

1.2 Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Wassers und ihre Bedeutung für das Leben

BIRGIT C. GORDALLA, MARGIT B. MÜLLER & FRITZ H. FRIMMEL

The physicochemical properties of water and their relevance for life: As component of both organic and inorganic substances as well as in its function as solvent, reaction and transport medium, water is essential for all abiotic and biotic processes on earth. Due to its ability of forming intermolecular H-bridges, water possesses a range of particular physicochemical properties which are of fundamental relevance for the matter and energy budgets of ecosystems. This chapter gives an overview of the most important physicochemical properties of water and their relevance for life on earth.

Was macht unsere Erde so komfortabel? Ohne Übertreibung kann gesagt werden, dass dem Wasser eine ganz wesentliche Rolle zukommt, denn ohne Wasser gibt es kein Leben. Tab. 1.2-1 zeigt beispielhaft den Anteil von Wasser in verschiedenen Organismen.

Erscheinungsformen des Wassers

Wasser – Summenformel H_2O – ist die einzige anorganische Verbindung, die unter den Umgebungsbedingungen der Natur im festen, flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand vorkommt. Als einzige bei Raumtemperatur flüssige anorganische Verbindung ist Wasser das Medium für die Umsetzungen hochkomplexer organischer Moleküle, auf denen die Lebensvorgänge basieren. Viele der besonderen Eigenschaften des flüssigen Wassers sind auf die Fähigkeit der Wassermoleküle zur Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen. Die Wasserstoffbrückenbindung ist auch für die Entwicklung des Lebens und die Lebensvorgänge selbst von fundamentaler Bedeutung. LINUS PAULING (1939) schreibt ihr die größte physiologische Bedeutung aller Bindungsarten zu.

Das Phänomen der Wasserstoffbrückenbindung

Bei der Wasserstoffbrückenbindung werden zwei Atome X und Y – in der Regel stark elektronegative Elemente wie Fluor, Sauerstoff und Stickstoff – durch ein Wasserstoffatom zu einer Gruppe $X-H \cdots Y$ verbunden. Dabei befindet sich das Wasserstoffatom nicht genau in der Mitte zwischen den beiden Atomen, sondern es ist unsymmetrisch angeordnet und stärker an eines der beiden Atome, z.B. X, gebunden.

Was die Besonderheit des Wassers gegenüber anderen – auch wasserstoffbrückengebundenen – Flüssigkeiten ausmacht, ist die Existenz eines dreidimensionalen Netzwerks. Dieses ergibt sich aufgrund der Tetraederstruktur der Ladungsverteilung um das zentrale Sauerstoffatom im Wassermolekül. An zwei Ecken dieses Tetraeders sitzen die beiden Wasserstoffatome, die im isolierten Wassermolekül einen Gleichgewichtsbindungswinkel von $104,5^\circ$ aufspannen und positive Partialladungen tragen. Die beiden anderen Eckpositionen werden von den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs eingenommen, die zwei negative Ladungsschwerpunkte bilden. Aus dieser Geometrie

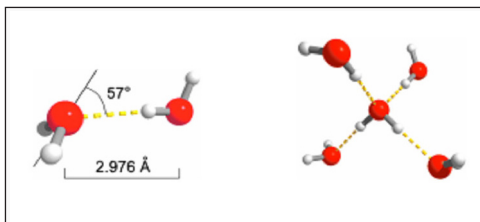


Abb. 1.2-1: Beispiele für wasserstoffbrückengebundene Strukturelemente. Links: Dimeres in der Gasphase, vermessen nach der Molekularstrahlresonanzmethode (ODUTOLA & DYKE 1980). Rechts: »Walrafen-Pentamer« (WALRAFEN 1964). Aus LUDWIG (2001). Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung von R. Ludwig und von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

Tab. 1.2-1: Massenanteil von Wasser in verschiedenen Organismen und Geweben.

Organismus	Wassergehalt in %
Qualle	98
Schnecke	95
Mensch (70 kg)	60
Fettgewebe	23
Knochen	28
Muskeln	70
Leber	71
Gehirn	75
Blut	84
Insekten	>50
Wüstenpflanzen	40 bis 2

Aus: WARNSIGNAL KLIMA: Genug Wasser für alle? 3. Auflage (2011)
Hrsg.: Lozán J. L., H. Graßl, P. Hupfer, L. Karbe & C.-D. Schönwiese

resultiert ein Dipolmoment von 1,85 Debye. Vor allem aber können sich zwischen den Wasserstoffatomen und den Sauerstoffatomen benachbarter Wassermoleküle Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. *Abb. 1.2-1* zeigt beispielhaft die aus Molekularstrahluntersuchungen experimentell ermittelte Struktur eines wasserstoffbrückegebundenen Dimers in der Gasphase sowie ein Beispiel für ein tetraedrisch koordiniertes Strukturelement aus fünf Wassermolekülen.

Das aus Neutronenstreuexperimenten ermittelte erste Maximum in der Verteilung der O–O-Abstände in flüssigem Wasser von 0,285 nm (NARTEN et al. 1982) liegt deutlich über dem O–O-Abstand in normalem Eis von 0,274 nm. Insgesamt lässt das aus Streuexperimenten gewonnene Bild auf eine komplexe Nahordnung schließen, die nicht allein auf tetraedrischer Koordination beruht. Für den intramolekularen H–O-Abstand wurde aus Neutronenstreuexperimenten an flüssigem D₂O ein Wert von 0,983 nm erhalten (POWLES 1981). Dieser Wert liegt zwischen dem Wert für das isolierte Molekül in der Gasphase (0,96 nm) und dem Abstand in Eis von 0,101 nm und wurde zuweilen als

