

Die Struktur des Wassers – eine Mischung von Würfeln und planaren Vierringen?

Von Helmut Bertagnolli*

Die Struktur des Wassers – ein Thema ohne Ende? Man hätte meinen können, sie sei aufgeklärt. Viele Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbeugungsmessungen sind durchgeführt, moderne spektroskopische Techniken eingesetzt worden, um die mikroskopische Struktur des Wassers zu bestimmen^[1]. Statistisch-mechanische Rechnungen und Computersimulationen haben diese Ergebnisse benutzt und auf die Richtigkeit des angewandten Modells geschlossen. Aber dies ist alles in Frage gestellt, seit Benson und Siebert^[2] ein völlig andersartiges Modell für die Struktur des flüssigen Wassers aufgestellt haben.

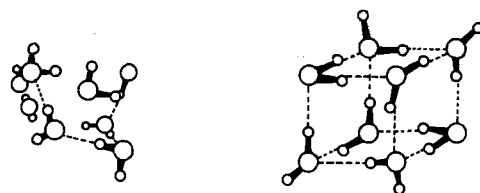
Ausgangspunkt aller Rechnungen war bisher das zwischenmolekulare Wechselwirkungspotential, das mit Hilfe aufwendiger quantenmechanischer Verfahren ermittelt wurde. Statistisch-mechanische Methoden^[3] berechnen daraus thermodynamische Größen und gestatten Aussagen über die mikroskopische Struktur in Form der Berechnung von Paarverteilungsfunktionen $g_{\alpha\beta}(r)$, welche die Wahrscheinlichkeit angeben, ein Atom der Sorte β im Abstand r von einem Atom der Sorte α zu finden. Diese Funktionen enthalten aber nur eine eindimensionale Information, und der Schluß auf eine dreidimensionale Struktur ist nicht eindeutig durchführbar.

Auch die Computersimulationen^[4] starten mit dem zwischenmolekularen Potential. Sind die Positionen und Geschwindigkeiten aller Teilchen zu einem bestimmten Zeitpunkt bekannt, so können aus dem Potential die auf die Teilchen wirkenden Kräfte berechnet und die Orte der Teilchen zu einem späteren Zeitpunkt ermittelt werden. Auf diese Weise lassen sich die mikroskopische Struktur und ihre zeitliche Entwicklung simulieren. Dies Verfahren ist als Moleküldynamik-Simulation bekannt. Die Monte-Carlo-Methode verzichtet auf die streng deterministische Lösung von Bewegungsgleichungen; bei ihr werden die Teilchen zufällig verschoben, dann die Änderung der Gesamtenergie als Kriterium benutzt, ob diese Verschiebung akzeptiert werden kann oder nicht. Beide Methoden erzeugen so einen Satz von Konfigurationen, die repräsentativ für die mikroskopische Struktur sein sollen. Durch Mittelung über viele Konfigurationen lassen sich dann sowohl mikroskopische als auch makroskopische physikalisch-chemische Größen berechnen.

Um die Ergebnisse der Computersimulationen zu testen, werden bevorzugt Größen benutzt, die Aussagen über die Nahordnung gestatten, z.B. die Paarverteilungsfunktionen $g_{\alpha\beta}(r)$, die aus Beugungsexperimenten bestimmbar sind, dagegen selten die Energie des Systems, ihre Ableitung nach dem Volumen oder nach der Temperatur, die per definitionem den Druck bzw. die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ergeben. Gerade die beiden letztgenannten Größen sind für einen Vergleich nicht uneingeschränkt geeignet, da sie als Ensemble-Mittelwerte definiert sind und die Größe der Systeme trotz leistungsfähiger Rechner auf Kantenlängen von etwa 100 Å beschränkt ist. Nach diesen Rechnungen ähnelt die Struktur des flüssigen Wassers einem ungeordneten Netzwerk mit teilweise ausgebildeten H-Brücken. Damit

schien die Struktur des Wassers aufgeklärt, und die Forschung hat sich demzufolge der Simulation komplexerer Systeme, z.B. der Behandlung von Phasengrenzflächen, zugewandt.

