

Zur Theorie der Wasserstruktur

Über die Beziehungen zwischen den Theorien der polymorphen Assoziat und der Quasikristallinität

Von A. GIERER und K. WIRTZ

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 5a, 577—580 [1950]; eingegangen am 7. Oktober 1950)

In einer früheren¹ sowie in der folgenden² Arbeit wurde die Wassertheorie von Eucken³ benutzt, um die Anzahl von Wasserstoffbrücken im Wasser zu berechnen. Außerdem wurde vor einiger Zeit die Theorie von Bernal und Fowler⁴ zur Deutung einiger charakteristischer Unterschiede zwischen den Molvolumina von leichtem und schwerem Wasser herangezogen⁵. Es scheint deshalb wünschenswert, hier kurz auf die Beziehungen hinzuweisen, die zwischen den beiden auf den ersten Blick so sehr verschieden erscheinenden Betrachtungsweisen von Eucken und von Bernal-Fowler bestehen. Insbesondere liegt uns daran, zu zeigen, daß die Euckensche Behandlung des Wassers als Mischung von Assoziaten als eine quantitative Darstellung des Gleichgewichts zwischen drei Nahordnungsformen interpretiert werden kann, deren Koexistenz im quasikristallinen Gitter der Flüssigkeit den Ausgangspunkt der Theorie von Bernal und Fowler bildete.

Die Anomalien der physikalischen Eigenschaften des Wassers führt man auf die Besonderheiten der Nahordnung der Orte und Orientierungen seiner Molekeln zurück. Wasser ist keine „einfache Flüssigkeit“. Dennoch hat das Studium seiner Besonderheiten dazu geführt, daß man gewisse zwischenmolekulare Beziehungen heute bei kaum einer Flüssigkeit so gut kennt wie beim Wasser. Die Nahordnung beruht auf der gewinkelten Struktur des H₂O-Moleküls, die eine besondere (Vierer-) Koordination ermöglicht, sowie auf dem OH-Dipolmoment, durch das starke gerichtete Nebervalenzen, H-Brücken, gebildet werden können. Die Entassoziatio der H-Brücken bei steigender Temperatur ist für die thermischen, das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Assoziations- und Koordinationsformen für die Volumen-Anomalien verantwortlich.

1. Quasikristallinität des Wassers (Bernal-Fowler)

Nach Bernal und Fowler^{4,5} liegt im Eis eine tridymitartige Struktur vor. Jedes H₂O-Molekül ist mit vier nächsten Nachbarn durch gestreckte H-Brücken verbunden. Der O-H...O-Abstand beträgt 2,8 Å. Das große Volumen wird durch die mit der niedrigen Koordinationszahl verbundene lockere Struktur verursacht. Würde man für den Durchmesser des H₂O-Moleküls diesen Wert von 2,8 Å verwenden, so würde man bei annähernd dichtester Packung, wie sie in normalen Flüssigkeiten die Regel ist, auf die Dichte 1,8 gelangen. Da jedoch die wirkliche Dichte viel kleiner ist, glauben Bernal und Fowler schließen zu müssen, daß auch das Wasser bei niedriger Temperatur (4—200°C) vorwiegend eine quarzartige quasikristalline Struktur besitzt. Sie

soll sich zum Eis ähnlich wie der Quarz zum Tridymit verhalten, — also bei etwas anderen räumlichen Verhältnissen und geknickten statt gestreckten H-Brücken ein kleineres Volumen als die Tridymitstruktur, aber noch ein wesentlich größeres als die dichteste Packung einnehmen. Sie suchen diese Auffassung durch die experimentellen Ergebnisse über die Röntgenstreuung an Wasser zu bestätigen.

2. Kritik an Bernal-Fowlers Theorie

Ihre Auffassung fand u. a. die Kritik von Morgan und Warren⁶ und von Eucken³, die darauf hinwiesen, daß die Röntgenstreuung auch als Überlagerung kleinerer (2,8 Å) und größerer (~ 3,2 Å) Abstände gedeutet werden kann. Der größere Abstand soll dem normalen van der Waalsschen Radius der H₂-Molekel entsprechen, während sich in der H-Brücke (2,8 Å) die Elektronenhüllen der Molekeln

¹ A. Gierer u. K. Wirtz, Ann. Physik 6, 257 [1949]; J. chem. Physics 17, 745 [1949].

