

# Wasser – ein besonderer Stoff

Die faszinierenden Eigenschaften von Wasser lassen sich nicht allein durch die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen erklären.

Udo Kaatze

Der einfache Aufbau von Wassermolekülen aus einem Sauerstoffatom und zwei Wasserstoffatomen lässt nicht ahnen, wie zahlreich die Anomalien des Wassers sind. Die Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen, reicht nicht aus, um alle Besonderheiten zu erklären. Erst das Einbeziehen des komplizierten Zusammenspiels mit weiteren Eigenschaften des Moleküls erlaubt ein tieferes Verständnis.

**W**asser ist auf unserem Planeten allgegenwärtig und zugleich die einzige Substanz, die unter natürlichen Bedingungen in allen drei Aggregatzuständen existiert. Wasser ist die Grundlage unseres Lebens und beeinflusst es auf globalen und mikroskopischen Skalen. Es bedeckt mehr als 70 Prozent der Erde – in Form von Ozeanen, Seen, Flüssen, Gletschern und den Eiskappen sowie als Grundwasser. Das weitgehend ausgeglichene Klima unserer Erde beruht auf seiner hohen Wärmekapazität. Die Atmosphäre enthält nur einen geringen Anteil von etwa  $10^{-5}$  des gesamten Wassers als Dampf, Wolken oder Regentropfen. Weil dieses Wasser 37-mal pro Jahr ausgetauscht wird, ergibt sich eine enorme Regenmenge von  $2,2 \cdot 10^{14} \text{ m}^3$  [1]. Das entspricht einer gleichmäßigen Überdeckung der Erdoberfläche mit einer Wasserschicht von 44 cm. Der Wasseraustausch beeinflusst das Wetter maßgeblich und versorgt Pflanzen als Regen mit der für das Wachsen und Überleben notwendigen Wassermenge. Kontinuierlich greift der Niederschlag geologische Strukturen und menschliche Bauten bis hin zur Zersetzung an.

Die enorme Bedeutung von Wasser für die Biosphäre verdeutlicht bereits der hohe Wasseranteil von Lebewesen. Wir Menschen bestehen im

Mittel aus bis zu 70 Prozent Wasser, bei wirbellosen Meerestieren steigt dieser Anteil

auf bis zu 96 Prozent. Molekulare Lebensvorgänge verlaufen nahezu ausschließlich in wässriger Phase. Dabei ist Wasser nicht nur neutrales Medium, in dem spezifische Partner chemisch reagieren, während seine große Wärmekapazität und Verdampfungswärme für optimale Temperaturen sorgen. Vielmehr beeinflussen seine speziellen Eigenschaften biologische Strukturen wie die Doppelhelixstruktur der DNS und die Konformation von Proteinen, sodass es eine wesentliche Komponente in der Wirkungsweise von Lebensvorgängen auf molekularer und zellulärer Ebene darstellt.

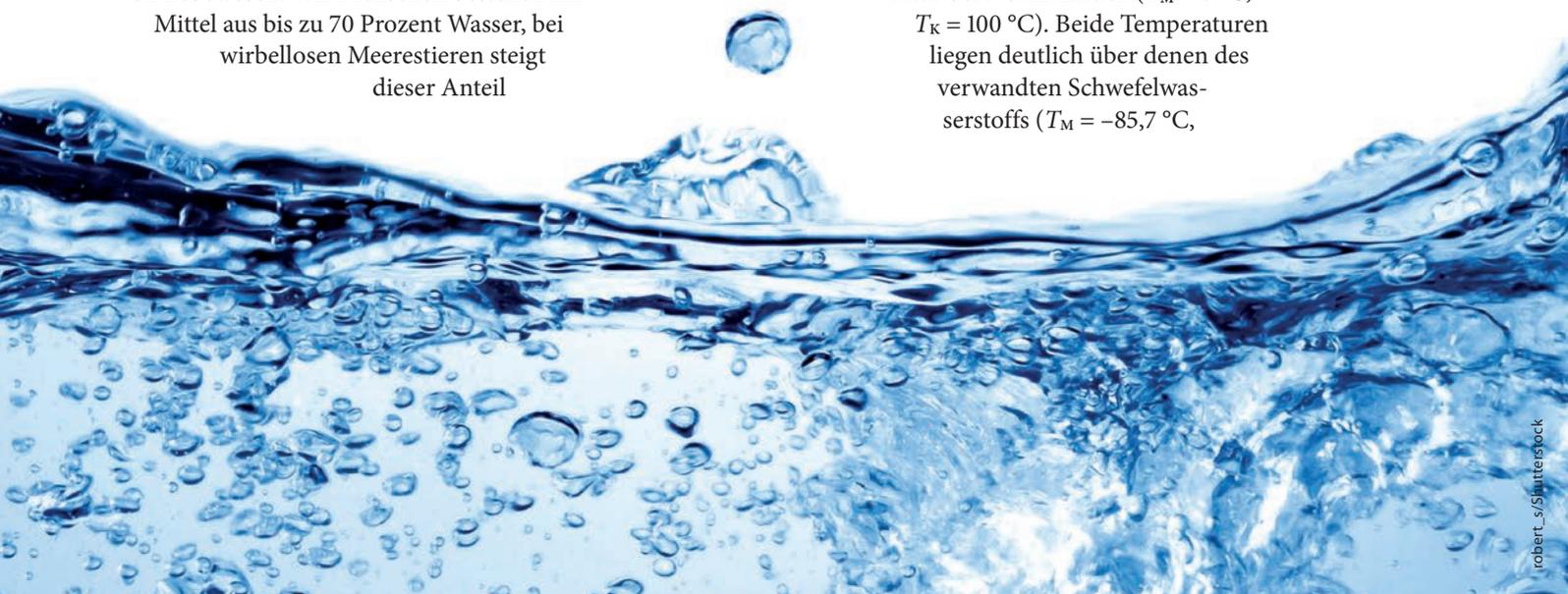
Die herausragende Bedeutung von Wasser und sein vielfach exzentrisches Verhalten hat seit langem Naturwissenschaftler fasziniert und Philosophen,