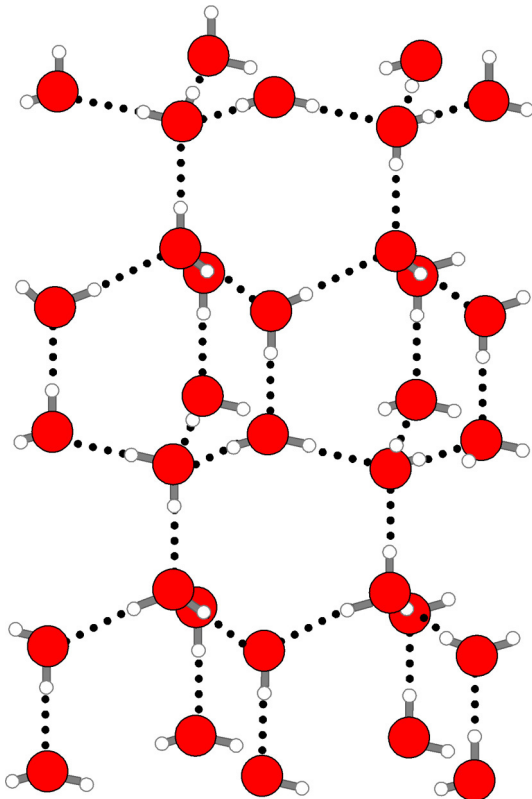


Abb. 1.2-2: Struktur der festen Phase (Eis; Modifikation E_h).

Hinweis auf die kooperative Natur des Wasserstoffbrückennetzwerkes im flüssigen Wasser interpretiert. Für den intermolekularen H...O-Abstand wurde von NARTEN et al. (1982) ein Wert von 0,186 nm publiziert. Die Streuexperimente legen die Vorstellung von nahezu linearen Wasserstoffbrücken nahe.

Das heutige Verständnis von Struktur und Eigenschaften des flüssigen Wassers auf molekularer Ebene stützt sich außer auf experimentelle Daten auch auf quantenmechanische Berechnungen und Simulationsrechnungen. Eine Übersicht findet sich in LUDWIG (2001) sowie in LUDWIG & PASCHEK (2005). Die Zahl der nächsten Nachbarn eines Wassermoleküls liegt demnach zwischen vier bis fünf. Dabei gehen von einem Wassermolekül drei bis vier Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Bindungsenergie pro intakter Wasserstoffbrückenbindung beträgt etwa 12 kJ/mol (LUDWIG & PASCHEK 2005). Man geht von einem raumerfüllenden Zufallsnetzwerk mit einem hohen Anteil an tetraedrisch koordinierten Einheiten aus. Aus molekuldynamischen Untersuchungen gibt es Hinweise auf einen geringen Anteil von Netzwerkdefekten mit einem schwach gebundenen fünften Nachbarmolekül. Diesen gegabelten Wasserstoffbrücken wird eine besondere Bedeutung für die Dynamik der Wassermoleküle zugeschrieben (SCIORTINO et al. 1991) und somit für die aussergewöhnlichen Transporteigenschaften des Wassers.

In gewöhnlichem hexagonalem Eis (E_h) ist die raumerfüllende tetraedrische Koordination unendlich fortgesetzt. Der Bindungswinkel des Wassermoleküls ist zum typischen Tetraederwinkel von 109,5 ° aufgeweitet (*Abb. 1.2-2*).

Physikalisch-chemischer Steckbrief

Viele Anomalien des Wassers im Bereich bis 100 °C resultieren aus der Wasserstoffbrückenbindung. Wichtige Stoffeigenschaften von Wasser sind in *Tab. 1.2-2* aufgeführt. Ausführlichere Daten sind in ULLMANN (1996) und in WAGNER & PRUSS (2002) zu finden.

Bei den Stoffeigenschaften des Wassers zeigen sich folgende Besonderheiten, wenn man den Vergleich mit atomaren oder nicht wasserstoffbrückegebundenen molekularen Flüssigkeiten ähnlicher Molekülgröße zieht:

- Der Schmelzpunkt von Eis ist erstaunlich hoch, betrachtet man den abnehmenden Gang der Schmelzpunkte mit sinkender Ordnungszahl innerhalb der Reihe der Hydride der sechsten Hauptgruppe. Dieses Verhalten hat Wasser mit mehreren Hydriden und Halogeniden der 4., 5., 6. und 7. Hauptgruppe gemeinsam, bei denen man außergewöhnlich hohe

