

Das Transportverhalten hydratisierter Hydroxid-Ionen in Wasser**

Ralf Ludwig*

Stichwörter:

Ab-initio-Rechnungen · Anionen · Transportmechanismen · Wasserchemie

Wasser hat zahlreiche bemerkenswerte Eigenschaften, die im Wesentlichen auf die extrem hohe Wasserstoffbrückendichte und auf die Anordnung der Moleküle zurückgeführt werden können. Hierzu zählt die ungewöhnlich hohe Beweglichkeit der vorhandenen Protonen und Hydroxid-Ionen (OH^-). Beide Ionen bewegen sich in Wasser wesentlich schneller als Ionen vergleichbarer Größe. Kürzlich wurden Anstrengungen unternommen, um die Eigenschaften und den Transportmechanismus des hydratisierten Protons und des hydratisierten Hydroxid-Ions in wässriger Lösung besser zu verstehen. Hierbei wurde nachgewiesen, dass sich der Transportmechanismus des Hydroxid-Ions in wässriger Lösung deutlich von der Vorstellung unterscheidet, die Generationen von Wissenschaftlern bisher davon hatten. Dies konnten Tuckerman et al.^[1] mithilfe der wohl leistungsfähigsten Computersimulationsmethoden zeigen, die heute zur Verfügung stehen. Mit einer Kombination aus Ab-initio-Moleküldynamik-Simulationen (Car-Parrinello-Moleküldynamik, CPMD)^[2] und Ab-initio-Pfadintegral-Methoden^[3,4] haben sie die Struktur und Dynamik des hydratisierten Hydroxid-Ions

in Wasser untersucht. Im Ergebnis müssen die bisherigen Vorstellungen über die Struktur und den Transportmechanismus des hydratisierten OH^- durch ein komplexeres Bild ersetzt werden, in dem der quantenmechanische Charakter des Hydroxid-Ions eine wichtige Rolle spielt.

Seit Hückels grundsätzlicher Arbeit „Theorie der Beweglichkeiten des Wasserstoff- und Hydroxylions in wässriger Lösung“^[5] von 1928 glaubte man, dass ein hydratisiertes OH^- als ein Wassermolekül betrachtet werden kann, dem ein Proton entzogen wurde. Der Transportmechanismus eines solchen Defektprotons wurde deshalb von dem eines hydratisierten Protons abgeleitet, wobei die Polaritäten der Bindungen im H-Brücken-Netz einfach umgekehrt wurden.

Die wesentliche Schlussfolgerung von Tuckerman et al.^[1] ist nun, dass sich hydratisierte OH^- -Ionen in Wasser anders verhalten als hydratisierte Protonen (H^+).^[6] Das einfache Bild eines Defektprotons vermag das Hydroxid-Ion nicht zu beschreiben. Die Hydroxid-Ionen werden auf eine andere Weise durch eine Lösung transportiert. Die neuartigen Ergebnisse über den Charakter und den Transportmechanismus des hydratisierten Hydroxid-Ions haben Einfluss auf die Biologie und die Chemie, in denen die wässrige Säure-Base-Chemie, enzymatische Reaktionen und organische Synthesen eine wichtige Rolle spielen. Die Reaktionsbedingungen in basischer Lösung nutzt man auch bei einem der ältesten chemischen Prozesse, der Seifenherstellung.^[7]

Um den Transportmechanismus des hydratisierten Hydroxid-Ions in Wasser besser verstehen zu können, rufen wir

