

SCHEIKUNDE

VOORDRACHTANOMAAL WATER, EEN NIEUWE MODIFICATIE
OF GEVOLG VAN VERONTREINIGING?

DOOR

J. TH. G. OVERBEEK

In 1962 beschrijven FEDYAKIN [1] en DERYAGIN [2] de condensatie van waterdamp in glazen capillairen (later ook in kwartscapillairen), bij een waterdampdruk beneden de verzadigingsdruk van gewoon water. In de loop van de volgende jaren vinden zij dat het condensaat in een aantal eigenschappen van gewoon water verschilt. Opvallend zijn lage dampspanning [1, 2, 3], hoge viscositeit [2, 4] (10 tot $20 \times$ de normale), verhoogde dichtheid [5] (tot circa $1,4 \text{ g cm}^{-3}$) en brekingsindex [5], verhoogde thermische uitzetting [6], een abnormaal gedrag bij bevriezen en smelten [6, 7, 8] en een verhoogde oppervlaktespanning [9].

Fig. 1 toont het gedrag bij afkoelen en verwarmen. In de kromme voor normaal water zien we de maximum dichtheid bij 4°C , een onderkoeling tot circa -30°C en een uitzetting met circa 9 % bij het stollen tot ijs, dat bij precies 0°C weer smelt. In het anormale water ligt de maximum dichtheid bij lagere temperatuur (in dit geval bij -20°C , maar van monster tot monster zijn er verschillen).

Het „bevriezen”, maar vooral het „ontdooien” verlopen geleidelijker, en de maximale uitzetting bedraagt slechts 5 % (zowel de temperaturen als de hoogte van de hysteresis lus variëren weer met het monster).

Anomaal water vormt zich nooit direct uit vloeibaar water, maar alleen bij condensatie uit verzadigde of licht onverzadigde damp in vers getrokken capillairen met een lumen van $1-100 \mu$ diameter. De vorming van dit anormale water, dat DERYAGIN als een nieuwe modificatie van water beschouwt, wordt door hem aan de richtende invloed van de capillair wand toegeschreven. Het onderzoek kwam eigenlijk pas voor het eerst duidelijk naar buiten in de mededeling van DERYAGIN [10] op de General Discussion van de Faraday Society in 1966, waar de termen *orthowater* voor dit nieuwe water en *metawater* voor gewoon water worden voorgesteld. De mededeling wordt tamelijk sceptisch ontvangen [11], maar brengt toch een aantal andere onderzoekers aan de gang, die DERYAGIN's resultaten in grote trekken reproduceren.

Dan verschijnt in 1969 een artikel van DONAHUE [12] in *Nature*, waarin hij alarm slaat en wijst op het grote gevaar van werken met anomaal water. Immers dit nieuwe water heeft een lagere dampspanning dan het oude en is dus volgens de thermodynamica stabiel ten opzichte van het

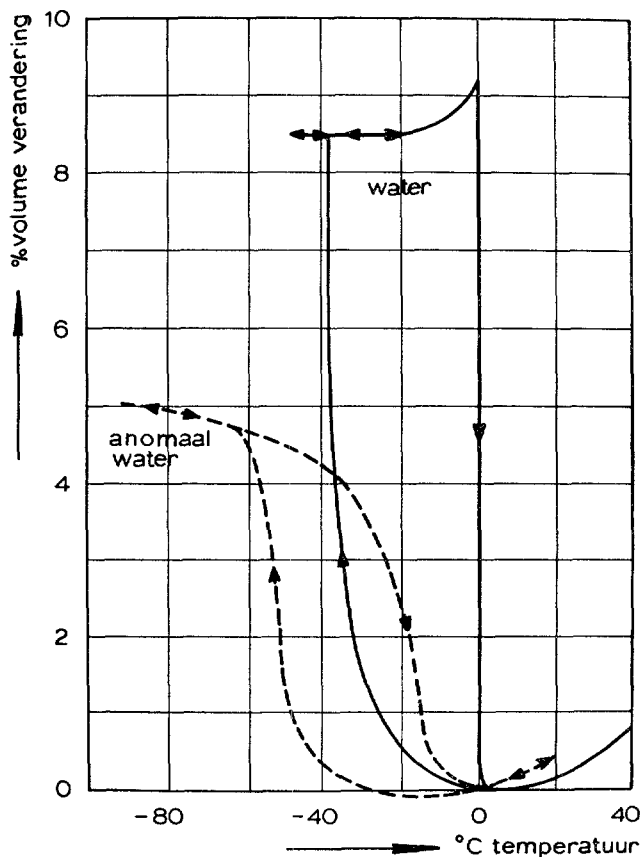


Fig. 1. Volume verandering (gemeten als lengteverandering van de kolom in de capillair) bij afkoelen en verwarmen. Overgetekend naar [7]

