

Mitschrift zum Vortrag mit dem Titel

Käfige aus Eis – Clathrate in Theorie und Experiment

Pro Scientia Innsbruck

Lilli-Ruth Fidler

Innsbruck, am 10. Mai 2022

Einleitung

Ein Clathrat ist wohl einer der ungewöhnlicheren Arten von Feststoffen und wird passend mit einem Käfig verglichen. Der Name leitet sich vom lateinischen Begriff *clathratus*, -a, -um ab, was so viel wie vergittert bedeutet. Es sind Einschlussverbindungen und bestehen daher aus mindestens zwei unterschiedlichen Substanzen, welche die Käfigstruktur und das Gastmolekül bilden. Die häufigste Form der Clathrate wird im Deutschen Gashydrate genannt und bestehen hauptsächlich aus Wasser. Dabei bilden Wassermoleküle das Käfiggerüst um die gasförmigen Gastmoleküle. Die Käfigstruktur wird durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen und der hydrophoben Repulsion zwischen Gastmolekül und Wassermolekülen stabilisiert. In folgender Abbildung 1 ist ein solcher Käfig dargestellt. Im dreidimensionalen Festkörper liegen unzählige Käfige bündig Fläche an Fläche.

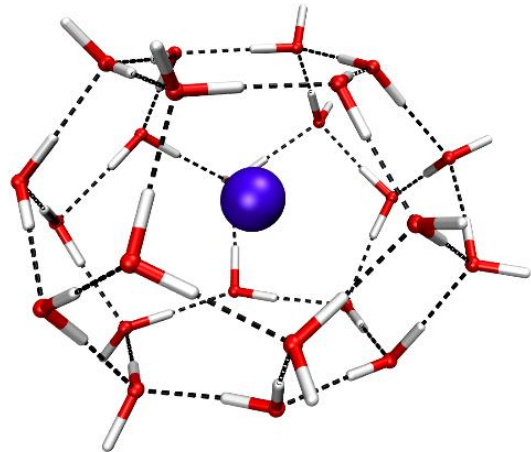


Abbildung 1: Clathratkäfig: Wassermoleküle bilden das Gerüst und werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Von innen stabilisiert das hydrophobe Gasmoleküle mittels repulsiver Wechselwirkung.

Entstehung und Vorkommen



Abbildung 2: Eis in Flammen: Methanhydrat ist ein potentieller Brennstoff.

Die im Feststoff eingebauten Gasmoleküle erlangen im Vergleich zum reinen Gas eine unglaublich hohe Dichte, tatsächlich wird dabei das Volumen um einen Faktor von 190 reduziert. Eine derartig extreme Verdichtung verrät bereits viel über die Umstände der Bildung von Clathraten: Ein hoher Druck muss auf das Flüssig-Gas-Gemisch wirken um das Entstehen des dichten Festkörpers zu ermöglichen. Auf diese Weise können Clathrate nicht nur im Labor hergestellt werden sondern kommen auch natürlich auf der Erde vor. Dabei handelt es sich überwiegend abei um Methanclathrate, welche in den Kontinentalhängen der Meere zu finden sind^[1]. An diesem Methanvorkommen besteht großes Interesse. Einerseits erhofft man sich diese große Menge an Brennstoff abzubauen. Immerhin sind 97% des

Methanvorkommens auf der Erde auf Methanclathrate zurückzuführen. Andererseits ist die Gefahr die

von diesen Methanclathraten ausgeht nicht zu unterschätzen: Ein sich ständig erwärmendes Meer könnte daraufhin das delicate Gleichgewicht der Clathrate stören und zu einer Dissoziation des Feststoffes führen. Darauf würden große Mengen an Methan frei werden und als potentes Treibhausgas das Klima weiter beeinflussen^[2]. Methanclathrate sind aber auch im Permafrost zu finden oder entstehen anthropogen in verstopften Gas- oder Ölleitungen^[1]. Man vermutet Clathrate aber auch in extraterrestrischen Umgebungen wie zum Beispiel auf dem Mars, nahe der Polkappen^[3]. Hier sind die Bedingungen ideal für die Bildung von Methan oder Ethanclathraten. Auf Titan und Enceladus, zwei Monde des Saturns, sind die Bedingungen ideal zur Bildung von Ammoniak-Methan Clathraten^[4]. Außerdem vermutet man, dass sich Clathrate auch auf Kometen befinden und so für das ungewöhnliche Ausgasen eines Kometen verantwortlich sind^[5].

