Strukturuntersuchungen an Methanund Kohlenstoffdioxid-Clathrat-Hydraten

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Alice Klapproth

aus Herzberg

Göttingen 2002

D 7

Referentin/Referent: Prof. Dr.W. F. Kuhs Korreferentin/Korreferent: Prof. Dr. G. Eckold Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2002

2

Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitung	g und Zielsetzung	7
2	Gru	indlag	en	11
	2.1	Histor	ischer Überblick	11
	2.2	Hydra	tstrukturen	15
	2.3	Thern	nodynamische Grundlagen	21
	2.4	Bildu	ngs- und Zersetzungsmechanismen	24
	2.5	Solid-	Solution-Theorie	27
		2.5.1	Das thermodynamische Modell	28
			2.5.1.1 Die chemische Potentialdifferenz in der Hydrat-	
			phase	31
			2.5.1.2 Die chemische Potentialdifferenz in der wässri-	
			gen Phase	34
	2.6	Physil	kalisch-chemischen Eigenschaften	36
_	_			
3	Exp	berime	ntelle Methoden	39
	3.1	Clath	rat-Hydrat Synthese	39
		3.1.1	Methoden zur Bestimmung des Phasengleichgewichtes	39
		3.1.2	Existenzbereiche der Clathrat-Hydrate	41
		3.1.3	Methoden der Clathrat-Hydrat-Synthese	42
		3.1.4	Hochdruck-Syntheseanlage	44
			3.1.4.1 Hochdruckzelle	46
			3.1.4.2 Temperaturkontrolle	48
		3.1.5	Clathrat-Hydrat Präparation	49
			3.1.5.1 D_2O -Clathrat-Hydrate	50
			3.1.5.2 Wiedergewinnung der Hydratproben	50
		3.1.6	Uberblick über die durchgeführten Synthesen	51
			3.1.6.1 H_2O -Clathrat-Hydrate	53
			3.1.6.2 D_2O - Clathrat-Hydrate	54
		3.1.7	Bestimmung des Zersetzungsdrucks	55
			3.1.7.1 Synthesen zum Zersetzungsdruck	55
			3.1.7.2 Diskussion der ermittelten Zersetzungsdrücke	56
	3.2	Pulve	rdiffraktometrie	60
		3.2.1	Intensität der Beugung	61
		3.2.2	Vergleich von Neutronen- und Röntgenbeugung	63
			3.2.2.1 Verwendung von D_2O	66

INHALTSVERZEICHNIS

	3.2.3	Neutronen-Diffraktometer (D2B)	66
	3.2.4	Synchrotronstrahl-Diffraktometer (ID15A)	68
	3.2.5	Versuchsdurchführung	69
	3.2.6	Rietveld-Analyse	71
		3.2.6.1 Verfeinerungskriterien	72
		3.2.6.2 Konvergenzkriterien	73
		3.2.6.3 Berechnung der Intensität	74
		3.2.6.4 Untergrundfunktion	75
		3.2.6.5 Peakprofilanpassung	76
		3.2.6.6 Startmodell	77
		3.2.6.7 Verfeinerungsstrategie	79
		3.2.6.8 Fehlerinterpretation	81
	3.2.7	Bisherige Beugungsuntersuchungen an Gas-Hydraten	83
	3.2.8	Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchungen	84
		3.2.8.1 Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten	84
		3.2.8.1.1 CO ₂ -Clathrat-Hydrat	84
		3.2.8.1.2 CH_4 -Clathrat-Hydrat	85
		3.2.8.2 Kompressibilität	87
		3.2.8.2.1 Kompressibilität der untersuchten Gas-	
		${\rm hydrate} \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $	89
		3.2.8.3 Druckabhängigkeit der Hydratkäfige der Struktur-	
		Typ I	93
		3.2.8.4 Nicht-Stöchiometrische Gashydrate	98
		3.2.8.5 Bestimmung des Gasfüllgrades der Hydratkäfige	100
		3.2.8.5.1 CO ₂ -Clathrat-Hydrat	101
		3.2.8.5.2 CH ₄ -Clathrat-Hydrat	104
		3.2.8.6 Das chemische Potential in der Hydratphase	107
	3.2.9	Fazit der Kristallstrukturuntersuchungen	111
3.3	Rama	n-Spektroskopie	115
	3.3.1	Der Raman-Effekt	115
		3.3.1.1 Intensitat der Raman-Linie	110
		3.3.1.2 Struktur der Raman-Linie	117
	3.3.2	Raman-Spektrum mehratomiger Gasmolekule	118
	3.3.3	Bisnerige Gasnydrat-Untersuchungen mittels Raman-Spek-	110
	994	Milma Daman Spolitnemator	119
	0.0.4 9.9 g	Mikro-Raman-Spektrometer	121
	$\begin{array}{c} 0, 0, 0 \\ 0, 0, 0, 0 \\ 0, 0, 0, 0 \\ 0, 0, 0, 0 \\ 0, 0, 0, 0 \\ 0, 0, 0, 0 \\ 0, 0, 0, 0 \\ 0, 0, 0, 0 \\ 0, 0, 0, 0 \\ 0, 0, 0, 0, 0, 0 \\ 0, 0, 0, 0, 0, 0 \\ 0, 0, 0, 0, 0, 0 \\ 0, $	Freshrigge der Bemen Speltregkenie	122
	3.3.0	2.2.6.1 Demon Spektron von Methanbudget	124
	227	5.5.0.1 Raman-Spektren von Methannyurat	124
2/	Elektr	razio dei manan-operoiosropie	130 139
0.4	$\frac{1}{3} / 1$	Prinzin der Rester-Elektronen-Mikroskopie	132 139
	0.4.1	3 4 1 1 Röntgen-Mikrohereiche Analyse	132
		3.4.1.2 Foldemissions-Rasterelektronenmikroskopie	135
		3.4.1.3 Kryo_FF_Basterelektronenmikroskopie	136
	319	Das FF_Basterelektronenmikroskop	127
	3.4.2	Versuchsdurchführung	140
	0.1.0	, or such such such and the set of the set o	T TO

4

INHALTSVERZEICHNIS

		3.4.4	Die Mik	\mathbf{rost}	rukt	tur d	\mathbf{er}	Gε	ısh	ıyd	rat	te											141
			3.4.4.1	$\mathbf{C}\mathbf{h}$	ara	kteris	stil	ka '	vei	rsc	hie	de	ne	r sy	ynt	he	etis	ch	er	G	as-	-	
				hy	drat																		146
		3.4.5	EDX-An	aly	se d	er Ga	ash	yd	\mathbf{ra}	te													150
		3.4.6	Schlussfo	olge	rung	gen .		•				•			•				•		•	•	151
4	Zus	ammer	ıfassung	un	d A	usb	lic	k														-	155
	Lit	eratur	verzeich	nis																		-	161
	Ab	bildun	gsverzei	chn	is																	-	173
	Tal	bellenv	erzeichn	is																		-	177
A	Kris	stallog	raphisch	e N	lod	ellpa	are	m	et	\mathbf{er}												-	179
	A.1	D_2O-C	CO ₂ -Clath	rat																			180
	A.2	D_2O-C	H ₄ -Clath	rat																			189
	A.3	D_2O-C	H ₄ -Clath	rat	(isc	oster)																	193
	A.4	H_2O-C	H_4 -Clath	rat		• • •		•		•		•	•	• •	•	•	• •	•	•		•	•	198
В	Beu	gungso	diagram	ne																		-	207
	B.1	D_2O-C	CO ₂ -Clath	\mathbf{rat}																			208
	B.2	D_2O-C	CH4-Clath	rat																			216
	B.3	D_2O-C	CH4-Clath	rat	(isc	$\operatorname{oster})$						•											220
	B.4	H_2O-C	H_4 -Clath	rat						•		•			•				•		•	•	226

5

INHALTSVERZEICHNIS

Kapitel 1

Einleitung und Zielsetzung

Die Verbindungsklasse der Gashydrate, welche auch als Clathrate (lat.: clatratus = vergittert) bezeichnet werden, kommen weltweit in riesigen Mengen in der Tiefsee, den Permafrost-Gebieten sowie auf extraterrestischen Flächen vor. Luftclathrate treten in den tiefen Schichten der (ant)arktischen Eisschilde auf und sind dort Informationsträger der Paläo-Atmosphäre. Methanhydrate bilden die mengenmäßig bedeutendste Form von Kohlenwasserstoffvorkommen in der Erdkruste. Diese Gruppe der festen Einschlussverbindungen bildet sich aus Gasmolekülen, die in einem räumlichen, durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten Gerüst aus Wassermolekülen eingeschlossen sind. Die eisähnliche Struktur der Gashydrate ist unter Normalbedingungen nicht stabil. Ihre Bildung erfordert erhöhte Drücke und/oder niedrige Temperaturen.

Zur Rekonstruktion der Paläo-Atmosphäre ist die Kenntnis des Einflusses der Luft-Clathratbildung auf die Verteilung der atmosphärischen Gase in den polaren Eisschilden von großer Bedeutung. Um die Wirkung glaziologischer Parameter auf die Ausbildung von Clathraten im Hinblick auf Gasgehalt und Fraktionierung zu untersuchen, wurden von Pauer et al. [1, 2] und Chazallon [3] Gashydrate unter definierten Druck-/ Temperaturbedingungen synthetisiert und mittels Neutronenbeugung und Ramanspektroskopie untersucht. Die experimentellen Vorarbeiten zur Synthese von Gashydrat durch die Transformation von Eis und Gas und zur *in situ*-Untersuchung waren ein Ausgangspunkt für diese Arbeit.

Gashydrate können aufgrund ihrer Clathrat-Struktur eine sehr große Menge Gas in einem kleinen Volumen einschließen. Dieser Sachverhalt weckte das Interesse der Erdgasindustrie, Gashydrate zum Gastransport oder als Gaslager einzusetzen. Das Vorkommen riesiger natürlicher Methanhydratlager und die Entwicklung wirtschaftlicher Abbaumethoden sind die Grundlage für eine zukünftige Nutzung des Methangases als Energiequelle. Auf der anderen Seite wird die Bedeutung von Methan aus natürlichen Gashydratlagern als Treibhausgas für die globale Klimamodellierung diskutiert. Es gibt Überlegungen, Kohlendioxid als Gashydrat in der Tiefsee zu lagern, um die klimawirksame Rolle dieses Treibhausgases zu reduzieren. Für die aufgezählten Aspekte ist das Wissen über Stabilitätsbereiche, Zusammensetzung und Struktur der Gashydrate fundamental.

Aufgrund der in der Regel erst bei höheren Drücken stabilen Gashydrate und den damit verbundenen experimentellen Anforderungen sind die Gashydrate in vielen Aspekten nur unzureichend untersucht. Die Festlegung der Stabilitätsbereiche der Gashydrate der verschiedenen kristallographischen Phasen liegen zum Teil im Bereich der Spekulation und unsicherer theoretischer Vorhersagen. Für den Fall der reinen Methan-Wasser- und Kohlendioxid-Wasser-Systeme existiert eine Reihe von experimentell bestimmter Daten mit einem Schwerpunkt für den Bereich oberhalb des Schmelzpunktes von Eis. Eine Zusammenfassung der bekannten Daten liefert Sloan [4]. Die aktuellen Modelle zur Berechnung der Phasengrenzlinien basieren auf der statistischen thermodynamischen Theorie von van der Waals und Platteeuw [5] und liefern sehr gute erste Näherungen. Allerdings Nixdorf [6] beschrieb große Abweichungen von der theoretischen Phasengrenzlinie für natürliche Erdgashydrate und auch Kuhs et al. [7] fanden im Bereich unterhalb des Schmelzpunktes von Eis für das Stickstoff-Wasser-System eine Abweichung zu den berechneten Gleichgewichtsbedingungen an der Phasengrenze. Der Effekt der Variation mit der Struktur der Gashydrate bedingt durch Druck oder Gast-Käfig-Wechselwirkungen wurde experimentell noch nicht ausreichend untersucht.

Auch der Füllgrad der Hydratkäfige ist als Funktion des Drucks/Fugazität experimentell in der Vergangenheit nicht zufriedenstellend bestimmt worden. Zunächst wurde die Hydratzusammensetzung nur indirekt aufgrund thermodynamischer Berechnungen entsprechend der Clausius-Clapeyronschen Gleichung und später nach dem Modell von van der Waals und Platteeuw [5] bestimmt. Die Anwendung moderner spektroskopischer Methoden erlaubt eine direkte Bestimmung des relativen Füllgrades. Sum et al. [8] ermittelten durch Ramanspektroskopie den druckabhängigen relativen Füllgrad von Methanhydrat, wobei die Autoren zur Berechnung der Hydratzahl das Modell von van der Waals und Platteeuw nutzten. Die von Kuhs et al. [9, 10] mittels in situ-Neutronenbeugung bestimmten absoluten Gasfüllgrade der verschiedenen Hydratkäfige für Stickstoff- und Kohlendioxidhydrat zeigten erste Abweichungen von den auf der Basis der statistischen Thermodynamik vorhergesagten Werten. Wahrscheinlich sind die vorausgesetzten Annahmen der aktuellen theoretischen Modelle zu ungenau und könnten durch den Vergleich mit weiteren in situ-Experimenten optimiert werden.

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Zusammensetzung und die Struktur von Typ I -Gashydraten am Beispiel von Methan- und Kohlendioxidhydrat in den jeweiligen Stabilitätsbereichen unterhalb des Schmelzpunktes von Eis in Abhängigkeit vom Druck zu untersuchen. Hierzu wurden die synthetisierten Gashydrate mittels *in situ*-Neutronendiffraktion und Ramanspektroskopie analysiert und die strukturbedingten chemisch-physikalischen Eigenschaften (Dichte, Kompressibilität, chemisches Potential) charakterisiert. Üblicherweise werden für Neutronenbeugungsexperimente, die zur Strukturanalyse von Gashydraten sehr gut geeignet sind, deuterierte Gashydratproben eingesetzt, da die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Neutronen zu einem hohen inkohärenten Streubeitrag führt. Zur Analyse nicht deuterierter Methanhydrate, die dem natürlichen Gashydrat direkt entsprechen, wurden Synchrotron-Beugungsexperimente, die in diesem Fall eine höhere Genauigkeit als die entsprechenden Neutronenexperimente versprechen, etabliert und durchgeführt. Ein Vergleich von Neutronen- und Synchrotron-Experimenten sollte es zudem erlauben, isotopische Unterschiede in den Gashydraten erstmals zu quantifizieren.

Das von van der Waals und Platteeuw [5] aufgestellte Solid-Solution-Modell zur Vorhersage der thermodynamischen Stabilitätsbedingungen von Gashydraten wurde anhand der experimentell bestimmten Gasfüllgrade der Hydratkäfige überprüft.

Die Mikrostruktur der Gashydrate wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht, um den möglichen Einfluss dieser Struktur auf die elastischen Eigenschaften (z.B. Kompressibilität) zu charakterisieren und um Hinweise zum besseren Verständnis der Bildungs- und Zersetzungsprozesse der Gashydrate zu erhalten.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Historischer Überblick

Die Geschichte der natürlichen Gashydrate lässt sich in drei Perioden aufteilen:

- 1810 Entdeckung der Gashydrate als wissenschaftliche Kuriosität; ein Feststoff der durch die Umwandlung von Wasser und Gas gebildet wird.
- 1934 Gashydrate als Ursache von Pipeline-Blockaden führen zu einem gesteigerten Interesse der Gasindustrie.
- 1960 Entdeckung riesiger Vorkommen von natürlichen Gashydraten in der Tiefsee und den Permafrost-Gebieten. Vermutung der Existenz von Gashydraten in planetarischen Körpern.

1810 publizierte Humphrey Davy [11] als erster die Bildung eines kristallinen Festkörpers in Gegenwart von Chlor und Wasser bei tiefen Temperaturen. In den folgenden Jahren richtete sich das wissenschaftliche Interesse auf die Qualifizierung der Hydratbildner, die Beschreibung der Hydratstruktur und die Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften.

Zunächst wurden anorganische Gase wie Brom, Chlor, Phosphorhydrid und Kohlenstoffdioxid als Hydratbildner charakterisiert. 1882 untersuchten Cailletet und Bordet [12] als erste Gasgemische, und die französischen Wissenschaftler Villard [13] und de Forcrand [14] beschrieben 1888 als erste Kohlenwasserstoffe als hydratbildende Gase. Die etwas später von Villard [15] aufgestellte allgemeine Summenformel der Hydrate $M+6H_2O$ wurde bereits 1927 von Schröder [16] aufgrund der Synthese von Hydraten mit abweichender Summenformel angezweifelt. Heute ist bekannt, dass Hydrate nicht-stöchiometrische kristalline Verbindungen sind.

Die Hydratzusammensetzung variiert mit der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung der flüssigen Phase. Ihre direkte makroskopische Bestimmung (normalerweise *via* Chromatographie) war zunächst schwierig, da sich die Hydratphase nur schwer quantitativ von der wässrigen Phase trennen ließ. Bessere Aussagen lieferte die 1896 von Villard [17] vorgestellte indirekte Methode basierend auf der Bestimmung der Bildungsenthalpie über- und unterhalb des Schmelzpunktes von Eis. In neuesten Studien veröffentlichten Circone et al. [18] eine Hydratzahl von 5.891(20) für Methanhydrat durch die volumetrische Bestimmung des Methangases während der Zersetzung des Hydrates. Basierend auf dem Torricelli-Rohr entwickelten die Autoren eine Apparatur zur Gasvolumen- und Flussraten-Bestimmung bei definierten Druck und Temperaturbedingungen. Die Entwicklung moderner mikroskopischer Analysemethoden (Spektroskopie) sowie die Kombination mikroskopischer und makroskopischer (statistische Thermodynamik) Methoden erlauben eine direkte Bestimmung der Hydratphaseneigenschaften. So nutzten Sum et al. [19] die Raman-Spektroskopie zur Bestimmung der relativen Gasfüllgrade der verschiedenen Käfige der Hydratstruktur.

1884, 1885 präsentierte Roozeboom [20, 21] das erste Phasendiagramm für SO_2 -Hydrat. Im Allgemeinen sind für jedes Gashydrat zwei Quadrupelpunkte charakteristisch. Der untere Quadrupelpunkt Q_1 für das Gleichgewicht Eis, Wasser, Hydrat und Gas und der obere Q_2 für das Gleichgewicht Wasser, Hydrat, Gas und flüssige Phase des Gases. Der Quadrupelpunkt Q_1 charakterisierte die Bildung von Hydrat aus Wasser und Gas oder aus Eis und Gas. Der zweite Quadrupelpunkt Q_2 hingegen repräsentierte die Maximaltemperatur der Hydratbildung (vgl. Abb.2.4 allg. Phasendiagramm für ein Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemisch).

Die zweite Periode der Gashydratforschung, die Untersuchung von Gashydraten in Pipelines basiert auf dem industriellen Interesse und dem Beginn eines neueren Forschungszeitalters, das durch weiterentwickelte experimentelle Methoden Informationen auf der atomaren/molekularen Ebene zugänglich machte. Hammerschmidt [22] konnte beweisen, dass es sich bei den Verstopfungen in den Gasrohrleitungen nicht, wie zunächst angenommen, um Eis handelte, sondern um Erdgashydrate, welche bei Temperaturen bis zu 15° C und einem Druck von 57 bar stabil sind. Die systematischen Untersuchungen von Deaton und Frost [23] zur Hydratbildung aus reinen Erdgasen (Methan, Ethan, Propan) dienen heute noch zur Prüfung der thermodynamischen Modelle, die zur Vorhersage der Bildungsbedingungen genutzt werden. Darüber hinaus entwickelte sich die Möglichkeit zur Unterdrückung der Hydratbildung durch den Einsatz von Inhibitoren, wie Alkalichloride oder Methanol zu einem Forschungsschwerpunkt. Es ist nahezu unmöglich, alle Hydratbildungsbedingungen aller Gase und Gaszusammensetzungen experimentell zu bestimmen, weshalb Katz [24] korrelative empirische Methoden zur Vorhersage dieser p/T-Bedingungen entwickelte.

Durch die röntgenographischen Untersuchungen von v. Stackelberg [25] zur Bestimmung der verschiedenen Hydratstrukturen und der mikroskopischen Eigenschaften der Gashydrate wurde die Basis für weiterführende Berechnungsverfahren geschaffen. Auf der Grundlage der statistischen Thermodynamik entwickelten van der Waals und Platteeuw [5] ein Modell, das von Parrish und Prausnitz [26] zur Vorhersage der thermodynamischen Clathrat-Hydrat-Eigenschaften genutzt wurde. Diese Methode ist zur Zeit das gängigste Berechnungsverfahren zur Vorhersage der Gashydratbildungsbedingungen durch die Anwendung von intermolekularen Potentialen und hat das von Katz entwickelte Verfahren praktisch abgelöst (vgl. Kap. 2.5).

Mit der Entdeckung der ersten Erdgas-Hydratlagerstätten Mitte der 60'er Jahre in Russland wurde begonnen, kinetische Phänomene der Hydratbildung und -zersetzung zu untersuchen. Die kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften der Gashydrate sind die Schlüssel für die Erschließung der natürlichen Lagerstätten und der wirtschaftlichen Nutzung der Clathrat-Hydrate als Energiequelle, Gaslager und zum Gastransport. Die Nutzung der Gashydrate als Lager und Transportmedium scheint erstrebenswert, da in einem Volumenteil Gashydrat bis zu 184 Volumenteile Gas eingelagert sein können. Darüber hinaus schätzen Forscher [4], dass eine Gasmenge von $10^{14} - 10^{16} m^3$ in natürlichen Hydratlagern vorhanden ist, wobei der Anteil an Lagerstätten in der Tiefsee größer als der in den Permafrost-Regionen ist. Die in den Hydratlagern gespeicherte Energie ist ca. doppelt so groß wie die Energiemenge in allen herkömmlichen fossilen Brennstofflagern. In den letzten dreißig Jahren wurden Hydratvorkommen in Alaska, Kanada, Nord-Amerika und weitere durch Tiefseebohrungen vor den Küsten von Amerika entdeckt. Allerdings sind die Permafrost-Lagerstätten leichter zugänglich und erste Gewinnungsversuche in der kanadischen Arktis im Rahmen des internationalen Forschungsprogramms Mallik 2002 zur Erforschung der Gashydrate als potentielle Energiequelle verliefen vielversprechend. Darüber hinaus wird vermutet, dass natürliche Gashydrate nicht nur auf der Erde vorkommen sondern auch im Weltall. Miller [27] folgerte, dass Kohlendioxid-Hydrat auf dem Mars existieren müsste und Pang et al. [28] wies darauf hin, dass der E-Ring des Saturns aus Hydrat bestehen könnte. Auch andere Forscher vermuten Gashydrat als Produkt aus Wasser und Kohlendioxid in Kometen [4].

Das große Vorkommen an natürlichen Gashydraten ist die Ursache für das ansteigende wissenschaftliche Interesse zur Bestimmung der chemisch-physikalischen Eigenschaften der Gashydrate im Hinblick auf geologische Aspekte und der Gasgewinnung. Es wurden Messungen der Schallgeschwindigkeit und der thermischen Leitfähigkeit der Clathrat-Hydrate in Sedimenten von mehreren Forschern [4] durchgeführt. Handa et al. [29] beschäftigten sich mit der Bestimmung der kalorimetrischen Eigenschaften, die die Berechnung der Zersetzungsenergie der Gashydrate ermöglicht. Neben diesen Untersuchungen der Hydrateigenschaften wurden Studien zur Wiedergewinnung der eingelagerten Gase durchgeführt. Erste Laborexperimente [4] zeigten, dass die Wiedergewinnung der Gase durch die kontrollierte Reduktion des Drucks oder durch eine thermische Anregung möglich ist. Darüber hinaus bestätigten weitere Studien die Wirtschaftlichkeit und technische Durchführbarkeit der Gaswiedergewinnung und der Bohrung durch massives Gashydrat [4].

Gashydrate weisen nicht nur nützliche Aspekte auf, sie bergen auch ein Gefahrenpotential. Die Verstopfung einer Gasrohrleitung durch Gashydrat wird in den meisten Fällen durch das Ablassen des Drucks beseitigt, wobei unter Umständen die Zersetzung des Hydrates an der Wand der Rohrleitung beginnen kann und das Hydrat zum beschleunigten Projektil in der Rohrleitung wird ein Vorgang der vermieden werden sollte. Beim Bohren durch Hydrat oder Sediment wurden die Sicherungsvorrichtungen am Bohrer durch eine Hydratbildung beeinträchtigt und verursachten so Unfälle. Aufgrund dieser Gefahrenpotentiale ist die Hemmung der Hydratbildung von großer Bedeutung.

In der Vergangenheit wurden Gashydrate im Zusammenhang mit Erdbewegungen am Meeresgrund gebracht. Die Zersetzung des Gashydrates kann zu Rutschungen im Sediment führen. Außerdem sind die Gashydrate eine Quelle für Spekulationen über den langfristigen Klimawechsel auf der Erde und der Eindämmung des Treibhauseffektes. Neueste Studien deuten allerdings daraufhin, dass die Ungenauigkeit des besten Modells zum Klimawechsel (Erderwärmung) größer ist als der Einfluss der freigesetzten Menge des Treibhausgases Methan durch die Zersetzung von Methanhydrat [4]. Zur Hemmung des Treibhauseffektes schlugen japanische Wissenschaftler [30] die Lagerung von Kohlendioxid (Treibhausgas) gebunden als Gashydrat am Meeresboden vor, wobei z.B. die Dichte der CO₂-Hydrate genau bekannt sein muss. Die aufgeführten Aspekte verdeutlichen, dass ein detailliertes Wissen über die Bildungs-/Zersetzungsbedingungen sowie die dabei ablaufenden Reaktionsprozesse der Gashydrate von großer Wichtigkeit sind und hierzu eine exakte Bestimmung der physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse unumgänglich ist.

2.2. HYDRATSTRUKTUREN

2.2 Hydratstrukturen

Gashydrate gehören zu der Gruppe der Wirt-Gast-Einschlussverbindungen bei denen der Wirt und der Gast keine chemische Verbindung miteinander eingehen. Der Wirt besteht dabei aus einem Netzwerk von Wassermolekülen und die Gastmoleküle können verschiedenste Gase sein.

Die Struktur der Gashydrate ist der von Eis ähnlich. Beide Strukturen basieren auf der Fähigkeit der Wassermoleküle Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden. Die Abbildung 2.1 zeigt Wassermoleküle, die über Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden.



Abbildung 2.1: Wassermoleküle, die über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind

Die Wassermoleküle ordnen sich entsprechend der Eisregeln von Bernal & Fowler [31] und Pauling [32] (s. Kap. 3.2.8.3) wie folgt an:

- Jedes Sauerstoffatom ist tetraedrisch von vier Wasserstoffatomen umgeben, mit einem Tetraederwinkel von 109.5° zwischen dem Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen. Dabei sind von den vier Wasserstoffatomen zwei durch kurze σ -Bindungen und zwei durch lange Wasserstoffbrücken mit dem Sauerstoffatom verbunden.
- Nur ein Wasserstoffatom ist zwischen zwei Nachbaratomen positioniert.
- Die Geometrie des Wassermonomers entspricht der in der Gasphase.

