

терпеваает изомеризацию с образованием цис и транс изомеров пероксонитрита. Транс-изомер пероксонитрита при фотолизе в твердой фазе и при растворении превращается в нитрат, а цис-изомер дает нитрит.

Таким образом, коэффициент α показывает долю цис-изомера в общем количестве пероксонитрита, образуемого при фотолизе кристаллических нитратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые, при измерении кинетики накопления продуктов фотолиза кристаллических нитратов, непосредственно в твердой фазе получены экспериментальные результаты, позволяющие утверждать, что ионы нитрита являются вторичными продуктами фотолиза. Предположение об образовании цис и транс изомеров пероксонитрита позволяет логично объяснить особенности кинетики накопления ионов нитрита как при измерении в твердой фазе, так и в растворах фотолизированных нитратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Plumb R.C., Edwards J.O. Problem of Concurrent Measurements of Peroxonitrite and Nitrite Contents // *Analist.* – 1992. – V. 117. – № 10. – P. 1639-1642.
2. Нелюбина Н.В., Власкин В.А., Кригер Л.Д., Миклин М.Б. Проблемы корректного определения нитрита и пероксонитрита при совместном присутствии // Сборник трудов молодых ученых КемГУ, посв. 60-летию Кемеровской области. – Кемерово: Полиграф. – 2002. – Т. 2. – С.185.
3. Gladkova O.S., Kamenщикова A.B., Miklin M.B., Nelyubina N.V., Smirnova A.A., Shraybman G.N. Проблемы количественного определения пероксонитрита в продуктах фотолиза нитратов // Матер. II Всеросс. науч. конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий», Томск, 2002. – т.2. – С. 57-60.
4. Tsai H.-H., Hamilton T.P., Tsai J.-H.M., M. van der Woerd, Harrison J.G., Jablonsky M.J., Beckman J.S. An Ab Initio Study of Peroxynitrite and Peroxynitrous Acid: Important Biological Oxidants // *J.Phys.Chem.* – 1996. – V.100. – N37. – P.15087-15094.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ ЦИНКА

И.Е. Стась, И.Н. Паутова

Методами прямой вольтамперометрии и потенциометрического титрования установлено снижение устойчивости комплексных ионов цинка при воздействии на раствор высокочастотного электромагнитного поля. Показано, что степень изменения устойчивости ионов зависит от природы комплексной частицы и частоты налагаемого поля.

ВВЕДЕНИЕ

Электродные реакции комплексов металлов широко используются в промышленности и технике, они определяют скорость растворения и коррозию металлов и составляют основу ряда оптических и электрохимических методов анализа и исследования [1,2]. Эта группа электродных реакций представляет также интерес для проблем электрохимической кинетики, т.к. переносу электронов через границу раздела электрод-раствор всегда предшествует та или иная реорганизация координационной сферы исходных комплексов [3, 4].

Воздействие на растворы, содержащие комплексные ионы, физических полей с варьируемыми параметрами способно влиять на

химические равновесия в растворе, приводя к изменению соотношения концентраций простых и комплексных ионов. Это приводит к изменению физико-химических свойств растворов, а также кинетических закономерностей электродных процессов. Так, в [5] отмечается уменьшение числа гидроксильных групп в комплексах типа $[AlO(OH)_y]^{2x-y}$, распад пиррофосфатных комплексов кобальта с образованием гидроксокомплексов $[Co(OH)]^+$, восстанавливающихся на электроде [6], в результате воздействия переменного электрического поля. Следствием смещения равновесия в сторону диссоциации комплексных частиц при воздействии магнитного поля является увеличение подвижности ионов Ti^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , установленное в [7].

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ ЦИНКА

Проводимые нами исследования позволили выявить влияние высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля на скорость электродных процессов [8] с участием ионов Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} и др. Установлено, что скорость процессов зависит от частоты налагаемого поля, а частоты, соответствующие максимальному изменению параметров электрохимической реакции, определяются природой электроактивной частицы и фонового электролита. Поскольку электрохимически активные ионы способны образовывать с компонентами фона комплексные частицы, можно предположить, что ВЧ поле смещает равновесие реакций комплексообразования в сторону простых ионов, что приводит к возрастанию их подвижности (увеличению скорости доставки к поверхности электрода), а также изменению энергии активации взаимодействия реорганизованной частицы с электродом в его поле. Высказанные предположения были подтверждены нами экспериментально путем определения коэффициентов диффузии ионов в растворе [9] и энергии активации электродных процессов [10].

