

УДК 532.74

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. М. ВИКТОРИНА, член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН,  
И. Г. ЕРШОВА, Б. В. ЗНАМЕНСКИЙ, Н. В. ЧУРАЕВ

**ПАРАМАГНЕТИЗМ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВОДЫ (ВОДЫ II)**

Для измерения магнитной восприимчивости объемов жидкости порядка  $10^{-6} - 10^{-7}$  см<sup>3</sup> разработана микрокапиллярная методика, являющаяся модификацией известного метода Гуи. Схема измерений показана на рис. 1. Запаянный кварцевый капилляр (1) (внутренний диаметр  $d = 20-80 \mu$ ), с находящимся в нем столбиком исследуемой жидкости (2) длиной  $l$  (несколько миллиметров), помещается в неоднородное магнитное поле в области наибольшего значения градиента  $\partial H / \partial x$ . Если магнитная восприимчивость жидкости  $\kappa$  отлична от нуля, то на объем столбика со стороны магнитного поля действует сила:

$$f = \int_{x_1}^{x_2} \kappa H \frac{\partial H}{\partial x} S dx = \frac{1}{2} \kappa S (H_1^2 - H_2^2), \quad (1)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — координаты концов столбика;  $S$  — площадь его поперечного сечения;  $H_1$  и  $H_2$  — значения напряженности магнитного поля в точках с координатами  $x_1$  и  $x_2$ .

Под действием этой силы столбик жидкости смещается в капилляре в направлении, зависящем от знака  $\kappa$ . В состоянии равновесия, которое и фиксируется, сила  $f$  уравнивается противодавлением  $\Delta p$ , развиваемым при деформировании объемов газа в капилляре. При смещении столбика в капилляре по сравнению с начальным положением на величину  $\Delta x$  величина  $\Delta p$  при изотермических условиях эксперимента составит:

$$\Delta p / p = \Delta x (h_2 + h_1) / h_1 h_2, \quad (2)$$

где  $p$  — начальное давление газа в капилляре, равное атмосферному;  $h_1$  и  $h_2$  — длина столбиков газа в капилляре. При  $h_1 \ll h_2$  выражение упрощается:

$$\Delta p / p = \Delta x / h_1. \quad (2')$$

Так как точные значения  $H_1$  и  $H_2$  определить затруднительно, для измерения  $\kappa$  удобнее использовать, как и в методе Гуи, сравнение с эталоном. Для этой цели готовится точно такой же капилляр со столбиком эталонной жидкости, который помещают рядом с испытуемым столбиком в той же области магнитного поля. Так как наружный диаметр капилляра мал (менее 0,2 мм), концы столбиков совмещены и  $\Delta x$  имеет порядок десятков микрон, значения  $H_1$  и  $H_2$  можно с хорошей степенью точности считать одинаковыми для обоих столбиков. Тогда, переходя от силы  $f$  к

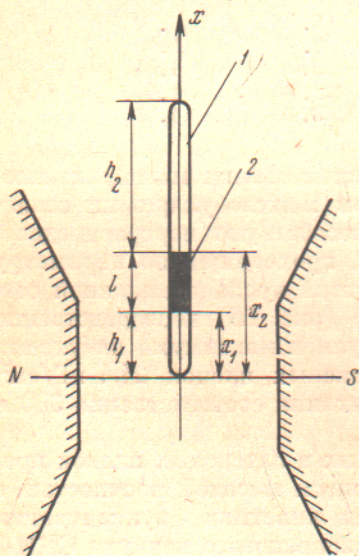


Рис. 1. Схема измерений магнитной восприимчивости малых объемов жидкостей в микрокапиллярах

давлению  $\Delta p = f/S$  и приравнявая последнее его значению из уравнений (2) или (2'), получим

$$\kappa = \kappa_0 \frac{\Delta x h_{10} h_{20} (h_2 + h_1)}{\Delta x_0 h_1 h_2 (h_{20} + h_{10})}; \quad (3)$$

$$\kappa = \kappa_0 \frac{\Delta x h_{10}}{\Delta x_0 h_1}; \quad (3')$$

где индекс 0 отнесен к эталонному столбику. Значения  $\Delta x$ ,  $\Delta x_0$ ,  $h_1$ ,  $h_{10}$ ,  $h_2$  и  $h_{20}$  легко определяются при помощи катетометра.

