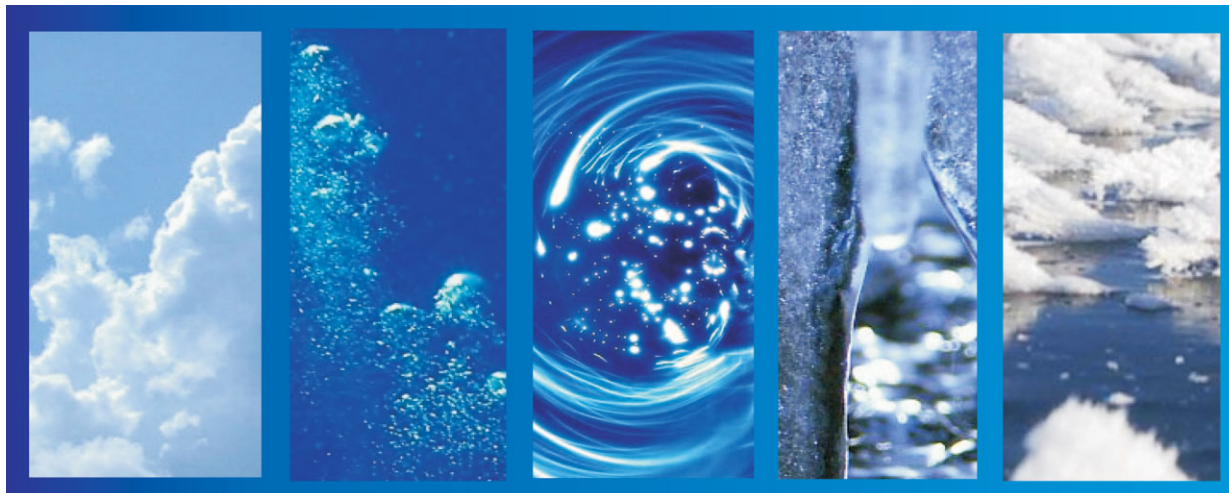


Abb. 1 Wasser ist auf der Erde die einzige Substanz, die in drei Aggregatzuständen vorkommt.



Anomalien und Rätsel Wasser

RALF LUDWIG | DIETMAR PASCHEK

Farblos, geruchlos, geschmacklos. Wasser kommt daher wie ein Stoff ohne Eigenschaften. Aber das Gegenteil ist richtig. Wasser ist eine faszinierende Substanz. Täglich bedienen wir uns seiner Eigenschaften: beim Kaffeekochen über das Händewaschen bis zum Zähneputzen. Nicht nur im Alltag sondern auch in Naturwissenschaft und Technik nimmt das Wasser eine herausragende Stellung ein. Warum? Wasser ist einzigartig auf unserem Planeten und bestimmt als Reaktionsmedium alle biochemischen und physiologischen Vorgänge.

Auf der Erde ist Wasser die einzige Substanz, die uns in allen drei Aggregatzuständen begegnet und eine Reihe von ungewöhnlichen Eigenschaften aufweist. Diese Anomalien lassen das Wasser manchmal rätselhaft erscheinen. Häufig werden dem Wasser wissenschaftlich nicht belegbare Eigenschaften zugeschrieben: Wasser habe ein Gedächtnis, Wasser besitze eine besondere Heilkraft, und so fort. Mit diesem Beitrag möchten wir das Wasser entmystifizieren. Die meisten seiner ungewöhnlichen Eigenschaften lassen sich auf die besondere Struktur und Dynamik zurückführen. Aus den Wechselwirkungen der Wassermoleküle folgen charakteristische Strukturelemente, die sich in unterschiedlicher Weise in allen drei Aggregatzuständen wiederfinden: im Gas (Wasserdampf), im Festkörper (Eis) und in der Flüssigkeit (Abbildung 1).

Anomalien

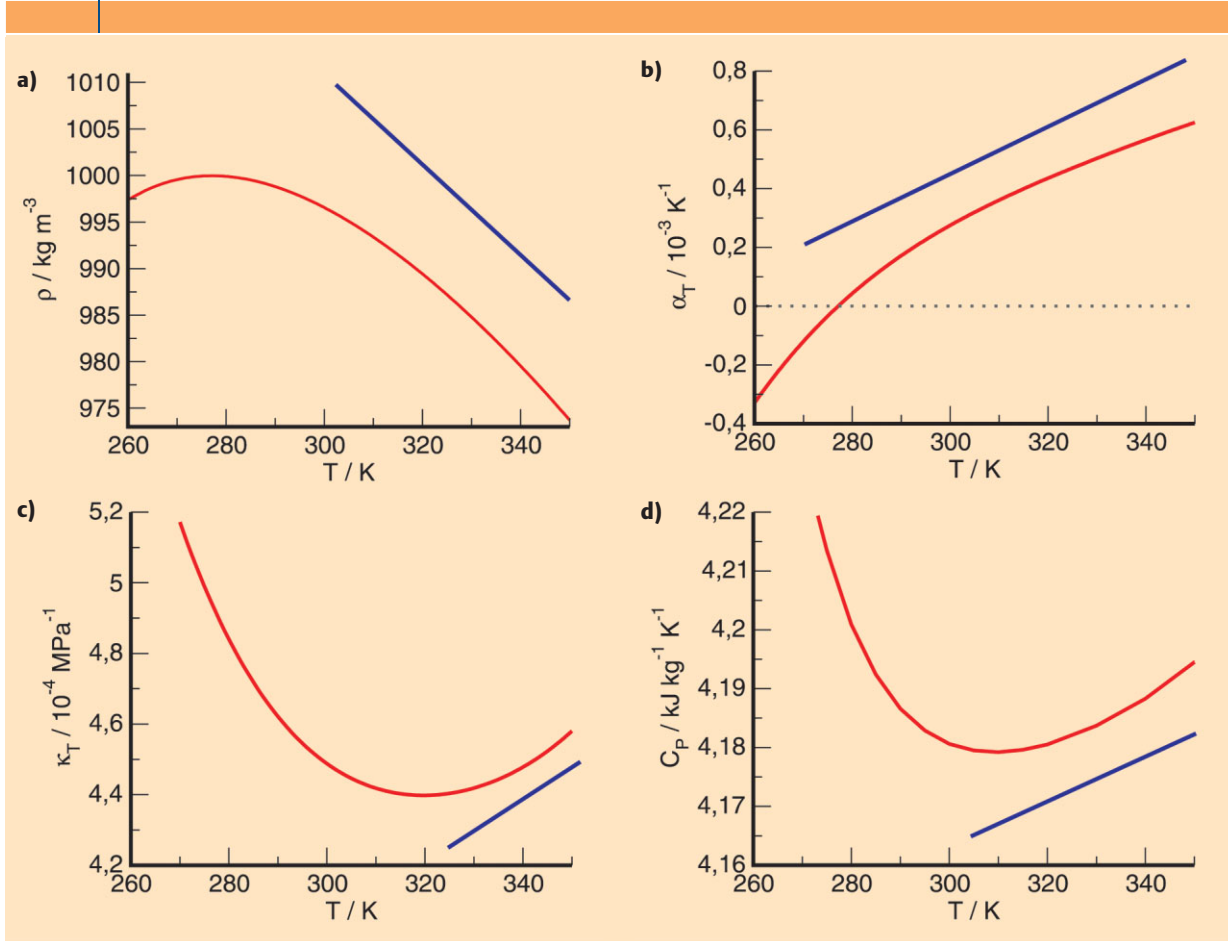
Die herausragende Bedeutung des Wassers erfordert, dass wir detaillierte Kenntnisse seiner mikroskopischen Struktur und Dynamik sowie der thermodynamischen Eigenschaften besitzen. Die wissenschaftliche Beschäftigung mit Wasser hat deshalb eine lange Tradition und führte zu einer unübersehbaren Zahl von experimentellen Untersuchungen und theoretischen Modellen zur Klärung der experimentellen Befunde. Dabei spielen die Anomalien des Wassers eine besondere Rolle. Anomalien sind Eigenschaften des Wassers, die sich charakteristisch von denen einfacher Flüssigkeiten unterscheiden. Mittlerweile sind etwa vierzig solcher ungewöhnlichen Eigenschaften bekannt.

Die wohl bekannteste und am häufigsten publizierte Anomalie des Wassers ist das Dichtemaximum in der flüssigen Phase. Bei Normaldruck steigt die Dichte des abgekühlten Wassers bis zur Temperatur von 277 K an. Dort erreicht sie mit $0.999972 \text{ g cm}^{-3}$ ihr Maximum [1]. Unterhalb von 277 K sinkt die Dichte wieder. Dieses Verhalten setzt sich bis zum Gefrierpunkt bei 273 K fort und wird sogar verstärkt, wenn das Wasser weiter unterkühlt wird (Abbildung 2a). Neben Wasser weisen nur wenige andere Flüssigkeiten ein solches Dichtemaximum auf. Dazu gehören die Schmelzen von SiO_2 [2] und Ga [3].

Zudem besitzt Wasser ein negatives Schmelzvolumen. Die Dichte fast aller Flüssigkeiten nimmt am Gefrierpunkt zu, während sich das Volumen von Wasser um elf Prozent erhöht. Dank seiner geringeren Dichte vermag Eis auf Wasser zu schwimmen. Beide Effekte, das Dichtemaximum und das negative Schmelzvolumen führen dazu, dass Flüsse und Seen von der Wasseroberfläche und nicht vom Boden her gefrieren. So verbleibt in der Tiefe ein Refugium für Flora und Fauna.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient α (Expansivität) beschreibt die Ausdehnung oder Schrumpfung eines Stoffes mit der Temperatur. Wasser weist einen außergewöhnlich geringen Wert auf [1]. Anders als bei normalen Flüssigkeiten nimmt der Ausdehnungskoeffizient bei Tem-

ABB. 2 THERMODYNAMISCHE ANOMALIEN DES FLÜSSIGEN WASSERS



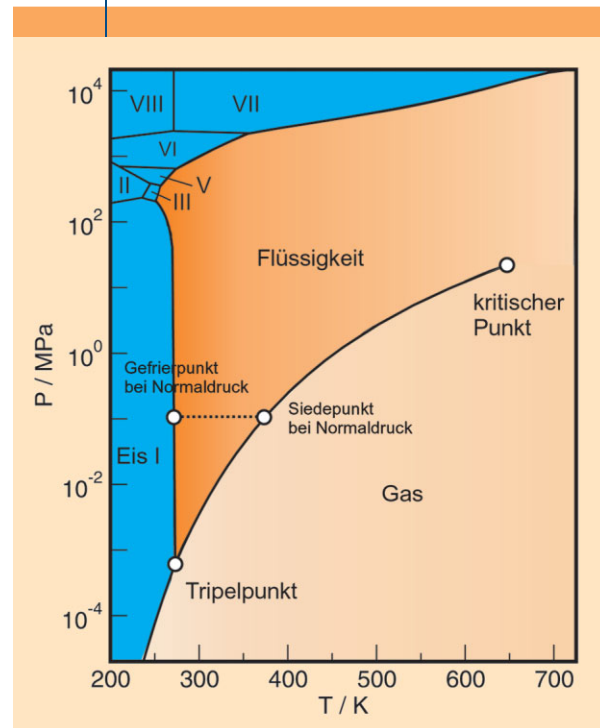
Verlauf a) der Dichte ρ , b) des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α , c) der isothermen Kompressibilität κ_T und d) der isobaren Wärmekapazität C_p als Funktion der Temperatur bei 0.1 MPa. Die roten Linien beschreiben die experimentellen Daten [1]. Der für einfache Flüssigkeiten zu erwartende Verlauf ist durch die blauen Linien gekennzeichnet.

peraturabnahme drastisch ab und nimmt unterhalb seines Dichtemaximums bei 277 K sogar negative Werte an (Abbildung 2b).

