Zeitschrift: Schweizer Monatshefte : Zeitschrift für Politik, Wirtschaft, Kultur

Herausgeber: Gesellschaft Schweizer Monatshefte

Band: 87 (2007)

Heft: 11

Artikel: Liquidum incognitum : flüssiges Wasser

Autor: Müller-Herold, Ulrich

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-167860

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Eis schwimmt auf Wasser, das scheint uns selbstverständlich. Für die Naturwissenschaft ist dieses Verhalten jedoch eine Anomalie, über deren Erklärung sie seit Jahrhunderten rätselt. Allen Forschungsanstrengungen zum Trotz – das Wasser bewahrt sein Geheimnis, auch wenn dies aus taktischen Gründen in der Wissenschaft heruntergespielt wird.

(7) Liquidum incognitum: flüssiges Wasser

Ulrich Müller-Herold

Wasser besitzt eine seltene Anomalie. Die üblichen, bei Raumtemperatur flüssigen Stoffe wie Alkohol und Aceton werden bei sinkenden Temperaturen und beim Gefrieren dichter und somit schwerer, was dazu führt, dass sie von unten nach oben zufrieren. Bei Wasser hingegen ist es anders: es besitzt bei 4 Grad Celsius ein Dichtemaximum. Daher bildet sich auf Seen eine Eisdecke, unter der das Wasser flüssig bleibt und Leben somit weiterbestehen kann. Beschrieben wurde die Dichteanomalie erstmals um 1660 an der Accademia del Cimento in Florenz – ihre Erklärung ist ein Problem, das die rund 350 Jahre bis heute ungelöst überdauert hat.

Denn wie kommt es zu dieser und noch etwa 60 weiteren, damit verbundenen Anomalien? Der erste kleine, aber doch folgenreiche Diskussionsbeitrag dazu findet sich in dem «Grundriss der theoretischen Physik» von 1811 des an der Universität Dorpat in Estland lehrenden Professors Georg Friedrich Parrot. Eher beiläufig äussert er die Vermutung, dass Wasser unterhalb des Punktes seiner grössten Dichte aus einer Mischung von (unsichtbaren) Eisteilchen und Flüssigkeit bestehe. Über Gehlers «Physikalisches Wörterbuch» von 1827 verbreitete sich diese Vermutung, während das Wissen über ihren Ursprung sich allmählich verlor.

Ein nächster, wahrhaft historischer Wurf gelang Wilhelm Conrad Röntgen in seiner Arbeit «Ueber die Constitution des flüssigen Wassers» von 1892 in den «Annalen der Physik und Chemie» – unmittelbar vor der Entdeckung der Strahlen, die ihn später weltberühmt machen sollten. Röntgen nahm an,

dass «flüssiges Wasser aus einem Aggregat von zwei Arten verschieden constituierter Molecüle besteht. Die Molecüle erster Art, welche wir auch Eismolecüle nennen wollen, da wir ihnen gewisse Eigenschaften des Eises beilegen wollen, gehen durch Wärmezufuhr in Molecüle zweiter Art über; wird dagegen dem Wasser Wärme entzogen, so wird ein entsprechender Theil Eismolecüle wieder zurückgebildet.»

Röntgen verallgemeinerte also die Zweikomponentenhypothese von Parrot auf sämtliche Zustände des flüssigen Wassers und verband sie mit dem Konzept eines chemischen, temperatur- und druckabhängigen Gleichgewichtes zwischen den beiden molekularen Spezies. Mit diesem Konzept vermochte er die damals bekannten vier Anomalien des Wassers qualitativ zu erklären: neben dem Dichtemaximum das anomale Verhalten der Kompressibilität zwischen null und fünfzig Grad Celsius, sowie das anomale Verhalten der Wärmeausdehnung und der Viskosität bei steigendem Druck. Zugleich ersetzte er das ursprüngliche Problem durch ein neues: Was ist die Natur dieser «Molecüle zweiter Art»? In den folgenden Jahrzehnten wurde mittels Röntgenbeugung zunächst die genauere Struktur der Eismoleküle aufgeklärt. Es sind die bekannten, V-förmig gewinkelten H-O-H Moleküle, wie sie auch im Wasserdampf vorliegen, die sich im Eis dann so zu Kristallen verbinden, dass jedes O-Atom tetraedrisch von vier H-Atomen umgeben wird, deren jedes noch an ein weiteres O-Atom gebunden ist, eine Konstruktion die als «Wasserstoffbrückenbindung» bezeichnet wird. Diese Wasserstoffbrückenbindungen sind der Grundbaustein aller heutigen Modelle der Wasserstruktur. Die Natur der hypothetischen Moleküle zweiter Art hingegen blieb im Dunkeln. Fest steht nur, dass die Zahl der Wasserstoffbrücken pro O-Atom von vier im Eiszustand bei steigender Temperatur im flüssigen Wasser stetig abnimmt.

Ab 1933 wurden immer mehr theoretische Modelle über die Natur des flüssigen Wassers entwickelt, und seit den 1970er Jahren ergänzen Computersimulationen die experimentellen Untersuchungen. Zu den Molekülen zweiter Art gesellten sich Vermutungen über Molekülverbände dritter, vierter und fünfter Art, wobei die Vorstellungen über die genaue Art der Vernetzungen unter den Molekülen und die Lage der Wasserstoffbrücken enorm variieren. Die Situation ist bei weitem zu verworren, um auf einen einfachen Nenner gebracht zu werden; viele der theoretischen Modelle erklären nur einige wenige Experimente, keines hat allgemein akzeptierte Bedeutung erlangt.

