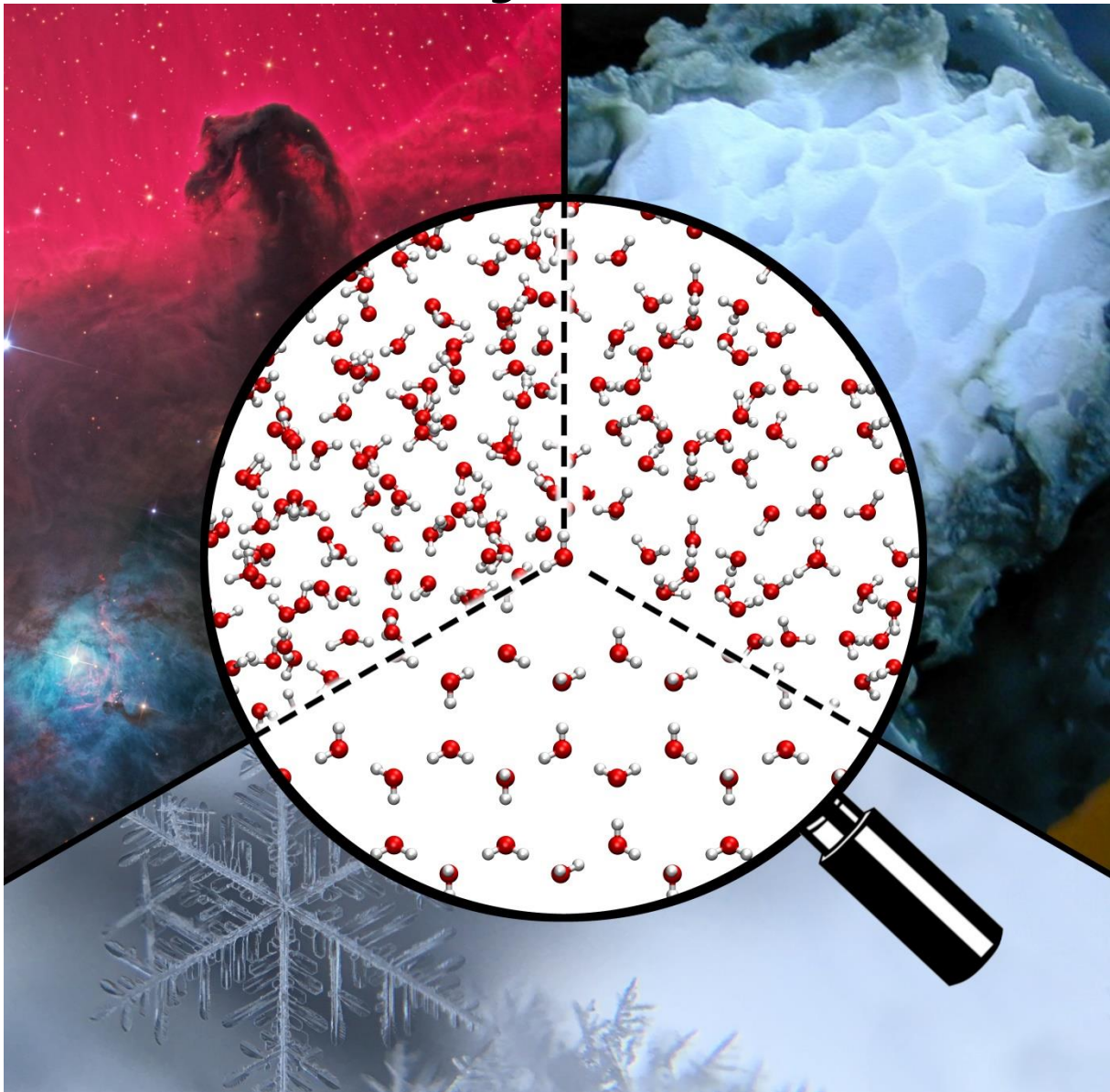


Vorschlag für Titelseite



H₂O - Ein Molekül – 2 Flüssigkeiten, 23 verschiedene Festkörper

Abhängig von Temperatur und Druck kommt Eis in vielen Formen vor: Im interstellarem Staub, wie dem Pferdekopfnebel, ist Eis als ungeordnetes, niederdichtetes amorphes Eis (LDA, links) zu finden, während am Meeresboden und am Meeresboden in Küstennähe die Käfigstrukturen von Clathrat-Hydrate vorkommen (rechts, in einer Tiefe von 1200 m vor der Küste von Oregon, USA). Das auf der Erde typisch vorkommende hexagonale Eis ist für die sechsarmige Struktur jeder Schneeflocke verantwortlich (unten).

