

Nanowasser – ein guter Tropfen

Diesen Artikel können
Sie als Audiodatei beziehen,
siehe: www.spektrum.de/audio

Wie verhält sich Wasser, wenn es zu Nanotröpfchen aus wenigen Molekülen schrumpft?

Von Martin K. Beyer

Man sollte meinen, das Oxid des Wasserstoffs habe nicht mehr allzu viele Überraschungen zu bieten. Etwa 71 Prozent der Erdoberfläche sind mit H_2O bedeckt, Pflanzen enthalten bis zu 95 Prozent davon, höhere Tiere wie der Mensch bis zu 75 Prozent. Bei null Grad Celsius gefriert Wasser, bei einem Umgebungsdruck von einer Atmosphäre und hundert Grad Celsius beginnt es zu siedeln. Weil die Elektronendichte des Moleküls nicht gleichmäßig verteilt ist, hat H_2O ein Dipolmoment. Das wiederum sorgt dafür, dass Salze in wässriger Lösung in positiv und negativ geladene Ionen zerfallen. Das alles ist gut erforscht und seit Langem bekannt.

Doch was geschieht, wenn ein Tropfen Wasser nur noch einen Nanometer misst, wenn er statt aus Millionen Molekülen nur aus einigen wenigen besteht? Tatsächlich erweisen sich physikalische Kennwerte wie der Gefrierpunkt nun als ungeeignet, denn sie beschreiben das Verhalten im Makrokosmos. Dass es auf der Nanoskala interessant wird, zeigt die Chemie des Lebens: Wenn Enzyme in den Zellen ihre Arbeit verrichten, benötigen manche von ihnen offenbar in ihrem aktiven Zentrum einige wenige Wassermoleküle; deren Aufgabe ist allerdings noch unklar. Werden dabei besondere Eigenschaften von »Nanowasser« genutzt? Falls ja, stellt sich sogleich die Frage: Wären technische Anwendungen denkbar?

Bei fünfzig Molekülen haben Nanotröpfchen Durchmesser von etwa einem Nanometer. Wir haben eine experimentel-

le Anordnung entwickelt, mit der wir solche Tröpfchen und sogar noch kleinere erzeugen können. Dazu pusten wir für fünfzig Mikrosekunden Helium und Wasser in ein Hochvakuum; das Gemisch expandiert rasch und kühlt sich dabei stark ab. Tröpfchen kondensieren, so genannte Wassercluster aus bis zu hundert H_2O -Molekülen. Exakt darauf abgestimmt wird mit einem Laserpuls hochreines Metall verdampft. Dabei entstehen Ionen und Elektronen, die sich in den Clustern lösen. Nunmehr elektrisch geladen, lassen sich die Tröpfchen mittels elektrischer Felder in ein Ultrahochvakuum überführen und dort in einer Penningfalle, einer Kombination aus elektrischen und magnetischen Feldern, für einige Sekunden einsperren. Der Restgasdruck dort ist mit 10^{-10} Millibar so niedrig, dass von den etwa eine Million gespeicherten Tröpfchen während des Experiments nur rund zehntausend von einem anderen Molekül oder Atom getroffen werden.