² A. Gierer, Z. Naturforschg. 5a, 581 [1950].

³ A. Eucken, Natur. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., 1946, S. 38, u. 1949, S. 1; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 255 [1948].

⁴ J. D. Bernal u. R. H. Fowler, J. chem. Physics 1, 515 [1933].

⁵ K. Wirtz, Z. angew. Chem. 59, 138 [1947].

⁶ J. Morgan u. B. E. Warren, J. chem. Physics 6, 666 [1935].



Strukturart nach Bernal und Fowler	Entsprechende Assoziat nach Eucken	Zahl der geschlossenen H-Brücken pro beteiligtes Molekül	Zahl der gebrochenen H-Brücken pro beteiligtes Molekül
Tridymit	Zyklische Systeme (eisartig)	$\gamma' = \frac{9}{8} \gamma_8$	$\frac{7}{8} \gamma_8$
Quarz Dichteste Packung	Lineare Systeme Gebrochene Brücken	$\gamma = \frac{1}{2} \gamma_2 + \frac{3}{4} \gamma_4$ —	$\frac{3}{2} \gamma_2 + \frac{5}{4} \gamma_4$ $2 - (\gamma + \gamma') = 2 \gamma_1$ $+ \frac{3}{2} \gamma_2 + \frac{5}{4} \gamma_4 + \frac{7}{8} \gamma_8$

Tab. 1. Struktur des Wassers.

durchdringen. Eucken sowohl als auch Morgan und Warren begründen, daß Wasser zwar immer noch einen großen Prozentsatz von H-Brücken enthält (wie die hohen spezif. Wärmen und die anderen Anomalien zeigen), daß aber keine Notwendigkeit besteht, eine ausgebreitete Quarzstruktur des Wassers anzunehmen.

3. Wasser als Mischung von Assoziaten (Eucken)

Aus den erwähnten Gründen und um einen Weg zu quantitativen Daten zu finden, geht Eucken³ in seiner Theorie nicht von der Röntgenstreuung, sondern vom Temperaturverlauf der spezif. Wärme und des Volumens aus. Er ermittelt die Strukturanteile aus einem Vergleich der experimentellen Werte beim Wasser und bei normalen Flüssigkeiten. Als Assoziationsformen nimmt Eucken solche mit linearen (oder verzweigten) und solche mit räumlich geschlossenen Ringsystemen von H-Brücken an. Es dürfte gut begründet sein, daß nur letztere ein größeres Volumen einnehmen, da sich nur hier die kleine Koordinationszahl auswirken kann, d. h. eine tridymitartige, eisähnliche Struktur kann gebildet werden. Für diesen Teil der Wassermoleküle wird das Volumen einzusetzen sein, das einem Molekül im Eis zukommt, also ein etwa um 10% größeres als im Wasser. Die Volumen-Anomalien werden nach dieser Auffassung also nur durch die zyklischen H-Brückensysteme verursacht, die in relativ geringem Prozentsatz im Wasser vorhanden sind. Die spezif. Wärme macht die Annahme eines weiteren Assoziationsanteils erforderlich. Eucken schreibt ihn kleineren linearen H-Brückensystemen zu. Man könnte sie mit der Quarzstruktur von Bernal und Fowler in Zusammenhang bringen, wenn auch die Analogie nicht ganz vollkommen ist. Auch bei Eucken sind natürlich ausgedehntere lineare und zyklische Systeme möglich, doch sollen sie so selten sein, daß sie nicht ins Gewicht fallen. Bei

höheren Temperaturen dissoziieren bei Eucken ebenso wie bei Bernal-Fowler alle Assoziat zugunsten der dichteren normalen Packungen.