(Potentielle) Verwendung

Es gibt einige Verwendungsmöglichkeiten für Clathrate. Dabei ist die Eigenschaft große Mengen an Gas platzsparend zu lagern besonders vielversprechend. So könnte man Clathrate zur sicheren Lagerung und Transport von Gasen wie Wasserstoff oder Kohlendioxid verwenden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Einsetzung von Clathraten als Elektrolyt für elektrochemische Reaktionen von Gasmolekülen^[6]. Im Vergleich zu einem flüssigen Elektrolyten ermöglicht das Clathrat eine höhere Gaskonzentration.

Clathrate lassen sich aber auch zur Trennung von Gasgemischen verwenden: Füllt man das Gasgemisch - beispielweise Sauerstoff und Methan - in eine Kammer zusammen mit Wasser und setzt diese Kammer unter Druck, dann bildet sich ein Methanclathrat. Bei tiefen Temperaturen bleibt das Clathrat bestehen, sogar wenn der Druck entfernt wird und das Sauerstoffgas entfernt lässt sich ableiten. Die Methode nennt sich Hydrate-Based Gas Separation^[7] und ist in folgender Abbildung 3 illustriert:

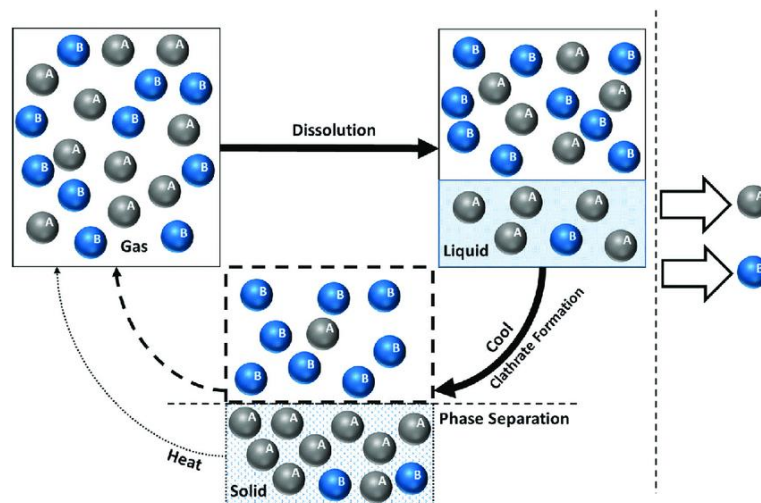


Abbildung 3: Hydrate-Based Gas Separation: Die Affinität von Wasser mit bestimmten Gasen unter Druck Clathrate zu bilden kann zur Trennung von Gasgemischen verwendet werden.^[7]

Modifizierte Clathrate

Die Hydrophobizität des Gastmoleküls in reinen Wasser-Clathraten ist wie bereits erwähnt essentiell. Ein hydrophyles Molekül, Methanol zum Beispiel, würde dagegen den Käfig nicht repulsiv stabilisieren,

sondern durch seine Polarität die anziehenden Wechselwirkungen der Wassermoleküle und damit die Struktur stören. Daher werden auch Alkohole als Gefrierschutzmittel eingesetzt, denn mit ihrer Fähigkeit Eisstrukturen zu stören verhindern sie das Auskristallisieren von Wasser und somit das Einfrieren von Kühlmittel in einem Auto.

Das Gleiche gilt ebenfalls für Clathrate. Lange war es nur möglich Alkohol-Clathrate in Anwesenheit weiterer größerer, hydrophober Gastmoleküle zu synthetisieren. Diese kompensieren die störenden Wechselwirkungen des Alkohols mit dem Gerüst. Lange galt es als unmöglich ein Alkohol-Clathrat ganz und gar ohne Hilfsgastmolekül zu synthetisieren, bis es vor wenigen Jahren einer Forschergruppe aus Kanada gelang: Sie stellten eine Lösung aus 73 % Wasser und 27 % Ammoniumfluorid her, fügten kleine Alkoholmoleküle hinzu und beim Senken der Temperatur auf mindestens 230 K entstand ein Clathrat^[8,9]. Ammoniumfluorid fungiert dabei nicht als Hilfsgastmolekül, sondern aufgrund seiner ähnlichen Bindungsgeometrie und Potential die gleiche Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden wie Wasser, fügt sich das Molekül nahtlos in die kristalline Struktur ein. In der folgenden