Eigenschaft	Wert	Tab. 1.2-2: Stoffdaten von Wasser. Wo nicht anders vermerkt, beziehen sich die Angaben auf Wasser in seiner natürlichen Isotopenzusammensetzung und auf Atmosphärendruck (1 atm = 101.325 Pa).
Molare Masse M	18,012 g/mol	
Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^\circ$	-286,2 kJ/mol	
Standardbildungsentropie $\Delta_f S^\circ$	69,98 J/(mol×K)	
Schmelzpunkt θ_m	0°C	
Siedepunkt θ_b	100°C	
Tripelpunkt	$\theta_t = 0,01^\circ\text{C}$, $p_t = 6,133 \times 10^2 \text{ Pa}$	
Kritischer Punkt	$\theta_c = 373,98^\circ\text{C}$, $p_c = 22,05 \times 10^6 \text{ Pa}$, $\rho_c = 322 \text{ kg/m}^3$	
Dichte ρ		
flüssiges Wasser	997,05 kg/m ³ (25°C) 999,87 kg/m ³ (0°C)	
Eis E_h	916,8 kg/m ³ (0°C)	
Thermischer Ausdehnungskoeffizient α	257,1 × 10 ⁻⁶ /K (25°C)	
	$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$	
Isotherme Kompressibilität χ_T	4,525 × 10 ⁻⁴ /Pa	
	$\chi_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$	
Spezifische Wärmekapazität c_p		
flüssiges Wasser	4,180 kJ/(kg×K) (25°C) 4,191 kJ/(kg×K) (10°C) 4,228 kJ/(kg×K) (0°C)	
Eis	2,072 kJ/(kg×K) (0°C)	
Dampfdruck p	3176,2 Pa (25°C) 1228 Pa (10°C) 611 Pa (0°C)	
Spezifische Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}} h$	2243,7 kJ/kg (25°C) 2256,6 kJ/kg (100°C)	
Spez. Schmelzenthalpie $\Delta_{\text{fus}} h$	333,69 kJ/kg (0°C)	
Kryoskopische Konstante K_f	1,853 K kg/mol	
Ebullioskopische Konstante K_b	0,515 K kg/mol	
Oberflächenspannung σ	7,423 × 10 ⁻² N/m (10°C) 7,20 × 10 ⁻² N/m (25°C) 5,891 × 10 ⁻² N/m (100°C)	
Dynamische Viskosität η	0,8903 × 10 ⁻³ Pa×sec (25°C) 1,307 × 10 ⁻³ Pa×sec (10°C)	
Brechungsindex n	1,3325 für $\lambda = 589 \text{ nm}$ (25°C)	
Dielektrizitätszahl ϵ	78,46 (25°C) 87,81 (0°C)	
Schallgeschwindigkeit c_{sound}		
in destilliertem Wasser	1.496,7 m/sec	
in Meerwasser	1.531 m/sec	
Wärmeleitfähigkeit λ		
flüssiges Wasser	0,602 W/(K×m) (20°C) 0,565 W/(K×m) (0°C)	
Eis	2,25 W/(K×m) (0°C)	
Ionenprodukt K_w	1,008 × 10 ⁻¹⁴ (pK _w = 14,00) (25°C) 0,292 × 10 ⁻¹⁴ (pK _w = 14,53) (10°C) 0,184 × 10 ⁻¹⁴ (pK _w = 14,73) (5°C) 0,114 × 10 ⁻¹⁴ (pK _w = 14,94) (0°C)	

- Schmelz- und Siedepunkte für die Verbindung des jeweils ersten Elementes einer Gruppe findet.
- Beim Schmelzen von Eis E_h bei Atmosphärendruck erfolgt eine Volumenkontraktion um 8,2%. Diese anomale Volumenkontraktion – die meisten Substanzen dehnen sich beim Schmelzen aus – hat zur Folge, dass für Wasser eine Gefrierpunktniedrigung bei steigendem Druck beobachtet wird: »Eis schmilzt unter Druck«. Bei 0°C wird der Gefrierpunkt durch einen Druck von $1,33 \times 10^7\text{ Pa}$ um 1°C erniedrigt.
 - Die Abhängigkeit des molaren Volumens von flüssigem Wasser von Druck und Temperatur zeigt Extrema. Die Dichte des flüssigen Wassers hat ein Maximum bei $3,98^\circ\text{C}$.
 - Der thermische Ausdehnungskoeffizient α von flüssigem Wasser ist um eine Größenordnung niedriger als bei anderen molekularen Flüssigkeiten. Der Wert für die isotherme Kompressibilität χ_T zeigt, dass Wasser für eine molekulare Flüssigkeit eher wenig kompressibel ist.
 - Die dynamische Viskosität des Wassers ist höher als die vergleichbarer nicht wasserstoffbrückegebundener Flüssigkeiten. Dabei ist die Druckabhängigkeit der Viskosität anomal: die Viskosität nimmt unter Druck ab und erreicht ein Minimum bei ca. 60 MPa (dies entspricht einer etwa 6 km hohen Wassersäule).
 - Die Oberflächenspannung von Wasser ist höher als

- die der meisten, auch der meisten wasserstoffbrückegebundenen Flüssigkeiten.
- Im Temperaturbereich bis 130°C steigt die Wärmeleitfähigkeit des flüssigen Wassers mit steigender Temperatur.
- Flüssiges Wasser besitzt eine hohe spezifische Wärmekapazität, die sich im Bereich bis 100°C nur wenig ändert.
- Die Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}} h$ von Wasser ist anomal hoch, sie beträgt, ähnlich wie auch die spezifische Wärmekapazität, fast das Vierfache des für vergleichbare nicht-wasserstoffbrückegebundene Flüssigkeiten typischen Wertes. Der Unterschied wird der Energie der Wasserstoffbrücken zugeschrieben. Dazu passt, dass die Verdampfungsenthalpie des Wassers auch im Verhältnis zur Schmelzenthalpie sehr hoch ist.

Die Tatsache, dass sich Wasser beim Gefrieren ausdehnt, hat u.a. zum uns vertrauten Erscheinungsbild der Natur geführt: Aufgrund seiner hohen Oberflächenspannung dringt Wasser leicht in die Spalten von Gesteinen ein. Beim Gefrieren spaltet es den Stein, so kam es letzten Endes zur Bildung von Böden.

Dass Wasser seine höchste Dichte nicht am Gefrierpunkt, sondern bei etwa 4°C erreicht (Abb. 1.2-3) ist essenziell für die Temperaturschichtung und Zirkulation in Seen und führt dazu, dass Süßwasserseen und Flüsse von der Oberfläche beginnend nach unten ge-