———— gedestilleerd water - - - - - anomaal water.

oude. Dus als er eenmaal kiemen van dit nieuwe water zijn *moet* het wel doorgroeien en stel u voor dat al het water op aarde eens $20 \times$ zo visceus en $1,4 \times$ zo dicht zou worden! Het alarm van DONAHUE vindt natuurlijk snel zijn weg naar de grote pers. Wel komen er spoedig tegenartikelen [13, 14], maar deze zijn toch niet geheel overtuigend omdat ze het thermodynamische argument niet afdoende ontzenuwen. Wel wijzen ze er op dat waterdamp en verse kwartsoppervlakken vaak genoeg in contact geweest zijn zonder in de miljarden jaren van het bestaan van de aarde tot een orthowatercatastrophe geleid te hebben.

Verdere ontwikkelingen voegen aan DERYAGIN's waarnemingen wat spectrale gegevens toe, waarbij in het bijzonder het ontbreken van de sterke infra-rood water band [15, 16] bij 3300 cm^{-1} opvalt, terwijl de zwakkere band bij 1600 cm^{-1} wel aanwezig is, en een dubbele band bij 1410 en 1360 cm^{-1} optreedt, die bij gewoon water niet voorkomt. Dit wordt door LIPPINCOTT c.s. geïnterpreteerd als te danken aan een sterke, symmetrische waterstofbrug tussen twee zeer dicht bij elkaar liggende

zuurstofatomen (afstand 2.3 Å). Om de hoge viscositeit te verklaren worden polymere structuren voorgesteld, en de term *polywater* komt in zwang.

Voor een overtuigende interpretatie blijft de grote moeilijkheid dat slechts zulke miniem kleine hoeveelheden orthowater ter beschikking komen (10^{-8} – 10^{-6} g per capillair en vaak vormt het orthowater zich slechts in een klein percentage der gebruikte capillairen).

Er komen ook een aantal negatieve berichten van onderzoekers die in orthowater verontreinigingen aantreffen. Zo houden ROUSSEAU en PORTO [17] uit anomaal water, na verdampen van het gewone water, dat er in zit, een vaseline-achtige rest over, die op den duur hard en zoutachtig wordt en sterk hygroscopisch is. Bij analyse van deze rest met enige moderne microanalyse methoden bleek er veel Na, Cl en sulfaat in te zitten, wat koolstof (carbonaat?) en kleine hoeveelheden van andere elementen. De analyses, in tabel 1 samengevat, zijn weinig nauwkeurig, maar dwingen wel tot de conclusie dat dit polywater in hoofdzaak een mengsel van zouten is. De aanwezigheid van deze zouten wordt verklaard door kruip langs de wanden van het prepareervat, een verklaring die gesteund wordt door het feit dat geen anomaal water gevormd wordt als de capillairen aan dunne draden worden opgehangen zodat contact met de wand vermeden wordt [18].

TABEL 1
Analytische gegevens over polywater.

secundaire electronen emissie	neutronen- activering	Röntgen- emissie	Massaspectrometer met vonk als bron
veel Na	20–60 % Na	(niet gevoelig voor Na)	Na, K, C, O (CO ₂), Cl (elk tussen 5 en 35 %)
geen Si		K 3 % Ca 1 % Cl 15 % SO ₄ 15 %	sporen Ca, B, Si, N, S

EVERETT en medewerkers [19] geven een zorgvuldige analyse van het gedrag bij herhaald bevroren en ontdooien, waarbij (ijs?) kristallen gevormd worden en bij het verdampen en weer condenseren van gewone waterdamp uit en op het monster waaruit blijkt dat één van hun monsters anomaal water een mengsel is van gewoon water met 4×10^{-10} mol van iets anders, waarvoor zij laag moleculair kiezelzuur suggereren.

Theoretische beschouwingen [20–27] of zo iets als polywater überhaupt mogelijk is komen merkwaardig laat. Vele daarvan zijn geïnspireerd door de suggestie van LIPPINCOTT e.s. dat we hier met zeer korte waterstofbruggen te doen hebben. Deze worden dan, al of niet op grond van quantummechanische berekeningen tot ketens, vlakke en ruimtelijke structuren

in elkaar gezet. Maar overtuigend zijn de argumenten niet. Men haalt er hoogstens uit dat zulke structuren niet onmogelijk zijn en dat is dan weinig meer dan een testimonium paupertatis van de huidige quantumchemie.

