

*Б. П. Шипунов, Ю. М. Чащевая, И. Е. Стась*

**Термодинамические особенности кристаллогидратов хлорида кобальта, выращенных из растворов, подвергшихся действию ВЧ-поля**

*B.P. Shipunov, Y.M. Chashevaya, I.E. Stas*

**Thermodynamic Properties of Crystalline Cobalt Chloride Grown from Solutions Subjected to the Action of the High Frequency Electromagnetic Field**

Впервые приводятся данные, свидетельствующие об изменении теплоты и температуры дегидратации кристаллогидратов, полученных из растворов, подвергшихся воздействию ВЧ-поля. Методом термогравиметрии установлено, что в результате полевого воздействия изменяются количество и порядок испарения молекул воды, температура и теплота дегидратации.

**Ключевые слова:** высокочастотное поле, полевые воздействия, дегидратация, кристаллогидрат, термодинамика дегидратационного процесса.

DOI 10.14258/izvasu(2013)3.2-45

Проблема исследования изменения внутренней организации воды и водных растворов в результате нетеплового воздействия электромагнитных полей до настоящего момента остается нерешенной. Это обусловлено динамичностью таких организаций и малым временем преобразования состояния, как отдельных молекул, так и более крупных организаций, по сравнению со временем измерения. Вопрос о механизмах влияния электромагнитных полей на воду и водосодержащие объекты встает с особой остротой в связи с возрастающей плотностью искусственных электромагнитных полей различного частотного диапазона. Воду, как главный компонент водных систем, еще совсем недавно рассматривали как абсолютно стабильный и не изменяющий свои физико-химические свойства объект. Это можно считать достаточно условным приближением, поскольку теперь уже установлено, что воздействие постоянных и переменных магнитных, электрических и электромагнитных полей различного диапазона на воду и разбавленные водные растворы способно изменять многие физико-химические свойства этих систем, в том числе вязкость, диэлектрическую проницаемость и электропроводность воды, степень гидратации ионов, состав комплексных ионов [1, с. 55; 2, с. 71; 3, с. 50; 4, с. 6851]. Наблюдаемые явления объясняются изменением

For the first time the researchers provide evidence of change of heat and temperature dehydration of crystal obtained from solutions exposed to HF fields. The method of thermogravimetry found that the quantity and procedure of evaporation of water molecules, the temperature and the heat of dehydration has changed as a result of field effects.

**Key words:** high-frequency field, field exposure, dehydration, crystalline, thermodynamics of dehydration process.

как структуры воды, так и структуры гидратных оболочек ионов [5, с. 15; 6, с. 2048; 7, с. 130; 8, с. 1609]. В мировой литературе [9, с. 10128; 10, с. 1185; 11, с. 2515] найдены объективные подтверждения полевых воздействий на структурные ассоциаты воды вследствие изменения, в первую очередь, диполь-дипольного взаимодействия. Для объяснения наблюдаемых эффектов некоторые авторы выдвинули гипотезу о влиянии полей на дипольную «юстировку» молекул и, как следствие, — изменение силовых характеристик коллективного взаимодействия как молекул воды между собой, так и с молекулами растворенных веществ. Поскольку аквакомплексы, к которым относятся кристаллогидраты, включают в свою структуру молекулы изолированные из раствора, следует ожидать отклика либо в структуре комплекса, либо в особенностях взаимодействия молекул воды со всеми координирующими элементами как результат полевого воздействия. Поскольку непосредственные измерения структурной организации воды и водных растворов, подвергшихся полево-му воздействию, невозможно, то часто используются косвенные методы, которые позволяют количественно измерить изменение как свойств растворов, так и состав, и физико-химические свойства продуктов взаимодействия растворенных веществ с водой. В связи с этим исключительный интерес приобрета-

ет изучение свойств кристаллогидратов, выращенных из растворов, подвергшихся воздействию ВЧ-поля различной частоты.

Имеющиеся в литературе единичные данные подтверждают предположение о наличии полевого воздействия на раствор, в частности — хлорида кобальта, что выразилось в изменении теплоты дегидратации при нагревании [12, с. 5].