Nebula: Ken Crawford, Barnard 33, Wikimedia Commons,
https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Barnard_33.jpg.

Methanhydrat: Wusel007, Wikimedia Commons,
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gashydrat_mit_Struktur.jpg, abgeändert.

Eiskristall: copyright free image

Eis, Eis, wohin das Auge blickt

Vom Planeteninneren bis zum interstellaren Staub

Christina M. Tonauer, Lilli-Ruth Fidler und Thomas Loerting

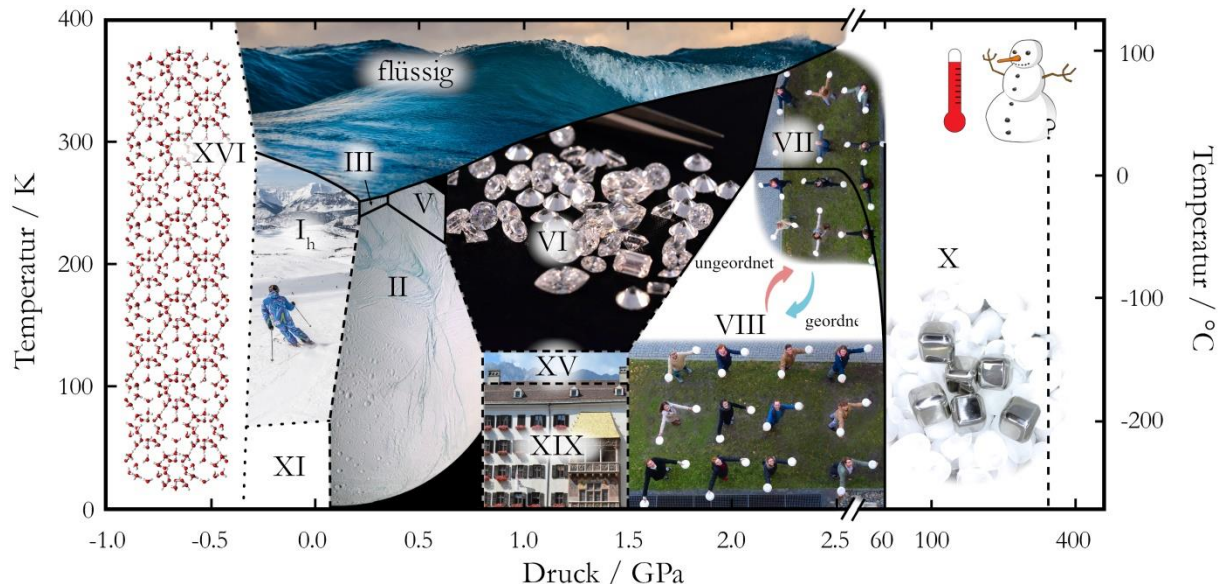
Institut für Physikalische Chemie, Universität Innsbruck, 6020 Innsbruck, Österreich

Was ist das? Ein Festkörper, der in 500 km Tiefe im Erdmantel vorkommt und bei 1500 Grad Celsius immer noch nicht schmilzt? Richtig! Es ist Eis. Genauer gesagt, handelt es sich dabei um Eis VII. Und ja, richtig, Eis VII besteht ausschließlich aus H₂O-Molekülen.

Kristallines Eis

Wasser ist zwar die alltäglichste aber die zugleich ungewöhnlichste und vielfältigste Substanz. Ein Teil dieser Vielfalt kommt mit einem Blick auf das Phasendiagramm in Abb.1 zutage. In diesem Phasendiagramm sind die Druck- und Temperaturbedingungen dargestellt, unter denen 13 verschiedene Kristallstrukturen von Wasser, die sogenannten Eispolymorphe, thermodynamisch stabil sind.

Abbildung 1: Illustriertes Phasendiagramm von Wasser, von negativem bis hin zu ultrahohem Druck.



Einzelbilder: Kristallstruktur von Eis XVI (XVI), Wellengang auf der See (flüssig), Schifahrer auf der Piste (I_h), Cassini-Aufnahme des Saturnmondes Enceladus (III, V und VI), geschliffene Diamanten (VI), Goldenes Dachl, Wahrzeichen von Innsbruck (XV und XIX), Darstellung von ungeordnetem (VII) und geordnetem 2D-Eis (VIII) durch die Mitarbeiter:innen der AG Lörting, Symbolbilder für einen Schneemann bei hohen Temperaturen und metallische Eiswürfel (X).