Bei soviel Hypothetischem, Vermutetem oder auch nur Denkbarem ist es gut, nach dem zu fahnden, was als bewiesen gelten kann. Zu den klarsten und schönsten Befunden gehören die Raman-Isosbesten des Wassers, wie sie insbesondere von G. E. Walrafen und Mitarbeitern um 1985 veröffentlicht worden sind. Bei der Raman-Spektroskopie geht es um Lichtstreuung infolge der molekularen Gerüstschwingungen und bei den Isosbesten (sprich: iso-sbesten) handelt es sich um Lichtspektren, die bei verschiedenen Drucken und Temperaturen aufgenommen worden sind. Schneiden sich alle diese Spektren exakt in einem Punkt, so nennt man diesen isosbestisch. Flüssiges Wasser hat zahllose Raman-Isosbesten, die ohne wenn und aber beweisen, dass flüssiges Wasser aus mindestens zwei chemischen Komponenten besteht, die sich ineinander verwandeln. Insofern bestätigen sie die Vermutungen der Forschungsgeschichte. Sie beweisen aber nicht, dass es genau zwei sind: es könnten auch mehr sein.

Ein ganz neues und bis heute aufregendes Kapitel der experimentellen Forschung wurde 1984 aufgeschlagen: Wasser bei sehr tiefen Temperaturen. Wenn Wasser unter den Gefrierpunkt abgekühlt wird, dann geht es normalerweise in einen geordneten kristallförmigen Zustand über, in kristallines Wassereis. Bei geeigneter Abkühlung kann es jedoch auch dazu kommen, dass es nicht kristallisiert, sondern zu einem Glas erstarrt – bei minus 140 Grad Celsius und normalem Druck. Gläser sind flüssigkeitsähnliche, molekular ungeordnete, sogenannte «amorphe» Festkörper. Glasartiges Wasser geringer Dichte (LDA= lowdensity amorphous ice) war seit den 1920er Jahren bekannt. 1984 entdeckten Mishima, Calvert und Whalley ein davon verschiedenes glasartiges Wasser hoher Dichte (HDA= high-density amorphous ice). Bei Temperaturen tiefer als minus 150 Grad Celsius verwandelt sich LDA bei hohen Drucken ruckartig in HDA, wobei das Volumen um 22 Prozent schrumpft. Damit war eine zuvor undenkbare und kühne Idee geboren: es gibt Substanzen (wie Wasser), von denen es mehr als eine flüssige Form gibt. Diese beiden Formen können auch koexistieren: je ein Brocken LDA und HDA können nebeneinandergelegt werden. Nach der Entdeckung dieser sogenannten Poly-Amorphie ist die Wasserforschung förmlich explodiert und zur big science geworden. Es wird vermutet, dass weltweit zwischen 50 und 100 Forschungsgruppen auf diesem Gebiet arbeiten.

Allerdings beziehen sich die Polyamorphie-Beobachtungen auf Wassermengen im Gramm-Bereich, über die molekulare Struktur hingegen sagen sie nichts. Oder vielleicht doch soviel: wenn es die beiden Molekülarten Roentgens wirklich gäbe und man aus ihnen molekular reine, ungemischte Flüssigkeiten machen könnte, so hätte die Flüssigkeit aus Eiswassermolekülen geringere Energie und tiefere Entropie, eine Flüssigkeit nur aus Molekülen der zweiten Art hingegen grössere Energie und höhere Entropie. Dasselbe gilt für LDA und HDA. Hinzu kommt, dass HDA Ähnlichkeit aufweist mit normal-flüssigem Wasser bei sehr hohen Drucken. Könnte es sein, dass HDA eine reine Flüssigkeit ist, die ausschliesslich aus Molekülen der zweiten Art besteht?

In den letzten Jahrzehnten erscheint jeden Tag mindestens eine Arbeit über Wasser, ohne dass es bisher zu einem schlüssigen molekularen Bild gekommen wäre. Dass der alltäglichste aller Stoffe allen Forschungsbemühungen zum Trotz sein Geheimnis bewahrt hat, hat forschungspsychologisch den Charakter einer narzisstischen Kränkung. Der Stil der Wissenschaftspublizistik ähnelt ja noch immer stark der Hofberichterstattung: sie rapportiert vor allem, wie so herrlich weit wir es gebracht haben. Wegen des grossen Finanzbedarfes für die Forschung ist das anders wohl gar nicht möglich: Donatoren wollen Erfolge sehen. Infolgedessen wird die vertrackte Grundlagensituation beim Wasser möglichst heruntergespielt und durch Forschungsaktivismus überdeckt.

Vielleicht verhindert gerade dies, dass nach den großen experimentellen Durchbrüchen nun auch in der Theorie entscheidend neue, frische Ideen aufkommen. Die Szene wird beherrscht von immer neuen Modellen mit Wasserstoffbrücken, die sich später einmal als dogmatisches Prokrustesbett erweisen könnten, auf das man viel zu lange alles und jedes gespannt hat. Das zumindest hindert uns, an andere, exotischere Molekülformen zu denken, die weder Wasserstoffbrücken noch eine andere halbstarre räumliche Struktur aufweisen.

Dass ausgerechnet der H-Atomkern so extrem leicht ist und sich in manchem anders als die übrigen 10 bis 100mal schwereren Atomkerne verhält, sondern eher wie die 2000mal leichteren Elektronen, ist ein Resultat aus der Quantenmechanik. Wann wird es gelingen, über die *idée fixe* der Wasserstoffbrücken hinaus daraus ernsthaft Kapital zu schlagen? Bis das allenfalls soweit ist, wird man sich weiterhin an Bertolt Brecht halten müssen, der seinen Galilei sagen lässt: Der Grund für die Armut in den Wissenschaften ist meist eingebildeter Reichtum.

ULRICH MÜLLER-HEROLD, geboren 1943, ist theoretischer Chemiker und Professor am Departement Umweltwissenschaften der ETH Zürich.