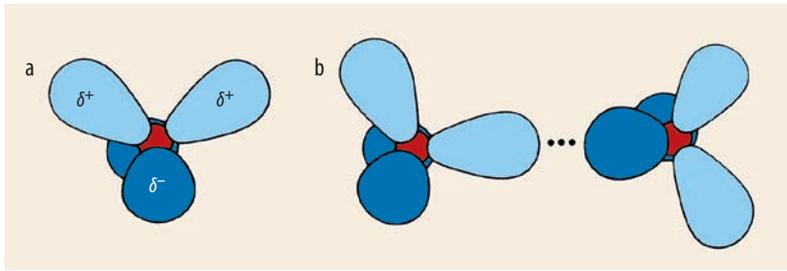
*Alles ist aus dem Wasser entsprungen!  
Alles wird durch das Wasser erhalten!  
Ozean, gönn uns dein ewiges Walten!*

J. W. von Goethe, Faust – Der Tragödie zweiter Teil (1832)

Dichter, Komponisten sowie bildende Künstler inspiriert. Doch erst seit einigen Jahrzehnten beginnen Physiker, seine Eigenschaften aufgrund der Struktur des Moleküls zu verstehen. Viele thermodynamische Parameter und Transportgrößen scheinen denen anderer Flüssigkeiten zu ähneln. Erst das Zusammenspiel mehrerer Besonderheiten des Wassermoleküls führt zu den weitreichenden Konsequenzen im Verhalten von Wasser und macht es zum Stoff mit den meisten bekannten Anomalien. Zu den markantesten gehören die hohe Schmelz- und Siedetemperatur bei Normaldruck ( $T_M = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_K = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Beide Temperaturen liegen deutlich über denen des verwandten Schwefelwasserstoffs ( $T_M = -85,7 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

Dr. Udo Kaatze, Universität Göttingen, Friedrich-Hund-Platz 1, 37077 Göttingen



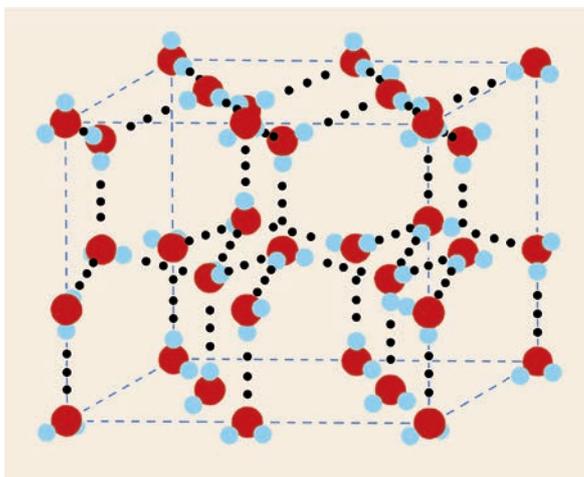


**Abb. 1** Das Sauerstoffatom (rot) bildet das Zentrum der tetraedischen Struktur des Wassermoleküls. Die bindenden Orbitale der Wasserstoffatome (hellblau) und die freien Elektronenpaare (blau) erzeugen die typische Ladungsverteilung (a). Eine Wasserstoffbrücke (Punkte) verbindet zwei Moleküle (b).

$T_K = -60,2\text{ °C}$ ), obwohl Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ein wesentlich geringeres Molekülgewicht hat als Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) und daher flüchtiger sein sollte. Durch diese ungewöhnlichen Phasenumwandlungstemperaturen liegt Wasser in der Natur in fester, flüssiger und gasförmiger Form vor. Auch das Verhalten der Dichte des Wassers in der Nähe des Schmelzpunkts ist außergewöhnlich: Beim Übergang von Eis zu Wasser nimmt die Dichte um mehr als acht Prozent zu, sodass Eis in Wasser schwimmt. Bei weiterer Erwärmung steigt die Dichte bis  $4\text{ °C}$  an. Daher frieren Seen im Winter von der Oberfläche aus zu. Von den zahlreichen weiteren Besonderheiten – manche Autoren führen bis zu 74 Anomalien auf [2] – seien hier nur die Minima der isothermen Kompressibilität  $\kappa_T$  bei  $46\text{ °C}$  und der isobaren Wärmekapazität  $C_p$  bei  $35\text{ °C}$  erwähnt.

### Wasserstoffbrücken zwischen Molekülen

Zumindest qualitativ erklärt die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen die genannten Eigenschaften. Die Hybridisierung der Orbitale führt für das Wassermolekül zu einer nahezu perfekt tetraedischen Struktur (Abb. 1a). Dabei sitzt das schwere Sauerstoffatom im Zentrum, und die Wasserstoffatome befinden sich an zwei Eckpunkten des Tetraeders. Freie Elektronenpaare des Sauerstoffs bilden die beiden anderen Ecken. Durch die unvoll-



**Abb. 2** Wassermoleküle ordnen sich in Eis durch Wasserstoffbrückenbindungen (Punkte) zu einer hexagonalen Struktur an.

ständige Abschirmung der Kerne der Wasserstoffatome kommt es zu einer positiven Überschussladung  $\delta^+ = 0,17e$  an den Stellen der Wasserstoffatome, wobei  $e$  die Elementarladung ist. Negative Ladungen  $\delta^- = -\delta^+$  an den Stellen der freien Elektronenpaare kompensieren diese Überschussladungen. Neuere Rechnungen weisen darauf hin, dass die freien Elektronenpaare nicht so klar lokalisiert und die elektrischen Ladungen daher nicht vollständig symmetrisch verteilt sind [3] – für ein anschauliches Modell reicht es aber aus, das Wassermolekül mit vier Ladungszentren zu betrachten.

