

Mitschrift zum Vortrag mit dem Titel

Ungewöhnliche Clathrate unter Druck – Wie kleine Modifikationen den Verhaltenstrend durchbrechen lassen

Pro Scientia Innsbruck

Lilli-Ruth Fidler

Innsbruck, am 30. Oktober 2023

(Un)gewöhnliche Clathrate

Clathrathydrate, oder kurz Clathrate, sind eine mit Eis eng verwandte, aber doch ungewöhnliche Stoffklasse.

Man spricht von Einschlussverbindungen, denn die Wassermoleküle bilden ein Käfiggerüst um Gastmoleküle herum. Diese Gastmoleküle sind üblicherweise Gase und eine Bildung kann nur unter hohem Druck und tiefer Temperatur passieren. Diese Bedingungen können nicht nur im Labor künstlich erzeugt werden, sondern herrschen bereits am Grund

des Meeres[1]. Dort ist der Wasserdruck so hoch, dass in der Nähe von Methanvorkommen solche Methan Clathrate entstehen könnten und (größtenteils) stabil bleiben. Neben Methan können aber auch noch andere Gase wie Kohlendioxid, Ethan, Sauerstoff und viele mehr solche Clathrate bilden. Diese nennt man oft auch Gashydrate.

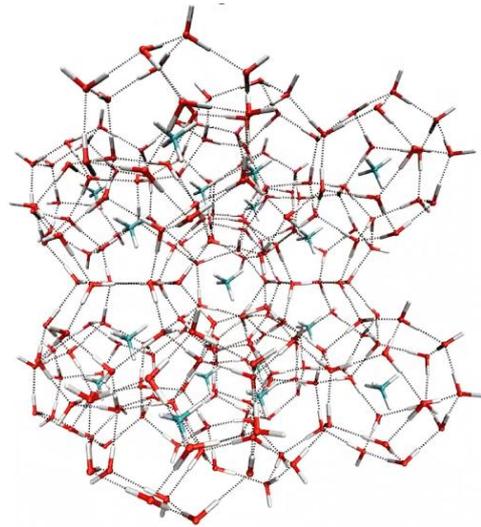


Abbildung 1: In einem Methanhydrat bilden Wassermoleküle käfigförmige Gitter um die einzelnen Methanmoleküle.

Ausschlaggebend für einen guten Gast ist seine Apolarität. Man vermutet, dass erst durch die repulsiven Kräfte zwischen Gast und Wassergerüst das Clathrat stabil wird. Polare Moleküle ähnlicher Größe, wie zum Beispiel Methanol, galten lange als Inhibitoren der Clathratbildung[2]. Denn der Dipol im Alkohol interagiert mit den Wassermolekülen zu stark und stört so die Bildung des Kristalls[3-5]. Nicht umsonst ist Alkohol der Hauptbestandteil jedes Frostschutzmittels. Ein Alkoholclathrat ist aber keineswegs ein Ding der Unmöglichkeit, vor allem nicht, wenn das Clathrat zur Unterstützung der Struktur einen großen apolaren Helfergast beinhaltet. Diese stützt das Gerüst und wirkt der Destabilisierung durch das Alkoholmolekül entgegen.[6, 7]

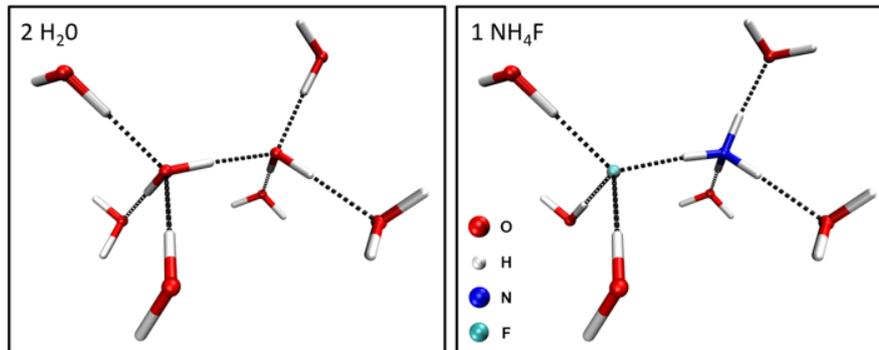


Abbildung 2: Zwei H_2O und ein NH_4F -Molekül sind isoelektronische Zwillinge. Sie besitzen die gleiche Anzahl an Elektronen, Atomen, Wasserstoffen und Wasserstoffbrückenbindungen. Gemeinsam oder getrennt bilden sie daher die gleichen Kristallstrukturen.

