

Ionenabhängige Struktur und Dynamik von Wassermolekülen jenseits der ersten Hydrathülle**

Dietmar Paschek* und Ralf Ludwig*

Hydratation · Salzeffekte · Strukturaufklärung · Wasser · Wasserstoffbrücken

Professor Manfred Zeidler
zum 75. Geburtstag gewidmet

Unser fortwährendes Interesse an den rätselhaften physikalischen Eigenschaften von flüssigem Wasser beruht auf dessen Allgegenwart im täglichen Leben und seiner Bedeutung für technische, chemische und biologische Prozesse. Ist Wasser für sich allein genommen schon überaus interessant, so erweitert das Hinzufügen gelöster Substanzen die Bandbreite der beobachteten Phänomene noch einmal beträchtlich. Aus diesem Grund werden Struktur und Dynamik von Wasser in der Umgebung gelöster Moleküle seit Jahrzehnten untersucht. Eines der interessantesten Phänomene in diesem Zusammenhang ist der so genannte Hofmeister-Effekt, erstmals vorgestellt von Franz Hofmeister im Jahre 1888.^[1,2] Er beobachtete, dass verschiedene Salze Proteine unterschiedlich stark aussalzen, während einige Salze dies überhaupt nicht tun. Vor allem scheinen Anionen und Kationen dabei in einer charakteristischen Reihenfolge zu stehen. Darüber hinaus sind diese Ioneneffekte allgegenwärtig in der Chemie und Biologie, und eine ähnliche Anordnung der Ionen findet man für zahlreiche makroskopische Eigenschaften wie die Oberflächenspannung, chromatographische Selektivität, Kolloidstabilität und Denaturierungstemperatur von Proteinen.^[3–7] Am naheliegendsten ist die Vermutung, dass dieser Effekt etwas mit der Solvation der Ionen zu tun hat. Folglich wurde spekuliert, die Hofmeister-Reihe spiegele die unterschiedliche Fähigkeit der Ionen (meist Anionen) wider, die Struktur der umgebenden Wassermoleküle zu ordnen. Die Abfolge der Ionen reicht dabei von stabilisierenden „Kosmotropen“ bis hin zu störenden „Chaotropen“. Der strukturbildende (kosmotrope) und -brechende (chaotrope) Einfluss der Ionen auf das Hydratwasser wird als Folge eines

Gleichgewichts zwischen Wasser-Wasser- und Ion-Wasser-Wechselwirkungen aufgefasst, die erheblich mit der Ladungsdichte auf der Oberfläche der gelösten Substanz variieren. Die Herausforderung besteht nun darin, diese phänomenologischen Beobachtungen durch direkte experimentelle mikroskopische Untersuchung dessen, was die verschiedenen Ionen im Wasser bewirken, zu verstehen. Besonders wichtig ist es zu ergründen, ob sich die Veränderung der Wasserstruktur über die erste Hydrathülle hinaus erstreckt (Abbildung 1).^[8,9]

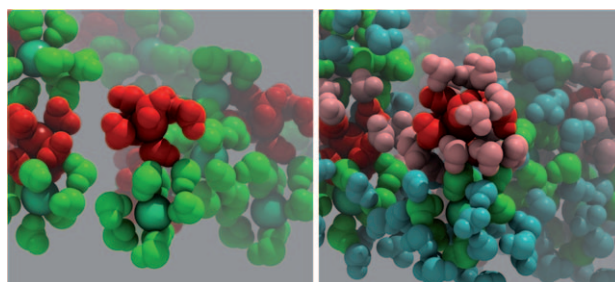


Abbildung 1. Wassermoleküle in der ersten (links) und jenseits der ersten Hydrathülle (rechts) von Kationen (Na^+ , rot) und Anionen (Cl^- , grün) in einer wässrigen NaCl-Lösung als Momentaufnahme einer Moleküldynamiksimulation. Neue Experimente zeigen, dass Struktur und Dynamik dieser Wassermoleküle ionenspezifisch sind und sich von denen des Wassers der Volumenphase unterscheiden.