Bei vollständiger Ausbildung einer hexagonalen Eisstruktur entsteht ein räumliches Netzwerk aus einer Vielzahl dieser Wassertetraeder mit der kristallographischen Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Abb. 2.2). Die tetraedrisch angeordneten und über Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen Wassermoleküle bilden gewölbte, hexagonale Ringe aus, mit einem typischen Abstand zwischen den Sauerstoffatomkernen von 2.76 Å. Der Abstand der kovalenten Bindung zwischen den Wasserstoff- und Sauerstoffatomkernen beträgt ≈ 1 Å und die Wasserstoff-Brücken-Bindung $O^{\dots}H$ hat eine Länge von ≈ 1.76 Å.



Abbildung 2.2: Struktur von hexagonalem Eis

Auch bei den Gashydraten entsteht ein solches Netzwerk mit definierten Hohlräumen (Käfigen). Dieses Netzwerk kann somit als eine Modifikation von Eis mit Hohlräumen aufgefasst werden. Moleküle entsprechender Größe werden in den Hohlräumen eingeschlossen und durch unterschiedliche Wechselwirkungskräfte fixiert. Nur durch diese Belegung der Hohlräume mit den Gästen wird das Hydratgitter stabilisiert.

Die gängigen Hydratstrukturen Typ I und Typ II wurden bereits 1949 von v. Stackelberg [25, 33] entdeckt und beschrieben. Ripmeester et al. [34] berichteten erstmals über eine neue Struktur-H. Die verschiedenen Hydratstrukturen sind in der folgenden Abbildung 2.3 dargestellt. Die kubische Struktur-Typ I besteht aus zwei kleinen Käfigen, die jeweils aus 12 pentagonalen Oberflächen (5¹², Dodekahedron) und 6 großen Käfigen, die wiederum aus 12 pentagonalen und 2 hexagonalen (5¹²6², Tetrakaidecahedron) Oberflächen bestehen.

Eine Elementarzelle dieser Struktur besteht aus 46 Wassermolekülen, die Zellkonstante beträgt ≈ 12 Å und die kristallographische Raumgruppe ist $Pm\bar{3}n$. Die Symmetrie der Punktlage für den kleinen Käfig ist $m\bar{3}$ und die für den großen ist $\bar{4}2m$. Gasmoleküle, die in den kleinen Käfigen eingeschlossen werden, sind von 20 Wassermolekülen, Gastmoleküle in den großen Käfigen von 24 Wassermolekülen umgeben. Die Gitterstruktur ist charakteristisch für den Einschluss von kleinen Gastmolekülen (z.B. Methan, Ethan, CO₂, Xe), da die Käfiggröße (Durchmesser) lediglich $\approx 0.503 \ nm \ bzw. \approx 0.586 \ nm \ beträgt.$



Abbildung 2.3: Hydratstrukturen

Die ebenfalls kubische Struktur-Typ II besteht aus 16 kleinen Käfigen (5^{12}) und 8 großen Käfigen mit jeweils 12 pentagonalen und 4 hexagonalen $(5^{12}6^4,$ Hexakaidecahedron) Oberflächen. Die Elementarzelle setzt sich aus 136 Wassermolekülen zusammen, die Zellkonstante beträgt ≈ 17.3 Å und die kristallographische Raumgruppe ist $Fd\overline{3}m$. Der große Käfig dieser Struktur hat die Punktlagensymmetrie $\overline{4}3m$ während der kleine Käfig die Punktlagensymmetrie $\overline{3}m$ aufweist. Die Koordinationszahl für den kleinen Käfig ist auch hier 20 und beträgt für den großen Käfig 28. Typische Struktur-Typ II -Bildner sind die etwas größeren Moleküle Propan und Ethylenoxid, denn die Käfiggröße des großen Käfigs ist mit $\approx 0.657 \ nm$ etwas größer als die des großen Käfigs der Struktur-Typ I. Doch ist für die Bildung einer bestimmten Hydratstruktur nicht nur das Größenverhältnis zwischen Gast und Hydratkäfig ausschlaggebend, sondern nach Davidson et al. [35] auch die Gast-Wasserwechselwirkung. So bilden die kleinen Gasmoleküle N_2 und O_2 den Hydratstruktur Typ II, da der Energiegewinn bei der Besetzung des kleinsten Käfigs 5^{12} sehr groß ist, und die Struktur-Typ II zu 2/3 aus diesem Käfigtyp besteht im Gegensatz zu einem Anteil von 1/4 in der Struktur-Typ I.

Die hexagonale Struktur-Typ H wird von Gasgemischen gebildet, da alle 3 Käfigtypen (3 mal 5^{12} , 2 mal $4^35^66^3$ und 1 mal $5^{12}6^8$) besetzt sein müssen. Die

eigentlichen Bildner der Struktur-Typ H wie 2-Methylbutan oder 2,2-Dimethylbutan, stabilisieren den größten der drei Käfige. Damit jedoch die gesamte Struktur gebildet werden kann, muss ein Hilfsgas wie Methan oder THF vorhanden sein, welches in die kleineren Käfige eingebaut wird.

Die hydratbildenden Gastmoleküle müssen nach v. Stackelberg folgende Eigenschaften erfüllen:

- Geeignete Form und Größe. Ideal wäre ein annähernd kugelförmiges Molekül, dass genau in die Hohlräume passt.
- Das Gastmolekül sollte keine Wasserstoffatome enthalten, die Wasserstoffbrücken bilden können.
- Der Hydratbildner muss homöopolar sein (nicht salzartig).
- Der Hydratbildner sollte keine zu großen van der Waalschen Kräfte ausüben.
 Der Siedepunkt darf nicht über 60°C liegen (empirischer Befund).
- Das Gastmolekül muss in dem vorliegenden Druck- und Temperaturbereich gegenüber Wasser chemisch beständig sein.

Bisher wurden weit über 130 verschiedene Hydratbildner identifiziert, deren chemische Natur, Größe und Form diesen Bedingungen entsprechen. Welcher Struktur-Typ, I oder II, gebildet wird, kann durch die Molekülgröße und dem Besetzungsverhältnis der Gastmoleküle, sowie der Gaszusammensetzung bestimmt sein. Ebenfalls können Druck und Temperatur Einfluss auf die Art der Struktur haben.

Davidson [36] sagte aus, dass alle Gastmoleküle deren Größe zwischen der des Argonatoms (3.8 Å) und des Cyclobutanons (6.5 Å) die Hydratstrukturen Typ I und Typ II bilden können, sofern der chemische Charakter diese zu lässt. Gastmoleküle die einen Moleküldurchmesser von 5.8 Å nicht überschreiten, stabilisieren bevorzugt die Hydratstruktur Typ I. Ripmeester [37] zeigte, dass auch größere Moleküle mit einem Durchmesser von (6.8 Å) wie m-, p-Dioxan und Kohlenstofftetrachlorid die Hydratstruktur Typ II bilden. Gastmoleküle mit einer Größe von 7.1–9 Å können beim Vorhandensein eines Hilfsgases und keiner geometrischen Einschränkung den Hydratstruktur Typ H stabilisieren. Durch den Vergleich der Durchmesser der Gastmoleküle mit den mittleren freien Käfigradien (mittlerer Käfigradius - van der Waals Radius des Wassermoleküls 1.4 Å) können Vorhersagen über die mögliche Hydratstruktur gemacht werden.

Die markierten Werte in der Tabelle 2.1 zeigen die von dem jeweiligen Reinstoff bevorzugt gebildete Hydratstruktur an. Bei einem Radienverhältnis von < 0.76 können die anziehenden molekularen Kräfte der Gastmoleküle die Hydratkäfige nicht stabilisieren und bei einem Radienverhältnis von 1 ist das Gastmolekül zu groß, um ohne Verzerrungen in die Hydratkäfige eingebaut zu werden. Gastmoleküle, die in den kleinsten Hydratkäfig (5¹²) eingebaut werden, stabilisieren auch den größeren Käfig der jeweiligen Hydratstruktur.

2.2. HYDRATSTRUKTUREN

		Struktu	r-Typ I	Struktur-Typ II					
H ₂ O Molekü	le pro Zelle	4	6	136					
Käfigbesc	hreibung	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$				
Koordinat	tionszahl	20	24	20	28				
Käfiggröß	$e^* [nm]$	0.503	0.586	0.503	0.657				
Käfige pro E	inheitszelle	2	6	16	8				
mittlerer Käfi	gradius [nm]	0.3965	0.438	0.3965	0.4735				
Gastmolekül	äquivalente	Verhältnis von Gast- zu Käfiggröf							
	Größe [nm]								
Ne	0.297	0.591	0.507	0.591	0.452				
Ar	0.380	0.756	0.649	0.756	0.579				
Kr	0.400	0.795	0.683	0.795	0.609				
N_2	0.410	0.815	0.700	0.815	0.624				
O_2	0.420	0.835	0.717	0.835	0.640				
CH_4	0.436	0.867	0.744	0.867	0.664				
Xe	0.458	0.911	0.782	0.911	0.698				
CO_2	0.512	1.018	0.874	1.018	0.780				

Tabelle 2.1: Geometriegrößen der Hydratstrukturen und Gastmoleküle * freie Käfiggröße = 2* (mittlerer Käfigradius – Radius Wassermoleküle (0.145nm))

Stickstoff, ein in der Natur vorkommendes Gas und ein einfacher Hydratbildner, stabilisiert die kleinen Käfige (5¹²) der Clathrat-Hydrat-Struktur-Typ II [34] bei einem Radienverhältnis von 0.82 und besetzt auch den großen Käfig (5¹²6⁴) dieser Struktur. Stickstoff ist somit neben Neon [38] eines der kleinsten natürlichen Gase, die Hydrate bilden und zur Stabilität der großen Hydratkäfige (5¹²6², 5¹²6⁴) der Struktur-Typen I und II beitragen. Chazallon & Kuhs [39] beschreiben die Besetzung des großen Käfigs (5¹²6⁴) mit zwei Stickstoffmolekülen bei einem Druck über 50 *MPa*. Die Bildung der Struktur-Typ II kann durch das Besetzungsverhältnis erklärt werden. Der kleine Käfig hat in der Struktur-Typ II eine höhere relative Stabilität, weil 16 von insgesamt 24 Käfigen besetzt sind. In der Struktur-Typ I sind lediglich 2 von 8 Käfigen besetzt.

Methanhydrate bilden bei einem Radienverhältnis von 0.86 den Struktur-Typ I. Die Methanmoleküle passen in die kleinen Käfige beider Strukturen, Typ I und Typ II, wobei der große Käfig der Hydratstruktur I besser stabilisiert wird. Da das Radienverhältnis des Methanmoleküles zu dem Radius des kleinen Käfigs der Struktur-Typ I und Typ II gleich ist, vermuteten Ripmeester et al. [40] dass die gebildete Struktur von der relativen Besetzung der großen Käfige $(5^{12}6^2, 5^{12}6^4)$ beeinflusst wird. Der prozentuale Anteil der großen Käfige ist im Struktur-Typ I (75%) größer als im Struktur-Typ II (33.3%) und könnte somit die bevorzugte Bildung der Struktur Typ I bedingen.

Die einfachen reinen Kohlendioxidhydrate bilden den Struktur-Typ I mit einem Radienverhältnis von 0.83 für den großen Käfig ($5^{12}6^2$). Das CO₂-Molekül ist mit einem Durchmesser von 5.12 Å relativ groß bei einem Radienverhältnis von 1 für den kleinen Käfig des Struktur-Typs I. Nachdem Ratcliffe und Ripmeester [41] aufgrund von ¹H- und ¹³C-NMR Untersuchungen annahmen, dass im CO₂-Hydrat nur die großen Hydratkäfige mit CO₂-Molekülen besetzt sind, konnte dieses von Fleyfel und Devlin [42] etwas später durch FT-IR Spektroskopie an Hydratfilmen widerlegt werden.

Unter dem Einfluss von Druck und Temperatur sind Strukturwechsel von Typ I zu Typ II möglich. Majid [43] präsentierte Daten zu einem Strukturwechsel von Cyclopropan-Hydrat von Typ I zu Typ II mit ansteigender Temperatur und bei genügend hohem Druck wieder zurück zu Typ I. Lundgaard und Mollerup [44] beschrieben den Einfluss von Temperatur/Druck auf die Struktur von Stickstoff- und Methanhydrat. Die Autoren berechneten bei der Kalkulation der Gleichgewichtskurve einen Strukturwechsel bei 130 K von Typ II zu Typ I für Stickstoffhydrat. Hingegen bestätigten Kuhs et al. [9] mittels Neutronenbeugung einen partiellen Strukturwechsel von Typ II nach Typ I für Stickstoffhydrat bei höheren Drücken (p > 100 MPa, T : 273 K), wobei die Typ I Struktur metastabil war, da sich diese Struktur innerhalb einiger Wochen/Monate bei den vorliegenden p/T-Bedingungen komplett in die Typ II -Struktur umwandelte.

Ein anderer Gesichtspunkt tritt bei hydratbildenden Gasgemischen auf, wenn die einzelnen Komponenten verschiedenen Strukturen bilden. In Abhängigkeit von der Konzentration können sich dann beide Strukturen bilden. Für Gasgemische mit CO_2 als Hauptkomponente ermittelte Adisasmito [45] die ungefähre Umschlagskonzentration mittels isothermer p,x-Gleichgewichtsdiagramme.

2.3 Thermodynamische Grundlagen

Ein aus mehreren Phasen bestehendes Stoffsystem ist eindeutig charakterisiert, wenn in jeder Phase Druck, Temperatur und Zusammensetzung bekannt sind. Die Bedingungen des thermischen, des mechanischen und des stofflichen Gleichgewichtes haben zur Folge, dass nicht alle intensiven Zustandsgrößen und die Zusammensetzung in allen Phasen frei wählbar sind. Dieser Sachverhalt wird durch die Gibbssche Phasenregel (Gl. 2.1) beschrieben, die die Grundlage für die Untersuchungen des thermodynamischen Gleichgewichtes mehrphasiger Systeme darstellt.

$$F = K - P + 2 \tag{2.1}$$

Mit der Anzahl der Freiheitsgrade F, der Anzahl der Komponenten K und P der Anzahl der Phasen.

Die Darstellung der einzelnen Stabilitätsgebiete eines Phasengemisches aus Wasser und Hydratbildner in anschaulichen Zustandsdiagrammen ist eine Anwendung der Gibbs'schen Phasenregel. Die Gemische aus Clathratbildner und Wasser haben die Besonderheit, das Wasser Wasserstoffbrücken bildet und das im Phasendiagramm Hydrat als feste Mischphase berücksichtigt werden muss. Da oft die wechselseitige Löslichkeiten von Wasser und Hydratbildner in den flüssigen Phasen nicht sehr hoch sind, können zusätzlich zwei nicht mischbare flüssige Phasen koexistieren [4]. Die Abbildung 2.4 zeigt ein vereinfachtes Phasendiagramm für ein System mit einer Kohlenwasserstoff-Wasser-Mischung.



Abbildung 2.4: Phasendiagramm (schematisch) für ein Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemisch

I: Eis, H: Hydrat, V: Gas, L_W : flüssiges Wasser, L_{HC} : kondensierter Kohlenwasserstoff, Q_1 , Q_2 : 1., 2. Quadrupelpunkt

Die Linie AQ_1Q_2B ist die Phasengleichgewichtskurve, bei der jeweils 3 Phasen im Gleichgewicht miteinander stehen. Unterhalb dieser Kurve stehen jeweils 2 Phasen miteinander im Gleichgewicht (Eis+Gas, flüssiges Wasser+Gas, flüssiges Wasser+kondensierter Kohlenwasserstoff). Oberhalb der Kurve liegen ebenfalls zwei Phasen vor: die Hydratphase und eine weitere Phase. In Abhängigkeit von der Konzentration kann das entweder die hydratbildende Komponente oder das Wasser sein. Der Abbildung 2.4 liegt die Annahme zu Grunde, dass die hydratbildende Komponente in der Gesamtmischung im Überschuss vorliegt. Ein vollständiges Phasendiagramm müsste auf einer dritten Achse noch die Konzentration der beiden Komponenten berücksichtigen. Üblicherweise wird zur Vereinfachung ein solches p-T-Diagramm dargestellt.

Die Linie AQ_1 trennt die Gebiete, in denen Eis und Gas bzw. Hydrat und Eis vorliegen. Diese Linie endet in dem ersten Quadrupelpunkt Q_1 bei dem vier Phasen (Eis-flüssiges Wasser-Gas-Hydrat) im Gleichgewicht miteinander vorliegen. Die Gibbsschen Phasenregel

$$F = K - P + 2 = 2 - 4 + 2 = 0 \tag{2.2}$$

zeigt, dass der Punkt eindeutig festgelegt ist, da das System keine Freiheitsgrade mehr besitzt. Der erste Quadrupelpunkt Q_1 liegt für Methan bei einer Temperatur von 272.9 K und einem Druck von 2.563 MPa [4]. Die Gleichgewichtslinie ist mit der international gebräuchlichen Schreibweise gekennzeichnet (I-H-V; Ice-Hydrate-Vapor). Dieses gilt auch für die Linie Q_1Q_2 (L_W-H-V; Liquid Water-Hydrate-Vapor) und die Linie Q_2B (L_W-H-L_{HC}; Liquid Water-Hydrate-Liquid Hydrocarbon).

Oberhalb von 273 K trennt die Linie Q_1, Q_2 die Gebiete, bei denen flüssiges Wasser und Gas bzw. Hydrat und Gas vorliegen. Entlang dieses Linie hat das System einen Freiheitsgrad. Das bedeutet, dass das System erst nach Festlegung eine Zustandsgröße (z.B. Temperatur) eindeutig festgelegt ist. Am zweiten Quadrupelpunkt Q_2 (nicht vorhanden im Methan-Wasser-System) stehen wieder vier Phasen miteinander im Gleichgewicht (flüssiges Wasser, Hydrat, Gas und kondensiertes Gas).

Die Linie Q_2B bildet den Abschluss der Phasengleichgewichtskurve und trennt die Gebiete Hydrat+kondensierter Kohlenwasserstoff und flüssiges Wasser + kondensierter Kohlenwasserstoff.

Die Druck-, Temperaturbedingungen des zweiten Quadrupelpunktes Q_2 sind sehr unterschiedlich. So liegt z. B. der zweite Quadrupelpunkt von Kohlendioxid bei einer Temperatur von 283 K und einem Druck von 4.499 MPa, Methan-Wasser und Stickstoff-Wasser haben keinen zweiten Quadrupelpunkt. In dem Temperaturbereich von 273 – 303 K liegen Methan und Stickstoff immer überkritisch vor. Der Abschnitt der Gleichgewichtskurve oberhalb des ersten Quadrupelpunktes ist sicherlich von großer Bedeutung für die Gasindustrie, die Geologen und Umweltwissenschaft, weil hier üblicherweise die Förder-, Transport-, Speicher- und Lagerbedingungen für Gashydrate vorliegen. Auch in dieser Arbeit wurde hauptsächlich in diesem Druck- und Temperaturbereich gearbeitet.

2.3. THERMODYNAMISCHE GRUNDLAGEN

Die Steigungen der Phasengrenzlinien dp/dT eignen sich gut zur Diskussion der Phasengleichgewichte. Ändert sich p und T um infinitesimale Beträge, so dass die koexistierenden Phasen mit einander im Gleichgewicht bleiben so sind auch die Änderungen der chemischen Potentiale der beiden Phasen gleich und es gilt

$$d\nu' = d\nu'' = -S'dT + V'dp = -S''dT + V''dp$$
(2.3)

wobe
iS',S'' die molaren Entropien der Phasen und
 V',V''ihre Molvolumina sind. Daraus ergibt sich mit
 $\Delta S=\Delta H/T$ die Clapeyronsche Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \tag{2.4}$$

mit ΔH molaren Enthalpieänderung und ΔV Änderung des Molvolumens beim jeweiligen Phasenübergang.

Im kondensierten Drei-Phasen-Bereich (L_W -H- L_{HC}) eines Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemisches bei Drücken oberhalb von Q_2 führt eine geringe Temperaturerhöhung zu einem starken Druckanstieg aufgrund der geringen Volumenänderung aller drei Phasen. Die Bestimmung der p/T-Bedingungen für das Gleichgewicht der kondensierten Phasen ist ein sensitiver Test für viele Zustandsgleichungen, die zur Vorhersage der Dichte und/oder der gegenseitigen Löslichkeit von Wasser und Kohlenwasserstoff dienen.

Zur Bestimmung der maximalen Hydratbildungstemperatur schlug Makogon [46] die Berechnung der Steigung der Phasengrenzlinie L_W -H- L_{HC} oberhalb des zweiten Quadrupelpunktes vor, da hier die Dichte der Kombination von Wasser und Kohlenwasserstoff vergleichbar mit der Hydratdichte ist und verwendete die inverse Clapeyronsche Gleichung

$$\frac{dlnT}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta H_H} \tag{2.5}$$

wobei ΔH_H die Hydratbildungsenthalpie für die Bildung aus flüssigem Wasser und flüssigem Kohlenwasserstoff und ΔV das molare Volumen des Hydrates abzüglich des Volumens des Kohlenwasserstoffs und des Wassers ist ($\equiv V_H - V_{LHC} - V_{LW}$).

Die Hydratbildungsenthalpie ΔH_H ist für einen großen Druckbereich konstant, so dass die maximale Hydratbildungstemperatur durch den Punkt an dem das molare Volumen einen Wert von Null in der obigen Gleichung 2.5 annimmt, bestimmt ist. Für den Volumenvergleich sind dabei die Volumen der reinen flüssigen Phasen von Wasser, Hydrat und Kohlenwasserstoff zu Grunde zu legen. Mit dieser Methode ist es möglich die maximalen Hydratbildungstemperaturen oberhalb von Q_2 zu berechnen, doch fehlen noch experimentelle Werte zum Vergleich.

2.4 Bildungs- und Zersetzungsmechanismen

Die Kinetik der Hydratbildung und -zersetzung hat sich in der Vergangenheit immer mehr als eigenständiges Forschungsgebiet entwickelt. Die Vermeidung der Blockaden von Gastransportleitungen durch "Zuwachsen" und die Erschließung von Hydratlagerstätten erfordern genaue Kenntnis über die Zersetzungsbzw. Bildungsprozesse. Die Industrie und Forschung sind dabei besonders interessiert an den Fragen, wann die Hydratbildung bzw. -zersetzung beginnt und wie schnell das Wachstum bzw. die Zersetzung fortschreitet. Hier wird nur insofern auf die Kinetik der Hydratbildung eingegangen, wie es zum Verständnis der folgenden Kapitel notwendig ist.

Es gibt unterschiedliche Theorien zum Hydratbildungsmechanismus [4]. Die Keimbildung der Hydrate beginnt normalerweise an der Grenzfläche zwischen Gas- und wässriger Phase, da hier alle Komponenten in ausreichend hoher Konzentration vorliegen und die freie Gibbs Energie an der Phasengrenze erniedrigt ist.

1998 beschrieb Sloan [4] ein molekulares Modell der Keimbildung durch die Agglomeration von Clustern aus Wassermolekülen an der Grenzfläche in der flüssigen oder gasförmigen Phase. Um die im Wasser gelösten Gasmoleküle ordnen sich Wassermoleküle an und bilden die sogenannten labilen Cluster. Agglomerate dieser Cluster können im Hydratgebiet stabile Keime ergeben. Dabei lagern sich Cluster zusammen und teilen ihre Flächen miteinander. Wenn diese Agglomerate die kritische Keimgröße erreicht haben, setzt das Hydratwachstum ein.

Modifikationen dieses Modells [47, 48] basieren auf Adsorptions- und Clustervorgängen an der Grenzfläche in der gasförmigen Phase. Gasmoleküle werden an geeigneten Adsorptionsorten an der Oberfläche der Flüssigkeit adsorbiert. Dort bilden sich zunächst Teilkäfige bis schließlich das adsorbierte Molekül vollständig von einem kompletten Käfig umhüllt ist. Beim Wachstum in der Gasphase lagern sich die Käfige zusammen bis die kritische Keimgröße erreicht ist. Dieser Vorgang kann durch die Addition von Wasser- oder Gasmolekülen an bereits existierenden Käfigen erfolgen.

Radhakrishnan & Trout [49] zeigten 2002 aufgrund von Monte-Carlo-Simulationsrechnungen, dass der Nukleationsprozess von Kohlendioxidhydrat nicht dem zuvor beschriebenen Modell der Accumulation von labilen Clustern entspricht. Denn wenn sich zwei labile Cluster zusammenlagern und ihre Flächen miteinander teilen, so müssten pro gemeinsame Flächen 5-6 Wassermoleküle aus der Clusterstruktur entlassen werden. Diese Extraktion von Wassermolekülen bei der Accumulation von Clustern führt zu einem Entropieverlust, welcher sich durch die Extraktion mehrerer Wassermoleküle beim Aufbau größerer Cluster weiter verstärkt. Die Autoren beschreiben ein Nukleationsmodell auf der Basis einer lokalen Strukturbildung in der an die Hydratphase angrenzenden flüssigen Phase. Thermische Fluktuationen verursachen eine Gruppierung der Gasmoleküle, die sehr ähnlich der Anordnung im Gashydrat ist. Die Struk-

tur der Wassermoleküle, die die lokal geordneten Gasmoleküle umgeben, ist nicht starr im Vergleich zum Bulk. Die geometrische Anordnung der Gasmoleküle führt zu einer Nukleidbildung mit der kritischen Keimgröße, so dass das Hydratwachstum möglich ist. Die lokale Gruppierung der Gasmoleküle verringert die freie Energie, da das System Arbeit zur Überwindung der hydrophoben Wechselwirkungskräfte aufbringen muss. Durch die Bildung der Hydratkäfige um die Gasmoleküle herum gewinnt das System Energie und unter Berücksichtigung der initialen Energie (thermischen Fluktuationen) erreicht das System den Energieausgleich. Miyazaki und Yasuoka [50] führten Molekular-Dynamische-Simulationsrechnungen des Zersetzungs- und Bildungsprozesses von Methanhydrat bei konstanten Druck-/Temperaturbedingungen durch und bestätigten eine geordnete Gruppierung der Gasmoleküle nach der Zersetzung und Beginn der Nukleation, mit einem Atomabstand der dem Energieminimum der intermolekularen Wechselwirkungen im flüssigen Methan entspricht. Nach einer längeren Simulationszeit finden die Autoren Ansammlungen ("Cluster") von ca. 30 Methanmolekülen, die jeweils von einem Hydratkäfig eingeschlossen sind.

Das Wachstum der Gashydrate kann als Kombination von zwei Faktoren aufgefasst werden, der Kinetik des Kristallwachstums an der Hydratoberfläche und dem Massentransport der Komponenten zur wachsenden Kristalloberfläche. Barrer und Edge [51] untersuchten die Kinetik der Bildung von Argon-, Kryptonund Xenonhydrat anhand der Transformationsraten von Eis zum Hydrat bei einer Temperatur von 90 K indem Sie ein kinetisches Modell zweiter Ordnung voraussetzten. Mit dieser Studie konnte ein Jahrzehnt an Forschung an Gashydrathomologen mit sehr guten experimentellen und analytischen Daten zusammengefasst werden. Einige andere Forscher wie Devlin [52] beschrieben ein Wachstum der Gashydrate in der Gasphase bei niedrigen Temperaturen von einer amorphen Phase unter der Voraussetzung, dass durch Tempern mobile Defekte (Bjerrum L-Typ Defekt) zur Erhöhung der Ordnung in den Kristalliten beitragen können. Miller und Smythe [53] bestimmten eine kinetische Reaktionsordnung ersten Grades für die Transformation von Kohlendioxidhydrat aus Eis. Neueste Daten zur Kinetik von Methan- und Kohlendioxidhydrat bei der Bildung aus feinpulverigen D_2O -Eis lieferten Staykova et al. [54] mittels Neutronenbeugung und Elektronenmikroskopie. Die Autoren beschrieben für vergleichbare Bedingungen ein schnelleres Wachstum für CO₂-Hydrat als für CH₄-Hydrat und bestätigten die ersten zwei Stufen des dreistufigen phenomenologischen Modells zum Hydratwachstum von Salamatin und Kuhs [55]. Dieses Modell beschreibt das Wachstum poröser Gashydrate durch 3 unterschiedlich begrenzende Prozesse wie folgt:

- 1. Partielle Bildung eines porösen Hydratfilmes auf der Eisoberfläche.
- 2. Der vollständige Überzug der Eiskörner mit porösem Gashydrat wird durch die Reaktionsrate begrenzt.
- 3. Weiteres Wachstum des Gashydrates wird durch den Massentransport von Wasser und Gas durch die poröse Grenzfläche limitiert.

