

# Druck- und Salzeffekte in simuliertem Wasser: zwei Seiten einer Medaille?\*

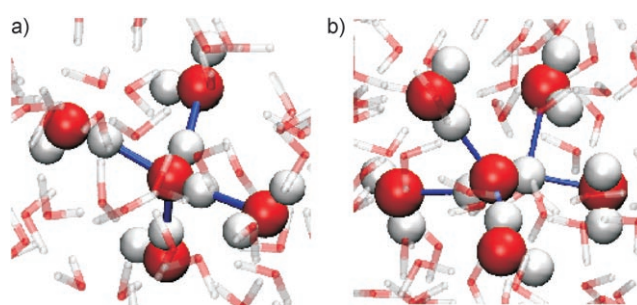
Jörg Holzmann, Ralf Ludwig,\* Alfons Geiger und Dietmar Paschek\*

Wasser ist die wichtigste Flüssigkeit für das Leben auf unserer Erde und vielleicht die Flüssigkeit mit den interessantesten physikalischen Eigenschaften überhaupt. Die wohl am besten bekannte Anomalie des Wassers ist die Abnahme der Dichte unterhalb von 4°C bei Normaldruck. Andere anomale Eigenschaften sind die stark ansteigende spezifische Wärmekapazität und Kompressibilität bei Abkühlung und Unterkühlung. Neben diesen thermodynamischen Größen zeigen auch dynamische Eigenschaften ungewöhnliches Verhalten, wie etwa das Ansteigen des Diffusionsvermögens und die Abnahme der Viskosität bei Druckerhöhung.<sup>[1,2]</sup> Liegen gelöste Teilchen vor, so wird das Spektrum der beobachteten Effekte noch deutlich erweitert. Die Struktur und Dynamik des Wassers in der Umgebung von gelösten Teilchen wird aus diesem Grund bereits seit einigen Jahrzehnten eingehend untersucht. Der strukturbrechende (chaotrope) und der strukturbildende (kosmotrope) Einfluss von Ionen auf die Hydratation des Wassers wird erklärt mit einem Gleichgewicht von Wasser-Wasser- und Ion-Wasser-Wechselwirkungen, die beträchtlich mit der Ladungsdichte auf der Oberfläche der gelösten Teilchen variieren.<sup>[3–9]</sup>

Lebermann und Soper haben Neutronenstreuexperimente eingesetzt, um den Einfluss von hohen Drücken und Salzkonzentrationen auf das Wasserstoffbrückennetzwerk des Wassers zu vergleichen. Dabei fanden sie heraus, dass Ionen ähnliche Strukturänderungen hervorrufen wie die Anwendung hoher Drücke und dass dieser Effekt ionenspezifisch ist.<sup>[10]</sup> Ähnliche Effekte beschrieben Botti et al.,<sup>[11,12]</sup> die Solvathüllen von H<sup>+</sup>- und OH<sup>-</sup>-Ionen in Wasser untersuchten. Mancinelli et al. konnten zeigen, dass sich die Störung der Struktur durch einfach geladene Ionen in wässrigen Lösungen von NaCl und KCl auch außerhalb der ersten Hydrathülle bemerkbar macht.<sup>[13]</sup> Diese Untersuchungen legen

eine langreichweitige ioneninduzierte Störung und eine Schrumpfung der zweiten und dritten Hydrathülle des Wassers nahe, während die erste Hydrathülle des nächsten Nachbarn nahezu unverändert bleibt. Die O-O-Paarverteilungsfunktion des Wassers wurde durch Ionen in ähnlicher Weise geändert wie durch Druck in reinem Wasser. Moleküldynamik(MD)-Simulationen für wässrige CaCl<sub>2</sub>-Lösungen deuten dagegen an, dass die Änderung der Wasserstruktur durch die Ionen nicht mit dem Druckeffekt verglichen werden kann, da es sich um eine lokale Störung handelt.<sup>[14]</sup>

Es mehren sich die Hinweise darauf, dass die ungewöhnlichen Eigenschaften des Wassers eng verknüpft sind mit der Existenz von mindestens zwei wesentlichen lokalen Strukturelementen.<sup>[15,16]</sup> Bei tiefen Temperaturen und bei niedrigen bis moderaten Drücken ähnelt Wasser einer niedrigdichten Flüssigkeit (low density liquid, LDL), die ein nahezu perfekt tetraedrisches Netzwerk bildet. In dieser LDL-Struktur hat jedes Wassermolekül im Mittel vier nächste Nachbarn, ähnlich der Situation im hexagonalen Eis, E<sub>h</sub> (Abbildung 1a). Gleichzeitig ist in dieser niedrigdichten Flüssigkeit die Be-



