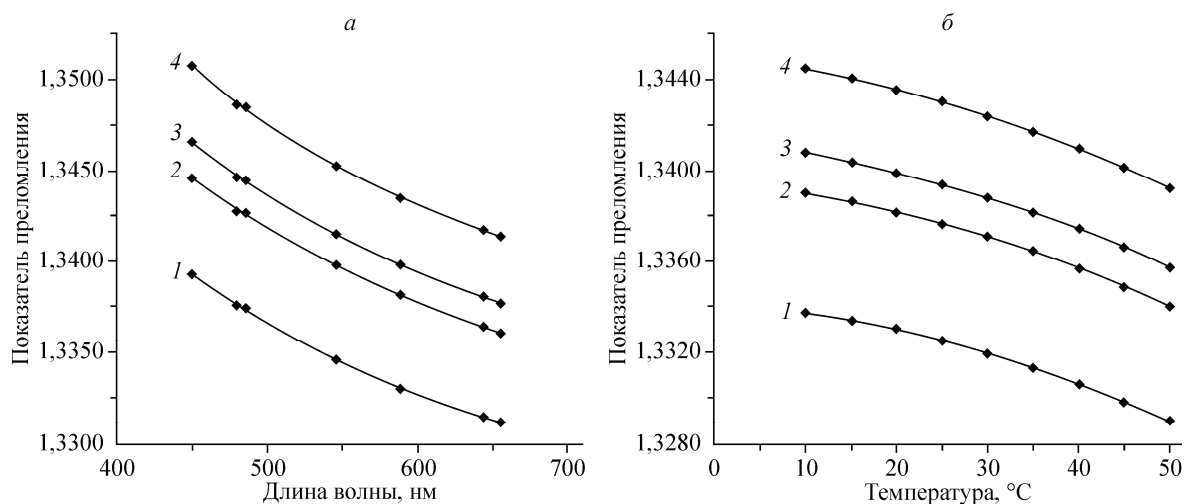


Рис. 2. Дисперсия показателей преломления воды и 0,5 молярных растворов, различающихся анионом (а) при температуре раствора $T = 20$ °С, и зависимость показателей преломления на длине волны 589 нм от температуры (б).

Цифрами обозначены данные, относящиеся к бидистиллированной воде (1), хлориду (2), бромиду (3), иодиду калия (4). Значение погрешности измерений находится в пределах размеров символов экспериментальных точек

Данная последовательность влияния различных анионов, имеющих одинаковый заряд, согласуется с классическим рядом Хофмайстера и характерна для растворов галогенидов при всех исследованных нами температурах (см. рис. 2, б) и концентрациях.

Анализ данных рис. 2 с учетом соотношений (5) и $\varepsilon(i\xi) = n^2(\omega)$ позволяет заключить, что суммарная эффективная поляризуемость ионов в водных растворах с различным галоген-анионом для видимой области спектра положительна и возрастает в последовательности (10). Этот результат хорошо согласуется с оценкой знака суммарной эффективной поляризуемости, которую можно сделать на основе соотношений (4) и (6) и данных работы [15] по собственным динамическим поляризуемостям ионов. В то же время необходимо отметить, что в низкочастотной области спектра суммарная эффективная поляризуемость ионов отрицательна. Это сле-