Die Ladungsverteilung des Wassermoleküls entscheidet über die Eigenschaften von Wasser in den kondensierten Phasen. Aufgrund überwiegend elektrostatischer Kräfte wechselwirkt eine positive Ladung eines Wassermoleküls jeweils mit einer negativen eines Nachbarmoleküls und bildet so eine Wasserstoffbrückenbindung (Abb. 1b). Diese Wechselwirkung ist deutlich schwächer als die kovalente Bindung der Wasserstoffatome an das Sauerstoffatom: In Wasser ergeben sich als Bindungsenergie der kovalenten Bindung  $492\text{ kJ/mol}$ . Die Energie der Wasserstoffbrückenbindung beträgt dagegen nur  $23\text{ kJ/mol}$ . Das ist weniger als das Zehnfache der thermischen Energie  $RT = 2,5\text{ kJ/mol}$  bei Zimmertemperatur. Daher brechen die Wasserstoffbindungen durch thermische Aktivierung vergleichsweise häufig auf, sodass sie das Wasser zwar strukturieren, ihm aber dennoch eine hohe dynamische Flexibilität belassen. Bildet sich eine Wasserstoffbrücke, so verlängert sich der Abstand von Sauerstoff und Wasserstoff in der kovalenten Bindung. Bei einem isolierten Molekül beträgt er  $0,0958\text{ nm}$ , bei einem wasserstoffgebundenen  $0,0991\text{ nm}$ , d. h. es entsteht ein kleiner, aber realer Protonentransfer-Effekt.

Existieren in einer Substanz Wasserstoffbrückenbindungen, so besitzt sie erhöhte Schmelz- und Siedepunkte, da Energie für das Aufbrechen der Bindungen nötig ist. Im Wasser sind die Brücken besonders stabil bei linearer O-H...O-Anordnung. Diese Richtungssensitivität führt zu voluminösen Strukturen von Wasser, insbesondere in der festen Phase (Abb. 2). Das erklärt einerseits den starken Anstieg der Dichte beim Schmelzen: Wasserstoffbindungen brechen am Schmelzpunkt auf oder verformen sich und reduzieren dadurch das Molvolumen. Das Dichtemaximum bei  $4\text{ °C}$  resultiert aus zwei gegenläufigen Effekten: Nach dem Schmelzen bricht die platzraubende Wasserstoffbrückenstruktur zunächst noch weiter zusammen, während die normale Abnahme der Dichte bei Temperaturerhöhung stattfindet.

### Symmetrische Bindungsstruktur

Viele Substanzen enthalten Wasserstoffbrücken mit Bindungsenergien im Bereich von etwa  $8$  bis  $40\text{ kJ/mol}$  [4] – Wasser nimmt hier lediglich einen mittleren Platz ein. Daher kann die Existenz voluminöser Wasserstoffbrücken allein nicht die Ursache aller Besonderheiten des Wassers sein. Speziell an der Architektur

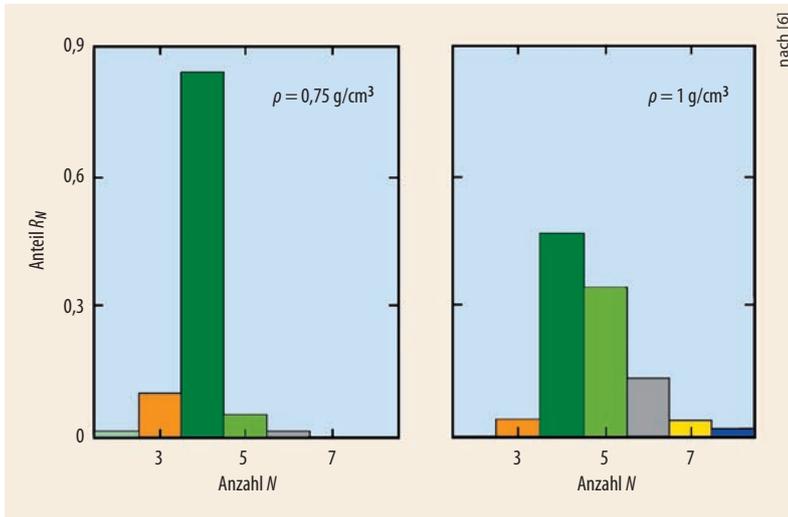


Abb. 3 Computersimulationen zeigen, dass sich die Anzahl der Nachbarmoleküle im Wasser  $N$ , die sich im Abstand von  $0,33 \text{ nm}$  befinden, mit der Dichte stark verändert. Bei  $0,75 \text{ g/cm}^3$  (links) dominiert der Anteil  $R_4$  deutlich, während sich bei  $1 \text{ g/cm}^3$  (rechts) eine breitere Verteilung ergibt.

des Wassermoleküls ist die gleiche Anzahl positiv und negativ geladener Stellen. Diese Symmetrie der Wasserstoffbrücken-Donatoren und -Akzeptoren ist einzigartig und trägt neben der Richtungsselektivität maßgeblich dazu bei, dass flüssiges Wasser bei nicht zu hohen Temperaturen ein dreidimensionales, ungewöhnlich voluminöses Wasserstoffbrücken-Netzwerk tetraedischer Struktur bildet. Das platzraubende offene Netzwerk unterscheidet Wasser deutlich von anderen vernetzten Flüssigkeiten, die aufgrund der unsymmetrischen Verteilung ihre Donatoren und Akzeptoren nicht vollständig ausnutzen können. So besitzt Fluorwasserstoff nur eine positive Donatorstelle am Wasserstoffatom gegenüber den drei freien Elektronenpaaren des Fluoratoms als Akzeptor. Damit ergeben sich in Zick-Zack-Struktur angeordnete wasserstoffbrückengebundene Molekülketten. Ähnlich vernetzen sich einwertige Alkohole mit einer Donator- und zwei Akzeptorstellen bevorzugt zu kurzen Molekülketten, die zu zyklischen Komplexen zusammengeschlossen sein können.