**Abbildung 1.** Typische Konfigurationen für transiente lokale Umgebungen von Wassermolekülen in flüssigem Wasser. a) „Niedrigdichte“ Konfiguration mit vier nächsten Nachbarn, die eine geordnete Tetraederstruktur ausbilden. b) „Hochdichte“ Konfiguration mit mehr als vier nächsten Nachbarn und einer gestörten Tetraederumgebung. Diese Konfiguration zeigt auch die Gegenwart von gegabelten Wasserstoffbrücken, die eine leichte Reorientierung des zentralen Wassermoleküls ermöglichen. H weiß, O rot; blaue Striche: Wasserstoffbrücken.

weglichkeit der Wassermoleküle deutlich herabgesetzt.<sup>[17–22]</sup> Eine Analyse mithilfe von Moleküldynamiksimulationen zeigte, dass unter Druck zunehmend fünffach-koordinierte Wassermoleküle vorliegen.<sup>[18,22]</sup> Diese Defekte ermöglichen eine leichtere Reorientierung und katalysieren so die Umstrukturierung des Netzwerks (Abbildung 1b).<sup>[17,22]</sup> Die Interpretation, dass der „fünfte Wassernachbar“ die lokale Umstrukturierung des Wasserstoffbrückennetzwerkes unterstützt und damit die Dynamik des Wassers fördert, wurde jüngst durch Laage et al.<sup>[23,24]</sup> bestätigt und von Chandra und

[\*] Dipl.-Chem. J. Holzmann, Prof. Dr. R. Ludwig  
Institut für Chemie, Abteilung Physikalische Chemie  
Universität Rostock, 18051 Rostock (Deutschland)  
Fax: (+49) 381-498-6524  
E-Mail: ralf.ludwig@uni-rostock.de

Prof. Dr. A. Geiger, Dr. D. Paschek  
Fachbereich Chemie, Physikalische Chemie  
Universität Dortmund, 44221 Dortmund (Deutschland)  
Fax: (+49) 231-755-3748  
E-Mail: dietmar.paschek@udo.edu

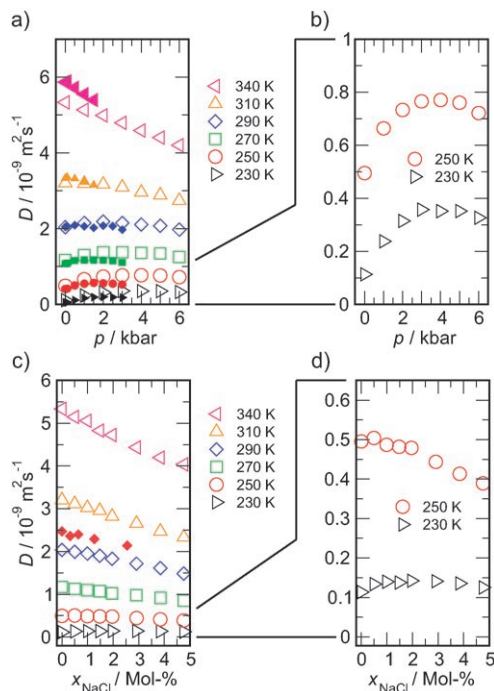
[\*\*] Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, FOR 436) und dem „Pakt für Forschung und Innovation des Bundesministeriums für Bildung und Forschung/Wissenschaftsgemeinschaft Gottfried Wilhelm Leibniz“ unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Chowdhuri auch für wässrige Elektrolytlösungen vorgeschlagen.<sup>[25,26]</sup> Die enge Verknüpfung von anomalen thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften konnte kürzlich in einen größeren Zusammenhang gestellt werden. Scala et al. wiesen nach, dass unterkühltes flüssiges Wasser qualitativ der Adam-Gibbs-Beziehung folgt, die den Diffusionskoeffizienten mit der Konfigurationsentropie der Flüssigkeit verknüpft.<sup>[21]</sup>

Im Kontext von Arbeiten über den Einfluss gelöster Teilchen auf unterkühlte Lösungen<sup>[25,27–29]</sup> haben wir wässrige Salzlösungen bis tief in den unterkühlten Bereich untersucht. Um die vorgeschlagene Analogie zwischen Druck- und Salzeffekt zu überprüfen, konzentrieren wir uns hier auf das Verhalten von Wassermolekülen jenseits der zweiten Hydrathülle.<sup>[30]</sup> Wir werden zeigen, dass dieses „freie Wasser“ strukturelle, dynamische und thermodynamische Merkmale aufweist, wie sie für Wasser unter Druck bekannt sind, und schlagen vor, die Effekte von Druck und Salz als „zwei Seiten einer Medaille“ zu betrachten.