uns zunächst das traditionelle Verständnis vom Charakter eines hydratisierten Protons in wässriger Lösung in Erinnerung. Dieses Bild vergleichen wir dann mit den Befunden aus CPMD-Simulationen, die vor einiger Zeit durchgeführt wurden.^[6] Die meisten Chemiker verstehen unter einem hydratisierten Proton das Oxonium-Ion H_3O^+ . In dieser Struktur ist das nackte Proton so stark an ein Wassermolekül gebunden, dass es nicht isoliert vorliegen kann. Dieses Bild wurde von Eigen^[8] und von Zundel et al.^[9] verfeinert. Sie schlugen die Existenz größerer Komplexe wie H_9O_4^+ bzw. H_5O_2^+ vor. Im „Eigen-Kation“ ist das zentrale Oxonium-Ion über Wasserstoffbrücken stark an drei benachbarte H_2O -Moleküle gebunden und bildet $(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$. Im „Zundel-Ion“ liegt das Proton genau zwischen zwei Wassermolekülen ($\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$). Ohne diese Vorstellungen näher zu diskutieren, wird bereits deutlich, dass die elektronische Struktur wesentlich von den benachbarten Wassermolekülen abhängt und dass das quantenmechanische Verhalten der Kerne eine wichtige Rolle spielt. Direkt verknüpft mit den strukturellen Aspekten ist die ungewöhnlich hohe Beweglichkeit der Protonen in Wasser. Sie ist ungefähr fünf Mal höher als die von Ionen mit ähnlicher Größe wie H_3O^+ . Dieses Verhalten konnte mithilfe des berühmten Grotthuss-Mechanismus erklärt werden.^[10] Nach diesem Mechanismus können hydratisierte Protonen direkt von einem Wassermolekül auf das andere übertragen werden; damit ist eine Protonenwanderung durch das gesamte Wasserstoffbrückennetz möglich. Durch Ab-initio-Moleküldynamik-Simulation fanden Marx et al.^[6] heraus, dass ein hydratisiertes

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Ludwig
Physikalische Chemie
Fachbereich Chemie
Universität Dortmund
Otto-Hahn-Straße 6, 44221 Dortmund
(Deutschland)
Fax: (+49) 231-755-3937
E-mail: ludwig@pc2a.chemie.uni-dortmund.de

[**] Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Proton ständig fluktuiert. Bei diesem Prozess entstehen neben weiteren Strukturen auch Eigen- und Zundel-Kationen. Der gerechnete Protonentransport stimmt jedoch mit der herkömmlichen Sichtweise nicht überein. Wie schnell das hydratisierte Proton wandert, wird nicht durch die Protonenbewegung selbst, sondern vielmehr durch die Umordnung der benachbarten Wassermoleküle bestimmt. Dabei spielt das Zundel-Kation H_3O_2^+ eine zentrale Rolle. Die CPMD-Simulationen zeigten, dass sich in Säuren das Proton H^+ häufig zwischen zwei Wassermolekülen befindet und als $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{H}_2\text{O}]^+$ beschrieben werden kann (Abbildung 1 b). Dabei kann es durch Diffusion leicht H_3O^+ bilden, das wiederum selbst von drei Wassermolekülen umgeben ist und als $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ beschrieben werden kann (Abbildung 1 a + c). Auf diese Weise ist das Proton in der Lage, sich mit einer Geschwindigkeit durch das gesamte Wasserstoffbrückennetz zu bewegen, die wesentlich größer ist als die bei konventioneller Diffusion. Die CPMD-Rechnungen zeigten, dass diese Strukturumlagerung (Strukturdiffusion) durch Fluktuationen in der zweiten Hydrathülle des H_3O^+ hergerufen wird, was zu einer Verringerung der Koordinationszahl in der ersten Hydrathülle von vier auf drei Wassermoleküle führt.

Erwähnt werden sollen auch jüngste Ergebnisse, die ein besseres Verständnis der Autoprotolyse des Wassers ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$) ermöglichen. Geissler et al.^[11] konnten durch CPMD-Simulationen zeigen, dass der Transfer eines Protons in einem $\text{OH}\cdots\text{O}$ -System der erste Schritt ist. Bakker et al.^[12] analysierten die angeregten Schwingungszustände der H-Brücken gebundenen OH-Gruppen des Wassermoleküls mithilfe der Kurzzeitspektroskopie im mittleren Infrarot-Bereich. Sie untersuchten die Auswirkungen der $\text{OH}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung und -Dynamik auf die spektrale Antwort der OH-Streckschwingung von Wasser. Dabei konnten sie nachweisen, dass das Wasserstoffatom bereits im zweiten angeregten Schwingungszustand der OH-Streckschwingung zwischen den Sauerstoffatomen zweier benachbarter Wassermoleküle delokalisiert ist. Die für die Delokalisierung notwendige Energie (6500 cm^{-1}) ist unerwartet gering und

beträgt weniger als 20% der Dissoziationsenergie der OH-Bindung eines Wassermoleküls in der Gasphase (38750 cm^{-1}).

