

ХИМИЯ

Д. И. ЭРИСТАВИ и Д. Н. БАРНАБИШВИЛИ

**ДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ УЛЬТРАВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ
НА ГИДРОФОБНЫЕ ЗОЛИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин^{ым} 20 X 1939)

Вопросу действия электрического поля ультравысокой частоты (в дальнейшем УВЧ) на различные объекты посвящено большое количество работ (1-11). Некоторые из исследователей считают, что в поле конденсатора УВЧ изменение свойств вещества происходит за счет теплового эффекта. Опубликованный экспериментальный материал указывает, что посредством УВЧ можно осуществить прогревание объекта по всей его толще, а также получить селективное прогревание неоднородной среды.

При исследовании коллоидных растворов в поле УВЧ было констатировано, что коллоидные частицы являются центрами теплообразования и что достигаемая там температура может быть значительно выше температуры окружающей среды.

Другие считают, что под действием УВЧ вещества изменяют физико-химические свойства за счет нетеплового (специфического) действия этого агента. Под термином «специфическое действие» в литературу проникло понятие о нетепловом действии этого агента, которое выражается в изменении некоторых свойств вещества, как, например, дисперсность, вязкость, электропроводность, изоточка, набухание, тиксотропное застудневание зелей, полимеризация и изомеризация углеводов минеральных масел и т. д.

Работами установлено, что нагревание объекта в поле конденсатора УВЧ есть функция электрической проводимости и диэлектрической постоянной данного вещества.

Для выяснения количественной стороны теплового и специфического воздействия УВЧ, а также изучения степени абсорбции электромагнитных волн облучаемыми объектами нужно иметь практически удобный метод измерения электрических параметров.

Несмотря на то, что измерениям диэлектрической постоянной и проводимости при УВЧ посвящено большое количество работ (12-17), нужно отметить, что ни один из существующих методов измерения электрических параметров при УВЧ не может считаться, хотя бы из-за технических трудностей, вполне удовлетворительным. В данном вопросе правильный путь намечается (18-19) лишь за последнее время.

В этом сообщении мы остановимся на рассмотрении специфического влияния поля ультравысокой частоты на золи ферроцианида цинка—калия и ферроцианида марганца—калия. Источником электромагнитных колеба-

ний УВЧ служил ультракоротковолновый генератор, собранный по схеме Гартлея (трехточка); мощность генератора равнялась 80 W. Частота колебаний во всех опытах равнялась $6 \cdot 10^7$ Hz.

Мы пользовались растворами $ZnSO_4 \frac{3M}{80}$, $MnSO_4 \frac{M}{40}$ и $K_4Fe(CN)_6 \frac{M}{40}$ точно установленной концентрации. Титр $K_4Fe(CN)_6$ устанавливали по $0.1N$ $KMnO_4$.

Эквивалентную точку реакции между $K_4Fe(CN)_6$ и солями $ZnSO_4$ и $MnSO_4$ определили потенциометрическим путем. При потенциометрическом определении в качестве стандартного полуэлемента пользовались каломельным электродом, а индикаторным служил ферроцианидный электрод.

Мы нашли, что соотношение между взятыми для титрования миллилитрами раствора ферроцианида и пошедшими на их оттитрование количествами миллилитров растворов сульфата марганца и сульфата цинка одинаковой молярности следующее: $\frac{K_4Fe(CN)_6}{MnSO_4} = 1:1$ и $\frac{K_4Fe(CN)_6}{ZnSO_4} = 2:3$. На основании этого можно заключить, что в случае $K_4Fe(CN)_6$ и $ZnSO_4$ получается осадок состава $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$, а в случае $K_4Fe(CN)_6$ и $MnSO_4$ осадок состава $MnK_2Fe(CN)_6$. Достаточно прибавить к $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$ и $MnK_2Fe(CN)_6$ несколько капель $K_4Fe(CN)_6$, как эти осадки претерпевают пептизацию. Действие избытка $K_4Fe(CN)_6$, как пептизатора, заключается в том, что введенные в раствор $Fe(CN)_6^{4-}$ ионы, обладающие громадной пептизирующей силой, адсорбируются на поверхности частичек, создавая двойной слой; при этом частички осадка, переходя в золь, сохраняют свою индивидуальность. Пептизация осадка, а также седиментация золя происходят от незначительных изменений в количестве действующего реагента. По достижении эквивалентной точки пептизация небольшим количеством $Fe(CN)_6^{4-}$ и обратная седиментация ионами Mn^{2+} и Zn^{2+} могут быть последовательно повторены любое число раз.