Aber ist dieses Bild richtig? S. W. Benson und E. D. Siebert^[2] meinen nein. Sie verzichten auf aufwendige Computersimulationen und versuchen, die Struktur des Wassers aufgrund thermodynamischer Größen abzuleiten. Ausgangspunkt ist die Sublimationsenergie des Eises. Die Autoren nehmen an, daß diese Energie zum größten Teil für die Spaltung der H-Brücken verwendet wird und schätzen daraus die Energie einer H-Brücke ab. Mit diesem Wert und der Annahme, daß beim Schmelzen von Eis nur H-Brücken gebrochen werden, läßt sich aus der Schmelzenthalpie der Anteil der in flüssigen Wasser noch intakten H-Brücken pro H_2O -Molekül zu etwa 1.75 bestimmen. Nach Meinung der Autoren – und dies ist eine entscheidende Annahme – müssen in flüssigem Wasser selbständige Einheiten vorliegen, die sich unabhängig voneinander bewegen können. Aber welche Strukturen können diese Einheiten, die pro H_2O -Moleküle 1.75 H-Brücken, aber keine Ringspannung besitzen, haben? Die einfachste Ringstruktur ist ein cyclisches Tetramere aus vier H_2O -Molekülen. Dimerisieren zwei Tetramere, so entsteht ein Würfel mit acht H_2O -Molekülen und 1.5 H-Brücken pro Wassermolekül, also einer Zahl, die schon dicht an den Wert 1.75 herankommt. Werden die Octamere ihrerseits noch über H-Brücken verknüpft, so lassen sich leicht die noch fehlenden 0.25 H-Brücken pro H_2O -Molekül erklären. Also die Wasserstruktur ein Gemisch aus Tetrameren und Octameren! Schema 1 zeigt links die klassische Vorstellung der mikroskopischen Struktur von Wasser und rechts die Struktur des Octamers.



Schema 1.

Diese Formulierung könnte man leicht als nicht bewiesen abtun, wenn Benson und Siebert damit nicht den Verlauf der spezifischen Wärme des Wassers erklären könnten. Sie gehen von einer idealen Mischung aus n_o mol H_2O , gebunden in Oktameren, und n_i mol H_2O , gebunden in Tetrameren, mit $n_o + n_i = 1$ aus, deren Mischungsenthalpie durch Gleichung (a) gegeben ist.

$$H_{\text{Misch}} = n_o H_o + n_i H_t = H_o + n_i (H_t - H_o) \quad (\text{a})$$

Die spezifische Wärme C_p der Mischung ist definiert als die Ableitung von H_{Misch} nach der Temperatur [Gl. (b)] mit

$$\left(\frac{dH_{\text{Misch}}}{dT} \right)_p = C_p = C_{p,o} + n_i \Delta C_p \quad (\text{b})$$

[*] Prof. Dr. H. Bertagnolli
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart

$\Delta C_p = d(H_i - H_o)/dT$. Diese Formulierung wäre richtig, wenn nicht zwischen Tetrameren und Octameren ein Gleichgewicht vorläge und damit n_i temperaturabhängig würde. Gleichung (b) ist also durch Gleichung (c) zu ersetzen. Dieser

$$C_p = C_{p,o} + n_i \Delta C_p + (H_i - H_o) \left(\frac{dn_i}{dT} \right) \quad (c)$$

Term ist neu. Er ändert die Berechnung von C_p völlig. Das Isomerisierungsgleichgewicht liefert einen Beitrag zur spezifischen Wärme. Um ihn zu berechnen, schätzen Benson und Siebert die Reaktionsentropie ΔS° , die Reaktionsenthalpie ΔH° und daraus die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ aus bekannten Stoffdaten ab. Aus ΔG° ergibt sich wiederum die Gleichgewichtskonstante K gemäß $-\Delta G^\circ = RT \ln K$. Ist aber die Gleichgewichtskonstante bekannt, so kann n_i daraus berechnet werden. Die Berechnung der Änderung von n_i mit der Temperatur ist jetzt auch nicht mehr schwierig. Da ΔH° bekannt ist, kann nach der Gleichung von van't Hoff $d(\ln K)/dT = \Delta H^\circ/(RT^2)$ die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten und daraus die von n_i , d. h. dn_i/dT ermittelt werden. Es bleibt noch die Abschätzung der Größen $C_{p,o}$ und ΔC_p . Sie gelingt über die Berechnung der Librations- und Torsionsfreiheitsgrade des Octamers und Tetramers nach der klassischen Formel: pro Schwingungsfreiheitsgrad ist der Beitrag gegeben durch den Betrag der Gaskonstante R . Für die verbleibenden relativen Bewegungen eines Moleküls gegen ein anderes innerhalb des Clusters wird angenommen, daß sie ähnlich wie in Eis sind.