Die isotherme Kompressibilität κ_T des Wassers ist im Vergleich zu der von gewöhnlichen Flüssigkeiten gering [1]. Bei Druckerhöhung ändert sich das Volumen also nur wenig. Für Wasser durchläuft κ_T bei 319 K ein Minimum.

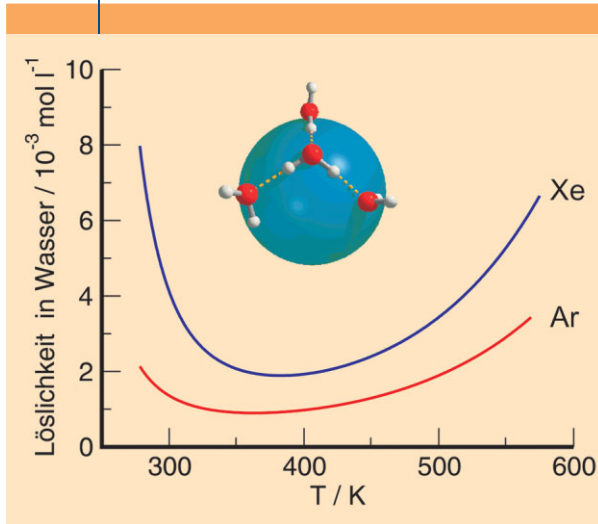
> Ob Wasser flüssig, fest oder gasförmig ist, hängt allein von Druck und Temperatur ab. Im p-T-Diagramm werden die Phasengrenzlinien gezeigt. Am Tripelpunkt ($P=612 \text{ Pa}$, $T=273.16 \text{ K}$) liegen alle drei Phasen im Gleichgewicht vor. Die Verdampfungskurve endet im kritischen Punkt ($P= 22,064 \text{ MPa}$, $T=647.096 \text{ K}$). Im überkritischen Bereich ist es nicht mehr möglich, Flüssigkeit und Gas voneinander zu unterscheiden. Ebenfalls eingetragen sind der Gefrier- ($T=273.15$) und der Siedepunkt ($T=373.15 \text{ K}$) des Wassers bei Normaldruck (0.101325 MPa). Zu den Anomalien des Wasser zählt die negative Steigung der Schmelzlinie: Bei zunehmendem Druck nimmt die Schmelztemperatur leicht ab. Zu den Anomalien gehört auch die ungewöhnlich hohe Zahl verschiedener Eisphasen (Polymorphismus). Eingetragen sind hier die unmittelbar an die Schmelzlinie grenzenden Eisphasen I, III, V, VI und VII. Kurios ist die Existenz von Eis VII bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von Wasser bei Normaldruck (373 K). Allerdings existiert das „heiße“ Eis nur bei extrem hohen Drücken von über einem 1 GPa.

ABB. 3 PHASENDIAGRAMM



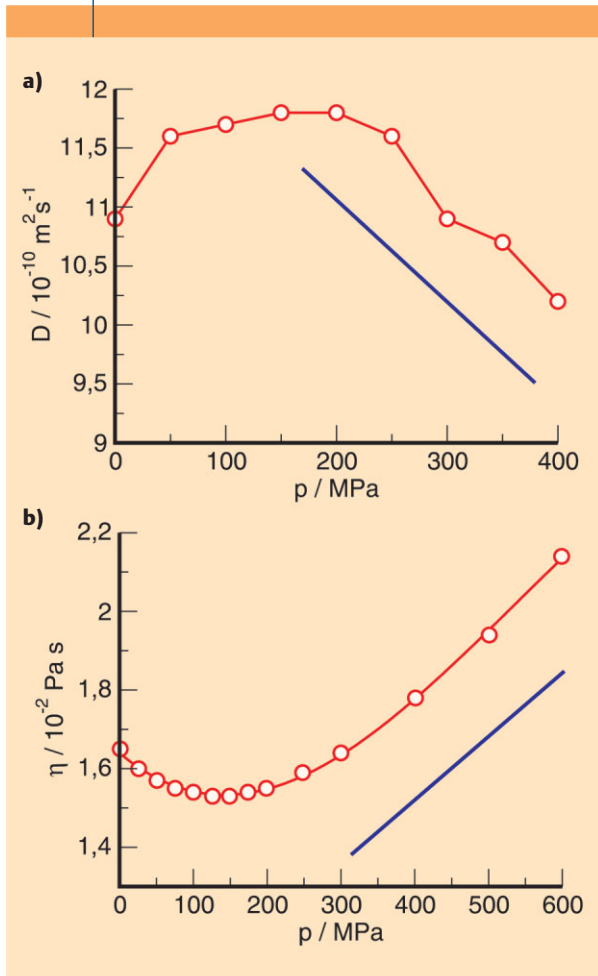
Die Löslichkeit der Edelgase Argon und Xenon in Wasser nimmt bei tieferen Temperaturen wieder zu. Dies kann erklärt werden mit der Anordnung der Wassermoleküle in der Nähe eines unpolaren Teilchens. Jedes Wassermolekül liegt mit seinen tetraedrisch angeordneten Bindungsstellen in gespreizter Form vor.

ABB. 4 | LÖSLICHKEIT VON EDELGASEN



Druckabhängigkeit a) des Diffusionskoeffizienten und b) der kinematischen Viskosität von flüssigem Wasser bei $T=273\text{ K}$ bzw. $T=275.35\text{ K}$. Die roten Linien beschreiben die experimentellen Daten [1]. Der für einfache Flüssigkeiten zu erwartende Verlauf ist durch die blauen Linien gekennzeichnet.

ABB. 5 | DRUCKABHÄNGIGKEIT DER WASSERDYNAMIK



Unterhalb dieser Temperatur nimmt die isotherme Kompressibilität wieder zu, besonders stark im unterkühlten Bereich (Abbildung 2c). Bei einfachen Flüssigkeiten hingegen nimmt die Kompressibilität zu tieferen Temperaturen hin

weiter ab. Die Flüssigkeit wird kompakter und kann weniger komprimiert werden.

Um die Temperatur von Wasser zu erhöhen, benötigt man mehr Wärme als für die meisten anderen Substanzen. Wasser besitzt bei konstantem Druck eine sehr hohe Wärmekapazität (C_p). Diese Eigenschaft hat großen Einfluss auf die Ozeanzirkulationen, die das lokale und globale Klima stark mitbestimmen. Wie in Abbildung 2d zu sehen ist, durchläuft die Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p bei 311 K ein Minimum [1]. Unterhalb dieser Temperatur nimmt sie wieder zu, besonders stark im unterkühlten Bereich.

Der Druckanomalie des Wassers haben wir den Spaß des Schlittschuhlaufens zu verdanken. Während andere Flüssigkeiten unter hohem Druck in die kristalline Form übergehen, wird Wasser fluider. Unter dem Druck der Schlittschuhkufen schmilzt das Eis, und wir können auf dem entstandenen Flüssigkeitsfilm dahingleiten. Anders als einfache Flüssigkeiten weist Wasser deshalb eine negative Steigung der Schmelzlinie im Phasendiagramm auf (Abbildung 3).

Eine andere überraschende Eigenschaft des Wassers ist seine bevorzugte Orientierung in der Hydratschale von unpolaren Lösungsmittelmolekülen oder unpolaren Seitenketten von Biopolymeren. Die Struktur, die Wasser in großer Nähe zu einem unpolaren Lösungsmittel ausbildet, ist ein Charakteristikum der modernen Theorien der hydrophoben Hydratation und des hydrophoben Effekts. Beide spielen für unser Verständnis von wichtigen chemischen und biologischen Prozessen eine wesentliche Rolle. Das Lösen eines Moleküls in Wasser bewirkt eine Umstrukturierung des H-Brückennetzwerks. Das Wasser reagiert auf zweierlei Weise. Einerseits muss es Platz schaffen für den Gast, andererseits versucht es aber, sein H-Brückennetzwerk um das unpolare Lösungsmittelmolekül herum zu stärken. Dies gelingt am besten in einer gespreizten Form, wie sie in Abbildung 4 zu sehen ist. Um eine möglichst große Zahl von H-Brücken zu erhalten, schmiegt sich das Wassermolekül mit drei seiner Tetraederrichtungen tangential an die Oberfläche des besetzten Raumes. Diese Einschränkung der Orientierungsmöglichkeiten führt zu einem negativen Entropiebeitrag für die Lösung. Für hydrophobe Teilchen mit geeigneter Größe ist dieser Beitrag besonders groß.

Auch die dynamischen Eigenschaften von Wasser zeigen starke Abweichungen von denen einfacher Flüssigkeiten. Normalerweise nimmt die Diffusionskonstante bei höherem Druck und gleichbleibender Temperatur ab. Wiederum tanzt hier das Wasser aus der Reihe und zeigt ein gegensätzliches Verhalten. In Abbildung 5a ist zu sehen, dass der Diffusionskoeffizient bis zum einem Druck von 200 MPa ansteigt. Erst oberhalb dieses Drucks zeigt Wasser das übliche Flüssigkeitsverhalten [4]. Es ist bekannt, dass unter Druck die Beweglichkeit von kaltem Wasser zunimmt, während die meisten anderen Flüssigkeiten viskoser und unbeweglicher werden. Anomal verhalten sich auch die Druck- und Temperaturabhängigkeit einer weiteren Transportgröße, der Viskosität: Sie nimmt bei Druckerhöhung

zunächst ab und steigt erst bei höheren Drücken wie bei gewöhnlichen Flüssigkeiten linear an (Abbildung 5b) [5]. Dieses anomale Druckverhalten weist auf einen veränderten Bewegungsmechanismus der Wassermoleküle hin.