Die Dichten dieser Eiskristalle ändern sich von der sehr offenen Eis XVI Struktur bis hin zur dichtesten Kugelpackung aus H und O-Atomen, Eis X um das Vierfache. Am Erdboden, unter Atmosphärendruck, kommt H₂O als flüssiges Wasser oder als hexagonales Eis (Eis I_h) vor. Ersteres verleiht der Erde den Namen „Blauer Planet“, und entsprechend ist das Symbolbild für flüssiges Wasser in Abb.1 gewählt. Letzteres kennen wir, insbesondere zur Weihnachtszeit, von den sechsarmigen Sternen, Dendriten, Prismen oder Nadeln zu denen Wasser je nach Temperatur und Luftfeuchte kristallisiert. Ja, man kann gar aus der Morphologie der Eiskristalle die Temperatur bei deren Bildung ablesen – das nennt man das auf Nakaya zurückgehende „Schneekristall-Thermometer“. Weil Schnee- und Eis immer sehr nahe an der Schmelztemperatur von 0°C sind, bildet sich auf der Oberfläche ein flüssiger Film, auf dem wir beim Eislaufen oder Schifahren gleiten können (Symbolbild für Eis I_h in Abb. 1).

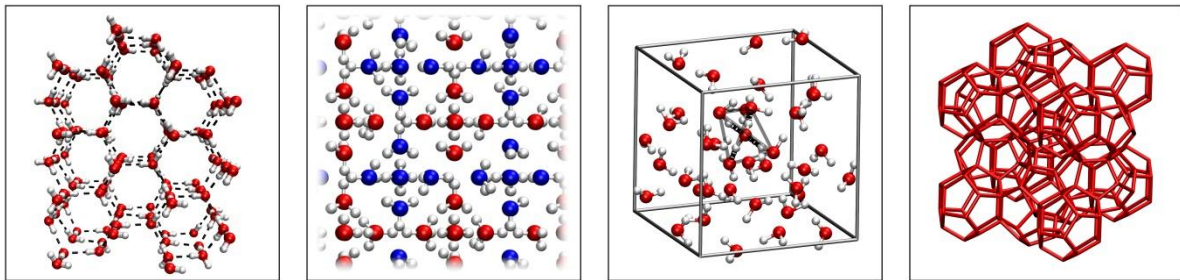
Die meisten in Abb. 1 gezeigten Eispolymorphe sind jedoch Hochdruckformen, d.h. sie sind stabil bei Drücken über 0.2 GPa (2000 bar). Die Eismassen auf der Erde sind nirgendwo dicker als 10 km und erzeugen daher nicht den nötigen Druck, um Hochdruckmodifikationen von Eis zu bilden. Anders ist die Situation auf den sog. Eismonden des Saturn und Jupiter: in Abb.1 im Eis II, III und V Stabilitätsbereich ist Enceladus zu sehen – der zweitgrößte Saturnmond, dessen Mantel aus diesen Hochdruckformen besteht. Die Cassini-Sonde hat beim Vorbeiflug die Tigerstreifen des Enceladus aufgelöst und gezeigt, dass diese bis zu 30 Grad wärmer sind als die benachbarten Eisgebiete. In der Südpolarregion von Enceladus toben mehrere massive Vulkane – genauer gesagt speien dort Eisvulkane Wasser weit ins Weltall, das dann an anderer Stelle, etwa auf dem äußeren F-Saturnring als amorphes Eis wieder kondensiert. Ebenso sind alle vier Galileischen Trabanten des Jupiters (Io, Europa, Kallisto und Ganymed) in dicke Eispanzer gehüllt. Letzterer ist von einer circa 900 km dicken Schicht fast reinen Wassereises ummantelt. Drücke und Temperaturen reichen, trotz der geringeren Gravitation aus, um Ganymed einer Zwiebel ähnlich mit verschiedenen dicken Schichten aus Eis I, Eis II, Eis III, Eis V und Eis VI zu umgeben [1]. Wie also verändert sich das H-Brückennetzwerk unter diesen Druckbedingungen?

Solch exotische Bedingungen werden in Laborexperimenten in Hochdruckstempelzellen nachgestellt, die Struktur der entstehenden Eispolymorphe wird anschließend durch Röntgen- oder Neutronenbeugung untersucht. Im Falle von Eis II, III oder V, im Druckbereich unterhalb von 1 GPa, biegen und verkürzen sich unter dem Einfluss des äußeren Drucks die Bindungen. Dazu bilden sich neue H-Brücken. Statt der Sechseringe im hexagonalen Eis (siehe Abb. 2, 1.v.l.) kommen nun

