

УДК 541.65

ХИМИЯ

А. В. КАРЯКИН, Г. А. КРИВЕНЦОВА, Н. В. СОБОЛЕВА

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДЫ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 25 VII 1974)

В последние годы возрос интерес к проблеме изучения структуры, свойств воды и ее поведения. Одна из основных причин этого заключается в том, что вода — универсальный растворитель, играющий важную роль в процессах как неорганической, так и органической природы. Исследованию структуры воды посвящено большое число работ, однако эту проблему все еще нельзя считать завершенной, поскольку все они сводятся к двум положениям: структура считается гомогенной или гетерогенной.

В последнее время наибольшее распространение получили представления О. Я. Самойлова ⁽¹⁾ и Л. Полинга ⁽²⁾, согласно которым вода представляет собой льдоподобный каркас с частично заполненными пустотами. Однако для объяснения некоторых свойств воды и водных растворов было введено понятие о гетерогенности воды (см. обзор в ^(3, 4)), где авторы предлагают различные структуры и образования, отличающиеся по строению.

Необходимо отметить, что ранее не существовало экспериментальных данных, позволяющих однозначно подтвердить ту или иную точку зрения на структуру воды. И только М. И. Шахпаронов и Н. В. Чекалин ⁽⁵⁾ получили некоторые данные, подтверждающие наличие двух структур в жидкой воде. Этот вывод они сделали на основании двух времен диэлектрической релаксации жидкой воды, которые были отнесены к двум процессам переориентации молекул воды, по-разному связанных в каждой из двух структур. Авторы ⁽⁶⁾ считают устойчивой структурой (вода II) наряду с льдоподобной (вода I) воду, имеющую сетку кольцевых гексамеров типа $(\text{H}_2\text{O})_6$ ⁽⁷⁾. Из их квантовохимических расчетов следует, что в такой структуре средняя энергия связи молекул воды II равна 9 ккал/моль, а энергия связи между кольцами — 5, 6 ккал/моль.

Исходя из зависимости между разностью частот валентных колебаний воды и энергией водородной связи, выведенной авторами работ ^(4, 8), можно сделать предположение, что колебание ОН-группы воды в кольцевых гексамерах должно проявляться в области 3100 см^{-1} . Однако данную полосу поглощения до сих пор никто не наблюдал. По-видимому, ее довольно трудно обнаружить из-за большого числа молекул воды в льдоподобной форме, которое, по расчетам, должно уменьшаться при нагревании до 70°C ⁽⁹⁾.

Из изложенного следует, что обнаружить воду II (кольцевые гексамеры) можно только при применении дифференциальной методики, когда в первом канале инфракрасного спектрометра UR-20 помещена кювета с водой с температурой $70\text{--}80^\circ$, а во втором канале — кювета с водой при 0° . (Несмотря на преодоление известных трудностей дифференциальной методики, в области основных частот колебаний воды нам вначале не удалось зарегистрировать полосу поглощения в области 3100 см^{-1} .)

Однако при этом было четко установлено уменьшение поглощения в области 3600 см^{-1} в нагретой воде по сравнению с охлажденной. Дальнейшие исследования привели к выводу, что интегральное облучение кювет с водой

спектральным источником и-к. спектрометра UR-20 быстро уравнивает в них температуру и, следовательно, образуется одинаковая структура. Во избежание этого последующие измерения были проведены для узких интервалов частот при соблюдении относительно большой разницы температур в кюветах в начале съемки спектров.

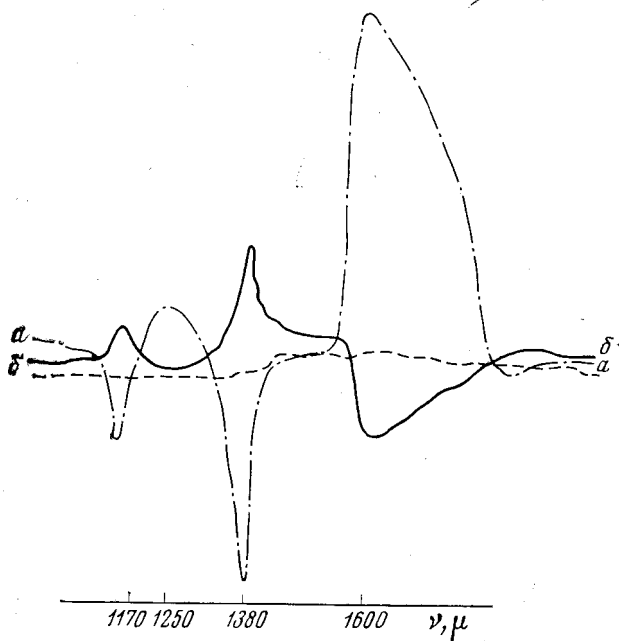


Рис. 1. Дифференциальные спектры поглощения нагретой бидистиллированной воды (а) и только что размороженной бидистиллированной воды (б) по отношению к бидистиллированной воде при 20° С