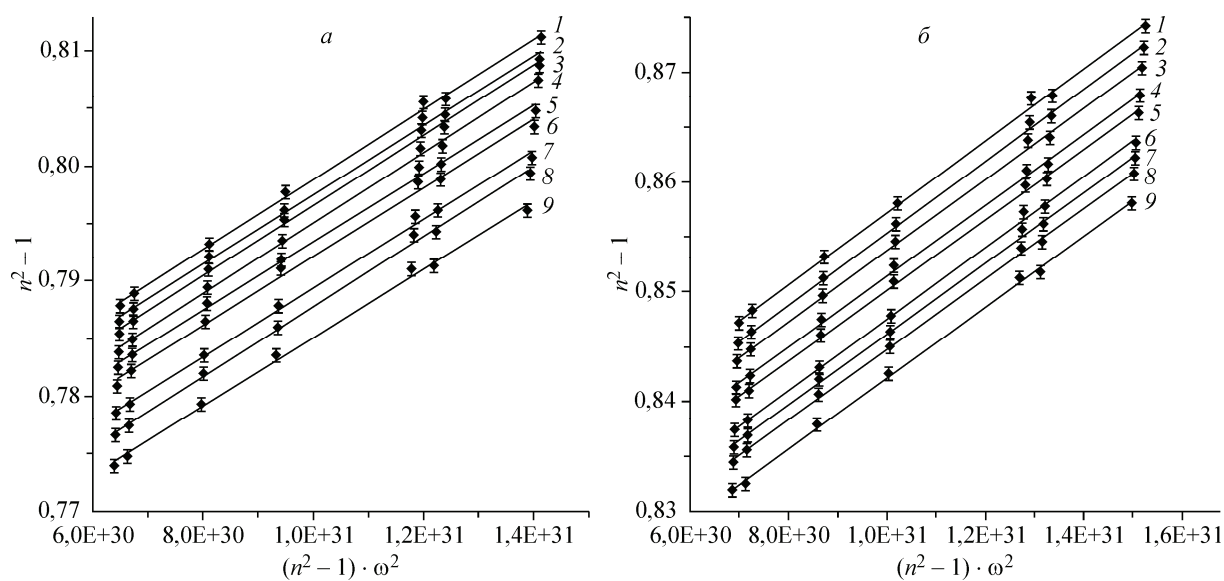


Рис. 3. Дисперсия показателя преломления 0,5 М (а) и 3 М (б) водных растворов КСl, отложенная в координатах Коши-плота для температур раствора 10 (1), 15 (2), 20 (3), 25 (4), 30 (5), 35 (6), 40 (7), 45 (8) и 50 °С (9)