neue Ringe vor, etwa Viererringe oder Achtringe [2]. Im Druckbereich oberhalb von 1 GPa, bei Eis VI (siehe Abb. 2, 2.v.l.) und Eis VII, passiert etwas anderes: es schachteln sich zwei voneinander unabhängige Netzwerke ineinander, z.B.: zwei kubische Netzwerke [2]. Dabei gibt es keine einzige H-Brücke zwischen den beiden Netzwerken, jedes einzelne Netzwerk erfüllt aber vollständig die Eisregeln. Diese wurden in den 1930ern von Bernal und Fowler formuliert [3] und besagen nichts anderes als dass (i) Eiskristalle aus H_2O Molekülen bestehen, und (ii) eine Verknüpfung zwischen den Wassermolekülen über H-Brücken erfolgt, wobei immer nur ein einzelnes H-Atom zwischen zwei O-Atomen sitzt. Dieses H-Atom hat die Wahl zwischen zwei Positionen, entweder kovalent an das eine oder das andere Atom gebunden zu sein. Befolgt man diese Regeln, so ist jedes Wassermolekül tetraedisch von vier anderen Wassermolekülen umgeben.

Eis VI und Eis VII kommen nicht nur im Inneren von Eismonden sondern auch im Erdinneren vor. Diese beiden wurden gar als Diamanteinschlüsse an der Erdoberfläche entdeckt [4] – daher das sind im Eis VI Feld in Abb.1 Diamanten zu finden. Die Diamanthülle stellt dabei den Druckbehälter dar, der den Druck aus dem Erdmantel aufrechterhält, auch wenn der Diamant nach oben zur Erdoberfläche gestiegen ist. Und weil der Schmelzpunkt von Eis VI und Eis VII je nach Druck zwischen 80 und 1500 Grad Celsius zu finden ist, schmilzt das Eis im Diamanten auch an der Erdoberfläche nicht. Selbst dann nicht, wenn man es in einen Backofen legt – dem Schneemann in Abb.1 ist zwar heiß, aber er schmilzt nicht, solange er aus Eis VII oder Eis X besteht. Eis X benötigt ultrahohe Drücke von 100 GPa (1 Million bar) und mehr, um zu entstehen. Solche Drücke liegen im Inneren der Eisgiganten Uranus und Neptun vor. Unter so hohem Druck steigt der Schmelzpunkt noch weiter. Während wir Eis als Isolator kennen erhält das Eis unter solchen Bedingungen metallische Eigenschaften, wie die metallischen Eiswürfel in Abb.1 suggerieren – ja möglicherweise erzeugt ein solches Eis gar das Magnetfeld von den Eisgiganten. Unter einem so ultrahohen Druck brechen wortwörtlich die Wassermoleküle auseinander. Eis X ist ein atomarer Kristall aus H- und O-Atomen im Verhältnis von 2:1, und Eis X ist der erste im Laborexperiment hergestellte Eiskristall, in dem die Eisregeln nicht mehr gelten. Erst kürzlich konnte mit Eis XVIII bei ähnlich ultrahohem Druck eine Eisphase hergestellt und charakterisiert werden [5], die gar als superionisch gilt. Superionisch bedeutet, dass die H-Atome sich frei im Gitter der O-Atome bewegen, ähnlich wie Elektronen zwischen den Atomrümpfen von Metallen delokalisiert sind.

Abbildung 2: Atomare Strukturen von Eis I_h, Eis VI, LDA, und Eis XVI.



Geordnetes Eis

Getrieben durch den Drang immer dichter gepackt zu werden verändert sich mit steigendem Druck die Eisstrukturen. Bei sehr tiefen Temperaturen kommen hingegen Entropie-getriebene Phasenübergänge ins Spiel. Das gewöhnliche Eis I_h ist gar kein „echter“ Kristall, sondern in Wirklichkeit ein „frustrierter“ Kristall. Während die O-Atome auf festen Gitterpositionen sitzen, sind die H-Atome zufällig, aber gemäß den Eisregeln orientiert. Für jedes zentrale Wassermolekül gibt es insgesamt sechs Richtungen, in die der Wasserdipol zeigen kann. Und im hexagonalen Eis kommen alle Richtungen gleich wahrscheinlich vor – das Gitter der H-Atome ist völlig ungeordnet. Aus diesen verschiedenen Mikrozuständen lässt sich die Konfigurationsentropie von Eis I_h errechnen – dies hat Linus Pauling als erster versucht, und daher ist die Konfigurationsentropie in Eisphasen auch nach ihm benannt. Mit ein wenig Fingerspitzengefühl entsteht im Experiment beim Abkühlen eine geordnete Phase. Dabei muss man genügend Zeit geben, manchmal Wochen oder Monate. Auf diese Weise konnte in den 1970ern [2] erstmals Eis XI hergestellt werden – die geordnete und stabile Phase am absoluten Temperaturnullpunkt bei Atmosphärendruck. Auch für alle Hochdruck-Phasen muss es neben den ungeordneten Phasen mindestens eine geordnete Phase geben. Die geordnete Phase zu Eis VII, Eis VIII, wurde sehr früh entdeckt, weil sich diese schon bei sehr hohen Temperaturen bildet (sh. Phasengrenze in Abb.1). Im Symbolbild in Abb.1 ist bei Eis VII eine ungeordnete 2D-Phase von den Mitarbeiter:innen der Arbeitsgruppe Loerting dargestellt, bei Eis VIII eine der möglichen geordneten Varianten von 2D-Eis. Bei anderen Eisphasen ist das Problem, dass die Ordnungstemperatur sehr tief liegt, im Bereich von -150°C bis -200°C. Bei diesen Kryobedingungen ist die langsame Kinetik ein großes Hindernis, das im Laborexperiment überwunden werden muss - entweder durch viel Geduld oder clevere Experimente, etwa den gezielten Einbau von Defekten, die die Beweglichkeit des H-Untergitters erhalten. Auf letztere Art und Weise wurden die Eispolymorphe XV durch Christoph Salzmann im Jahr 2009 [6] sowie Eis XIX durch