Die Vielzahl der verschiedenen Modelle zur Bildung/Zersetzung der Gashydrate verdeutlichen den Forschungsbedarf auf diesem Gebiet.

2.5 Solid-Solution-Theorie

Seit der Entdeckung der Gashydrate war es ein Ziel, ein allgemeingültiges Berechnungsverfahren zur Vorhersage der Hydratgleichgewichtsbedingungen zu entwickeln. Dieses Berechnungsverfahren soll die Bildungsbedingungen von Gashydraten verlässlich voraussagen können, damit kostenintensive experimentelle Untersuchungen verringert werden.

Eine erste rechnerische Methode zur Bestimmung der physikalischen Gleichgewichtsbedingungen wurde von Carson und Katz [56, 57] entwickelt. Nach Carson und Katz verhalten sich Hydrate wie feste Lösungen. Sie definierten daher einen Gas-Feststoff-Verteilungskoeffizienten K_i wie folgt:

$$K_i = y_i / x_i \tag{2.6}$$

mit y_i Molanteil der Komponente i in der gasförmigen Phase und x_i Molanteil der Komponente i in der festen Phase (Hydrat). Begründet wurde diese Annahme mit der Analogie zwischen festen und flüssigen Lösungen. Die Verteilungskoeffizienten der einzelnen Komponenten wurden aus experimentellen Untersuchungen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur abgeleitet. Der Gleichgewichtsdruck bei einer vorgegebenen Temperatur wird iterativ aus folgendem Ansatz bestimmt:

$$\sum_{i=1}^{n} x_i = \sum_{i=1}^{n} \frac{y_i}{K_i} = 1$$
(2.7)

mit n Anzahl der Komponenten im Gasgemisch. Zur Ermittlung des Zersetzungsdrucks wird bei einer vorgegebenen Temperatur der Druck solange verändert bis die Gleichgewichtsbedingung 2.7 erfüllt ist. Diese Methode wurde schon vor der genauen Kenntnis des grundlegenden Aufbaus der Hydratstrukturen entwickelt, was den von Sloan [4] angegebenen durchschnittlichen Fehler von 12.3% bei der Bestimmung der Zersetzungsdrücke nach diesem Verfahren begründet.

Eine Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit war durch die Anwendung der statistischen Thermodynamik möglich. Die statistische Thermodynamik bildet die Verknüpfung zwischen den mikroskopischen (z.B. Molekülgrößen) und den makroskopischen (z. B. Gleichgewichtsbedingungen) Größen einer Verbindung. Durch die Strukturuntersuchungen von v. Stackelberg [25] in den 50*er* Jahren wurde die Grundlage für die Erstellung eines Modells geschaffen. Erstmals 1959 formulierten van der Waals und Platteeuw [5] ein Verfahren zur Vorhersage der Hydratbildungsbedingungen. Später stellten Parrish und Prausnitz [26] auf der Basis dieses Modells einen exakteren Algorithmus für die Anwendung auf Erdgashydrate vor. Mittlerweile existieren eine Reihe von Weiterentwicklungen von diesem Modell. Sloan [4] beschreibt die unterschiedlichen Entwicklungen zusammenfassend und bietet ein PC-Programm (CSMHYD) zur Vorhersage der Hydratphasengleichgewichte an. Dieses Programm auf der Basis des thermodynamischen Modells von Parrish und Prausnitz ist beschränkt auf die Vorhersage der Gashydrat-Eigenschaften nahe ihrer Bildungsbedingungen. Bei hohen Drücken (> 200 bar) und für natürlich vorkommende Gashydrate liefert dieses Modell von den Experimenten abweichende Vorhersagen. 2002 stellten Ballard und Sloan [58] ein neues Programm CSMGem zur besseren Beschreibung der Hydrateigenschaften für uneingeschränkte p/T-Bedingungen auf der Basis eines alternativen thermodynamischen Modells vor. Dieses Modell berücksichtigt das Minimum der Gibbs-Energie aller Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht bei gegebenen p/T-Bedingungen in einem geschlossenen System. Hierzu ist es nötig, die Fugazität aller Komponenten jeder Phase zu kennen. Für diese Berechnungen setzen die Autoren voraus, dass im Gleichgewicht eine wässrige Phase vorhanden ist und modifizieren die bestehende Theorie der Hydratfugazität (vgl. Kap. 2.5.1.1) indem sie einen Aktivitätskoeffizienten, der vom exakten Hydratvolumen bestimmt wird und erstmals die genaue Beschreibung der Standard-Hydratphase (hypothetisches leeres Hydrat) einführen.

2.5.1 Das thermodynamische Modell

In der Berechnungsmethode von van der Waals und Platteeuw [5] wird die statistische Verteilung der eingeschlossenen Gasmoleküle im Hydrat durch die verallgemeinerte Gleichung der drei-dimensionalen lokalen Adsorption beschrieben. Hierzu wurden folgende Annahmen vorausgesetzt:

- Der Beitrag der Gerüstbildenden Wassermoleküle zur freien Enthalpie ist unabhängig von der Art und Weise der Hohlraumbelegung.
- Die Hohlräume werden als kugelförmig betrachtet.
- Jeder Hohlraum kann maximal von einem Gastmolekül besetzt werden.
- Die eingeschlossenen Moleküle verzerren die Gitterstruktur nicht.
- Es treten keine Wechselwirkungen zwischen den eingeschlossenen Molekülen auf. Die Energie der eingeschlossenen Moleküle ist unabhängig von der Anzahl und der Art der sonst anwesenden Gastmoleküle.
- Die Annahmen der klassischen Statistik haben Gültigkeit.

Durch die Belegung der Hohlräume wird die Stabilität der Hydrate erreicht. Die Wechselwirkungen der Gastmoleküle mit dem Wirtsgitter stabilisieren die Struktur. Die Besetzung der Hohlräume erfolgt dabei soweit, bis im thermodynamischen Gleichgewicht die freie Energie ein Minimum annimmt. Dabei müssen die chemischen Potentiale aller Komponenten in den vorhandenen Phasen bei den vorhandenen Drücken und Temperaturen gleich sein.

Das Berechnungsverfahren legt diese Bedingungen zu Grunde und ermöglicht die Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichts, indem die chemischen Potentiale von Wasser in der Hydratphase $\Delta \mu_w^H$ und das chemische Potential von Wasser in der flüssigen, wässrigen Phase $\Delta \mu_w^W$ ermittelt werden. Die chemischen Potentiale müssen zur Vereinfachung auf einen Referenzzustand bezogen

werden. Hierzu wird eine sogenannte metastabile Modifikation β eingeführt. Diese Modifikation, die thermodynamisch nicht stabil ist, beschreibt den Zustand des unbesetzten Hydratgitters. Die Gleichgewichtsbedingungen lauten dann

$$\Delta \mu_w^H = \Delta \mu_w^W \tag{2.8}$$

wobei

$$\Delta \mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H \tag{2.9}$$

und

$$\Delta \mu_w^W = \mu_w^\beta - \mu_w^W \tag{2.10}$$

Zur Berechnung der chemischen Potentiale schlugen van der Waals und Platteeuw zunächst die Einführung eines kanonischen statistischen Modells vor. Wobei das gewählte System den Clathratkristall charakterisiert, dessen Volumen bei der gegebenen Temperatur immer mit einem sehr großen Reservoir an Gasmolekülen umgeben ist. Das System kann Energie und Teilchen mit dem Reservoir austauschen, wobei die Gesamtenergie sowie die Gesamtzahl der Teilchen in der Gesamtheit (System+Reservoir) konstant sind. Diese Voraussetzungen repräsentieren eine große kanonische Gesamtheit. Für die freie Gesamt-Energie gilt:

$$F_{total} = F^{\beta} + F_{Gas} \tag{2.11}$$

Van der Waals und Platteeuw formulierten mit dem folgenden Ausdruck, eines großen kanonischen Systems, die Verteilungsfunktion der Gasmoleküle im Hydrat. Hierbei gilt für die Gasmoleküle, dass sie keine Wechselwirkungen miteinander haben und sich nur die, in den Käfigen eingebauten, Gasmoleküle voneinander unterscheiden. Die Gasmoleküle in der Gasphase sind nicht unterscheidbar.

$$\Xi = exp\left(-\frac{F^{\beta}}{kT}\right)_{N_{J,i}}\prod_{i}\left[\frac{(\nu_{i}N_{W})!}{(\nu_{i}N_{W}-\sum_{J}N_{J,i})!\prod_{J}N_{J,i}!}\prod_{J}q_{J,i}^{N_{J,i}}\lambda_{J}^{N_{J,i}}\right] \quad (2.12)$$

Hierbei sind:

- F^{β} Helmholzenergie des unbesetzten Hydratgitters
 - k Boltzmann Konstante
- ${\cal T}\,$ absolute Temperatur
- $q_{J,i}\,$ individuelle Zustandssumme der Komponenten Jim Hohlraumi
- λ_J absolute Aktivität der Komponente $J \ (\mu_J = kT ln \lambda_J)$
- ν_i Anzahl der Hohlräume vom Typi bezogen auf die Anzahl der Wassermoleküle in der Einheitszelle
- N_W Gesamtzahl der Wassermoleküle des Hydratgitters

In der Verteilungsfunktion 2.12 repräsentiert $\frac{(\nu_i N_W)!}{(\nu_i N_W - \sum_J N_{J,i})! \prod_J N_{J,i}!}$ die Zahl aller Möglichen Zustände des Systems, d.h. die Anzahl an "Käfig-Käfig" Permutationen $((\nu_i N_W)!)$ dividiert durch die Anzahl an "Gast-Gast" Permutationen $(\prod_J N_{J,i}!)$ und die Anzahl an "leerer Käfig - leerer Käfig" Permutationen $((\nu_i N_W - \sum_J N_{J,i})!)$.

Unter Anwendung der binomischen Formel folgt aus Gleichung 2.12

$$\Xi = exp\left(-\frac{F^{\beta}}{kT}\right)\prod_{i}\left(1+\sum_{J}q_{J,i}\lambda_{J}\right)^{\nu_{i}N_{W}}$$
(2.13)

Eine solche Zustandssumme wird in der statistischen Thermodynamik üblicherweise als Ausgangsprodukt für die Berechnungen von thermodynamischen Eigenschaften herangezogen. Sie beinhaltet alle thermodynamischen Informationen eines Systems im thermischen Gleichgewicht. Für die freie Energie des Hydratsystems gilt:

$$dF_{total} = -SdT - PdV - \sum_{J} N_J d\mu_J + \mu_W dN_W$$
(2.14)

und mit $dF_{total} = -kTdln\Xi$ folgt für die partiellen Ableitungen in Bezug auf einen Gast G

$$\left(\frac{\delta ln\Xi}{\delta\mu_K}\right)_{T,V,N_W,\mu_J\neq G} = N_G \tag{2.15}$$

$$-\left(\frac{\delta ln\Xi}{\delta N_W}\right)_{T,V,\mu_G} = \frac{\mu_W}{kT} \tag{2.16}$$

Nach Ersetzen von N_G mit $N_{G,i}$ (Gesamtzahl der Gast-Moleküle G in allen Käfigen vom Typ i) und unter Verwendung der Gleichung 2.13 sowie der Kombination der Gleichungen 2.15, 2.16 erhält man

$$y_{G,i} = \frac{N_{G,i}}{\nu_i N_W} = \frac{q_{G,i}\lambda_G}{\left(1 + \sum_J q_{J,i}\lambda_J\right)}$$
(2.17)

und

$$\frac{\mu_W}{kT} = \frac{\mu_W^\beta}{kT} - \sum_i \nu_i ln \left(1 + \sum_J q_{J,i} \lambda_J\right)$$
(2.18)

wobei $y_{G,i}$ in Gl. 2.17 die Wahrscheinlichkeit ein Gastmolekül G in einem Käfig vom Typ i zu finden beschreibt.

Unter Berücksichtigung der Hypothese, dass sich die Gasmoleküle wie ein perfektes Gas verhalten, gilt:

$$exp\left(\frac{\mu_G}{kT}\right) = p_G \frac{1}{kT\Phi_G(T)} \tag{2.19}$$

wobei $\Phi_G(T)$ die molekulare Verteilungsfunktion der Gasmoleküle in einem idealen Gas ist und die Volumenabhängigkeit im Quotienten der Gl. 2.19 vernachlässigt ist. Im Fall eines realen Gases gilt die Gleichung 2.19, wenn der

2.5. SOLID-SOLUTION-THEORIE

Druck p_G durch die Fugazität f_G des Gases Gersetzt wird. Formuliert man nun den Ausdruck

$$C_{G,i} = \frac{1}{kT} \frac{q_{G,i}(T,V)}{\Phi_G(T)} = \frac{q_{G,i}(T,V)exp\left(\frac{\mu_G}{kT}\right)}{f_G}$$
(2.20)

und berücksichtigt Gl. 2.17, so erhält man schließlich

$$y_{G,i} = \frac{C_{G,i}f_G}{(1 + \sum_J C_{J,i}f_J)}$$
(2.21)

die analoge Form der Langmuir-Isothermen (s. Kap. 2.5.1.1) mit

 $y_{G,i}$ Besetzungsgrad der Hydratkäfige vom Typimit dem GasG

 $C_{G,i}$ Langmuir-Konstante des Gases G für den Käfig Typ i

 f_G Fugazität der Gasmoleküle G

Die Fugazitäten der einzelnen Komponenten (Gase) J ergeben sich aus der Beziehung

$$f_J = \varphi_J * y_J * p \tag{2.22}$$

mit p absoluter Druck, φ_J Fugazitätskoeffizient und y_J Molanteil der Komponente. Die Fugazitätskoeffizienten der verschiedenen Gase können in thermodynamischen Tabellen nachgeschlagen werden.

2.5.1.1 Die chemische Potentialdifferenz in der Hydratphase

Die Beziehungen für die Differenzen der chemischen Potentiale (Gl. 2.9, 2.10) können dann aus der Funktion (Gl. 2.13) abgeleitet werden. Von Parrish und Prausnitz [26] wird die Differenz der chemischen Potentiale von Wasser zwischen der Hydratphase und der fiktiven β -Modifikation beschrieben.

$$\Delta \mu_w^H = -RT \sum_i \nu_i ln \left(1 - \sum_J \Theta_{J,i} \right)$$
(2.23)

Hierbei ist $\Theta_{J,i}$ der Hohlraumbesetzungsgrad der Komponente J im Hohlraum i, R steht für die universelle Gaskonstante, T für die absolute Temperatur und ν_i für das Verhältnis der Hohlräume des Typs i pro Wassermolekül (vgl. Tab. 2.2).

Die Besetzung der Hohlräume mit Gastmolekülen wird entsprechend dem Modell von Langmuir als lokale Adsorption an einem drei-dimensionalen Wirt bei einer gegebenen Temperatur beschrieben. Wobei die Funktion 2.21 die Langmuir-Isotherme mit $\Theta_{J,i} = y_{G,i}$ beschreibt. Die Langmuir-Konstanten $C_{J,i}$ charakterisieren die Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und den jeweils eingeschlossenen Gastmolekülen in den verschiedenen Käfigen. Mit der Hilfe einer Potentialfunktion kann die Langmuir-Konstante beschrieben werden.

$$C_{J,i} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R r^2 \left(-\frac{w_{(r)}}{kT}\right) dr$$
 (2.24)

Die Verteilung der potentiellen Energie $w_{(r)}$ über den Radius r des sphärischen Hohlraumes kann ein Kihara-Wechselwirkungs-Potential benutzt werden. Das Kihara-Potential ist ein modifiziertes Lennard-Jones (12-6) Potential. Kihara hat angenommen, dass innerhalb eines jeden Moleküls ein konvexer, harter Molekülkern mit dem Durchmesser d vorliegt. Das intermolekulare Potential ist dann eine Funktion des Abstandes zwischen der Oberfläche dieser harten Kugeln. Es setzt sich aus einer abstoßenden Komponente (umgekehrt proportional zur 12. Potenz des Abstandes) und einer anziehenden Komponente (umgekehrt proportional zur 6. Potenz des Abstandes) zusammen. Die Abbildung 2.5 zeigt den Verlauf des Kihara-Potentials für das System Methan-Wasser.



Abbildung 2.5: Intermolekulares Wechselwirkungspotential für das System Methan-Wasser

Das zusammengesetzte Potential wird bei kleinen Abständen von denabstoßendenn Kräften dominiert und geht gegen unendlich, wenn der Abstand r gleich dem Durchmesser d der harten Kugeln ist. Das Potential hat bei dem Abstand σ seinen Nulldurchgang [$\Phi(r = \sigma) = 0$] und im Abstand r_m sein Potentialminimum [$\Phi(r = r_m) = -\epsilon$]. Ist der Abstand größer als r_m dominieren die anziehenden Kräfte, deren Größe mit zunehmenden Abstand langsamer kleiner werden als die der abstoßenden Kräfte. Bei großen Abständen geht das Potential gegen Null. Das Potential kann analytisch wie folgt beschrieben werden:

$$\Phi_{(r)} = \infty, \qquad r \le d \tag{2.25}$$

$$\Phi_{(r)} = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r-d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-d}\right)^6 \right\}, \qquad r > d \qquad (2.26)$$

Die Gleichungen 2.25, 2.26 beschreiben die Wechselwirkungen zwischen den eingeschlossenen Gastmolekül und einem Wassermolekül. Die Integration über den Raum ergibt das resultierende Hohlraumpotential $w_{(r)}$ für die Wechselwirkungen mit allen Wassermolekülen. Nach Parrish und Prausnitz [26] gilt:

$$w_{(r)} = 2z\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right]$$
(2.27)

 mit

$$\delta^{N} = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right]$$
(2.28)

- r Abstand der Moleküle (variable Größe)
- R freier Hohlraumradius eines Käfigs
- z Koordinationszahl des Hohlraumes
- a Radius der harten Kugeln (2a = d)
- N 4, 5, 10 oder 11

Christiansen et al. [59] veröffentlichten folgende Werte (Tab. 2.2) für den freien Hohlraumradius R, die Koordinationszahl z und das Verhältnis der Hohlräume vom Typ i pro Wassermolekül in einer Elementarzelle.

	Struktur-Typ I	Struktur-Typ II				
Hohlraumradius	0.3965	0.3965	kleiner Käfig			
R [nm]	0.438	0.4735	großer Käfig			
Koordinationszahl	20	20	kleiner Käfig			
Z	24	28	großer Käfig			
Verhältnis	2/46=0.0434782	6/136=0.0441176	kleiner Käfig			
$ u_i $	6/46 = 0.1304347	18/136 = 0.0588235	großer Käfig			

Tabelle 2.2: Freie Hohlraumradien R, Koordinationszahlen z und Verhältnisse ν_i für die Hydratstrukturen

Zur Berechnung der Hohlraumpotentiale werden somit drei Molekül-Parameter ϵ , σ und d (= 2a) für die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Gast- und den Wassermolekülen benötigt. Die Moleküle wurden dabei als kugelförmig angenommen, wobei für stabförmige Moleküle der äquivalente Durchmesser, der in etwa der halben Moleküllänge entspricht eingesetzt wurde. Eine erste Näherung für die Hartkugeldurchmesser können aus den Daten der zweiten Virialkoeffizienten abgeleitet und durch die Anpassung an experimentell bestimmte Hydratgleichgewichtsdaten optimiert werden. Aus dem Kihara-Wechselwirkungspotential können die Langmuir-Konstanten nach Gleichung 2.24 berechnet werden.

Parrish und Prausnitz [26] geben einen empirischen Zusammenhang für die Berechnung der Langmuir-Konstanten für verschiedene Gashydrate in einem Temperaturbereich von 260 - 300 K an.

$$C_{J,i} = \frac{A_{J,i}}{T} exp\left(\frac{B_{J,i}}{T}\right)$$
(2.29)

Die Konstanten A_{ji} , B_{ji} sind stoff- und strukturabhängig. Ermittelt wurden diese Konstanten von den Autoren durch die Anpassung an Langmuir-Konstanten, welche unter Verwendung der Kihara-Potential-Funktion entsprechend der Theorie von van der Waals und Platteeuw berechnet wurden. Eine weitere Auflistung von Langmuir-Konstanten für verschiedene, einfache Gashydrate veröffentlichten Munck et al. [60].

Die Langmuir-Konstanten ergeben mit den Gasfugazitäten die Hohlraumbelegungsgrade (Gasfüllgrade) (vgl. Gl. 2.21), aus denen mit Gleichung 2.23 die chemische Potentialdifferenzen von Wasser in der Hydratphase ermittelt werden können.

2.5.1.2 Die chemische Potentialdifferenz in der wässrigen Phase

Die chemische Potentialdifferenz von Wasser in der wässrigen Phase lässt sich mit Ansätzen aus der klassischen Thermodynamik wie folgt beschreiben:

$$\frac{\Delta\mu_w^W}{RT} = \frac{\Delta\mu_{w0}^W}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_0^p \frac{\Delta V_w}{RT} dp - \ln(x_w)$$
(2.30)

Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung 2.30 steht für die chemische Potentialdifferenz von reinem Wasser in flüssiger (hypotethischer) Form und dem unbesetzten Hydratgitter für die Bezugstemperatur $T_0 = 273.15 \ K$ und den Bezugsdruck $p_0 = 0 \ bar$. Die Werte für diese chemische Potentialdifferenz sind abhängig von der gebildeten Struktur.

Der zweite Term der Gleichung 2.30 repräsentiert die Temperaturkorrektur, wobei für die Differenz der molaren Enthalpie zwischen reinem Wasser und dem unbesetzten Hydratgitter (β) gilt:

$$\Delta h_w = h_w^\beta - h_w^W \tag{2.31}$$

Mit Hilfe der molaren Enthalpie von Wasser in seiner stabilen α -Modifikation bei 273.15 K, dem Eis, ergibt sich:

$$\Delta h_w = h_w^\beta - h_w^W = \left[h_w^\beta - h_w^\alpha\right] - \left[h_w^W - h_w^\alpha\right]$$
(2.32)

Nach dem Zusammenfassen der letzten beiden Terme ergibt sich:

$$\Delta h_w = \Delta h_w^{\beta - \alpha} - \Delta h_{w_0}^{W - \alpha} \tag{2.33}$$

Hierbei ist $\Delta h_{w_0}^{W-\alpha}$ die Schmelzenthalpie von Wasser bei 273.15 K. Für $\Delta h_w^{\beta-\alpha}$ wird von Sloan [4] folgender Zusammenhang angegeben

$$\Delta h_w^{\beta-\alpha} = \Delta h_{w_0}^{\beta-\alpha} + \int_{T_0}^T \Delta c_p^{\beta-\alpha} dT$$
(2.34)

 mit

$$\Delta h_p^{\beta-\alpha} = \Delta c_{p_0}^{\beta-\alpha} + d(T - T_0) \tag{2.35}$$

hierbei sind

 $\Delta h_{w_0}^{\beta-\alpha}$ Enthalpiedifferenz zwischen α - und β -Modifikation bei 273.15 K $\Delta c_p^{\beta-\alpha}$ Differenz der spezifischen Wärmekapazitäten der Modifikationen $\Delta c_{p_0}^{\beta-\alpha}$ Differenz der spezifischen Wärmekapazitäten bei 273.15 K d Konstante

Zur Temperaturkorrektur der chemischen Potentialdifferenz von Wasser in der wässrigen Phase zur Gleichgewichtstemperatur des Drei-Phasengemisches (Hydrat-Wasser/Eis-Gas) muss nach Einfügen der Gleichungen 2.34, 2.35 in die Gleichung 2.31 das Integral

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT \tag{2.36}$$

gelöst werden.

Der dritte Term der Potentialdifferenz 2.30 $\left(\int_{0}^{p} \frac{\Delta V_{w}}{RT} dp\right)$ entspricht der Druckkorrektur der chemischen Potentialdifferenz zum Hydratgleichgewichtsdruck. Da flüssiges Wasser für den hier meist vorliegenden niedrigen Druckbereich als inkompressibel angenommen werden kann, ist die Differenz des molaren Volumens von Wasser in dem unbesetzten Hydratgitter und in der flüssigen Phase ebenfalls druckunabhängig. Diese Näherung ist für höhere Drücke (> einige kbar) nicht in jedem Fall gerechtfertigt, da flüssiges Wasser bei dem hier überspannten Druckbereich nicht mehr als inkompressibel gelten kann. Für die Druckkorrektur bei niederen Drücken gilt

$$\int_{0}^{p} \frac{\Delta V_{w}}{RT} dp = \frac{\Delta V_{w}}{RT} p \qquad (2.37)$$

Der letzte Term der Gleichung 2.30 korrigiert die chemische Potentialdifferenz hinsichtlich der Löslichkeit von Gasen in Wasser. Der Einfluss der Löslichkeit wurde im Originalmodell von van der Waals und Platteeuw nicht berücksichtigt. Doch kann diese im Fall für Kohlendioxid oder Methan, die bei höheren Drücken gut in Wasser löslich sind, zu fehlerhaften Berechnungen führen. Holder [61] schlug die Formel von Krichevsky-Kasarnovsky zu Löslichkeitskorrektur vor.

$$x_{w} = 1 - \sum_{i=1}^{n} x_{i} = 1 - \sum_{i=1}^{n} \frac{f_{i}}{H * exp\left(\frac{p\overline{V}^{\infty}}{RT}\right)}$$
(2.38)

Hierbei ist die Henry-Konstante H definiert durch

$$H = exp\left(a + \frac{B}{T}\right) \tag{2.39}$$

In diesen Gleichungen steht n für die Anzahl der Gaskomponenten und f_i ist die Gasfugazität der Komponente i im Gemisch. A, B sind stoffspezifische Konstanten und \overline{V}^{∞} ist das partielle molare Volumen bei unendlicher Verdünnung.

Unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.36, 2.37, 2.38 lässt sich mit der Funktion 2.30 die chemische Potentialdifferenz von Wasser in der wässrigen Phase berechnen.