Однако проведенные исследования лишь косвенно подтверждают тот факт, что при воздействии ВЧ поля происходит разрушение комплексных ионов, поэтому целью данной работы явилось определение констант устойчивости комплексных ионов цинка в растворах, подвергшихся электромагнитному воздействию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольтамперометрические измерения выполнены на полярографе ПУ-1. В качестве индикаторного использовали ртутный пленочный электрод на серебряной подложке, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. При проведении измерений на электроды подавали разность потенциалов и фиксировали вольтамперограмму цинка при линейно изменяющемся со скоростью 50 мВ/с потенциале индикаторного электрода в растворах различного состава. В качестве фоновых электролитов использовали растворы $Na_2C_2O_4$, $NaOH$ и $NH_3 + NH_4Cl$ различной концентрации. Стандартный раствор цинка готовили из ГСО, фоновые электролиты из реактивов марки «х.ч.».

Вольтамперометрическое определение константы устойчивости комплексов β основано на зависимости потенциала максимума вольтамперной кривой (потенциала пика E_n) от концентрации лиганда $[L]$:

$$\Delta E_n = E_n^k - E_n = - (RT/zF) \cdot \ln \beta - (pRT/zF) \cdot \ln [L], \quad (1)$$

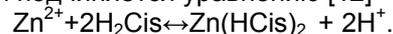
где E_n^k – потенциал пика восстановления комплексного иона; E_n – потенциал пика восстановления простого иона (на фоне 0.1 М $NaNO_3$); p – число лигандов в комплексной частице; z – число электронов, принимающих участие в реакции [3]. Величину z определяли по разности потенциалов пика E_n и полупика $E_{n/2}$ [11]:

$$E_n - E_{n/2} = 0,0565/z, \text{ В.} \quad (2)$$

Значения $\ln \beta$ и p находили из коэффициентов прямой линии в координатах $\Delta E_n - \ln [L]$.

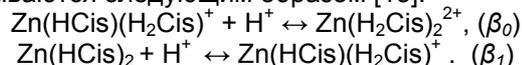
Потенциометрическое определение константы устойчивости цистеината (Cis) цинка проводили путем измерения эдс цепи, состоящей из насыщенного хлорсеребряного электрода и стеклянного электрода, погруженного в раствор, содержащий изучаемые комплексные ионы, цистеин, хлорную кислоту и $NaNO_3$ для поддержания постоянной ионной силы раствора. Солевой мостик заполняли насыщенным раствором $NaNO_3$. Указанные растворы титровали щелочью и определяли pH раствора.

Стехиометрическое соотношение между реагентами подчиняется уравнению [12]



Цистеинат цинка готовили прибавлением небольшого избытка цистеина к раствору перхлората цинка ($C_{H_2Cis} > 2C_{Zn^{2+}}$) в хлорной кислоте. Рабочую концентрацию $Zn(HCis)_2$ выбирали таким образом, чтобы в интервале $2 < pH < 3$ не происходило осаждения цистеината цинка.

В кислой области процессы протонирования (депротонирования) цистеината описываются следующим образом [13].



Значение функции образования \tilde{n}_{H^+} в каждой точке титрования с учетом разбавления определяли по уравнению [13]:

$$\tilde{n}_{H^+} = (C_{H^+} - [H^+])/C_{Zn^{2+}} - 2, \quad (3)$$

где $C_{H^+} = C_{HClO_4} + 2C_{H_2Cis} - C_{NaOH} - \tilde{n}_{H_2Cis}(C_{H_2Cis} - 2 \times C_{Zn^{2+}})$.