Weiters lassen sich auch reine Alkoholclathrate herstellen, ohne jegliche Unterstützung durch einen Helfergast. Das funktioniert aber nur, wenn man noch zusätzlich das Gerüst modifiziert. Dann besteht der Kristall nicht mehr nur aus Wassermolekülen, sondern ist zusätzlich durch Ammoniumfluorid (NH_4F) gestärkt[8]. In der Regel führt eine Hinzugabe einer anderen Substanz zu einer Änderung der Struktur. Ammoniumfluorid und Wasser genießen da aber ein besonderes Verhältnis. Sie sind in vielerlei Hinsicht Zwillinge.[9] Wie Abbildung 2 zeigt, besitzen zwei Wassermoleküle und ein Ammoniumfluoridmolekül die gleiche Anzahl an Elektronen, Wasserstoffen und Wasserstoffbrückenbindungen. Ein Ammoniumfluorid kann daher fast nahtlos zwei Wassermoleküle im Gitter ersetzen, ohne eine Veränderung der Struktur zu verursachen. Diese Wasser-Ammoniumfluorid-Clathrate sind nun in der Lage, Alkoholmoleküle wie Methanol oder Ethanol als Gast zu stabilisieren. Diese Art der Clathrate wurde erst vor wenigen Jahren entdeckt und viele Eigenschaften sind noch unerforscht. Zu diesen Eigenschaften gehörte bis vor Kurzem auch die Frage des Verhaltens unter Druck. In meiner Masterarbeit konnte ich dieses Verhalten erforschen und mit jenem gewöhnlicherer Clathrate vergleichen.

Clathrate unter Druck – Druck-Amorphisierung bei „tiefen“ Temperaturen

Spricht man von Phasen bei verschiedenen Bedingungen, muss man neben dem Druck auch die Temperatur mitberücksichtigen. Im Bereich von -120 bis 0 °C durchlaufen Clathrate einen oder mehrere Kristall-Kristall-Übergänge. Die Käfige werden kleiner und der Feststoff verdichtet sich unter Druck. [10]

Aber bei tiefen Temperaturen, wie etwa unter -150 °C druck-amorphisieren Clathrate[11-13]. Von einer Druck-Amorphisierung spricht man, wenn ein Kristall mit einer definierten regelmäßigen Gitterstruktur unter Druck diese charakteristische Ordnung verliert. Man stelle sich vor, man hätte aus Streichhölzern ein Würfelgitter gebaut. Die Streichhölzer sind wie in einem Kristall in

regelmäßigen periodischen Abständen angeordnet. Nun zertrümmert jemand (Druck) dieses Gitter und alle Streichhölzer liegen chaotisch und ohne jegliche Regelmäßigkeit auf einem Haufen, genau wie in einem amorphen Feststoff. Der Unterschied wird nochmal in der folgenden

Abbildung verdeutlicht:

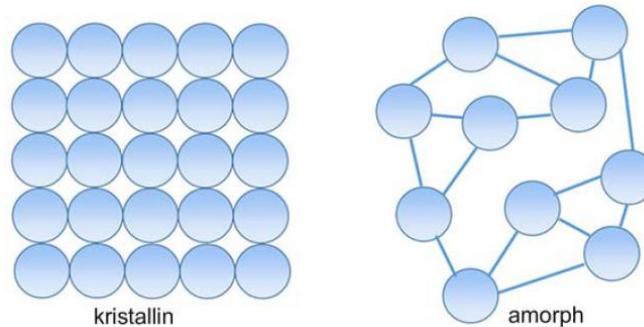


Abbildung 3: Kristalline Feststoffe besitzen eine definierte Ordnung, während amorphe Feststoffe ungeordnet sind wie eine feste Flüssigkeit.

Die Eigenschaft, unter Druck zu amorphisieren, ist im Übrigen anomal und kommt nur bei wenigen Feststoffen vor, darunter aber auch bei „herkömmlichem“ Eis[14], wie wir es von Schnee, Hagel, Eiszapfen und Eiswürfeln kennen.

Während viele bekannte Clathrate unter Druck amorphisieren, so passiert das nicht immer bei demselben Druck. In folgender Abbildung 4 habe ich für eine Publikation den nötigen Druck zur Amorphisierung aller bekannten Clathrate zusammengefasst. Es zeigt sich dabei bereits ein Muster.

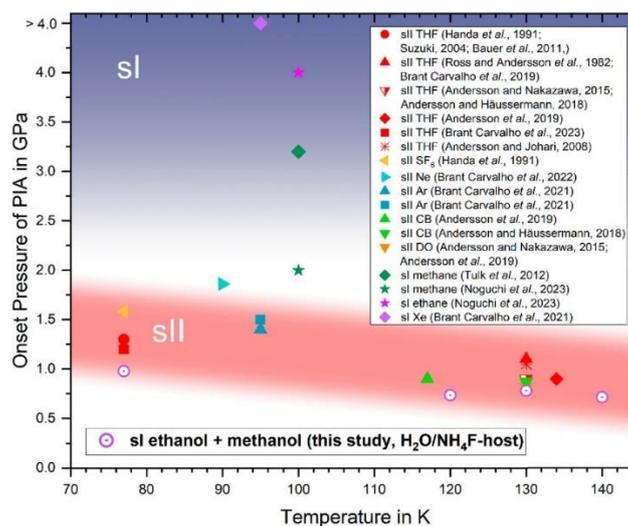


Abbildung 4: Clathrate druck-amorphisieren abhängig von ihren Gäste bei unterschiedlichem Druck, aber es zeigt sich ein Trend: *sl* Clathrate amorphisieren bei deutlich höherem Druck als *sII* Clathrate. Das liegt daran, dass viele Käfige der *sII* Clathrate vakant sind. [15]