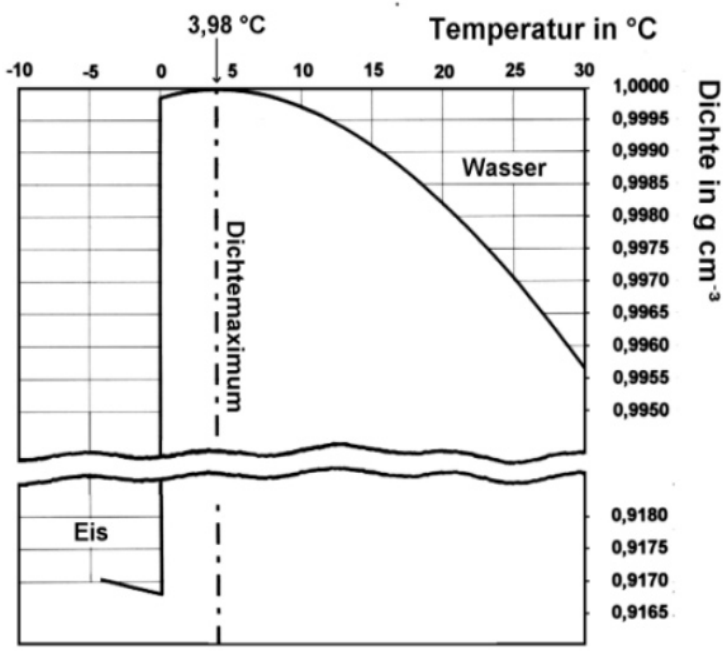


Abb. 1.2-3: Abhängigkeit der Dichte flüssigen Wassers von der Temperatur.

frieren. Dies ist für das Leben in den Binnengewässern bedeutsam. In Salzwasser verläuft die Eisbildung ab einer Salinität von etwa 24.7 wegen der unterschiedlichen Abhängigkeiten der Temperatur des Dichtemaximums und des Gefrierpunktes vom Salzgehalt prinzipiell anders als in Süß- und Brackwasser. So liegt bei Ozeanwasser die Temperatur des Dichtemaximums unterhalb des Gefrierpunktes. Hier erlischt die thermische Konvektion nicht, sondern es wird eine größere Wassersäule auf den Gefrierpunkt abgekühlt. Die sich bildenden Eisteilchen schwimmen auf und bilden einen amorphen Eisbrei, der zusammenfriert, zerbricht und den Ausgangspunkt für das Meereis bildet. Die mit der Eisbildung oder Eisschmelze zusammenhängenden Salzgehaltsschwankungen sind bedeutsam wegen ihres Einflusses auf die sog. thermohaline Konvektion im Meer (HUPFER & KUTTLER 2006). Viele der in Tab. 1.2-2 aufgeführten Stoff- und Transportgrößen sind nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Salzgehalt des Wassers abhängig, diese Abhängigkeiten bestimmen in komplexer Weise die mit den Aktivitäten der Ozeane verbundenen Energie- und Stoffkreisläufe.

Die hohe Wärmekapazität des Wassers steht für seine Fähigkeit, beachtliche Mengen thermischer Energie zu speichern. So werden über die Meeresströmungen wie z.B. den Golfstrom, riesige Wärmemengen aus den wärmeren in die kälteren Klimazonen transportiert. Die Ozeane fungieren somit als große Thermostaten. Nicht nur für das Klima der Erde, auch für die Regulierung des Wärmehaushalts von Organismen ist die hohe Wärmekapazität des Wassers von Bedeutung. Sie trägt mit dazu bei, isotherme Bedingungen in den Organismen von Warmblütern aufrechtzuerhalten; zusätzlich verhindert die recht hohe Wärmeleitfähigkeit des Wassers ernsthafte lokale Temperaturfluktuationen.

Sehr reines Wasser weist eine elektrische Leitfähigkeit von 0,03 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf. Ursache hierfür ist die Autoprotolyse des Wassers (s. Gleichung 4). Die an realen Wässern gemessenen Leitfähigkeiten sind aber meistens beträchtlich höher (s. Tab. 1.2-3); sie rühren im Wesentlichen von gelösten ionogenen Wasserinhaltsstoffen her. Wasser als starkes Dielektrikum – seine Dielektrizitätskonstante ist eine der höchsten für Flüssigkeiten bekannten – ist ein ausgezeichnetes Lösemittel für Salze und auch für Gase, die zu Solvolyse mit nachfolgender Dissoziation befähigt sind (z.B. CO_2).

Eine für den Kreislauf des Wassers bedeutsame Stoffeigenschaft ist seine Verdampfungsenthalpie. Mit ihr steht die Flüchtigkeit in Zusammenhang, die den Anteil des Wassers bedingt, der in die Gasphase, d.h. die Atmosphäre übergehen kann.

Die Frage nach dem Zustandekommen des globalen Wasserhaushalts lässt sich nicht einfach beantworten.

Bedingungen für eine Hydrosphäre als Voraussetzung für das Leben sind:

- Der Planet muss genug Wasser eingefangen haben, um einen Ozean zu bilden.
- Dieses Wasser muss aus dem Erdinnern an die Oberfläche gedrungen sein.
- Es darf nicht in das All entschwinden.
- Es muss im Wesentlichen in flüssiger Form vorliegen.

All diese Bedingungen sind für die Erde erfüllt. Die Grundlagen leiten sich aus dem Urzustand der Materie ab und umfassen Größe, Bahn, Rotation und chemische Zusammensetzung der Erde.

Der blaue Planet

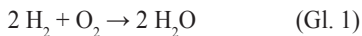
Die Existenz irdischen Wassers wird auf mindestens 3,8 Mrd. Jahre geschätzt, da auch die ältesten Sedimentgesteine in diese geologische Zeit datiert werden. Über die Entstehung des irdischen Wassers gibt es keine konkreten Daten, aber einige plausible Theorien. Es ist anzunehmen, dass die Planetenbildung aus kondensierenden Gasen und gravitationsbedingten Zusammenlagerungen von Materie erfolgte. Die aus vielfältigen Zusammenstößen resultierende Hitze und die Flüchtigkeit des Wassers lassen es unwahrscheinlich erscheinen, dass H_2O in freier Form in dieser Phase bereits existierte. In Meteoriten hat man carbonathaltige und silikatische Komponenten gefunden, die Wasser in gebundener Form (bis zu 20%) enthielten. Die Hypothese scheint damit plausibel, dass Wasser in gebundener Form zur Erde gebracht wurde. Die hohen Temperaturen innerhalb der Erde könnten zu einem »Abdestillieren« des Wassers aus den wasserhaltigen Mineralien geführt haben. Es bildete zusammen mit anderen flüchtigen Komponenten wie Kohlenstoffdioxid, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Ammoniak und Methan eine Dampfatosphäre. Bei der Abkühlung der Erde, die vor 4,5 Mrd. Jahren erfolgte, kondensierte das Wasser auf die Erdoberfläche, während die Kohlenoxide und der Stickstoff in der Gasphase blieben.

