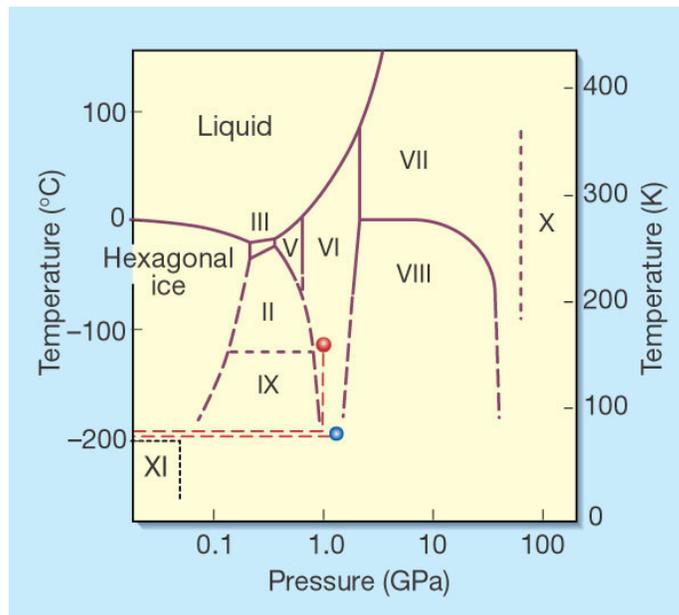


Amorphes festes Wasser unter hohem Druck

Thomas Loerting, Ingrid Kohl, Christoph Salzmann, Erwin Mayer, Andreas Hallbrucker
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Universität Innsbruck

Auf der Erde gefriert Wasser in der hexagonalen Kristallstruktur. Diese Eismodifikation zeichnet sich dadurch aus, dass jedes einzelne Sauerstoffatom über Wasserstoffbrückenbindungen tetraedrisch von vier weiteren Sauerstoffatomen umgeben ist. Das gleiche gilt für kubisches Eis, das unter Normaldruck thermodynamisch nur etwas weniger stabil ist als hexagonales Eis. Kühlt man flüssiges Wasser mit sehr hohen Raten von $\sim 10^6 \text{ Ks}^{-1}$ ab, so entsteht ein amorpher Festkörper HGW (hyperquenched glassy water)¹. Die Dichte von hexagonalem und kubischem Eis sowie HGW liegt bei ca. 0.92 gcm^{-3} . Letzteres wird oft alternativ als LDA (low density amorphous ice) bezeichnet. Erhöht man den Druck bzw. variiert man die Temperatur, so findet man je nach Bedingungen verschiedenste stabile und metastabile kristalline Eismodifikationen, die mit römischen Ziffern benannt werden. Bei sehr hohem Druck über ca. 100 GPa bildet sich etwa Eis X, das sich durch völlig symmetrische Wasserstoffbrücken auszeichnet. Insgesamt sind heute 13 verschiedene Kristallstrukturen von Eis bekannt, wobei als bislang jüngste 1998 Eis XII charakterisiert wurde².



Komprimiert man hexagonales Eis in flüssigem Stickstoff bei 77 K, so geschieht bei etwa 1.2 GPa Erstaunliches: die kristalline Ordnung geht plötzlich verloren und ein amorpher Festkörper bildet sich³. Unter Normaldruck liegt dessen Dichte bei 1.15 g cm^{-3} , also etwa 25% höher als jene von LDA, und verschafft dieser Struktur das Kürzel HDA (high density amorphous ice). LDA und HDA spielen eine Schlüsselrolle im Konzept des Polyamorphismus eines Einkomponentensystems.⁴ Analog zu zwei unterschiedlichen amorphen Festkörpern könnten oberhalb einer Glasübergangstemperatur zwei unterschiedliche Strukturen unterkühlten Wassers existieren. Ein diskontinuierlicher Übergang zwischen den Flüssigkeiten bei niedrigen Temperaturen könnte von einem zweiten kritischen Punkt in metastabilem Wasser bei 220 K und 0.1 GPa terminiert werden.⁵ Diese Hypothese experimentell zu prüfen ist sehr schwierig, da flüssiges Wasser beim Abkühlen bzw. amorphes festes Wasser beim Erwärmen bereits vor Erreichen von 220 K kristallisieren. Ein Hinweis auf die strukturelle Ähnlichkeit der metastabilen unterkühlten Flüssigkeiten niedriger und hoher Dichte und der dazugehörigen amorphen Festkörper ist, dass beim Abkühlen von flüssigem Wasser als auch beim Erwärmen des amorphen Festkörpers jeweils die selben metastabilen kristallinen Festkörper entstehen, nämlich Eis IV bzw. Eis XII.

Rückschlüsse auf die Struktur von unterkühltem flüssigen Wasser könnte eine weitere erst kürzlich charakterisierte amorphe Form von Wasser zulassen⁶. Ausgehend von HDA haben wir diesen neuen Festkörper durch isobares Erwärmen bei Drücken von 0.8-1.9 GPa bis knapp unterhalb der Kristallisationstemperatur erzeugt. In allen Fällen erhielten wir einen amorphen Festkörper einer noch höheren Dichte von 1.25 g cm^{-3} , also ca. 35% dichter als LDA bzw. 10% dichter als HDA, den wir daher VHDA (für very high density amorphous ice) nennen.⁷ Mittels Neutronenbeugung, durchgeführt am Rutherford Appleton Laboratory/ISIS in Chilton, UK, wurden die Strukturen von LDA, HDA und VHDA miteinander verglichen: in der ersten Koordinationsschale um ein zentrales Sauerstoffatom findet man im LDA vier, im HDA fünf⁸ und im VHDA sechs⁹ Sauerstoffatome. Strukturelle Untersuchungen unter Drücken bis zu 2.5 GPa haben gezeigt, dass die Koordinationszahl 6 noch nicht der maximal möglichen entspricht, sondern bis auf 8 ansteigt, ehe bei noch höherem Druck eine Kristallisation zu Eis VIII erfolgt¹⁰.

- (1) Mayer, E. *J. Appl. Phys.*, 1985; Vol. 58, 663-667.
- (2) Lobban, C.; Finney, J. L.; Kuhs, W. F. *Nature* **1998**, *391*, 268.
- (3) Mishima, O.; Calvert, L. D.; Whalley, E. *Nature* **1984**, *310*, 393-395.
- (4) Debenedetti, P. G. *Metastable Liquids*; Princeton University Press: New Jersey, 1996.
- (5) Poole, P. H.; Sciortino, F.; Essmann, U.; Stanley, H. E. *Nature* **1992**, *360*, 324-328.
- (6) Klug, D. D. *Nature* **2002**, *420*, 749-751.
- (7) Loerting, T.; Salzmann, C.; Kohl, I.; Mayer, E.; Hallbrucker, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5355-5357.
- (8) Finney, J. L.; Hallbrucker, A.; Kohl, I.; Soper, A. K.; Bowron, D. T. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 225503.
- (9) Finney, J. L.; Bowron, D. T.; Soper, A. K.; Loerting, T.; Mayer, E.; Hallbrucker, A. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 205503.
- (10) Klotz, S.; Hamel, G.; Loveday, J. S.; Nelmes, R. J.; Guthrie, M.; Soper, A. K. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 285502.