

Б. В. Дерягин. Новые данные о сверхплотной воде

На сессии Отделения общей физики и астрономии в июне 1968 г. я уже сообщал о разновидности воды — назовем ее для краткости вода II — состава H_2O , но с физическими свойствами, резко отличными от свойств обычной воды, а именно, много более вязкой, с плотностью 1,4, показателем преломления 1,48, нелетучей при комнатной температуре, с линейным ходом расширения в интервале $-40 \div 60^\circ C$, переходящей при $-40^\circ C$ в стекловидное состояние благодаря увеличению вязкости.

Тогда же было высказано представление о том, что «аномальная», или «модифицированная», вода состоит из полимерных молекул $(H_2O)_n$. За прошедшее время были продолжены исследования в нашей лаборатории [М. В. Талаева], В. В. Карасева, Я. И. Рабиновича, З. М. Зорина, Н. Н. Захаваевой, Г. В. Железного, Д. С. Лычникова под общим руководством Н. В. Чураева и моим.

Прежде всего возник вопрос о возможности объяснения свойств воды II присутствием органических или неорганических примесей.

Проведенные измерения показали, что поверхностное натяжение растворов воды II в воде I повышено на 2—3%, что говорит о том, что аномальный компонент — воду II нельзя отождествить ни с одним известным органическим соединением. Спектрально-химический анализ с лазерным возбуждением, проведенный Липпинкоттом с сотрудниками в США, обнаружил только следы некоторых элементов, неспособные ввиду крайне малой концентрации объяснять резкие отличия воды II от воды I. Для дальнейшей идентификации и выяснения строения полимерных комплексов воды II был применен ряд микрометодов физико-химического анализа. По понижению давления пара воды I в функции концентрации растворенной в ней воды II был определен молекулярный вес (средний): $M = 150 \pm 30$. С этим же значением совпало значение M , найденное из кривой состав — температура фазового расслоения бинарной смеси вода I — вода II при отрицательных температурах. Следует отметить, что значение $M = 150$, возможно, несколько завышено и, кроме того, дает среднее значение, если не все полимерные комплексы воды II одинаковы.

Это значение M совместимо с допущением, что в растворе в воде I вода II существует в основном в виде гексамеров. Важные выводы были получены при изучении термических свойств воды II. Было показано, что ниже температуры $700^\circ C$ вода II перегоняется через парообразное состояние без заметного разложения и потери «аномальных» свойств. При более высоких температурах вода II деполимеризуется, превращаясь в воду I. Аналогичное превращение Липпинкотт наблюдал по ИК спектру. Нами была измерена плотность насыщенного пара «чистой» воды II в функции температуры (ее точка кипения лежит около 450°), что позволило найти теплоту испарения $L = 7 \text{ ккал/моль}$. Низкое значение L объясняется, очевидно, довольно слабым взаимодействием полимерных (гексамерных?) комплексов воды II между собой. Следует заметить, что, по-видимому, существует более высокомолекулярная фракция воды II, которая при $350^\circ C$ не перегоняется. В то же время конденсат, собранный после перегонки при $350^\circ C$, имеет показатель преломления, близкий к исходному, 1,48, и другие признаки воды II.

В последнее время исследования воды II бурно развиваются в Англии и особенно в США, причем воспроизводятся все основные эксперименты по получению растворов воды II в воде I путем конденсации паров последней в капиллярах из кварца или пирекса. В работе Пефика и сотрудников, однако, как видно из депрессии точки плавления, был получен раствор низкой концентрации и в малом количестве, что не позволяло обнаружить отличия его ИК и ЯМР спектров от воды I.

Наоборот, Беллами и Липпинкотт на более концентрированных растворах обнаружили различия в спектрах комбинационного рассеяния.

В работе Липпинкотта, Стромберга, Чессака и Гранта была получена (путем выпаривания), так же как и у нас, чистая вода II, ИК спектр которой обнаружил две сильные линии поглощения при волновых числах 1595 и 1400 см^{-1} . Этот ИК спектр резко отличен от спектра любого из 100 000 соединений, помещенных в соответствующем атласе. Эти полосы поглощения позволили авторам допустить, что полимерные молекулы воды II объединены симметричной O — H — O-связью с энергией связи около 40 ккал.

Такая оценка согласуется с нашими наблюдениями термической стабильности воды II. Однако Аллен и Кальман на основании квантовохимических расчетов получили для O — H — O-связи то же расстояние $\sim 2,3 \text{ \AA}$ между O-атомами, что и Липпинкотт, но значительно меньшую энергию связи.

Термическую устойчивость воды II они объясняют большим активационным барьером для разрыва шестичленного кольца с O — H — O-связями.

Как отмечают эти же авторы, удивление, вызванное открытием воды II, можно уменьшить ссылкой на то, что, например, ацетальдегид и сероуглерод могут существовать также в стабильной полимерной модификации («черный сероуглерод»).

Следует добавить, что в нашей лаборатории было показано, что можно получить при конденсации паров в модифицированном состоянии метиловый спирт, ацетон, уксусную кислоту, что было недавно подтверждено и Липпинкоттом.