Das ungewöhnliche Verhalten von Wasser kann mit Kenntnis seiner Struktur verstanden werden. Spekulationen über die Struktur des Wassers werden seit Beginn der modernen Naturwissenschaft angestellt. Der berühmte Astronom Johannes Kepler postulierte: „Ubi materia – ibi geometria“ (Wo Materie ist, da ist Geometrie!). Ihn faszinierten die geometrischen Prinzipien, die er in der Natur fand. So schloss er aus der Beobachtung von Schneeflocken und Pflanzenformen, dass Eis und Wasser aus regelmäßigen Fünf- und Sechsecken beschrieben werden können (Abbildung 6) [6]. Wilhelm Konrad Röntgen versuchte bereits 1892, die Anomalien des Wassers zu erklären [7]. Er vermutete, dass Wasser eine Lösung von eisähnlichen strukturierten Bereichen in einer sich ansonsten normal verhaltenden Flüssigkeit ist (Abbildung 6). Heute sind die verschiedenen Eiskristalle wohlbekannt und auch zur Strukturbestimmung der Flüssigkeit liegen zahlreiche Untersuchungen vor.

Wasserstoffbrücken

Qualitativ können diese ungewöhnlichen Eigenschaften bereits bei Betrachtung der Form und Bindungscharakteristik des Wassermoleküls, wie in Abbildung 7a gezeigt, verstanden werden. Eine einfache Beschreibung der Molekülorbitale liefert ein anschauliches Bild der Elektronenverteilung im Wassermolekül. Die Ladung ist im Wesentlichen in vier Bereichen lokalisiert und bildet ein Tetraeder um das zentrale Sauerstoffatom herum. Die beiden positiven Bereiche liegen bei den Wasserstoffatomen, die Ladung an das stark elektronegative Sauerstoffatom abgeben müssen. Die stark negative Ladung um den Sauerstoff herum befindet sich in den Orbitalen der beiden freien Elektronenpaare, welche die Tetraederstruktur der Ladungsverteilung vervollständigen. Insgesamt führt die Elektronenverteilung in einem isolierten Wassermolekül zu einem Gleichgewichtsbindungs-winkel von 104.5° , einem Wert für das Dipolmoment von 1.85 D und einer tetraedrischen Koordination der Wassermoleküle in der kondensierten Phase.

Die intermolekulare Wechselwirkung zwischen einem Wasserstoffatom eines Wassermoleküls und einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms eines zweiten Wassermoleküls stellt eine Wasserstoffbrückenbindung $O-H \cdots O$ (H-Brücke) dar. Eine H-Brücke ist viel schwächer als die normale chemische Bindung innerhalb des Moleküls zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffatomen. Dennoch stellt sie die dominante Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen dar. Aus diesem Grund wurden in Theorie und Experiment enorme Anstrengungen unternommen, den Urtyp eines H-Brücken-gebundenen Systems zu untersuchen: das Wasserdimer.

Das in Abbildung 7b gezeigte Wasserdimer kommt in der Gasphase vor und wurde zum ersten Mal von Dyke und



VII. Ueber die Constitution des flüssigen Wassers von W. C. Röntgen

Die Tatsache, dass das Volumen des Wassers durch Abkühlung zunimmt, wenn die Anfangstemperatur nicht über $ca. 4^\circ C$ liegt, ist seit längerer Zeit bekannt. In den letzten Jahren sind nun zu dieser noch weitere Anomalien im physikalischen Verhalten des Wassers gefunden worden, von denen ich die drei folgenden hervorheben möchte.

1. Aus den Versuchen von *Grassi, Pagliano und Vicentini, Röntgen und Schneider* folgt, dass die Compressibilität von 0 bis $30^\circ C$ mit zunehmender Temperatur kleiner wird, während die der übrigen untersuchten einfachen Flüssigkeiten mit zunehmender Temperatur wächst ...

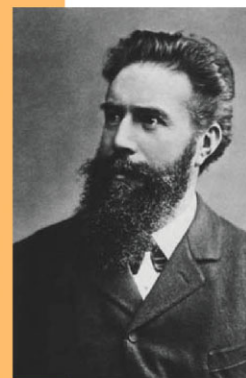
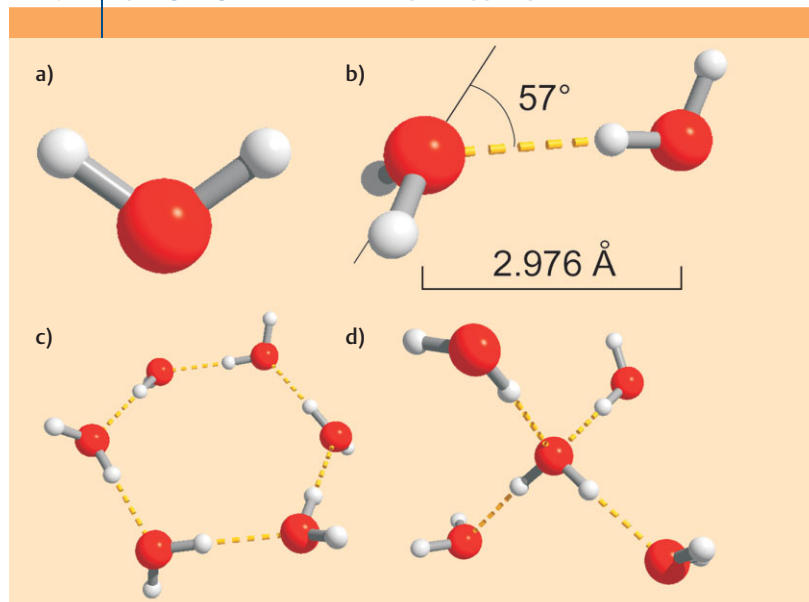


Abb. 6 Johannes Kepler und Konrad Röntgen haben sich bereits früh mit den Strukturprinzipien des Wassers auseinandergesetzt. (Mit freundlicher Genehmigung des Deutschen Röntgen-Museums).

Mitarbeitern vermessen [8]. Ihre aus der Molekularstrahlresonanzmethode gewonnenen Resultate zeigten deutlich, dass die energetisch bevorzugte Konfiguration eine Symmetrieebene besitzt, die durch das H-Brückendonormolekül auf der rechten Seite und die Symmetrieachse des Moleküls

ABB. 7 | STRUKTURELEMENTE DES WASSERS



Die Struktur a) eines einzelnen Wassermoleküls und **b)** eines über eine Wasserstoffbrücke verbundenen Dimers. **c)** Ringförmiger Wassercluster und **d)** tetraedrische Struktur eines von vier Nachbarn umgebenen Zentralmoleküls.

a) Abstände R(O-O) zwischen den Sauerstoffatomen der H-Brücken-gebundenen Wassermoleküle als Funktion der Clustergröße. Die mit verschiedenen quantenmechanischen Methoden (HF, MP2, DFT) berechneten Abstände zeigen eine exponentielle Kontraktion. Die roten Symbole zeigen die mit Hilfe der Rotations-Schwingungs-Tunnelspektroskopie bestimmten Abstände [11]. Zum Vergleich werden die Abstände R(O-O) in flüssigem Wasser und in hexagonalem Eis I bei 223 K gezeigt. b) Gemessene und berechnete Rotverschiebungen der OH-Streckschwingungen von cyclischen Wasserclustern. Die Verschiebungen werden relativ zu den

symmetrischen und antisymmetrischen OH-Streckschwingungen des Monomers aufgetragen. Die Frequenzverschiebungen für die Cluster in der Gasphase und in flüssigem Helium sind bis zum Fünfring gleich. Das in der Gasphase nachgewiesene Käfighexamer [13] ist stärker rotverschoben als das Hexamer in flüssigem Helium [14], das die Struktur eines quasiplanaren Rings annimmt.

ABB. 8 | EIGENSCHAFTEN VON WASSERCLUSTERN

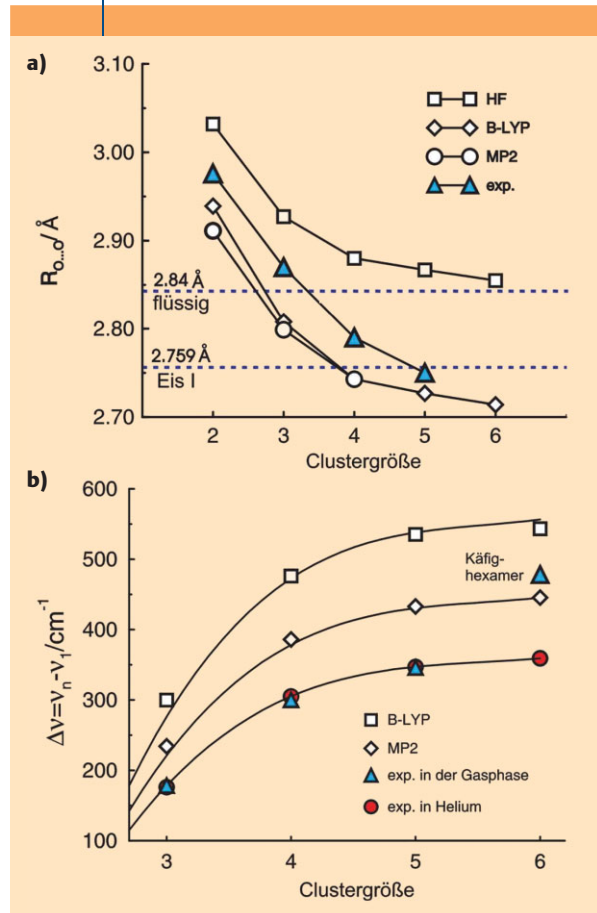
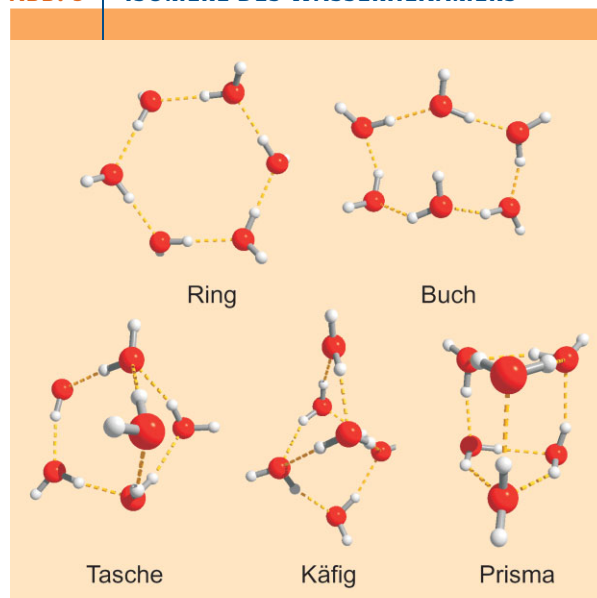