Eucken „interpoliert“ dieses Spektrum niedriger Assoziat durch vier Parameter $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_4, \gamma_8$, die die Konzentrationen der einfachen, zweifachen, vierfachen und achtfachen Assoziat wiedergeben sollen. Die Wahl gerade dieser Zahlen ist natürlich etwas willkürlich, das Ergebnis aber läßt sich weitgehend frei von dieser Willkür deuten. γ_1 steht für das völlig entassoziierte H_2O ; γ_2 und γ_4 kennzeichnen die linearen H-Brückensysteme und bedeuten speziell die Konzentration der Zweier- und Viereraggregate. Die zweiparametrische Darstellung wird offenbar notwendig, weil Eucken bei der Berechnung der spezif. Wärmen zu dem Ergebnis gelangt, daß die Bindungsenergien pro H-Brücke mit wachsender Assoziatgröße abnehmen. γ_8 beschreibt die eisartigen Systeme, die bei Eucken Achterassoziate sind. Wegen ihrer speziellen zyklischen Struktur sollen sie viel stabiler als lineare Achterassoziate sein, die schon verschwindend selten sind. Er bestimmt seine Parameter γ_i aus den spezif. Wärmen und kann mit ihnen den Temperatur- und Druckverlauf des Volumens richtig darstellen. Andere Zusammenhänge, in denen die Parameter γ_i sich bewähren, sind z. B. Viskosität, Ioneneinflüsse usw. Unabhängig von der Zahl der verwendeten Parameter führt auch Euckens Theorie zu drei wesentlich verschiedenen Strukturarten. Wir betrachten jetzt, wie weit sie sich zu den drei Strukturarten von Bernal-Fowler in Analogie setzen lassen.

4. Gegenüberstellung der Theorien von Eucken und Bernal-Fowler

Zusammenhänge und Unterschiede beider Theorien erhellen aus folgender Gegenüberstellung:

a) Nach Eucken sind die zyklischen Assoziat allein für die Volumen-anomalien verantwortlich. Sie sind „eisartig“, entsprechen also der Tridymitstruktur bei

$T^{\circ}\text{C}$	Geschlossene Brücken pro Molekül $= \gamma + \gamma'$		Davon befinden sich in				Gebrochene Brücken pro Molekül $= 2 - (\gamma + \gamma')$		Mittlere Koordination durch Brücken pro Molekül $= 2(\gamma + \gamma')$	
	$(\text{maximal } 2)$		eisartigen Assoziaten $= \gamma'$		linearen Assoziaten $= \gamma$		$(\text{maximal } 2)$		$(\text{maximal } 4)$	
	H_2O	D_2O	H_2O	D_2O	H_2O	D_2O	H_2O	D_2O	H_2O	D_2O
0	0,750	0,782	0,360	0,416	0,390	0,366	1,250	1,217	1,500	1,564
20	0,661	0,685	0,218	0,250	0,443	0,435	1,339	1,315	1,322	1,370
40	0,586	0,599	0,121	0,140	0,465	0,459	1,414	1,401	1,172	1,198
60	0,525	0,534	0,062	0,066	0,463	0,468	1,475	1,466	1,050	1,068
80	0,477	0,481	0,035	0,030	0,442	0,451	1,523	1,519	0,954	0,962
100	0,434	0,434	0,016	0,014	0,418	0,420	1,566	1,567	0,868	0,868

Tab. 2. Zahl der geschlossenen und gebrochenen H-Brücken pro Molekül im leichten und im schweren Wasser.*

Bernal und Fowler, treten aber bei Eucken noch bis etwa 50°C in merklicher Konzentration auf.

b) Nach Eucken ist die Annahme einer quarzartigen Struktur, mit gegenüber der dichtesten Packung wesentlich vergrößertem Volumen, die neben der voluminösen eisartigen Tridymitstruktur besteht, weder auf Grund der Röntgenstreuung noch der Volumenanomalien notwendig. Außer den eisartigen Assoziaten gibt es jedoch noch lineare H-Brückensysteme, die die spezif. Wärme wesentlich beeinflussen. Man erkennt hieraus, daß man die linearen Assoziat bei Eucken in Beziehung zur Quarzstruktur bei Bernal und Fowler setzen kann, wenn man der letzteren kein vergrößertes Volumen zuschreibt. Ob die H-Brücken dort, wie beim Quarz die Si-O-Si-Bindungen, geknickt sind, sei dahingestellt.

