



74 anomale Eigenschaften: Wasser ist eine ganz besondere Flüssigkeit

Interview

Herantasten an die Phasentrennung

Thomas Lörting, Forschungsgruppenleiter am Institut für Physikalische Chemie der Universität Innsbruck, im Gespräch mit Karl Zojer über die Anomalien des Wassers und andere exotische Phänomene.



Zur Person

Thomas Lörting ist assoziierter Universitätsprofessor am Institut für Physikalische Chemie der Universität Innsbruck sowie Sprecher der dortigen Plattform für Nano- und Materialwissenschaften.

CR: Sie beschäftigen sich in Ihren Forschungen mit den Anomalien des Wassers. Worum geht es dabei?

Wir wollen verstehen, aus welchem Grund Wasser sich von allen anderen Flüssigkeiten so stark unterscheidet und genau jene anomale Substanz ist, die Grundvoraussetzung für Leben auf unserer Erde ist. Es geht um ein Gesamtbild, mit dem man möglichst viele der Anomalien verstehen oder zumindest erklären kann. Martin Chaplin listet auf der Webpage der London South Bank University insgesamt 74 anomale Eigenschaften von Wasser auf, die in mehrere Kategorien unterteilt sind (physikalische, thermodynamische, das Phasenverhalten, die Dichte sowie Materialeigenschaften betreffend). Der Schlüssel zu den Anomalien ist das Wasserstoffbrückennetzwerk. Wir erklären die Anomalien dadurch, dass in dem Netzwerk zwei verschiedene, unterschiedlich dichte flüssige Phasen enthalten sind, die beide aus H_2O -Molekülen beste-

hen. Die niederdichte Flüssigkeit und die hochdichte Flüssigkeit stehen in einem Gleichgewicht und gehen durch thermische Fluktuationen schnell ineinander über. Bei Raumtemperatur geschieht das so schnell, dass die beiden Flüssigkeiten nicht voneinander getrennt werden können – ein sogenannter überkritischer Zustand. Erst bei tiefen Temperaturen, unterhalb von etwa $-40^\circ C$, wird es thermodynamisch möglich, die beiden Komponenten zu separieren. Ähnlich wie Öl und Wasser sich freiwillig im Schütteltrichter entmischen, kommt es im sehr kalten Wasser spontan zu einer Phasentrennung in hochdichtes H_2O und niederdichtes H_2O . In diesem Bild lassen sich viele dieser 74 Anomalien rationalisieren. Das berühmte Dichtemaximum bei $4^\circ C$ lässt sich dadurch verstehen, dass bei dieser Temperatur der Anteil der hochdichten flüssigen Phase im Gleichgewicht der beiden Phasen maximal ist.

CR: Die Theorie, daß Wasser aus zwei unterschiedlich dichten Flüssigkeiten bestehen könnte, gab es ja schon länger. Ihnen ist also der experimentelle Beweis gelungen. Wie führten Sie Experiment durch?

Die entscheidende Frage war: Unter welchen Bedingungen passiert die Phasentrennung? Da sie jedenfalls nur bei weit unter Null Grad Celsius passieren kann, ist klar, dass man mit einem schwerwiegenden Problem zu kämpfen hat: Man muss vermeiden, dass dieses unterkühlte Wasser zum thermodynamisch stabilen Zustand übergeht, also in Eis. Bei $-60^\circ C$ beispielsweise geschieht das auf einer Zeitskala, die deutlich kleiner ist als eine Mikrosekunde. Um also die Flüssigkeit, und nicht Eiskristalle, zu studieren gibt es zwei Möglichkei-