Die Entstehung von sog. juvenilem Wasser durch Ausgasung gebundenen Wassers aus dem tiefen Erdinnern wird für die gegenwärtige geologische Epoche mit etwa 0,3 km^3/Jahr angegeben.

Die Gesamtmenge des Wassers auf der Erdoberfläche kann über die geologischen Zeiten hinweg als relativ konstant angenommen werden. Grund hierfür ist die natürliche Kühlfalle, die ca. 15 km über der Erdoberfläche ein Entweichen in das Weltall verhindert. Die energiereiche Sonnenstrahlung kann im äußeren Bereich der Erdatmosphäre zu einer Photodissoziation des Wassers führen. Der entstehende Wasserstoff ent-

weicht ins All, während der Sauerstoff im Wesentlichen in die Atmosphäre zurückkehrt. Wegen des geringen Vorkommens von Wasser in der oberen Atmosphäre ist die Menge photodissoziierter Wasserdampfes jedoch gering ($4,8 \times 10^{-4} \text{ km}^3/\text{Jahr}$).

Das Entweichen von Gasen von der Oberfläche ins All ist im Wesentlichen von zwei Faktoren abhängig: der aus Masse und Radius der Erde abgeleiteten Erdanziehung und der Masse des Moleküls oder Atoms selbst. Diese Zusammenhänge sind sehr sensibel. So ändert z.B. die Verdoppelung der Molekülmasse das Entweichen ins All um mehrere Größenordnungen. Für Helium bedeutet das ein Entweichen ins All, das in etwa dem Ausgasen aus dem Erdinnern entspricht. Neon hingegen wird fast vollständig in der Erdatmosphäre zurückgehalten. Eine Erklärung für das Entweichen von Gasen ins All liefert die Gaskinetik. Um die Erdanziehung zu überwinden, muss ein Molekül eine Geschwindigkeit von etwa 11 km/sec haben. Das ist deutlich mehr als die Durchschnittsgeschwindigkeit der meisten Moleküle am Rande der Atmosphäre. Die Durchschnittsgeschwindigkeit der Gasmoleküle hängt vor allem von der Temperatur ab. Sie wird für den Außenbereich der Erdatmosphäre auf etwa 1.500 K geschätzt. Auch das Wasserstoffmolekül (H_2) hat eine relativ kurze Verweildauer und damit eine geringe Häufigkeit in der Atmosphäre. Außerdem wird der beispielsweise von Bakterien gebildete Wasserstoff in der Atmosphäre mit Sauerstoff zu Wasser umgesetzt, was seine Konzentration ebenfalls herabsetzt (Gleichung 1).



Andererseits kann auch Wasser durch solare UV-Strahlung in freie H-Atome zerlegt werden, die äußerst flüchtig sind. Allerdings gelangen nur wenige Wassermoleküle bis in die Stratosphäre, wo sie der UV-Strahlung ausgesetzt sind.

Das universelle Lösemittel

Auf Grund seines polaren Charakters ist Wasser ein gutes Lösemittel für Salze, polare organische Verbindungen und Gase. Im hydrologischen Kreislauf kommt es als Lösemittel mit einer Vielzahl fester Phasen wie Staub, Böden, Gesteine und Pflanzen in direkte Wechselwirkung. Es resultiert das Prinzip: Was in Kontakt mit Wasser war, spiegelt sich in seinen Inhaltsstoffen wider.

Wasser besitzt für eine Vielzahl von Stoffen ein stark ausgeprägtes Lösevermögen. Dies ist eine der Ursachen dafür, dass fast alle biochemischen Vorgänge

in der wässrigen Phase ablaufen und dass Wasser als Reaktionsmedium für die Stoffwechselfvorgänge von lebenden Zellen unentbehrlich ist.

Lösungen sind homogene flüssige Phasen, die aus zwei oder mehr Bestandteilen zusammengesetzt sind. Das kennzeichnende Merkmal der wässrigen Lösungen ist das hohe Ausmaß der Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen und den Wassermolekülen. Dabei beobachtet man je nach der Art der gelösten Substanzen unterschiedliche Zusammenhänge, und zwar sowohl bezüglich der Art der Wechselwirkung als auch der damit verbundenen Auswirkungen auf die Wasserstruktur in der Umgebung des gelösten Teilchens.

Lösen von Salzen (Elektrolyten)

Unter Elektrolyten versteht man allgemein Stoffe, die den elektrischen Strom durch Ionenwanderung leiten. Wässrige Elektrolytlösungen entstehen also dann, wenn ein Stoff XY im Wasser in seine Ionenbestandteile nach dem Schema



dissoziiert. Die positiven Ionen X^+ bezeichnet man dabei als Kationen, die negativen Ionen Y^- als Anionen.

Bei der Lösung von Elektrolyten kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen den Ionen des Elektrolyten und den H_2O -Dipolen. Dies führt zu einem der wichtigsten Effekte bei Lösungsvorgängen im Wasser, der sogenannten Hydratation. Darunter versteht man die Anlagerung der polaren H_2O -Moleküle an die gelösten Ionen. Um das Ion bildet sich dabei eine primäre Hydrathülle aus, an die sich weitere Wassermoleküle mit schwächerer Verknüpfung anlagern; d.h. die Intensität der Wechselwirkung nimmt vom zentralen Ion aus betrachtet nach außen allmählich ab.