Im Wasser verhalten sich die Wasserstoffbindungen leicht kooperativ: Die Bildung einer Brücke erhöht ein wenig die Wahrscheinlichkeit, dass sich eine weitere bildet. Diese Kooperativität und die Möglichkeit, die tetraedische Anordnung in alle Richtungen fortsetzen zu können, führt zu einem perkolierenden Netzwerk. Seine platzraubende Struktur hat physikalische Modelle inspiriert, die flüssiges Wasser als Mischung aus dichteren und voluminöseren Formen betrachten [5]. Unter Annahme eines temperaturabhängigen Mischungsverhältnisses lässt sich damit das Temperaturverhalten von Parametern modellieren. In einem dieser Mischungsmodelle kann ein einzelnes

Wassermolekül in den freien Poren der tetraedischen Struktur gelöst sein. Eine andere Gruppe von Modellen geht von einer temperaturabhängigen Verformung des Netzwerks aus. Jedes dieser Modelle beschreibt jedoch nur einen begrenzten Satz von Parametern quantitativ.

Auch wenn die korrekte Modellierung der Struktur von Wasser noch intensiv diskutiert wird, ist der Zusammenhang zwischen der Dichte und den Strukturänderungen des Wasserstoffbrückennetzwerks unumstritten. Er zeigt sich auch in den Simulationsergebnissen für die Zahl nächster Nachbarn eines Wassermoleküls (Abb. 3). Während bei reduzierter Dichte eine sehr geordnete, nahezu tetraedische Wasserstruktur vorliegt, in der mehr als 80 Prozent der Moleküle vierfach koordiniert sind, ist die Verteilung der Zahl nächster Nachbarn bei normaler Dichte vergleichsweise breit [6].

### Austausch von Protonen

Wasser ist in der Lage, Protonen von Säuren anzulagern oder an Basen abzugeben und damit die Wasserstoffionenkonzentration – den pH-Wert – einzustellen. Diese Eigenschaft ist für viele Vorgänge in der Natur und unzählige technische Prozesse bedeutsam und äußert sich bereits in Form von Autoionisierung, also dem Übergang eines Protons von einem Wassermolekül auf ein anderes. Die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung ist immer mit einem geringen Protonentransfer-Effekt verbunden. Manchmal verschiebt sich jedoch das Proton eines Wassermoleküls längs einer Wasserstoffbindung so sehr zu einem Nachbarmolekül, dass es daran kovalent bindet. Isoliert betrachtet

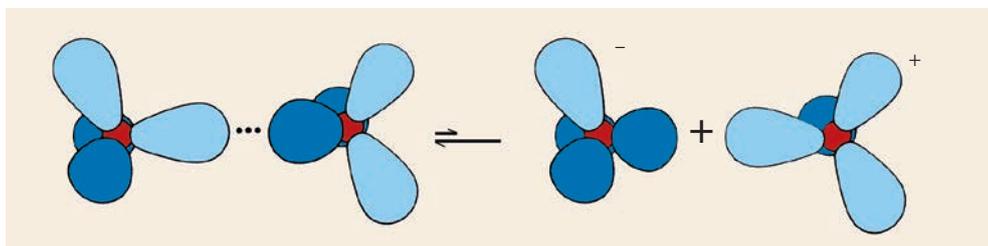


Abb. 4 In Wasser stellt sich ein Autoionisierungsgleichgewicht zwischen einem Paar aus Wassermolekülen (links) und einer Kombination von Hydronium-Ion und Hydroxyl-Ion (rechts) ein, wobei deutlich mehr ungeladene Moleküle vorliegen.

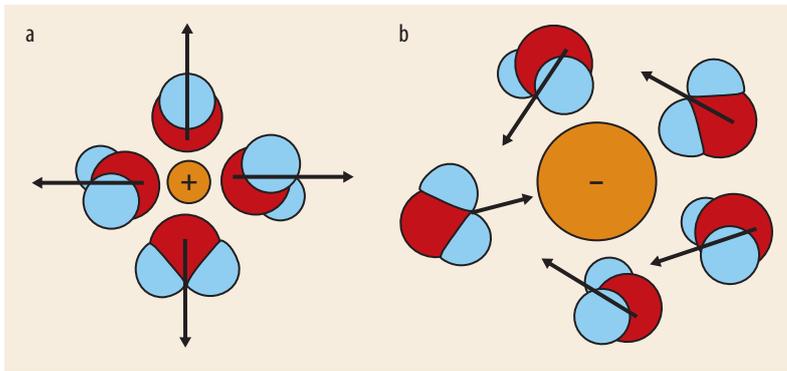


Abb. 5 Wassermoleküle hydratisieren Kationen (a) und Anionen (b). Die Pfeile markieren die Ausrichtung der Dipolmomente der Wassermoleküle.

kommt es zu einem steten Wechsel zwischen zwei Zuständen: einem Paar von Wassermolekülen sowie einer Kombination aus Hydronium-Ion ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) und Hydroxyl-Ion ( $\text{OH}^-$ , Abb. 4):



Die Möglichkeit, gleichermaßen als Protonendonator und -akzeptor zu fungieren, erlaubt es Wasser, sowohl Protonen eines anderen Donators (einer Säure) aufzunehmen als auch Protonen an einen anderen Akzeptor (eine Base) abzugeben. Wasser ist also ein Säure-Base-Ampholyt mit autoprotolytischem Verhalten.

