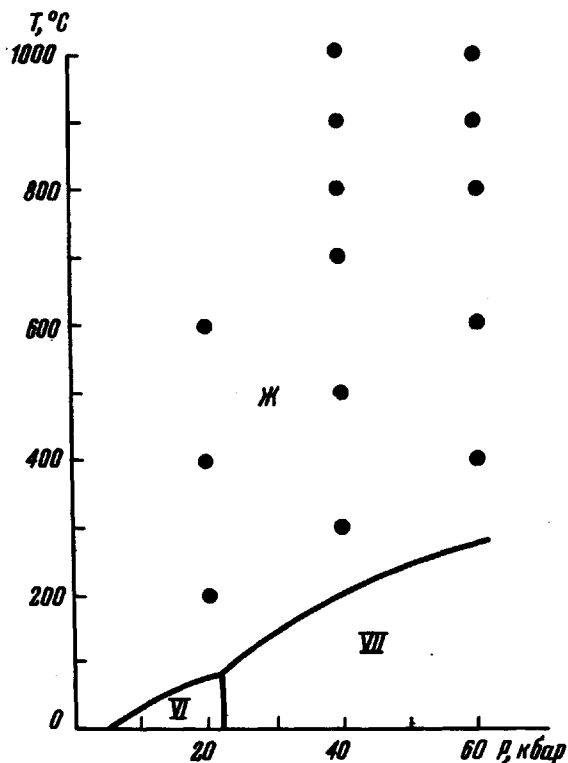


НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ВОДОЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Н.А.Бенделиани

Сравнительно недавно появился ряд сообщений Б.В.Дерягина с сотрудниками [1,2] о получении так называемой "аномальной" или "модифицированной воды", значительно отличающейся по своим физико-химическим свойствам от обычной воды. Повышенная вязкость, более высокие плотность и коэффициент теплового расширения, а также резко пониженное давление насыщенного пара позволили предположить авторам, что в основе изменения этих свойств лежит иная структура, определяемая полимеризацией нормальных молекул воды [2].



Фазовая диаграмма воды по [5, 6].
Точки соответствуют условиям
проведения наших экспериментов

Принимая во внимание значительное увеличение плотности (около 40%) при образовании "модифицированной воды", можно было попытаться получить эту жидкость под действием высокого давления, тем более, что в свое время П.Вриджмен [3] высказал предположение о возмож-

ности существования в жидкой воде под давлением определенной специфической структуры.

Разработанная в последние годы методика, позволяющая исследовать жидкости при давлениях до 120 *кбар* и температурах до 2000°C [4], дала возможность поставить серию экспериментов с целью получения плотной модификации воды, аналогичной описанной в [1,2] "аномальной воде". Опыты проводились при давлениях до 60 *кбар* в диапазоне температур от комнатной до 1000°C. Водный тридистиллят заливался в герметическую платиновую ампулу емкостью 0,6 мл, которая затем помещалась в камеру высокого давления и выполняла одновременно функции нагревателя.

На рисунке изображена часть фазовой диаграммы воды, отвечающая области давлений и температур, использованных в экспериментах (диаграмма построена по данным П.Бриджмена [5] и Писториуса с сотрудниками [6]). Как видно, при давлении около 10 *кбар* и комнатной температуре вода замерзает с образованием льда VI, который при дальнейшем увеличении давления до 22 *кбар* претерпевает полиморфное превращение в лед VII. В соответствии с этим все попытки получения "модифицированной воды" сводились к выведению системы в область существования жидкой фазы путем создания необходимого давления и последующего нагревания до нужной температуры. Камера выдерживалась в заданных условиях (см. точки на диаграмме) в течение двух часов, после чего температура и давление снижались до нормальных значений, причем выполнялось это двумя способами. В одном случае после экспозиции в рабочих условиях температура снижалась при заданном давлении со скоростью 100 *град/мин* примерно до точки плавления льда, но не достигая ее. Дальнейшее уменьшение обоих параметров производилось таким образом, чтобы исключить образование твердой фазы, т.е. система возвращалась в нормальные условия вдоль кривых плавления обеих модификаций льда. В другом случае рабочая температура снижалась сразу до комнатной либо с той же скоростью 100 *град/мин*, либо путем закалки со скоростью 200 *град/сек*, что приводило к кристаллизации льда, который при снятии давления расплавлялся. Приведение системы к нормальным условиям двумя различными путями, т.е. через твердую фазу и минуя ее, диктовалось возможностью проявления кинетических особенностей фазовых превращений в воде, связанных с выбором направления, по которому осуществляется смена жидкой и твердой фаз [3].

Контролируемым параметром воды до и после опытов являлся показатель преломления, связанный, как известно, линейной зависимостью с плотностью¹⁾, измерения проводились при помощи рефрактометра с точностью до 0,001.

Было установлено, что ни в одном из экспериментов не образовывалась жидкость, отличающаяся по показателю преломления от исходного тридистиллята.

С учетом указаний авторов [1,2] на возможную роль кварцевой поверхности, как подложки, при формировании "модифицированной воды", было поставлено несколько опытов с добавлением кварцевого порошка в рабочий сосуд. Однако эти эксперименты также не привели к получению искомой фазы.

Анализ условий образования "модифицированной воды" в экспериментах [1,2] показывает, что ее химический потенциал не может быть намного выше химического потенциала обычной воды при тех же P и T , близких к нормальным. Следовательно, с термодинамических позиций, вода должна была бы полностью переходить в модифицированное состояние при комнатной температуре уже при давлениях порядка 1 — 5 *кбар*. В наших опытах вода сжималась до состояния, при котором ее плотность становилась выше плотности "аномальной воды"; при этом достигались температуры, превышающие значения 700 — 800°C, которые по [2] необходимы для преодоления кинетического барьера между обычной и модифицированной газовыми фазами при низких давлениях. Возможно, что в данном случае давление является неблагоприятным кинетическим фактором, поскольку известно [7], что оно способно как ускорять, так и тормозить процесс полимеризации, с которым авторы [2] связывают образование "модифицированной воды".

Институт физики
высоких давлений
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
17 июля 1968 г.

Литература

- [1] Б.В.Дерягин, С.В.Нерпин, М.А.Арутюнян. Сб. Исследования в области поверхностных сил, 1967, стр. 11.
[2] Б.В.Дерягин, И.В.Чураев, Н.Н.Федякин, М.В.Талаев, И.Г.Ершова. Изв. АН СССР, Сер. хим., № 10, 1967.

¹⁾ По сообщению Б.В.Дерягина, подобная зависимость наблюдается и в случае "модифицированной воды".

- [3] П.Бриджмен. Физика высоких давлений. М.-Л., 1935.
- [4] Н.А.Бенделиани, С.В.Попова, Л.Ф.Верещагин. Геохимия, № 5, 1966.
- [5] P. W. Bridgman. J. Chem. Phys., 5, 964, 1937.
- [6] C. W. Pistorius, M. C. Pistorius. J. P. Blakey, L. J. Admiraal. J. Chem. Phys., 38, 3, 1963.
- [7] М.Г.Гоникберг. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, АН СССР, 1960.