При $pH < 4$ значение \tilde{n}_{H_2Cis} имеет следующий вид:

$$\tilde{n}_{H_2Cis} = [H^+] \cdot (K_1^{Cis})^{-1} / (1 + [H^+] \cdot (K_1^{Cis})^{-1}). \quad (5)$$

где K_1^{Cis} – константа кислотной диссоциации цистеина по первой ступени.

При $pH \approx 1.5$ числитель уравнения (3) представляет собой малую разность близких по значению величин, поэтому не удалось определить величину β_0 с достаточной точностью.

Расчет константы β_1 проводили по уравнению

$$\beta_1 = \tilde{n}_{H^+} / \{[H^+] \cdot (1 - \tilde{n}_{H^+})\}, \quad (6)$$

где $[H^+]$ – равновесное значение концентрации ионов водорода, найденное экспериментально.

Воздействие ВЧ поля на исследуемые растворы осуществляли при помощи генератора ГЗ – 19А (мощность 1 Вт, диапазон частот 30 – 200 МГц). Облучение растворов проводили в ячейке объемом 50 мл, представлявшей собой стеклянный стаканчик, на внешнюю поверхность которого был нанесен слой серебра (внешний ВЧ электрод). В центре ячейки был помещен металлический внутренний ВЧ электрод, запаянный в стекло. Оба электрода посредством ВЧ кабеля подключали к генератору. Время воздействия поля подбирали экспериментально по установлению стационарного значения сигнала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературных данных известно, что восстановление комплексных ионов на электроде затруднено, что проявляется в смеще-

нии потенциала максимума вольтамперной кривой (потенциала пика E_p) в отрицательную сторону [3]. Чем устойчивее существующие в растворе комплексные ионы, тем больше смещение потенциала пика, что подтверждают полученные нами данные (таблица 1), – восстановление наиболее устойчивых гидроксокомплексов цинка происходит при наиболее отрицательных потенциалах.

Изучение зависимости параметров аналитического сигнала Zn (II) от частоты налагаемого поля показало, что при определенных частотах поля наблюдается заметное увеличение тока и смещение потенциала катодного пика цинка, причем степень изменения указанных параметров зависит от состава фонового электролита. В таблице 1 приведены частоты, соответствующие максимальному увеличению тока электрохимической реакции и сдвигу потенциала пика, а также значения параметров пиков при указанных частотах в изученных фоновых электролитах. Значения тока пика приведены в относительных координатах $I = I_f/I_0$, где I_f – ток пика цинка при частоте электромагнитного поля f , I_0 – ток пика в отсутствие поля. Таким образом, указанное отношение показывает, во сколько раз возрос ток электрохимической реакции при воздействии поля заданной частоты.

Таблица 1

Параметры катодных пиков цинка ($C = 4 \cdot 10^{-4}$ М, $t = 20^\circ$ С) при экстремальных частотах электромагнитного поля

Фоновый электролит ($C = 0,1$ М)	$\lg \beta$	Потенциал пика в отсутствие поля ($-E_0$), В	f , МГц	$I = I_f/I_0$	Потенциал пика при частоте поля f ($-E_f$), В	$\Delta E = E_f - E_0$, В
NaNO ₃	-	1,35	115-120	2,8	1,29	0,06
			>200	1,8	1,30	0,05
Na ₂ C ₂ O ₄	7,60	1,42	<30	3,2	1,26	0,16
			125-128	2,2	1,36	0,06
NH ₃ + NH ₄ Cl	9,46	1,44	45	1,4	1,36	0,08
			84-88	1,7	1,29	0,15
NaOH	15,45	1,56	76-77	1,6	1,50	0,06
			139-140	1,4	1,46	0,10

Как следует из представленных данных, на зависимостях тока и потенциала пика от частоты в изученном диапазоне 30 – 200 МГц наблюдается по два максимума. Максимумы несколько «размыты» – одинаковое изменение параметров аналитического сигнала наблюдается в интервале 2-5 МГц. В двух случаях нарастание изменений сигнала происходило при увеличении частоты налагаемого поля до 200 МГц и уменьшении ее до 30 МГц, что позволяет предположить существование

описанных эффектов за пределами изученного диапазона частот. Четкой зависимости между устойчивостью комплексных частиц и экстремальными частотами не прослеживается, однако можно отметить тенденцию к снижению эффективности ВЧ воздействия по мере повышения устойчивости комплексов.

