

Kuriose Aggregatzustände des Wassers

Florian Tropper

Leoben, 24.02.2020

Wasser ist für uns der natürlichste Stoff auf Erden, jedoch birgt er viele Kuriositäten und Erscheinungsformen, mit denen wir normalerweise nicht in Berührung kommen. (Was vermutlich auch gesünder für uns ist.) Die Erscheinungsform wird Aggregatzustand genannt. Allein aus dem Wort, das seinen Ursprung im Lateinischen findet, lassen sich Informationen extrahieren: «Aggregare» setzt sich zusammen aus den Worten «ad» (lat. für zu) und «grex» (lat. die Herde oder die Schar). Die Bedeutung ist also, sich einer Schar anschließen. Übertragen auf die Chemie bedeutet aggregare, wie sich die Atome bzw. Moleküle in einer Schar verhalten oder wie sie in der Menge in Erscheinung treten. Denn je nach ihrer Umgebung sind die Moleküle dicht aneinandergedrängt oder haben Platz und Bewegungsfreiraum und dementsprechend nehmen wir unterschiedliche Aggregatzustände wahr.

1. Klassische Aggregatzustände

Spätestens im Gymnasium lernen wir, dass die drei Aggregatzustände fest, flüssig und gasförmig sind. Diese nennt man die klassischen Aggregatzustände. Sie sind abhängig von Druck und Temperatur und haben bei Wasser eigene Bezeichnungen: Eis, Wasser und Wasserdampf. Fast jede Substanz kann bei geeigneter Kombination aus Temperatur und Druck in diese drei Zustände gebracht werden. Das gilt genauso für Stoffe, die im Alltag als Festkörper erscheinen, sowie auch für Stoffe, die auf der Erdoberfläche gasförmig sind. Eisen wird beispielsweise bei Raumdruck ab 2862°C ein Gas und Kohlenstoffdioxid liegt bei 1,2-millionenfachen Atmosphärendruck und 2400°C als ein Festkörper vor [1].

Wir wissen, dass Wasser bei 100°C siedet. Das stimmt aber nur auf Meeresebene, denn auf hohen Bergen, wo der Umgebungsdruck deutlich geringer ist, siedet Wasser bereits merklich unter 100°C. Auf der Spitze des Mt. Everest sind es nur rund 70°C. Der Aggregatzustand wird also durch die zwei Parameter Druck und Temperatur bestimmt.