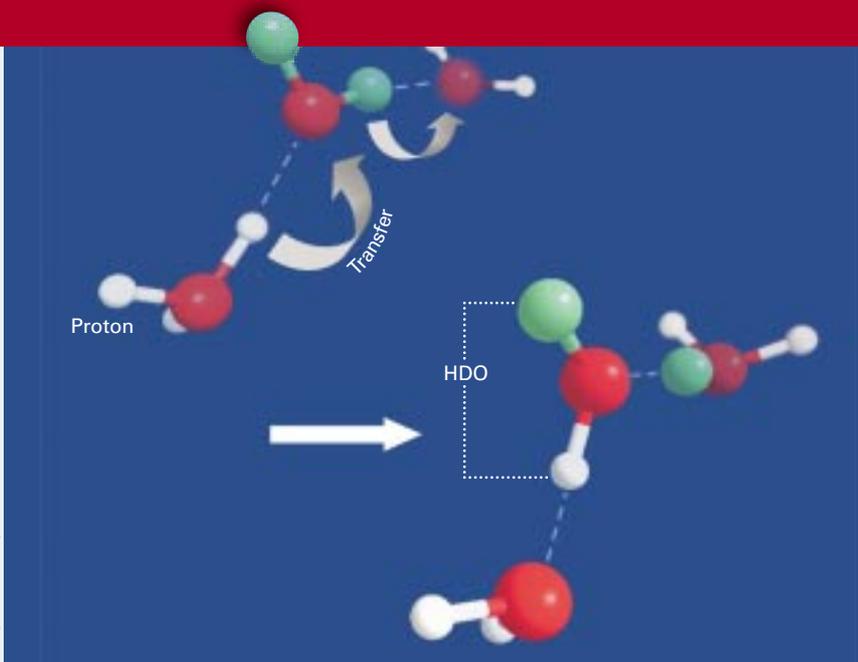
Seltene Ionen

Um die Tröpfchen zu beobachten, verwenden wir eine spezielle Form der Massenspektrometrie. Sie nutzt aus, dass geladene Teilchen in einem Magnetfeld mit massenabhängiger Winkelgeschwindigkeit kreisen. Werden die Ionen auf eine Kreisbahn mit einem Durchmesser von einigen Zentimetern beschleunigt, induzieren sie in Empfängern ein Hochfrequenzsignal, aus dem die Masse mathematisch durch Fourieranalyse zu ermitteln ist. Sollen die Nanotröpfchen weiter schrumpfen, müssen wir nur abwarten. Denn der gesamte Prozess kühlt das Mole-

külensembel auf 150 bis 200 Kelvin ab, die Umgebung hat aber Zimmertemperatur, also 300 Kelvin. Die Tröpfchen erwärmen sich, bis sich ein einzelnes H_2O -Molekül herauslöst, wodurch sie noch weiter abkühlen. Dieses Wechselspiel kann so weit gehen, dass nur noch drei oder vier Moleküle übrig sind. Dann steckt bei Zimmertemperatur nicht mehr genug Wärme im Cluster, um Wasserstoffbrückenbindungen aufzubrechen.

Dass sich der Aufwand lohnt, zeigen beispielsweise Experimente mit Vanadium (V). Die meisten Chemiker kennen zwei- und dreifach positiv geladenes Vanadium, nicht aber das einfach positive V^+ . Denn in einer makroskopischen Lösung »disproportionieren« zwei solche Ionen zu V und V^{2+} . In Nanotröpfchen ist aber nur ein Ion gelöst und das V^+ bleibt zunächst stabil. Und doch entstehen die mehrfach geladenen Varianten, denn die Wassermoleküle fungieren auf dieser Größenskala nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Partner für Redoxreaktionen. Dabei werden Elektronen ausgetauscht. Der abgebende Partner, in diesem Fall das Vanadium, wird oxidiert, der aufnehmende, hier der Wasserstoff, reduziert. Bei neun bis elf H_2O -Molekülen entstehen bevorzugt zweifach geladene Metallionen sowie atomarer Wasserstoff H. Ab zwölf Clustermolekülen dominiert das dreifach geladene Vanadium und molekularer Wasserstoff H_2 . Die bei der Reaktion jeweils freier werdende Energie sorgt dafür, dass weitere Wassermoleküle verdampfen.

Dieser eigentümliche Effekt ist keineswegs nur von akademischem Interesse. Würde man ihn verstehen, wären neuar-



Ein Transfer von Protonen H^+ mit einer Umlagerung von O-H-Bindungen ist ein Merkmal von flüssigem Wasser im Makroskopischen. Doch findet dieser Prozess auch in Nanotröpfchen statt? Zum Nachweis gab der Autor D_2O hinzu, also schweres Wasser, in dem das Isotop Deuterium (grün) den leichteren Wasserstoff (weiß) ersetzt. Ein Massenspektrum belegte, dass durchaus HDO entstand, also ein Austausch von Deuterium gegen ein Proton erfolgte. Die Grafik zeigt die dazu nötigen Umlagerungen in einem Cluster $H(H_2O)_n^+$, in dem die beteiligten Wassermoleküle eingebettet sind. Sauerstoff ist rot dargestellt.

tige Nanomaterialien denkbar. In ihren Poren sollten sie genau diejenige Anzahl Wassermoleküle ansammeln, die eine erwünschte Reaktion bevorzugt ablaufen lässt. Eine mögliche Anwendung wären die Elektroden in Brennstoffzellen, an denen die Umkehrreaktion abläuft: Elementarer Wasserstoff wird oxidiert und gibt sein Elektron an die Elektrode ab. An der zweiten Elektrode nimmt Sauerstoff das Elektron auf und wird reduziert, am Ende bildet sich Wasser.