ABB. 9 | ISOMERE DES WASSERHEXAMERS



Die zwei- und dreidimensionalen Strukturen sind energetisch nahezu gleichwertig. Während im Gasphasenexperiment die Käfigstruktur [13] vorliegt, dominiert bei Messungen in flüssigem Helium der quasiplanare Sechsring [14].

auf der linken Seite gebildet wird. Neuere Messmethoden und hochwertige quantenmechanische Berechnungen konnten die gefundene lineare H-Brücke ausnahmslos bestätigen. Der gemessene Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand im Wasserdimer beträgt 2.98 Å und ist damit wesentlich länger als der beobachtete O-O-Abstand in flüssigem Wasser und normalem Eis von 2.85 Å bzw. 2.74 Å. Die Verkürzung des R(O-O)-Abstands in stark H-Brücken-gebundenen Systemen beruht auf der kooperativen Natur der H-Brücken. Werden dem Wasser-Dimer weitere Moleküle hinzugefügt, entstehen kleine Ringe (Abbildung 7c). In solchen Ringstrukturen ist jedes Wassermolekül einfacher Donor und Akzeptor eines Protons. Die tetraedrische Anordnung der möglichen H-Brückenbildner in einem einzelnen Molekül führt dazu, dass ein Wassermolekül nur vier H-Brücken zu den benachbarten Molekülen ausbilden kann (Abbildung 7d). In einem „Walrafen“-Pentamer ist das zentrale Wassermolekül jeweils doppelter Donor und Akzeptor von Protonen [9]. Solche tetraedrisch koordinierten Einheiten sind raumfüllend.

Nun stellt sich eine Reihe von Fragen: Welche dieser Struktur motive finden sich in den unterschiedlichen Aggregatzuständen des Wassers? Erlauben die Strukturprinzipien ein Verständnis seiner Anomalien?

Gasphase: kleine Ringe und Käfige

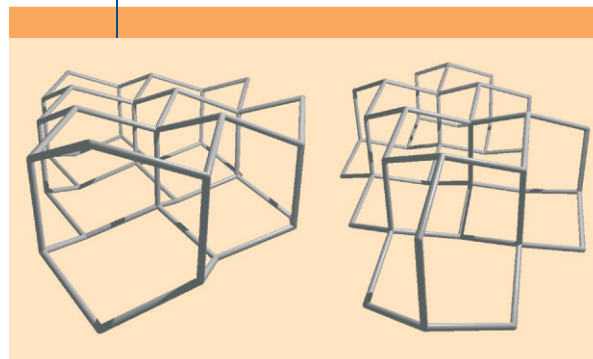
Quantenmechanische Berechnungen kleiner Wasserringe zeigen einen interessanten Verlauf der Geometrie und Schwingungsfrequenzen als Funktion der Clustergröße [10]. Vom cyclischen Trimer bis zum Hexamer führen stärker werdende H-Brücken zu einer Kontraktion der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände. Dabei wird der Abstand R(O-O) mit wachsender Clustergröße etwa exponentiell verkürzt (Abbildung 8a). Gleichzeitig erfolgt mit zunehmender Kooperativität eine Aufweitung der mittleren OH-Bindungsabstände. Die durch kooperative Kräfte hervorgerufene Änderung der Geometrie mit der Clustergröße hat entscheidenden Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften der Wassercluster. Die OH-Streckschwingung in einem cyclischen Pentamer kann gegenüber der des Einzelmoleküls um bis zu 500 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben sein. Die Zunahme der H-Brückenenergie führt zu einer Rotverschiebung der Schwingungsbanden (Abbildung 8b). Das theoretisch vorhergesagte Verhalten von Geometrie und Schwingungsfrequenzen konnte erst kürzlich experimentell bestätigt werden. Zunächst konnten Saykally und Mitarbeiter [11] mit Hilfe der Schwingungs-Rotations-Tunnelspektroskopie die Rotationskonstanten der Cluster messen und daraus die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände R(O-O) berechnen. Der Gruppe von Huisken [12] gelang es, die Infrarotspektren von Wasserclustern bis zur Größe eines Pentamers aufzunehmen. Beide Gasphasenexperimente zeigten im Einklang mit quantenmechanischen Berechnungen, dass bis zur Größe eines Pentamers die Ringstrukturen die stabilsten Cluster darstellen.

Auch für das Hexamer wurde der Nachweis einer Ringstruktur erwartet. Dennoch wiesen quantenmechanische Berechnungen einer Reihe von Isomeren des Hexamers (Abbildung 9) bereits darauf hin, dass alle Strukturen nahezu gleichenergetisch sind und deshalb einer akkuraten Bestimmung der Nullpunktenergie eine besondere Bedeutung zukommt. So konnte der experimentelle Befund, eine Käfigstruktur des Hexamers in der Gasphase, erklärt werden [13]. Aufgrund seiner geringen Nullpunktenergie erweist sich der Käfig bei niedriger Temperatur als die stabilste Struktur, bei Erwärmung gewinnen die Buch- und Prismastruktur die Oberhand. Welches Isomer des Hexamerclusters experimentell gefunden wird, hängt also wesentlich von der physikalischen und chemischen Umgebung ab. So war es nicht verwunderlich, dass in flüssigem Helium nicht etwa die Käfig- oder Prismastruktur, sondern der quasiplanare Sechsring gefunden wurde [14]. Offensichtlich haben die Wassermoleküle in der sehr kalten Umgebung des flüssigen Heliums nicht genügend Energie und Zeit, die energetisch günstigere Käfigformation einzunehmen. Diese spannenden Resultate konnten mit Hilfe der Infrarotspektroskopie gewonnen werden. Die mit der Clustergröße wachsende Kooperativität führt zu einer stärkeren Rotverschiebung im Bereich der OH-Streckschwingung. Diese Verschiebung relativ zu den symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen des Wassermomers ist in Abbildung 8b als Funktion der Clustergröße aufgetragen. Die berechneten Rotverschiebungen zeigen einen charakteristischen Verlauf, der auch im Experiment gefunden wird. Bis zum cyclischen Pentamer treten in flüssigem Helium offensichtlich die gleichen Strukturen auf wie im Gasphasenexperiment. Die Rotverschiebung des in flüssigem Helium gefundenen Hexamers liegt genau im Trend der theoretisch vorhergesagten Werte für die Ringcluster, so dass ein planarer Sechsring gefolgert werden konnte.

Eis: Polymorphismus

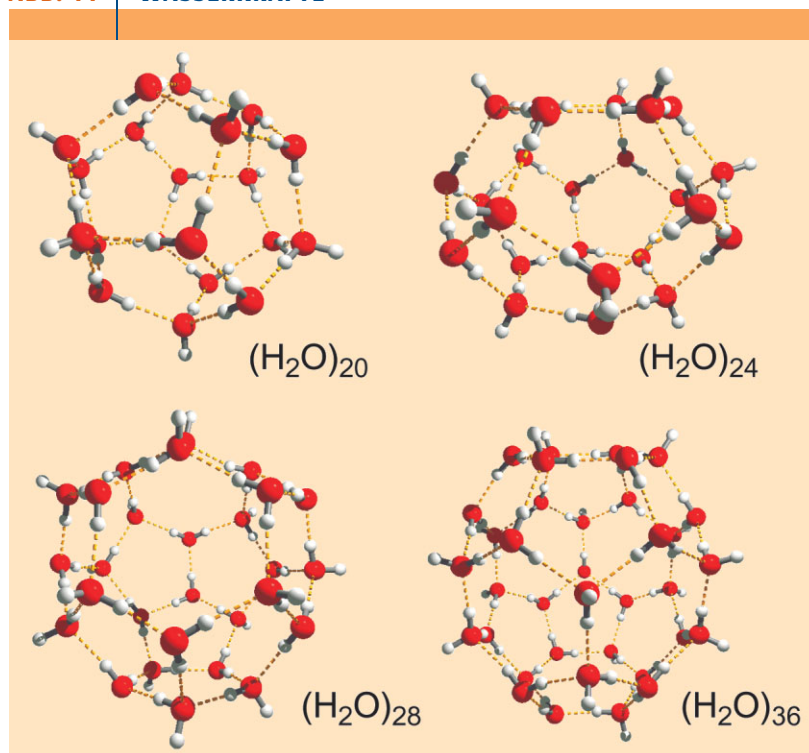
Zu den Anomalien des Wassers gehört auch die Vielfalt der Eisphasen. Derzeit sind dreizehn verschiedene bekannt, beschrieben als E_h (auch Eis I), E_c und Eis II–XI, sowie Eis XII [15]. Im Phasendiagramm sind die an die Schmelzlinie grenzenden Eisphasen eingetragen (Abbildung 3). Zusätzlich wird über zwei amorphe Wasserstrukturen berichtet. Das niedrig- und hochdichte amorphe Eis wird später noch eine Rolle spielen. Diese ungewöhnlich hohe Zahl verschiedener Eisphasen resultiert aus der Struktur des Wassermoleküls. Je nach Druck- und Temperaturverhältnissen bilden sich unterschiedliche Eiskristallformen (Polymorphismus) aus. Anders als Eis E_h existieren alle anderen Eisphasen bei tieferen Temperaturen und/oder höheren Drücken. Diese Strukturen unterscheiden sich in der Konnektivität der Ringe und in der Position der Wasserstoffatome in den H-Brücken. Wir werfen nur einen kurzen Blick auf das in Abbildung 10 zusammen mit dem kubischen Eis E_c gezeigte gewöhnliche hexagonale Eis E_h . Man erkennt die tetraedrische Nahordnung, die dominanten Sechsringe und die pe-

ABB. 10 | EISSTRUKTUREN



Die Struktur von hexagonalem Eis E_h (links) und kubischem Eis E_c (rechts).

ABB. 11 | WASSERKRÄFTE



riodische Fortsetzung der lokalen Struktur motive. In Eis E_h sind die Sauerstoffatome nahezu perfekt tetraedrisch koordiniert. Jedes Wassermolekül ist in vier H-Brücken eingebunden. Im Vergleich zur Gasphase wird durch die im Eis vorliegenden H-Brücken der R(O-O)-Abstand auf 2.74 Å verkürzt, der Bindungsabstand R(O-H) wird auf 1.01 Å verlängert. Entsprechend wird der intramolekulare Bindungswinkel $\angle(\text{H-O-H})$ zu dem typischen Tetraederwinkel von 109.5° aufgeweitet. Gehen wir zu tieferen Temperaturen, entsteht aus dem hexagonalen Eis E_h das kubische Eis E_c . Beide Strukturen finden wir auch beim kovalent gebundenen Kohlenstoff.