2.6 Physikalisch-chemischen Eigenschaften

Die zuvor beschriebene thermodynamische Theorie der Gashydrate dient zur Vorhersage ihrer Stabilitätsbedingungen und findet Anwendung im Hinblick auf die Nutzung der Gashydrate als Lager oder Transportmedium sowie in geologischen Modellen zur Beschreibung der Stabilität von marinen Sedimenten. Insbesondere die Möglichkeit der Vorhersage der Gasfüllgrade ist ein wichtiges Instrument bei der Abschätzung der Wirtschaftlichkeit einer Nutzung von Methanhydrat als zukünftige Energiequelle. Darüber hinaus ist bei der Gewinnung der Gase aus den Hydratlagern die Kenntnis der Stabilitätsbedingungen und der Zersetzungsenergie unumgänglich. Aktuelle Verfahren zur Gewinnung der Gase bestehen in der kontrollierten Reduktion des Drucks oder einer kontrollierten Erwärmung. Die Zersetzungsenthalpien und Wärmekapazitäten der Gashydrate können durch kalorimetrische Methoden experimentell bestimmt werden.Außerdem ist es möglich die Zersetzungsenthalpien mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung und experimentellen p/T-Daten der Phasengrenzlinie zu berechnen.

Leider sind die Vorhersagen auf der Basis der Solid-Solution-Theorie von van der Waals und Platteeuw [5] zum Teil mit zu großen Fehlern behaftet, was wahrscheinlich in den fehlerhaften Annahmen und den nicht optimierten intermolekularen Potentialparametern des Modells begründet ist. So ist es wahrscheinlich, dass die nicht ausreichend berücksichtigte Deformation der Hydratkäfige aufgrund des Drucks und/oder der Gast-Wasser-Wechselwirkungen die Abweichung der theoretischen Daten bedingen. Tatsächlich konnten Kuhs et al. [9, 10] für Stickstoff- und Kohlendioxidhydrat Abweichungen von dem theoretischen Modell aufzeigen. Durch die direkte Bestimmung der Gasfüllgrade der Hydratkäfige mittels in situ-Neutronenbeugung wiesen die Autoren eine Doppelbesetzung der großen Hydratkäfige für Stickstoffhydrat und erbrachten erste Hinweise auf eine Abweichung von der theoretischen Langmuir-Isotherme im Fall der Kohlendioxidhydrate nach. Von größter Wichtigkeit ist es also, die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Gashydrate experimentell mit einer großen Genauigkeit zu bestimmen. Der Vergleich experimenteller und theoretischer Daten könnte zur Optimierung des thermodynamischen Modells führen und ihre Vorhersagegenauigkeit erhöhen.

Sehr wichtige physikalische Eigenschaften der Gashydrate sind unter anderem die temperatur- und druckabhängige Dichte und Kompressibilität. Die Quantifizierung mariner Gashydratvorkommen erfolgt vielfach mittels seismischer Methoden, deren Interpretation die Kenntnis des elastischen Verhaltens voraussetzt. Zur Modellierung der Schallgeschwindigkeit in lockeren, porösen, Gashydrat beinhaltendem Tiefsee-Sediment nutzte Helgerud [62] die Kenntnis der Dichte und Kompressibilität. Zur Kalkulation der Dichte auf der Basis des thermodynamischen Modells wird als Standardwert für die Gitterkonstante von Gashydraten mit dem Struktur-Typ I 12 Å angenommen [4]. Durch diese Annahme wird der Zusammenhang von Druck/Fugazität, Gitterkonstante und Füllgrad der Hydratkäfige nicht ausreichend berücksichtigt und führt zu fehler-
behafteten Ergebnissen. Dabei ist die genaue Kenntnis der Dichte beispielsweise im Fall von Kohlendioxidhydrat ein wichtiger Aspekt bei der Diskussion, diese Verbindung als marines Endlager des Treibhausgases zu nutzen.

In situ-Untersuchungen der Gashydrate mittels kristallographischer Methoden liefern Informationen über Zusammensetzung und Struktur der Gashydrate. Es ist möglich, die Dichte, Kompressibilität und den Gasfüllgrad der unterschiedlichen Hydratkäfige zu ermitteln. Darüber hinaus kann die mögliche druckabhängige Deformation der Hydratkäfige analysiert werden. Durch die elektronenmikroskopische Abbildung der Mikrostruktur können Hinweise auf die Bildungs- und Zersetzungsprozesse erhalten werden. Die Kenntnis dieser Prozesse unterstützt die Forschung zur Hemmung der Hydratbildung in Gastransportleitungen oder der Modellierung von Hangstabilitäten im Sediment. Ferner ist es vorteilhaft, den Einfluss der Mikrostruktur der Gashydrate auf ihre elastischen Eigenschaften zu kennen.

KAPITEL 2. GRUNDLAGEN

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Clathrat-Hydrat Synthese

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Clathrat-Hydrate sind bis jetzt noch nicht eindeutig beschrieben. Diese Eigenschaften beruhen auf der mikroskopischen Struktur und den Wechselwirkungen im Hydrat. Die Synthese der Clathrat-Hydrate unter ausgewählten und wohl definierten Druck- und Temperaturbedingungen innerhalb ihres thermodynamischen Stabilitätsbereichs ist die Grundlage für die experimentelle Analyse zur Charakterisierung ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften.

3.1.1 Methoden zur Bestimmung des Phasengleichgewichtes

Zur gezielten Synthese der Clathrat-Hydrate ist es unerlässlich, ihre thermodynamischen Stabilitätsbereiche zu kennen. So sind in der letzten Hälfte des 19. Jahrhunderts neben den theoretischen Berechnungen experimentelle Methoden zur Bestimmung des makroskopischen Phasengleichgewichtes von Gashydraten entwickelt worden. Diese Methoden beruhen auf der Messung von Gastransport und Gaseinlagerung, sowie der Beobachtung des Phasenüberganges beim Abkühlen oder Erhitzen. Es sind sehr oft kalorimetrische Methoden, bei denen die Hydratphase nur indirekt durch eine Druckabnahme oder einen Temperaturanstieg der flüssigen Phase bestimmt wird.

Ein Standardverfahren [61] ist die Befüllung einer Fenster-Druckzelle mit Wasser und dem gewünschtem Synthesegas bei einem Arbeitsdruck und bei Temperaturen oberhalb der erwarteten Phasenumwandlungstemperatur. Über das Fenster kann dann die Gashydratbildung, während die Zelle geschüttelt und abgekühlt wird, beobachtet werden. Zur Initiierung der Phasenumwandlung ist zunächst oft eine Unterkühlung von 10 K notwendig. Ist Gashydrat gebildet, wird das System mit einer Rate von 0.2 K/h aufgewärmt, bis das Hydrat vollkommen zersetzt ist. Der Druck und die Temperatur an diesem Punkt beschreiben die nominellen Gleichgewichtsbedingungen. Am Gleichgewichtspunkt kann die Temperatur oszillierend geändert werden, ohne dass der Druck variiert. Nachteile dieser direkten Methode sind lange Experimentzeiten und die schwierige visuelle Unterscheidung von Eis- und Hydratphase bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes von Eis. Außerdem ist der mögliche Druckbereich durch die Beständigkeit des Fensters in der Druckzelle vorgegeben.

Diese Technik wurde 1964 von verschiedenen Arbeitsgruppen zur indirekten Methode weiter entwickelt und automatisiert [63, 64]. Der Unterschied besteht in einer fensterlosen Druckzelle und der mittels Computer aufgezeichneten Druck- und Temperaturverläufe. Die Hydratbildung wird durch einen charakteristischen Druckabfall, bedingt durch den Gaseinbau in die Hydratstruktur gekennzeichnet. Durch wechselnde Abkühl- und Aufheizperioden kann das Druck-/Temperaturverhalten des Systems dargestellt werden und durch das Überschreiten der Phasengrenze können die Gleichgewichtsbedingungen ermittelt werden.

Eine gravimetrische Methode zur Bestimmung des Phasengleichgewichtes von Clathrat-Hydraten bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes von Eis wurde von Holder und Godbole [65] entwickelt. Ein Maschennetz wird mit Wasser gesättigt und in einer evakuierten Zelle eingefroren. Danach wird die Zelle mit dem gewünschten Synthesegasdruck versehen, so dass über Nacht die Hydratbildung erfolgen kann. Die Hydratbildung wird durch die Gewichtszunahme der Probe charakterisiert. Das System wird in kleinen Temperaturschritten aufgewärmt, wobei durch die partielle Hydratzersetzung die Einstellung des neuen Gleichgewichtes abgewartet wird. Der Temperatur- und Druckwert, der sich nach der Gewichtsabnahme einstellt, beschreiben das Gleichgewicht. Diese Technik hat den Vorteil, dass sie in einem großen Temperaturbereich eingesetzt werden kann.

Eine Methode zur Bestimmung des Zersetzungsdrucks bei konstanten Temperaturen wurde von John und Holder [66] entwickelt. Hierzu wird Clathrat-Hydrat bei konstanter Temperatur aus Eiskristallen und Gas synthetisiert, wobei in periodischen Zeitintervallen von 2 bis 8 Stunden der Gasdruck detektiert wird. Durch die portionierte Gasentnahme und deren Analyse wird der Druck und die Zusammensetzung bei konstanter Temperatur ermittelt. Beim Entnehmen der Gasprobe im Gleichgewicht sinkt der Druck in der Zelle zunächst, steigt dann aber wieder durch das sich zersetzende Gashydrat an. Die nächste Analysenprobe bei einer höheren Temperatur, mit einer neuen Zusammensetzung und einem anderen Druck kann nach 1 bis 2 Stunden entnommen werden, wenn der Druck nicht mehr ansteigt und das neue Gleichgewicht eingestellt ist. Diese Methode liefert ein isothermes p-x Diagramm des Gashydrat-Phasendiagrammes. Eine ähnliche Vorgehensweise wurde auch für die vorliegende Bestimmung der isothermen Zersetzungsdrücke der Clathrat Hydrate aus D₂O- und H₂O-Eis angewendet (s. Kapitel 3.1.7).

Handa [29] bestimmte kalorimetrisch die Zersetzungsenthalpie von Methan-

hydrat bei einer Temperatur von 273.15 K und einem Druck von 101.325 kPa für den Phasenübergang von Eis-Hydrat-Gas mit 18.13(27) kJmol⁻¹ und für den Phasenübergang von Wasser-Hydrat-Gas mit 54.19(28) kJmol⁻¹. Darüber hinaus bestimmte Handa [67] ebenfalls kalorimetrisch die Zersetzungsenthalpie von natürlichem Typ I Hydrat, welches zu 99.93 % aus Methanhydrat bestand. Die vom Autor, bei einer Temperatur von 273 K und einem Druck von 1 bar angegebene Zersetzungsenthalpie von $\Delta H = 17.50 \ kJmol^{-1}$ für den Phasenübergang von Hydrat-Eis-Gas entspricht dem Wert für synthetisches Methanhydrat. Die experimentell ermittelte Zersetzungsenthalpie oberhalb des Schmelzpunktes von Eis entspricht der von Sloan und Fleyfel [68] mit der Clapeyronschen Gleichung berechneten Enthalpie von 56.9 $kJmol^{-1}$.

3.1.2 Existenzbereiche der Clathrat-Hydrate

Die Hydratphase ist bei niedrigen Temperaturen und höheren Drücken begünstigt und kann sich im Gleichgewicht mit Eis und Gas, mit Wasser und Gas und mit Wasser und verflüssigtem Gas befinden. Für diese Arbeit wurden fast ausschließlich Gashydrate analysiert, die bei Temperaturen von 273 K und 271 K im Stabilitätsbereich oberhalb der Eis-Hydrat-Gas Phasengrenze synthetisiert wurden. Zur besseren Übersicht sind die bekannten Phasendiagramme [4] der untersuchten Clathrat-Hydrate in den Abbildungen 3.1 und 3.2 dargestellt.



Abbildung 3.1: Phasendiagramm für das Methan-Wasser-System nach Lundgaard & Mollerup [44]

(Weitere Bilderklärungen auf der folgenden Seite.)

Die tief schwarzen Linien in der Abbildung 3.1 entsprechen den experimentell bestimmten Phasengrenzen sowie den Übergang von gasförmigen und flüssigen Methan mit dem kritischen Punkt (c,p). Die helleren Linien wurden von Lundgaard & Mollerup auf der Basis des thermodynamischen Modells von van der Waals & Platteeuw berechnet und beinhalten auch den Übergang von Hydratstruktur Typ-I und Typ-II. Mit Δ sind einige experimentelle Daten eingezeichnet, welche eine Abweichung von der theoretischen Phasengrenzlinie aufweisen.



Abbildung 3.2: Phasendiagramm für das Kohlendioxid-Wasser-System

Die durchgezogenen Linien in der Abbildung 3.2 entsprechen den Phasengrenzen und die Symbole beziehen sich auf verschiedene Messungen der Zersetzungspunkte von CO₂-Hydrat, zusammengefasst von Sloan [4].

3.1.3 Methoden der Clathrat-Hydrat-Synthese

Es ist ein Standardverfahren, Hydrate an der Phasengrenze zwischen Gas und flüssigem Wasser bei niedrigen Temperaturen und höheren Drücken zu bilden. An der Phasengrenze ist die freie Gibbsenergie für die Keimbildung herabgesetzt. Außerdem ist die Konzentration der käfigbildenden Wassermoleküle und die der Gastmoleküle (Gasmoleküle) ausreichend hoch.

3.1. CLATHRAT-HYDRAT SYNTHESE

Vysniauskas [69] synthetisierte 1983 Methan-Hydrate aus Wasser und Gas bei einer Temperatur von 273 K und einem Druck von 100 kPa in einem Stahlrührreaktor unter isothermen und isobaren Bedingungen für seine Untersuchungen zur Hydratbildungskinetik. Das deionisierte Wasser im Rührreaktor wird zunächst unter Rühren mit Methangas gesättigt. Anschließend wird ohne Rühren der Synthesedruck eingestellt. Nachdem sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet, entstehen auf der Wasseroberfläche wenige Hydratkristalle. Durch das Rühren der wässrigen Probe wird die Hydratsynthese begünstigt und kann über den Druckabfall dokumentiert werden. Nach ca. 15 Minuten Laufzeit sind 5% Wasser zu Clathrat-Hydrat umgesetzt.

Natürliche Gashydrate werden unter anderem in Gaspipelines gebildet. Um diese Bildungsbedingungen nachzustellen, hat Lee 1998 [70] eine Hydratsynthese-Apparatur entwickelt, in der gekühltes Wasser oder Eis mit strömendem Gas zur Reaktion in Kontakt gebracht werden. Diese Apparatur besteht aus zwei koaxialen Zylindern, wobei der Innere rotiert und durch eine strömende Kühlflüssigkeit gekühlt wird. Die Temperatur des äußeren Zylinders wird über Kühlspulen eingestellt. Der Zylinderzwischenraum wird mit Wasser (150 ml) und Synthesegas (7 MPa) befüllt, so dass die Synthese der Clathrat-Hydrate an der kalten Wand des äußern Zylinders stattfindet. Diese Technik hat die Vorteile, dass mit einem Temperaturgradienten gearbeitet werden kann und dass durch das strömende Synthesegas mögliche Effekte der Gas-Scherspannung (Wärme-, Massentransport) an der Reaktionsoberfläche untersucht werden können.

1967 waren Barrer und Edge die ersten, die die Keimbildung der Hydrate an der Phasengrenze zwischen Eis und Gas untersuchten. 1975 vermutete Falabella, dass die Clathrat-Hydrat-Bildung durch die Transformation von Eis bei niedrigen Temperaturen durch die hohe Mobilität der Wassermoleküle an der Eisoberfläche begünstigt ist.

1990 untersuchte Hwang [71] die Kristallisation und das Kristallwachstum von Methan-Hydraten während des Schmelzens von Eis. Hierzu wurde ein gekühltes Reaktionsgefäß mit Eis und Gas befüllt und dann auf 273 K aufgewärmt. Ein Absinken des Gasdrucks im System zeigt die simultane Transformation zu Gashydrat an. Das eingesetzte Eis muss kein Pulver sein. Eine dünne kristalline Eisschicht mit einer definierten Oberfläche ermöglicht ebenfalls eine Hydratbildung.

Stern und Mitarbeiter [72] gelang es 1996, eine sehr feinkörnige Eisprobe unter konstant hohem Druck bei Temperaturen unterhalb des Eisschmelzpunktes von 271.5 K bei 27.3 MPa zu 97% in Hydrat umzuwandeln. In diesem Verfahren wurde gesiebtes Eispulver und kaltes komprimiertes Methangas in einem nahezu volumenkonstantem Reaktionsgefäß gesättigt, gemixt und unter kontrollierten Bedingungen erwärmt. Zunächst steigt der Druck in der Syntheseeinheit aufgrund der thermischen Expansion des freien Methangases linear mit der Temperatur an. Bei der Temperatur von 271.5 K ist der Druckanstieg geringer, da die Hydratbildung begonnen hat und Gasmoleküle in die Clathratstruktur eingebaut werden. Eine nahezu vollständige Umsetzung wird durch kontinuierliches Aufheizen innerhalb von 7-8 Stunden auf 288 K und einer Eigendruckentwicklung im System erreicht.

Eine nahezu vollständige Umsetzung (99.8%) von Eis zu Kohlenstoffdioxid-Clathrat-Hydrat gelang Ikeda [73]. Eine gekühlte Druckzelle (253 K) wird mit 13 g Eispulver und CO₂-Gas mit einem Druck von 2.0 MPa befüllt. Zur Reaktionsbeschleunigung wird zyklisch auf 277 K aufgewärmt. Zur Erzeugung frischer Reaktionsoberflächen wird die Probe nach einigen Tagen in einer Box in CO₂-Atmosphäre bei 200 K gemahlen und wieder in die Druckzelle überführt, mit Gas versehen und wie zuvor, zur vollständigen Umsetzung zwei Monate behandelt. Diese nicht-isobare Technik hat den Nachteil, dass die in die Hydratstruktur eingeschlossene Gasmenge im Verlauf der Synthese variiert.

3.1.4 Hochdruck-Syntheseanlage

Zur Präparation der Clathrat-Hydrate durch die Transformation von Eis Ih und Gas wurde eine Anlage am Göttinger Zentrum für Geowissenschaften (GZG) an der Georg-August Universität in der Abteilung Kristallographie (MKI) entwickelt [3], mit der bei Temperaturen bis zu 233 K und einem Gasdruck bis zu 300 MPa gearbeitet werden kann.



Abbildung 3.3: Hochdruck-Syntheseanlage

Diese Apparatur besteht aus einem Thermobad, einem Gasdruckrohr (Stick) mit Hochdruckzelle, Hochdruckgasschlauch mit Ventilsystem und einem Gasreservoir, sowie einem Gasdrucksensor mit der dazugehörigen Elektronik und Display (Abb.3.3). Das Thermobad (RTE-140) von der Firma Neslab ist zur Wärmeübertragung mit Glykol gefüllt, in welches die mit der Probe befüllte Hochdruckzelle eintaucht. Der Thermostat arbeitet in einem Temperaturbereich von 233 K bis 423 K. Zur Clathrat-Hydrat Synthese wurde in einem Bereich von 238 K bis 273 K gearbeitet.

Die Hochdruckzelle ist gasdicht an ein Edelstahldruckrohr angeschraubt. Während der Clathrat-Hydrat Synthese ist der Probenstick an einer Aluminiumhalterung befestigt, die es erlaubt, die Hochdruckprobenzelle im Thermobad einzutauchen und zu temperieren. Diese Halterung ist außerdem mit Hochdruck-(HD)-Nadelventilen versehen, über die der Stick mit dem Gasreservoir verbunden ist. Am Einlass des Sticks befindet sich ein HD-Absperrventil, welches den Transport der Probe am Stick unter Gasdruck ermöglicht (vgl. Abb. 3.4). An der Stahlrohrhalterung befinden sich ein Gaseinlass- und ein Auslassventil, sowie ein Gasdrucksensor.



Abbildung 3.4: Schema der Hochdrucksyntheseanlage

Der Sensor ist so angebracht, dass er den Gasdruck in der Hochdruckzelle, im Stick und im Volumen zwischen Einlass- und Auslassventil anzeigen kann. Während der Reaktion dienen die Nadelventile zur Gasdruckregulierung. Zur Gasdruckmessung wurden Druckmessumformer mit Dünnfilmelement ohne Übertragungsflüssigkeit von der Firma Ashcroft mit digitalem Anzeigemodul eingesetzt. In den Druckbereichen von 0 - 6 MPa, von 0 - 40 MPa und von 0 - 700 MPa können Gasdrücke mit relativen Fehlern von 0.5%, 1% und 1.5% bei einer Temperaturabhängigkeit von $3\%/10^{\circ}$ abgelesen werden. Clathrat-Hydrate wurden in einem Druckbereich von 0.35 MPa bis 100 MPa hergestellt. Bei Synthesedrücken bis zu 18 MPa diente eine kommerzielle Gasflasche des jeweiligen Synthesegases als Gasreservoir. Bei höheren Synthesedrücken bis zu 100 MPa wurde ein pneumatischer Membran-Kompressor der Firma Nova eingesetzt und zwischen die Syntheseapparatur und dem Gasreservoir geschaltet.

Diese Syntheseanlage sowie die spezielle Konstruktion der Hochdruckzelle und des Sticks ermöglicht die Präparation der Clathrat-Hydrate aus Eispulver und deren *in-situ* Untersuchung, d.h. unter genau definiertem Druck und Temperaturbedingungen.

Der Transport der Proben unter Druck und bei tiefen Temperaturen ist in der Hochdruckzelle am Stick bei geschlossenem Absperrventil in Kühlboxen und -bädern möglich. Zur Untersuchung der Clathrat-Hydrate in den Druckzellen am Stick mittels Neutronen- oder Synchrotrondiffraktion wurde ein kommerzieller Helium-Kryostat eingesetzt.

3.1.4.1 Hochdruckzelle

Auch die Hochdruckzellen und die Sticks wurden am GZG in der Abteilung Kristallographie gebaut. Die Hochdruckzellen bestehen aus einer Aluminiumlegierung (Al, Zn, Cu 1.5APZ:DIN 50049 3.1B) und haben das Aussehen eines Zylinders mit einer Länge von 95 mm und einem Außendurchmesser von 30 mm, siehe Abbildung 3.5.



Abbildung 3.5: Hochdruckzelle

Die Aluminiumlegierung (Hauptbestandteile [%] : Al : 89.59, Zn : 5.78, Mg : 2.47, Cu : 1.5, Fe : 0.25, Cr : 0.20, Si : 0.11, Mn : 0.05) der Zelle hat die notwendige mechanische Festigkeit für Gasdrücke bis 500 MPa bei einer begin-

nenden Deformation des Metalls ab 650 MPa. Reines Aluminium hat einen totalen Streuquerschnitt von 1.503(4) barn und einen Absorptionsquerschnitt von 0.231(3) barn für Neutronen [74]. Die gute Transparenz von Aluminium für Neutronen lässt kurze Messzeiten zu. Doch die Gesamtdauer eines Experimentes ist strenggenommen doppelt so lang, da für die Wiedergewinnung der Proben das Abklingen der radioaktiven Reaktion des aktivierten Legierungsbestandteils Mangans abzuwarten ist. Die von Null abweichende kohärente Streulänge ist die Ursache der wenigen Bragg-Peaks der Zelle im Beugungsdiagramm. Sie können aus den Beugungsdiagramm der Clathrat-Hydrate einfach ausgeschnitten werden. Die Legierungsbestandteile verursachen zusätzliche, wenig intensive Reflexe, die zum Teil von Reflexen der Gashydratprobe überlagert sind und deshalb nicht einfach ausgeschnitten werden können. Dieser Sachverhalt führt zu einem geringen Fehler bei der Analyse der Gashydratproben und muss bei der Diskussion der Versuchsergebnisse beachtet werden (vgl. Kap. 3.2.8.5, 3.3.6.1).

Der Probenraum ist eine an beiden Seiten offene zylindrische Bohrung mit einem Innendurchmesser von 8 mm beziehungsweise 12 mm und einer Tiefe von 42 mm. Die Zellen mit dem kleineren Innendurchmesser sind geeignet, um mit Drücken bis zu 300 MPa zu arbeiten. Aufgrund der geringeren Wandstärke sind die Zellen mit der größeren Bohrung nur bis zu maximal 100 MPa druckbeständig. Die untere Seite des Aluminiumzylinders hat die größere Öffnung und ermöglicht die Befüllung. Gasdicht verschlossen wird die Hochdruckzelle an diesem Ende mit einer Bridgman-Dichtung. Als Dichtmaterial dienen hier 3 mm dicke zylindrische Scheiben mit einer Schichtfolge von Edelstahl-PTFE-Edelstahl, welche sich auf einem Stahlstempel (Durchmesser 4 mm) befinden, (Abb. 3.5) und in den Aluminiumzylinder geschraubt werden können. Die obere Seite der Hochdruckzelle ist mit einem Konus (Durchmesser 5 mm, 60°) versehen, welcher mit dem Kegel des Druckrohres eine gasdichte innenliegende Verbindung bildet.

Das Edelstahldruckrohr (Stick), welches sich in einem Träger-Edelstahlrohr befindet, hat einen Innendurchmesser von 0.6 mm und eine Länge von 1300 mm. Dieses entspricht der Tiefe eines kommerziellen Helium-Kryostaten. Der Kopf des "Sticks" ist mit einem Einlass-Nadelventil, einer Berstscheibe und einem Jäger-Stecker zur Temperaturkontrolle im Kryostaten versehen. Wobei sich ein Temperatursensor (Platin/Kohlenstoff) zwischen Hochdruckzelle und dem Ende des Trägerrohres befindet.

3.1.4.2 Temperaturkontrolle

Am ILL und der ESRF wurde zur Temperaturkontrolle während der Experimente ein Helium-Kryostat eingesetzt (s. Abb. 3.6).



Abbildung 3.6: Helium Kryostat ("oranger" Kryostat)

Die Hochdruckzelle befindet sich in einer leicht evakuierten Kammer bei einem Druck von 10 *mbar* Heliumgas. Helium dient als Austauschgas für den Wärmetransport zwischen der Hochdruckzelle und dem Thermobad. Die Temperatur kann über die Flussrate des Heliumgases zum Thermobad kontrolliert werden. Eine Feineinstellung der Temperatur wird über eine Heizung unterhalb des Thermobades erreicht. Als Referenz dient ein Thermoelement, das sich an der Heizung befindet und einen thermischen Kontakt zur Wand der Probenkammer hat. Die Einhaltung der Solltemperatur des Kryostaten geschieht vollautomatisch durch die Regulierung der Heizung in einem Schwankungsbereich von $\pm 0.02 \ K$. Innerhalb des Kryostaten steigt wärmeres Gas auf und kälteres sinkt ab, dieses führt zu einem Temperaturgradienten. Die Temperatur der Hochdruckzelle, die sich unterhalb des Thermoelements des Kryostaten befindet, ist wenige Grade kälter. Deshalb ist es notwendig, dass die Probenzelle einen zusätzlichen Temperatursensor (Platin/Carbon-Thermoelement) hat, um ihre Temperatur direkt zu messen.

Um den Temperaturgradienten des Kryostaten zu minimieren, wurde mit kleinen Heliumflussraten gearbeitet, so dass der Heizofen wenig beansprucht wurde. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Thermoelement am oberen Ende der Hochdruckzelle und dem des Kryostaten war ungefähr 3 K. Doch ist die

48

Temperaturdifferenz zur Clathrat-Hydrat-Probe wesentlich geringer (< 1 K), da das Metall der Zelle eine höhere Wärmeleitfähigkeit besitzt.

3.1.5 Clathrat-Hydrat Präparation

Die Clathrat-Hydrate wurden in ihrem jeweiligen Stabilitätsbereich durch die Transformation von pulverigem Eis und dem entsprechendem Gas hergestellt. Wie zuvor von Chazallon [3] beschrieben, ist es möglich, mit dieser Synthesemethode größere Mengen eines sehr guten, texturfreien Clathratpulvers *in-situ* unter wohl definierten Druck- und Temperaturbedingungen zu erhalten.