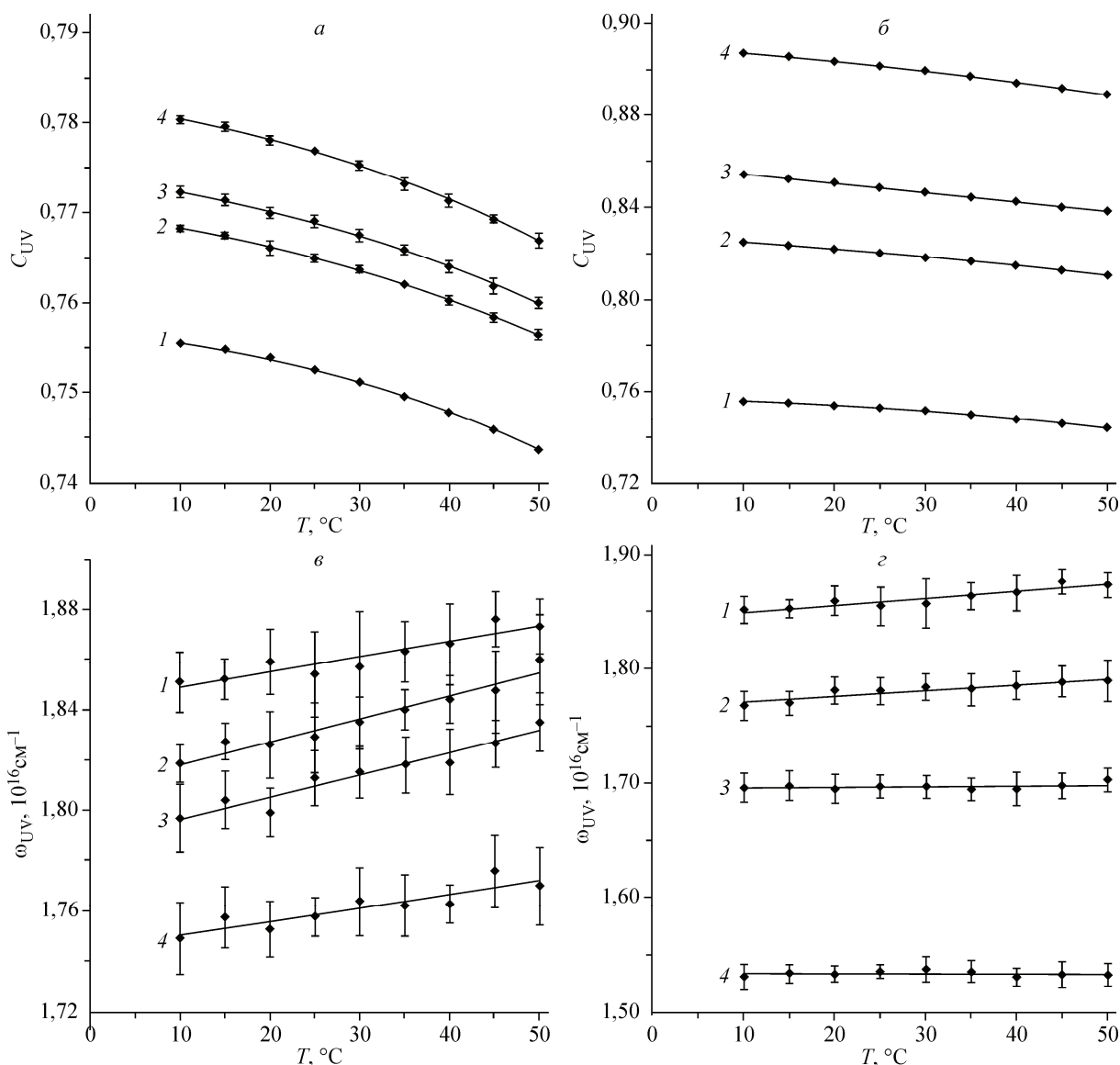


Рис. 4. Зависимость параметров эффективного осциллятора в УФ области спектра C_{UV} (а, б) и ω_{UV} (в, з) для дистиллированной воды (1) и 0,5 М (а, в) и 3 М (б, з) растворов КСl (2), КВr (3), Кl (4)

дует из литературных данных по снижению статических и низкочастотных диэлектрических проницаемостей водных растворов при добавлении галогенидов щелочных металлов [34—36]. Учитывая, что в низкочастотной области спектра $\epsilon_w^c(i\xi)$ и $\epsilon_w^a(i\xi)$ по величине существенно больше $\epsilon_c(i\xi)$ и $\epsilon_a(i\xi)$ соответственно, отрицательность эффективных поляризуемостей анионов в этой области непосредственно следует из соотношения (4). Кроме того, зависимость $\epsilon_a(i\xi)$ от энергии гидратации аниона и структуры окружающей его гидратной оболочки позволяет связать возрастание эффекта добавок галогенидов на диэлектрическую проницаемость в последовательности (10) не только с увеличением размера иона, но и с большей вращательной подвижностью молекул воды вблизи, например, Γ по сравнению с Cl^- .

Для анализа поведения динамической диэлектрической проницаемости исследуемых растворов в УФ области спектра по дисперсиям показателя преломления растворов были построены Коши-плоты. Примеры таких зависимостей для 0,5 М и 3 М растворов КСl даны на рис. 3 для серии температур. Полученные данные показывают, что в координатах Коши-плота экспериментальные данные с высокой точностью описываются линейной зависимостью в согласии