ten. Entweder arbeitet man mit ultraschnellen Temperatursprung-Techniken oder man macht das Wasser so kalt, dass selbst die Kristallisation langsam abläuft. Wir haben uns für Zweiteres entschieden, weil Ersteres sehr aufwändig ist und weltweit noch in den Kinderschuhen steckt. Die Herausforderung war dann, eine Temperatur zu finden, die tief genug ist, um Kristallisation zu verhindern, aber hoch genug, um die Flüssig-Flüssig-Entmischung zu erreichen. Genauer gesagt wussten wir am Anfang gar nicht, ob diese Temperatur überhaupt existiert oder ob die Kristallisation immer schneller ist als die Entmischung. Wir haben uns also von ganz tiefen Temperaturen von rund $-200^\circ C$ nach oben gearbeitet. Bei so tiefen Temperaturen ist Wasser so unbeweglich, dass es im Glaszustand vorliegt – ähnlich dem Fensterglas, das auch eine immobilisierte Flüssigkeit ist. Beim Aufheizen wird das Glas immer weicher und weicher und beginnt immer mehr zu fließen, bis es in einen sehr zähflüssigen Zustand übergeht. Schon bei diesen Experimenten ist uns aufgefallen, dass es zwei verschiedene „Gläser“ gibt: ein hochdichtes, das bei ca. $-160^\circ C$ zähflüssig wird und ein niederdichtes, das bei ca. $-140^\circ C$ zähflüssig wird. Wir haben weiters festgestellt, dass oberhalb von ca. $-120^\circ C$ die Kristallisation extrem schnell wird – deutlich schneller als die Zeitskala unserer Experimente von Minuten. Daraus haben wir gelernt, dass wir irgendwo zwischen $-140^\circ C$ und $-120^\circ C$ eine Chance haben, die Flüssig-Flüssig-Entmischung zu bekommen. Je nach Experimentführung hatten wir bis dato entweder die niederdichte, zähe Flüssigkeit, oder die hochdichte. Der Schlüssel zum Erfolg und zum Beweis des Zweiflüssigkeits-Modell waren ▶

► dann Experimente, in die wir den Parameter Druck miteinbezogen haben. Dazu haben wir etwa ein halbes Gramm Wasser in einen Zylinder mit acht Millimetern Durchmesser gefüllt und darin den hochdichten flüssigen Zustand bei -130°C hergestellt. Beim langsamen, isothermen Entlasten haben wir dann beobachtet, wie in der hochdichten Flüssigkeit eine niederdichte Flüssigkeit entstanden und wie eine scharfe Phasengrenze durch das Wasser gewandert ist. Am Schluss hatten wir dann die niederdichte Flüssigkeit. Diese spontane Phasenumwandlung ist beim Entlasten bei 700 bar Druck aufgetreten.

CR: Sie haben für diese Leistung den Wilhelm-Friedrich-Bessel-Preis bekommen, der mit 45.000 Euro dotiert ist.

Der Preis war nicht nur auf die Demonstration der Flüssig-Flüssig-Phasenseparation und -Phasenumwandlung im reinen Wasser bezogen. In der Begründung wurden herausragende Arbeiten zur Physik und Chemie von kristallinem und glasigem Wasser unter extremen Bedingungen genauso genannt wie die Kontrolle von schnellen, chemischen Reaktionen unter Kryobedingungen. Dabei wurden auch meine Arbeiten zur Chemie auf polar stratosphärischen Eiskernen und deren Bedeutung im Zusammenhang mit dem Ozonabbau sowie die Entdeckung neuer Eisphasen betont.

CR: Sie haben Kohlendioxid erstmals gasförmig isoliert. Dabei arbeiten Sie mit Professor Hinrich Grothe von der TU Wien zusammen. Warum ist das für die Astronomie so wichtig?