Ein gutes Eispulver mit einer durchschnittlichen Korngröße von 100 μm (s. Kapitel 3.4) wird erzeugt, indem flüssiges schweres Wasser (D₂O) oder doppeltdestilliertes Wasser (H₂O), welches zuvor im Ultraschallbad entgast wurde, in einem Mörser mit flüssigem Stickstoff (N_{2,fl}, $T_s = -196^{\circ}C$) getropft wird und die Eistropfen unter N_{2,fl} gemörsert werden. Dieses Eispulver wird dann in die mittels Trockeneis (CO_{2,f}, $T_s = -78^{\circ}C$) vorgekühlte Hochdruckzelle unter Zuhilfenahme eines vorgekühlten Trichters und Spatels überführt und verschlossen. Hierbei ist es sehr wichtig, dass das Eispulver immer sehr kalt ist, um das Wachstum der Eiskörner durch eine Rekristallisation zu verhindern; eine durch Kornwachstum verkleinerte Reaktionsoberfläche würde zu längeren Reaktionszeiten für eine vollständige Umsetzung führen.

Bei der Herstellung von Eispulver aus schwerem Wasser (D₂O, 99.9% D) wird zur Vermeidung einer Kontamination durch H₂O aufgrund des D/H-Isotopenaustausches an feuchter Luft in einer Stickstoffatmosphäre in einer Präparationsbox gearbeitet. Zur Prüfung des Isotopenanteils wurde die Dichte der eingesetzten D₂O Probe mittels eines Densimeters DMA58 der Firma Paar bestimmt.

Die gefüllte Druckzelle wird dann zügig während das Synthesegas aus dem Stick an der Syntheseanlage ausströmt so an den Stick geschraubt, dass die Gasanlage gasdicht geschlossen ist. Die Hochdruckprobenzelle wird dann sofort in den Flüssigkeitsthermostaten mit der Synthesetemperatur getaucht und bei ca. 0.1 MPa Gasdruck 15 Minuten in ein Temperaturgleichgewicht gebracht. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Probenzelle auf die Synthesetemperatur aufgewärmt (Aufheizrate ca. 5°/min). Anschließend wird die Reaktion gestartet, indem über das Ventilsystem der Druck des Synthesegases eingestellt wird. Es werden Gase mit der Reinheit von mindestens 99.995 Vol.% verwendet.

Der Reaktionsverlauf wird über den zeitabhängigen Druckabfall beobachtet und protokolliert. Um einen konstanten Synthesedruck zu gewährleisten wird innerhalb eines Schwankungsbereiches, von $\pm 3\%$ des Synthesedrucks das Gas über das Ventilsystem mechanisch nachgefüllt. Zu Beginn verläuft die Reaktion schnell, der zeitabhängige Druckabfall ist sehr steil. Das System erreicht nach ca. 2 Wochen das thermodynamische Gleichgewicht. Eine detaillierte Untersuchung der Reaktionskinetik war im Übrigen nicht Gegenstand der Arbeit. Zur *in-situ* Untersuchung mittels Neutronendiffraktion und Synchrotrondiffraktion werden die Proben bei der Synthesetemperatur unter Druck nach Grenoble/Frankreich zum Neutronenreaktor an das ILL (Institut Laue-Langevin) und zum Teilchenbeschleunigerring an die ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) transportiert und gemessen. Hierzu bleibt die Probe in der Hochdruckzelle am Stick, welcher durch das Nadelventil am Kopf verschlossen ist. Zum Transport werden die Druckzellen und der unterer Teil der Sticks in Kühlboxen gelagert.

Zur Bestimmung mittels Raman-Spektroskopie und Elektronenmikroskopie werden die Proben wiedergewonnen, d.h., sie werden bei Normaldruck und bei $-196^{\circ}C$ tiefgefroren. Bei dieser Temperatur, der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff, sind Clathrat-Hydrate stabil oder metastabil und können bei Normaldruck gelagert werden.

3.1.5.1 D₂O-Clathrat-Hydrate

Um die Position der Wasserstoffatome kristallographisch zu bestimmen, ist die Anwendung der Neutronendiffraktion von Vorteil, siehe Kapitel 3.2.2. Die Wechselwirkung der Isotope, Wasserstoff und Deuterium mit Neutronen sind unterschiedlich. Der Beitrag an inkohärenter Streuung von Deuterium ist geringer als der des Wasserstoffes, er beträgt nur 3% vom Anteil des Wasserstoffisotops [74]. Um ein optimales Peak/Untergrundverhältnis zu gewährleisten, wurden die Clathrat-Hydrate für die Neutronendiffraktometrie mit schwerem Wasser synthetisiert.

Für H₂O- und D₂O-Eis existieren geringe Unterschiede in der Struktur und dem physiko/chemischen Charakter. So ist die Schmelzkurve von D₂O-Eis um ca. 4K höher als die von H₂O-Eis [75]. Die Gitterkonstanten für D₂O- und H₂O-Eis Ih sind sehr ähnlich. Bei 250 K ist die Gitterkonstante für D₂O-Eis Ih um den Faktor 1.0010(2) größer als die von H₂O-Eis Ih. Bei Temperaturen unterhalb von 70 K verringert sich dieser Faktor auf 1.0003(1) [76]. Beide Eisstrukturen wurden von Kuhs und Lehmann [77] bei drei unterschiedlichen Temperaturen mittels Neutronendiffraktion untersucht. Die Bindungslänge im D₂O ist etwas größer als im H₂O. Der längere O-O Bindungsabstand im D₂O entspricht der größeren Gitterkonstante. Beide Eisstrukturen sind also sehr ähnlich.

Für die Untersuchungen mittels Ramanspektroskopie, Elektronenmikroskopie und Synchrotrondiffraktometrie wurden auch Clathrat-Hydrate aus H_2O synthetisiert, um naturidentische Proben zu charakterisieren und eventuelle Unterschiede aufzuzeigen.

3.1.5.2 Wiedergewinnung der Hydratproben

Experimente an Clathrat-Hydraten außerhalb der dickwandigen Aluminium-Hochdruckzelle können an wiedergewonnenen Proben durchgeführt werden.

3.1. CLATHRAT-HYDRAT SYNTHESE

Hierzu wird die Clathrat-Hydrat-Probe unter Druck in der Hochdruckzelle durch den direkten Kontakt mit flüssigem Stickstoff sehr schnell heruntergekühlt, um den Zustand im System einzufrieren. Nach 20 Minuten im flüssigen Stickstoff-Bad ist die Zelle mit der Probe auf die Siedetemperatur des Stickstoffes abgekühlt und kann vom Restgasdruck entlastet werden. Nach dem vorsichtigen Erwärmen der Bridgman-Dichtung kann die Zelle geöffnet werden und das Clathrat-Hydrat entnommen (Abb. 3.7), umgefüllt und in speziellen Dewar bei $-196^{\circ}C$ gelagert werden.



Abbildung 3.7: Natürliches Gashydrat (l.) und synthetisches Gashydrat (r. wiedergewonnene Probe)

Zur Kontrolle der Stabilität der Clathrat-Hydrate wurden die wiedergewonnenen Proben im Abstand von Tagen und dann von Wochen mittels Raman-Spektroskopie und Synchrotrondiffraktometrie untersucht. Außerdem haben erste eigene Diffraktionsexperimente zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur bei Normaldruck, die Stabilität der Clathrat-Hydrate bei $-196^{\circ}C$ bestätigt.

3.1.6 Überblick über die durchgeführten Synthesen

Im Folgenden wird ein Überblick in tabellarischer Form über die für diese Arbeit durchgeführten Clathrat-Hydrat Synthesen gegeben. Dabei sind die Proben nicht nach den eingesetzten Analysenmethoden aufgeführt, sondern nach ihren Synthesecharakteristika, dem Synthesegas und dem Isotop des Wassergerüstes.

Deuterierte Proben wurden aufgrund des Schmelzpunktes von D_2O bei 276.85 K fast ausschließlich bei 273 K präpariert, um eine Rekristallisation und damit das Wachstum der Eiskörner zu vermeiden. Synthetisiert wurden diese Proben hauptsächlich zur Untersuchung mittels Neutronendiffraktion. Um ergänzende Aussagen über die Eigenschaften deuterierter Gashydrate, z.B. im Vergleich zu den H₂O Clathraten, wurden auch Experimente mittels Ramanspektroskopie, Elektronenmikroskopie und Diffraktion mit Synchrotronstrahlung durchgeführt.

Natürliche Gashydrate haben eine H₂O-Käfigstruktur und sind aufgrund der Kornwachstumsproblematik der Eiskörner am Schmelzpunkt (273.15 K)

bei niedrigeren Temperaturen (271 K) synthetisiert worden. Das Ziel war es, diese H₂O Clathrate mit Synchrotrondiffraktion zu analysieren. Es wurden aber auch die Verfahren Ramanspektroskopie und Elektronenmikroskopie eingesetzt.

Die Namen der in den folgenden Tabellen aufgeführten Proben geben Auskunft über das Synthesegas, das Wasserisotop, den Synthesedruck und die Synthesetemperatur. So ist die Probe mit dem Namen CH4_H_25_271_a ein Methan-Clathrat-Hydrat mit einer H₂O- Käfigstruktur, welches bei einem Druck von 25 bar und einer Temperatur von 271 K synthetisiert worden ist. Das am Namensende stehende _a ist ein Aufzählungsparameter.

Die aufgeführten Spalten Synthesedauer [d] und Gasadsorption [MPa] gaben Auskunft über die Synthesedauer in Tagen und wieviel Gas während dieser Zeit adsorbiert wurde. Die Gasadsorption wurde aus den Druckdifferenzen, die sich durch das Nachfüllen des Reaktionsgases während der Synthese (Kap. 3.1.5) ergaben, ermittelt und liefert somit keine Absolutwerte. In der Spalte Gasadsorption [MPa] wird mit dem Wort Reservoir darauf hingewiesen, dass die Gasadsorption nicht abgeschätzt werden konnte, da immer ein Gasüberschuss vorhanden war. Die Spalte Gasadsorption [MPa]/[ml] wurde aus der während der Synthese adsorbierten Gesamtmenge an Gas und dem jeweiligen Zellenvolumen berechnet, um eventuelle Adsorptionscharakteristiken für die unterschiedlichen Synthesedrücke der verschiedenen Gashydrate aufzuzeigen. Dabei können diese Werte aufgrund ihrer systematischen Fehler (Mess-, Ableseungenauigkeiten und Temperaturschwankungen) nur als erste Tendenz dienen.

Der Restphasenanteil an Eis ist nach Beendigung der Reaktion zur Gashydratsynthese in den meisten Fällen sehr gering (s. Tab.3.1, 3.2, 3.3), so dass sich die Proben gut zu einer Analyse der Hydratphase unter bekannten p/T-Bedingungen eignen. Die Eisphasenanteile sind mittels *in situ*-Beugungsmethoden und anschließender Rietveld-Verfeinerung (s. Kap. 3.2) bestimmt worden. Ist in den Tabellen keine Angabe zum Eisphasenanteil vorhanden, so sind diese Proben nicht mittels Beugungsverfahren untersucht worden, sondern dienten zur Raman- oder Elektronenmikroskop-Analyse. In seltenen Fällen betrug der Eisphasenanteil > 25%, was wahrscheinlich durch eine schlechtere Qualität des Eispulvers (inhomogene, große Eiskörner) und den Druck- und Temperaturbedingungen der Synthese bedingt war, denn nahe der Hydrat-Phasengrenze ist die Transformation aus Eis gehemmter.

Leider waren bei den gegebenen experimentellen Anordnungen keine Tendenzen der relativen Gasadsorptionsmenge mit den thermodynamischen Synthesebedingungen für die verschiedenen Gashydrate zu erkennen. Möglicherweise entsprach das Zellvolumen nicht unbedingt dem Hydratvolumen aufgrund unterschiedlicher Füllhöhen und Kompaktionsraten. Außerdem variierte die Druckanzeige mit der Umgebungstemperatur.

09.97	05.99	05.99	09.97	02.01	09.00	05.99	09.97	11.00	09.00	05.99	09.97	09.00	05.99	09.97	08.00	05.99	09.97			Datum
CH4_H_1000_271_b	CH4_H_1000_271_a	CH4_H_500_271_b	$CH4_H_500_271_a$	CH4_H_140_271_d	CH4_H_140_271_c	$CH4_H_{140_271_b}$	$CH4_H_140_271_a$	$CH4_H_{100_271}$	$CH4_H_{60_271_c}$	CH4_H_60_271_b	$CH4_H_{60}_{71_a}$	$\rm CH4_H_35_271_c$	$CH4_H_{35_271_b}$	$CH4_H_{35}_{71_a}$	$\rm CH4_H_25_271_c$	$\rm CH4_H_25_271_b$	$CH4_H_{25}_{71_a}$			Name
2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	0.88	5.08	2.08	2.08	0.88	5.09	2.08	88.0	60.5	2.08	88.0	5.09	2.08	[m]	volumen	Zellen-
100.0	100.0	50.0	50.0	14.0	14.0	14.0	14.0	10.0	6.0	6.0	6.0	3.5	3.5	3.5	2.5	2.5	2.5	[MPa]	druck	Synthese-
15	30	10	15	9	13	14	12	57	10	17	15	13	37	21	14	40	22	[d]	dauer	Synthese-
24.7	Reservoir	Reservoir	14.5	2.54	0.83	Reservoir	3.71	2.37	0.7	Reservoir	3.19	0.7	3.61	4.1	0.9	3.3	2.76	[MPa]	adsorpt.	Gas-
11.88			6.97	1.22	0.94		1.78	1.14	0.80		1.53	0.80	0.71	1.97	1.02	0.65	1.33	[MPa]/[ml]	adsorp.	Gas-
	0	0				0				2.53			0			> 98*		[%]	phase	Eis-

 $3.1.6.1 \quad H_2 O\text{-}Clathrat\text{-}Hydrate$

 * kaum Hydrat und deshalb keine detaillierte Auswertung

Tabelle 3.1: H₂O Methan-Clathrat-Hydrat synthetisi
ert bei 271 K

3.1. CLATHRAT-HYDRAT SYNTHESE

0	9.76	20.3	34	60.0	2.08	CH4_D_600_273	03.00
40.54	8.03	16.7	7	30.0	2.08	CH4_D_300_273	03.00
26.38	2.16	4.50	13	10.0	2.08	CH4_D_100_273	03.00
	0.69	0.61	13	6.0	0.88	$CH4_D_{60}273$	09.00
	1.47	1.29	10	3.5	0.88	$CH4_D_{35}_{73}d$	03.01
3.98	0.74	0.648	14	3.5	0.88	$CH4_D_{35}_{73_c}$	08.00
> 98*	0.62	1.18	19	3.5	5.08	$CH4_D_35_273_b$	05.99
	2.12	4.44	44	3.5	2.08	CH4_D_35_273_a	09.97
[%]	[MPa]/[ml]	[MPa]	[d]	[MPa]	[m]		
phase	adsorp.	adsorpt.	dauer	druck	volumen		
Eis-	Gas-	Gas-	Synthese-	Synthese-	Zellen-	Name	Datum

3.1.6.2 D₂O- Clathrat-Hydrate

Tabelle 3.2: D_2O Methan-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K.

06.98 CO2_D_30_273 2.08	06.98 CO2_D_30_273 2.08 06.97 CO2_D_45_273_a 2.08	06.98 CO2_D_30_273 2.08 06.97 CO2_D_45_273_a 2.08 03.00 CO2_D_45_273_b 5.08	06.98 CO2_D_30_273 2.08 06.97 CO2_D_45_273_a 2.08 03.00 CO2_D_45_273_b 5.08 10.97 CO2_D_50_273 2.08
3.0	3.0 4.5	4.5	5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0
35	ප ප	11 5 35	35 11
2.32	$\begin{array}{c} 2.32\\ 1.26\end{array}$	2.32 1.26 4.07	$\begin{array}{c} 2.32 \\ 1.26 \\ 4.07 \\ 0.96 \end{array}$
1.12	$1.12 \\ 0.61$	1.12 0.61 0.80	$ \begin{array}{r} 1.12 \\ 0.61 \\ 0.80 \\ 0.46 \\ \end{array} $
0	0 9.45	$ \begin{array}{c} 0 \\ 9.45 \\ 1.27 \end{array} $	0 9.45 1.27 8.96

Tabelle 3.3: D₂O Kohlenstoffdioxid-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K $*$ kaum Hydrat und deshalb keine detaillierte Auswertung

54

3.1. CLATHRAT-HYDRAT SYNTHESE

3.1.7 Bestimmung des Zersetzungsdrucks

Der druckabhängige Gasfüllgrad der Clathrat-Hydrate ist in Rein- und Mischgassystemen aufgrund der asymptotisch verlaufenden Langmuir-Isotherme (Kapitel 2.5.1.1) nahe der Gashydratphasengrenze besonders aussagefähig. Die genaue Kenntnis der Phasendiagramme der Gashydrate ist von grundlegender Bedeutung. Leider sind nicht immer alle Phasenbereiche ausreichend charakterisiert und auch mögliche Verschiebungen aufgrund des H/D-Isotopenaustausches wurden bislang nicht genau untersucht.

Die in Kapitel 3.1.2 beschriebene Syntheseanlage ermöglicht die Charakterisierung des Zersetzungsdrucks der Clathrat-Hydrate bei Temperaturen unterhalb von 273 K. Zur Bestimmung des Phasengleichgewichtsdrucks bei vorgegebenen Temperaturen wurde ähnlich verfahren wie zur Hydratsynthese (Kapitel 3.1.5). Da die Syntheseanlage sowie der Gasdrucksensor temperaturempfindlich sind, wurde in einem klimatisierten Raum bei einer Raumtemperatur von $20^{\circ}C \pm 1$ gearbeitet. Der verwendete Gasdrucksensor der Firma Ashcroft hat im Druckbereich von 0 - 6 MPa einen relativen Fehler von 0.5% (Eichung mittels Heisemanometer) und eine Ablesegenauigkeit von 10^{-3} MPa.

Die mit Eispulver befüllte Hochdruckzelle am Stick ist an die Syntheseanlage angeschlossen und wird im Thermobad bei der gewünschten Temperatur getempert. Die Transformation von Eis Ih zu Clathrat-Hydrat wird gestartet durch die Einstellung des Synthesegases mit einem Gasdruck wenige bar über dem wahrscheinlichen Gleichgewichtsdrucks. Dieser Gasdruck fällt mit dem Einbau der Gasmoleküle in die Hydratkäfige bis auf den Zersetzungsdruck ab. Das Phasengleichgewicht zwischen der Eis-, Clathrat-Hydrat- und der Gasphase stellt sich nach einigen Tagen ein und der Gleichgewichtsdruck kann über den Drucksensor abgelesen werden. Zum Vergleich wird zunächst dieser Vorgang wiederholt, bevor der Synthesegasdruck auf einen um 1 bar geringeren Druck als der Gleichgewichtsdruck eingestellt wird. Die Zersetzung der zuvor gebildeten Clathrat-Hydrate kann über den Druckanstieg verfolgt werden. Nach einem Tag hat sich das Phasengleichgewicht für Eis-, Hydrat- und Gasphase erneut eingestellt. Auch dieser Vorgang kann wiederholt werden. Aufgrund der Vorversuche zur Synthese der Clathrat-Hydrate mit der beschriebenen Syntheseanlage (Kapitel 3.1.4) und der Analyse der synthetischen Proben ist sichergestellt, dass bei dieser Vorgehensweise zur Bestimmung des Zersetzungsdrucks immer das beschriebene Dreiphasengemisch vorliegt und der temperaturbedingte Zersetzungsdruck mit einem Schwankungsbereich von ± 0.1 bar bestimmt werden kann.

3.1.7.1 Synthesen zum Zersetzungsdruck

Zur Charakterisierung der Zersetzungsdrücke wurden Methanhydrate durch die Transformation aus H₂O- und D₂O-Eis in einem Temperaturbereich von 271 - 275 K hergestellt (Tab. 3.4) und dabei, wie zuvor beschrieben (Kap. 3.1.7) der

Name	Clathrat-	Synthese-	Zersetzungs-
	käfig	temp.	druck
		[K]	[MPa]
CH4_H_271	H_2O	271	2.377(04)
CH4_D_271	D ₂ O	271	2.442(03)
CH4_D_272	D_2O	272	2.362(10)
CH4_D_273	D_2O	273	2.460(01)
CH4_D_274	D_2O	274	2.549(14)

Zersetzungsdruck bestimmt.

Tabelle 3.4: H₂O/D₂O-Methan-Clathrat-Hydrat (Struktur-Typ I)

3.1.7.2 Diskussion der ermittelten Zersetzungsdrücke

Die Struktur aller Phasendiagramme basiert auf experimentellen Daten der Quadrupelpunkte und der Phasengrenzen sowie der Gibbs'schen Phasenregel (vgl. Kapitel 2.3). Hierbei werden die Symbole I für Eis, L_W für flüssiges Wasser, H für Hydrat und V für Gas verwendet (vgl. Abb. 2.4). Von großem Interesse sind die drei Phasengrenzen, wie die L_W -H-V und die I-H-V -Grenze, da sie die Bildungsbedingungen der natürlichen Gashydrate charakterisieren und die Feststoffe, Eis/Hydrat, Durchflussprobleme in Gaspipelines hervorrufen.

Die einfache Funktion p = exp (a + b/T) [61], beschreibt die Beziehung makroskopischer Größen, zur Vorhersage der Druck- und Temperaturbedingungen einfacher Gashydrate für die Existenzbereiche, L_W-H-V und I-H-V. Die experimentell bestimmten Zersetzungsdrücke werden als Funktion der Temperatur dargestellt. Einige Werte der Koeffizienten a, b für einfache Gashydrate können bei Sloan [4] nachgeschlagen werden.

Die Abbildung 3.8 zeigt die experimentell bestimmten Zersetzungsdrücke für H₂O- und D₂O-Methanhydrat im Vergleich zu experimentellen Daten aus der Literatur [4], der Vorhersage aufgrund der zuvor beschriebenen Funktion und den Parametern nach Kamath [4] sowie der Vorhersage aufgrund des thermodynamischen Modells von van der Waals & Platteeuw berechnet mit dem Programm CSMHYD von Sloan [4]. Der ermittelte Zersetzungsdruck für das H₂O-Hydrat entspricht den Literaturdaten, hingegen zeigen die D₂O-Daten eine Abweichung zu niedrigen Zersetzungsdrücken (Abb. 3.8). Diese Tendenz verdeutlicht die Differenz der Wechselwirkungen vom H₂O/D₂O-Gerüst und den eingeschlossenen Methanmolekülen. Die größeren Hydratkäfige der D₂O-Struktur (Kap. 3.2.8.1.2) sind im Vergleich zum H₂O-Hydrat bei der gleichen Temperatur schon bei kleinen Drücken thermodynamisch stabil. Die D₂O-Hydratphase hat im Vergleich zur H₂O-Hydratphase im untersuchten p/T-Bereich das kleinere chemische Potential. Schon Lundgaard und Mullerup [44] wiesen aufgrund von thermodynamischen Berechnungen auf einen Effekt der Käfiggröße auf die Lage der Phasengrenzlinie hin, indem die Autoren die Wirkung einer sehr geringen



Abbildung 3.8: Phasengrenzlinien von H₂O/D₂O-Methanhydrat

Verminderung der Käfiggröße auf das Phasengleichgewicht zwischen Hydratstrukturtyp I und Typ II beschrieben.

Die experimentell bestimmten Zersetzungsdrücke des D₂O-Methanhydrates könnten eventuell durch die Funktion p = exp (a + b/T) und den Parametern von Kamath [4], für das entsprechende H₂O-Methanhydrat beschrieben werden. Hingegen sind die mit der Software CSMHYD auf der Basis des thermodynamischen Modells von van der Waals & Platteeuw berechneten Zersetzungsdrücke im untersuchten Temperaturbereich größer als die experimentell bestimmten Daten. Die Ursache hierfür ist sehr wahrscheinlich im thermodynamischen Modell begründet. Denn die Druckabhängige Verzerrung der Hydratkäfige und die durch die Käfigdeformation verursachten variierenden Gast-Käfig Wechselwirkungen werden nicht oder nur ungenügend berücksichtigt.

Normalerweise werden die Phasengrenzlinien von Einstoffsystemen mit der Clapeyronschen Gleichung (vgl. Kap. 2.3, Gl. 2.4) beschrieben. Van der Waals und Platteeuw [78] sagten aus, dass unter der Voraussetzung, dass der fraktionelle Gasfüllgrad aller Hydratkäfige an der Grenzlinie kaum variiert, die Volumenänderung der kondensierten Phase im Vergleich zur Gasphase vernachlässigt werden kann und die Zusammensetzung der Gasphase konstant ist, die Anwendung dieser Gleichung auf das System der Gashydrate thermodynamisch zulässig ist. Die Vergleichbarkeit von experimentell und mathematisch bestimmten Zersetzungsenthalpien des binären Stoffsystems der Gashydrate für die Phasenübergänge von Wasser-Hydrat-Gas und Eis-Hydrat-Gas bestätigt die Anwendbarkeit der Clapeyronschen Gleichung.

Bei der Berechnung der Zersetzungsenthalpie wird für das Hydratsystem vereinfacht angenommen, dass das Volumen des Hydrates dem des Wassers bzw. des Eises entspricht und damit ist $\Delta V \approx V_g = zRT/p$ (z: Kompressionsfaktor des Gases bei p, T). Es folgt aus der Clapeyronschen Gleichung (Gl. 2.4) entsprechend die Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$\frac{d\ln p}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H}{zR} \tag{3.1}$$

mit ΔH molaren Enthalpieänderung und R allgemeine Gaskonstante.

Eine halblogarithmische Auftragung des Zersetzungsdrucks gegen die reziproke absolute Temperatur ergibt eine Gerade für die Hydratbildung aus Wasser oder Eis in einem begrenztem Temperaturbereich. Diese Gerade zeigt die Tendenz, dass die Zersetzungsenthalpie der Gashydrate, der Kompressionsfaktor und das molekulare Gas/Wasser-Verhältnis im Hydrat entlang der Phasengrenze relativ konstant sind. Skovborg und Rassmussen [79] wiesen darauf hin, dass der Kompressionsfaktor nicht für alle Gase konstant ist und er direkt für die interessierenden p/T-Bereiche des Phasenüberganges berechnet werden muss. Nach Sloan [4] tritt im Fall des Hydratphasengleichgewichtes in einem kleinen Temperaturbereich entlang der Phasengrenzlinie keine große Variation der Stöchiometrie auf und ist somit keine substanzielle Fehlerquelle bei der Anwendung der Clapeyronschen Gleichung. Die am Schmelzpunkt von Eis bestimmte Hydratzahl (n: Zahl der Wassermoleküle pro Gasmolekül) der Gashydrate ist im Drei-Phasen-System für jeden Übergang nahe am Quadrupelpunkt nahezu konstant.

Die Zersetzungsenthalpien verschiedener Gashydrate sind nicht ausschließlich durch die Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt, sondern werden auch von der Hydratzahl(n) der jeweiligen Hydratstruktur beeinflusst. Skovborg und Rassmussen [79] zeigten durch die Berechnung der Zersetzungsenthalpie für den Phasenübergang Hydrat-Wasser-Gas auf der Basis der modifizierten Clausius-Clapeyronschen Gleichung (Gl. 3.1), dass die Zersetzungsenthalpie von der gebildeten Hydratstruktur und dem Gasfüllgrad der Käfige beeinflusst wird.