При работе в описанных выше условиях практически наиболее удобной можно считать температуру в $60-70^\circ$.

Для исследования действия УВЧ на золи ферроцианида цинка—калия и ферроцианида марганца—калия индикаторами являлись: ζ -потенциал и эквивалентная точка.

Зная по литературным данным обстоятельства, заметно влияющих на результаты, на основании предварительных ориентировочных и многочисленных опытов мы добились точности и воспроизводимости эффекта. Внимание было уделено всем факторам, влияющим на результат (температура, продолжительность опыта, порядок измерения, мощность генератора), которые в дальнейшем с особенной тщательностью поддерживались постоянными.

От точной дозировки энергии УВЧ, поглощаемой объектом, нам, как и другим авторам, пришлось отказаться.

Опыты мы ставили следующим образом. Приготавливали несколько проб золя определенной концентрации и нагревали до кипения. После охлаждения две пробы помещали в поле конденсатора УВЧ для облучения, облучение же вели примерно 4 часа. В поле конденсатора температура золя поднималась от 14 до 19° . После облучения вели катафоретические измерения и потенциометрическое титрование, результаты которых сравнивали с измерениями, проведенными на контрольных пробах. Для большей наглядности в смысле сравнения результатов опытов даем табл. 1 и 2.

Результаты табл. 1 и 2 показывают, что облученный золь ведет себя иначе, чем необлученный; катафоретическая скорость (пропорциональная ζ -потенциалу) отличается от необлученного золя на определенную величину. Так как эта величина гораздо больше ошибок измерения (точность

Таблица 1

Концентрация золя		Средняя катафоретическая скорость в μ сек V/cm		ζ в mV		Разница ζ -потенциалов в %	
Число мл $K_4Fe(CN)_6$	Число мл $ZnSO_4$	Необлуч. золь	Облуч. золь	Необлуч. золь	Облуч. золь	Увеличение	Уменьшение
30	5	5.1	4.8	73.3	68.8	—	6.1
30	10	4.73	4.59	68.05	66.04	—	2.9
30	20	4.30	4.35	61.87	62.59	1.2	—
30	25	4.08	4.23	58.7	60.8	3.6	—

Таблица 2

Концентрация золя		Средняя катафоретическая скорость в μ сек V/cm		ζ в mV		Разница ζ -потенциалов в %	
Число мл $K_4Fe(CN)_6$	Число мл $MnSO_4$	Необлуч. золь	Облуч. золь	Необлуч. золь	Облуч. золь	Увеличение	Уменьшение
30	10	4.33	4.0	60.73	56.10	—	7.6
30	15	4.0	3.8	56.10	53.30	—	5.0
30	20	3.75	3.93	52.59	55.12	4.8	—
30	25	3.34	3.52	46.84	49.37	5.4	—

0.2%), то следует констатировать наличие заметных изменений катафоретической скорости золя после облучения в поле конденсатора УВЧ.

В случае, когда концентрация золя низкая (30 : 10), облученный золь имеет меньшую катафоретическую скорость, чем необлученный золь той же концентрации. При большой концентрации золя (30 : 25) облученный золь увеличивает катафоретическую скорость по сравнению с необлученным золем (см. графу четвертую табл. 1 и 2).