Die Beweglichkeit des Wassers wird durch den Selbstdiffusionskoeffizient  $D$  beschrieben. Abbildung 2a zeigt die berechneten  $D$ -Werte für Wasser über einen weiten Temperatur- und Druckbereich im Vergleich mit experimentellen Daten von Prielmeier et al.<sup>[31]</sup> Die Simulationen geben die Messdaten nahezu quantitativ wieder. Sowohl das Experiment als auch die Simulation zeigen, dass die Beweglichkeit des Wassers mit zunehmendem Druck bei hohen Temperaturen abnimmt. Unterhalb von etwa 290 K ist überdies ein

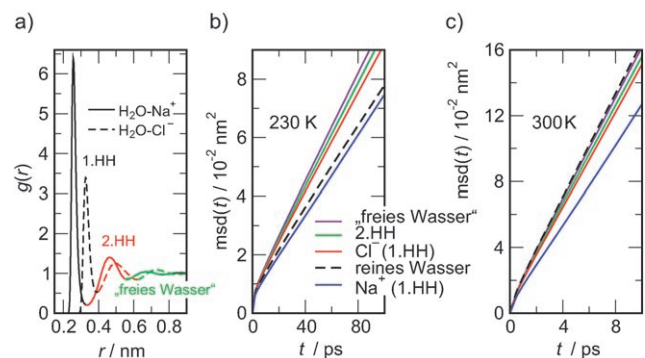


**Abbildung 2.** Selbstdiffusionskoeffizienten  $D$  für TIP4P-Ew-Wassermoleküle (leere Symbole). a,b)  $D$  von reinem Wasser als Funktion der Temperatur  $T$  für Drücke  $p$  zwischen 1 bar und 6 kbar. Die vollen Symbole zeigen die experimentellen Daten von Prielmeier et al.<sup>[31,32]</sup> c,d)  $D$  von Wasser in wässrigen Salzlösungen ( $p=1$  bar) für NaCl-Konzentrationen zwischen 0 und 4.76 Mol-%. Die vollen Symbole zeigen die experimentellen Daten bei 296 K von McCall und Douglass.<sup>[33]</sup>

anomalies Druckverhalten erkennbar: In beiden Fällen durchläuft das Diffusionsvermögen ein Maximum, das in den Simulationen zu höheren Drücken verschoben ist (um etwa 1 kbar bei 230 K).

Der Verlauf des Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser als Funktion der Salzkonzentration ist Abbildung 2c zu entnehmen. Bei Standarddruck und höheren Temperaturen wird die Wasserbeweglichkeit mit zunehmender Salzkonzentration herabgesetzt. Der experimentell von McCall and Douglass gefundene Salzeffekt<sup>[33]</sup> wird durch unsere MD-Simulationen gut wiedergegeben. Zu unserer Überraschung fanden wir aber, dass der Salzeinfluss auf die Dynamik des Wassers zu tiefen Temperaturen hin immer schwächer wird und schließlich anomales Verhalten zeigt. Bei 230 K nimmt  $D$  mit zunehmender Salzkonzentration zunächst zu und durchläuft zwischen 2 und 3 Mol-% dann ein breites Maximum. Dieses Verhalten ist ähnlich dem von strukturbrechenden Salzen wie  $\text{KNO}_3$  bei Standardbedingungen,<sup>[6]</sup> wenn man der von Samoilov<sup>[4,5]</sup> vorgeschlagenen Einteilung in strukturbrechende und strukturbildende Ionen folgt. Deshalb können wir schließen, dass selbst bei Raumtemperatur strukturbildende Ionen wie  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  mit abnehmender Temperatur immer stärker strukturbrechend wirken. Eine Neuauswertung der experimentellen Daten von Engel und Hertz<sup>[6]</sup> für verschiedene Salzlösungen zwischen 0 und 25 °C zeigte darüber hinaus den gleichen Trend wie unsere Simulationen.