Allerdings handelt es sich um eine starke Vereinfachung, die Ionen als lokalisiert anzunehmen. Vielmehr entsprechen sie Ladungsdefekten, an denen mehrere Moleküle beteiligt sind [7]. Die Integration dieser Defekte in das Wasserstoffbrückennetzwerk trägt wesentlich zur ungewöhnlichen Beweglichkeit der Protonen bei, deren Diffusionskonstante viermal größer ist als die der Wassermoleküle. Protonen bewegen sich nicht nur durch hydrodynamische Diffusion, etwa von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen, die mit Massentransport verbunden ist, sondern auch durch ein Verschieben längs der Brücken im ausgedehnten Wasserstoffnetzwerk. Allerdings ist der exakte Mechanismus des schnellen Protonentransports im Wasser noch Gegenstand wissenschaftlicher

Diskussion [8]. Als wesentlicher Schritt gilt dabei derzeit die Überführung eines hydratisierten Hydroniumkomplexes ( $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )<sub>aq</sub> („Eigen-Komplex“) in ein Wasserdimer ( $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+ \cdot \text{OH}_2$ )<sub>aq</sub> („Zundel-Kation“) mit einem Proton zwischen den Sauerstoffatomen und der anschließenden Überführung in einen neuen benachbarten Komplex ( $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )<sub>aq</sub> [8]. Der Index „aq“ bedeutet, dass der Komplex in Wasser gelöst ist. Dieser Übergang des Protons benötigt nur 50 fs.

### Trennung und Strukturbildung

Aufgrund seiner Ladungsverteilung besitzt das Wassermolekül ein permanentes elektrisches Dipolmoment, dessen Betrag  $\mu = 1,85 \text{ D} = 6,2 \cdot 10^{-30} \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{m}$  nicht ungewöhnlich groß ist: Normale Alkohole weisen mit  $\mu = 1,7 \text{ D}$  einen ähnlichen Wert auf.<sup>2)</sup> Wegen des geringen Molvolumens von nur  $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ist die Konzentration der Dipolmomente für Wasser aber mit  $55 \text{ mol}/\text{dm}^3$  sehr groß, sodass sich eine hohe statische Dielektrizitätszahl von  $\epsilon(0) = 78,36$  ergibt (gemessen bei niedrigen Frequenzen und  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Zu diesem vergleichsweise hohen Wert trägt auch die Richtungskorrelation der Dipolmomente durch die Ausrichtung der Moleküle im Wasserstoffbrückennetzwerk bei.

Die hohe Dielektrizitätszahl ist eine wichtige Eigenschaft. Sie bedingt insbesondere das für Wasser charakteristische Verhalten als Lösungsmittel, weil sie unter anderem die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Kationen und Anionen ionischer Stoffe reduziert und diese so in Wasser lösen kann. Wasser hydratisiert die Ionen, indem es mit ihnen mittels der eigenen Dipolmomente wechselwirkt (Abb. 5). Im Coulomb-Feld kleiner oder mehrwertiger Kationen richten sich die Dipolmomente dadurch weitgehend radial aus. In der Umgebung von Anionen, die durch mindestens ein zusätzliches Elektron voluminöser sind als vergleichbare Kationen, ist die Ausrichtung weniger stark ausgeprägt. Die Trennung von Kationen und Anionen erfolgt nicht immer vollständig – insbesondere bei Mehrfachladung. Salze aus Metall-Ion  $M^{m+}$  und Ligand  $L^l-$  liegen in wässriger Lösung nicht nur als vollständig dissoziierte Ionen vor, sondern häufig auch als Ionenkomplexe  $(M^{m+}(\text{H}_2\text{O})L^l)_{\text{aq}}$  bzw.  $(M^{m+}(\text{H}_2\text{O})_2L^l)_{\text{aq}}$ , die durch eine bzw. zwei Wasserlagen getrennt sind, sowie als Kontaktionenpaare  $(ML)_{\text{aq}}^{(m-l)+}$  [9].

Elektrisch geladene oder dipolare Substanzen und Molekülgruppen sind je nach Stärke ihrer Wechselwirkungen mit den polaren Lösungsmittelmolekülen in Wasser löslich. Unpolare Stoffe oder Molekülkomponenten lösen sich dagegen nicht, sodass sich zwischen hydrophilen und hydrophoben Komponenten unterscheiden lässt. Damit trägt Wasser wesentlich zur Strukturbildung biologischer Materie bei, wie beispielsweise der Aufbau flächenhafter Strukturen aus Phospholipidmolekülen zeigt, die in Wasser suspendieren (Abb. 6) und das Grundgerüst biologischer Membranen bilden [10]. Die hydrophilen – d. h. elektrisch geladenen, dipolaren oder wasserstoffbrücken-

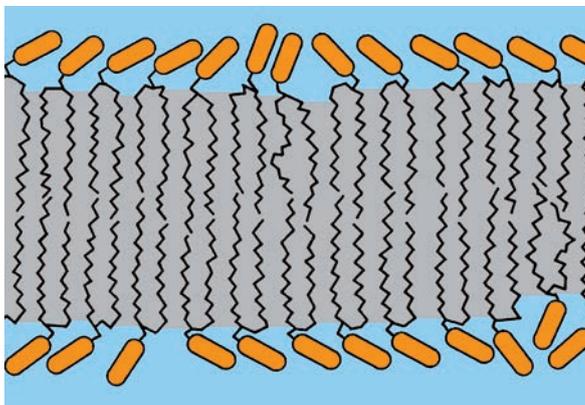


Abb. 6 Eine Doppelschichtmembran aus Phospholipidmolekülen in Wasser besteht aus den Alkylketten (grau) und den polaren Kopfgruppen der Lipide (gelb). Die Schicht umgibt ein wässriges Lösungsmittel (blau).

1) Die ungleiche Länge der Pfeile gibt an, dass im Vergleich zu den ungeladenen Molekülen nur wenige ionische Spezies vorliegen.

2) Die Einheit Debye (D) des elektrischen Dipolmoments wurde im elektrostatischen CGS-System so definiert, dass 1 D der Größenordnung molekularer Dipolmomente entspricht. Sie lässt sich gemäß  $1 \text{ D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{m}$  in SI-Einheiten umrechnen.

bildenden – Kopfgruppen schirmen die hydrophoben Alkylketten der Phospholipidmoleküle im Inneren der Membran weitgehend vom Wasser ab. Durch die Wechselwirkung hydrophiler und hydrophober Molekülgruppen mit dem dipolaren Wasser werden viele andere Strukturen stabilisiert, beispielsweise Mizellen aus Seifenmolekülen oder die Tertiärstruktur von Proteinen.