Чтобы быть уверенным, что найденный результат не является случайным, мы решили проследить изменение состояния золя потенциометрическим путем.

При потенциометрическом титровании эквивалентная точка облученного золя по сравнению с необлученным сместилась. Золь концентрации 30 мл $K_4Fe(CN)_6$ + 5 мл $ZnSO_4$ после облучения потребовал $ZnSO_4$ на 1.6 мл меньше, чем контрольная проба; золь концентрации 30 мл $K_4Fe(CN)_6$ + 25 мл $ZnSO_4$ после облучения потребовал для доведения до эквивалентной точки $ZnSO_4$ на 1.5 мл больше, чем контрольная проба. В смысле смещения эквивалентной точки золь ферроцианида марганца—калия вел себя следующим образом: золь концентрации 30 мл $K_4Fe(CN)_6$ + 10 мл $MnSO_4$ после облучения потребовал $MnSO_4$ на 1.9 мл меньше, чем контрольная проба; золь концентрации 30 мл $K_4Fe(CN)_6$ + 25 мл $MnSO_4$ потребовал для доведе-

ния до эквивалентной точки $MnSO_4$ на 1.7 мл больше, чем контрольная проба.

Таким образом, разбавленный золь после облучения снижает ζ -потенциал и требует меньшего количества $ZnSO_4$ и $MnSO_4$ для доведения до эквивалентной точки. Концентрированный золь после облучения повышает ζ -потенциал и требует большего количества $ZnSO_4$ и $MnSO_4$ для доведения до эквивалентной точки.

Изменение ζ -потенциала и смещение эквивалентной точки облученного золя нельзя отнести за счет теплового действия УВЧ, так как возрастание температуры при этом незначительно.

Мы считаем, что в поле УВЧ происходит изменение структуры диффузного слоя мицеллы золя, а это последнее вызывает образование коллоидных частиц различного состава, к чему ферроцианиды тяжелых металлов чрезвычайно склонны.

Химический институт Грузинского филиала
Академии Наук СССР

Поступило
15 IX 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Schliephake, *Kurzwellentherapie* (1936). ² P. Libesny, *Kurz- und Ultrakurzwellen in Biologie und Therapie* (1935). ³ Raetzold, *Z. techn. Physik*, **19**, 212 (1932). ⁴ E. Schliephake u. A. Compre, *Klin. Wschr.*, **44**, 1729 (1933). ⁵ Биологическое действие УВЧ, сборник, изд. ВИЭМ (1937). ⁶ И. Я. Шаферштейн, *Колл. ж.*, **3**, 181 (1937). ⁷ Г. М. Панченков и К. В. Пузицкий, *ЖОХ*, **7**, 394 (1937). ⁸ Д. И. Эристави и Д. Н. Барнабишвили, *Изв. Груз. инд. ин-та*, **4**, 74 (1936). ⁹ Г. М. Панченков и К. В. Пузицкий, *Изв. Акад. Наук СССР, серия хим.*, **5**, **6**, 1105, 1113 (1938). ¹⁰ А. А. Морозов, *Ж. пр. х.*, **XI**, 1675 (1938). ¹¹ Н. П. Сеницын, *Колл. ж.*, **V**, 305 (1939). ¹² H. Hellman, *Ann. d. Physik*, **19**, 623 (1934). ¹³ M. Rowser, *Ann. d. Physik*, **2**, 57 (1929). ¹⁴ I. Malsch, *Ann. d. Physik*, **20**, 33 (1934). ¹⁵ В. В. Татаринов, *ЖЭТФ*, **6**, 1152 (1936). ¹⁶ В. И. Романов, *ЖЭТФ*, **6**, 144 (1936). ¹⁷ H. Zahn, *Z. f. Phys.*, **51**, 350 (1925). ¹⁸ В. В. Татаринов, *ЖЭТФ*, **5**, 533 (1935). ¹⁹ В. А. Дмитриев, *ЖЭТФ*, **8**, 1178 (1938).