Проверка методики была осуществлена путем измерений  $\kappa$  для столбика бензола, причем в качестве эталонной жидкости использовали обычную воду (бидистиллят), для которой  $\kappa_0 = -0,72 \cdot 10^{-6}$ . Для бензола по уравнению (3') получено  $\kappa = -0,69 \cdot 10^{-6}$ , что близко к табличному значению  $\kappa = -0,702 \cdot 10^{-6}$ . Расхождения не превосходили 2%, что подтверждает применимость разработанного метода. Аналогичные измерения были сделаны затем и для модифицированной воды, полученной при выдерживании кварцевых капилляров в атмосфере слегка недосыщенных паров (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Ранее было показано, что она представляет собою раствор тяжелых молекул аномального компонента (молекулярный вес около 150—180) в обычной воде (<sup>2-5</sup>).

На основании предварительных экспериментов можно было сделать лишь качественный вывод о парамагнетизме аномального компонента. Визуально обнаруживалось, что при включении магнитного поля столбика достаточно концентрированной модифицированной воды и столбика обычной воды сдвигались в капиллярах в разные стороны. Результаты одной из последних серий экспериментов, в которой удалось сделать некоторые количественные оценки, приведены в табл. 1.

Для столбиков модифицированной воды с низким содержанием аномального компонента магнитная восприимчивость, как видно из данных табл. 1,  $\kappa > -0,38 \cdot 10^{-6}$ . Полученные данные, указывающие на снижение диамагнитных свойств раствора по сравнению с чистой обычной водой ( $\kappa_0 = -0,72 \cdot 10^{-6}$ ), можно интерпретировать как результат влияния парамагнетизма молекул аномального компонента. Это предположение подтверждается также тем, что при увеличении концентрации нелетучего аномального компонента путем выпаривания обычной воды из раствора были получены значения  $\kappa \geq 0$  (вплоть до  $\kappa = 0,12 \cdot 10^{-6}$ ). Эти столбики сдвигались в капилляре в обратную сторону по сравнению с эталонной жидкостью, в качестве которой использовалась обычная вода.

Однако при дальнейшем повышении концентрации аномального компонента измерения затрудняются в связи с резким ростом вязкости жидкости и усилением влияния гистерезиса краевого угла. Поэтому концентрированные столбики модифицированной воды часто вообще не сдвигались

Таблица 1

Объект исследования	$d$ , $\mu$	$l$ , мм	$h_1$ , мм	$\Delta x$ , $\mu$	$\kappa \cdot 10^6$
Модифицированная вода	60	0,767	15,63	+20	-0,38
Эталонная жидкость — обычная вода	60	0,502	12,34	+50	-0,72
Модифицированная вода	72	0,250	0,165	+11	-0,24
Эталонная жидкость — обычная вода	72	0,300	0,171	+28	-0,72
Модифицированная вода после концентрирования выпариванием	55	0,115	1,61	0	0
Эталонная жидкость — обычная вода	55	0,125	2,42	+46	-0,72
Модифицированная вода после концентрирования выпариванием	55	0,118	1,62	-8	+0,12
Эталонная жидкость — обычная вода	55	0,124	2,42	+47	-0,72

с места\*. Это делало невозможным исследование магнитных свойств чистого аномального компонента (имеющего, как известно, вазелиноподобную консистенцию), для которого, если верны сделанные предположения, следовало ожидать резкого роста положительных значений  $\kappa$ .

В случае разбавленной модифицированной воды и маловязких эталонных жидкостей, для устранения влияния гистерезиса смачивания столбика, как и в работах (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>), несколько раз прогонялись по капилляру для образования на его поверхности смачивающей пленки. Для того чтобы избежать загрязнения столбиков, эта операция осуществлялась в запаянных капиллярах. Разность давлений, вызывавшая перемещение столбика, создавалась за счет попеременного нагревания и охлаждения воздуха в концевых участках капилляра.