Das Ausmaß der Hydratation ist abhängig von der Ladung, d.h. der Wertigkeit und dem Radius des Ions bzw. dem Verhältnis dieser beiden Größen. In der Regel nimmt die Hydratation von Kationen mit zunehmender Ladung und abnehmendem Radius zu. Anionen sind

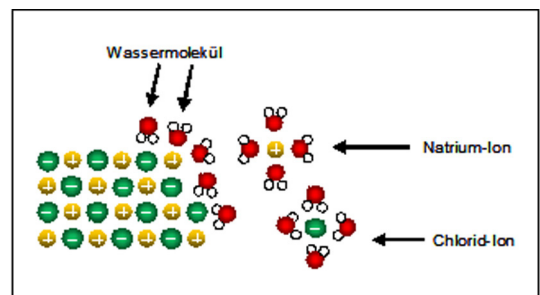


Abb. 1.2-4: Schematische (zweidimensionale) Darstellung der Lösung eines NaCl-Kristalls

gewöhnlich weniger hydratisiert als Kationen. Die Anzahl der angelagerten Wassermoleküle wird durch die Hydratationszahl angegeben, deren Bestimmung aber erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Eine oktaedrische Koordinationssphäre tritt bei vielen Kationen bevorzugt auf.

Wie man sich diesen Lösevorgang bei Elektrolyten vorstellen kann, soll am Beispiel der Lösung von NaCl, die in *Abb. 1.2-4* vereinfacht dargestellt ist, gezeigt werden.

Beim Kontakt des NaCl-Kristalls mit Wasser trennen die H₂O-Moleküle mit der Oberfläche des Kristalls in Wechselwirkung. Die von der Struktur herrührende polare Natur der Wassermoleküle bedingt, dass sich die negativen Pole der Moleküle an die positiven Na⁺-Ionen und die positiven Pole an die negativen Cl⁻-Ionen anlagern. Dieser Vorgang ist stark exotherm, d.h. es wird Wärme frei, da die Hydratationsenthalpie der Ionen in diesem Fall größer ist als ihre Gitterenergie.

Dies führt dazu, dass die im Kristall bestehende Ionen-Ionen-Bindung überwunden wird, die Ionen

sich aus dem Gitterverband lösen und somit in der Lösungsphase frei bewegliche, hydratisierte Ionen entstehen. Die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers verhindert eine Vereinigung der entgegengesetzt geladenen Ionen zu gelösten neutralen Molekülen, da die Coulombkraft umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstanten ist und die elektrostatische Anziehung zwischen den Ionen dadurch sehr gering wird. Diese hydratisierten Ionen sind für die elektrische Leitfähigkeit der Lösung verantwortlich. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes wandern die positiv geladenen Ionen (Kationen) zur Kathode (negativer Pol), die negativ geladenen Ionen (Anionen) zur Anode (positiver Pol). In der Nachbarschaft der Hydrathüllen ist die normale Assoziationsstruktur des Wassers gestört. Zwischen geordneten Hydratationsbereichen und der ungestörten Wasserstruktur befinden sich sogenannte »Verwerfungszonen« mit einer teilweise gebrochenen Wasserstruktur. Die beschriebenen Effekte der Wechselwirkung zwischen den Elektrolytteilchen und den H₂O-Molekülen sowie die große Dielektrizitätskonstante des Wassers erklären die hohe Löslichkeit der meisten Elektrolyte.

Einige Salze verstärken in wässriger Lösung die Wasserstruktur (z.B. Al₂(SO₄)₃, MgSO₄), andere bauen sie ab (z.B. NH₄Cl, KNO₃). *Tab. 1.2-3* zeigt die typischen Salzgehalte einiger Wasserarten. Die Löslichkeitsprodukte einiger schwerlöslicher Salze und Hydroxide sind in *Tab. 1.2-4* zusammengestellt.

Tab. 1.2-3: Elektrische Leitfähigkeit κ verschiedener Wässer (nach BENDLIN 1995).

Wasserart	κ in μS/cm
Reinstwasser	0,055 (25 °C) ^{a)}
vollentsalztes Wasser	0,1 ... 1 (25 °C) ^{a)}
Trinkwasser	30 ... 2.000 (25 °C) ^{a)}
Brackwasser	ca.12.000
	(für die Salinität S=10, 10°C) ^{b)}
Meerwasser	ca.38.000
	(für die Salinität S=35, 10°C) ^{b)}
<i>Beispiele:</i>	
Bodenseewasser	322 (25 °C) ^{c)}
Münchener Grundwasser	537 (25 °C) ^{c)}
Uferfiltrat, Rhein bei Düsseldorf	702 (25 °C) ^{c)}

- a) aus BENDLIN (1995)
- b) aus POISSON (1980)
- c) aus ULLMANN (1996)

Tab. 1.2-4: Löslichkeitsprodukte schwerlöslicher Elektrolyte

Elektrolyt	Löslichkeitsprodukt
CaSO ₄ •2H ₂ O	2,5 × 10 ⁻⁵ [mol/Liter] ²
MgCO ₃	1,3 × 10 ⁻⁵ [mol/Liter] ²
Ca(OH) ₂	8,0 × 10 ⁻⁶ [mol/Liter] ³
CaCO ₃	4,8 × 10 ⁻⁹ [mol/Liter] ²
AgCl	1,6 × 10 ⁻¹⁰ [mol/Liter] ²
FeCO ₃	2,1 × 10 ⁻¹¹ [mol/Liter] ²
Mg(OH) ₂	5,5 × 10 ⁻¹² [mol/Liter] ³
Al(OH) ₃	1,0 × 10 ⁻³³ [mol/Liter] ⁴
Fe(OH) ₃	1,0 × 10 ⁻³⁸ [mol/Liter] ⁴

Tab. 1.2-5: Funktionelle Gruppen und Anzahl ihrer Protonendonator- (PD) bzw. -akzeptorstellen (PA).