Über den Polymorphismus des Wassers gäbe es viel mehr zu sagen. Vielleicht noch eines: Es gibt Eis, das selbst oberhalb des Siedpunkts von 100 °C noch gefroren ist. Allerdings eignet sich dieses Eis VII weder zum Verzehr noch zur Lösung unserer Energieprobleme. Das „heiße“ Eis exis-

Clathratstrukturen der Käfigtypen I, II und H: Dodekaeder (5^{12}), Tetrakaidekaeder ($5^{12}6^2$), Hexakaidekaeder ($5^{12}6^4$) und Ikosaeder ($5^{12}6^8$).

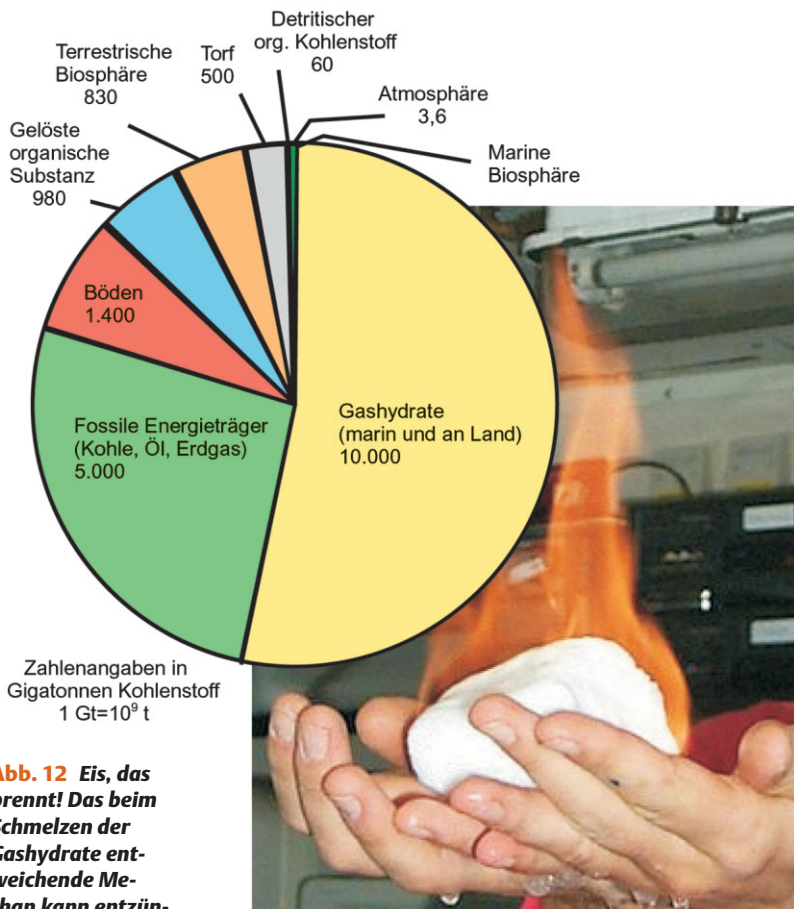


Abb. 12 Eis, das brennt! Das beim Schmelzen der Gashydrate entweichende Methan kann entzündet werden. In den Gashydraten schlummern doppelt so große Kohlenstoffreserven wie in den bekannten fossilen Energieträgern Kohle, Öl und Erdgas. (Mit freundlicher Genehmigung des IFM-Geomar).

ABB. 13 THERMODYNAMIK

Isotherme Kompressibilität κ_T :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{kTV} \langle \delta V \delta V \rangle$$

Isobare Wärmekapazität C_p :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{k} \langle \delta S \delta S \rangle$$

Thermischer Ausdehnungskoeffizient (Expansivität) α :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{kTV} \langle \delta V \delta S \rangle$$

Fluktuierende Größe:

$$\delta x = x - \langle x \rangle$$

$$\langle \delta x \delta x \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Definition der thermodynamischen Parameter und deren Verknüpfung mit den Fluktuationen des Volumens und der Entropie. Die Klammer $\langle \dots \rangle$ bezeichnet den Mittelwert. δx bezeichnet die Abweichung der Größe x vom Mittelwert $\langle x \rangle$.

tiert bei extrem hohen Drücken von 1 GPa und kann nur im Labor hergestellt werden. Zum Vergleich: Der Druck am Boden Marianengrabens in 11,000 m Tiefe beträgt nur ein Zehntel dieses Wertes.

Clathrathydrate

Clathrathydrate gehören zu den meist untersuchten, H-Brücken-gebundenen Einschlussverbindungen. Die Fähigkeit der Wassermoleküle, eine große Zahl von tetraedrisch koordinierten Netzwerken ausbilden zu können, ermöglicht nicht nur den Polymorphismus von Eis, sondern auch die Ausbildung von Einschlussverbindungen [16]. In Clathrathydraten finden sich viel größere Hohlräume als im Eis. Das H-Brückennetzwerk ist deshalb nicht stabil, es sei denn, die Clathratkäfige werden mit Gastmolekülen besetzt. Nach der Entdeckung der kristallinen Chlorhydrate durch Davy und Faraday im Jahr 1823 dauerte es mehr als ein Jahrhundert, bis von Stackelberg und Pauling die Struktur der Chlor- und Gashydrate bestimmen konnten. Inzwischen sind die Kristallstrukturen der Gashydrate sehr gut charakterisiert. Im Allgemeinen werden Clathratkäfige mit den Strukturtypen I und II ausgebildet. Welcher Typ genau entsteht, hängt von der Größe des Gastmoleküls ab, das den Käfig stabilisiert. Diese Strukturen sind aus Käfigelementen wie dem pentagonalen Dodekaeder (5^{12}) mit einem Radius von 3.9 Å aufgebaut. Da es sich hierbei keinesfalls um eine raumerfüllende Struktur handelt, besteht die kristalline Form der Clathrathydrate aus einem weiteren, größeren Polyeder. Dies ist ein Tetrakaidekaeder ($5^{12}6^2$) für den Strukturtyp I und ein Hexakaidekaeder ($5^{12}6^4$) für den Strukturtyp-II. Ripmester und Ratcliffe [17] konnten mit Hilfe der ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie ein neues Clathrathydrat H nachweisen. Pulverspektren aus der Röntgenbeugung zeigten die gleichen Reflexe wie bei der wohlbekannteren Klathrasil-Struktur, die sich aus den Polyedern 5^{12} , $4^35^66^3$, sowie einem größeren Polyeder $5^{12}6^8$ zusammensetzt (Abbildung 11).

Das akademische Interesse an diesen topologisch komplexen Strukturen konzentriert sich auf die Wechselwirkungen der Wassermoleküle untereinander und die Wirt-Gast-Wechselwirkungen. Die Palette der dabei eingesetzten Gastmoleküle reicht von Edelgasen bis hin zu polaren organischen Molekülen. Astronomen vermuten die Existenz solcher Clathrathydrate auch auf Planeten mit gemäßigten Temperaturen. Manchmal stören die Clathrathydrate auch: In arktischen Regionen verschließen Clathrathydrate die Gasleitungen. Die Gas- und Ölindustrie sucht deshalb nach Möglichkeiten, die Clathratbildung zu verhindern. Neuerdings zeigt sie großes Interesse an den riesigen Methanvorkommen, die in Gashydraten im Ozeanboden und in Permafrostregionen schlummern (Abbildung 12). In solchen Hydraten ist doppelt soviel Kohlenstoff gespeichert wie in allen anderen fossilen Energieträgern (Kohle, Erdöl oder Erdgas) [18]. Gleichzeitig stellt die gigantische Energiequelle eine Gefahr für das Weltklima dar. Unkontrolliertes Aufschmelzen der Gashydrate würde große Men-

gen Methan freisetzen und den Treibhauseffekt enorm verstärken.

Flüssiges Wasser

Der vergleichsweise hohe Siedepunkt des Wassers von 373,15 K und die hohe Verdampfungswärme von $40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (bei einem Dampfdruck von 100,325 Pa) liegen in der kräftigen Wechselwirkung der Wassermoleküle miteinander begründet. Diese wiederum ist an die Eigenschaft des Wassers geknüpft, intermolekulare H-Brücken (O-H...O) ausbilden zu können. Jede H-Brücke trägt dabei in etwa mit 12 kJ mol^{-1} zur Bindungsenergie des Wassers bei. Das besondere am H-Brückennetzwerk des Wassers ist der raumerfüllende Charakter. Neuere molekulardynamische Computersimulationen vereinfachter Wassermodelle sind in der Lage die thermodynamischen, strukturellen und dynamischen Daten des flüssigen Wassers semiquantitativ zu wiederzugeben [19]. Eine wesentliche Kernaussage der Computersimulationen ist, dass im flüssigen Wasser ein raumerfüllendes Zufallsnetzwerk von Wasserstoffbrücken vorliegt. Jedes Wassermolekül ist dabei bestrebt, sich bevorzugt tetraedrisch mit vier weiteren Wassermolekülen zu umgeben. Man spricht auch von einem Continuous random tetrahedral network (CRTN). Die Idee des CRTN stammt schon aus den 1960er Jahren, also aus einer Zeit, als Computersimulationen von Flüssigkeiten noch nicht möglich waren. Einfache, mechanisch konstruierte CRTN Modelle waren aber beispielsweise in der Lage, die Struktur des niedrigdichten amorphen Eises quantitativ zu beschreiben [20]. Moderne Computersimulationen zeigen allerdings, dass die tetraedrische Nahordnung des flüssigen Wassers nicht perfekt ist, sondern zahlreiche Defekte aufweist (anders als in Eis I).