Kürzlich ist eine Reihe von Beiträgen erschienen, die demonstrieren, dass neue spektroskopische Verfahren (in Verbindung mit Computersimulationen) wertvolle Einblicke in die Rotations- und Translationsbewegungen der Wassermoleküle in Lösung gewähren.^[10,11] Diese Arbeiten stellen die Auffassung infrage, der Hofmeister-Effekt könne allein durch direkte Ionenwechselwirkungen erklärt werden und das Salz beeinflusse ausschließlich die Struktur des Wassers in seiner unmittelbaren Solvathülle. Tielrooij et al. untersuchten die Wirkung von Ionen auf Wasser mithilfe Femtosekundenzeitaufgelöster Infrarotspektroskopie (fs-IR) und dielektrischer Relaxationsspektroskopie (DS) im Terahertz-Bereich.^[10] Die beiden Methoden erwiesen sich als komplementär. Die Rotationsdynamik der Wassermoleküle wurde durch den polarisationsaufgelösten Anisotropieabfall gemessen, während mithilfe niederfrequenter Spektroskopie im

[*] Dr. D. Paschek, Prof. Dr. R. Ludwig
Institut für Chemie, Abteilung Physikalische Chemie
Universität Rostock
18051 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-498-6518
Fax: (+49) 381-498-6524
E-Mail: dietmar.paschek@uni-rostock.de
ralf.ludwig@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.chemie1.uni-rostock.de/pci/ludwig/>
Prof. Dr. R. Ludwig
Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e.V.
(Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Mecklenburg-Vorpommern und dem BMBF (Spitzenforschung und Innovation in den neuen Ländern) unterstützt.

THz-Bereich intermolekulare Schwingungen beobachtet werden. Tielrooij et al. untersuchten gelöste Salze mit unterschiedlichen Kombinationen von Ionen verschiedener Ladungsdichte und Wasseraffinität wie LiCl, CsCl, MgCl₂, Cs₂SO₄, Mg(ClO₄)₂ und MgSO₄. Mit der DS entdeckten sie, dass Ionen höherer Ladungsdichte die Dynamik einer größeren Zahl von Wassermolekülen beeinflussen als Ionen niedrigerer Ladungsdichte. Offenbar führen kleine und mehrfach geladene Ionen zu größeren Hydratationszahlen. Mit den fs-IR-Messungen demonstrierten Tielrooij et al., dass nur MgSO₄ eine große Umorientierungskomponente aufweist, die einzelnen Ionen Mg²⁺ und SO₄²⁻ in Kombination mit ClO₄⁻ bzw. Cs⁺ hingegen nicht. Aus diesem Befund schlussfolgerten sie, dass Wirkungen von Ionen auf die Wasserdynamik nichtadditiv sein können. Ist diese Schlussfolgerung korrekt, liegt die Interpretation nahe, dass für ausgewählte Kombinationen von Kationen und Anionen dynamische Hydratationseffekte über die erste Hydrathülle hinaus auftreten.