Der Abstand der Wassermoleküle bestimmt das subtile Zusammenwirken der Richtungskorrelation der Dipolmomente aufgrund der Wasserstoffbrücken und der langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Letztere führen ohne Wasserstoffbrückenbindungen zu einer anderen Ausrichtung der Dipolmomente. Durch Einbringen von Wasser in enge Kanäle geeigneter Einkristalle ist es kürzlich gelungen, die Dominanz der Wasserstoffbindungen aufzuheben. Dann herrscht die Wechselwirkung zwischen den Dipolmomenten der Moleküle vor und führt zu Ordnung mit beginnender Ferroelektrizität [11].

### Schnelle Wechsel maßgeblich

Gegenüber anderen Flüssigkeiten, die Wasserstoffbrückenbindungen bilden, zeichnet sich Wasser durch schnelle Fluktuationen seines Wasserstoffnetzwerks

aus, was ein Widerspruch zu seiner starken Vernetzung zu sein scheint. Die dielektrische Hauptrelaxationszeit (**Infokasten**), die ein Maß für die Umorientierungszeit der dipolaren Moleküle ist, beträgt bei 25 °C im Wasser 8,27 ps – das weniger vernetzte Methanol besitzt mit 48,7 ps einen etwa sechsmal so großen Wert. Unter hohem hydrodynamischen Druck verringern sich Relaxationszeit und andere Parameter von Wasser, welche die Beweglichkeit der Wassermoleküle widerspiegeln weiter [12, 13]. Eigentlich sollte der äußere Druck die innere Reibung erhöhen und molekulare Bewegungen verlangsamen. Das geringe Volumen des Wassermoleküls und die damit hohe Anzahldichte von Möglichkeiten, Wasserstoffbrücken zu bilden, scheinen dem entgegenzuwirken.

Ein Modell knüpft an frühe Vorstellungen von Onsager an, der die Beweglichkeit der Moleküle auf Defekte des Wasserstoffbrückennetzwerks zurückführte [14]. Unmittelbar qualitativ verständlich wird damit die Abnahme der dielektrischen Relaxationszeit um sechs Zehnerpotenzen beim Schmelzen von Eis: Netzwerkdefekte nehmen zu und wirken sich auf die molekulare Dynamik aus. Die Konzentration  $c^*$ , welche die Zahl der Möglichkeiten angibt, Wasserstoffbindungen zu bilden, ist mit  $c^* = 221 \text{ mol/l}$  bei keiner Substanz so hoch wie beim Wasser. Das „Wait-and-Switch“-Relaxationsmodell [13] erklärt dies

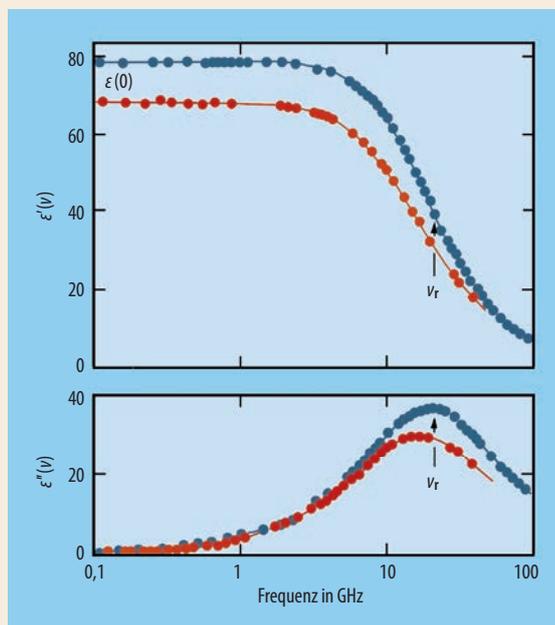
### DIELEKTRISCHE SPEKTROSKOPIE

Mithilfe der **dielektrischen Spektroskopie** gelang es, viele Informationen über das komplexe Verhalten von Wasser zu gewinnen. Dabei nutzt man das permanente elektrische Dipolmoment von Wasser oder anderen Materialien als natürlich vorhandene molekulare Markierung aus und bestimmt das Spektrum  $\epsilon(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$  der komplexen Dielektrizitätszahl  $\epsilon(\nu)$  mit der imaginären Einheit  $i$ . Diese beschreibt den Zusammenhang zwischen der Feldstärke  $E(\nu)$  des elektrischen Wechselfeldes mit der Frequenz  $\nu$  und der resultierenden Polarisation  $P(\nu)$  der Messprobe gemäß

$$\epsilon(\nu) = \frac{P(\nu)}{\epsilon_0 E(\nu)} + 1.$$

Hier ist  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante. Der Realteil  $\epsilon'$  repräsentiert die Polarisationskomponente, die mit dem Feld in Phase ist, der Imaginärteil  $\epsilon''$  diejenige mit einer Phasenverschiebung von  $\pi/2$ .