Bis heute gilt nach wie vor die Lehrmeinung, dass sich das hydratisierte Hydroxid-Ion und das hydratisierte Proton und damit auch Basen und Säuren ähnlich verhalten.^[13–15] Die dem hydratisierten Proton analogen Komplexe für das Hydroxid-Ion sind $(\text{OH}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$ und $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$. Tuckerman et al.^[1] konnten nun zeigen, dass das Bild eines Defektprotons für das Hydroxid-Ion in die Irre führt und die einfache Umkehrung der Polarität der Bindungen im Wasserstoffbrückennetz den Transportmechanismus der Hydroxid-Ionen in Lösung nicht zu beschreiben vermag. Die hierbei eingesetzte Computersimulationsmethode berücksichtigt nicht nur die Bewegung der Elektronen, sondern behandelt auch die Atomkerne quantenmechanisch. In klassischen Molekül-

dynamik-Simulationen werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen gelöst und hierzu meistens empirische Kraftfelder eingesetzt. In der CPMD^[2] hingegen werden die Kräfte „im Vorbeigehen“ mithilfe von quantenmechanischen Rechnungen während der Simulation bestimmt. Dem quantenmechanischen Charakter der Atomkerne wird durch Pfadintegralmethoden nach Feynman Rechnung getragen.^[3,4]

Das wichtigste Ergebnis ist, dass das Oxonium-Ion und das Hydroxid-Ion sich in Wasser chemisch unterschiedlich verhalten. Das Hydroxid-Ion kann nicht durch seine Hydrathülle diffundieren, da es von vier Wassermolekülen koordiniert wird (Abbildung 2 a). In dieser Anordnung sind die H-Brücken nahezu planar und bilden einen $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$ -Komplex. Dieses Phänomen bezeichnen die Autoren als „Hyperkoordination“.^[1] Die Stabilität dieser Struktur wurde bereits zuvor durch Rechnungen von

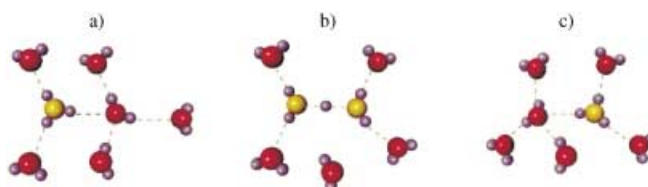


Abbildung 1. Transportmechanismus von H_3O^+ . a) H_3O^+ (gelbes Sauerstoffatom) wird im Komplex $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ dreifach koordiniert. b) Thermische Fluktuationen führen zum Bruch einer H-Brücke zwischen einem Wassermolekül aus der ersten Hydrathülle und einem Wassermolekül aus der zweiten Hydrathülle. Als Folge nimmt der O...O-Abstand (gelbe Sauerstoffatome) ab, das Proton wandert in das Zentrum der Bindung und bildet einen H_3O_2^+ -Komplex. c) Der vollständige Protonentransfer führt zu einem neuen solvatisierten H_3O^+ -Ion an einer anderen Stelle im H-Brückennetz. Es wird darauf hingewiesen, dass diese Abbildung eine stark vereinfachte Darstellung des „wirklichen“ Quantenprozesses in Lit. [6] ist. Zum besseren Verständnis wurden Einzelheiten weggelassen. Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von Nature (Lit. [1], Copyright 2002, Macmillan Publishers Ltd).

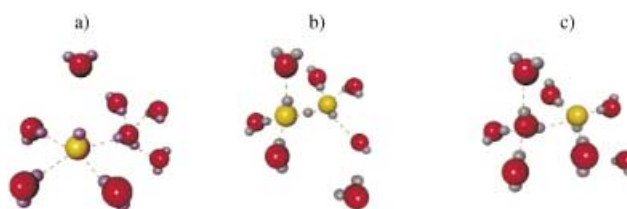


Abbildung 2. Transportmechanismus von OH^- . a) OH^- (gelbes Sauerstoffatom) ist im stabilen Komplex $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ vierfach koordiniert. b) Durch thermische Fluktuationen bricht eine H-Brücke und ein Wassermolekül verlässt die erste Hydrathülle. Das OH^- -Ion verbleibt dabei in einem $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ -Komplex. Der O...O-Abstand (gelbe Sauerstoffatome) wird verringert, und es entsteht eine schwache H-Brücke zwischen dem Wasserstoffatom des OH^- -Ion und dem Sauerstoffatom des darüber liegenden Wassermoleküls. c) Der vollständige Protonentransfer führt zur Wanderung des $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ -Komplexes an eine andere Stelle im H-Brückennetz. Schließlich bildet das neue OH^- -Ion eine vierte H-Brücke aus, und die $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$ -Struktur ist wieder vollständig. Es wird darauf hingewiesen, dass diese Abbildung eine stark vereinfachte Darstellung des „wirklichen“ Quantenprozesses in Lit. [1] ist. Zum besseren Verständnis wurden Einzelheiten weggelassen. Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von Nature (Lit. [1], Copyright 2002, Macmillan Publishers Ltd).