Clathrate des kubischen Strukturtyps II amorphisieren bei deutlich tieferen Drücken (rot), nämlich für gewöhnlich zwischen 0.8 und 1.6 GPa. Währenddessen benötigt ein Clathrat des kubischen Strukturtyps I (blau) mindestens 2 GPa, meist sogar über 3 GPa zur Amorphisierung.[15] Wahrscheinlich liegt das daran, dass sII Clathrate mehr leere Käfige besitzen als sI Clathrate. Leere Käfige begünstigen den Kollaps der Käfige zum amorphen Feststoff.

In meiner Masterarbeit setzte ich nun die vorhin erwähnten Wasser-Ammoniumfluorid Clathrate mit alkoholischen Gästen unter Druck. Dabei musste ich feststellen, dass obwohl der Strukturtyp I vorlag, der Feststoff bereits bei Drücken so tief wie bei keinem anderen Clathrat amorphisierte. Die Modifizierung des Clathrates erleichtert also sozusagen die Druck-Amorphisierung der Clathrate[15]. Welche der zwei Modifikationen, ob Ammoniumfluorid im Gerüst oder das ungewöhnliche polare Gastmolekül, aber nun für diesen Effekt verantwortlich ist, lässt sich daraus nicht feststellen. Denn wie jede Studie ist auch diese hier nicht abgeschlossen und mit jeder Antwort tauchen mehrere neue Fragen auf.

1. Koh, C.A., et al., *Fundamentals and Applications of Gas Hydrates*. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2011. **2**(1): p. 237-257.
2. Koh, C.A., *Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates*. Chemical Society Reviews, 2002. **31**(3): p. 157-167.
3. Koga, K., H. Tahaka, and K. Nakanishi, *Stability of polar guest-encaging clathrate hydrates*. The Journal of Chemical Physics, 1994. **101**(4): p. 3127-3134.
4. Koga, K., H. Tanaka, and K. Nakanishi, *On the stability of clathrate hydrates encaging polar guest molecules: Contrast in the hydrogen bonds of methylamine and methanol hydrates*. Molecular Simulation, 1994. **12**(3-6): p. 241-252.
5. Wallqvist, A., *On the stability of type I gas hydrates in the presence of methanol*. The Journal of Chemical Physics, 1992. **96**(7): p. 5377-5382.
6. Yasuda, K., et al., *Binary ethanol-Methane clathrate hydrate formation in the system CH₄-C₂H₅OH-H₂O: Confirmation of structure II hydrate formation*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(28): p. 12598-12601.
7. Shin, K., et al., *Methanol incorporation in clathrate hydrates and the implications for oil and gas pipeline flow assurance and icy planetary bodies*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013. **110**(21): p. 8437-8442.
8. Shin, K., et al., *Crystal engineering the clathrate hydrate lattice with NH₄F*. CrystEngComm, 2014. **16**(31): p. 7209-7217.
9. Lonsdale, K., *Statistical Structure of Ice and of Ammonium Fluoride*. Nature, 1946. **158**(4017): p. 582-582.
10. Loveday, J.S. and R.J. Nelmes, *High-pressure gas hydrates*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**(7): p. 937-950.
11. Andersson, P. and R.G. Ross, *Effect of guest molecule size on the thermal conductivity and heat capacity of clathrate hydrates*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1983. **16**(8): p. 1423-1432.
12. Ross, R.G. and P. Andersson, *Clathrate and other solid phases in the tetrahydrofuran-water system: thermal conductivity and heat capacity under pressure*. Canadian Journal of Chemistry, 1982. **60**(7): p. 881-892.

13. Handa, Y.P., et al., *Pressure-induced phase transitions in clathrate hydrates*. The Journal of Chemical Physics, 1991. **94**(1): p. 623-627.
14. Mishima, O., L.D. Calvert, and E. Whalley, '*Melting ice' I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids*. Nature, 1984. **310**: p. 393-395.
15. Fidler, L.-R.R., et al., *The Impact of Alcohol and Ammonium Fluoride on Pressure-Induced Amorphization of Cubic Structure I Clathrate Hydrates*. Journal of Chemical Physics, 2024. **160**(19): p. 194504-194504.