Известно, что в растворах NaNO₃ цинк существует преимущественно в виде аквакомплексов состава $[Zn(H_2O)_n]^{2+}$, которые и разряжаются на электроде [4]. Можно пред-

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ ЦИНКА

положить, что увеличение тока электрохимической реакции при воздействии ВЧ поля обусловлено уменьшением числа молекул воды, связанных с центральным ионом, в результате чего возрастает скорость диффузии реорганизованных частиц и снижается энергия активации процесса восстановления ионов цинка на электроде. Это подтверждается ранее полученными нами результатами [9,10]. Смещение потенциала пика восстановления ионов цинка в положительную сторону также подтверждает нашу гипотезу, т.к. свидетельствует о снижении перенапряжения выделения металла на электроде.

Проведенные расчеты показали (таблица 2), что в 0,1 М растворе $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ цинк существует преимущественно в двух формах: $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ и $\text{Zn}[(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$.

Тем не менее, считается, что на электроде восстанавливаются не указанные ионы, а частицы состава ZnC_2O_4 [14], что очевидно обусловлено действием электростатических сил отталкивания между одинаково заряженными электродом и комплексными анионами. Поскольку стадии разряда должна предшествовать стадия диссоциации ZnC_2O_4 , то можно предположить, что ВЧ поле способствует этому процессу, облегчая тем самым восстановление ионов цинка. Не исключено также, что электромагнитное поле способствует диссоциации отрицательно заряженных комплексов с образованием либо частиц

промежуточного состава, либо ионов Zn^{2+} , что приводит к возрастанию тока вследствие увеличения концентрации электроактивных частиц. Судя по потенциалам пиков при экстремальных частотах (таблица 1) при указанных частотах разряжаются именно ионы Zn^{2+} , причем при частоте 30 МГц они лишены даже сольватной оболочки.

Согласно литературным данным, в аммиачных буферных растворах на электроде преимущественно восстанавливаются комплексные частицы состава $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$. Однако проведенные расчеты показали, что вследствие более высокой устойчивости гидроксокомплексов в 0.1 М буферном растворе преобладают частицы состава ZnOH^+ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$. При воздействии ВЧ поля экстремальных частот потенциалы пиков практически совпадают с потенциалами пиков восстановления цинка на фоне NaNO_3 , что доказывает смещение равновесия реакций комплексообразования в сторону диссоциации комплексов. На фоне 0.1 М NaOH в растворе преобладают отрицательно заряженные частицы $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, но, как и в случае оксалатных комплексов, из литературных данных следует, что на электроде восстанавливаются нейтральные частицы $\text{Zn}(\text{OH})_2$, т.е. электродный процесс включает стадию диссоциации молекул гидроксида цинка [4, 14].

Таблица 2

Содержание ионных форм цинка в растворах				
Ионные формы цинка	0,1 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ Молярные доли	Ионные формы цинка	0,1 М $\text{NH}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$ рН = 9,24	0,1 М NaOH рН = 13
			Молярные доли	
Zn^{+2}	$1,7 \cdot 10^{-6}$	Zn^{+2}	0,02	$9,6 \cdot 10^{-12}$
ZnC_2O_4	$1,22 \cdot 10^{-2}$	ZnOH^+	0,33	$1,0 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$	0,61	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	0,65	0,01
$\text{Zn}[(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	0,38	$\text{Zn}(\text{OH})_3^-$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,38
		$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	0,61

Таблица 3

Константы устойчивости оксалатных и гидроксокомплексов цинка при различных частотах ВЧ поля ($\mu = 1, t = 20^\circ\text{C}$)

f, МГц	0	30	50	76	100	125	140	160	190
$\lg \beta$ ZnC_2O_4	7,35	-1,02	4,11	–	5,43	-0,34	–	6,87	7,34
$\lg \beta$ $\text{Zn}(\text{OH})_2$	11,4	–	10,0	7,88	9,23	–	5,81	10,8	10,9

Исходя из наших экспериментальных результатов, при указанных в таблице 1 частотах на первых трех фонах восстанавливаются частицы одинакового или близкого состава, о

чем свидетельствуют потенциалы пиков. При воздействии же поля на раствор щелочи, потенциалы пиков при частотах 76-77 и 139-140 МГц смещаются в положительную сторону не

так значительно, что позволяет говорить не о полном разрушении комплексных ионов, а лишь о смещении равновесия в сторону существования комплексных частиц с меньшим числом лигандов.