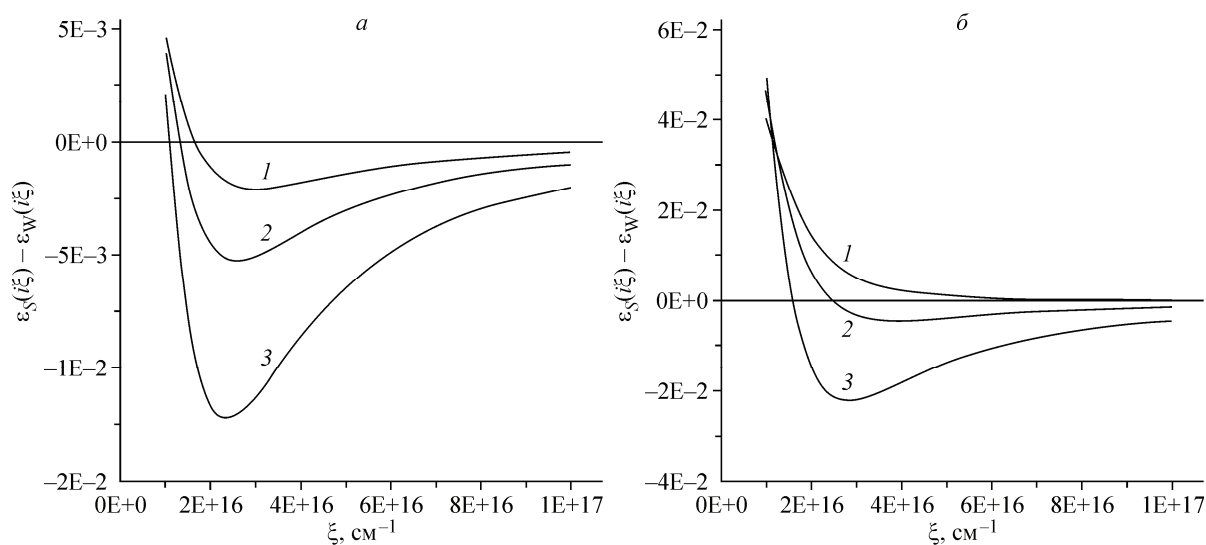


Рис. 5. Разность динамической диэлектрической проницаемости ионного раствора и воды $\varepsilon_s(i\xi) - \varepsilon_w(i\xi)$ для 0,5 М (а) и 3 М (б) растворов галогенидов калия при $T = 20^\circ\text{C}$. Данные, относящиеся к растворам KCl (1), KBr (2) и KI (3)

с соотношением (9). Параметры эффективных осцилляторов, рассчитанные по методике, описанной выше, для некоторых концентраций растворов представлены на рис. 4.

Опираясь на результаты расчета параметров эффективных осцилляторов в УФ области, нами по уравнению (8) были рассчитаны динамические диэлектрические проницаемости растворов при различных концентрациях и температурах. Для оценки специфического влияния ионов на диэлектрический отклик системы в УФ области, очевидно, следует анализировать разность $\varepsilon_s(i\xi) - \varepsilon_w(i\xi)$, величина которой для растворов галогенидов щелочных металлов, отличающихся анионом, представлена на рис. 5 при двух концентрациях. При малой концентрации соли влияние галоген-аниона на изменение величины диэлектрического отклика раствора усиливается в последовательности (10). Анализ на базе соотношений (4) и (5), которые могут быть применены лишь при малых концентрациях ионов, показывает, что суммарная эффективная поляризуемость ионов в дальней УФ области спектра при комнатных температурах отрицательна. Очевидно, что одна из причин возрастания модуля эффективной динамической дипольной поляризуемости иона связана с увеличением объема аниона при переходе от Cl^- к I^- (см. соотношение (4)). Однако здесь, так же как и в области низких частот, следует учитывать особенности структуры гидратной оболочки вблизи различных анионов. На это указывает значительное влияние температуры в интервале $10\text{--}50^\circ\text{C}$ на поведение динамической диэлектрической проницаемости растворов (рис. 6). В этом температурном интервале имеет место значительная перестройка структуры объемной воды, что проявляется в изменении спектра динамической диэлектрической проницаемости объемной воды (рис. 7). Кроме того, рост температуры влияет на структуру гидратной оболочки, что сказывается, например, на температурной вариации гидратного числа для ряда ионов [6]. В то же время диэлектрические функции катионов $\varepsilon_c(i\xi)$ и анионов $\varepsilon_a(i\xi)$, согласно соотношению (6), в рассмотренном температурном интервале не должны проявлять температурной зависимости. Анализ данных при различных температурах для частот эффективных осцилляторов и динамических диэлектрических проницаемостей в растворах с различными анионами позволяет связать поведение указанных величин с влиянием процессов гидратации/дегидратации. Последние зависят как от энергии гидратации индивидуального иона, так и от температуры. Наши экспериментальные результаты (см. рис. 4) позволяют заключить, что повышение температуры сопровождается значительным процессом дегидратации аниона в растворах галогенидов калия. Наблюдаемый эффект может быть связан не только с усилением вращательной подвижности воды, но и со структуроразрушающим поведением самого аниона.