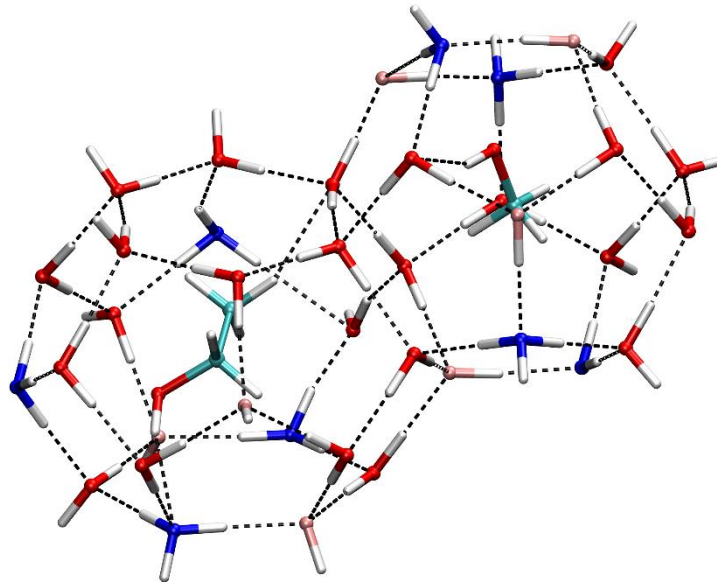


Abbildung 4: Ein großer und ein kleiner Käfig eines Ammoniumfluoridclathrates mit Ethanol und Methanol als Gastmoleküle

Abbildung 4 sieht man diese Ähnlichkeit:

Obwohl diese ungewöhnliche Stabilität experimentell (noch) nicht erklärt werden kann, deuten computerchemische Untersuchungen darauf hin, dass das Alkoholmolekül von den geladenen Ionen Ammonium und Fluorid stabilisiert wird. Diese Stabilisierung des Alkohols scheint zudem nicht auf die Kosten der Stabilität des Clathrats zu gehen.

Offene Fragen und meine Arbeit

Diese ungewöhnliche Form eines Clathrats wurde vorerst nur im Labor synthetisiert. Viele seiner Eigenschaften sind derzeit noch unerforscht, wobei naheliegend ist, dass es sich ähnlich wie herkömmliche Clathrate verhält. Umso spannender ist Unterschiede zu erforschen.

Dabei ist es ein besonders interessantes Forschungsziel, herauszufinden wie Ammoniumfluorid-Alkohol-Clathrate unter Hochdruck agieren. Setzt man übliche Gashydrate unter Druck, so

druckamorphisieren sie bei tiefen Temperaturen während bei höheren Temperaturen Kristall-Kristall-Umwandlungen stattfinden können.

In meiner Arbeit teste ich nicht nur Umwandlungen unter Hochdruck bei unterschiedlichen Temperaturen im Experiment, sondern erforsche computerchemisch den Einfluss von Ammoniumfluorid und Alkohol auf die Stabilität der Clathratstruktur.

- [1] C. A. Koh, E. D. Sloan, A. K. Sum, D. T. Wu, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2011**, *2*, 237–257.
- [2] J. P. Kennett, K. G. Cannariato, I. L. Hendy, R. J. Behl, *Methane Hydrates in Quaternary Climate Change: The Clathrate Gun Hypothesis*, American Geophysical Union, **2011**.
- [3] S. L. Miller, W. D. Smythe, *Science (80-.)*. **1970**, *170*, 531–533.
- [4] K. Shin, R. Kumar, K. A. Udachin, S. Alavi, J. A. Ripmeester, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 14785–14790.
- [5] D. Blake, L. Allamandola, S. Sandford, D. Hudgins, F. Freund, *Science (80-.)*. **1991**, *254*, 548–551.
- [6] D. Deciccio, S. T. Ahn, S. Sen, F. Schunk, G. T. R. Palmore, C. Rose-Petruck, *Electrochem. commun.* **2015**, *52*, 13–16.
- [7] A. Hassanpouryouzband, E. Joonaki, M. Vasheghani Farahani, S. Takeya, C. Ruppel, J. Yang, N. J. English, J. M. Schicks, K. Edlmann, H. Mehrabian, Z. M. Aman, B. Tohidi, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 5225–5309.
- [8] K. Shin, I. L. Moudrakovski, M. D. Davari, S. Alavi, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 7209–7217.
- [9] K. Shin, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *Angew. Chemie* **2017**, *129*, 6267–6271.