Een afsluitende conclusie is in de literatuur nog niet bereikt. Voor zo'n conclusie lijken de volgende gezichtspunten van belang

1. Als polywater geheel of grotendeels uit water zou bestaan, past alleen een polymeer dat minder stabiel is dan gewoon water, maar waarvan de ontleding een zeer hoge activeringsenergie heeft, in de waarnemingen, en daarmee is het Donahue schrikbeeld van de baan.

2. Ondanks grote voorzorgen blijken in het condensaat in de capillairen grote concentraties zoutachtige verontreiniging te kunnen voorkomen. Zolang er geen positief bewijs is dat anomaal water in grote hoofdzaak uit $(\text{H}_2\text{O})_n$ bestaat is het bestaan van een nieuwe (polymere) modificatie van water een – zeer aanvechtbare – werkhypothese.

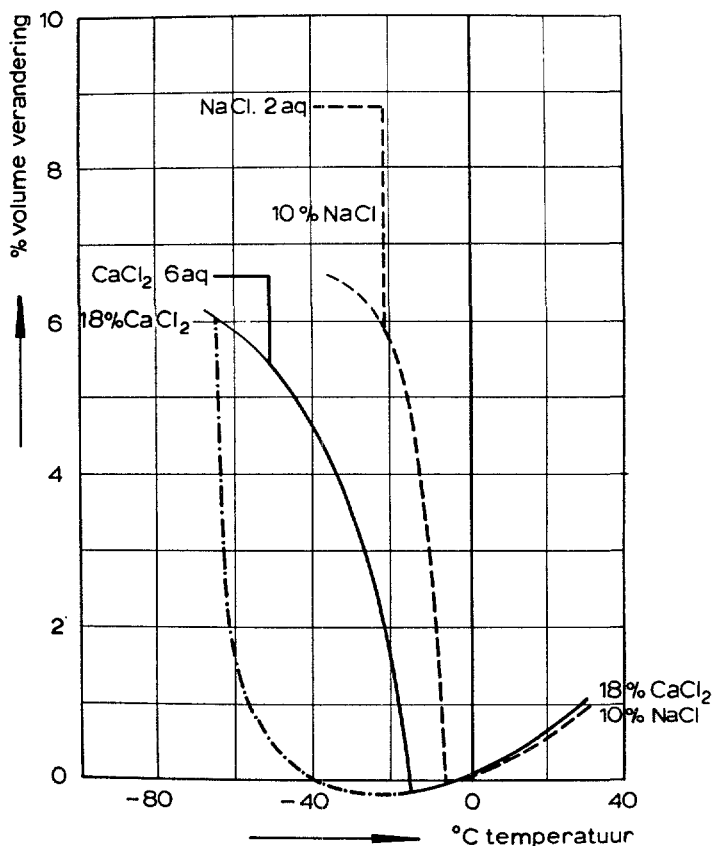


Fig. 2. Uit fasendiagrammen en dichtheden berekende opwarmdiagrammen voor 18 % CaCl_2 (= 18 g CaCl_2 + 82 g H_2O) en 10 % NaCl in water. Een afkoelingslijn voor CaCl_2 is ingeschetst. De twee takken van de opwarmlijnen bij lage temperatuur komen overeen met het al of niet uitgekristalliseerd zijn van CaCl_2 6 aq en NaCl 2 aq bij de resp. eutectica.

3. Anomaal water gedraagt zich als een mengsel van gewoon water en een weinig vluchtige stof. Als deze weinig vluchtige stof een zout of mengsel van zouten is met daarbij wat vetachtige stof of silica polymeren zijn alle waarnemingen kwantitatief te verklaren.

Diverse zoutoplossingen van 10–20 % geven circa 7 % dampspanningsverlaging [3] en oppervlaktespanningsverhogingen [9] van enkele %. Maximale dichtheden bij -5°C resp. -15°C worden gevonden bij circa 5 % resp. 10 % oplossingen van diverse zouten. Enkele procenten colloïdaal verdeeld materiaal zoals silica, of vet is genoeg om de viscositeit te verklaren. Vergelijkbare spectra worden gevonden bij hydroxiden zoals silica polymeren en ook bij ingedroogd transpiratievocht. Zoutoplossingen geven juist zulke stol smelt diagrammen als dat van fig. 1. Het bevroren is extra vertraagd en bij het ontdooien wordt de smeltlijn uit het fase-diagram gevolgd. Het eerste ijs smelt reeds bij zeer lage temperatuur en naarmate meer ijs smelt en het zout verdund wordt stijgt de temperatuur geleidelijk. De scherpe volume verandering bij eutectisch smelten zal achterwege blijven als in de nauwe capillairen het zout niet uitkristalliseert of als er een mengsel van zouten is opgelost.