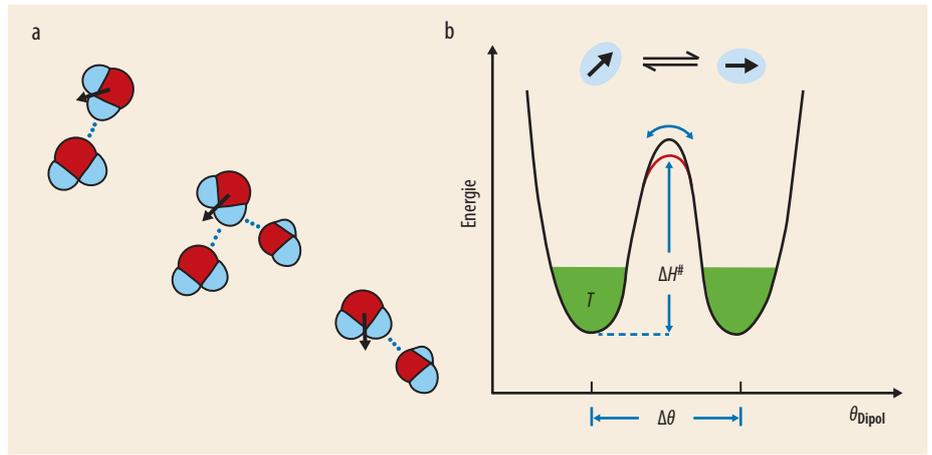
In einem dielektrischen Spektrum beruht die bei tiefen Frequenzen vorhandene „statische“ Dielektrizitätszahl  $\epsilon(0)$  auf dem Einstellen der permanenten Dipolmomente im elektrischen Feld. Daher enthält  $\epsilon(0)$  Informationen über das effektive Dipolmoment der Moleküle, sodass sich Aussagen über die Richtungskorrelationen der dipolaren Moleküle und die Struktur der Flüssigkeit gewinnen lassen. In einem sich immer rascher ändernden elektrischen Feld stellen sich die polaren Moleküle immer unvollständiger ein, weil dazu Wasserstoffbrückenbindungen aufbrechen müssten. Bei Frequenzen im GHz-Bereich folgt daher im Fall von Wasser Dispersion ( $d\epsilon'/d\nu < 0$ , **Abb.**). Zugleich wird durch eine Phasenverschiebung zwischen  $P$  und  $E$  elektromagnetische Energie absorbiert. Aus der Frequenz  $\nu_r$  des Maximums von  $\epsilon''$  ergibt sich die Relaxationszeit  $\tau_w = (2\pi\nu_r)^{-1}$  des Wassers, die zur Unterscheidung von höherfrequenten Prozessen auch Hauptrelaxationszeit genannt wird. Sie ist ein Maß für die



Die unterschiedlichen Eigenschaften von Wasser (blau) und einer einmolaren Lösung von unpolarem Chinoxalin in Wasser (rot) bei 25 °C zeigen sich im dielektrischen Spektrum.

Zeit, welche die Moleküle benötigen, um sich in Richtung des elektrischen Feldes zu orientieren. Dispersions- und Absorptionskurven von wässrigen Lösungen zeichnen sich durch andere Werte für  $\epsilon(0)$  und  $\tau_w$  sowie eine andere Form aus (**Abb.**). Aus diesen Unterschieden ergeben sich Aussagen darüber, wie die gelösten Teilchen Wasser in ihrer Umgebung beeinflussen („Hydratwasser“).

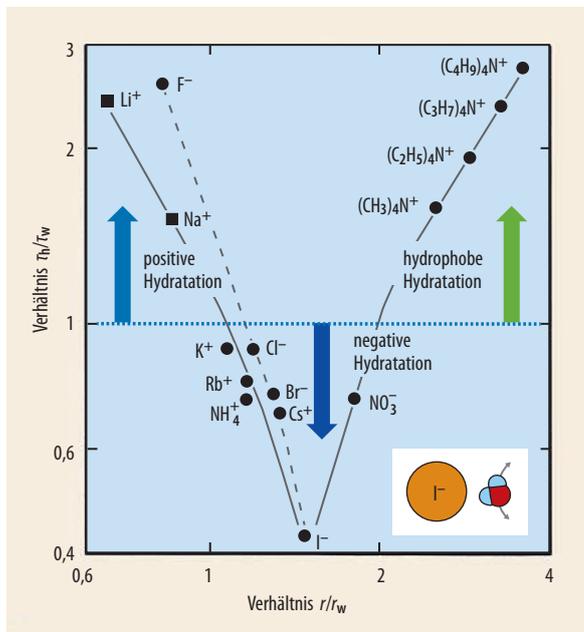
**Abb. 7** Wenn eine verzweigte Wasserstoffbrückenbindung mit einem zusätzlichen Bindungspartner entsteht (a), sinkt die Energiebarriere zwischen zwei Orientierungen des Dipolmoments eines Wassermoleküls (b, rot).



basierend auf den Fluktuationen in der Stärke der Wasserstoffbindungen mit Korrelationszeiten von 0,1 bis 1 ps [15]. Dabei bildet sich häufig nach einer Schwächung die alte, stärkere Bindung wieder, solange kein topologischer Netzwerkdefekt entsteht [6]. Ein solcher Defekt kann ein fünfter Nachbar in geeigneter Position sein [16]. Dann bildet sich zunächst eine verzweigte Wasserstoffbrücke, die das Molekül gleichzeitig mit dem ursprünglichen und einem zusätzlichen Partner verbindet (Abb. 7a). Das senkt die Energiebarriere zwischen seinen Orientierungen des Dipolmoments ab (Abb. 7b): Die Barriere lässt sich leichter überwinden, und die Ausrichtung des Moments kann sprunghaft zum neuen Partner wechseln. Demnach dominiert die Zeitspanne bis zum Auftreten eines geeigneten zusätzlichen Bindungspartners die Umorientierungszeit. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines solchen

Partners wächst bei größerer Konzentration  $c^*$ , sodass die Relaxationszeit sinkt – der scheinbare Widerspruch löst sich auf.

Außerdem erklärt dieses Modell zumindest qualitativ viele Besonderheiten wässriger Systeme. Um die Modellvorstellungen zu überprüfen, bietet es sich an, diese auf verdünnte wässrige Lösungen anzuwenden, in denen gelöste Substanzen die Wasserstruktur und -dynamik stören. Interessant sind Art und Weise sowie das Ausmaß der Veränderungen im gestörten Wasser. Für Wasser, das weiter von gelösten Teilchen entfernt ist, geht man von reinem Wasser bei gleichen Bedingungen aus. Das gestörte Wasser oder Hydratwasser zeichnet sich unter anderem durch eine dielektrische Relaxationszeit  $\tau_h$  aus, die sich von derjenigen des ungestörten Wassers  $\tau_w$  unterscheidet. Hauptsächlich werden drei unterschiedliche Arten der Hydratation diskutiert, die sich bereits bei Wasser in der Umgebung einwertiger Ionen zeigen (Abb. 8).