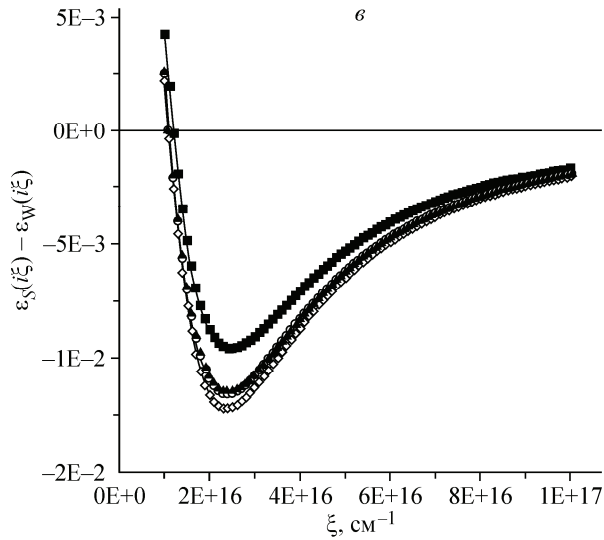
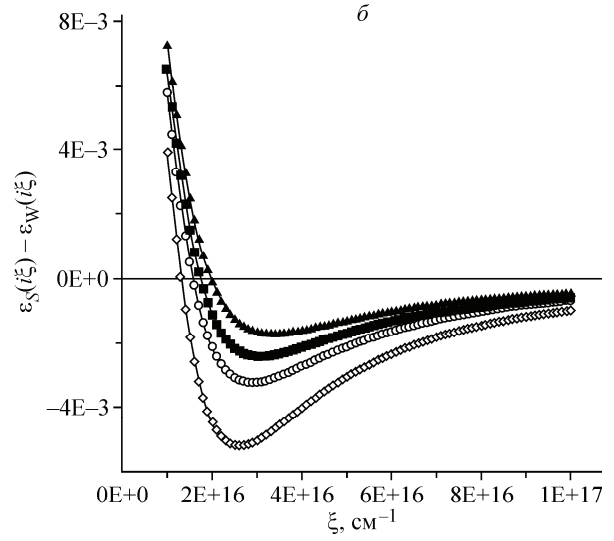
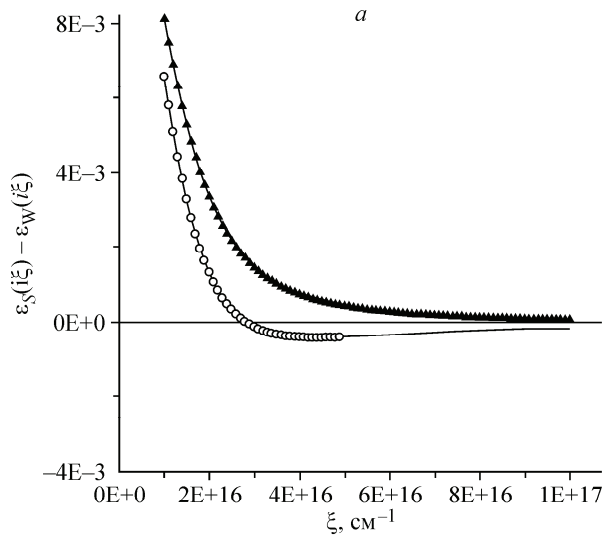
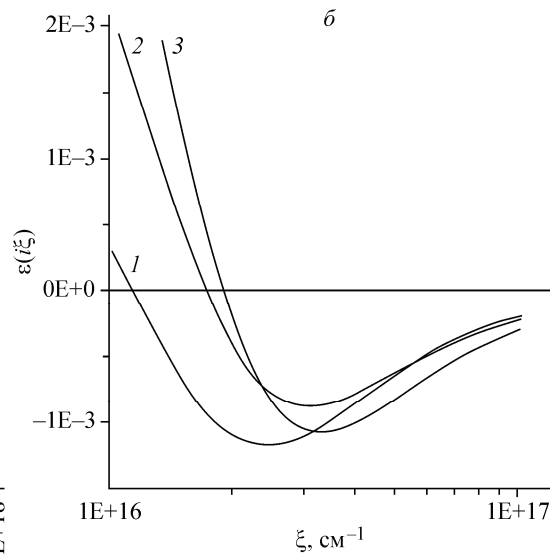
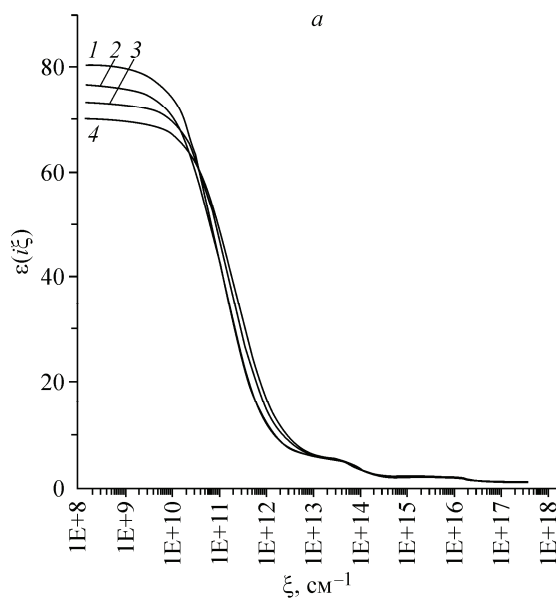