die Arbeitsgruppe Loerting erst heuer [7] in Innsbruck hergestellt und gelöst – daher das Goldenen Dachl in Abb.1, das Wahrzeichen von Innsbruck.

Clathrate – Moleküle hinter Gittern

Während die meisten Eisformen zur Bildung lediglich die richtige Temperatur und Druck, und manchmal auch den richtigen Herstellungsweg und Zeit benötigen, bilden sich die sogenannten „Clathrate“ nur bei Anwesenheit von kleinen Sekundärkomponenten wie Methan, Kohlendioxid oder Edelgasen [8]. Denn Clathrate, deren Name sich vom lateinischen Wort für vergittert, also „clatratus“, ableitet, sind Einschlussverbindungen welche käfigförmige Gitter um ihre Gastmoleküle bilden (siehe Abb. 2, äußerst rechts). Das Gerüst dieser Käfige wird durch O-Atome geformt. Auf der Erde kommen Clathrate in großen Mengen im Permafrost sowie im Sediment der Kontinentalhänge im Meer vor. In Tiefen ab 200 Metern, der sogenannten Gashydrat-Stabilitätszone, herrschen die idealen Bedingungen zur Bildung von Methanhydraten: Temperaturen unter +2 °C, Drücke von mindestens 2 MPa (20 bar) sowie hohe Methankonzentrationen. Die Struktur welche diese Methanhydrate einnehmen, entspricht dem kubischen Strukturtyp sl und ist in der Abbildung auf der Titelseite ohne seine Gastmoleküle zu sehen. Diese natürlichen Vorkommen stellen jedoch auch ein Damoklesschwert für den Klimawandel dar. Erwärmt sich das Klima weiterhin, kann das Gleichgewicht dieser Methanspeicher gestört werden, Methan kann entweichen und als zweitwichtigstes und 20 mal stärkeres Treibhausgas als Kohlendioxid weiter zur Erwärmung beitragen. Clathrate könnten jedoch auch Teil der Lösung der Klimakrise sein. – so bergen Clathrate das Potential zur Speicherung und sicheren Lagerung von Wasserstoffgas, vielversprechend für einen umweltfreundlichen Energieeinsatz [9].

Clathrate existieren aber auch in extraterrestrischen Umgebungen, so vermutet man etwa ihr Vorkommen auf den Saturnmonden Titan oder Enceladus in Form von Ammoniak-Wasserclathraten mit Methan-Gastmolekülen. Dabei substituieren Ammoniak-Moleküle an einigen Gitterstellen des Käfigs die Wassermoleküle. Wie sich derartig ungewöhnliche Clathrate unter Druck verhalten, ist Teil aktueller Forschung der Arbeitsgruppe Loerting. Werden Clathrate der kubischen Strukturtypen sl und slI jedoch einem Hochvakuum ausgesetzt, so verflüchtigen sich ihre Gastmoleküle, übrig bleiben die leeren Käfige. So konnten erst vor einigen Jahren erstmals Eis XVII und XVI [10] synthetisiert werden. Diese sind nur unter Zugspannung stabil und kommen in der Natur nicht vor – trotzdem hat das geleerte Clathrat slI, also Eis XVI, Platz im Phasendiagramm (Abb. 1) – bei negativen Drücken.