c) Nach Eucken gibt es im Wasser bei allen Temperaturen wesentlich weniger geschlossene H-Brücken als offene; bei 100°C ist etwa $\frac{1}{4}$ aller möglichen Brücken geschlossen (vgl. auch Tab. 2), während nach Bernal-Fowler bei 100° $\frac{3}{4}$ aller möglichen Brücken geschlossen sein sollen. Zu dem hohen Wert von Bernal und Fowler würde man gelangen, wenn man im Wasser (anstatt bei kleineren Assoziaten größere Werte anzunehmen) für jede H-Brücke die gleiche Energie ansetzen würde, wobei hier unter H-Brückenenergie der Überschuß über die normale van-der-Waals-Wechselwirkung verstanden wird. Dann würde man aber mit den einfachen und naheliegenden Ansätzen von Eucken weder die spezif. Wärme noch das Volumen darstellen können. Zu zweifachen Assoziaten gehört nach Eucken eine H-Brückenenergie von

~ 4 Kcal/Mol. Der Grund für die Abnahme bei höheren Systemen — Eucken vermutet Polarisations-effekte — bedarf noch genauerer Untersuchung. Hier muß bemerkt werden, daß E u c k e n ⁷ bei der Assoziation von Alkoholen keine Änderung der H-Brückenenergie mit zunehmender Kettenlänge findet. Das zyklische eisartige Assoziat ist nach Eucken das einzige höhere, das infolge der Stabilisierung durch die Ringschlüsse noch in merklicher Konzentration auftritt.

d) Euckens Theorie führt zu definierten Aussagen über die mittleren Größen der zusammenhängenden H-Brückensysteme. Sie sind ziemlich klein. Es wäre eine zu wörtliche Auslegung der Euckenschen Theorie, wollte man seine Assoziat als selbständige langlebige Gebilde im Wasser auffassen. Euckens Parameter sind vielmehr als Gewichte für verschiedene koexistierende Assoziatformen anzusehen. Daß diese H-Brückensysteme bzw. Strukturbereiche sich ständig ineinander umwandeln und eine sehr kurze Lebensdauer haben ($\sim 10^{-11}$ sec), ergibt sich auch aus der Ultraschallabsorption des Wassers, die auf große Umwandlungsgeschwindigkeiten der Assoziationsformen ineinander schließen läßt (vgl. auch L. Hall⁸).

5. Konzentrationen der koexistierenden Strukturen und H-Brücken im Wasser

Die Auffassung der Euckenschen Konzentrationen als Gewichte für die Häufigkeit der Bernal-Fowler-schen Strukturarten gestattet eine Synthese beider Theorien. Der Tridymitstruktur analog sind bei

* Die Absolutwerte der angegebenen Konzentrationen können mit einem Fehler von 10 bis 20% behaftet sein. Aus rechnerischen Gründen ist es oft bequem, die in der Tabelle angegebenen relativen Genauigkeiten zu kennen.

⁷ A. E u c k e n, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 255 [1948].

⁸ L. H a l l, Physic. Rev. 73, 775 [1948].

Eucken gestreckte H-Brücken in zyklischen Systemen, der Quarzstruktur die gestreckten oder geknickten H-Brücken in linearen Systemen, der Kugelpackung die gebrochenen H-Brücken. Maximal ist in einem Mol H_2O die Anzahl $2 N_L$ H-Brücken möglich, nämlich 2 pro Molekül. Da in Euckens Modell ein Einermolekül *keine* H-Brücken bildet, ein Zweiemolekül *eine*, ein Vierermolekül *drei*, ein Achtermolekül *neun* H-Brücken bildet, und die γ_i analytische Molenbrüche ($\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_4 + \gamma_8 = 1$) darstellen, folgt:

Zahl der maximal möglichen H-Brücken pro Molekül:

$$2(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_4 + \gamma_8) = 2.$$

Zahl der insgesamt geschlossenen H-Brücken pro Molekül:

$$\frac{1}{2}\gamma_2 + \frac{3}{4}\gamma_4 + \frac{9}{8}\gamma_8;$$

davon in tridymitartigen Strukturen: $\frac{9}{8}\gamma_8 = \gamma'$

und in quarzartigen Strukturen: $\frac{1}{2}\gamma_2 + \frac{3}{4}\gamma_4 = \gamma$.