Die experimentell bestimmte Steigung der Phasengrenzlinie charakterisiert die Zersetzungsenthalpie. Die Varianz dieser Steigung wurde von Sloan und Fleyfel [68, 80] für verschiedene Gashydrate und verschiedene Hydratstrukturen untersucht. Die Autoren beschrieben eine tendenzielle Abhängigkeit von der Größe der besetzten Käfige mit der Steigung der Phasengrenzlinie. Für die Gashydrate mit komplett besetzter Hydratstruktur ist die Steigung der Phasengrenzlinie Hydrat-Wasser-Gas der Typ I-Hydrate größer als die der Typ II-Hydrate.

Zur Bestimmung der Steigung der Phasengrenzlinie und der Zersetzungsenthalpie der synthetischen D_2O -Methanhydrate liegen nicht genügend Daten vor. Es konnte aber gezeigt werden, dass die Zersetzungsdrücke für die etwas größere Struktur der D₂O-Hydrate (vgl. Kap. 3.2.8.1.2) vom H₂O-System abweichen (Abb. 3.8). Die Zersetzungsdrücke der D₂O-Hydrate sind im Vergleich zu den H₂O-Hydraten tendenziell zu kleineren Werten verschoben, die den unterschiedlichen Wechselwirkungen im D₂O-/H₂O-System entsprechen.

Weitere Experimente zur Bestimmung des Zersetzungsdrucks für D₂O-Methanhydrate sowie die Bestimmung der exakten Gasfüllgrade der Hydratkäfige im D₂O/H₂O-System an der Phasengrenze ermöglichen die Bestimmung der Zersetzungsenthalpie, der möglichen Variation für die verschiedenen Systeme und könnte die Effekte der Abhängigkeit von Hydratzahl und Käfiggröße charakterisieren.

3.2 Pulverdiffraktometrie

Die Beugung von Licht- oder Teilchenstrahlung an Materie ist die Grundlage für eine Reihe leistungsfähiger Methoden zur Bestimmung der Struktur von Molekülen und Festkörpern. Röntgenstrahlen haben Wellenlängen, die mit den Abständen der Atome in Kristallen vergleichbar sind (ca. 100 pm); sie werden deshalb an Kristallgittern gebeugt. Die Intensitätsmuster der gebeugten Röntgenstrahlen geben ein genaues Bild von der Lage der Atome. Auch Neutronen, die in einem Kernreaktor erzeugt und auf thermische Energien abgebremst werden, haben ähnliche Wellenlängen und werden zur Kristallstrukturanalyse eingesetzt.

Beugung erfolgt, wenn wellenförmige Strahlung mit Materie wechselwirkt und Röntgenstrahlung durch einen Kristall hindurchtritt. Beim Vorliegen mehrere streuender Teilchen tritt Interferenz ein. Sind ihre Amplituden in Phase, so verstärken sie sich gegenseitig und bewirken eine erhöhte Intensität. Sind die Amplituden nicht in Phase, so löschen sie sich teilweise oder vollständig gegenseitig aus und die Intensität wird geringer. Gehen zwei Wellen von der gleichen Quelle aus, so hängt ihr Phasenverhältnis nur von den Wegunterschieden ab.



Abbildung 3.9: Beugungsvorgang entsprechend der Bragg'schen Theorie

Bei der Reflexion an Gitterebenen in einem Kristall, siehe Abbildung 3.9, ist die Weglängendifferenz zwischen den beiden Strahlen AB + BC gleich $2d \sin \theta$, wobei d der Abstand der Gitterebenen und θ der sogenannte Glanzwinkel ist. Für die meisten Glanzwinkel ist die Weglängendifferenz kein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, und führt zur destruktiven Interferenz. Ist die Weglängendifferenz genau ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge (gilt: $AB + BC = n\lambda$), so sind die reflektierten Wellen in Phase und interferieren konstruktiv. Man beobachtet in einem Kristall mit einer Vielzahl von Streuern also einen Reflex nur, wenn die Braggsche Bedingung erfüllt ist

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{3.2}$$

Bei der Pulverdiffraktion wird monochromatische Röntgenstrahlung an einem pulverförmigen Präparat gebeugt. Ein Teil der Mikrokristallite wird stets

60

zufällig so orientiert sein, dass sie für irgendwelche Netzebenenscharen die Braggsche Beugungsbedingung erfüllen. Alle für eine bestimmte Netzebenenschar hkl zufällig in Reflexionsstellung befindlichen Kristallite reflektieren unter dem gleichen Ablenkungswinkel 2θ und bilden einen Kegel (Öffnungswinkel 4θ) um den Primärstrahl. Die Reflexionen der verschiedenen Netzebenenscharen bilden somit eine Schar koaxialer Kegel um den Primärstrahl. Der gemessene Beugungswinkel $2\theta_{hkl}$ ist durch den Netzebenenabstand d_{hkl} bedingt (s. Gl. 3.2). Netzebenen mit gleichem Abstand zeigen den gleichen Beugungswinkel und führen so zu überlappenden Reflexlinien im Pulverdiagramm. Bei einem Einkristallverfahren wird dieser Informationsverlust vermieden, da jede unterschiedliche hkl -Fläche in Reflexion einen Interferenzfleck entsprechend ihrem Beugungswinkel produziert. Leider ist die Synthese von Einkristall-Clathrat-Hydraten unter Gasdruck schwierig, aber aus der Flüssigkeit zumindest für Kohlenstoffdioxidhydrate möglich. Leistungsfähige Computer und die kontinuierliche Weiterentwicklung von Software auf der Basis der Rietveld Methode ermöglichen aber auch eine aussagefähige Analyse der Kristallstruktur ausgehend von Pulverdaten.

3.2.1 Intensität der Beugung

Die zuvor beschriebenen Überlegungen beziehen sich auf eine Ansammlung von Atomen. Die gleiche Theorie gilt auch für eine Ansammlung von Elementarzellen, wobei jedes Atom durch eine Elementarzelle ersetzt ist. Die Diffraktion basiert dann auf der konstruktiven Interferenz der überlagerten Streuwellen aller Elementarzellen.

Die resultierende Welle der Streuung an einer Elementarzelle setzt sich aus der Summe einzelner Teil-Streuwellen der verschiedenen Atome der Elementarzelle zusammen. Jede gestreute Teilwelle hat eine unterschiedliche Phase und für verschiedene Elemente oder Isotope eine unterschiedliche Amplitude. Denn die unterschiedlichen Atome, Isotope (streuende Punkte) haben unterschiedliche Gitterpositionen und weisen ein unterschiedliches Streuvermögen auf. Die Gesamtstreuung (Strukturamplitude F) der Elementarzelle wird durch die Summe aller Einzelstreuwellen beschrieben:

$$F = \sum_{j} f_j e^{i\phi_j} \tag{3.3}$$

wobei f_j die Amplitude der am Streupunkt j gebeugten Welle mit der Phase ϕ_j ist; vgl. Abbildung 3.10. Die Phasendifferenz ϕ_j dieser Welle, die vom Endpunkt j ausgeht, bezogen auf eine Welle, die von einem Ursprung des Bezugsystems gedachten Streuer erzeugt würde, erhält man aus der in Wellenlängen gemessenen Wegdifferenz zwischen den primär und gebeugten Wellenzügen.



Abbildung 3.10: Strukturamplitude

Die Phase jeder gestreuten Teilwelle ϕ_j entspricht der Position des streuenden Punktes in der Elementarzelle. Der Phasenunterschied der Streuwellen von Atomen von aufeinanderfolgenden Ebenen ist 2π oder ein Vielfaches, siehe Abbildung 3.11. Befindet sich ein Atom auf einer Position σ zwischen den Ebenen, so ist der Phasenunterschied $2\pi\sigma$.



Abbildung 3.11: Phasenunterschied von gebeugter Strahlung

Die Position des Atoms zwischen den Ebenen kann durch Ortskoordinaten (fraktionelle Koordinaten) relativ zur Elementarzelle beschrieben werden. Eine gebeugte Welle eines Atoms mit einer Verschiebung x in der (h00) Fläche hat einen Phasenunterschied von $2\pi hx$. Ähnliches gilt für eine drei-dimensionale Verschiebung zwischen einem Atom mit den Ortskoordinaten (0, 0, 0) im Ursprung des Koordinatensystems und einem Atom mit den Ortskoordinaten (x, y, z). Die Phasenverschiebung ist dann $2\pi(hx + ky + lz)$. Hieraus folgt für

3.2. PULVERDIFFRAKTOMETRIE

die Strukturamplitude F_{hkl} des Reflexes hkl:

$$F_{hkl} = \sum_{j} f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$(3.4)$$

wobei x_j, y_j und z_j die fraktionellen Koordinaten des Atoms j sind.

Die Intensität einer elektromagnetischen Welle ist proportional dem Quadrat ihrer Schwingungsamplitude und führt hier zu der grundlegenden Beziehung:

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2 \tag{3.5}$$

Die Intensität I_{hkl} einer Reflexion hkl ist proportional dem Strukturfaktor $|F_{hkl}|^2$. Der Strukturfaktor beinhaltet die verschiedenen Streuamplituden der unterschiedlichen Beugungsebenen (hkl) und lässt somit auf die unterschiedlichen Intensitäten der hkl-Reflexe schließen, welche charakteristisch für die vorliegende Kristallstruktur sind.

In Kristallen üben alle Anteile der thermischen Energie, die zur statistischen Verschmierung der Schwerpunktlagen der Kristallbausteine beitragen, einen starken Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der gebeugten Intensitäten aus. Atome in einer Kristallstruktur haben keine exakte Position. Denn Temperatureffekte verursachen Vibrationen des Atoms um diese Position, welches durch eine dreidimensionale Verteilung der Streupositionen charakterisiert wird. Der Aufenthaltsraum des Atoms kann eine komplizierte Form haben, wird aber oft als dreiachsiges Ellipsoid beschrieben, dessen Achsenlängen von der Temperatur und dem Charakter der chemischen Bindung für jede der drei kristallographischen Raumrichtungen abhängt. Der atomare Streufaktor (Atomformfaktor) wird durch die Debye-Waller Gleichung korrigiert:

$$f_j = f_{j,0} e^{\left(-Bsin^2\theta/\lambda^2\right)} \tag{3.6}$$

 f_j ist die atomare Streulänge (Atomformfaktor) unter experimentellen Bedingungen, $f_{j,0}$ ist die atomare Streulänge bei einer Temperatur von absolut 0 K und B ist ein charakteristischen Parameter für die Normale der Amplitude der Vibration in der Richtung der Beugung entsprechend f_j . Der ADP (atomic displacement parameter) beschreibt das individuelle Schwingungsverhalten der einzelnen Kristallbausteine charakterisiert durch statistische Fehlordnung und dynamische Temperaturschwingungen. Das Schwingungsverhalten wird hauptsächlich durch die Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn im Gitter geprägt und ist für jede Atomart in verschiedenen Kristallarten unterschiedlich. Die Temperaturschwingung der Atome verursacht einen monotonen Abfall der Streuamplitude mit zunehmenden Beugungswinkel, da benachbarte Netzebenen nicht mehr exakt phasengleich streuen. Je größer der Korrekturfaktor B ist, desto stärker ist der Abfall der Streuintensität.

3.2.2 Vergleich von Neutronen- und Röntgenbeugung

Entsprechend dem für die Diffraktion fundamentalen Huygensschen Prinzips können Streuzentren entlang einer Wellenfront selber Ausgangspunkte für Elementarwellen sein.





Abbildung 3.12: Streuung der Röntgenstrahlen am Atom

Abbildung 3.12: Intensität der Röntgenbeugung mit ansteigendem Beugungswinkel

Im Fall der Röntgendiffraktion ist jedes Elektron der Ausgangspunkt einer Huygensschen Elementarwelle mit der gleichen Frequenz und Wellenlänge wie die der primären elektromagnetischen Welle. Ein Atom besteht aus mehreren Elektronen, welche in einem definierten Raum verteilt sind, der mit der Wellenlänge der Röntgenstrahlung vergleichbar ist. Die Streuung an diesen Elektronen führt zu einer Phasenverschiebung der Sekundärwellen, siehe Abbildung 3.12. Mit ansteigendem Beugungswinkel (2θ) verstärkt sich die Phasenverschiebung, welches zu einem Abfall der Streuintensität aufgrund der destruktiven Interferenz führt (Abb. 3.12). Bei der Neutronendiffraktion findet die Beugung am Atomkern statt. Die begrenzte Dimension eines Atomkerns ist um den Faktor ≈ 1000 kleiner als die Wellenlänge der Neutronen, so dass kein messbarer Abfall der Streuintensität mit ansteigendem Beugungswinkel nachgewiesen ist: die Streulängen der Elemente für die Neutronenbeugung sind unabhängig vom Beugungswinkel. Bei einem Beugungswinkel von 0° ist die Amplitude der gestreuten Röntgenstrahlung proportional zur Anzahl der Elektronen des Atoms. Leichtere Elemente sind also schlechtere Streuer für Röntgenstrahlen als schwerere Elemente. Im Fall der Neutronendiffraktion entspricht die Amplitude keiner Systematik, sondern ist vom Charakter des Atomkerns abhängig. Dieses zeigt Tab. 3.5, in der einige unterschiedliche Röntgen- und Neutronen Streufaktoren aufgeführt sind.

Man sieht an den Daten in Tab. 3.5, dass die Pulverdiffraktion mittels Röntgenstrahlen an Eis und Clathrat-Hydrat aufgrund der kleinen Streulänge von Wasserstoff und des großen Abfalls der Streuintensität mit ansteigendem Beugungswinkel schwierig ist.

Jede Strahlung, die auf Materie trifft, wird in einem bestimmten Ausmaß absorbiert. Dieser Prozess wird durch die folgende Gleichung beschrieben.

$$I = I_o e^{-\mu t} \tag{3.7}$$

 I_0 ist die durch Absorption verminderte Strahlung, I_0 steht für die Intensität

	Röntgenstrahl	Neutronen
	$\mathbf{f}(\boldsymbol{\theta}=0)$	b (fm)
	Z (Ordnungszahl)	
Н	1	-3.74
D	1	6.67
0	8	5.80
Al	13	3.45
С	6	6.65

Tabelle 3.5: Streuvermögen der Elemente für Röntgen- und Neutronendiffraktion

der einfallenden Strahlung. μ ist der lineare Absorptionskoeffizient der absorbierenden Materie und t ist die Weglänge des Strahls durch das Material.

Der lineare Absorptionskoeffizient ist abhängig von der Dichte des Materials und der charakteristischen Wechselwirkung des Materials mit Strahlung und deren Wellenlänge. Diese Abhängigkeit kann im kontinuierlichen Bereich der Funktion, zwischen den Absorptionskanten mit folgender Gleichung beschrieben werden.

$$\mu_m = k Z^3 \lambda^3 \tag{3.8}$$

 $\mu_m = \frac{\mu}{\rho}$ ist der Massen-Absorptionskoeffizient, k ist eine Konstante mit unterschiedlichen Werten zwischen den Absorptionskanten und Z ist die Ordnungszahl des Elementes. Gleichung 3.8 zeigt, dass bei kleinen Wellenlängen ($\lambda \approx 0.1$ Å) die Absorption gering ist.

Die kristallinen Clathrat-Hydrat-Proben wurden für diese Arbeit unter Gasdruck bis zu 0.1 GPa untersucht. Hierzu ist der Einsatz von Druckzellen mit einer Wandstärke von 9 – 11 mm unumgänglich. Die Absorption an diesen dickwandigen Probezellen basiert auf der charakteristischen Wechselwirkung der Strahlung mit dem Material. Bei einer Wellenlänge von $\lambda \approx 1$ Å ist der Absorptionskoeffizient für Röntgenstrahlung viel größer als der für Neutronen. Dieses bedeutet, dass die verwendeten Druckzellen für Neutronen nahezu transparent sind und Röntgenstrahlen fast komplett absorbiert werden, so dass die Beugungslinien der Clathrat-Hydrate nicht detektiert werden können. Aus diesem Grund wurden die *in-situ* Untersuchungen an deuterierten Gashydraten mittels Neutronendiffraktion durchgeführt. Nur die Anwendung von hochenergetischer Synchrotronstrahlung ($E \sim 100 \ keV$) ermöglicht aufgrund der kleinen Wellenlänge der Strahlung und der daraus resultierenden geringen Absorption den Einsatz der dickwandigen Aluminium-Hochdruckzellen zur *in-situ* Untersuchung der Clathrat-Hydrate.

Die geringere Absorption in einem Wellenlängenbereich von $\lambda \approx 1$ Å bei der Neutronendiffraktion ermöglicht die Verwendung großer Probenvolumina, welche bei der geringen Intensität des Neutronenstrahls zu Messzeiten führt, die vergleichbar mit denen der Röntgendiffraktometrie sind. Auch tritt das Problem der Kornstatistik in einem größeren Hydratprobenvolumen, mit ausreichend vielen Kristalliten in Reflexionsstellung weniger häufig auf. Hat ein nicht ideales Probenpulver eine sehr inhomogene Kristallitgrößenverteilung, so können in einem Diffraktionsexperiment die relativen Intensitäten von der theoretischen Intensitätsverteilung im Beugungsdiagramm abweichen, da einige Kristallorientierungen über- oder unterrepräsentiert sind. Hochenergetische Synchrotronstrahlung hat den Vorteil der wesentlich höheren Brillanz, welche zu kürzeren Messzeiten mit besserer Auflösung führt und die Verwendung sehr kleiner Probenmengen erlaubt. Doch kann die geringe Probenmenge das Problem der Pulverstatistik verstärken, da der gering vertikal divergierende Strahl die Beugung an Kristalliten, die sich nur wenige tausendstel Grad entfernt von der Position zur Beugung nach Bragg (Gl.3.2) befinden, verhindert. Um diese Probleme zu minimieren, sollte eine feinkörnige, homogene Pulverprobe mit einer willkürlichen Verteilung der Kristallite verwendet werden, welche sich während des Diffraktionsexperimentes im Strahl dreht.

3.2.2.1 Verwendung von D_2O

Die Wechselwirkung der Isotope Wasserstoff und Deuterium mit Neutronen sind unterschiedlich. Die kohärente Streulänge für Wasserstoff ist $-3.74 \ fm$ und die für Deuterium beträgt 6.67 fm. Beide Isotope liefern auch inkohärente Streubeiträge bedingt durch ihren nuklearen Spin. Dabei variiert die Orientierung der Spins von Atom zu Atom und somit auch die Wechselwirkung mit dem Neutron, welches einen eigenen Spin hat. Dieser Beitrag an inkohärenter Streuung erhöht den gemessenen Untergrund und behindert die Analyse der strukturbedingten kohärenten Streuung. Der Beitrag an inkohärenter Streuung von Deuterium ist wesentlich geringer als der des Wasserstoffes, er beträgt nur 3% vom Anteil des Wasserstoffisotops [74]. Um ein optimales Peak/Untergrundverhältnis zu gewährleisten, wurden die Clathrat-Hydrate deshalb für die Neutronendiffraktometrie mit schwerem Wasser synthetisiert.

3.2.3 Neutronen-Diffraktometer (D2B)

Das D2B ist ein hochauflösendes winkeldispersives Pulverdiffraktometer (Abb. 3.13) am Institut Laue Langevin (ILL) in Grenoble, Frankreich.

Das ILL betreibt einen Kernreaktor mit hochangereichertem Uran als Neutronenquelle. Die Kernspaltung liefert Neutronen mit einer sehr hohen Geschwindigkeit, welche einer typischen Energie von 2 MeV entspricht.



Abbildung 3.13: D2B Diffraktometer

Zur Untersuchung kondensierter Materie mittels Diffraktion sind thermische Neutronen mit einer Energie von ~ $0.025 \ eV$ erforderlich, da ihre Wellenlänge vergleichbar mit dem interatomaren Abstand in Flüssigkeiten und Feststoffen ist. Um die sehr schnellen Neutronen abzubremsen, werden Moderatoren, wie schweres Wasser und Graphit, welche den Reaktorkern umgeben, eingesetzt. Durch die inelastische Streuung am Moderator erreichen die Neutronen das thermische Gleichgewicht entsprechend der Moderatortemperatur. Die moderierten Neutronen haben eine Energie-/Geschwindigkeitsverteilung, die der Maxwell-Kurve entspricht, vgl. Abbildung 3.14.



Abbildung 3.14: Geschwindigkeitsverteilung moderierter Neutronen für unterschiedliche Temperaturen

Der Moderator D₂O liefert bei einer Temperatur von 300 K einen thermischen Neutronenfluss mit einem Energiemaximum bei einer Wellenlänge von 1.45 Å.

Über Stahlrohrleitungen gelangen die moderierten Neutronen vom $\mathrm{D}_2\mathrm{O}$ -

Becken zu den Instrumenten. Die geringe Entfernung zwischen Reaktor und D2B bedingt einen relativ hohen Neutronenfluss am Instrument.

Der Monochromator besteht aus 28 Germaniumkristallen, mit dem Wellenlängen im Bereich von 1.05-3.15Å (Tab. 3.6) eingestellt werden können. Die hohe Qualität der Germaniumkristalle und die Kollimation des Primär- sowie des reflektierten Strahles mittels Soller-Blenden liefern eine hohe instrumentelle Winkelauflösung. Das D2B ist mit 64 ³He-Detektoren mit einem jeweiligen Abstand von 2.5° auf einem 160° -Kreis in 2θ ausgestattet. Die nebeneinander angeordneten Detektoren ermöglichen die simultane Detektion von 64 Messpunkten (jeweils über einen Teilwinkelbereich in 2θ integriert) und begünstigen so kurze Messzeiten für die Aufnahme eines Beugungsdiagrammes.

Ge (hkl)	λ (Å)
557	1.051
337	1.277
551	1.464
335	1.594
331	2.398
113	3.152

Tabelle 3.6: Mögliche Wellenlängen am Instrument D2B

Ein komplettes Beugungsdiagramm mit einem 2θ -Bereich von $0 - 160^{\circ}$ wurde mittels Multidetektor durch die gleichzeitige schrittweise Bewegung der 64 Detektoren um 0.05° in 50 Schritten erhalten. Zur Verbesserung der Zählund Kornstatistik wurden für jede Probe zwei mal 5 Beugungsdiagramme bei 5 verschiedenen ω -Winkeln (Winkel zwischen Primärstrahl und Probe) mit einem auf dem 2θ -Kreis um jeweils 2.5° verschobenem Startwinkel des Multidetektors aufgenommen und addiert.

3.2.4 Synchrotronstrahl-Diffraktometer (ID15A)

Die Abbildung 3.15 zeigt den Aufbau des eingesetzten 3-Achsen-Diffraktometers an der Hochenergie-Beamline ID15A der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, Frankreich.

Die ESRF betreibt einen Speichering, in dem Elektronenpakete mit einer Energie von 6GeV und mit nahezu Lichtgeschwindigkeit im Hochvakuum kreisen und durch die Ablenkung mittels Wiggler und Undulatoren Synchrotronstrahlung emittieren. Wiggler und Undulatoren sind spezielle Magneten mit periodisch angeordneten Polen abwechselnder Polarität, welche den Elektronenstrahl auf enge, sinusförmige Kurven ablenken. An diesen Orten wird dann hochenergetische Synchrotronstrahlung abgegeben.

Zur Diffraktion der Clathrat-Hydrate wurde am ID15A der "Superconducting Wavelength Shifter" zur Erzeugung der Synchrotronstrahlung mit einer



Abbildung 3.15: Diffraktometeraufbau am ID15A

Energie von maximal 100 keV und einer maximalen Strahlbreite von 7 mm an der Probe eingesetzt. Als Monochromator diente ein Siliziumkristall Si(111).

In der Experimentierhalle wurde der hochenergetische Röntgenstrahl durch ein Strahlrohr und einen Schlitz mit einer Öffnung von $3 \times 3 mm^2$ geführt, um dann auf die Probe im Heliumkryostaten zu treffen (vgl. 3.15). Zur besseren Winkelauflösung wurde ein Analysatorkristall, ein eingespannter (nicht idealer) Si -Kristall so im Strahlengang zwischen Probe und Detektor positioniert, dass die Si(111) -Netzebenen in Reflexion zur gebeugten und emittierten Probenstrahlung waren. Zur Detektion diente ein Germaniumdetektor ($\emptyset 10 mm$), welcher sich gemeinsam mit dem Analysatorkristall und einem Kollimator auf einer Kreisbahn entsprechend dem abzutastenden Winkelbereich der Probe bewegen ließ. Aufgebaut waren die einzelnen Elemente auf optischen Bänken und sie wurden mittels Schrittmotoren positioniert.

Mit dieser Messgeometrie wurde eine Strahlenergie von 86.72 $keV \equiv 0.1429$ Å benutzt. Die mit dieser Messanordnung erzielte Auflösung von $\frac{\Delta d}{d} \approx 10^{-3}$ ist im Vergleich zum D2B, um eine Zehnerpotenz besser.

3.2.5 Versuchsdurchführung

Zum *in-situ* Pulverdiffraktionsexperiment wurden die Clathrat-Hydrat-Proben in Hochdruckzellen unter Druck und in gekühlten Transportboxen zur ES-RF (Synchrotrondiffraktion) oder zum ILL (Neutronendiffraktion) transportiert. Während der Messung befand sich die Hochdruckzelle in einem Helium-Kryostaten (vgl. Kapitel 3.1.4.2), um die Probentemperatur zu kontrollieren. Entsprechend der Bragg'schen Gleichung (Gl. 3.2) wurden bei einer konstanten Wellenlänge λ , Beugungsreflexe der unterschiedlichen Netzebenen der Gashydratkristalle bei den entsprechenden θ -Winkeln detektiert.

Am D2B ($\lambda \approx 1.594$ Å) wurden für einen Winkelbereich von $0 - 160^{\circ} 2\theta$ und am ID15A ($\lambda = 0.1429$ Å) für einen äquivalenten Winkelbereich von $0 - 9^{\circ} 2\theta$, Beugungsdiagramme der Clathrat-Hydrate aufgenommen. Zur Detektion wurden am D2B 64 nebeneinander angeordnete, 0-dimensionale ³He-Detektoren eingesetzt, welche die Intensitätswerte simultan in (0.05°)-Schritten für die jeweiligen Beugungskegelausschnitte erfassen (s. Kap. 3.2.3). Am ID15A wurde ein ortsempfindlicher Germaniumdetektor verwendet, welcher den Intensitätswert für einen Punkt des Beugungskegels in Abhängigkeit von 2θ erfasst (s. Kap. 3.2.4).

Zur Optimierung der Kornstatistik (vgl. Kapitel 3.2.2) wurden die zylindrischen Proben während der Messung um ihre senkrechte Achse gedreht. Am D2B betrug der Drehwinkel $\omega = 3.5^{\circ}$ und am ID15A wurden die Proben um 14° gedreht, indem der Kryostat kontinuierlich um 7° vor und zurück bewegte wurde.