В таких условиях была зарегистрирована полоса поглощения с максимумом 3100 см^{-1} . Естественно, что дифференциальная методика лучше реализуется в обертоновой области спектра. Для этой цели вначале был использован инфракрасный спектрометр для обертоновой области, переделанный из ИКС-14, в котором использовался эшелет с 300 штрихами на 1 мм и призма из LiF. Источником сплошного спектра была лампа накаливания мощностью 300 вт с пидным циклом. На этом приборе вследствие мощного светового облучения исследуемой воды опять удалось только зафиксировать уменьшение интенсивности полосы поглощения первого обертона валентного колебания жидкой воды с максимумом — 1,44 мкм. Поэтому все последующие эксперименты были проведены на регистрирующем спектрофотометре СФ-8 в области от 1 до 2,4 мкм, в котором кюветная часть находится после монохроматора, что исключает облучение исследуемых образцов.

Дифференциальные спектры бидистиллированной воды, нагретой до 80–90° по отношению к бидистиллированной воде при 20° (после 30 суток приготовления) приведены на рис. 1а, а на рис. 1б дифференциальный спектр только что размороженной воды по отношению опять-таки к бидистиллированной воде при 20°. Как видно из рисунка, в нагретой воде уменьшается интенсивность узких полос поглощения с максимумами 1,16 и 1,38 мкм, в то время как в талой воде их интенсивность возрастает. Однако самым существенным следует считать выявление широкой полосы поглощения с главным максимумом у 1,6 мкм. В длинноволновой части данной полосы намечается второй максимум у 1,7 мкм. Интенсивность этого мак-

симула в первом случае сильно увеличивается, а во втором, наоборот, уменьшается. Многократная съемка инфракрасных спектров одних и тех же образцов, находящихся в кюветах, приводит к уменьшению интенсивностей всех полос поглощения в результате уравнивания температуры в кюветах. Следует отметить, что неоднократное замораживание и размораживание приводит к усилению интенсивностей всех указанных полос поглощения по отношению к воде при 20°.

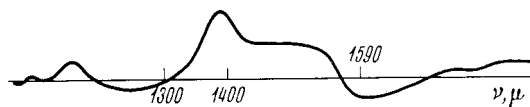


Рис. 2. Дифференциальный спектр поглощения омагниченной бидистиллированной воды по отношению к бидистиллированной воде при 20° С

Анализируя спектральные изменения, можно сделать следующий вывод. В нагретой воде, по сравнению с водой при 20°, уменьшается количество свободных ОН-групп, не находящихся в водородной связи. Это следует из значений не только первого ($2\nu - 1,38$ мкм) и второго ($3\nu - 1,16$ мкм) обертона валентных колебаний ОН-групп воды, но также из установленно-го ранее уменьшения интенсивности полосы поглощения колебания ОН-групп в основных частотах (полоса поглощения с максимумом у 3600 см^{-1})*. Наряду с этим явлением происходит образование ОН-групп воды с сильной водородной связью, причем она значительно больше, чем у обычной воды в льдоподобной форме. Учитывая найденную полосу поглощения с частотой у 3100 см^{-1} , полосу поглощения в оберточной области с максимумом у 1,6 мкм справедливо отнести к первому обертому колебаний ОН-групп воды в кольцевых гексамерах (вода II), для которых теоретические расчеты предполагали сильную водородную связь.

Более того, на данное значение первого обертона ОН-групп кольцевых гексамеров указывает усиление и.-к. излучения кипящей воды — у 1,54 мкм (¹⁰). В размороженной, т. е. талой воде по сравнению с бидистиллированной водой при 20° наблюдается обратная картина. С одной стороны, увеличивается количество свободных ОН-групп воды, не находящихся в водородной связи, с другой — уменьшается количество ОН-групп воды с сильной водородной связью. Следовательно, нагревание способствует уменьшению свободных количеств ОН-групп воды с образованием кольцевых гексамеров (вода II). Охлаждение, наоборот, приводит к увеличению свободных ОН-групп воды с разрушением кольцевых гексамеров.