Gruppe (Verbindung)		PD	PA
Wasser	H— \bar{O} H	2	2
Hydroxyl-	R— \bar{O} H	1	2
Carbonyl-	R ₂ C= \bar{O}	0	2
Carboxyl-	R— $\begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \\ \\ OH \end{array}$	1	4
Amino- (primary)	R— \bar{N} H ₂	2	1
Amino- (secondary)	R ₂ \bar{N} —H	1	1
Amino- (tertiary)	R ₃ N	0	1

Tab. 1.2-6: Löslichkeit der Luftbestandteile bei 20° C in Wasser.

Gas	K_H (20°C)	Anteil in Luft	Konz. im Wasser		Anteil in der in Wasser gelösten Luft
	mol/(m ³ ×Pa)	Vol %	mol/m ³	g/m ³	Vol %
N ₂	0,691×10 ⁻⁵	78,03	0,539	15,09	64,3
O ₂	1,366×10 ⁻⁵	20,99	0,287	9,18	34,3
CO ₂	38,66×10 ⁻⁵	0,03	0,012	0,51	1,4

Lösen von organischen Stoffen

Die meisten organischen Stoffe sind Nichtelektrolyte und liegen im Wasser als undissoziierte Moleküle vor. Dabei kann man hinsichtlich der Art des Lösemechanismus zwischen polaren und unpolaren Stoffen unterscheiden.

Unpolare Moleküle, wie z.B. Kohlenwasserstoffe, werden beim Lösen vor allem in die zwischenmolekularen Hohlräume, die auf die tetraedrische Anordnung der H₂O-Moleküle zurückzuführen sind, eingelagert. Dieser Vorgang führt in der Regel zu einer Verstärkung der Wasserstruktur. In der nächsten Umgebung der gelösten Moleküle liegt dabei eine höhere Zahl von Wasserstoffbrückenbindungen vor als in weiterem Abstand. Diese stärkere Strukturierung hat zur Folge, dass die Löslichkeit derartiger Stoffe relativ gering ist, was unter anderem hinsichtlich der Gewässerverschmutzung durch Mineralöl, Pestizide, Pharmaka und andere Xenobiotika praktische Bedeutung hat. Die Konzentrationen dieser gelösten Stoffe sind in der Regel geringer als mg/Liter.

Polare organische Moleküle bestehen aus einem unpolaren Molekülteil und bestimmten funktionellen Gruppen, durch die das Molekül eine unsymmetrische Ladungsverteilung und somit seinen polaren Charakter erhält. Die Wirkung dieser funktionellen Gruppen auf das Lösungsverhalten ist auf das Vorhandensein von aktiven H-Atomen (Protonendonatorfunktion) oder Atomen mit freien Elektronenpaaren (Protonenakzeptorfunktion), die wie beim H₂O-Molekül für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken verantwortlich sind, zurückzuführen. In Tab. 1.2-5 sind einige Beispiele für derartige funktionelle Gruppen aufgeführt.

Die polaren Substanzen haben mit ihrer Fähigkeit zur H-Brückenbildung somit ähnliche Eigenschaften wie das H₂O-Molekül selbst und können sich mit diesen zu Assoziaten zusammenlagern (Prinzip: Similia similibus solvuntur – Ähnliches löst sich in Ähnlichem). Dadurch erklärt sich die hohe Löslichkeit dieser Verbindungen, die bis zur vollständigen Mischbarkeit gehen kann. Je unpolarer und größer allerdings die organischen Reste R sind, desto geringer ist die Wasserlöslichkeit der Verbindung.

Lösen von Gasen

Der im natürlichen Wasserkreislauf häufige Kontakt des Wassers mit der Atmosphäre führt dazu, dass sich die Luftbestandteile, also vor allem die Gase Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxid, im Wasser lösen. Für die Löslichkeit von Gasen in Wasser gilt mit einer für die praktischen Belange hinreichenden Genauigkeit das Gesetz von Henry-Dalton:

$$c_i = K_H \cdot p_i \quad (\text{Gl. 3})$$

Darin ist

c_i = Konzentration des Gases i im Wasser in mol/m³,
 p_i = Partialdruck des Gases i in der Gasphase in Pa,
 K_H = Henry-Konstante in mol/(m³×Pa).

Das Henry-Dalton-Gesetz besagt, dass der Partialdruck eines gelösten Gases über der Lösung im Gleichgewicht mit der Lösungsphase seiner Konzentration in der Lösung proportional ist. Die Henry-Konstante nimmt in der Regel mit steigender Temperatur ab, wodurch die Löslichkeit der Gase kleiner wird. Die geringfügige Abhängigkeit der Konstanten vom Druck und vom Salzgehalt des Wassers kann für praktische Rechnungen meist vernachlässigt werden.

Mit dem Partialdruck p_i eines Gases, der sich unter Anwendung der Gesetzmäßigkeiten für ideale Gasmischungen als Produkt aus dem Volumenanteil des Gases und dem Gesamtdruck ergibt, kann man aus Gleichung 3 die Konzentration c_i im Wasser nach Einstellung des Lösegleichgewichts errechnen. Die Konzentration ergibt sich dabei in der Einheit mol/m³. Zur Umrechnung in die häufiger angewendete Einheit g/m³ (= mg/Liter) müssen die so erhaltenen Zahlenwerte mit der jeweiligen molaren Masse M_i des gelösten Gases i multipliziert werden.

In trockener Luft liegen die Partialdrücke der Gase Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff bei 7,803×10⁴ Pa, 2,099×10⁴ Pa und 0,003×10⁴ Pa. In Tab. 1.2-6 sind die für eine Temperatur von 20° C resultierenden Löslichkeiten dieser Luftbestandteile in Wasser angegeben.