Abbildung 3 zeigt die Kurzzeitbeweglichkeit der Wassermoleküle als Funktion ihres Abstands von den Ionen. Deshalb haben wir die Simulationszelle in verschiedene Untervolumina für „gebundenes Wasser“ in der ersten und zweiten Hydrathülle sowie für eine „freie Wasserphase“ unterteilt.<sup>[30]</sup> Die Abstandskriterien wurden entsprechend den Ion-Wasser-Paarkorrelationsfunktionen in Abbildung 3a gewählt. Wir möchten darauf hinweisen, dass selbst für die höchste Salzkonzentration (4.76 Mol-%) immer noch ein Drittel aller Wassermoleküle zur „freien Wasserphase“ gehört. Die Abbildungen 3b und 3c zeigen die mittleren quadratischen



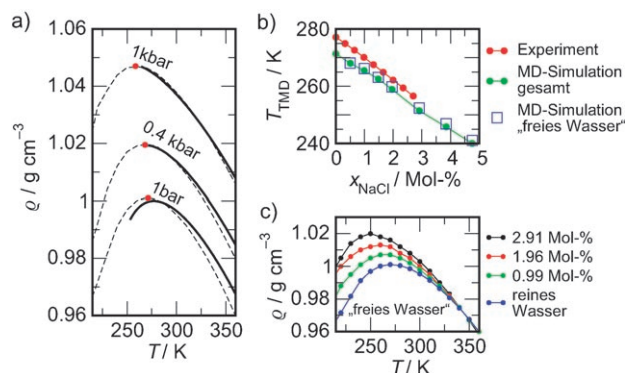
**Abbildung 3.** a) Die Ion-Wasser (Massenschwerpunkt)-Paarkorrelationsfunktionen für drei unterschiedliche Abstandsgebiete.<sup>[30]</sup> b,c) Mittlere quadratische Verschiebung  $\text{msd}(t) = \langle [r(t_0) - r(t_0 + t)]^2 \rangle$  von Wassermolekülen bei  $T=230$  K (b) und 300 K (c) als Funktion der Zeit in einer wässrigen Salzlösung (0.498 Mol-%) bei  $p=1$  bar. Die unterschiedlichen Farben zeigen an, welcher Konfiguration ein Wassermolekül zur Zeit  $t_0$  angehört: der 1.HH (von  $\text{Na}^+$  oder  $\text{Cl}^-$ ), der 2.HH oder der „freien Wasserphase“.<sup>[30]</sup> Zum Vergleich ist auch die mittlere quadratische Verschiebung von reinem Wasser gezeigt.

Verschiebungen (msd) der Wassermoleküle in Abhängigkeit davon, ob ein Wassermolekül anfänglich in der ersten oder zweiten Hydrathülle enthalten ist oder als „freies Wasser“ vorliegt. Die in Abbildung 3 gezeigte Zeitspanne entspricht etwa der Diffusion über einen Moleküldurchmesser. Bei hohen Temperaturen wird die Beweglichkeit der Wassermoleküle in der Hydrathülle der Ionen deutlich herabgesetzt. Dies entspricht der experimentellen Beobachtung einer verlangsamt Reorientierung der Wassermoleküle in IR-Kurzzeitexperimenten<sup>[34]</sup> und NMR-Relaxationszeitmessungen.<sup>[6]</sup> Dabei sind die Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle des Natriumions deutlich langsamer als die in der ersten Hydrathülle des Chloridions. Dieser Befund deutet auf eine stärkere Bindung der Wassermoleküle an das Natriumion hin, die auch durch die Tiefe der ersten Minima in den Wasser-Ion-Paarverteilungsfunktionen in Abbildung 3a angezeigt wird. Die Wassermoleküle in den zweiten Hydrathüllen beider Ionen sind nur geringfügig langsamer als in reinem Wasser, während das „freie Wasser“ die gleiche Beweglichkeit zeigt wie reines Wasser.

Interessanterweise ist die Reihenfolge der Wasserbeweglichkeiten bei 230 K die gleiche wie bei 300 K. Auch bei dieser Temperatur sind die Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle des Natriumions die langsamste Komponente (Abbildung 3b), nun ist aber das „freie Wasser“ deutlich beweglicher als reines Wasser. Selbst die Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle des Chloridions sind nun schneller (typisch „strukturbrechend“), und die Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle des Natriumions sind nur wenig langsamer als in reinem Wasser. Offensichtlich kann der anfängliche Anstieg des Diffusionskoeffizienten des Wassers in Abbildung 2d im Wesentlichen auf die geänderten Eigenschaften der „freien Wasserphase“ in der wässrigen Lösung zurückgeführt werden. Zumindest bei geringen Salzkonzentrationen sind die Ionen also in eine fluidere Matrix eingebettet.