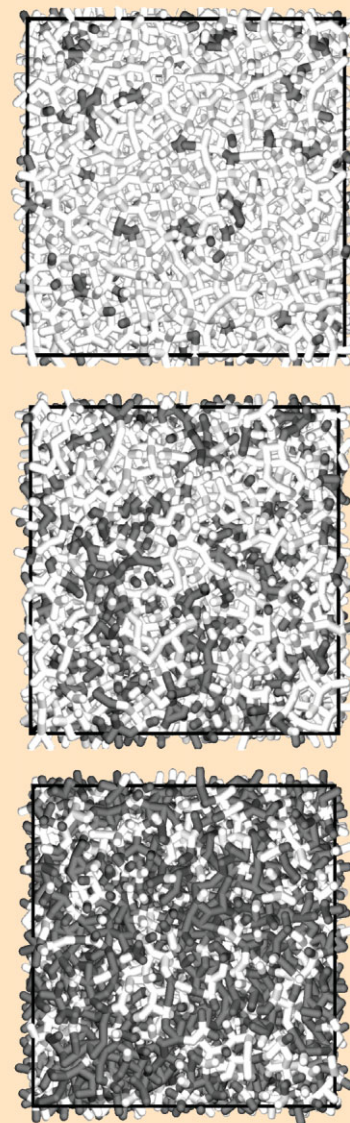
Dementsprechend liegt die Zahl der nächsten Nachbarn eines Wassermoleküls nicht bei vier, sondern eher zwischen vier und fünf. Die Konkurrenz zwischen der energetisch günstigen tetraedrischen Lokalordnung und der Neigung, unter Druck kompaktere Strukturen, beziehungsweise bei Temperaturerhöhung ungeordnetere Strukturen zu bevorzugen, bewirken letztendlich das ungewöhnliche thermodynamische Verhalten des festen und flüssigen Wassers, welche auch als „thermodynamischen Anomalien“ (siehe Abbildung 2) des Wassers bezeichnet werden.

Das H-Brückennetzwerk ist allerdings kein statisches Gebilde, sondern es fluktuiert. Ständig werden H-Brückenbindungen getrennt und wieder neue geknüpft. Intermolekulare H-Brückenbindungen sind dabei sehr kurzlebig: Die mittlere Lebensdauer einer H-Brücke liegt im Bereich von 10^{-12} Sekunden [21]. Die ungewöhnlichen Temperaturverläufe der Wärmekapazität C_p , der isothermen Kompressibilität κ_T , und der Expansivität α lassen sich im Rahmen der statistisch-mechanischen Interpretation von Stanley und Teixeira aus dem Verhalten des H-Brückennetzwerkes verstehen [22]: Die statistische Mechanik verknüpft jede dieser drei Größen mit mikroskopischen Fluktuationen des Volumens und der Entropie (Abbildung 13). Die isotherme

Kompressibilität ist mit Fluktuationen des Volumens und die Wärmekapazität mit Fluktuationen der Entropie verknüpft. Der Temperaturverlauf der Expansivität wird durch die korrelierten Fluktuationen von Entropie und Volumen bestimmt. Das Vorliegen eines Dichtemaximums bei 277 K ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) führt zu einer negativen Expansivität α unterhalb dieser Temperatur. Die Entropie und das Volumen des Wassers müssen dann antikorreliert sein. Bei Volumenvergrößerung muss die Entropie abnehmen, das heißt, der Ordnungsgrad in der Flüssigkeit nimmt zu. Für einfache, schwach wechselwirkende Flüssigkeiten gilt hingegen, dass die Entropie bei Volumenvergrößerung *zunimmt*. Bei idealisierten Systemen, wie dem „Harte-Kugel“-Fluid, wird die Entropie hierbei im Wesentlichen durch das für Teilchen zugängliche „freie Volumen“ bestimmt. Was aber bewirkt nun das umgekehrte Verhalten beim Wasser? Die Antwort gibt das H-Brückennetzwerk. In Abbildung 14 ist anhand einer Computersimulation dargestellt, wie sich ein solches Netzwerk bei Temperaturverringern ordnet. Hierzu haben wir die Wassermoleküle mit einer nahezu idealen tetraedrischen Nahordnung (hell dargestellt) von denen mit einer gestörten tetraedrischen Nahordnung (dunkel dargestellt) unterschieden. Mit abnehmender Temperatur (und abnehmender Dichte) ist deutlich erkennbar, wie die Population an gut geordneten hellen Spezies zunimmt. Unterhalb des Dichtemaximums überkompensiert somit der die Ordnung favorisierende Entropiebeitrag des H-Brückennetzwerkes den Entropieanteil des freien Volumens.

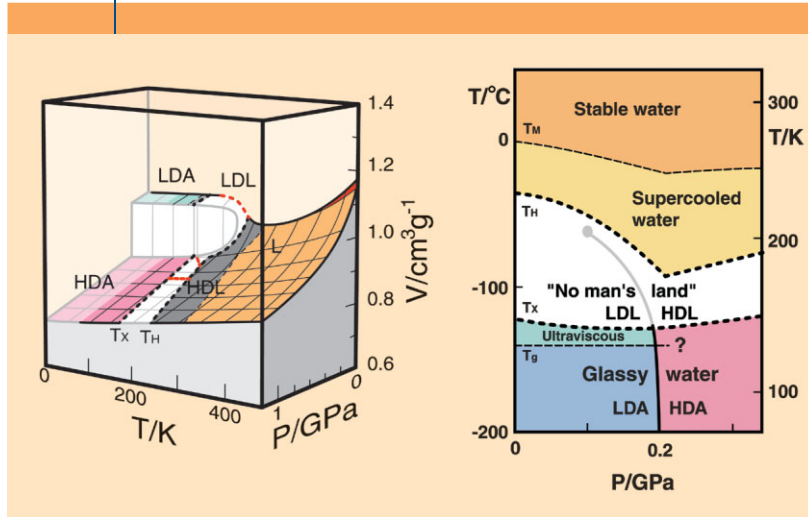
Auch das ungewöhnliche Verhalten der dynamischen Größen wie der Viskosität lassen sich anhand der Dichteabhängigkeit der Ordnung des Wasserstoffbrückennetzwerkes verstehen. Normalerweise erhöht sich die Viskosität einer Flüssigkeit unter Druck. Dies ist bei Wasser nicht der Fall, sondern hier verringert sich die Viskosität unter Druck zunächst (Abbildung 5b). Computersimulationen haben gezeigt, dass Moleküle mit nur vier benachbarten Wassermolekülen weniger beweglich sind als Wassermoleküle mit fünf oder sechs Nachbarn [24]. Als Ursache hierfür wur-

ABB. 14 | WASSERNETZWERK



Wasserstoffbrückennetzwerk des Wassers, erhalten aus molekulardynamischen Computersimulationen. Hell dargestellt sind H-Brücken zu Wassermolekülen mit hoher tetraedrischer Nahordnung, während die H-Brücken zu Wassermolekülen mit schwacher tetraedrischer Nahordnung dunkel ausgeführt sind. Von oben nach unten: Flüssiges Wasser bei 250 K, 270 K (unterkühlt) und 330 K. Beim Erwärmen nimmt der Grad an tetraedrischer Lokalordnung kontinuierlich ab. Abbildung entnommen aus Lit. [23].

ABB. 15 | P,V,T-DIAGRAMM DES FLÜSSIGEN WASSERS



Oberhalb der Schmelztemperatur T_M ist die flüssige Phase thermodynamisch stabil. Experimentell ist eine Unterkühlung bis zur Temperatur T_H möglich. Bis zur Temperatur T_X können die amorphen Phasen experimentell untersucht werden. Der Bereich zwischen T_H und T_X („no man's land“) ist experimentell nicht zugänglich, da hier spontan Kristallisation einsetzt. T_g gibt die Temperatur des Glasübergangs des niedrigdichten amorphen Eises an. Computersimulationen [27] und experimentelle Untersuchungen [28] deuten darauf hin, dass möglicherweise ein Phasenübergang erster Ordnung zwischen der HDL- und LDL-Phase existiert, welcher im Bereich des no man's land in einem (metastabilen) kritischen Punkt endet. (Mit freundlicher Genehmigung von O. Mishima).

de das Vorliegen von „gegabelten“ H-Brücken identifiziert. Damit sich ein Wassermolekül bewegen kann, müssen Wasserstoffbrücken gebrochen werden. Hat ein Wassermolekül mehr als vier Nachbarn, so bewirkt der schwächer gebundene fünfte Nachbar ein Absinken der dazu zu überwindenden Energiebarriere. Der Übergangszustand für den Diffusionsschritt ist somit nicht die vollständig gebrochene H-Brücke, sondern eine etwa halb so starke gegabelte H-Brücke. Die Anwesenheit eines fünften Nachbarn katalysiert somit die Bewegung des Wassermoleküls [24]. Da bei Dichteerhöhung, beziehungsweise unter Druck, die Anzahl an potenziellen fünften Nachbarn zunimmt, erhöht sich somit die Beweglichkeit des Wassers und die Viskosität nimmt ab.

Die strukturellen, thermodynamischen und dynamischen Eigenschaften des flüssigen Wassers lassen sich somit im Wesentlichen auf folgende fünf einfache Prinzipien zurückführen:

1. Jedes Wassermolekül weist im Mittel drei bis vier H-Brücken zu vier bis fünf benachbarten Wassermolekülen auf.
2. Die Stärke intakter H-Brücken beträgt etwa 12 kJ mol^{-1} .
3. Das H-Brückennetzwerk ist ein raumerfüllendes Zufallsnetzwerk mit hohem lokalem tetraedrischem Anteil, es liegen aber eine große Zahl von Netzwerkdefekten zu schwach gebundenen fünften Nachbarn vor.
4. Bei Volumenvergrößerung erhöht sich die Ordnung des H-Brückennetzwerkes, die Zahl der Netzwerkdefekte

(fünfte Nachbarn) nimmt ab, und die Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen wird im Mittel stärker.

5. Netzwerkdefekte katalysieren die Dynamik und erhöhen die Mobilität der Wassermoleküle.

Unterkühltes Wasser und HDL/LDL-Übergang

Die Anomalien des Wassers ergeben sich also unmittelbar aus den strukturellen Veränderungen des H-Brückennetzwerkes. Dieses beginnt sich offenbar bei sinkenden Temperaturen zu ordnen, wobei sich die Zahl der nächsten Nachbarn verringert und daher auch die Dichte abnimmt. Das Dichtemaximum liegt allerdings mit 277 K nur wenig oberhalb des Schmelzpunktes. Interessant erscheint es daher das Verhalten des flüssigen Wassers auch bei tieferen Temperaturen als der Schmelztemperatur zu untersuchen.

Bekannt ist, dass Wasser unter Normaldruck bei 273,15 K friert. Das Eis E_h ist unterhalb dieser Temperatur die thermodynamisch stabilere Phase (Abbildung 3). Allerdings kann man den Vorgang des Frierens einige Zeit hinauszögern, man erhält eine unterkühlte, metastabile Flüssigkeit (Supercooled water [25], Abbildung 15). Für das Frieren werden Kristallisationskeime benötigt. Die Geschwindigkeit der Bildung dieser Keime wird im Wesentlichen durch den Unterkühlungsgrad bestimmt. Hierbei bedeutet eine starke Unterkühlung eine hohe Bildungsrate. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Keimes ist allerdings auch proportional zur betrachteten Menge der unterkühlten Flüssigkeit. Eine gute Strategie, die Kristallisation möglichst lange hinauszuzögern, ist es also, das Volumen zu beschränken. Hierzu verwendet man beispielsweise dünne Kapillaren oder Emulsionen. Die Kristallisationsrate scheint allerdings bei etwa 238 K (-45°C) zu divergieren [25]. Eine Untersuchung des unterkühlten Wassers ist unterhalb dieser Temperatur also praktisch ausgeschlossen. Bis zu dieser experimentellen Grenze nimmt die Dichte des Wassers allerdings kontinuierlich ab. Das flüssige Wasser transformiert sich offenbar kontinuierlich in eine niedrigdichte, stark tetraedrisch naheordnete Flüssigkeit [26].