Приведенные в табл. 1 данные можно использовать для предварительной грубой оценки магнитной восприимчивости  $\kappa_a$  чистого аномального компонента (или воды II (<sup>8</sup>, <sup>9</sup>)). Значения  $\kappa \cdot 10^6 = -0,24 \div -0,38$  относятся к столбикам модифицированной воды, полученным в атмосфере слегка недосыщенного пара (<sup>1-3</sup>). Объемная доля  $y$  аномального компонента составляет для них в среднем около 5% ( $y = 0,05$ ). Тогда для смеси обычной воды с аномальным компонентом можно написать:

$$\kappa = \kappa_0(1 - y) + \kappa_a y, \quad (4)$$

где  $\kappa$  — измеренное значение магнитной восприимчивости модифицированной воды. Принимая  $y \approx 0,05$ ,  $\kappa_0 = -0,72 \cdot 10^{-6}$  и  $\kappa = -0,3 \cdot 10^{-6}$ , получим  $\kappa_a \approx 7 \cdot 10^{-6}$ .

Полученные экспериментальные данные невозможно объяснить влиянием растворенного молекулярного кислорода. Для того чтобы значения магнитной восприимчивости воды повысились до  $-0,3 \cdot 10^{-6}$ , она должна была бы содержать до 50%  $O_2$  по объему. Исходя из возможного состава примесей, содержащихся в модифицированной воде (<sup>10-14</sup>), трудно также допустить высокое содержание в ней ионов переходных элементов, обнаруживающих парамагнетизм в водных растворах. Поэтому полученные значения  $\kappa_a$ , по нашему мнению, действительно характеризуют парамагнитные свойства молекул аномального компонента.

Для более детального исследования вопроса о парамагнетизме молекул аномального компонента необходимо проведение его дальнейших исследований методом электронного парамагнитного резонанса, что станет возможным после получения достаточно больших количеств этого вещества. Не меньший интерес представляло бы изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости модифицированной воды с целью проверки выполнения закона Кюри.

Астраханский технический институт  
рыбной промышленности и хозяйства

Поступило  
23 IX 1970

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Д. Дерягин, М. В. Талаев, Н. Н. Федякин, ДАН, 165, 597, (1965).
- <sup>2</sup> Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., № 10, 2178 (1967).
- <sup>3</sup> Б. В. Дерягин, И. Г. Ершова и др., ДАН, 172, 1121 (1967). <sup>4</sup> Б. В. Дерягин, Б. В. Железный и др., ДАН, 189, 1282 (1969). <sup>5</sup> Б. В. Дерягин, Б. В. Железный и др., ДАН, 190, 372 (1970). <sup>6</sup> Б. В. Дерягин, Н. Н. Федякин, М. В. Талаев, ДАН, 167, 376 (1966). <sup>7</sup> З. М. Зорин, В. Д. Соболев, Н. В. Чураев, ДАН, 193, 136 (1970). <sup>8</sup> Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев и др., ДАН, 195, № 2 (1970). <sup>9</sup> B. V. Derjaguin, N. V. Churaev, J. Coll. and Interface Sci., 34, № 4 (1970). <sup>10</sup> E. R. Lippincott, R. R. Stromberg et al., Science, 164, 1482 (1969). <sup>11</sup> D. E. Thomsen, Science News, 97, 16 (1970). <sup>12</sup> D. L. Rousseau, S. P. S. Porto, Science, 167, 1715 (1970). <sup>13</sup> E. R. Lippincott, J. Coll. and Interface Sci., 34, № 4 (1970). <sup>14</sup> W. H. Grant, R. R. Stromberg, J. Coll. and Interface Sci., 34, № 4 (1970).

\* Возможно, это было связано также с недостаточной мощностью магнита, создавшего в межполюсном пространстве поле напряженностью 7500 эрст.