Es geht aus Tab. 1.2-6 klar hervor, dass sich das CO₂ relativ gut in Wasser löst und auch der Sauerstoff noch besser löslich ist als der Stickstoff. Dieser Sach-

verhalt ist für das Leben in Gewässern von entscheidender Bedeutung. Die Lösung von CO₂ im Ozean zusammen mit den nachgelagerten Umsetzungen dieses Gases ist klimarelevant und bedeutsam für den Kohlenstoffkreislauf.

Reaktionsvielfalt

Die für Lebensvorgänge wohl bedeutendste Funktion des flüssigen Wassers ist seine Rolle als Reaktionsraum für die Vielfalt der im Wasser löslichen Stoffe, die nicht nur verteilt werden, sondern zueinander diffundieren und miteinander reagieren können.

Die Reaktionen lassen sich sinnvoll unterteilen in:

- Säure/Base-Reaktionen
- Redox-Reaktionen
- Komplexierungs-Reaktionen
- Sorption/Desorption
- Kondensation/Hydrolyse

Dabei werden entweder Hydroniumionen (H₃O⁺), Elektronen (e⁻) oder Elektronenpaare übertragen oder Wassermoleküle ausgetauscht und Phasenübergänge (flüssig/fest) vollzogen. Durch katalytische Wirkungen werden viele Reaktionen noch beschleunigt. Hierzu gehören auch photokatalytische und biochemische Umsetzungen durch Enzyme.

Eine der wichtigsten Reaktionen ist die Autoprotolyse des Wassers (Gleichung 4):



Ihr thermodynamisches Gleichgewicht liegt stark auf der linken Seite. Das Produkt der Ionenaktivitäten a beträgt bei 25°C:

$$K_w = a(\text{H}_3\text{O}^+) \times a(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{Liter}^2 \quad (\text{Gl. 5})$$

Nach Gleichung 6 ist der pH-Wert definiert, der als Maß für die Säurestärke dient:

$$\text{pH} = -\log_{10} a(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (\text{Gl. 6})$$

Vom Wasser haben wir's gelernt

Die fundamentale Bedeutung des Wassers für das Leben hat die Menschheit zu allen Zeiten stark geprägt. Dies betrifft die fundamentalen Lebensbedürfnisse ebenso wie die Faszination und Mystik, die vom Wasser ausgehen. Wasser zieht sich als blauer Faden durch die gesamte Menschheitsentwicklung. Vorkommen, Verfügbarkeit, Eigenschaften und Verhalten sind uns allerdings so selbstverständlich geworden, dass uns das Wissen um die Bedeutung der Einzigartigkeit des Wassers und um die Verantwortung für den nachhaltigen Umgang mit ihm zu entgleiten droht.

Literatur

- BALL P. (2001): H₂O: Biographie des Wassers. Piper, München. 476 pp.
- BENDLIN H. (Hrsg.) (1995): Reinstwasser von A bis Z: Grundlagen und Lexikon. VCH-Verlag, Weinheim. 211 pp.
- FRIMMEL F. H. (Hrsg.) (1999): Wasser und Gewässer – Ein Handbuch. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. 534 pp.
- HUPFER P. & KUTTLER W (Hrsg.) (2006): Witterung und Klima. 12., überarbeitete Auflage. Teubner, Wiesbaden. 554 pp.
- HÖLL K. (2010): Wasser. Nutzung im Kreislauf. Hygiene, Analyse und Bewertung. R. NIEßNER (Hrsg.). De Gruyter, Berlin, New York. 9. neue bearbeitete Auflage. 1020 pp.
- LUDWIG R. (2001): Wasser - Von Clustern in die Flüssigkeit. Angewandte Chemie 113: 1856-1876.
- LUDWIG R. & PASCHEK D. (2005): Anomalien und Rätsel Wasser. Chemie in unserer Zeit 39: 164-175.
- PAULING L. (1939): The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, New York.
- POWLES J. G. (1981): The Structure of the Water Molecule in Liquid Water. Mol. Phys. 42: 757-765.
- ODUTOLA J. A. & DYKE T. R. (1980): Partially Deuterated Water Dimers: Microwave Spectra and Structures. J. Chem. Phys. 72: 5062-5070.
- NARTEN A. H., THIESSEN W. E. & BLUM L. (1982): Atom Pair Distribution Functions of Liquid Water at 25 °C from Neutron Diffraction. Science 217: 1033-1034.
- POISSON A. (1980) Conductivity/Salinity/Temperature Relationship of Diluted and Concentrated Standard Seawater. IEEE J. Oceanic Eng. OE-5: 41-50.
- SCIORTINO F., GEIGER A. & STANLEY H. E. (1991): Effect of Defects on Molecular Mobility in Liquid Water. Nature 354: 218-221.
- ULLMANN's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1996): Water. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Volume A28.
- WAGNER W. & PRUß A. (2002): The IAWPS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. J. Phys. Chem. Ref. Data 31: 387-535.
- WALRAFEN G. E. (1964): Raman Spectral Studies on Water Structure. J. Chem. Phys. 40: 3249-3256.
- WILDERER P. (Ed.) (2011): Treatise on Water Science. Volume 1: Management of Water Resources (edited by P. ROGERS). Volume 2: Hydrology (edited by S. UHLENBROOK). Volume 3: Aquatic Chemistry and Microbiology (edited by F. H. FRIMMEL). Volume 4: Water Quality Engineering (edited by K. HANKAI & T. VEREIJKEN). Elsevier, Amsterdam, and IWA Publishing, London. 3750 pp.

Dr. Birgit Gordalla

Dr. Margit B. Müller

Prof. Dr. Fritz H. Frimmel

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Engler-Bunte-Institut

Engler-Bunte-Ring 1

Gebäude 40.04 - 76131 Karlsruhe

birgit.gordalla@kit.edu