Резюмируя, можно говорить о существовании нового типа полимеров и нового вида катализа — конденсационного. По-видимому, существует и ранее, неизвестная О — Н — О-связь.

Дополнение при корректуре. На состоявшемся 18—20 декабря Международном симпозиуме по структуре и физико-химическим свойствам воды, организованном Итальянской физико-химической ассоциацией, были поставлены доклады Б. В. Дерягина и Липпинкотта (США) об исследовании воды II (полимерной или сверхплотной). Липпинкоттом были показаны диапозиты, демонстрирующие на основе метода электронной пробы, распределение атомов возможных примесей по подложке, на которую была перенесана из квартцевого капилляра вода II (метод электронной пробы основан на фиксации характеристических рентгеновских лучей, возбужденных электронным пучком).

Распределение атомов кислорода ясно показывало форму пятна, покрытого полимеризованной водой. Наоборот, атомы кремния, азота, серы, кальция и др. давали слабый вполне равномерный фон, из которого нельзя было догадаться о наличии и форме слоя воды II. Таким образом, было наглядно продемонстрировано отсутствие примесей в воде II (с плотностью 1,49). Было также сообщено о подтверждении советских работ по модификации других жидкостей (метиловый и пропиловый спирты, уксусная, а также муравьиная кислота), приведя для примера резко измененный ИК спектр метилового спирта. Было также сообщено, что в США три группы теоретиков независимо друг от друга подвергли квантовомеханическому расчету симметричную водородную связь между атомами кислорода, объясняющую, по Липпинкотту, полимеризацию воды. Были получены совпадающие данные по энергии и длине этой связи, что говорит о квантовохимическом обосновании этого явления. Было также сообщено, что вода II добывается и исследуется в целом ряде лабораторий США и Англии.

Последующая дискуссия на симпозиуме свидетельствовала о полном признании реальности воды II как полимерного образования.

ЛИТЕРАТУРА

- Б. В. Дерягин, Н. Н. Федякин, ДАН СССР **147**, 403 (1962).
- Б. В. Дерягин, М. В. Талаев, Н. Н. Федякин, ДАН СССР **165**, 597 (1965); Н. Н. Федякин, Колloid. ж. **24**, 497 (1962).
- Н. Н. Федякин, Б. В. Дерягин, А. В. Новикова, М. В. Талаев, ДАН СССР **165**, 878 (1965).
- Б. В. Дерягин, И. Г. Ершова, Б. В. Железный, Н. В. Чураев, ДАН СССР **170**, 876 (1966).
- Б. В. Дерягин, Н. Н. Федякин, М. В. Талаев, J. Coll. Interfac. Sci. **24**, 132 (1967).
- В. И. Анисимова, Б. В. Дерягин, И. Г. Ершова, Д. С. Лычников, Я. И. Рабинович, В. Х. Симонова, Н. В. Чураев, Ж. физ. химии **41**, 2377 (1967).
- Б. В. Дерягин, И. Г. Ершова, Б. В. Железный, Н. В. Чураев, ДАН СССР, **172**, 1121 (1967).
- Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, Н. Н. Федякин, М. В. Талаев, И. Г. Ершова, Изв. АН СССР, сер. хим. **10**, 2178 (1967).
- Б. В. Дерягин, З. М. Зорин, Н. В. Чураев, Колloid. ж. **30**, 308 (1968).
- Б. В. Дерягин, И. Г. Ершова, В. Х. Симонова, Н. В. Чураев, Ж. теор. экспер. хим. **4**, 527 (1968).
- Б. В. Дерягин, Д. С. Лычников, К. М. Мержанов, Я. И. Рабинович, Н. В. Чураев, ДАН СССР **181**, 823 (1968).
- Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, И. Г. Ершова, ДАН СССР **182**, 368 (1968).
- Б. В. Дерягин, З. М. Зорин, Н. В. Чураев, ДАН СССР **182**, 811 (1968).
- Б. В. Дерягин, Н. Н. Федякин, ДАН СССР **182**, 1300 (1968).
- Б. В. Дерягин, З. М. Зорин, В. В. Карасев, В. Д. Соболев, Е. Н. Хромова, Н. В. Чураев, ДАН СССР **187**, 605 (1969).
- L. I. Bellami, A. R. Usborg, E. R. Lippincott, A. R. Bandy, Chemistry and Industry, May 24, 1969.

17. E. R. Lippincott, R. R. Stromberg, N. H. Grant, G. L. Cessac, *Science* **164**, 1482, 1969.
 18. L. C. Allen, P. A. Kollmann, *Science* (в печати).
 19. E. Willis, G. K. Renouf, C. Smart, B. A. Pethica, *Nature* **222**, 159 (1969).
 20. G. Pet sko, *Nature* (в печати).
 21. M. L. Hair, W. He rt l, *Nature* (в печати).
 22. E. G. Butcher, M. Al so f, I. A. Weston, H. A. Ge bbi e, *Nature* **199**, 756 (1963) (черный сероуглерод).
 23. B. V. Derga g u i n, *Pure and Appl. Chemistry* (J. of the Intern. Union of Pure and Appl. Chem., London), **10**, 975 (1965).
 24. B. V. Derga g u i n, *Disc. Farad. Soc.*, No. 42 109 (1966).
-