Also Anwendung klassischer physikalisch-chemischer Formeln! Und was ist das Resultat? Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme zwischen 0 und 100 °C wird mit

einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ reproduziert. Ein verblüffendes Ergebnis! Der entscheidende Gedanke ist die Einführung eines Gleichgewichts zwischen zwei Formen von Wasserclustern, das einen zusätzlichen Beitrag zur spezifischen Wärme liefert. Dies ist mit Sicherheit ein Aspekt, der bisher zu wenig beachtet wurde, und zu einer Überprüfung der Berechnung von spezifischen Wärmen führen wird, vor allem bei Systemen mit H-Brücken wie z.B. Ameisensäure oder Benzoesäure. Im Vergleich dazu ist die Art der Isomere eher von untergeordneter Bedeutung. Gut, hier suggerieren die Zahlenwerte ein Gleichgewicht zwischen Tetrameren und Octameren, aber, wie die Autoren zugeben, könnte es auch eines zwischen Pentameren und Dekameren sein. Vielleicht sind auch ganz andere Formen von Wasserclustern denkbar. So sprechen gegen die postulierten Strukturen der Tetramere und Octamere die Ergebnisse der Beugungsexperimente, die sozusagen das räumliche Mittel aus einem Schnappschuß der Flüssigkeitsstruktur liefern. Bei einem angenommenen O-O-Abstand von 2.89 Å müßten bei der Existenz von quadratischen Tetrameren und kubischen Octameren Abstände von 4.09 Å und 5.01 Å bevorzugt zu finden sein, das zweite Maximum in der Paarverteilungsfunktion liegt jedoch bei 4.5 Å^[1], was mehr für eine tetraedrische Struktur spricht. Dieser Hinweis schmälert jedoch nicht die grundsätzliche Bedeutung dieser Arbeit.

[1] *Water—a Comprehensive Treatise*, Vol. 1–6 (Hrsg.: F. Franks), Plenum, New York, 1975.

[2] S. W. Benson, E. D. Siebert, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4269.

[3] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, New York, 1976.

[4] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.

Ein Meilenstein der Genom-Sequenzierungen: die vollständige DNA-Sequenz des Chromosoms III der Hefe**

Von Ernst-L. Winnacker*

Die Bäcker- oder Bierhefe zählt zu den nützlichsten Organismen, die unsere eigene Art *Homo sapiens* umgeben und derer wir uns zu unserer Ernährung und Erbauung gleichermaßen gerne bedienen. Dabei ist es aber nicht geblieben. Seit Jahrzehnten schon gilt sie als eines der beliebtesten und wichtigsten Werkzeuge der Biochemie und Molekularbiologie. Sie ist billig, leicht zu handhaben und dennoch nicht einfach ein Bakterium, sondern eben ein eukaryontischer Mikroorganismus mit (fast) allen Attributen einer höheren Zelle, angefangen beim Zellkern und sich fortsetzend über die Zellorganellen, wie Mitochondrien und Lysosomen, bis hin zu einem für höhere Organismen so typischen Merkmal wie dem der Geschlechtlichkeit. Die großen Biochemiker dieses Jahr-

hunderts, von Eduard Buchner über Hans Krebs zu Feodor Lynen, um nur einige zu nennen, haben sie genauso für ihre Zwecke eingesetzt, wie Genetiker und Molekularbiologen. Was wüßten wir heute ohne die Arbeiten an der Bäckerhefe, über den Aufbau von Zellmembranen, über den Zellcyclus, über Mechanismen der Signalübertragung und über den intrazellulären Proteintransport?

Daß dennoch erst seit acht Jahren die genaue Anzahl ihrer Chromosomen, nämlich 16, bekannt ist, mag vor diesem Hintergrund verwundern. Diese auf den ersten Blick auch keineswegs umwerfende Erkenntnis hat seinerzeit dennoch in der Molekularbiologie Furore gemacht, war sie doch nicht einfach das Resultat des Blickes durch ein Mikroskop – dafür sind die Chromosomen der Hefe viel zu klein –, sondern das Ergebnis des Einsatzes einer neuen Elektrophoresetechnik, der Pulsfeld-Gelelektrophorese. Durch eine geschickte Anordnung von Elektroden und mittels zeitlich gestaffelter Stromstöße ermöglicht diese von Cantor und Schwartz entwickelte Methode die Auftrennung auch sehr großer biologi-

[*] Prof. Dr. E.-L. Winnacker
Laboratorium für molekulare Biologie
Genzentrum und Institut für Biochemie
Am Klopferspitz, W-8033 Martinsried

[**] Ich danke Herrn H. W. Mewes und Herrn H. Domdey für Hilfe.