Amorphes Eis – exotisch und dennoch weit verbreitet

Während kristallines Eis aufgrund unserer Alltagserfahrung als Erdbewohner als die gewöhnlichste Form von festem Wasser erscheinen mag, ändert sich diese Einschätzung sobald wir unseren Blickwinkel auf das Weltall ausweiten: In deutlich kälteren Gegenden unseres Universums, etwa auf interstellaren Staubkörnern oder Kometen, liegt Wasser in Form von sogenanntem „Amorphous Solid Water“ (ASW) vor. Diese amorphe, d.h. eine periodische Fernordnung entbehrende, Struktur ist die gängigste Form von Wasser im Universum. Sie entsteht durch Abscheidung von Wasserdampf auf einer kalten Oberfläche oder durch diffusives Zusammentreffen von H- und O-Atomen auf Oberflächen. Die Wassermoleküle landen dabei in einer zufälligen Orientierung auf einem Oberflächenplatz und erstarren zu einem porösen Feststoff, ehe ein Arrangement zu einem Kristall geschehen kann. 1935 konnte ASW erstmalig von Burton und Oliver [11] im Labor auf einem Kupferrohr abgeschieden und mittels Röntgenbeugung vermessen werden. Abb. 3 zeigt Bilder der gegenwärtig im Loerting-Labor eingesetzten Apparatur zur Präparation von ASW. Durch eine Kupferdüse wird warmer Wasserdampf in die Hochvakuumapparatur eingeleitet (Abb. 3, links) und an einer auf -196 °C gekühlte Kupferplatte (Abb.3, rechts oben) abgeschieden. Das rechte untere Bild zeigt ein transparentes Stück einer derartig hergestellten Probe auf einem Spatel – wobei die Transparenz schon einen sehr guten Hinweis darauf gibt, dass dieses amorphe Eis glasartig ist – und beim Aufwärmen zu einer honigzähen Flüssigkeit wird – genauso wie wir es von Fensterglas kennen. Das Spannende daran ist dass dieses aus der Gasphase abgeschiedene Eis schon bei Temperaturen oberhalb von -137 °C in diesen zähflüssigen Zustand übergeht. Flüssiges Wasser bei so tiefen Temperaturen wurde für viele Jahrzehnte für unmöglich gehalten – und doch lässt sich flüssiges bei weit unter -100 Grad Celsius herstellen, ohne dass es zu den thermodynamisch stabilen Eiskristallen wird.

Abbildung 3: Abscheidungsapparatur zur Herstellung von amorphem Eis ASW, sowie Sicht auf die durchsichtige abgeschiedene Probe.



Im Laufe der letzten vier Jahrzehnte wurden noch weitere Herstellungsmethoden von amorphem Eis im Labor entwickelt. Die revolutionäre Idee, ein Glas aus reinem Wasser herzustellen, geht auf Arbeiten von Brüggeller und Mayer in Innsbruck zurück [12]. Wie bei der Erzeugung von Gläsern üblich, muss dafür die flüssige Phase rasch unter die Glasübergangstemperatur T_g abgekühlt werden. Das resultierende Glas, oder auch erstarrte, „vitrifizierte“ Flüssigkeit genannt, behält dabei die ungeordnete Struktur der (equilibrierten) Flüssigkeit, zeigt aber von nun an die mechanischen Eigenschaften eines Feststoffs. Experimentell steht bei der Abkühlung die Glasbildung mit der Kristallbildung in Konkurrenz – und genau in diesem „Rennen“ hat meistens der Kristall „die Nase vorne“. Erst bei einer Kühlrate von 10 Millionen Grad pro Sekunde (!) erstarrt flüssiges Wasser zu einem Glas, welches „Hyperquenched Glassy Water“ (HGW) genannt wird. Derartige Kühlraten erreicht die in Innsbruck entwickelte Apparatur durch das Erzeugen eines Aerosols mit μm -großen Tröpfchen, welche auf einer mit Flüssigstickstoff gekühlten Kupferplatte abgeschieden werden. Genau wie ASW wandelt sich HGW oberhalb von -137°C wieder in eine ultrazähe Flüssigkeit um – und beide haben auch die gleiche atomistische Struktur, die unter dem Begriff „Low-Density Amorphous Ice“ (LDA) zusammengefasst wird (sh. Abb. 2, 2.v.r.). Das ist schon sehr erstaunlich – atomistisch ununterscheidbar, aber auf so unterschiedliche Art und Weise hergestellt.