Einen etwas anderen Ansatz wählten O'Brien et al.^[11] Sie untersuchten das Muster der Hydratation von SO₄²⁻(H₂O)_n-Clustern in der Gasphase mit Infrarot-Photodissoziations-spektroskopie (IRPD). Hierbei wird die Umgebung der hydratisierten Ionen direkt durch Schwingungsresonanz sondiert. Diese Methode eignet sich besonders, um die Wirkung von Ionen auf die Wasserstruktur bei großen Abständen zu analysieren. Die OH-Streckschwingungsfrequenzen der Wassermoleküle sind hochempfindlich für die Wasserstoffbrückenumgebung. Die breiten Banden des OH-Frequenzbereichs zwischen 3100 und 3700 cm⁻¹ können wasserstoffbrücken gebundenen OH-Gruppen zugeordnet werden. Bei kleineren SO₄²⁻(H₂O)_n-Clustern mit $n < 43$ ist das Maximum der OH-Schwingungsbande gegenüber dem für das Volumenwasser blauverschoben. Augenscheinlich werden wegen der starken Ordnung der ersten Hydrathülle durch das Ion weniger optimale Wasser-Wasser-Bindungen gebildet. Es konnten keine Beiträge von freien OH-Gruppen beobachtet werden, was darauf schließen lässt, dass jedes Oberflächmolekül zwei Wasserstoffbrücken bildet. Dass bei einer derart großen Zahl von Wassermolekülen dieses Muster auftritt, weist auf spezifische Ioneneffekte jenseits der ersten Hydrathülle (die etwa zwölf Wassermoleküle enthält) hin.^[12] Bei größeren SO₄²⁻(H₂O)_n-Clustern mit $n > 43$ ähnelt die breite Bande mehr und mehr derjenigen von Volumenwasser, und oberhalb von 3700 cm⁻¹ erscheint eine neue Bande, die freien OH-Gruppen von Wassermolekülen zugeordnet werden kann, wie sie an der Wasseroberfläche auftreten. Interessanterweise nimmt dieser Beitrag mit der Clustergröße zu. O'Brien et al. erklären das Auftreten der Bande freier OH-Gruppen mit intrinsischen Wasser-Wasser-Wechselwirkungen, welche die für kleinere Cluster typische ioneninduzierte Struktur zunehmend dominieren. Das Auftreten dieses Effektes bei Clustern mit $n > 43$ zeigt lediglich, dass diese Wassermoleküle zur dritten oder höheren Solvationshüllen des Sulfat-Anions gehören. Folglich können also langreichweitige Struktureffekte jenseits der ersten Hydrathülle beobachtet werden. Da SO₄²⁻ am „strukturbildenden“ Ende der Hofmeister-Reihe zu finden ist, wird es aufschlussreich sein, auch die Hydrathüllen von Perchlorat, ClO₄⁻, zu untersu-

chen, einem typischen Repräsentanten der so genannten „Strukturbrecher“.

Die gegenwärtigen Arbeiten unterstreichen die mögliche Existenz einer langreichweitigen ioneninduzierten Störung jenseits der ersten Hydrathülle aus Wassermolekülen. Diese Befunde lassen darauf schließen, dass die Strukturänderungen im Lösungsmittel mehr sind als nur Veränderungen durch die Wassermoleküle, die sich in der Solvationshülle der Ionen befinden, wenn man die langreichweitige Natur der ioneninduzierten Störung zugrunde legt. Es gab jedoch zuvor schon Hinweise, dass sogar einwertige Ionen Effekte über große Entfernungen zeigen könnten. Mancinelli et al. folgerten aus Neutronenstreudaten, dass die Strukturstörung durch einfach geladene Ionen in wässrigen Lösungen von NaCl und KCl über die erste Hydrathülle hinaus auftritt.^[13] Ihre Arbeit betont langreichweitige ioneninduzierte Störungen und damit verbunden das Schrumpfen der zweiten und dritten Koordinationssphäre der Wassermoleküle, während die erste Hydrathülle weitgehend unverändert bleibt. Die insgesamt beobachteten Veränderungen der Struktur gleichen dem Effekt bei hohem Druck. Überdies haben Holzmann et al. anhand von Moleküldynamik(MD)-Simulationen wässriger Salzlösungen (NaCl) vorausgesagt, dass dieses Strukturmerkmal wesentlich von der Temperatur abhängt und im unterkühlten Bereich besonders stark ausgeprägt ist.^[14] Ihre MD-Simulationen weisen darauf hin, dass Struktur und Dynamik des Wassers jenseits der ersten Hydrathülle merklich von vorhandenen Ionen beeinflusst werden und dass dieses Wasser unter kalten Bedingungen gegenüber dem Volumenwasser sogar fluider und beweglicher wird. Daher wäre es interessant, auch diesen Temperaturbereich zukünftig experimentell zu untersuchen.

Insgesamt findet man zahlreiche Hinweise für die Bedeutung von Hydratationseffekten über die erste Hydrathülle hinaus. Struktur und Dynamik der Wassermoleküle unterscheiden sich von denen der Volumenphase und weisen spezifische Ioneneffekte auf. Dies findet man insbesondere bei stärker hydratisierenden, mehrfach geladenen Ionen wie Mg²⁺ und SO₄²⁻. Derartige kooperative Wirkungen auf die Struktur und Dynamik von Wasser bestätigen die Ansicht, dass wasservermittelte Wechselwirkungen zum Verständnis der Hofmeister-Reihe in Betracht gezogen werden müssen.