Lösungen^[16] und durch quantenchemische Rechnungen^[17] bestätigt. Die Aufnahme eines Protons in diese Konfiguration würde zur Bildung eines Wassermoleküls mit einem Bindungswinkel von 90° führen. Ein solches Wassermolekül wäre anders als Moleküle in der Gasphase oder in der flüssigen Phase mit Bindungswinkeln von 104.5° bzw. 109° energetisch benachteiligt. Damit ein Proton leicht bewegt werden kann, muss eine der vier H-Brücken aufbrechen und das Hydroxid-Ion dreifach koordiniert in einer Hydrathülle zurückbleiben ($\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$, Abbildung 2a und b). Wird ein Wassermolekül abgegeben, liegen die Bindungswinkel in der neuen Struktur näher an den idealen Bindungswinkeln, und der Protonen-transfer kann erfolgen.

Bei einer rein klassischen Betrachtung muss der Komplex $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ zunächst eine geeignete Konfiguration annehmen, bevor er ein anderes Wassermolekül aufnehmen und einen Komplex $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$ bilden kann (Abbildung 2c). Mit anderen Worten: wenn Quanteneffekte berücksichtigt werden, dann kann ein Proton bereits bei weniger geeigneten Bindungswinkeln wandern. Während dieser Strukturdiffusion hat sich der OH^- -Defekt um die Länge einer Wasserstoffbrücke bewegt. In basischer Lösung existiert diese Struktur nur als „Übergangskomplex“ und ist anders als die entsprechende Struktur im sauren Milieu nicht stabil. Zudem gibt es Hinweise aus spektroskopischen Messungen an mikrosolvatisierten OH^- -Clustern,^[18] dass es kein kationisches Analogon des $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$ -Komplexes gibt und dass bei der Hälfte aller Konfigurationen das Hydroxid-Ion eine weitere schwache H-Brücke bildet, was zu einer Gesamtkoordinationszahl von 4.5 führt. Diese unerwartet hohe Koordinationszahl des solvatisierten Hydroxid-Ions steht im Widerspruch zur üblichen Lehrmeinung, wonach die drei freien Elektronenpaare nur jeweils eine H-Brücke bilden können. Das besondere Merkmal der gerechneten Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)^[19] ist ein durchgehender Ring um die OH^- -Bindungsachse (Abbildung 3). Daraus kann auf das Fehlen von gerichteten H-Brücken geschlossen werden, was in Übereinstimmung mit dem spektroskopischen Bild sowohl auf eine struktu-

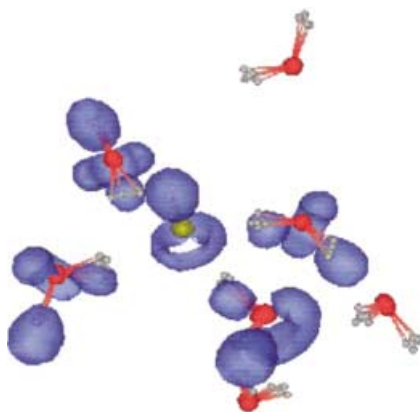


Abbildung 3. Stabile planare $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$ -Struktur. Die drei freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms sind in einem Ring delokalisiert, wodurch eine Hyperkoordination des OH^- -Ions möglich wird. (Für die Abbildung danke ich D. Marx).