Kohlensäure (H_2CO_3) ist in der Astronomie wichtig, weil sie durch hochenergetische Bestrahlung von zwei sehr stabilen, häufig vorkommenden Molekülen entsteht, nämlich Kohlendioxid und Wasser. Bei den sehr tiefen Temperaturen in vielen astrophysikalischen Umgebungen ist sie erstaunlich langlebig und zerfällt nicht gleich wieder, wie sie es bei Raumtemperatur macht. So geht man zum Beispiel bei den Polkappen des Mars davon aus, dass diese zu einem guten Teil aus fester Kohlendioxid bestehen. Auch Kometen stellen eine Umgebung dar, die ideal geeignet sind für die Bildung und Stabilität der Kohlendioxid. Der 2011 verstorbene Professor Erwin Mayer hatte in Innsbruck gezeigt, dass dieses Molekül entgegen der Lehrmeinung als Reinstoff isoliert und untersucht werden kann. Dabei war es zentral, die Protonierung von Karbonatsalzen mit Säuren bei tiefen Temperaturen gezielt auszulösen und zu steuern. Aufbauend auf diesen Techniken haben Professor Grothe und ich

versucht, die feste Kohlendioxid zu sublimieren und aus der Gasphase zu isolieren. Das war ein sehr schwieriges Experiment, aber im Endeffekt ist es gelungen. Wir konnten Infrarot-Spektren von Einzelmolekülen und Dimeren von Kohlendioxid aufnehmen und diese den Astrochemikern zur Verfügung stellen, um Kohlendioxid identifizieren zu können, etwa in der Atmosphäre des Mars.

CR: Was sind Ihre neuesten Forschungsthemen?

Unser Hauptforschungsgebiet ist nach wie vor Wasser unter Eis unter extremen Bedingungen. Dabei setzen wir aktuell vermehrt auf wässrige Lösungen und untersuchen die Chemie, die in Eiskristallen sowie in der hoch- oder niederdichten Flüssigkeit unter Kryobedingungen abläuft. Eine spannende Frage ist für uns, inwieweit die Chemie sich in den beiden Flüssigkeiten unterscheidet. Wir haben ja nun plötzlich zwei verschiedene flüssige Formen von H_2O als Lösungsmittel zur Verfügung. Vielleicht können wir dadurch einige der exotischen Moleküle, die im Weltraum entstehen, auch im Labor herstellen. Neben diesen Aktivitäten sind wir auch an der Eisnukleation und der Eiskristallbildung sehr interessiert. Diese spielt ja in vielen Technologien eine wichtige, meist störende Rolle, etwa was Gefrierschäden betrifft, sei es von Wirkstoffen in der Pharmaindustrie oder an Fahrzeugen, Flugzeugen oder Gebäuden. Für Schneekanonen ist hingegen gewünscht, dass sich die Eiskristalle schon bei möglichst „warmen“ Bedingungen, möglichst nahe an Null, bilden und möglichst schöne Kristalle bilden statt halbgefrorener Eiskügelchen.

CR: Als Universitätsprofessor für Physikalische Chemie beschäftigen Sie sich auch mit Gläsern. Was macht diese Materie für Sie so interessant?

Gläser werden als Abbilder von Flüssigkeiten verstanden, in denen die Moleküle nicht mehr (oder nur sehr eingeschränkt) beweglich sind. Wer sich für Flüssigkeiten und tiefe Temperaturen interessiert, der wird automatisch mit diesem faszinierenden Zustand der Materie konfrontiert. Es gab ja auch schon Vorschläge, die Gläser als den 4. Aggregatzustand zu werten. Dabei nehmen die Gläser eine Zwischenstellung zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit ein. Und da gibt es sehr viele Abstufungen, etwa plastische Kristalle, Orientierungsgläser, Rotorphasen, in denen man viele Teilaspekte der physikalischen Chemie direkt und isoliert von anderen Effekten beobachten kann. ■

**Partner für
Chemie,
Labor und
Forschung.**



Chemikalien



135 Jahre Erfahrung und Kompetenz

Wir sind die Experten für Chemikalien, Laborbedarf und Life Science. Lassen Sie sich von einem breiten Sortiment, hohen Qualitätsstandards und einer gründlichen Beratung durch unsere erfahrenen Experten überzeugen.

LACTAN® Vertriebsges. mbH + Co. KG

Puchstraße 85 · 8020 Graz
Tel. 03163236920 · Fax 0316382160
info@lactan.at · www.lactan.at

Gleich anfordern:
Tel. 0316 323 69 20
www.lactan.at