Для доказательства гипотезы о влиянии ВЧ поля на устойчивость комплексных ионов были определены константы устойчивости оксалатных и гидроксокомплексов цинка вольтамперометрическим методом при различных частотах поля и в отсутствие поля (таблица 3). Экспериментально найденные значения $lg \beta$ в отсутствие поля соответствуют табличным значениям для констант устойчивости частиц состава $Zn(OH)_2$ и ZnC_2O_4 , что подтверждает литературные данные о природе частиц, восстанавливаемых на электроде. При воздействии ВЧ поля наблюдается резкое снижение констант устойчивости, в наибольшей степени выраженное для менее устойчивых оксалатных комплексов. Степень изменения $lg \beta$ зависит от частоты налагаемого поля.

Методом потенциометрического титрования определены константы протонирования цистеината цинка в отсутствие поля и при $f = 151$ МГц (т.к. при этой частоте наблюдаются максимальные изменения свойств раствора). Данные, представленные в таблице 4, свидетельствуют о смещении равновесия реакции протонирования под действием ВЧ поля - $lg \beta = 2,39 \pm 0,5$ при $f = 0$ и $lg \beta = 1,84 \pm 0,3$ при $f = 151$ МГц.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при электромагнитном воздействии на растворы электролитов происходит изменение не только кинетических, но и термодинамических параметров, а именно смещение ионных равновесий и соответствующее изменение констант равновесия. Данные явления обусловлены структурной перестройкой системы электрод – электролит под действием электромагнитного поля высокой частоты.

Таблица 4

Результаты потенциометрического титрования цистеината цинка
($\mu = 1$, $V_0 = 40$ мл, $C_{Zn}^0 = 9.9 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{HClO_4} = 0/01$ моль/л, $C_{H_2Cis} = 3.08 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

V, мл	pH	$C_{Zn} \cdot 10^4$, моль/л	$C_{Cis} \cdot 10^3$, моль/л	$C_{NaOH} \cdot 10^3$, моль/л	η_{H+}	$lg \beta$
$f = 0$ МГц						
20,5	2,24	9,66	3,02	3,22	0,621	2,45
20,6	2,28	9,61	2,99	3,84	0,453	2,35
20,7	2,34	9,57	2,97	4,51	0,439	2,39
20,8	2,39	9,52	2,96	5,08	0,350	2,36
$f = 151$ МГц						
42,2	2,25	9,36	2,91	7,18	0,273	1,82
42,8	2,36	9,27	2,88	8,35	0,252	1,88
43,0	2,42	9,23	2,87	8,92	0,213	1,85
43,4	2,57	9,15	2,84	10,0	0,184	1,82

ЛИТЕРАТУРА

1. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. – М.: Высшая школа, 1975. – 295 с.
2. Агасян П.К., Николаева Е.Ф. Основы электрохимических методов анализа. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 192 с.
3. Выдра Ф., Штулик К. Инверсионная вольтамперометрия. – М.: Мир, 1980. – 278 с.
4. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. – Л.: Химия, 1985. – 208 с.
5. Гак Е.З., Рохинсон Э.Х. Особенности изменения кинетики электродных процессов в электролитах в постоянных магнитных полях // Электрохимия, 1975. – Т. 11. – № 4. – С. 528-534.
6. Гак Е.З., Рохинсон Э.Х., Бондаренко Н.Ф. О влиянии магнитогидродинамического и электро-

гидродинамического эффектов на вольтамперные характеристики проточных электрохимических ячеек // Электрохимия, 1975. – Т. 11. – № 4. – С. 535-541.

7. Железцов А.В. Исследование влияния магнитного поля на вольтамперные характеристики растворов с твердыми электродами // Электронная обработка материалов, 1983. – № 1. – С. 28-32.