Zahl der insgesamt zerbrochenen H-Brücken pro Molekül (= Einermolekeln + unbenutzte H-Brücken der Assoziate nach außen):

$$2\gamma_1 + \frac{3}{2}\gamma_2 + \frac{5}{4}\gamma_4 + \frac{7}{8}\gamma_8 = 2 - (\gamma + \gamma').$$

Für jeden Molenbruch ist die Summe der geschlossenen und gebrochenen H-Brücken stets 2. Die Tab. 1 enthält eine Übersicht über diese Verhältnisse. In der Tab. 2 sind einige numerische Werte für die H-Brückenkonzentrationen im leichten und schweren Wasser auf Grund der von Eucken⁹ angegebenen Zahlenwerte zusammengestellt. Weitere Daten lassen sich an Hand von Euckens Arbeiten leicht bestimmen.

6. Anwendungen

Nach diesen Überlegungen gestattet die Theorie eine unmittelbare Anwendung auf solche Prozesse, für die quantitative Daten über die H-Brückenkonzentration des Wassers benötigt werden. Für eine solche

Anwendung bot die Theorie der anomal hohen H^+ - und OH^- -Ionenbeweglichkeit Gelegenheit. Schon lange hatte man vermutet, daß diese mit Übergängen von Protonen über H-Brücken zusammenhängt, jedoch gelangte man zu keiner Erklärung ihrer Temperatur- und Druckabhängigkeit¹⁰, so daß auch in neuerer Zeit noch Mechanismen in Betracht gezogen wurden, die von einer Protonenübertragung über H-Brücken ganz absahen¹¹. Mit Hilfe der Euckenschen Theorie gelingt es jedoch, den anomalen Verlauf der Extrabeweglichkeit mit der Temperatur zwischen 0° und 300°C darzustellen und auch den Druckverlauf und andere Zusammenhänge zu erklären. Man gelangt hierbei weitgehend unabhängig von einer modellmäßigen Verfolgung zu dem Ergebnis, daß der Prozeß durch die H-Brücken in *linearen* Systemen vermittelt wird¹² und ihrer Konzentration γ proportional ist. In der nachfolgenden Arbeit werden diese Überlegungen auch für das schwere Wasser bestätigt. Diese Resultate bilden nach unserer Ansicht eine erneute Bestätigung für die Brauchbarkeit der Euckenschen Parameter und ihre oben dargelegte Interpretation.

Schließlich ist nach dem in Abschnitt 5 Gesagten auch verständlich, daß die früher⁵ vom Standpunkt der Bernal-Fowlerschen Theorie versuchte Deutung der Unterschiede in den Molvolumina von H_2O und D_2O sich nicht im Gegensatz zu den Folgerungen aus Euckens Theorie befindet, sondern vielmehr durch sie einer quantitativen Durchführung zugänglich wird. Eucken selbst hat seine Theorie auf diese Fragen mit Erfolg angewandt⁹.

Die Zukunft muß lehren, ob Euckens Parameterwerte schon die endgültigen sind, oder ob sie noch verbessert werden können, — eine Möglichkeit, die unseres Wissens auch Eucken gelegentlich erwogen hat. Daß seine Interpolationsmethode einen richtigen Weg weist, dürfte nach den bisherigen Ergebnissen kaum zu bezweifeln sein.

⁹ A. Eucken, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1949, 1.

¹⁰ Ausführliche Literaturangaben sowie eine Besprechung früherer Theorien s. bei Gierer u. Wirtz¹.

¹¹ Vgl. z. B. J. J. Hermans, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58, 917 [1939].

¹² Es besteht hier übrigens ein enger Zusammenhang mit den Überlegungen über die Protonenübertragung in den H-Brückensystemen geordneter Polypeptide; vgl. K. Wirtz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 47 [1950].