Цель данного исследования состояла в определении специфичности воздействия определенных частот ВЧ-поля в диапазоне 30–200 МГц на раствор хлорида кобальта и последующие процессы дегидратации кристаллогидратов хлорида кобальта при нагревании.

Выбор кристаллогидратов хлорида кобальта в качестве объекта исследования обусловлен не только имеющимися предварительными данными о наличии эффекта полевого воздействия, но и особенностями строения решетки кристаллогидрата. Суть особенности строения состоит в том, что молекулы воды и ионы хлорида, окружающие ион кобальта, распределены в пространстве не одинаково. При этом четыре молекулы воды и два атома хлора образуют октаэдрическое окружение, а еще две молекулы воды с ионом кобальта непосредственно не связаны, а соединены с молекулами воды (рис. 1). В связи с этим можно было бы ожидать, что изменение внутренней организации молекул воды в результате полевого воздействия отразится на энергетике взаимодействия и кристаллизационных молекул воды.

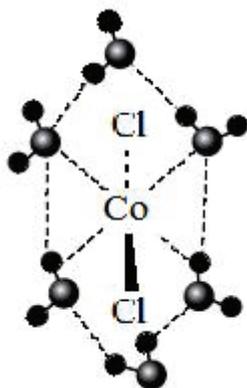


Рис. 1. Структура молекулы хлорида кобальта шестиводного

Методика эксперимента состояла в следующем. Определенное количество дистиллированной воды помещали в ячейку и подвергали действию ВЧ-поля выбранной частоты и определенное время. В качестве источника высокочастотного электромагнитного поля применялся генератор Г4-119А. Диапазон частот воздействия составлял от 30 до 200 МГц. Шаг варьирования частоты составлял 10 МГц. На каждой

частоте время воздействия составляло 90 мин. Время воздействия выбрано на основе аналогичных экспериментов по воздействию ВЧ поля на свойства водных растворов [13, с. 46, 14, с. 191].

Частота в процессе облучения оставалась неизменной, а от эксперимента к эксперименту изменялась рандомизированно в указанном диапазоне. Затем облученные пробы воды переливались в стеклянные стаканы или колбы, которые закрывались полиэтиленовой пленкой, чтобы предотвратить растворение газов и загрязнение пробы. После воздействия ВЧ-поля облученные образцы выдерживали в течение не менее трех суток для развития эффекта. Хлорид кобальта марки ХЧ высушивали в сушильном шкафу при температуре 150 °С до постоянной массы. Высушенный хлорид растирали до однородной массы и использовали для приготовления растворов. Исходя из табличного значения растворимости в каждой пробе облученной воды растворялось такое количество хлорида кобальта, которое соответствовало 90% от насыщенной (при 25 °С) концентрации. Каждая проба раствора помещалась в индивидуальный стаканчик и закрывалась фильтровальной бумагой для медленного испарения воды. Стаканчики с пробями контролировались на появление кристаллов каждые три дня. При выпадении обильного кристаллического осадка из общей массы отбиралось несколько кристаллов, наиболее совершенных по внешнему виду, которые и использовались для дериватографических исследований. Термогравиметрические данные получены с использованием термоанализатора синхронного STA 409 PC Luxx (Германия, Netzsch-Geratebau GmbH) НОИЦ НМНТ Федерального Томского государственного политехнического университета. На основе анализа кривых получены значения тепловых эффектов испарения воды из образцов и убыль массы. Последние данные использовались для определения числа молекул воды, испаряющихся одновременно при определенной температуре, и составления схемы реакции последовательной дегидратации. Все данные образцов, полученных из растворов в результате полевого воздействия, сопоставлялись с данными контрольного образца, который был выращен из водного раствора без полевого воздействия.

На рисунках 2 и 3 приведены для примера термограммы контрольного образца кристаллогидрата хлорида кобальта и образца, выращенного из раствора, подвергнутого воздействию ВЧ-поля. Представленные дифференциальные кривые отчетливо показывают разницу в количестве пиков, температуре, при которой происходит испарение, величинах тепловых эффектов и массы испаряющейся воды.