Die Sensation

Dem noch nicht genug wurde es 1984 noch faszinierender - Mishima *et al.* [12] vermeldeten die Entdeckung eines völlig unterschiedlichen, zweiten amorphen Festkörpers von Wasser, der gut um ein Viertel dichter als LDA ist: „High-Density Amorphous Ice“ (HDA). Dieser Festkörper entsteht durch druck-induziertes Schmelzen von Eis bei sehr tiefen Temperaturen. Dabei handelt es sich um eine Anomalie des Wassers die wir auch bei Temperaturen knapp unter 0°C kennen: Eis schmilzt durch die Ausübung von Druck – ein Effekt, den schon Faraday bei seinem berühmten Regelationsversuch ausnützte, der gerne auch in Wissenschaftssendungen für Kinder gezeigt wird: ein beschwerter Draht wandert durch einen Eisblock – unterhalb des Drahts ist der Druck hoch, das Eis schmilzt. Sobald der Draht nach unten wandert friert das Eis wieder zusammen, weil der Druck nicht mehr hoch ist. Ähnlich wie Faraday interpretierten Mishima *et al.* diese Umwandlung als Schmelzen von Eis I_h in eine Flüssigkeit höherer Dichte, wobei bei so extrem tiefen Temperaturen keine Flüssigkeit, sondern das Glas, die immobilisierte Flüssigkeit, entsteht. Diese Experimente markieren die Entdeckung des Phänomens des „Polyamorphismus“, d.h. der Existenz mehrerer unterschiedlicher amorpher Festkörper einer Substanz. Auf molekularer Ebene ist jedes Wassermolekül in HDA von vier H-verbrückten nächsten Nachbarn und zusätzlich einem fünften, nicht über H-Brücken verbundenen, Wassermolekül umgeben. Dieses nimmt eine Position zwischen erster und zweiter Koordinationsschale ein. Dieses interstitielle Wassermolekül fehlt in der LDA Struktur. Und ähnlich wie LDA wird auch HDA beim Aufwärmen wieder honigzäh – dies allerdings bei noch tieferen Temperaturen von knapp -160°C – wie eine Arbeit aus unserer Arbeitsgruppe gezeigt hat [13]. Flüssiges Wasser bei -160°C ist bis heute der Tieftemperaturrekord! Und noch dazu ist diese Flüssigkeit viel dichter als das flüssige Wasser, das wir bei Umgebungsbedingungen kennen. Im Gegensatz ist die Flüssigkeit, die beim Erwärmen von LDA entsteht weniger Dicht als dieses.

Diese Entdeckung des Polyamorphismus in Wasser sowie diese zwei unterschiedlichen Flüssigkeiten entspricht genau den Vorhersagen der Theorie von Poole *et al.* [14]. Diese postulierten schon im Jahr 1992 basierend auf MD-Simulationen das Zweiflüssigkeitsmodell von Wasser, in dem alle Anomalien im flüssigen Wasser dadurch erklärt werden, dass Wasser in Wirklichkeit aus zwei Flüssigkeiten besteht, die bei Raumtemperatur ganz schnell ineinander fluktuieren, aber untrennbar sind. Erst unterhalb einer kritischen Temperatur, von etwa -40 Grad Celsius, trennen sich die beiden spontan, ähnlich wie sich Öl und Wasser trennen. In dem Fall trennt sich aber Wasser in Wasser und Wasser. Die beiden Flüssigkeiten nennen sich „Low-“ (LDL) und „High-Density Liquid“ (HDL). In anderen Worten,

flüssiges Wasser, wie wir es kennen und täglich erleben, ist ein superkritisches Fluid, in welchem LDL- und HDL-artige Cluster existieren und sich dynamisch in einander umwandeln. Trotz einiger bestätigenden experimentellen Studien [14,15] bleibt eine direkte Erprobung eines möglichen kritischen Punktes weiterhin ausständig.

2001 berichten Loerting *et al.* zusätzlich noch die Entdeckung einer dritten amorphen Form von Wasser mit nochmals 10% höher Dichte als HDA – konsequent wird sie fortan als „Very High-Density Amorphous“ (VHDA) [16] bezeichnet. Strukturell zeichnet sich VHDA durch ein zweites Wassermolekül in der interstitiellen Schale zwischen erster und zweiter Koordinationsschale aus. Eine Fotoserie der Umwandlung von VHDA zu LDA beim Aufwärmen bei Atmosphärendruck ist in Abb. 4 dargestellt. Dabei wandelt sich VHDA bei ca. -150°C explosionsartig, in LDA um, ähnlich wie Maiskörner in Popcorn.



Abbildung 4: Popcorn-Effekt bei der Umwandlung von sehr hoch dichtem (VHDA) zu niedrig dichtem amorphem Eis (LDA), welches zunächst von einem metallischen Ring umschlossen ist

Inwiefern VHDA auch in einen flüssigen Zustand übergehen kann ist Gegenstand aktueller Forschung. Dabei gilt es, hohe rechnerische und experimentelle Herausforderungen, wie hohe Drücke ($> 2 \text{ GPa}$), tiefe Temperaturen ($< 77 \text{ K}$) und, und sehr langsamen Kinetik zu bewältigen.