Ter illustratie geeft fig. 2 *berekende* smeltlijnen voor CaCl_2 en NaCl oplossingen.

Het hele verloop van het onderzoek over anomaal water doet oerkerk denken aan een aantal door I. LANGMUIR [28] in 1953 gegeven voorbeelden van onderzoekingen waarbij geheel te goeder trouw zeer kleine effecten gemeten werden, die achteraf alle bleken niet te bestaan (o.a. mitogentische stralen, het Davis-Barnes effect) waarbij het typische is dat het om effecten gaat, aan de rand van de waarnemingsmogelijkheden en daarmee de duur van het onderzoek de feiten niet overtuigender worden. Ook vliegende schotels en aardstralen vallen hieronder en het ziet er naar uit dat polywater in dezelfde categorie thuis hoort.

LITERATUUR

1. FEDYAKIN, N. N., Colloid J. U.S.S.R., 24, 497 (Eng. vert. p. 425) (1962).
2. DERYAGIN, B. V. en N. N. FEDYAKIN, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 147, 403 (Eng. vert. p. 808) (1962).
3. ———, J. Coll. Interf. Sci., 24, 132 (1967).
4. ———, N. N. FEDYAKIN en M. V. TALAEV, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 167, 376 (Eng. vert. p. 150) (1966).
5. ———, Z. M. ZORIN en N. V. CHURAEV, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 182, 811 (1968).
6. ———, I. G. ERSKOVA, B. V. ZHELEZNYI en N. V. CHURAEV, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 170, 876 (1966).
7. ———, ———, ——— en ———, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 172, 1121 (Eng. vert. p. 129) (1967).
8. SAVITSKII, A. N., Colloid J. U.S.S.R., 30, 119 (Eng. vert. p. 90) (1968).
9. DERYAGIN, B. V., Z. M. ZORIN, V. V. KARASEV, V. D. SOBOLEV, E. N. KHROMOVA en N. V. CHURAEV, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 187, 605 (1969).

10. ———, Disc. Faraday Soc. **42**, 109 (1966).
11. Disc. Faraday Soc. **42**, General discussion p. 134 e.v. (1966).
12. DONAHUE, F. J., Nature **224**, 198 (1969).
13. BERNAL, J. D., P. BARNES, I. A. CHERRY, J. L. FINNEY, Nature, **224**, 393 (1969).
14. EVERETT, D. H., J. M. HAYNER en P. J. McELROY, *ibidem* p. 394.
15. LIPPINCOTT, E. R., R. R. STROMBERG, W. H. GRANT en G. L. CESSAC, Science **164**, 1482 (1969).
16. PAGE, TH. F., R. J. JAKOBSEN en E. R. LIPPINCOTT, Science **167**, 51 (1970).
17. ROUSSEAU, D. L. en S. P. S. PORTO, Science **167**, 1715 (1970).
18. Eerder gevonden door S. W. RABIDEAU, geciteerd in G. A. PETSKO, Science **167**, 171 (1970).
19. EVERETT, D. H., J. M. HAYNES en P. J. McELROY, Nature **226**, 1033 (1970).
20. ERLANDER, S. R., Phys. Rev. Letters **22**, 177 (1969), Phys. Rev. A **1**, 868 (1970).
21. BOLANDER, R. W., J. L. KASSNER en J. T. ZUNG, Nature **221**, 1233 (1969).
22. DONAHUE, J., Science **166**, 1000 (1969).
23. PEDERSEN, L., Chem. Phys. Letters **4**, 280 (1969).
24. MOROKUMA, K., *ibidem*, p. 358.
25. MINTON, A. P., Nature **226**, 151 (1970).
26. ALLEN, L. C. en P. A. KOLLMAN, Science **167**, 1443 (1970).
27. BATES, J. B., E. R. LIPPINCOTT, Y. MIKAWA en R. J. JAKOBSEN, J. Chem. Phys. **52**, 3731 (1970).
28. LANGMUIR, I., Pathological Science, 1953 Transcribed and edited by R. N. Hall, General Electric Res. and Devel. Center, Schenectady N.Y. Report No. 68-C-035 1968.