Ausgewählte thermodynamische Eigenschaften von Wasser und wässrigen Lösungen werden in Abbildung 4 diskutiert. Abbildung 4a zeigt die Dichte von reinem Wasser als Funktion der Temperatur entlang einiger Isobaren. Die experimentellen Daten werden zufriedenstellend durch das TIP4P-Ew-Modell wiedergegeben, auch wenn das Dichtemaximum ein wenig zu tieferen Temperaturen verschoben ist und die thermische Ausdehnung bei geringen Drücken etwas zu hoch ausfällt. Abbildung 4b zeigt, wie die Gegenwart eines Salzes die Temperatur der maximalen Dichte ( $T_{\text{TMD}}$ ) ändert. Die relative Verschiebung mit steigender Salzkonzentration wird nahezu quantitativ wiedergegeben. Unterhalb von  $T_{\text{TMD}}$ , wenn also der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  negativ ist, sind die Entropie- und Volumenfluktuationen antikorreliert:  $\alpha \cong (\partial S \partial V)$ .<sup>[38]</sup> Aus diesem Grund weisen gleiche Verschiebungen von  $T_{\text{TMD}}$  in der Simulation und im Experiment darauf hin, dass sich Struktur und Energie in der Gegenwart von Ionen in gleicher Weise verändern.

Abbildung 4c zeigt die Temperaturabhängigkeit der Dichte des „freien Wassers“. Bei hohen Temperaturen entsprechen die Dichten exakt denen von reinem Wasser, bei niedrigen Temperaturen wird jedoch ein signifikanter Anstieg der Dichte beobachtet (um etwa 2% bei 250 K und 2.91 Mol-% NaCl). Dieser Dichteanstieg entspricht etwa dem einer



**Abbildung 4.** a) Dichte von reinem Wasser. Gestrichelte Linien: TIP4P-Ew-Modell. Durchgezogene Linien: experimentelle Daten.<sup>[35,36]</sup> Die roten Punkte zeigen die Temperaturen der maximalen Dichte  $T_{\text{TMD}}$  für TIP4P-Ew-Wasser. b)  $T_{\text{TMD}}$  als Funktion der Salzkonzentration (experimentelle Daten aus Lit. [37]). Die Quadrate zeigen  $T_{\text{TMD}}$  für Wasser in der „freien Wasserphase“ (wie in c). c) Dichte von Wasser in der „freien Wasserphase“<sup>[30]</sup> als Funktion der Temperatur für verschiedene Salzkonzentrationen.

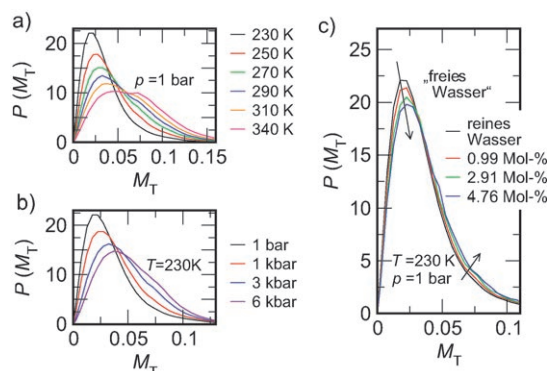
Druckerhöhung um 0.4 kbar (Abbildung 4a). Die „freie Wasserphase“ durchläuft ebenfalls ein Maximum, das mit steigender Salzkonzentration zu tieferen Temperaturen hin verschoben wird. Aus Abbildung 4b ist ersichtlich, dass die  $T_{\text{TMD}}$ -Werte für das „freie Wasser“ und die gesamte Lösung fast genau übereinstimmen. Wir können also vermuten, dass die experimentell gemessene Verschiebung von  $T_{\text{TMD}}$  der wässrigen Salzlösung gleichfalls das veränderte Verhalten der thermischen Ausdehnung der „freien Wasserphase“ in der realen Lösung widerspiegelt.

Abschließend diskutieren wir die durch Druck und Salz verursachten Strukturänderungen in der lokalen Umgebung der Wassermoleküle. Medvedev und Naberukhin haben eine Maßzahl  $M_T$  vorgeschlagen, um durch Gleichung (1) definierte Abweichungen vom idealen Tetraeder anzugeben.<sup>[39]</sup> Dabei sind  $l_i$  die Längen der sechs Kanten eines Tetraeders, und der Wert  $M_T=0$  entspricht einem idealen Tetraeder.