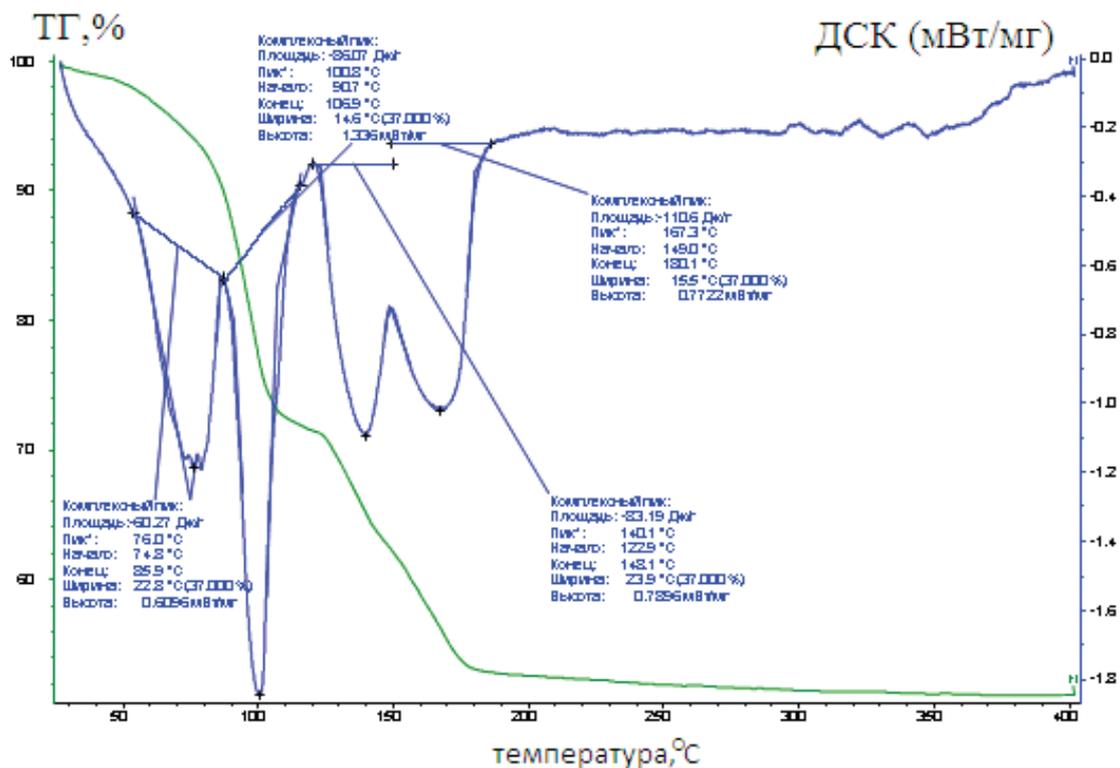


Рис. 2. Термограмма образца  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , выращенного без полевого воздействия