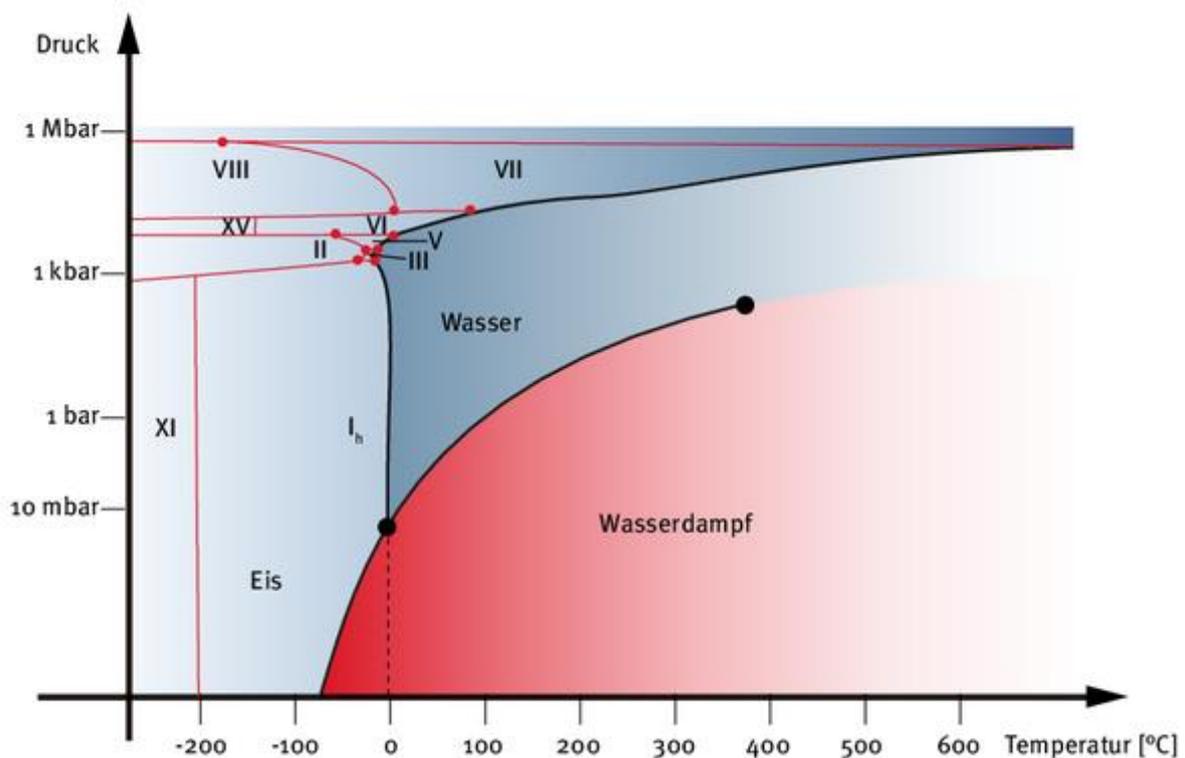
2. Nichtklassische Aggregatzustände

Dass es neben fest, flüssig und gasförmig noch den Plasmazustand gibt, hat man vielleicht auch gehört. Dieser wird tendenziell zu den nichtklassischen Aggregatzuständen gezählt. Denn hierbei handelt es sich um einen gasähnlichen Zustand, bei dem sich die Elektronen von den Atomkernen gelöst haben und die Atome somit in dissoziierter Form vorliegen. Dieser Zustand wird in der Regel nur unter «extremen» Bedingungen erreicht. Extrem bedeutet hier Temperaturen und Drücke fernab von den gewöhnlichen Bedingungen hier auf der Erdoberfläche. Plasma findet sich beispielsweise im Inneren von Sternen und in Kernfusionsreaktoren.

Bei nichtklassischen Aggregatzuständen sind, wie eben exemplarisch gezeigt, die Atome häufig nicht mehr intakt und extreme Bedingungen für die Ausbildung des Zustands verantwortlich. Hierzu zählt auch Materie in Neutronensternen, in denen Materie so stark verdichtet ist, dass die Gravitation die Elektronen in die Atomkerne drückt, wo diese mit Protonen zu Neutronen kombinieren. Weitere Beispiele sind Bose-Einstein Kondensate, die nahe dem absoluten Nullpunkt auftreten können und quantenmechanisch besondere Zustände aufweisen. Weiters gibt es Suprafluide, Flüssigkeiten mit so gut wie keiner inneren Reibung, Suprasolide, Atomgas etc. – hier nur als Anstoss zur eigenen Recherche genannt.

3. Zustandsdiagramm von Wasser

In sogenannten Zustandsdiagrammen lassen sich die Zustände eines Stoffes in Abhängigkeit von Druck und Temperatur graphisch anschaulich darstellen. Man wählt Temperatur auf der x-Achse und Druck auf der y-Achse und kann herauslesen, in welchem Zustand sich Wasser bei den gewählten Parametern befindet.