Durch Abscheidung von Wassermolekülen aus der Gasphase auf Metalloberflächen bei Temperaturen von weniger als 100 K [20], oder durch Einspritzen kleiner Wassertropfen in ein Kryomedium (z.B. flüssiges Propan bei 90 K [29]) ist es möglich, eine ungeordnete feste, glasartige Form des Wassers zu erhalten: das niedrigdichte amorphe Eis (low density amorphous, LDA, Abbildung 15). Die Dichte beträgt etwa $0,94 \text{ g cm}^{-3}$ [30]. Strukturell haben das stark unterkühlte Wasser und das LDA-Eis große Ähnlichkeit [30]. Die Vermutung liegt also nahe, dass es sich beim LDA-Eis um vitrifiziertes Wasser handelt. Kalorimetrische Untersuchungen belegen, dass das so gewonnene amorphe Eis bei etwa 136 K einen Glasübergang durchläuft [30]. Obwohl aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten naheliegend, ist es allerdings nach wie vor umstritten, ob die oberhalb von 136 K vorliegende hochviskose Flüssigkeit und das unterkühlte Wasser derselben thermodynamischen Phase zuzuordnen sind [30]. Diese Unsicherheit ist der Tatsache ge-

schuldet, dass oberhalb von etwa 165 K (T_X in Abbildung 15) Kristallisation eintritt. Metastabiles flüssiges Wasser kann also im Temperaturbereich von 165 K bis 228 K (T_X bis T_H , Abbildung 15) experimentell nicht direkt untersucht werden. Dieser Temperaturbereich wird daher auch „no man's land“ des Wassers bezeichnet.

Durch Anwendung hoher Drücke kann sowohl das gewöhnliche Eis E_H als auch die niedrigdichte Form des amorphen Eises in eine hochdichte amorphe Eisform (high density amorphous, HDA) überführt werden, deren Dichte etwa 1.17 g cm^{-3} beträgt [30]. Diese Transformation kann durch Temperaturerhöhung unter Normaldruck reversibel gemacht werden. Sowohl Computersimulationen und Gittermodellrechnungen als auch um den Effekt der H-Brücken ergänzte modellhafte Zustandsgleichungen für Wasser zeigen einheitlich, dass es auch im Bereich der flüssigen Phase eine druckinduzierte Transformation von einer niedrigdichten (LDL) in eine hochdichte Flüssigkeit (HDL) zu geben scheint [30]. Die vergleichsweise realistischen neueren Computersimulationen deuten hierbei sogar darauf hin, dass zwischen diesen beiden flüssigen Formen ein Phasenübergang erster Ordnung existiert, welcher in einem kritischen Punkt endet (Abbildung 15). Dieses ungewöhnliche Verhalten – die Koexistenz mehrerer dichter ungeordneter Phasen – wurde zuerst für Wasser theoretisch vorhergesagt, und ist mit dem Begriff Polyamorphismus belegt worden. Mittlerweile sind einige Substanzen gefunden worden, für welche das Vorliegen eines Polyamorphismus nachgewiesen ist [31].

Auf das Vorliegen des Polyamorphismus für Wasser im Bereich des no man's land konnte experimentell allerdings immerhin indirekt geschlossen werden. Durch kalorimetrische Drucksprungexperimente für eine Reihe verschiedener Eismodifikationen konnten Mishima und Stanley deren Schmelzkurven bestimmen [32]. Da für den Drucksprung nur sehr kurze Zeiten benötigt werden, ist es auf diese Art möglich, die Untersuchung des Verlaufs der Schmelzkurven auch in den Bereich des „no man's land“ auszudehnen. Durch die Aufnahme der Schmelzkurven für eine Reihe unterschiedlicher Eismodifikationen war es hierbei möglich, das „no man's land“ im Temperatur-/Druck-Diagramm kreuz und quer zu durchfahren. Die Beobachtung war hierbei, dass die Schmelzkurven systematisch bei jeweils bestimmten Temperaturen ihre Steigung ändern: Offenbar ändert sich das Schmelzvolumen. Dies ist ein Charakteristikum, welches beim Übergang zwischen zwei unterschiedlich dichten flüssigen Phasen zu erwarten wäre. Die ungefähre Lage der aus den experimentellen Daten für verschiedene Eismodifikationen geschlossene HDL/LDL-Gleichgewichtslinie entspricht qualitativ dem, was die Computersimulationen für das metastabile flüssige Wasser vorhergesagt haben und deuten somit auf die Existenz eines zweiten metastabilen kritischen Punktes hin [28] (Abbildung 15).

Im Abschnitt über das flüssige Wasser wurde die statistisch-mechanische Interpretation der thermodynamischen Funktionen auf der Basis von mikroskopischen Fluktuationen

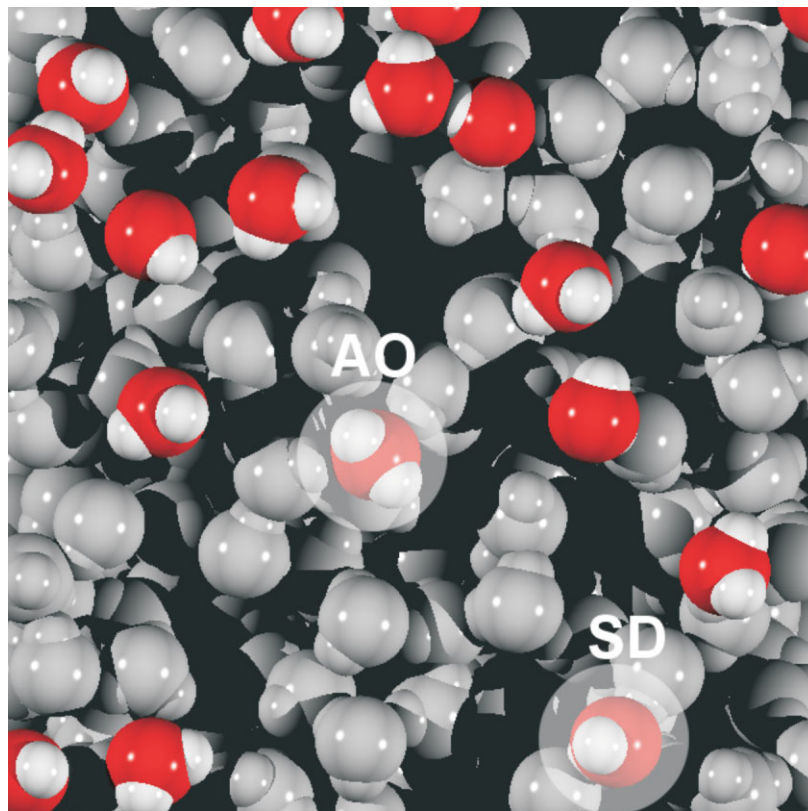


Abb. 16 Aufsicht auf die Wasseroberfläche. Schnappschuss einer Molekulardynamiksimulation. Beispielhafte „acceptor only“ (AO) und „single-donor“ (SD)-Zustände sind hervorgehoben.

nen der Entropie und des Volumens vorgestellt. Abbildung 2 zeigt, dass die isotherme Kompressibilität und die Wärmekapazität jeweils mit abnehmender Temperatur beim Wasser im Tieftemperaturbereich wieder zunehmen. Die Fluktuationen der Entropie (also der Ordnung), als auch des Volumens nehmen also zu. Doch *warum* tun sie das? Die Existenz eines Gleichgewichtes zweier unterschiedlich dichter flüssiger Phasen, welches möglicherweise in einem kritischen Punkt endet, erklärt jetzt dieses Verhalten zwanglos. Demnach sind die beobachteten Anomalien nichts weiter als der Anfang der Transformation des hochdichten „normalen“ Wassers zu einer niedrigdichten, tetraedrisch hochgeordneten Flüssigkeit.

Wasser an Grenzflächen

Die experimentelle Bestimmung der Struktur der Volumenphase einer Flüssigkeit ist keine einfache Aufgabe. Die Untersuchung von Grenzflächen stellt allerdings noch eine weitaus schwierigere Herausforderung dar. So war die Charakterisierung der flüssig/flüssig- und flüssig/gas-Grenzflächen lange Zeit auf wenige makroskopische Parameter, wie etwa Grenzflächenspannungen oder elektrostatische Grenzflächenpotentiale beschränkt. Bedingt durch den Fortschritt bei den spektroskopischen Methoden konnte allerdings in jüngerer Zeit die Untersuchung von Flüssigkeitsgrenzflächen verstärkt in Angriff genommen werden. Zum

einen ist durch die Verfügbarkeit hochintensiver Synchrotronstrahlungsquellen über die Messung des Röntgenreflektivitätsvermögens an Flüssigkeitsoberflächen auch Details des Elektronendichteprofiles messbar [33]. Zum anderen stehen mit der sum frequency generation (SFG) und der second harmonic generation (SHG) oberflächensensitive infrarotspektroskopische Untersuchungsmethoden zur Verfügung [34]. Ein weiteres neues spektroskopisches Werkzeug ist die Untersuchung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur an Flüssigkeitsmikrojets [35]. Nicht zuletzt bieten sich aber auch Computersimulationsmethoden als ein zu den experimentellen Methoden komplementäres Werkzeug an [36].

Die freie Wasseroberfläche kann dabei als ein Modellsystem für sogenannte hydrophobe Grenzflächen angesehen werden, wie sie beispielsweise um hydrophobe Bereiche von Proteinen herum existieren. Als hydrophob werden in erster Linie Substanzen bezeichnet, die sich nicht gut in Wasser lösen. Auf der molekularen Ebene zeichnen sich hydrophobe Moleküle dadurch aus, dass sie keine H-Brücken zu den benachbarten Wassermolekülen ausbilden. Die Wassermoleküle in der flüssig/gas-Grenzfläche beziehungsweise in der Nähe von hydrophoben Gruppen versuchen daher in erster Linie durch Verknüpfung mit benachbarten Wassermolekülen ein trotzdem möglichst vollständiges H-Brückennetzwerk zu erhalten [37]. Dieses Verhalten zwingt den Wassermolekülen eine Orientierungsordnung auf. Der hohe laterale Verknüpfungsgrad der Wassermoleküle in der freien Oberfläche ist zum Beispiel für die hohe Oberflächenspannung des Wassers von 72 mN m^{-2} (bei 298 K) verantwortlich. Die freie Oberfläche des Wassers ist eine extrem scharfe Grenzfläche. Die Dichte ändert sich vom Wert der Volumenphase der Flüssigkeit auf den Wert der Gasphase innerhalb eines Längenintervalls von etwa einem Moleküldurchmesser [38].