Wasser ist also bei weitem noch nicht verstanden – viele Forschungsfragen sind offen. Bei den kristallinen Eisformen wurden in den letzten 15 Jahren insgesamt sieben neue Polymorphe entdeckt - in Theorie-Arbeiten wird gar vorgeschlagen, dass noch mindestens 30 kristalline Eisformen auf ihre Entdeckung im Experiment warten. Bezüglich der zwei Kryoflüssigkeiten von Wasser ist noch völlig unerforscht, wie sich diese denn als Lösungsmittel für chemische Reaktionen unterscheiden. Chemiker:innen haben jahrhundertlang mit flüssigem Wasser als Lösungsmittel

gearbeitet – doch dieses besteht wohl aus zwei unterschiedlichen Lösungsmitteln, das wir erst seit kurzem in die Reinformen HDL und LDL trennen können.

Kurzbiographien

Christina Maria Tonauer (*1993) ist Doktorandin in der Gruppe von Thomas Loerting, Universität Innsbruck. In ihrem von der ÖAW finanzierten DOC-Projekt beschäftigt sie sich u. a. mit Nahinfrarot-Spektroskopie verschiedener amorpher und kristalliner Eisformen.

Lilli-Ruth Fidler, (*1995) ist Master-Studentin bei Thomas Lörting an der Universität Innsbruck, Österreich, und erforscht derzeit das Verhalten von Ammoniumfluorid-Wasser Clathraten mit Alkoholgastmolekülen unter Druck.

Thomas Loerting (*1973) studierte und promovierte an der Universität Innsbruck. Nach einem Post-Doc Aufenthalt am Massachusetts Institute of Technology 2001-2003 kehrte er an die Universität Innsbruck zurück und ist dort seit 2008 assoziierter Professor für Physikalische Chemie. Der Bessel-Preis der Alexander von Humboldt-Gesellschaft ermöglichte ihm 2014 einen Gastaufenthalt an der TU Dortmund bei Prof. Böhmer. Er beschäftigt sich mit Kryochemie sowie der Physik von amorphem und kristallinem Eis unter extremen Bedingungen.

Literatur

1. Vance, S., Bouffard, M., Choukroun, M. & Sotin, C. Ganymede's internal structure including thermodynamics of magnesium sulfate oceans in contact with ice. *Planet. Space Sci.* 96, 62–70 (2014).
2. Petrenko, V. F. & Whitworth, R. W. *Physics of ice.* (Oxford University Press, 1999).
3. Bernal, J. D. & Fowler, R. H. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. *J. Chem. Phys.* 1, 515–548 (1933).

4. Tschauner, O. et al. Ice-VII inclusions in diamonds: Evidence for aqueous fluid in Earth's deep mantle. *Science* 359, 1136–1139 (2018).
5. Millot, M. et al. Nanosecond X-ray diffraction of shock-compressed superionic water ice. *Nature* 569, 251–255 (2019).
6. Salzmann, C. G., Radaelli, P. G., Mayer, E. & Finney, J. L. Ice XV: A New Thermodynamically Stable Phase of Ice. *Phys. Rev. Lett.* 103, 105701 (2009).
7. Gasser, T. M., Thoeny, A. V., Fortes, A. D. & Loerting, T. Structural characterization of ice XIX as the second polymorph related to ice VI. *Nat. Commun.* 12, (2021).
8. Sloan Jr., E. D., Koh, C. A. & Koh, C. A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. (CRC Press, 2007).
9. Gupta, A. et al. Hydrogen Clathrates: Next Generation Hydrogen Storage Materials. *Energy Storage Mater.* 41, 69–107 (2021).
10. Falenty, A., Hansen, T. C. & Kuhs, W. F. Formation and properties of ice XVI obtained by emptying a type sII clathrate hydrate. *Nature* 516, 231–233 (2014).
11. Burton, E. F. & Oliver, W. F. X-Ray Diffraction Patterns of Ice. *Nature* 135, 505–506 (1935).
12. Mishima, O., Calvert, L. D. & Whalley, E. 'Melting ice' I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids. *Nature* 310, 393–395 (1984).
13. Amann-Winkel, K. et al. Water's second glass transition. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110, 17720–17725 (2013).
14. Poole, P. H., Sciortino, F., Essmann, U. & Stanley, H. E. Phase behaviour of metastable water. *Nature* 360, 324–328 (1992).
15. Kim, K. H. et al. Experimental observation of the liquid-liquid transition in bulk supercooled water under pressure. *Science* 370, 978–982 (2020).
16. Loerting, T., Salzmann, C., Kohl, I., Mayer, E. & Hallbrucker, A. A second distinct structural "state" of high-density amorphous ice at 77 K and 1 bar. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 5355–5357 (2001).