Eine Abschätzung der Anzahl der reflektierenden Teilchen der Pulverprobe im Strahlkegelausschnitt für die Messgeometrie am ID15A (Kapitel 3.2.4) ergab eine Teilchenzahl von 40000 (Hochdruckzelle: $\emptyset 8 mm$), bzw. 60000 (Hochdruckzelle: $\emptyset 12mm$) basierend auf der Korngröße der Clathrat-Hydrate von max. $15\mu m$ (vgl. Kapitel 3.1.5). Die Standardabweichung für die Anzahl der Teilchen in Reflexionsstellung, für eine nicht rotierenden Probe liegt zwischen 0.5% und 0.4%. Sie beweist, dass Intensitätschwankungen aufgrund der Kornstatistik gering sind, durch die Probenrotation noch geringer werden und wie im Fall der Neutronendiffraktion kein Problem darstellen.

Die Zählzeit am D2B betrug pro Probe 8 - 12 Stunden, entsprechend der Streulängen der Elemente des jeweiligen Gashydrates und war vergleichbar mit der Gesamtmesszeit pro Probe am ID15A. Zwar nahm ein Scan nur ca. 1 Stunde in Anspruch, es wurden aber am ID15A mehrere Beugungsdiagramme für jede Probe aufgenommen, um die Zählstatistik zu erhöhen.

Zur Kalibrierung der Wellenlänge wurde für jedes Experiment ein Siliziumstandard gemessen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei die übrigen Messbedingungen, wie Messgeometrie und Zählzeit, denen der Messung der Gashydratproben entsprachen. Durch die Verfeinerung des Si -Beugungsdiagrammes kann die Wellenlänge sowie der 2θ -offset sehr genau bestimmt werden, da die Gitterkonstanten des Si-Präparates (NBS-Standard a = 5.43088(4)Å, $T = 25(1)^{\circ}C$) sehr exakt bekannt sind.

3.2.6 Rietveld-Analyse



Abbildung 3.16: Berechnetes Beugungsdiagramm basierend auf einem Startmodell

1960 entwickelte Hugo Rietveld ein Computerprogramm zur Strukturanalyse der Pulverdiffraktogramme von kristallinen Substanzen. Hierbei wird ein vom Computer erstelltes Modell des Diffraktogramms mit dem experimentellen Diagramm verglichen. Die Differenz zwischen dem berechneten Modell und den experimentellen Daten wird durch eine iterative Least-Squares Anpassung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) minimiert. Dieses Modell beinhaltet alle Größen, die das Diffraktogramm beeinflussen, wie die Dimension der Elementarzelle, die Position und thermische Bewegung der Atome, das Peakprofil der Bragglinie, die Probenform, die Untergrundform und die Absorption (Abbildung 3.16). Das Diffraktogramm wird numerisch durch eine Schrittserie mit der Intensität y_i für Schritt i dargestellt. Die Resultierende S basiert auf der Minimierung mittels Least-Squares Verfeinerung und den Änderungen im Startmodell:

$$S = \sum_{i} w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \tag{3.9}$$

wobei w_i ein Wichtungsfaktor ist, y_{io} und y_{ic} sind die gemessenen und die berechneten Intensitäten der Schritte i.

Zur Strukturbestimmung wurde für alle Proben die Software General Struc-

ture Analysis System (GSAS) [81] verwendet. Seit 1985 existiert dieses Programm und wird inzwischen von sehr vielen Arbeitsgruppen in aller Welt benutzt. GSAS beinhaltet unterschiedliche Modelle und Variablen für die Beschreibung des Untergrundes, der Peakfunktion und der Absorption.

3.2.6.1 Verfeinerungskriterien

Anderungen am Modell werden so lange durchgeführt, bis die Konvergenzkriterien erfüllt sind. Der Konvergenzpunkt ist der Punkt an dem eine weitere Änderung des Modells zu keiner Verbesserung des Ergebnisses führt. Doch beweist die Konvergenz einer Verfeinerung nicht immer eine gute Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Intensität. Aufgrunddessen haben Kristallographen Kenngrößen (R-Werte) definiert, die die Qualität der Verfeinerung beschreiben.

Bragg-R-Faktor:

$$R_B = \frac{\sum |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum I_{ko}}$$
(3.10)

 $\operatorname{Profil}-R-\operatorname{Faktor}$:

$$R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{\sum y_{io}}$$
(3.11)

gewichteter Profil-R-Faktor:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2} \right\}^{1/2}$$
(3.12)

 I_k ist die Intensität des k-ten Braggreflexes, y_i ist die Intensität des i-ten Schrittes und w_i ist der Wichtungsfaktor.

Das Uberlappen von Reflexen ist in der Pulverdiffraktometrie nicht selten und die Intensitäten der Einzelpeaks I_{ko} können mit experimentellen Methoden oft nicht genau bestimmt werden. So beinhaltet der Wert I_{ko} die totale Intensität mehrere Reflexe und lässt, basierend auf dem Bragg-*R*-Faktor, das eingesetzte Modell optimal angepasst erscheinen. Der Bragg-*R*-Faktor ist zum Vergleich mit Einkristalldaten gut geeignet.

Der gewichtete Profil-R-Faktor R_{wp} ist das sinnvollste Qualitätskriterium für die Gesamtbeurteilung der Anpassung, da der Zähler dieser Funktion der zu minimierenden Größe S der Least-Squares Verfeinerung (Gl. 3.9) entspricht. Der aktuelle R_{wp} -Wert eignet sich allerdings nicht zum direkten Vergleich mit anderen verfeinerten Daten, da die Intensität jedes Schrittes aus der des Braggreflexes und des Untergrundes besteht.

$$y_i = y_i(Bragg) + y_i(Untergrund)$$
(3.13)
Ein konstanter Untergrund ist leichter anzupassen als eine Serie von Braggpeaks. Außerdem liefert der Fit von Diffraktionsdaten mit hohem Untergrund relativ bessere Ergebnisse als bei Daten mit niedrigem Untergrund.

 R_{wp} ist extrem sensitiv für Variablen, welche nicht auf dem Strukturmodell basieren. Existiert eine zusätzliche unbekannte Phase, deren Reflexlinien nicht zugeordnet werden können müssen diese Peaks bei der Verfeinerung ausgeschlossen werden, weil diese den Wert von R_{wp} stark erhöhen. Besonders bei großen Bragg-Winkeln θ ist es schwierig, die Peaks der unbekannten Phase eindeutig zuzuordnen, da sie oft überlappen.

Es ist schwierig, die Güte des Fits ausschließlich anhand der R-Werte zu bewerten, da nicht berücksichtigt wird, auf welche Weise die vorliegende Übereinstimmung erzielt wurde. Das bedeutet, dass ausgezeichnete R-Werte erhalten werden können, obwohl die berechneten Größen mittels physikalisch unsinnig verfeinerter Werte erhalten wurden. Eine visuelle Begutachtung des Fits und der Messdaten sowie eine Plausibilitätskontrolle ist daher unumgänglich.

3.2.6.2 Konvergenzkriterien

Würde der Verfeinerungsprozess nicht durch die Konvergenzkriterien kontrolliert werden, so würden die Variationen im Modell immer geringer werden und die Verfeinerung sehr lange andauern. Sind die Änderungen aller Parameter des Modells geringer als ihre Unsicherheitsfaktoren, so führen die Änderungen nicht zu einer Optimierung des Modells und der Minimierung der Größe S der Gleichung 3.9. In diesem Fall hat die Verfeinerung die Konvergenzkriterien erfüllt. Mathematisch ist die Konvergenz wie folgt beschrieben.

$$\sum_{i} \left(\frac{\Delta x_j}{\sigma_j}\right)^2 < \varepsilon \tag{3.14}$$

 Δx_j ist die Änderung des Parameters x_j , σ_j ist die geschätzte Standardabweichung für den Parameter x_j und ε ist das Abbruchkriterium der Verfeinerung. Ein großer ε -Wert führt zu einer schnellen und ein kleiner ε -Wert zu einer langsamen Konvergenz. Ist ε zu klein, kann es sein, dass es zu keiner Konvergenz kommt. In GSAS ist der Wert für $\varepsilon = 0.01$.

Ist die Konvergenz erreicht, befindet sich die Verfeinerung in einem Minimum. Dieses bedeutet, dass jede weitere kleine Veränderung des Modells zu einem Anstieg der Resultierenden S (Gl. 3.9) und zu einer Verschlechterung des Fits führt. Wird beispielsweise nur ein Parameter x verfeinert, zeigt die Resultierende S den Verlauf wie in Abbildung 3.17 dargestellt. Ist der Startwert x = 0 und wird dieser pro Verfeinerungszyklus um 0.1 verändert, so wird die Konvergenz bei x = 0.8 erreicht (s. Punkt A). Doch ist dieses nicht das absolute Minimum, sondern ein lokales Minimum wie auch am Punkt B. Das absolute Minimum liegt im Punkt C und ist das Ziel jeder Verfeinerung. Startet die Verfeinerung am Punkt x = 3, so wird das absolute Minimum ohne Probleme erreicht. Aus diesem Grund ist es sehr wichtig, die Verfeinerung mit einem



Abbildung 3.17: Verlauf der Verfeinerung von einem Parameter x

Startmodell zu beginnen, welches die wahre Kristallstruktur so gut wie möglich beschreibt.

3.2.6.3 Berechnung der Intensität

Grundsätzlich ist die integrierte Intensität proportional der Bragg Intensität I_K , wobei K für die Millerschen Indizes, h, k, l steht. I_K ist wiederum proportional zum Quadrat des absoluten Wertes des Strukturfaktors $|F_K|^2$.

Typischerweise tragen aber viele Bragg-Reflexe zur Intensität y_i , gemessen an einem willkürlichen Punkt *i* im Beugungsdiagramm bei. Die berechneten Intensitäten basieren auf dem Strukturfaktor $|F_K|^2$ berechnet vom Strukturmodell durch Summation des kalkulierten Beitrags der Nachbar-Bragg-Reflexe und der Addition des Untergrundes:

$$y_{ci} = s \sum_{K} L_k |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}$$
(3.15)

mit

- sSkalierungsfaktor berücksichtigt Probengröße, Strahlgröße und Strahlintensität
- K Millersche Indizes (h, k, l) für einen Bragg Reflex
- L_K beinhaltet Lorenz- (Verweilzeit der Netzebenenscharen in Reflexionsstellung), Polarisations- (bei Röntgenstrahlen, Emission von Dipolstrahlung) und Multiplizitätsfaktor
 - ϕ Profilfunktion der Bragg Reflexe zur Bestimmung der $2\theta_{hkl}$ -Winkel unter Berücksichtigung der Null-Punkts-Verschiebung des Detektors (s. Kap. 3.2.6.5)

3.2. PULVERDIFFRAKTOMETRIE

 P_K Funktion der Vorzugsorientierung (March-Dollase [81])

- A Absorptionsfaktor
- F_K Strukturfaktor des K-ten Bragg Reflexes (s. Kap. 3.2.1)

 y_{bi} Untergrundintensität am Punkt *i* (s. Kap. 3.2.6.4)

Die eingesetzten Funktionen zur Kalkulation der Intensität, wie die der Vorzugsorientierung P_K , der Peakprofile ϕ und der Untergrundintensität y_{bi} , sind bestimmt durch die Modellvorgaben im Verfeinerungsprogramm. Das Programm GSAS beinhaltet verfeinerbare unterschiedliche Funktionen zur Analyse von Neutronen und Synchrotrondaten.

Der effektive Absorptionsfaktor A variiert mit der Geometrie des Instruments und ist normalerweise eine Konstante dieser Geometrie. Die verwendete Absorptionskorrektur basiert auf einer empirischen Formel von Hewat [82] für zylindrische Proben und Pulverdaten. Es ist eine exponentielles Produkt aus zwei Termen, wobei ein Term die Größenordnung angibt und der andere aus $(sin\theta/\lambda)^2$ besteht. Die Absorptionskorrektur ist nicht unterscheidbar von dem Effekt der Temperaturbewegung und sollte nicht verfeinert werden.

Eine Vorzugsorientierung P_K tritt auf, wenn einige Kristallite der Probe die starke Tendenz haben, sich bevorzugt in eine Richtung zu orientieren, was zu einer systematischen Veränderung der Beugungsintensitäten führt und mathematisch korrigiert werden kann. Die in GSAS implementierte Funktion von March-Dollase zur Korrektur der Vorzugsorientierung [81] ist auch anwendbar für nadel- und plättchenförmige Kristalle, wenn die Achse der zylindrischen Probe senkrecht zu der Diffraktionsebene liegt.

Zur Analyse der synthetisierten Gashydrate wurde eine Vorzugsorientierung nach March-Dollase entlang der c-Achse der Eiskristalle in der nicht transformierten Eisphase verfeinert. Die bevorzugte Orientierung der Eiskristalle ist durch die Synthesetemperaturen nahe am Schmelzpunkt des Eises und einer damit verbunden Rekristallisation, sowie dem Vorhandensein von großen Einkristallen und der damit verbundenen nicht isotropen Orientierungsverteilung zu begründen, vgl. Kapitel 3.1.5.

3.2.6.4 Untergrundfunktion

Bei jedem Diffraktionsexperiment gibt es eine Vielzahl von Ursachen für Intensitätsbeiträge zum "Untergrund" zwischen den Bragg -Peaks. Die wichtigsten sind inkohärente Streuung, Streuung an Luftmolekülen, diffuse Wärmestreuung und Streuung von nichtkristallinen Komponenten. Mit Ausnahme des Streuanteils von nichtkristallinen Komponenten und damit verbundenen kurzen periodischen Untergrundschwankungen, kann der Untergrund in guter Näherung durch eine Kosinus Fourier Reihe modelliert werden.

$$y_b(Q) = B_1 + \sum_{j=2}^N B_j \cos(Q(j-1))$$
(3.16)

 B_N ist der verfeinerte Untergrundparameter und Q ist die Position entsprechend dem Diffraktogramm in Grad- 2θ . Die Kosinus Fourier Reihe ist sehr gut geeignet, um flache Untergrundverläufe zu modellieren.

Der Untergrundverlauf von allen Datensätzen gemessen am D2B/ILL und am ID15A/ESRF war generell flach. Der im Winkelbereich von $20-22^{\circ}2\theta$ ($\lambda = 1.594$ Å) auftretende Buckel basiert auf sehr geringen, nicht identifizierbaren Legierungsbestandteilen der Hochdruckzelle. Um diesen Bereich zu modellieren, wurde der Untergrund manuell durch die Festlegung einzelner Datenpunkte als Untergrundpunkt bestimmt. Teilweise wurden diese Bereiche des Untergrundes aus dem Beugungsdiagramm ausgeschnitten, zumal wenn sie keine Probenreflexe enthielten. Auch die sehr starken *Al*-Reflexe des Zellenmaterials wurden zur Verfeinerung aus dem Diffraktogramm geschnitten, wobei die Auswertesoftware verlangt, den Untergrund in den ausgeschnittenen Bereichen manuell fest zu legen. Dieses Vorgehen erlaubt, mit einer geringen Anzahl an verfeinerbaren Variablen in der Kosinus Fourier Reihe auszukommen.

Der modellierte Untergrund kann die integrierten Intensitäten der Diffraktionspeaks und das Strukturmodell beeinflussen. Deshalb ist es sehr wichtig, den manuell festgelegten Untergrundverlauf und die Anzahl der verfeinerten Untergrundvariablen durch optische Kontrolle der angepassten Profile ständig zu überprüfen.

3.2.6.5 Peakprofilanpassung

Prinzipiell setzt sich ein Pulverbeugungsreflex aus drei Anteilen zusammen: dem Untergrund, der integralen Reflexintensität und dem Reflexprofil, welches seinerseits eine Faltung der spektralen Verteilung der eingesetzten Strahlung mit den instrumentellen Einflüssen und den Beiträgen der Realstruktur der Probe ist. Nur mit Hilfe einer genauen Beschreibung der Reflexprofilfunktion können alle für die Strukturbestimmung wichtigen Informationen, wie integrale Intensität, Halbwertbreite und Lage der Reflexe aus dem Pulverbeugungsreflex bestimmt werden. Zur Beschreibung der Reflexprofile werden meist semiempirische Funktionen verwendet, die mit möglichst wenigen, aber physikalisch aussagekräftigen Parametern das Profil aller Beugungsreflexe einer Pulveraufnahme beschreiben können. Da die meisten Beiträge zum Reflexprofil entweder Lorentz- oder Gaußcharakter haben, liegt es nahe, die Voigt-Funktion, die aus einer Faltung der flächennormalisierten Lorentzfunktion mit der flächennormalisierten Gaußfunktion gebildet wird, zu benutzen. Da sich die Voigt-Funktion nicht analytisch darstellen lässt, wird eine numerische Approximation wie die Thompson-Cox-Hastings-Pseudo-Voigt-Profilfunction [83], welche auch im Programm GSAS implementiert ist, eingesetzt.

3.2. PULVERDIFFRAKTOMETRIE

Beugungsreflexe zeigen meist eine Asymmetrie, deren stärkster Beitrag auf die sogenannte axiale Divergenz zurückzuführen ist. Bei der Pulverbeugung liegt die gebeugte Strahlung auf Kegelmänteln. Der Eintrittsspalt des Detektors liegt auf der Oberfläche eines Zylinders, wobei sich die Probe im Zylinderzentrum befindet und der Zylinderradius dem Probe-Detektor-Abstand entspricht. Die Schnitte der Beugungskegel mit der Zylinderfläche sind Ellipsen. Bedingt durch die Geometrie des Eintrittspalts des Detektors werden beim Messvorgang nur Segmente dieser Ellipse gemessen. Je niedriger der Beugungswinkel, desto kleiner der Radius der Beugungsringe, desto größer die Krümmung der Ellipse und desto stärker die Asymmetrie der aufgenommenen Peaks.

Um diese beugungswinkelabhängige Asymmetrie besser beschreiben zu können, wurden die Pulveraufnahmen zur Analyse, mit dem Programm GSAS, in zwei Diagramme geteilt und der Asymmetrieparameter für den Kleinwinkelbereich von $3 - 47^{\circ} 2\theta$ ($\lambda \approx 1.594$ Å) getrennt von dem des höheren Winkelbereichs von $47 - 160^{\circ} 2\theta$ bestimmt. Die Asymmetriebeschreibung wurde so verbessert, ist aber noch nicht perfekt.

Zur Optimierung dieser numerischen Reflexprofilfunktion publizierten Finger, Cox und Jephcoat [84] 1994 die physikalisch korrekte Beschreibung der axialen Divergenz für Parallelstrahlgeometrie in Abhängigkeit von drei geometrischen Parametern, Durchmesser des Detektoreintrittsspalts, Probendurchmesser und Abstand zwischen Probe und Detektor.

Die Synchrotronstrahlung in Parallelgeometrie hat gegenüber divergenter Strahlung den Vorteil, dass die Parameter zur Korrektur der axialen Divergenz direkt aus der Messgeometrie berechnet werden können. Nach der Implementierung dieser physikalisch korrekten Beschreibung der axialen Divergenz in das Programm GSAS (Version 1998), wurde die von Finger, Cox und Jephcoat [83] veröffentlichte Peakprofilfunktion zur Verfeinerung der Synchrotrondaten eingesetzt.

3.2.6.6 Startmodell

Die Rietveld-Verfeinerung ist keine Methode zur Strukturlösung. Sie setzt vielmehr die Kenntnis eines Strukturmodells voraus. Die korrekte kristallographische Raumgruppe und eine gute Abschätzung der Gitterkonstanten sowie der Atomparameter sind notwendig, um das globale Minimum der Verfeinerung zu erreichen. Die Güte der Verfeinerung wird durch die Genauigkeit des Startmodells beeinflusst. Die Startmodelle der hier verfeinerten Kristallstrukturen waren bekannt und beruhen auf Diffraktionsexperimente bei Normaldruck und der Temperatur von flüssigem Stickstoff (wiedergewonnene Proben).

Die Clathrat-Hydrate der Gase Xenon, Kohlenstoffdioxid und Methan gehören zum Typ I der Clathrat-Strukturen und haben eine kubische Elementarzelle mit der kristallographischen Raumgruppe $Pm\bar{3}n$ und eine Gitterkonstante von ≈ 12 Å. Die verwendeten Startwerte der kristallographischen

Atomparameter der 46 Wassermoleküle des Typ I -Hydratgerüstes entsprechen den von McMullan & Jeffrey [85], mittels röntgenographischer Einkristallbeugung, bestimmten Parametern (s. Kap. 3.2.7). Da die Clathratstruktur, wie auch die des hexagonalen Eises, entsprechend der Eisregeln (vgl. Kap. 2.2 fehlgeordnet sind , haben die Deuteriumatome einen Besetzungsgrad von $\frac{1}{2}$. Die Temperaturbewegung und die statistische Fehlordnung der Atome wird durch isotrope ADP (atomic displacement parameter) charakterisiert.

Zur Auswertung der Synchrotrondiffraktionsdaten werden die kristallographischen Atomkoordinaten so berechnet, dass die Sauerstoff-Wasserstoff/-Deuterium-Distanz um $\approx 1/3$ kürzer ist, da die Beugung an den Elektronen und nicht wie bei der Neutronendiffraktion, an den Atomkernen stattfindet und die Ladungsschwerpunkte des H(D)-Atoms in Richtung des Sauerstoffatoms verschoben sind.

Der wahrscheinlichste Aufenthaltsort des tetraedrischen Methanmoleküles im Clathrat-Hydrat ist das Zentrum der großen und kleinen Käfige. Aufgrund dessen entsprechen die kristallographischen Koordinaten des Kohlenstoffatoms des CH₄-Moleküls den Zentren der Clathratkäfigen. Gutt [86] beobachtete in einer Untersuchung bei 1 *bar* an wiedergewonnenen Proben in beiden Käfigtypen nur eine sehr geringe Abweichung von einer symmetrischen, kugelförmigen Streudichte, bedingt durch eine nahezu freie Rotation der CH₄-Moleküle. Um dieses in ein Strukturmodell für das Programm GSAS, das keine harmonischen Kugelfunktionen zur Beschreibung fehlgeordneter Moleküle kennt, einzubringen, wurden die Atomkoordinaten der Wasserstoffisotopen des Methanmoleküls so gewählt, dass sie aufgrund ihrer kristallographisch äquivalenten Lagen eine möglichst hohe Multiplizität besitzen und so annähernd eine Kugeloberfläche beschreiben. Die Werte der ADP wurden mittels moleküldynamischer Simulationsrechnung ermittelt [87].

Das Modell der CO₂-Clathrat-Hydrate basiert auf der von McMullan & Jeffrey [85] beschriebenen Käfigstruktur und entspricht dem CH₄-Hydrat Modell. Ratcliffe und Ripmeester [41] zeigten 1986 durch ¹³C-NMR Untersuchungen von CO₂-Clathrat-Hydrate, dass sich die linearen Kohlenstoffdioxidmoleküle bei Temperaturen von $\gtrsim~200~K$ um die Symmetrie
achse der großen Clathratkäfige drehen, wobei die längere Achse der Gastmoleküle in einer Ebene liegen, welche einen maximalen Winkel von 31° zur äquatoriale Ebene der großen Käfige einnehmen (Abb. 3.18). 1988 bewiesen Fleyfel und Devlin [42] mittels FT-IR Spektroskopie von CO₂-Clathrat-Hydraten, dass auch die kleinen Käfige der Clathratstruktur I von CO₂-Molekülen besetzt werden. Um die sphärische Streudichte der CO₂-Gasmoleküle im Käfigzentrum für das Rietveld-Programm GSAS beschreiben zu können, wurden die Atomkoordinaten des Kohlenstoffatoms und der entsprechenden Sauerstoffatome im großen Hydratkäfig so gewählt, dass ihre Positionen wenig vom Käfigmittelpunkt verschoben sind und eine kristallographische Multiplizität von C:2, O:4 besitzen. Im kleineren Käfig befindet sich das C-Atom direkt im Zentrum und die O-Atome haben entsprechende kristallographische Koordinaten, mit hoher Multiplizität und beschreiben so eine Kugeloberfläche. Die eingesetzten ADP (s.

Anhang Tab. A1, A9, A17, A25) entsprechen in ihrer Größe denen von Ikeda et al. 1999 veröffentlichten Parametern [73].



Abbildung 3.18: Orientierung des CO₂-Moleküls im Hydratkäfig

Die Orientierung des Gastmoleküls (volle Kreise) im großen Käfig (Sauerstoffatome = offene Kreise) der Hydratstruktur I ist im Eulerschen Koordinatensystem dargestellt.

Nicht immer wurde bei der Synthese die Eisphase komplett zu Gashydrat transformiert, so dass oft eine zweite Phase, Eis Ih, neben dem Clathrat-Hydrat verfeinert wurde. Als Startmodell dienen die von Kuhs und Lehmann [77] veröffentlichten Atomkoordinaten der hexagonalen H_2O/D_2O -Eisstruktur. Die eingesetzten isotropen Temperaturfaktoren entsprachen den von Kuhs [88] ermittelten Werten. Da der Eisphasenanteil meistens gering war ($\approx 10\%$), wurden nur der gewichtete Phasenanteil, das Peakprofil, sowie die Textur der Eisphase und nicht die komplette Struktur verfeinert. Die dem jeweiligen Druck entsprechenden Gitterkonstanten der Eis Ih -Phase wurden berechnet. Aufgrund des nahezu von der Temperatur unabhängigen Verhältnisses von c/a Gitterkonstante und der bekannten Dichte ($\vartheta_{H_{2O}} = 0.91671 \ g/cm^3$) am Schmelzpunkt $(T_{S,H_2O} = 273.15 \text{ K})$ des Eises [76] wurden die Gitterkonstanten (a = 4.52926Å, c = 7.37313Å) bei einer Temperatur von 273.15 K ermittelt. Diese konnten dann mit Hilfe des von Gagnon [89] bestimmten isothermen Bulkmodulus $(K_0 = 84.8 \ kbar$ bei 273.15 K) zu höheren Drücken hin extrapoliert werden, da sich das Verhältnis der Gitterkonstanten (c/a) im Eis Ih kaum mit dem Druck ändert [38].

3.2.6.7 Verfeinerungsstrategie

Die Reihenfolge in der die Parameter des Modells verfeinert werden, kann sehr wichtig sein, um ein Divergieren der Verfeinerung oder das Festhängen in einem lokalen Minimum zu vermeiden.

Die konstanten Instrumentparameter, wie die Wellenlänge und die Startparameter für das Peakprofil, werden durch die Diffraktion und Verfeinerung einer Standardprobe (Silizium, Korund) mit bekannter Gitterkonstante festgelegt. Die ermittelte Wellenlänge mit einer Genauigkeit von fünf Dezimalstellen wird bei der Verfeinerung der Clathrat-Hydrate festgehalten und erlaubt so die Bestimmung ihrer Gitterkonstanten.

Die Verfeinerungsstrategie für die Gashydrate beinhaltet mehrere Schritte. Wie in Kapitel 3.2.6.5 gezeigt, beschreibt die Asymmetrievariable der Peakprofilfunktion die Abhängigkeit der Peakasymmetrie der experimentellen Daten mit dem 2θ -Winkel nicht ausreichend. Aufgrunddessen wurden die Beugungsdiagramme geteilt, so dass die Peakprofilfunktion der stärksten Hydratpeaks bei kleineren 2θ -Winkeln unabhängig vom restlichen Diagramm, bei höheren Beugungswinkeln, verfeinert werden konnte. Hierzu wurden zunächst die experimentellen Daten einer Probe zweimal in das Programm GSAS eingelesen und der Winkelbereich von $3 - 47^{\circ} 2\theta$ ($\lambda \approx 1.594$ Å) in einem Diagramm und im anderen der Bereich von $47 - 160^{\circ} 2\theta$ ausgeschnitten.