Dieser Wert wird durch thermisch angeregte Fluktuationen der Oberfläche (sogenannte Kapillarwellen) nur wenig vergrößert [33]. Molekülsimulationen geben die thermodynamischen und strukturellen Gegebenheiten der Grenzfläche recht gut wieder [38]. Das Dipolmoment der Wassermoleküle ist im Wesentlichen innerhalb der Oberflächenebene orientiert. Vereinzelt gibt es auch OH-Bindungen, die nicht in H-Brücken eingebunden sind, und aus der Oberfläche herauszeigen [39].

Die Grenzflächenmoleküle sind durch den Einsatz von oberflächensensitiven spektroskopischen Methoden charakterisiert worden. Die SFG-Untersuchungen durch die Gruppe von G. Richmond [36] und die Untersuchungen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur an Flüssigkeits-Mikrojets durch die Gruppe von R. Saykally [40,41] haben hierbei zwei unterschiedliche Zustände von Wassermolekülen mit freien OH-Bindungen in der Grenzfläche identifizieren können. Die „single-donor“ (SD) Spezies, bei der *eine* freie OH-Gruppe aus der Oberfläche herauschaut und die „acceptor-only“ (AO) Konfiguration, bei der *beide* Wasserstoffatome eines Wassermoleküls aus der Wasseroberfläche

herauszeigen (siehe Abbildung 16). Eine kürzlich beschriebene ab initio Car-Parrinello Molekulardynamiksimulation eines Wasserfilms [42] konnte im Einklang mit den experimentellen Befunden ein detailliertes molekulares Bild von den Gegebenheiten der Wasseroberfläche liefern. Da die Simulationen einen direkten Zugriff auf das Zeitverhalten der Ladungsdichte erlauben, war beispielsweise eine Berechnung der IR-Spektren des Oberflächenwassers möglich. Die OH-Bande der nicht in H-Brücken eingebundenen Spezies wurde, in Übereinstimmung mit den SFG-Messungen der Richmond-Gruppe, bei 3625 cm^{-1} erhalten. Neben den in der Simulation nun direkt beobachteten AO-Konfigurationen entspricht auch die beobachtete Relaxation der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände in der Nähe der Grenzfläche hin zu etwa 6 % größeren Werten den Ergebnissen der Röntgenabsorptionsuntersuchungen.

Zusammenfassung

Wasser ist für jede Form des Lebens von fundamentaler Bedeutung und spielt in vielen chemischen und biologischen Prozessen eine wichtige Rolle. Inspiriert von der Bedeutung und den Anomalien des Wassers versuchen Wissenschaftler seit mehr als einem Jahrhundert diese ungewöhnliche Flüssigkeit zu verstehen. In einer kurzen Übersicht diskutieren wir die physikochemischen Konsequenzen, die sich aus der strukturellen Vielfalt der kondensierten Phasen des vergleichsweise einfach aufgebauten Wassermoleküls ergeben. Wir zeigen auf, dass sich die vielen ungewöhnlichen Eigenschaften des Wassers auf wenige Strukturprinzipien zurückführen lassen.

In diesem Zusammenhang spielen auch das unterkühlte Wasser und der Übergang von niedrigdichtem zu hochdichtem Wasser eine wesentliche Rolle. Von besonderem Interesse ist heute auch das Verhalten des Wassers an Grenzflächen, besonders an molekularen Grenzflächen.

Summary

Water is of fundamental importance for human life and plays an important role in many chemical and biological systems. For more than a century, the combined importance and peculiarity of water inspired scientists to understand the behaviour of the liquid. In a short review we discuss physicochemical consequences arising from the structural diversity in the condensed phases despite the relatively simple-built water molecule. We demonstrate that the anomalous properties of water can be reduced to structural principles.

Schlagnworte

Wasser, Anomalien, Wasserstoffbrücken, Struktur motive, molekulare Grenzflächen

Literatur

- [1] W. Wagner, A. Pruiß, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, 31, 387–535.
- [2] C.A. Angell, H. Kanno, *Science* **1976**, 193, 1121.
- [3] K.K. Mon, N.W. Ashcroft, G.V. Chester, *Phys. Rev. B* **1979**, 19, 5103–5122.
- [4] C.A. Angell, M. Oguni, W.J. Sichina, *J. Chem. Phys.* **1982**, 86, 998–1002.

- [5] G. S. Kell, in *Water, A Comprehensive Treatise, Vol. 1* (Hrsg.: F. Franks), Plenum Press, New York, **1972**.
- [6] J. Kepler, *The Sixcorned Snowflake*, Clarendon Press, Oxford, **1611**.
- [7] W.K. Röntgen, *Ann. Phys.* **1892**, *45*, 91-97.
- [8] J.A. Odutola, T.R. Dyke, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5062-5070.
- [9] G.E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 3249-3256.
- [10] S.S. Xantheas, T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8774-8792.
- [11] K. Lui, J.D. Cruzan, R.J. Saykally, *Science* **1996**, *271*, 929-933.
- [12] F. Huisken, M. Kaloudis, A. Kulcke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 17-25.
- [13] K. Liu, M.G. Brown, C. Carter, R.J. Saykally, J.K. Gregory, D.C. Clary, *Nature* **1996**, *381*, 501-503.
- [14] K. Nauta, R.E. Miller, *Science* **2000**, *287*, 293-295.
- [15] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The structure and properties of water*, Oxford University Press, Oxford, **1969**.
- [16] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York **1997**, S. 160.
- [17] J.A. Ripmester, C.I. Ratcliffe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *94*, 8773-8776.
- [18] IFM-GEOMAR, Leibniz-Institut für Meereswissenschaften an der Universität Kiel: <http://www.gashydrate.de>, GEOMAR **2003**.
- [19] H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Pitera, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura, T. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2004**, *230*, 9665-9678.
- [20] M. G. Sceats, S. A. Rice in *Water, A Comprehensive Treatise, Vol. 7* (Hrsg.: F. Franks), Plenum Press, New York, **1982**.
- [21] A. Luzar, D. Chandler, *Nature* **1996**, *379*, 55-57.
- [22] H. E. Stanley, J. Teixeira, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 3404-3422.
- [23] A. Geiger, M. Klene, D. Paschek, A. Rehtanz, *J. Mol. Liq.* **2003**, *106*, 131-146.
- [24] F. Sciortino, A. Geiger, H. E. Stanley, *Nature* **1991**, *354*, 218-221.
- [25] C. A. Angell in *Water, A Comprehensive Treatise, Vol. 7* (Hrsg.: F. Franks), Plenum Press, New York, **1982**.
- [26] M. C. Bellissent-Funel, L. Bosio, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3727-3735.
- [27] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **1993**, *48*, 3799-3817.
- [28] O. Mishima, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 334-336.
- [29] E. Mayer, P. Brüggeller, *Nature* **1982**, *298*, 715-718.
- [30] P. G. Debenedetti, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, R1669-R1726.
- [31] S. K. Deb, M. Wilding, M. Somayzulu, P. F. McMillan, *Nature* **2001**, *414*, 528-530.
- [32] O. Mishima, H. E. Stanley, *Nature* **1998**, *396*, 329-335.
- [33] J. Penfold, *Rep. Prog. Phys.* **2001**, *64*, 777-814.
- [34] G. L. Richmond, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2693-2724.
- [35] K. R. Wilson, B. S. Rude, J. Smith, C. Cappa, D. T. Co, R. D. Schaller, M. Larsson, T. Catalano, R. J. Saykally, *Rev. Sci. Instr.* **2004**, *75*, 725-736.
- [36] E. A. Raymond, T. L. Tarbuck, M. G. Brown, G. L. Richmond, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 546-556.
- [37] A. Geiger, A. Rahman, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 263-276.
- [38] J. Alejandro, D. J. Tildesley, G.A. Chapela, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4574-4583.
- [39] A. Pohorille, M. A. Wilson. *Theochem-J. Mol. Struct.* **1993**, *103*, 271-298.
- [40] K. R. Wilson, M. Cavalleri, B. S. Rude, R. D. Schaller, A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, N. Goldman, T. Catalano, J. D., R. J. Saykally, *J. Phys. Cond. Matter*, **2002**, *14*, L221-L226.
- [41] K. R. Wilson, R. D. Schaller, D. T. Co, R. J. Saykally, B. S. Rude, T. Catalano, J. D. Bozek, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7738-7744.
- [42] I. F. W. Kuo, C. J. Mundy, *Science*, **2004**, *303*, 658-660.

Die Autoren



Ralf Ludwig, 1961 in Gladbeck/Westfalen geboren, studierte Physik an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen. 1991 promovierte er in der Physikalischen Chemie bei Professor Manfred Zeidler. Nach einem Postdoktorandenstudium an der University of Wisconsin in Madison kehrte er 1995 nach Deutschland zurück und ging in die Arbeitsgruppe von Professor Alfons Geiger in der Physikalischen Chemie der Universität Dortmund. Im Jahr 1999 folgte die Habilitation in Physikalischer Chemie. Seit 2004 ist er Professor für Physikalische/Theoretische Chemie an der Universität Rostock. Seine aktuelle Forschung konzentriert sich auf die Struktur und Dynamik von molekularen Clustern, Flüssigkeiten und wässrigen Lösungen von biophysikalischem Interesse.



Dietmar Paschek, 1967 in Lünen/Westfalen geboren, studierte Chemie an der Universität Dortmund. 1998 promovierte er in der Physikalischen Chemie bei Professor Alfons Geiger. Von 1999 bis 2001 war er als Research Associate an der Universität von Amsterdam in der Gruppe von Rajamani Krishna. Seit 2002 ist er wieder in Dortmund und arbeitet im Rahmen der DFG-Forscherguppe 436 über das Verhalten von Wasser an molekularen Grenzflächen. Besonders interessiert er sich hierbei für den Einfluss hydrophober Effekte auf das Faltungsverhalten von Proteinen und Peptiden unter hohem Druck. Eine enge Kooperation verbindet ihn diesbezüglich mit Angel García von der T-10 Division des Los Alamos National Laboratory.