Quelle: https://www.weltderphysik.de/uploads/tx_wdpmedia/20170403_Phasediagramm_WdP.pdf

4. Überkritischer Zustand

Ab einem gewissen Punkt (bei 374°C und 220 bar) wird Wasser überkritisch und die Grenze zwischen flüssig und gasförmig verschwimmt. Ein Mischzustand entsteht, der zwar die Dichte von Wasser aufweist, aber den gleichen geringen Widerstand wie Wasserdampf. Würde man in überkritisches Wasser hineingreifen können (ohne sich zu verbrennen und zerquetscht zu werden), dann würde es sich wie Wasser anfühlen, durch das man seine Hand ganz einfach wie an Luft durchbewegen könnte ohne Widerstand zu spüren. Überkritisches Wasser kommt bei sogenannten Schwarzen Rauchern am Grund des Atlantiks vor. Dort

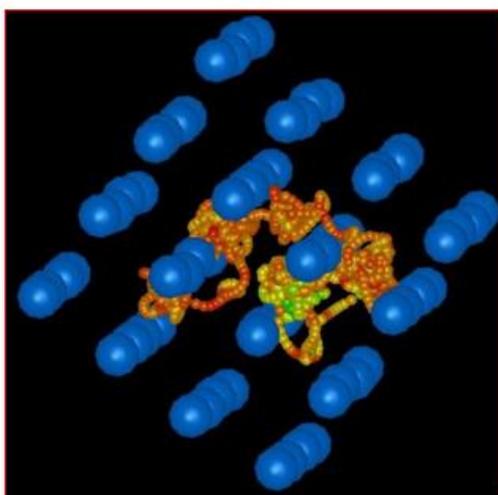
entstehen durch den hohen Druck am Meeresgrund und die heißen Dämpfe, die aus dem Erdinneren dringen, Bedingungen, die diesen Zustand bilden. Bedeutung hat das vor allem für die Mikrobiologie und Biochemie, denn überkritisches Wasser kann als Katalysator wirken und ansonsten schwerlösliche Salze lösen. Überkritisches Wasser findet zudem in der Verfahrenstechnik Anwendung, denn es dient als unpolares Lösungsmittel. Kühlt man es jedoch unter den kritischen Punkt ab, wird es wieder zu gewöhnlichem Wasser und fungiert als polares Lösungsmittel. Dadurch können mehrere Reaktionsschritte in ein und demselben Lösungsmittel – und zwar Wasser – durchgeführt werden, was einige Verfahren wesentlich einfacher gestaltet, weil Trennschritte entfallen.

5. Eis ist nicht gleich Eis

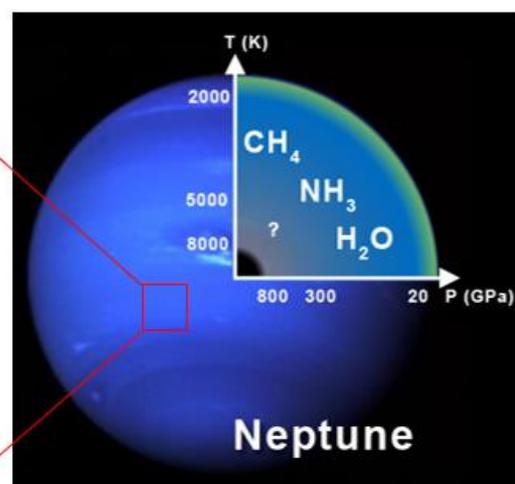
Im Zustandsdiagramm findet sich eine Vielfalt unterschiedlicher Eisphasen. Eine Phase ist im Unterschied zu einem Aggregatzustand enger definiert: Und zwar als chemisch sowie physikalisch homogener Bereich im Zustandsdiagramm. So kann ein Aggregatzustand mehrere Phasen haben aber eine Phase nicht in unterschiedlichen Aggregatzuständen existieren.