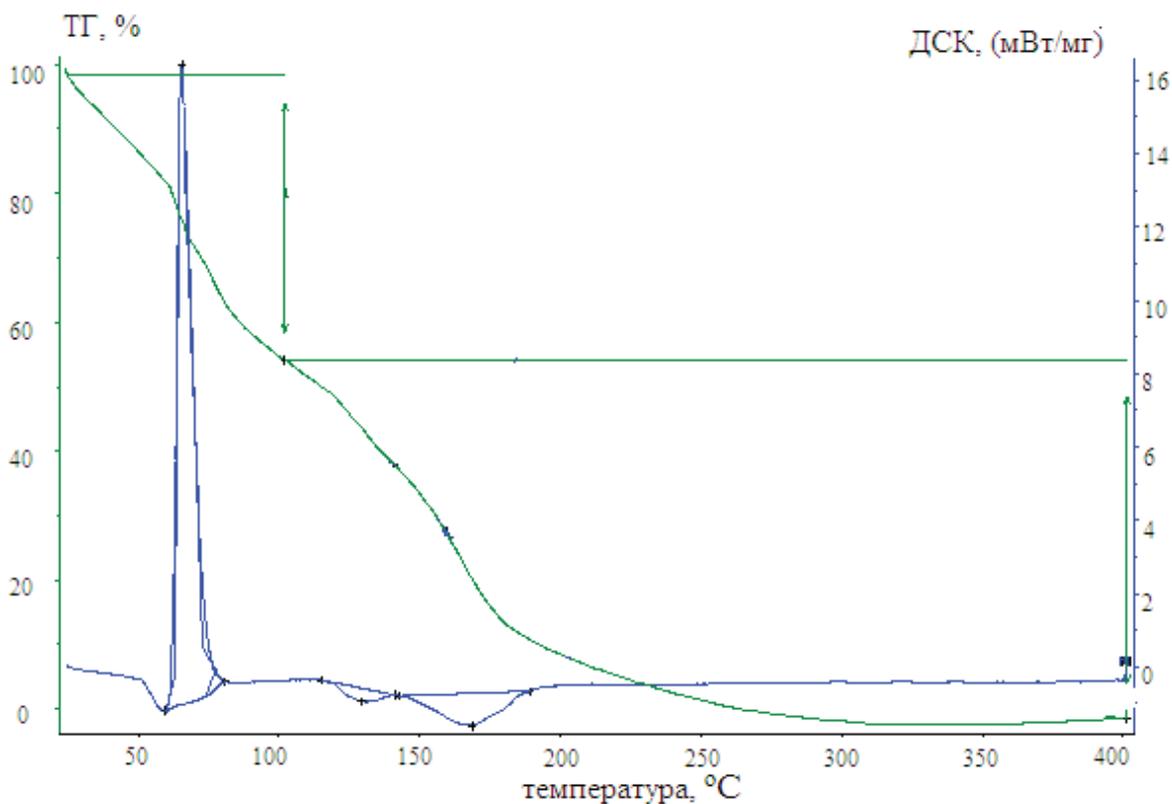
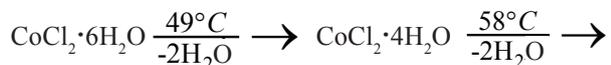
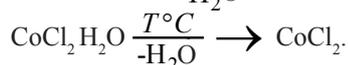
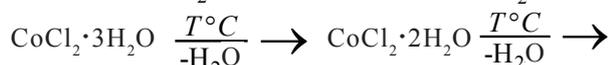
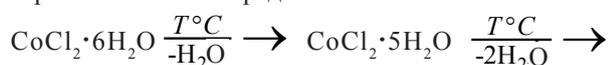


Рис. 3. Термограмма образца  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , выращенного из раствора, подвергнутого воздействию ВЧ-поля частотой 130 МГц

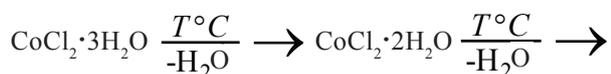
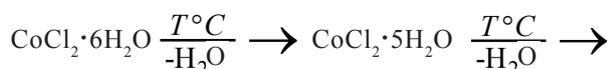
Схема дегидратации контрольного образца соответствует литературным данным [15, с. 617], т. е. идет в четыре этапа, что отчетливо видно на термограмме. Схема процесса может быть представлена следующим образом:



Анализ термограмм образцов, полученных из растворов, подвергшихся действию ВЧ-поля, показал для них существенное отличие процесса дегидратации. Так, после воздействия полем частотами 30 и 110 МГц на термограмме проявились не 4, а 5 пиков. Такой процесс в соответствии с процентами потери массы можно представить схемой

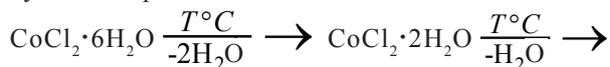


Пять пиков на термограмме образца после полевого воздействия 170 МГц можно интерпретировать несколько иной схемой:

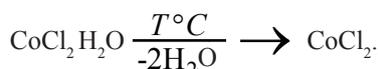
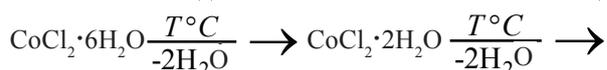


Еще один вариант реализуется для образцов, полученных из раствора после полевого воздействия ча-

стойкой 130 МГц. В этом случае схема выглядит следующим образом:



И последний вариант испарения воды из кристаллогидрата наблюдается для образцов, полученных после полевого воздействия частотами 190 и 200 МГц:



Наблюдаемые ярко выраженные результаты полевого воздействия можно объяснить исходя из предположения об изменении уровня внутренней организации в жидкой воде, суть которой заключается в более упорядоченном расположении молекул воды в ансамблях. Это изменение приводит к изменению термической устойчивости связей воды в кристалле между собой, а также сказывается на прочности связи их с ионом кобальта. Углы в решетке гексахлорида кобальта составляют  $97,5^\circ$ , что заметно отличается от угла  $109,5^\circ$  у молекулы воды. Имеющиеся структурные несоответствия будут релаксировать при кристаллизации согласно наиболее часто встречающейся в данном жидком объекте структурной организации, возникшей в результате действия электрической составляющей электромагнитного поля. В связи с этим и наблюдается специфическая частотная зависимость.

Таким образом, на основе анализа термической стойкости кристаллогидрата хлорида кобальта подтверждено изменение внутренней организации молекул воды в результате воздействия ВЧ-поля.

## Библиографический список

1. Мокроусов Г. М., Горленко Н. П. Физико-химические процессы в магнитном поле / под ред. Д. И. Чемоданова. — Томск, 1988.
2. Гапочка Л. Д., Гапочка М. Г. Воздействие электромагнитного излучения КВЧ- и СВЧ-диапазонов на жидкую воду // Вестник МГУ. Сер. 3. Физ., астрон. — 1994. — Т. 35, № 4.
3. Шипунов Б. П., Селиков К. В. Исследование воздействия постоянного магнитного поля на некоторые свойства воды и водных растворов // Известия вузов. Сер. «Химия и химическая технология». — 2005. — Т. 48, вып. 9.
4. Masumi Yamashita, Chris Duffield, William A. Tiller Direct Current Magnetic Field and Electromagnetic Field Effects on the pH and Oxidation-Reduction Potential Equilibration Rates of Water. 1. Purified Water // Langmuir. — 2003. — V. 19.
5. Бяков В. М., Петухов В. Р., Сухановская А. И. Поведение молекул сольватной оболочки иона в переменном электрическом поле. — М., 1985.
6. Шульгин Л. П. Перенапряжение электродных реакций в растворах при прохождении симметричного переменного тока // Журн. физ. химии. — 1979. — Т. 53.

7. Классен В. И. Омагничивание водных систем. — М., 1978.
8. Lielmezs J., Musbally G. M. Effect of external magnetic field on diffusion of electrolytes in solution // *Electrochimica Acta*. — 1972. — V. 17.
9. Niall J. English and Damian A. Mooney. Very Different Responses to Electromagnetic Fields in Binary Ionic Liquid-Water Solutions // *J. Phys. Chem. B*. — 2009. — V. 113.
10. Li Jun Yang, Ka Ma Huang, Xiao Qing Yang. Dielectric Properties of N,N-Dimethylformamide Aqueous Solutions in External Electromagnetic Fields by Molecular Dynamics Simulation // *J. Phys. Chem. A*. — 2010. — V. 114.
11. Chang Kai-Tai and Weng Cheng-I. Properties of Aqueous NaCl Solutions in External Electromagnetic Fields // *Molecular Physics*. — 2008. — V. 106.
12. Стась И. Е., Бессонова А. П. Влияние электромагнитного поля на кристаллизацию хлорида кобальта из водных растворов // *Изв. вузов. Сер. «Химия и химическая технология»*. — 2010. — Т. 53, вып. 1.
13. Шипунов Б. П., Стась И. Е. Применение маломощного высокочастотного электромагнитного поля для направленного изменения скорости гомогенных реакций // *Изв. вузов. Сер. «Химия и химическая технология»*. — 2010. — Т. 53, вып. 1.
14. Шипунов Б. П., Тимирязев А. В., Стась И. Е. Смещение гетерогенного равновесия вода — труднорастворимая соль под действием высокочастотного электромагнитного поля // *Известия Алтайского государственного университета*. — 2010. — № 3/2.
15. Краткая химическая энциклопедия / отв. ред. И. Л. Кнунянц. — М., 1963. — Т. 2.