relle Flexibilität als auch auf eine hohe Koordinationszahl hinweist. Insbesondere konnten die Forscher zeigen, dass Quanteneffekte den Übergang von $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ drastisch beschleunigen. Hierbei liefern tunnelnde Protonen den größten Beitrag. Dieser Effekt ist für Säuren völlig vernachlässigbar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Transport von Hydroxid-Ionen im H-Brückennetz des Wassers durch zwei Vorgänge bestimmt wird. Zunächst wird ein „aktivierter Komplex“ gebildet, in dem eine H-Brücke zum Wasser in der Hydrathülle gebrochen ist. Dieser Befund stimmt gut mit gemessenen spektroskopischen Daten überein. Danach wird eine schwache H-Brücke zwischen dem Wasserstoffatom des Hydroxid-Ions und einem benachbarten Wassermolekül gebildet. Ein Wassermolekül wird abgespalten, das Proton kann aufgenommen werden und ein neues Hydroxid-Ion entsteht. Tuckerman et al.^[1,6] konnten auf diese Weise zeigen, dass sich Protonen und Hydroxid-Ionen in wässriger Lösung unterschiedlich fortbewegen. Anderslautende Lehrmeinungen müssen nun revidiert werden.

Die Bedeutung der Hydroxid-Ionen für die strukturellen und dynamischen Eigenschaften des Wassers wurde auch von Chen et al.^[20] gezeigt. Die Autoren führten CPMD-Simulationen für eine Reihe von wässrigen NaOH- und KOH-Lösungen durch. Und tatsächlich bestätigten die Rechnungen deutliche Unter-

schiede der strukturellen und dynamischen Eigenschaften des Wassers bei Zugabe von Hydroxid-Ionen. In hochkonzentrierten NaOH- und KOH-Lösungen verschwindet die tetraedrische Koordination des reinen Wassers vollständig. Die Autoren fanden auch neuartige spektroskopische Charakteristika wie eine „freie“ OH-Streckschwingung, eine Verbreiterung der Bande der normalen OH-Streckschwingung und eine starke Blauverschiebung sowohl der Librationsbande als auch der niedrigfrequenten Translationsbande. Signifikante Änderungen der strukturellen und dynamischen Eigenschaften des Wassers in Gegenwart von Hydroxid-Ionen konnten kürzlich durch Neutronendiffraktion mit Isotopensubstitution^[21] und spektroskopische Messungen belegt werden.^[22] Das strukturelle und dynamische Verhalten ist offenbar untrennbar verbunden mit der Bildung von stabilen Hydroxid-Wasser-Komplexen wie Tuckerman et al. es für reines Wasser^[1] und für wässrige KOD-Lösungen^[23] zeigen konnten. In dieser Publikation werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede von wässrigen KOD-Lösungen unterschiedlicher Konzentration diskutiert sowie eine andere Deutung der gemessenen IR-Spektren vorgeschlagen.

- [1] M. E. Tuckerman, D. Marx, M. Parrinello, *Nature* **2002**, 417, 925–929.
- [2] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 2471–2474.
- [3] D. Marx, M. Parrinello, *Z. Phys. B* **1994**, 95, 143–144.
- [4] D. Marx, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 4077–4082.
- [5] E. Hückel, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1928**, 34, 546–562.
- [6] D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, M. Parrinello, *Nature* **1999**, 397, 601–604.
- [7] O. Phanstiel, E. Dueno, Q. X. Wang, *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 612–614.
- [8] M. Eigen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 489–508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 1–19.
- [9] G. Zundel, H. Metzger, *Z. Phys. Chem.* **1968**, 58, 225–245.
- [10] C. J. T. de Groot, *Ann. Chim.* **1806**, 58, 54–74.
- [11] P. L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, J. Hutter, M. Parrinello, *Science* **2001**, 291, 2121–2124.

- [12] H. J. Bakker, H.-K. Nienhuys, *Science* **2002**, 297, 587–590.
 - [13] W. J. Moore, *Basic Physical Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, **1983**.
 - [14] G. K. Vemulapalli, *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, **1993**.
 - [15] N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 319, 247–252.
 - [16] M. E. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 150–161.
 - [17] J. J. Nova, F. Mota, C. P. delValle, M. Plans, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 7842–7853.
 - [18] C. Chandari, Y.-S. Wang, J. C. Jiang, Y. T. Lee, H.-C. Chang, G. Niedner-Schattenburg, *Mol. Phys.* **2001**, 99, 1161–1173.
 - [19] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397–5403.
 - [20] B. Chen, J. M. Park, I. Ivanov, G. Tabacchi, M. L. Klein, M. Parrinello, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8534–8535.
 - [21] F. Bruni, M. Ricci, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 8056–8063.
 - [22] Y. Amo, Y. Tominga, *J. Raman Spectrosc.* **2000**, 31, 547–553.
 - [23] Z. W. Zhu, M. E. Tuckerman, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 8009–8018.
-