$$M_T = \sum_{i < j} (l_i - l_j)^2 / (15 \langle l^2 \rangle) \quad (1)$$

Für die Charakterisierung der Symmetrie der lokalen Umgebung betrachten wir ein Tetraeder, gebildet aus den vier nächsten Wassermolekülen um ein zentrales Wassermolekül.<sup>[40]</sup> Abbildung 5a zeigt die Temperaturabhängigkeit von  $P(M_T)$ . Bei hohen Temperaturen finden wir eine bimodale Verteilung, die auf zwei wesentliche lokale Strukturelemente hinweist<sup>[19,41,42]</sup> (siehe auch Abbildung 1). Mit abnehmender Temperatur gewinnt die hoch geordnete Struktur die Oberhand. Experimentell konnte für die amorphe Form des Wassers gezeigt werden, dass zunehmender Druck die Zahl nächster Nachbarn erhöht.<sup>[43]</sup> Diese Steigerung der Koordinationszahl resultiert in einer Zunahme der Zahl gestörter Tetraederumgebungen (Abbildung 5b). Abbildung 5c schließlich zeigt die  $M_T$ -Verteilungen für das „freie Wasser“ bei 230 K und unterschiedlichen Salzkonzentrationen. Ähnlich dem Druckeffekt finden wir bei Zugabe von Salz eine





**Abbildung 5.** Die Verteilung  $P(M_T)$  als Maß für den Anteil von Wassermolekülen in tetraedrischer Umgebung: a)  $P(M_T)$  für reines Wasser bei verschiedenen Temperaturen und  $p = 1$  bar. b)  $P(M_T)$  für reines Wasser als Funktion des Drucks bei  $T = 230$  K. c)  $P(M_T)$  für wässrige Salzlösungen bei  $T = 230$  K und verschiedenen Salzkonzentrationen. Berücksichtigt wurden nur Wassermoleküle aus der „freien Wasserphase“.<sup>[30]</sup>

wachsende Zahl gestörter Tetraederumgebungen. Quantitativ entsprechen die Änderungen der  $M_T$ -Verteilungen durch Salzzugabe denen einer Druckerhöhung auf 0.4 kbar, die größenordnungsmäßig auch mit der salzinduzierten Dichtezunahme übereinstimmt (Abbildung 4c). Ergänzend zu den experimentellen Untersuchungen von Mancinelli et al.<sup>[13]</sup> haben wir die O-O-Paarkorrelationsfunktionen mit allen Wassermolekülen berechnet (siehe die Hintergrundinformationen). Ähnlich zum Befund von Mancinelli et al. beobachten wir eine signifikante Verschiebung des zweiten Maximums zu kleineren Abständen mit wachsender Salzkonzentration ebenso wie mit steigendem Druck. Beides weist auf ein zunehmend gestörtes Tetraedernetzwerk hin.

Wir ziehen folgende Schlüsse: Die Simulationen geben die anomalen Eigenschaften des Wassers und wässriger Salzlösungen halbquantitativ wieder. Die Simulationen sagen voraus, dass die Gegenwart von Salz die Wasserbeweglichkeit bei tiefen Temperaturen erhöht (im Unterschied zum Verhalten bei Raumtemperatur). Dieser Effekt kann in erster Linie auf die zunehmende Beweglichkeit in der „freien Wasserphase“ zurückgeführt werden. Sie übernimmt dabei die Rolle einer fluideren Matrix für hydratisierte Ionen, ähnlich der beobachteten Fluidisierung des Wassers bei moderaten Drücken (unter 1 kbar). Neben der erhöhten Beweglichkeit im unterkühlten Bereich zeigt die „freie Wasserphase“ auch strukturelle und thermodynamische Eigenschaften von Wasser unter Druck, wie die Dichtezunahme und die Verschiebung des Dichtemaximums zu tieferen Temperaturen, und auch die lokale Wasserstruktur ändert sich in ähnlicher Weise wie bei einer Druckerhöhung. Dieser Befund stimmt überein mit den Ergebnissen von Neutronenstreuexperimenten, die ein verändertes Wasserstoffbrückennetzwerk jenseits der ersten Hydrathülle um die Ionen nahelegen, das dem Netzwerk von reinem Wasser unter Druck ähnlich ist.<sup>[10,13]</sup>

Die Gegenwart von Natriumchlorid behindert das Bestreben des Wassers, die tetraedrisch koordinierte, niedrig-

dichte Form der Flüssigkeit im unterkühlten Bereich auszubilden. Dieser Effekt ist ähnlich dem von gelösten Teilchen auf Wasser, den Chatterjee et al.<sup>[28]</sup> vorgeschlagen haben. Wasser wird bei tiefen Temperaturen stärker strukturiert, und selbst strukturbildende Ionen wie  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  wirken schließlich strukturbrechend. Zumindest bei tiefen Temperaturen wird die Struktur und Dynamik des Wassers jenseits der ersten Hydrathüllen durch Ionen deutlich beeinflusst. Um Missverständnissen vorzubeugen, weisen wir darauf hin, dass die vorgeschlagene Äquivalenz der Auswirkungen von Druck und Salz nicht ohne weiteres zur Erklärung des Verhaltens solvatisierter Biomoleküle herangezogen werden darf. Hier spielen die Adsorption und Desorption von Ionen eine mindestens ebenso wichtige Rolle.