Рис. 6 (сверху). Влияние температуры на разностные спектры диэлектрической проницаемости 0,5 М ионных растворов и воды $\epsilon_s(i\xi) - \epsilon_w(i\xi)$ для KCl (а), KBr (б) и KI (в).

Приведены данные, относящиеся к $T, ^\circ\text{C}$: 20 (\diamond), 30 (\blacksquare), 40 (\circ) и 50 $^\circ\text{C}$ (\blacktriangle)

Рис. 7 (снизу). Поведение динамической диэлектрической проницаемости объемной воды при различных температурах (а): $T = 20$ (1), 30 (2), 40 (3), 50 $^\circ\text{C}$ (4); разность между диэлектрической проницаемостью (б) при 20 и 30 (1), 40 (2), 50 $^\circ\text{C}$ (3)



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены результаты исследований дисперсии показателей преломления водных растворов галогенидов щелочных металлов, различающихся анионом. Продемонстрировано проявление эффекта Хофмайстера в поведении динамической диэлектрической проницаемости для низкочастотной, видимой и ультрафиолетовой областей спектра. На основании предложенной здесь модели проанализировано влияние типа аниона, температуры и концентрации на величину и знак суммарной эффективной поляризуемости ионов в водных растворах. Влияние структуры воды в ближайшем окружении ионов на величину эффективной поляризуемости анионов обнаружено не только в низкочастотной, но и в УФ области спектра. Полученные результаты позволяют рассматривать специфический ионный эффект в поведении динамической диэлектрической проницаемости как результат коллективных взаимодействий ионов с молекулами воды и между собой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 8 "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов" и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект НШ-6299.2012.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hofmeister F. // Arch. Exp. Pathol. Pharmacol. – 1888. – **24**. – P. 247.
2. Kunz W., Henle J., Ninham B.W. // Curr Opin. Colloid Interface Sci. – 2004. – **9**. – P. 19 – 37.
3. Ninham B.W., Lo Nostro P. Molecular Forces and Self Assembly in Colloid, Nano Sciences and Biology. Cambridge Molecular Science, 2010. – P. 146.
4. Poiseuille J.L. // Ann. Chim. Phys. – 1847. – **21**. – P. 76 – 110.
5. Kunz W. (Ed.). Specific Ion Effects. World Scientific Publishing, 2010.
6. Zavitsas A.A. // J. Phys. Chem. B. – 2001. – **105**. – P. 7805 – 7817.
7. Hosoda H., Mori H., Sogoshi N. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – **108**. – P. 1461 – 1464.
8. Schleich T., Von Hippel P.H. // Biopolymers. – 1969. – **7**. – P. 861 – 877.
9. Dos Santos A.P., Diehl A., Levin Y. // Langmuir. – 2010. – **26**. – P. 10778 – 10783.