Ein sehr interessantes Phänomen in makroskopischem Wasser ist die so genannte Autoprotolyse – selbst hochreines Wasser dissoziiert in geringem Maß in Protonen H^+ und Hydroxidionen OH^- . Das bewirkt einen beständigen Austausch von Protonen zwischen benachbarten Wassermolekülen. Gibt es dergleichen auch in Nanotröpfchen? Um dies zu klären, brachten wir D_2O -Moleküle in die Penningfalle, also Verbindungen aus dem schweren Wasserstoffisotop Deuterium und Sauerstoff. Wie erwartet, wurden die Nanotröpfchen entsprechend schwerer. Werden bei der Verdampfungskühlung nur H_2O oder D_2O frei, verringert sich die Tröpfchenmasse jeweils um 18 oder 20 atomare Masseneinheiten. Würde ein Protonenaustausch stattfinden, müssten sich dabei HDO-Moleküle bilden und die Tröpfchen würden um 19 Einheiten leichter.

Das Experiment bestätigte, dass Protonentransfer tatsächlich stattfindet, wenn wir ein einziges H^+ als Ladungsträger einbauen. Überraschend war, dass kein Protonentransfer stattfand, wenn der Ladungsträger stattdessen ein einzelnes Elektron ist. Während ein Elektron in makrosko-

pischem Wasser nach 400 Mikrosekunden von einem Proton aufgenommen wird, blieb das geladene Teilchen im Nanotröpfchen erstaunlich stabil. Das eröffnet ebenfalls Anwendungsmöglichkeiten: Reagiert das Elektron mit einem Kohlenwasserstoff, kann sich ein negativ geladenes, chemisch sehr reaktionsfreudiges Ion bilden.

Tröpfchen als Testlabor

Entreißt es einem Wassermolekül ein Proton, resultiert ein elektrisch neutrales Kohlenwasserstoffradikal. Dieses Schema kennen Biochemiker gut, denn Enzyme katalysieren häufig auf diese Weise eine Hydrierung, also das Anlagern von Wasserstoff an einen Kohlenwasserstoff. Nanotröpfchen eignen sich demnach als In-vitro-Systeme, um Lebensprozesse in einer idealisierten Umgebung besser zu verstehen.

Unsere bisherigen Experimente offenbaren also Erstaunliches über das Nanowasser: Der Verlauf einer Redoxreaktion hängt von der Größe des Tröpfchens ab; gelöste Elektronen sind darin stabil; für den Protonentransfer genügt ein überzähliges Proton; Disproportionierung einfach geladener Metallionen ist nicht möglich, wenn nur ein einzelnes Ion gelöst ist (was den Chemikern neue Möglichkeiten bietet, mit einfach geladenen Übergangsmetallen zu arbeiten). Ob sich letztlich auch eine technische Anwendung finden wird, können wir zu diesem Zeitpunkt noch nicht sagen. Denn die mit unserem Verfahren herstellbaren Mengen wären bislang einfach zu gering, andere Methoden müssten gefunden werden. Doch Vorsicht: Die Temperatur- und Druckverhältnisse in der Nanowelt unseres Massenspektro-

mers lassen sich nicht einfach auf die makroskopische Sphäre übertragen. Dort werden chemische Reaktionen durch Wärme aktiviert, wegen der Verdampfungskühlung haben unsere Nanotröpfchen aber einen sehr geringen Wärmehalt.

Ein Anwendungspotenzial wäre durchaus vorhanden. So wird die so genannte Birch-Reduktion bei der Herstellung von Steroiden eingesetzt, ein wesentlicher Schritt in dieser Reaktionskette ist der Transfer eines einzelnen Elektrons zu einem aromatischen Kohlenwasserstoff. Normalerweise wird dies in flüssigem Ammoniak realisiert – eine elektrochemische Route über Elektronen, die in Nanotröpfchen stabilisiert sind, könnte diesen wirtschaftlich bedeutsamen Prozess revolutionieren. Auch zur Lösung grundlegender Fragen zur geplanten Wasserstoffwirtschaft könnten Nanotröpfchen dienen – weil sie uns helfen, die Chemie des Wasserstoffs in Wasser besser zu verstehen. <



Martin K. Beyer hat sich in Physikalischer Chemie habilitiert. Er erforscht an der Technischen Universität Berlin die Gasphasenionenchemie von Clustern. Seine Arbeiten an Nanotröpfchen wurden 2003 mit dem Heinz-Maier-

Leibnitz-Preis der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Bundesministeriums für Bildung und Forschung ausgezeichnet.

Protonentransfer in ionischen Wasserclustern. Von Zheng Sun et al. in: *Angewandte Chemie*, Bd. 118, S. 4133, 2006

How many molecules make a solution? Von Vladimir E. Bondybey und Martin K. Beyer in: *International Reviews in Physical Chemistry*, Bd. 21, S. 277, 2002