## Methoden

Wir haben Moleküldynamiksimulationen wässriger Salzlösungen mit 1000 TIP4P-Ew-Wassermolekülen<sup>[44]</sup> und zusätzlichen NaCl-Ionenpaaren ausgeführt. Für Natriumchlorid wurden die von Heinzinger eingeführten Potentialparameter übernommen<sup>[45]</sup> ( $\sigma_{\text{Na}} = 0.273$  nm,  $\epsilon_{\text{Na}} k_B^{-1} = 43.06$  K,  $\sigma_{\text{Cl}} = 0.486$  nm,  $\epsilon_{\text{Cl}} k_B^{-1} = 20.21$  K). Die Lennard-Jones-Kreuzwechselwirkungen wurden mithilfe der Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln bestimmt. Langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen wurden mit der Smooth-particle-mesh-Ewald-Methode<sup>[46]</sup> in der Konfiguration von Lit.<sup>[47]</sup> berücksichtigt. Korrekturterme für langreichweitige Wechselwirkungen für den Druck und die Energie wurden berücksichtigt. Sämtliche Simulationen wurden mit dem Programm GROMACS 3.2 ausgeführt.<sup>[48]</sup> Atomabstände wurden mit der SETTLE-Prozedur konstant gehalten.<sup>[49]</sup> Die Simulationen wurden unter isobaren oder isothermen Bedingungen durchgeführt; dabei wurden ein Nosé-Hoover-Thermostat<sup>[50,51]</sup> bzw. ein Rahman-Parrinello-Barostat<sup>[52,53]</sup> mit Kopplungszeiten von  $\tau_T = 1.0$  ps und  $\tau_p = 2.0$  ps eingesetzt sowie MD-Zeitschritte von  $\Delta t = 2.0$  fs gewählt. Die Selbstdiffusionskoeffizienten  $D$  wurden aus der mittleren quadratischen Verschiebung der Wassermoleküle pro Zeit ermittelt. Sämtliche Eigenschaften wurden für 230–360 K in Schritten von 10 K berechnet. Für alle Temperaturen wurden Drücke zwischen 1 bar und 6 kbar und Salzkonzentrationen zwischen 0 und 50 Ionenpaaren (4.76 Mol-% NaCl) bei 1 bar berücksichtigt. Jeder der insgesamt 196 Simulationsläufe war mindestens 12 ns lang.

Eingegangen am 21. Juni 2007,  
veränderte Fassung am 30. Juli 2007  
Online veröffentlicht am 17. Oktober 2007

**Stichwörter:** Moleküldynamik · Salzeffekte · Wasser · Wasseranomalien

- [1] F. Franks, *Water: A Comprehensive Treatise*, Plenum, New York, 1972.
- [2] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, London, 1969.
- [3] R. W. Gurney, *Ionic Processes in Solution*, McGraw Hill, New York, 1953.
- [4] O. Y. Samoilov, *Discuss. Faraday Soc.* **1957**, 24, 141–145.
- [5] O. Y. Samoilov, *Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and the Hydration of Ions*, Consultants Bureau Enterpr. Inc., New York, 1965.
- [6] G. Engel, H. G. Hertz, *Ber. Bunsen-Ges.* **1968**, 72, 808–818.
- [7] A. Geiger, *Ber. Bunsen-Ges.* **1981**, 85, 52–63.
- [8] K. D. Collins, *Biophys. J.* **1998**, 72, 65–76.