**Abb. 8** Das Verhältnis der Relaxationszeit von Hydratwasser  $\tau_h$  zu ungestörtem Wasser  $\tau_w$  hängt stark vom Verhältnis des Ionenradius  $r$  und des Radius  $r_w$  eines kugelförmig angenommenen Wassermoleküls ab. Das zeigen Messungen mit dielektrischer Spektroskopie (Punkte) und NMR-Daten (Quadrate). Die positive Überschussladung eines Wassermoleküls kann in einem großen Winkelbereich mit der weichen Elektronenhülle eines Iodid-Ions wechselwirken (Inset).

Im Hydratwasser kleiner Ionen sind die Nachbarmoleküle in deren elektrischem Feld dicht gepackt, sodass sich die Relaxationszeit  $\tau_h$  im Vergleich zum ungestörten Wasser  $\tau_w$  erhöht. Wächst der Radius  $r$  der Ionen bis zum doppelten Wert eines als kugelförmig angenommenen Wassermoleküls  $r_w$  an ( $1 \leq r/r_w \leq 2$ ), sinkt  $\tau_h$  stetig ab. Das „Wait-and-Switch“-Modell erklärt diese „negative Hydratation“ ( $\tau_h/\tau_w < 1$ ) durch den großen Winkelbereich, in dem ein Wassermolekül mit dem Ion wechselwirken kann. Für Ionen mit großen Radien ( $r/r_w > 2$ ) ergeben sich Relaxationszeiten, die zeigen, dass Wassermoleküle in der Nähe organischer Ionen vor allem inerte Materie vorfinden, mit der keine Wasserstoffbrückenbindungen möglich sind. Folglich ist in der Umgebung dieser organischen Ionen die Konzentration  $c^*$  vergleichsweise klein und damit die Relaxationszeit groß („hydrophobe Hydratation“).

### Wirkungsvolles Zusammenspiel

Zweifelloos beruht das besondere Verhalten von Wasser auf der Ladungsverteilung des Moleküls und der daraus folgenden Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. Die Einzigartigkeit dieser außergewöhnlichen Substanz ergibt sich aber erst durch

das Zusammentreffen mehrerer, im Einzelnen oft unscheinbarer Eigenschaften des Moleküls. Dazu gehören vor allem die tetraedische Struktur der Ladungsverteilung, die große Dichte und symmetrische Verteilung von Donator- und Akzeptorstellen für Wasserstoffbrückenbindungen und das permanente elektrische Dipolmoment. Im Zusammenspiel mit der Vernetzung folgen daraus die hohe Dielektrizitätszahl im kondensierten Zustand und die Möglichkeit der Autoionisation. Obwohl die Aspekte, die für diese Eigenschaften von Wasser wesentlich sind, bekannt sind, bleiben viele Einzelheiten unvollständig verstanden. So fehlen immer noch Modelle, die gleichzeitig das Verhalten mehrerer Parameter abhängig von Temperatur oder hydrostatischem Druck zufriedenstellend beschreiben. Zudem ist der Mechanismus der außergewöhnlichen Protonenleitung noch nicht endgültig geklärt. Ein tieferes Verständnis verspricht die Untersuchung unterkühlten Wassers, in dem viele Besonderheiten stärker zutage treten als unter normalen Bedingungen [17].

### Literatur

- [1] *F. Franks*, *Water – A Matrix of Life* (2. Aufl.), The Royal Society of Chemistry, London (2000)
- [2] *M. Chaplin*, *Water Structure and Science*, [www1.lsbu.ac.uk/water/water\\_anomalies.html](http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html)
- [3] *N. Agmon*, *Acc. Chem. Res.* **45**, 63 (2012)
- [4] *M. B. Ormerod*, *The Architecture and Properties of Matter*, Edward Arnold, London, 1970

- [5] *H. S. Frank*, in *F. Franks* (Hrsg.), *Water, a Comprehensive Treatise*, Bd. 1, Springer US, New York (1972)
- [6] *F. Sciortino* et al., *J. Chem. Phys.* **96**, 3857 (1992)
- [7] *C. Knight* und *G. A. Voth*, *Acc. Chem. Res.* **45**, 101 (2012)
- [8] *O. Markovitch* et al., *J. Phys. Chem. B* **112**, 9456 (2008)
- [9] *R. Pottel*, *J. Haller* und *U. Kaatze* in *T. Kurz*, *U. Parlitz* und *U. Kaatze* (Hrsg.), *Oscillations, Waves and Interactions*, Universitätsverlag Göttingen, Göttingen (2007)
- [10] *T. Heimburg*, *Thermal Biophysics of Membranes*, Wiley-VCH, Berlin (2007)
- [11] *B. P. Gorshunov* et al., *Nat. Commun.* **7**, 12842 (2016)
- [12] *R. Pottel* et al., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 676 (1989)
- [13] *U. Kaatze*, in *V. Raicu* und *Y. Feldman* (Hrsg.), *Dielectric Relaxations in Biological Systems*, Oxford University Press, Oxford (2015)
- [14] *L. Onsager*, in *W. A. P. Luck* (Hrsg.), *Structure of Water and Aqueous Solutions*, Verlag Chemie/Physik Verlag, Weinheim (1974)
- [15] *I. Ohmine* und *H. Tanaka*, *Chem. Rev.* **93**, 2545 (1993)
- [16] *F. Sciortino* et al., *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3452 (1990)
- [17] *P. Gallo* et al., *Chem. Rev.* **116**, 7463 (2016)

### DER AUTOR

**Udo Kaatze** war bis zum Eintritt in den Ruhestand Leiter der Arbeitsgruppe „Komplexe Fluide“ am Dritten Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen. Ein langjähriges Interessengebiet der Gruppe waren wässrige Systeme, teils mit biophysikalischer Relevanz.