Wichtige Fragen bleiben jedoch noch offen: Wie beeinflusst die Solvation der Ionen deren Fähigkeit zur Bindung an molekulare Grenzflächen, einer vermuteten starken Triebkraft für die Stabilisierung/Destabilisierung von Proteinen?^[17] Ist hauptsächlich das Anion oder das Kation für die langreichweitigen Effekte verantwortlich? Wie entscheidend ist eine Einfach- oder Mehrfachladung der Ionen? Welche Rolle spielen die Gegenionen? Sind derartige ionenspezifische Effekte bei tieferen Temperaturen ausgeprägter? Jüngste Berichte offenbaren erstaunliche Fortschritte beim Verständnis spezifischer Ioneneffekte auf molekularer Ebene. Vom wirklichen Verständnis des Phänomens „Hofmeister-Reihe“ scheinen wir jedoch immer noch weit entfernt zu sein.

Eingegangen am 22. Juli 2010

Online veröffentlicht am 5. Dezember 2010

- [1] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **1888**, 24, 247–260.
- [2] R. Leberman, A. K. Soper, *Nature* **1995**, 378, 364–366; V. A. Parsegian, *Nature* **1995**, 378, 335–336.
- [3] K. D. Collins, *Biophysics* **1998**, 72, 65–76.
- [4] W. Kunz, J. Henle, B. W. Ninham, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, 9, 19–37.
- [5] P. Jungwirth, D. J. Tobias, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1259–1281.
- [6] Y. Marcus, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1346–1370.
- [7] R. Zangi, M. Hagen, B. J. Berne, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4678–4686.
- [8] J. D. Smith, R. J. Saykally, P. L. Geissler, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13847–13856.
- [9] A. W. Omta, M. F. Kropman, S. Woutersen, H. J. Bakker, *Science* **2003**, 301, 347–349; A. W. Omta, M. F. Kropman, S. Woutersen, H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12457–12461.
- [10] K. J. Tielrooij, M. Garcia-Araez, M. Bonn, H. J. Bakker, *Science* **2010**, 328, 1006–1009.
- [11] J. T. O'Brien, J. S. Prell, M. F. Buch, E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8248–8249.
- [12] X.-B. Wang, X. Yang, J. B. Nicholas, L.-S. Wang, *Science* **2001**, 294, 1322–1325.
- [13] R. Mancinelli, A. Botti, F. Bruni, M. A. Ricci, A. K. Soper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2959–2967.
- [14] J. Holzmann, R. Ludwig, A. Geiger, D. Paschek, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9065–9069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8907–8911.

Wiley-VCH BUCH SHOP



A. Roloff et al. (ed.)
Bäume Nordamerikas
 Von Alligator-Wachholder bis
 Zuckerahorn. Alle charakteristischen
 Arten im Porträt

Diese Kompaktausgabe des Standardwerks zu den Holzgewächsen der Welt stellt 135 Arten aus über 50 verschiedenen Gattungen vor. Fachkundige Autoren vermitteln fundiertes Wissen über die faszinierende nordamerikanische Gehölzflora mit Mammutbaum, Riesenkaktus und Zuckerahorn.

approx. 566 pp, cl, € 24.90
 ISBN: 978-3-527-32826-0

A. Roloff et al. (ed.)
Bäume Mitteleuropas
 Von Aspe bis Zirbelkiefer. Mit den
 Porträts aller Bäume des Jahres von
 1989 bis 2010.

Die Kompaktausgabe des wissenschaftlichen Standardwerks zu den Holzgewächsen der Welt stellt die 50 wichtigsten heimischen Baumarten vor. Fachkundige Autoren vermitteln den aktuellen Stand des Wissens über die heimische Gehölzflora für Baumkenner und solche die es werden wollen.

approx. 463 pp, cl, € 24.90
 ISBN: 978-3-527-32825-3



Preisänderungen
 vorbehalten!

Online-Bestellung über: <http://www.wiley-vch.de>

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim
 Tel: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: service@wiley-vch.de

 **WILEY-VCH**

BS_1004_C_BC_24C1-2b_gu