- [9] B. Hribar, N. T. Southall, V. Vlachy, K. A. Dill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12302–12311.
- [10] R. Leberman, A. K. Soper, *Nature* **1995**, *378*, 364–366.
- [11] A. Botti, F. Bruni, S. Imberti, M. A. Ricci, A. K. Soper, *J. Mol. Phys.* **2005**, *117*, 77–79.
- [12] A. Botti, F. Bruni, S. Imberti, M. A. Ricci, A. K. Soper, *J. Mol. Phys.* **2005**, *117*, 81–84.
- [13] R. Mancinelli, A. Botti, F. Bruni, M. A. Ricci, A. K. Soper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2959–2967.
- [14] A. A. Chialvo, J. M. Simonson, *J. Mol. Liq.* **2004**, *112*, 99–105.
- [15] T. Loerting, N. Giovambattista, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, R919–R977.
- [16] P. G. Debenedetti, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, R1669–R1726.
- [17] F. Sciortino, A. Geiger, H. E. Stanley, *Nature* **1991**, *354*, 218–221.
- [18] F. Sciortino, A. Geiger, H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 3452–3455.
- [19] D. Paschek, A. Geiger, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4139–4146.
- [20] F. W. Starr, F. Sciortino, H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **1999**, *60*, 6757–6768.
- [21] A. Scala, F. W. Starr, E. L. Nave, F. Sciortino, H. E. Stanley, *Nature* **2000**, *406*, 166–169.
- [22] A. Geiger, P. Mausbach, J. Schmitker in *Water and Aqueous Solutions* (Hrsg.: G. W. Neilson, J. E. Enderby), Adam Hilger, Bristol, **1986**, S. 15–30.
- [23] D. Laage, J. T. Hynes, *Science* **2006**, *311*, 832–835.
- [24] D. Laage, J. T. Hynes, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *433*, 80–85.
- [25] A. Chandra, S. Chowdhuri, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6779–6783.
- [26] S. Chowdhuri, A. Chandra, *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 041203.
- [27] D. Paschek, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 217802.
- [28] S. Chatterjee, H. S. Ashbaugh, P. G. Debenedetti, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164503.
- [29] O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 154506.
- [30] Wir unterscheiden drei Arten von Wassermolekülen in wässrigen Salzlösungen: Die erste Hydrathülle (1.HH): Wassermoleküle mit einem Abstand  $r_{\text{H}_2\text{O-Na}} < 0.33$  nm oder  $r_{\text{H}_2\text{O-Cl}} < 0.4$  nm. „Freies Wasser“: Wassermoleküle mit einem Abstand von  $r_{\text{H}_2\text{O-Na}} > 0.55$  nm und  $r_{\text{H}_2\text{O-Cl}} > 0.62$  nm zu jedem Ion. Die zweite Hydrathülle (2.HH): jedes Wassermolekül, das nicht zu den beiden ersten Arten gehört. „H<sub>2</sub>O“ bezeichnet den Massenschwerpunkt der Wassermoleküle. Die Volumina werden durch eine Identifizierung der jeweiligen Untervolumina über ein kubisches Gitter mit einer Maschenweite um 0.02 nm aufgeteilt.
- [31] F. X. Prielmeier, E. W. Lang, R. J. Speedy, H. D. Lüdemann, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 1128–1131.
- [32] Für eine bessere Übereinstimmung wurden die experimentellen Diffusionskoeffizienten aus Lit. [31] mit einem Faktor 1.1 skaliert.
- [33] D. W. McCall, D. C. Douglass, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 2001–2011.
- [34] M. F. Kropman, H. J. Bakker, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9135–9141.
- [35] G. S. Kell, *J. Chem. Eng. Data* **1967**, *12*, 66–69.
- [36] W. Wagner, A. Pruß, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1999**, *31*, 387–535.
- [37] *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, Bd. III, (Hrsg.: E. W. Washburn), McGraw Hill, New York, **1928**.
- [38] H. E. Stanley, J. Teixeira, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 3404–3422.
- [39] N. N. Medvedev, Y. I. Naberukhin, *J. Non-Cryst. Solids* **1987**, *94*, 402–406.
- [40] Y. I. Naberukhin, V. A. Luchnikov, G. G. Malenkov, E. A. Zheligovskaya, *J. Struct. Chem.* **1997**, *98*, 593–600.
- [41] J. R. Errington, P. G. Debenedetti, *Nature* **2001**, *409*, 318–321.
- [42] A. Geiger, M. Klene, D. Paschek, A. Rehtanz, *J. Mol. Liq.* **2003**, *106*, 131–146.
- [43] J. L. Finney, D. T. Bowron, A. K. Soper, T. Loerting, E. Mayer, A. Hallbrucker, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 205503.
- [44] H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Pitera, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura, T. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9665–9678.
- [45] K. Heinzinger in *Computer Modelling of Fluids Polymers and Solids, Bd. C293 von NATO ASI Series*, (Hrsg.: C. R. A. Catlow, S. C. Parker, M. P. Allen), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1990**, S. 357–369.
- [46] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. A. Darden, H. Lee, L. G. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 8577–8593.
- [47] D. Paschek, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10605–10617.
- [48] E. Lindahl, B. Hess, D. van der Spoel, *J. Mol. Model.* **2001**, *7*, 306–317.
- [49] S. Miyamoto, P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 952–962.
- [50] S. Nosé, *Mol. Phys.* **1984**, *52*, 255–268.
- [51] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695–1697.
- [52] M. Parrinello, A. Rahman, *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 7182–7190.
- [53] S. Nosé, M. L. Klein, *Mol. Phys.* **1983**, *50*, 1055–1076.