Es wurden bisher 18 unterschiedliche Phasen von Eis nachgewiesen bzw. unter Laborbedingungen hergestellt [2]. Diese tragen die Bezeichnungen Eis I bis Eis XVIII. Eis I, jenes auf welchem wir Eislaufen, hat eine Struktur, in der die Wassermoleküle hexagonal, wie in einer Wabenstruktur angeordnet sind. Erhöht man den Druck bildet sich Eis II, dann Eis III, Eis IV usw. Dabei verändert sich jeweils die Kristallstruktur, also die Anordnung der Wassermoleküle im Eis. Eis VII ist dabei eine besonders stabile Phase, die erst 2018 natürlich auf der Erde nachgewiesen wurde. In winzigen Mengen fand man Eis VII eingeschlossen in Diamanten, die aus dem Erdmantel an die Oberfläche gekommen sind [3]. Dies ist ein Indiz dafür, dass Wasser auch im Erdinneren vorhanden ist. Es gibt Schätzungen, die sogar den Grossteil der Wassermoleküle unter und nicht über der Erdkruste vermuten.

Superionisches Eis (XVIII)



Cavazzoni, C. (1999). Superionic and Metallic States of Water and Ammonia at Giant Planet Conditions. *Science*, 283(5398), 44-46.



Cruikshank, D. P., Matthews, M. S., & Schumann, A. M. (1995). *Neptune and Triton*. Tucson: University of Arizona Press.

Eis XVIII wurde ebenfalls 2018 zum ersten Mal synthetisch hergestellt [4]. Es trägt auch den Namen «superionisches Eis», denn die Wasserstoffatome sind losgelöst von den Sauerstoffatomen (im Bild blau), die das Kristallgitter bilden. Die positiv geladenen Wasserstoffatome (Protonen) können sich frei im Gitter bewegen und verleihen dieser Art von Eis eine elektrische Leitfähigkeit, die in der Größenordnung der Leitfähigkeit von Metallen liegen soll [5]. Eis XVIII wird im Inneren von Planeten wie Neptun vermutet und wird verantwortlich gemacht für das unerwartet starke Magnetfeld dieses Planeten.

6. Amorphes Eis

Neben den 18 kristallinen Formen, gibt es auch drei Zustände amorphen Eises, die sich bei extrem schnellem Wechsel der Umgebungsbedingungen bilden können und keine geordnete Struktur der Wassermoleküle aufweisen, dennoch ein Feststoff sind. Amorphes Eis lässt sich auf Kometen finden. Ausserdem wird es in der Elektronenmikroskopie zur Untersuchung biologischer Proben verwendet. Möchte man biologische Proben bei hoher Vergrößerung beobachten, hat man das Problem, dass diese sich im Lösungsmittel Wasser bewegen und ständig aus dem Blickfeld driften. Es liegt nahe, die Proben einzufrieren, um ein Stillhalten zu gewährleisten. Allerdings zerstören die sich bildenden Eiskristalle häufig die Proben. Durch sehr rasches Abkühlen friert Wasser zu amorphem Eis, ohne Eiskristalle zu bilden. Dadurch können die Proben unbeschädigt im Elektronenmikroskop beobachtet werden.

Quellen

- [1] Dziubek, K.F., Ende, M., Scelta, D. et al. Crystalline polymeric carbon dioxide stable at megabar pressures. *Nat Commun* 9, 3148 (2018).
- [2] http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html (abgerufen 24.02.2020)
- [3] Tschauner, O., Huang, S., Greenberg, E., Prakapenka, V. B., Ma, C., Rossman, G. R., ... & Tait, K. (2018). Ice-VII inclusions in diamonds: Evidence for aqueous fluid in Earth's deep mantle. *Science*, 359(6380), 1136-1139.
- [4] M. Millot, S. Hamel, J. R. Rygg, P. M. Celliers, G. W. Collins, F. Coppari, D. E. Fratanduono, R. Jeanloz, D. C. Swift and J. H. Eggert, Experimental evidence for superionic water ice using shock compression, *Nature Physics*, 14 (2018) 297-302 (2018).
- [5] Liu, C., Mafety, A., Queyroux, J. A., Wilson, C. W., Zhang, H., Béneut, K., . . . Ninet, S. (2017). Topologically frustrated ionisation in a water-ammonia ice mixture. *Nature Communications*, 8(1).