8. Брамин В.А., Стась И.Е. О влиянии высокочастотного электрического поля на параметры катодного процесса // Электронная обработка материалов, 1988. – № 4. – С. 28.

9. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Ивонина Т.С. Электродные процессы в высокочастотном электромагнитном поле // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология, 2003. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 61–66.

10. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Ивонина Т.С. Выявление нетермической составляющей влияния

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ ЦИНКА

высокочастотного электромагнитного поля на скорость электродных процессов //Известия ВУЗов. Сер. химия и хим. технология, 2003. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 125-130.

11. Галюс З. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Мир, 1974. – 552 с.

12. Зегжда Г.Д., Гулл А.П., Нейковский С.И. Комплексные соединения цинка и кадмия с цистеином //Журн. неорг. химии, 1976. – Т.22. – №6. – С. 1031-1038.

13. Зегжда Г.Д. Окислительно-восстановительные процессы с участием биоаминокислот при их взаимодействии с металлами /В кн. Проблемы современной бионеорганической химии. – Новосибирск: Наука, 1986. – С. 122.

14. Стромберг А.Г., Попова Л.Н. Полярографическое исследование кинетики электродных процессов с участием комплексных ионов на стационарном ртутном пленочном электроде //Электрохимия, 1968. – Т. 4. – № 1. – С. 39-47.

НЕЛИНЕЙНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В МИКРОВОЛНОВОМ ДИАПАЗОНЕ

А.Н. Романов

Исследовано в микроволновом диапазоне поведение диэлектрических характеристик кристаллогидратов минеральных солей в интервале температур от 10 до 196°C. Выявлен гистерезис температурных зависимостей показателей преломления и поглощения кристаллогидратов карбоната натрия в циклах "нагревание – остывание".

Кристаллогидраты минеральных солей широко распространены в природе, присутствуют в почвах, в рапе соленых озер, находят широкое применение в химической промышленности. Достоверные сведения о влиянии температуры на диэлектрические свойства кристаллогидратов в интервале температур, соответствующих основным фазовым переходам, немногочисленны [1].

В данной работе исследованы в микроволновом диапазоне диэлектрические свойства кристаллогидратов карбоната натрия (Na_2CO_3).

На лабораторной установке мостового типа, предназначенной для измерения диэлектрических характеристик дисперсных материалов, измеряли модуль $|T|$ и фазу φ электромагнитной волны с частотой 1,11 ГГц через исследуемый образец, помещенный в коаксиальный контейнер. Погрешность измерения величин $|T|$ и φ составляла не более 0,2 дБ и 0,2 град., соответственно [2]. Измеренные величины использовали для определения показателей преломления n и поглощения k . Основные источники возникающих погрешностей подробно описаны в работе [2].

Для исследований брали образцы соли Na_2CO_3 с химической чистотой не менее 99%. Увлажнение образцов производили дистил-

лированной водой. Объемная влажность исследуемого образца составила $W = 0,17$. При таком значении W образец состоял из моногидрата ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и безводной соли (Na_2CO_3). Влажность контролировали для того, чтобы исключить существование в образце 10-водных кристаллогидратов с температурой распада $t = 32,5^\circ\text{C}$ [3], появление которых усложнило бы интерпретацию экспериментальных результатов.

Температуру измеряли электронным термометром, измерительный элемент которого приводили в плотное соприкосновение с латунным корпусом контейнера с толщиной стенок 3 мм. Погрешность измерения температуры не превышала $0,5^\circ\text{C}$.

Подведение тепла к контейнеру с исследуемым образцом осуществляли воздушным путем с помощью бытового калорифера с нагревательным элементом в виде спирали из нихрома, намотанной с внешней стороны на трубу из огнеупорного материала длиной 100 мм, толщиной 6 мм, диаметром 60 мм. Контейнер с образцом помещали внутрь трубы на одинаковом расстоянии от стенок для обеспечения равномерности нагрева. Охлаждение образца до комнатной температуры происходило самопроизвольно после отключения калорифера и с существенно меньшей скоростью, нежели нагревание.