10. Borah J.M., Mahiuddin S., Sarma N. et al. // Langmuir. – 2011. – **27**. – P. 8710 – 8717.
11. Bostrom M., Parsons D.F., Salis A. et al. // Langmuir. – 2011. – **27**. – P. 9504 – 9511.
12. Franks G.V. // J. Colloid Interface Sci. – 2002. – **249**. – P. 44.
13. Franks G.V., Meagher L. // Colloids Surfaces A. – 2003. – **214**. – P. 99.
14. Parsons D.F., Ninham B.W. // Colloids and Surfaces A. – 2011. – **383**. – P. 2 – 9.
15. Parsons D.F., Ninham B.W. // Langmuir. – 2010. – **26**. – P. 1816 – 1823.
16. Derjaguin B.V., Dzyaloshinsky I.E., Koptelova M.M. et al. // Disc. Faraday Soc. – 1965. – N 40. – P. 246 – 252.
17. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. – М.: Наука, 1988.
18. Kropman M.F., Bakker H.J. // Science. – 2001. – **291**. – P. 2118.
19. Raugi S., Klein M.L. // J. Chem. Phys. – 2002. – **116**. – P. 196 – 202.
20. Fawcett W.R. Liquids, Solutions, and Interfaces: From Classical Macroscopic Descriptions to Modern Microscopic Details. Topics in Analytical Chemistry. – New York: Oxford University Press, 2004.
21. Choi J.-H., Kuwata K.T., Cao Y.B. et al. // J. Phys. Chem. A. – 1998. – **102**. – P. 503.
22. Ayotte P., Bailey C.G., Weddle G.H. et al. // J. Phys. Chem. – 1999. – **103**. – P. 443.
23. Klein M.L. // Science. – 2001. – **291**. – P. 2106.
24. White J.A., Schwegler E., Galli G. et al. // J. Chem. Phys. – 2000. – **113**. – P. 4668.
25. Lyubartsev A.P., Laasonen K., Laaksonen A. // J. Chem. Phys. – 2001. – **114**. – P. 3120.
26. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. // Коллоидн. журн. – 2003. – **65**. – С. 741.
27. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. Т. 8. – М.: Наука, 2002. – С. 409 – 410.
28. Henderson D., Lozada-Cassou M. // J. Colloid Interface Sci. – 1994. – **162**. – P. 508.
29. Marcus Y. // Pure & Appl. Chem. – 1987. – **59**. – P. 1093 – 1101.
30. Kunz W. (Ed.) // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2010. – **15**. – P. 34 – 39.
31. Ninham B.W., Parsegian V.A. // J. Chem. Phys. – 1970. – **52**. – P. 4578.
32. Hough D.B., White L.R. // Adv. Colloid Interface Sci. – 1980. – **14**. – P. 3.
33. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – **2**. – С. 256.
34. Chen T., Hefter G., Buchner R. // J. Phys. Chem. A. – 2003. – **107**. – P. 4025 – 4031.
35. Кобелев А.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. // Журн. неорган. химии. – 2011. – **56**, № 4. – С. 697 – 704.
36. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические бинарных растворов. – М.: Наука, 1977.