Приведенные экспериментальные данные полностью подтверждают теоретические предположения о двухструктурном характере воды и о том, что при увеличении температуры число молекул в льдоподобной форме должно уменьшаться (⁹). Впервые показан переход воды I в воду II и обратно в зависимости от той или иной температурной обработки, а также показана неравновесность нагретой и охлажденной воды. Вероятно, что при данной температуре окружающей среды в воде находится соответствующая смесь из этих двух структур.

По-видимому, удивительные свойства талой воды, обнаруженные биологами (³), можно объяснить наличием «чистой» льдоподобной структуры у которой по сравнению с водой даже при 20° имеется значительно большее количество свободных ОН-групп воды. Увеличение количества свободных ОН-групп талой воды происходит, вероятно, благодаря образованию упорядоченной структуры льда, которая остается на некоторое время даже после размораживания. Эта структура данной воды и определяет ее свойства. Указанные свойства неравновесности проявляются также в воде,

* В жидкой воде $\nu - 3450\text{ см}^{-1}$, $2\nu - 1,44$ и $3\nu - 1,19$ мкм.

прошедшей магнитную обработку ⁽³⁾. Известно, что по поводу существования этой воды вот уже много лет идет дискуссия, несмотря на широкое применение ее в технике ⁽³⁾.

Для выяснения особых свойств воды, прошедшей магнитную обработку, были сняты дифференциальные спектры поглощения воды в обертоновой области спектра после воздействия магнитного поля. Магнитное поле создавалось в слое воды толщиной 10 мм двумя ферромагнитами в течение 2 час. Дифференциальный спектр омагниченной воды по сравнению с бидистиллированной при 20° приведен на рис. 2. Если сравнить данный спектр со спектром б на рис. 1, то можно отметить полное сходство хода кривых поглощения, т. е. отмечается увеличение свободных ОН-групп воды и уменьшается количество ОН-групп гексамеров, но их несколько меньше, чем в размороженной воде.

Следовательно, омагниченная вода по структуре близка к талой воде.

Данный вывод находит подтверждение в работе ⁽¹¹⁾, в которой установлено усиление интенсивности полосы поглощения воды у 3450 см⁻¹ после магнитной обработки.

Однако остается невыясненной причина перестройки структуры воды при магнитной обработке. Так как нами применялась бидистиллированная вода, то, естественно, отпадает предположение, что за данное явление ответственны растворенные ионы. Другим веществом, способствующим перестройке воды, может быть растворенный кислород, обладающий парамагнитными свойствами.

Для подтверждения этой гипотезы была применена вода, из которой кислород удален барбатированием чистого аргона в течение 2 час. В дифференциальном спектре такой воды (по отношению к бидистиллированной воде при 20°) не установлено никаких спектральных изменений и спектр, естественно, дал прямую линию.

На основании этого экспериментального факта можно утверждать, что за перестройку структуры воды под воздействием магнитного поля в основном ответствен растворенный кислород.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратов электролитов и гидратация ионов, М., Изд-во АН СССР, 1957. ² L. Pauling, R. E. Marsh, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., v. 38, 112 (1952). ³ Б. В. Дерягин, П. В. Чураев, Новые свойства жидкостей, «Наука», 1971. ⁴ А. В. Карякин, Г. А. Кривенцова, Состояние воды в органических и неорганических соединениях, «Наука», 1973. ⁵ М. И. Шахпаров, Н. В. Чекалин, ЖСХ, т. 9, 896 (1968). ⁶ L. C. Allen, P. A. Kollmen, J. Am. Chem. Soc., v. 92, 4108 (1970). ⁷ E. K. Lippiucott, R. R. Stromber et al., v. 164, 1482 (1969). ⁸ Г. В. Юхневич, А. В. Карякин, ДАН, т. 156, 681 (1964). ⁹ E. Nemethy, H. A. Cheraga, J. Chem. Phys., v. 36, 3382 (1962). ¹⁰ W. R. Potter, I. J. Hoffman, Infrared Phys., v. 8, 265 (1968). ¹¹ В. И. Классен, Г. В. Жиленко и др., ДАН, т. 183, 1123 (1968).