Es wurden *in situ*-Messungen durchgeführt, d. h. die Probe befand sich während der Messung in der Hochdruckzelle, so dass auch die Bragg-Reflexe des Zellenmaterials detektiert wurden. Die intensiven Linien des Hauptbestandteils Aluminium werden deshalb zunächst aus beiden Diagrammen ausgeschnitten. Diese Vorgehensweise eignet sich nicht für die breiten Reflexe der Legierungsbestandteile, da sie eine geringe Intensität haben und teilweise von den Gashydratlinien überlagert werden (s. Kap. 3.1.4.1). Das Ausschneiden der Winkelbereiche im Beugungsdiagramm führt zu einem Informationsverlust, so dass am Ende der Verfeinerung versucht wurde, diese Zell-Reflexe manuell anzupassen.

Im zweitem Schritt wird nur das Beugungsdiagramm bei größeren 2θ -Winkeln bearbeitet, während der andere Teil maskiert ist. Es wird der Untergrund und der Skalierungsfaktor angepasst. Danach werden die Gitterkonstante, die Nullpunktsverschiebung, das Peakprofil und falls nötig und möglich, der Phasenanteil des Eises sowie seine Textur verfeinert.

Problematisch ist es, die Gitterkonstante und die Nullpunktverschiebung gleichzeitig zu verfeinern, da diese Parameter korreliert sind. Die Nullpunktverschiebung ist die axiale Verschiebung vom Primärstrahl zum Detektor $(2\theta \neq 0)$ und bedingt eine konstante Verschiebung der Reflexe in 2θ . Ist die frei verfeinerte Nullpunktsverschiebung aller Hydratproben bei unterschiedlichen Gitterkonstanten und der Standardprobe einer Messperiode sehr ähnlich, so ist dieser Wert wahrscheinlich nahe am wahren Wert.

Die Asymmetrievariable der Peakprofilfunktion ist mit der Gitterkonstante und der Nullpunktverschiebung stark korreliert. Diese Variablen sollten deshalb ebenfalls nicht gemeinsam verfeinert werden. Die freie Verfeinerung der Peakparameter ist schwierig und führt leicht zu einer Divergenz. Da die weniger intensiven Eisreflexe teilweise mit denen der Hydrate überlappen, werden die

3.2. PULVERDIFFRAKTOMETRIE

Peakparameter beider Phasen so gekoppelt (constained), dass sie während der Verfeinerung immer den gleichen Wert annehmen.

Nach dem Erreichen der Konvergenz bei der Verfeinerung des ersten Teildiagrammes, werden alle verfeinerten Parameter fixiert, das zweite Beugungsdiagramm bei kleinen 2θ -Winkeln wird hinzugenommen. Die gemeinsamen Variablen, wie der Untergrund, der Skalierungsfaktor, die Nullpunktverschiebung und der gekoppelte Eisphasenanteil und dessen Textur werden verfeinert. Die Gitterkonstante wird nicht mehr verfeinert und die Peakparameter werden separat für jedes Teildiagramm angepasst.

Im letzten Schritt werden die gemeinsamen Atomparameter, wie ihre Position, thermische Bewegung und ihr Besetzungsgrad verfeinert. Die freie Verfeinerung dieser Parameter kann leicht zu einer Divergenz führen, so ist es nicht bei jeder Probe gelungen, alle Parameter freizugeben. Aufgrund der Probencharakteristika und der Messbedingungen war es nur sehr selten möglich, die isotropen Temperaturfaktoren (vgl. Kap. 3.2.8.5) und alle H/D-Atompositionen zu verfeinern.

Für die Verfeinerung der Methanhydrate (ESRF-, ILL-Daten) wurden die Positionen der Sauerstoffatome so gekoppelt, dass ihr Abstand innerhalb eines Fehlerbereiches keinen physikalisch inkorrekten Wert annehmen konnte ("Soft Constraints"). Mit dieser Einschränkung war es möglich, alle O-Atompositionen jeder Gashydratprobe zu verfeinern.

Zur Bestimmung der Gasfüllgrade der CO_2 -/CH₄-Hydratstruktur, werden die Besetzungsgrade der Kohlenstoffatome für die kleinen und großen Clathratkäfige verfeinert. Hierbei sind die Besetzungsgrade der, an das Kohlenstoffatom (C) gebundenen Atome (O, H), entsprechend der Mengenverhältnisse in ihrer Realstruktur (CO₂, CH₄) und der Multiplizität des Kristallmodells, an die Besetzungsgrade der Kohlenstoffatome gekoppelt.

Die Parameter der Eisstruktur wurden bis auf ihren Phasenanteil, einer Vorzugsorientierung und dem Peakprofilanteil nicht verfeinert, da der Anteil der Eisphase als Nebenprodukt der Hydratsynthese gering war und die Güte des Startmodells für die Eisphase der Qualität der experimentellen Daten entsprach.

3.2.6.8 Fehlerinterpretation

Während der Verfeinerung werden die Parameter eines Modells variiert, um es an die experimentellen Daten anzupassen. Die zum Ende einer Verfeinerung erhaltenen Werte sind nur Schätzwerte der verfeinerten Parameter. Die wirklichen Parameter und ihre Fehler oder Abweichungen sind unbekannt. Diese Unsicherheit ist selbst eine Schätzung von verschiedenen bekannten Fehlerquellen (systematische und statistische Fehler). Jeder verfeinerte Parameter entspricht einer Verteilung an möglichen Werten mit einer Standardabweichung für diese Verteilung. Bei der Bestimmung der Standardabweichung wird vorausgesetzt, dass die beobachteten Messwerte voneinander unabhängige Größen sind. Die bestimmte Standardabweichung beschreibt nicht die relative Genauigkeit der Verfeinerungs-Parameter, die aus wiederholten Messungen und Verfeinerungen erhalten werden, sondern allein die Qualität der mathematischen Anpassung des gemessenen Beugungsdiagrammes mittels der verfeinerten Parameter. Es ist somit zu beachten, dass die Standardabweichung hier den kleinsten Fehler wiedergibt, von dem der jeweilige Parameter mindestens betroffen ist. Die Standardabweichung ist nur gültig, solange die Zählstatistik die dominierende Fehlerquelle ist.

Sobald die Verfeinerungsqualität nicht mehr durch die Zählstatistik, sondern durch Modellfehler dominiert wird, treten Probleme durch serielle Korrelation benachbarter Stützpunkte auf. Die Folge ist, dass systematische Fehler als statistische Fehler maskiert werden. Systematische Fehler können auf Fehler im Kristall und dem Instrument basieren. Serielle Korrelation zeigt sich z. B. an einem gegebenen Reflex (*hkl*) dadurch, dass Serien benachbarter $y_i(calc)$ in gleicher Richtung von den $y_i(obs)$ abweichen. In diesen Bereichen sind die Differenzen $\Delta y_i = \Delta y_i(obs) - y_i(calc)$ korreliert, da benachbarte Stützpunkte über einen Reflex (*hkl*) nicht mehr voneinander unabhängige Beobachtungen sind, sondern zu Messwerten der gleichen Größe (integrale Intensität des Reflexes (*hkl*)) entarten, die durch die Reflexprofilfunktion verschmiert sind. Das Vorhandensein serieller Korrelation kann mittels des Durbin-Watson-Parameters *d* getestet werden [81]. Der *d* Parameter kann theoretische Werte zwischen 0 - 4annehmen und hat einen Idealwert von 2.

$$d = \frac{\sum_{i=2}^{N} (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^{N} (\Delta y_i)^2}, \qquad \Delta y_i = \Delta y_i(obs) - y_i(calc)$$
(3.17)

Die Bewertung der Anpassung der gemessenen Beugungsprofile durch die berechnete Intensitätsverteilung erfolgt durch die Bestimmung einer Reihe von Profil-R-Werten (vgl. 3.2.6.1). Beim Vergleichen von Profil-R-Werten ist unbedingt zu berücksichtigen, ob ihre Berechnung mit oder ohne Untergrund durchgeführt wurde. Wie sich aus Gleichung 3.11 und 3.12 leicht ersehen lässt, hat die absolute Höhe des Untergrundes im Beugungsdiagramm einen erheblichen Einfluss auf die Höhe der Profil-R-Werte. Außerdem liefern die Anteile reflexfreier Bereiche keinen sinnvollen Beitrag zur Beurteilung der Güte der Profilanpassung. Es sollten ausschließlich untergrundkorregierte $y_i(obs)$ zur Profil-R-Wert-Berechnung herangezogen werden. Nur diese Profil-R-Werte ermöglichen einen sinnvollen Vergleich von Verfeinerungen innerhalb eines oder zwischen mehreren Laboren. Die in dieser Arbeit angegebenen Profil-R-Werte wurden mit dem Rietveld-Programm GSAS ermittelt, wobei in der, für den Zeitraum dieser Arbeit, vorliegenden Programmversion (1998) noch keine Untergrundbereinigten Profil-R-Werte implementiert waren.

3.2.7 Bisherige Beugungsuntersuchungen an Gas-Hydraten

Die klassische Methode um Informationen über eine Kristallstruktur zu erhalten ist die Diffraktion. Erste röntgenographische Diffraktionsuntersuchungen zur Strukturlösung der Gashydrate (Typ I und Typ II) wurden 1949 von v. Stackelberg [25] sowie 1951, 1954 von v. Stackelberg und Müller [90, 33] veröffentlicht. Eine detaillierte Beschreibung der verschiedenen Strukturtypen gelang McMullan & Jeffrey [85] für den Typ I und Mak & McMullan [91] für den Typ II mittels Beugung an Gashydrateinkristallen (Ethylenoxidhydrat bzw. Tetrahydrofuran/Hydrogensulfid-Hydrat).

Davidson et al. nutzten die Neutronen- und Röntgendiffraktion zur Strukturanalyse von Gashydraten mit kleinen Gastmolekülen und Edelgas-Hydraten [92, 93]. Tse et al. [94] bestimmten die thermische Expansion von Ethylenoxid-Clathrat-Hydrat (Typ I) mittels Röntgenpulverdiffraktion.

1997, 1998 wurden von Kuhs et al. [9] und Chazallon et al. [95] erste *insitu* Experimente bei einer Temperatur von 273 K und Drücken bis 250 MPa mittels Neutronendiffraktion durchgeführt. Mit der Methode der Pulverdiffraktion wurde die Kompressibilität von Stickstoff-Clathrat-Hydrat (Typ II) bestimmt und die Doppelbesetzung der großen Hydratkäfige mit N₂-Molekülen bei Gasdrücken > 0.5 MPa nachgewiesen. Darüberhinaus wurde die druckabhängige Gasfüllmenge der verschiedenen Hydratkäfige für N₂- und CO₂-Clathrat-Hydrat [10] bestimmt. Basierend auf der Strukturanalyse der Luft-Hydrate mittels *in-situ* Neutronendiffraktion charakterisierten Kuhs et al. [7] die chemisch-physikalischen Eigenschaften in diesem System. Hirai [96] führte *in-situ* Röntgendiffraktionsexperimente an Methan-Hydrat bei sehr hohen Drücken (0.2 – 5.5 GPa) und Raumtemperatur zur Bestimmung des Füllgrades der Clathratkäfige und der Kompressibilität durch.

Henning et al. [97] setzten die Neutronendiffraktion zur Analyse der CO_2 -Clathrat-Hydrat-Bildung ein. Neuere Arbeiten beinhalten Untersuchungen mittels Neutronendiffraktion zur Bestimmung der Temperaturfaktoren der Gasmoleküle in den Clathratkäfigen bei relativ niedrigen Temperaturen sowie der thermischen Expansion bei Normaldruck von wiedergewonnenen Gashydratproben. So veröffentlichten Ikeda et al. [73] eine Studie über deuteriertes CO_2 -Clathrat und Gutt et al. [86] eine Studie über deuteriertes CD_4 -Clathrat-Hydrat. Udachin, Ratcliffe und Ripmeester [98] bestimmtem röntgenographisch die Temperaturfaktoren der CO_2 -Gasmoleküle im Hydrat-Einkristall, den Gasfüllgrad und die thermische Expansion in einem Temperaturbereich von 123 - 223 K.

3.2.8 Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchungen

3.2.8.1 Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten

Die Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten von CO_2 - und CH_4 -Clathrat-Hydrat wurde bis jetzt noch nicht ausreichend untersucht, da diese Gashydrate bei Normalbedingungenen metastabil sind. *In-situ* Experimente können nur mit hohem experimentellen Aufwand bei höheren Drücken und tiefen Temperaturen durchgeführt werden.

Nach Stackelberg und Jahns [99] zeigen die Gitterkonstanten der Hydratstruktur-Typ I (12Å) und der Hydratstruktur-Typ II (17.3Å) von bei Normaldruck gemessenen Gashydraten im Rahmen der relativ großen Ungenauigkeit der damaligen Analysenmethode kaum Verzerrungen in Abhängigkeit von den eingeschlossenen unterschiedlichen Gasmolekülen. Holder et al. [100] diskutierten, basierend auf dem thermodynamischen Modell der Gashydrate, eine mögliche Expansion des Zellvolumens mit ansteigender Molekulargröße $(\phi_{Lennard-Jones})$ der Gastpartikel und den damit verbundenen Effekt auf die thermodynamischen Eigenschaften (z.B. Langmuirkonstante, chemisches Potential, Zersetzungsdruck).

3.2.8.1.1 CO₂-Clathrat-Hydrat

Erste röntgenographische Strukturuntersuchungen von CO_2 -Clathrat-Hydrat bei Normaldruck und einer Temperatur von 273 K mit einer Gitterkonstanten von a = 12.07(0.1) Å wurden von v. Stackelberg & Jahns [99] veröffentlicht. Neuere Beugungsexperimente zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten bei Normaldruck für CO₂-Clathrat-Hydrat wurden von Ikeda et al. und Udachin et al. [73, 98] durchgeführt.

Für diese Arbeit wurden Pulverproben aus D₂O-Eis in einem Druckbereich von $1.5 - 6.0 \ MPa$ und bei einer Temperatur von $273 \ K$ synthetisiert und gemessen. Zur Analyse der Beugungsdiagramme und Bestimmung der Gitterkonstanten wurde das zuvor beschriebene Rietveld-Verfahren (Kap. 3.2.6) eingesetzt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 3.19 und der Tabelle (s. Anhang A2) für die untersuchten Proben bei verschiedenen Drücken und einer Temperatur von 273 K dargestellt. Die Proben sind jeweils bei gegebenem Druck und der Temperatur von 273 K im thermodynamischen Gleichgewicht gemessen worden.

Entgegen dem zu erwartenden Verhalten von kristallinen Festkörpern werden die Gitterkonstanten zunächst mit ansteigendem Druck bei konstanter Temperatur größer. Erst bei Drücken > 3 MPa werden die Gitterkonstanten mit ansteigendem Druck kleiner. Dieses Verhalten kann nur durch den mit dem Druck zunehmenden Einbau der CO₂-Moleküle in die Hydratkäfige erklärt werden. Bei kleinen Drücken ist das Bestreben der Gasteilchen in die Käfige eingebaut zu werden und damit das Zellvolumen zu vergrößern stärker, als der Einfluss des mechanischen Drucks zur Komprimierung des Zellvolumens. Im Fall des Kohlen-



Abbildung 3.19: Druckabhängige Gitterkonstanten (a) für CO₂-Clathrat-Hydrat aus D₂O bei 273 K

Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung von 1σ (GSAS, Version 1998).

Die gestrichelten Hilfslinien verdeutlichen die Zunahme/Abnahme der Gitterkonstante mit dem Druck.

stoffdioxidgases nimmt der Fugazitätskoeffizient mit steigendem Druck ab. Bei höheren Drücken (> 3 MPa) und kleineren Fugazitätskoeffizienten überwiegt der Einfluss des mechanischen Drucks zur Komprimierung des Zellvolumens gegenüber der Gasaktivität und der damit verbundenen Erhöhung der Füllgrade (s. Abb. 3.19). Das beschriebene Verhalten der Gitterkonstanten mit ansteigendem Druck wurde darüber hinaus auch für Xenon-Clathrat-Hydrate beobachtet [101].

3.2.8.1.2 CH₄-Clathrat-Hydrat

Davidson [92] bestimmte eine Gitterkonstante von a = 11.77(01) Å bei einer Temperatur von 5.2 K für CH₄-Clathrat-Hydrat aus D₂O durch Neutronendiffraktion. Die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten für deuteriertes und maximal gefüllte CD₄-Clathrat-Hydrate in einem Temperaturbereich von 2-200 K beschrieb Gutt [86] mittels Neutronendiffraktion. Ein proportionaler Zusammenhang zwischen Kompressibilität und Besetzungsgrad der Käfige von Methanhydrat bei hohen Drücken (0.2-2.3 GPa) und Raumtemperatur wurde anhand von *in-situ* Röntgendiffraktionsexperimenten in der Diamantstempelzelle von Hirai [96] diskutiert. Für die vorliegende Arbeit wurden Pulverproben von CH₄-Clathrat-Hydrat bei einer Temperatur von 273 K in einem Druckbereich von 3.5 - 60 MPaaus D₂O-Eis synthetisiert und *in-situ* mittels Neutronendiffraktion (D2B, ILL) untersucht. Zusätzlich wurde die 10 MPa -Hydratprobe, deren Hydratkäfige bei den vorgegebenen thermodynamischen Bedingungen mit CH₄-Gas maximal gefüllt sind ($\theta_L \approx 100\%, \theta_S \approx 75\%$, vgl. Kap. 2.5.1.1, Gl. 2.12) schrittweise mit CH₄-Gas auf 100 MPa gedrückt und jeweils gemessen. Ein weiterer Anstieg des Hohlraumbesetzungsgrades (θ_i) mit dem Druck würde eine Reaktionszeit von mehreren Wochen voraussetzen, wie aus Experimenten mit N₂-Hydraten hervorgeht [95]. In diesem Fall konnten Gitterkonstanten bei isosteren Bedingungen im thermischen Gleichgewicht bei T = 273 K druckabhängig bestimmt werden.

Um einen möglichen Isotopeneffekt für die Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten der CH₄-Clathrat-Hydrate zu charakterisieren, wurden Hydratproben bei einer Temperatur von 271 K in einem Druckbereich von 3.5 - 100 MPa aus H₂O-Eis synthetisiert und mittels *in-situ* Röntgendiffraktion (ID15A, ESRF) untersucht. Die Beugungsdiagramme aller Proben sind jeweils im thermodynamischen Gleichgewicht gemessen und nach dem Rietveld-Verfahren (s. Kap. 3.2.6) verfeinert worden. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 3.20 und der Tabelle (s. Anhang A10, A18, A26) dargestellt.



Abbildung 3.20: Druckabhängige Gitterkonstanten (a) für CH₄-Clathrat-Hydrat aus D₂O/H₂O bei 273 K/271 K

Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung von 1σ (GSAS, Version 1998).

3.2. PULVERDIFFRAKTOMETRIE

Die Gitterkonstanten der CH₄-Clathrat-Hydrate nehmen mit ansteigendem Druck ab. Dieses bedeutet, dass das Volumen der kristallinen Elementarzelle mit ansteigendem Druck komprimiert wird, welches auch durch frühere Beugungsexperimente von Pauer [102] an Methanhydrat bestätigt wird. Die unter isosteren Bedingungen ermittelten Gitterkonstanten entsprechen den Gitterkonstanten der Proben, deren Gasfüllgrad dem Synthesedruck entspricht. Daraus folgt, dass die Kompressibilität in dem Druckbereich von 10 – 100 MPa kaum vom Gasfüllgrad (Menge der bereits bei 10 MPa eingeschlossenen Methanmoleküle) beeinflusst wird, wobei zu beachten ist, dass bereits bei 10 MPa nahezu alle großen Hydratkäfige und $\approx 3/4$ aller kleinen Hydratkäfige mit einem CH₄-Molekül besetzt sind.

Ein Vergleich der Zahlenwerte der Gitterkonstanten bei einer Temperatur von 273 K für D_2O -Methan- und Kohlendioxidhydrat für den gleichen Fugazitätsbereich zeigt, dass die Gitterkonstanten von CO₂-Clathrat-Hydrat etwas größer (≈ 0.01 Å) sind, was durch die etwas größeren CO₂-Gasmoleküle erklärt werden könnte.

Die Gitterkonstanten für das D_2O -Methanhydrat sind im untersuchten Druckbereich größer als die des H₂O-Methanhydrates. Diese relativ große Differenz der Gitterkonstanten kann nicht durch den kleineren Effekt der thermischen Expansion des Gitters [98], bei der Differenz von 2 K für die Messtemperaturen erklärt werden. Die Differenz der Gitterkonstanten basiert auf den unterschiedlichen H,D-Isotopen und entspricht dem Verhalten von hexagonalem H_2O/D_2O -Eis [77]. Bei einer Temperatur von 70 K sind die D_2O -Eis-Gitterkonstanten um den Faktor von 1.0003(1) größer als die des H₂O-Eises, wobei dieser Faktor mit der Temperatur ansteigt. Bei einer Temperatur von 250 K bestimmte Kuhs einen Faktor von 1.0010(2). Dieser Isotopeneffekt basiert auf den etwas größeren Sauerstoffabständen der D₂O-Eisstruktur. Die Gitterkonstanten des isosteren D₂O-Methanhydrates sind bei niedrigen Drücken (3.5 MPa) um den Faktor von 1.0015 größer als die des H₂O-Methanhydrates, wobei dieser Faktor mit ansteigendem Druck auf 1.0011 bei 100 MPa sinkt und somit eine Druckabhängigkeit des Isotopeneffekts darstellt. Der Faktor für Methanhydrat ist etwas größer als der für Eis, dieses könnte durch die etwas höheren Temperaturen $(273 \ K/271 \ K)$ und/oder durch die topologischen und geometrischen Strukturunterschiede erklärt werden. Ein linearer Fit der Daten zeigt eine unterschiedliche Steigung der Geraden für H₂O/D₂O-Methanhydrat und beweist somit, dass die Kompressibilität der Gashydrate für verschiedene Isotope (H,D) unterschiedlich ist.

3.2.8.2 Kompressibilität

Eine wichtige Konsequenz der Temperatur- und Druckeffekte im Kristall ist die Änderung der Bindungsabstände im Gleichgewicht. Die Volumenänderung der Kristallstruktur mit der Temperatur wird durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und die Volumenänderung mit dem Druck durch den ther-

mischen Kompressionskoeffizienten β charakterisiert.

Expansion:

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,X} \tag{3.18}$$

Kompression:

$$\beta_v = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,X} \tag{3.19}$$

V ist das Kristallvolumen bei einer vorgegebenen Temperatur.

Zum Vergleich der Kompressibilitäten dient sehr häufig der Kompressionsoder Bulk-Modul K. Diese ist ein Parameter, der die druckabhängige Volumenänderung in Druckeinheiten beschreibt, wobei K_T der reziproke Wert der isothermen Kompressibilität β_v ($K_T = \beta_v^{-1}$) ist. Der adiabatische Bulk-Modul K_s wird häufig in physikalischer oder geophysikalischer Literatur zitiert. Es wird ohne Wärmeaustausch durch die Bestimmung der Geschwindigkeit von Schallwellen beim Durchtritt durch ein Material charakterisiert. Der adiabatische Bulk-Modul ist über die Grüneisenkonstante mit dem isothermen Bulk-Modul verknüpft.

$$K_s = K_T (1 + \alpha_v \gamma T) \tag{3.20}$$

mit K_s, K_T adiabatisches-, isothermes Bulk-Modul, α_v volumenbezogener Expansionskoeffizient und γ Grüneisenkonstante. Die Grüneisenkonstante ist eine dimensionslose Größe, der die thermische Energie von vibrierenden Atomen im Festkörper (analog der kinetischen Energie von Gasen) repräsentiert und dazu dient, das Verhältnis zwischen thermischen und elastischen Eigenschaften eines Feststoffes zu charakterisieren. Die Grüneisenkonstante ist wie folgt definiert:

$$\gamma \equiv \frac{V}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{3.21}$$

mit V Volumen, C_v Wärmekapazität bei konstantem Volumen und dp/dT_V Druckänderung als Funktion der Temperatur bei konstantem Volumen. Da für den thermische Expansions-Koeffizienten α die folgende Gleichung gilt

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{K_T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \tag{3.22}$$

kann die Grüneisenkonstante durch

$$\gamma = \frac{V\alpha K_T}{C_v} = \frac{V\alpha K_s}{C_p} \tag{3.23}$$

beschrieben werden.

Der Bulk-Modul K eines Kristalls ist vom Druck abhängig. Mit ansteigendem Druck wird K größer. Ein linearer Zusammenhang zwischen Kristallvolumen und Druck für niedere Drücke und kleine Druckdifferenzen (Gl. 3.19) kann eine gute Näherung sein, physikalisch richtiger ist aber die Zustandsgleichung nach Birch oder Birch-Murnagham.

3.2. PULVERDIFFRAKTOMETRIE

Birch:

$$p = \frac{K_0}{K'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{K'} - 1 \right]$$
(3.24)

Birch-Murnagham:

$$p = \frac{3}{2}K_0 \left[x^{7/3} - x^{5/3} \right] \left[1 - \frac{3}{4} \left(4 - K' \right) \left(x^{2/3} - 1 \right) \right]$$
(3.25)

 mit

 $x = \frac{V_0}{V}$

 V_0 Volumen bei ausgewähltem Druck (z.B. Normaldruck).

 K_0 Bulk-Modul und K' 1. Ableitung des Bulk-Moduls.

Diese beiden empirischen Zustandsgleichungen haben eine unterschiedliche Form, liefern aber vergleichbare Bulk-Moduli und zeigen eine vergleichbare Druckabhängigkeit für $\Delta V/V < 0.15$ [103].

3.2.8.2.1 Kompressibilität der untersuchten Gashydrate

In der Tabelle 3.7 sind die auf der Basis der zuvor vorgestellten Zustandsgleichungen (Kapitel 3.2.8.2) ermittelten Kompressibilitäten für Methan-Hydrat und Kohlendioxidhydrat zusammengestellt. Zur Approximation der Variablen (V_0, K_0, K') wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfahren. Die Fehler der verfeinerten Parameter sind hoch, bedingt durch die geringe Anzahl der Messpunkte und deren systematischen Fehlern aufgrund der fehlerbehafteten Temperatur-, Druck- und Wellenlängenbestimmung.

Für den Bulk-Modul der CO₂-Clathrat-Hydrate kann wegen des kleinen Druckbereiches nur ein Trend diskutiert werden (siehe Abbildung 3.21). Bei der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Druck und Zellvolumen ergibt sich aus der Steigung der Regressionsgeraden ein Bulk-Modul von 6.8 GPa, welches etwas kleiner ist als das für deuteriertes CH_4 -Clathrat-Hydrat (vgl. Tab. 3.7). Dieses würde bedeuten, dass die Kompressibilität des deuterierten CO_2 -Clathrat-Hydrates bei einer Temperatur von 273 K größer ist, als die des CH₄-Clathrat-Hydrates. Die größeren Gitterkonstanten im System CO₂-D₂O im Vergleich zum CH₄-D₂O-System bei gleichen Druck- und Temperaturbedingungen können auf den verschiedenen Molekülgrößen (CO₂>CH₄) beruhen (vgl. Kap. 3.2.8.1.2). Der geringere Füllgrad der Kohlendioxidhydrate bei vergleichbaren thermodynamischen Bedingungen und der damit verbundene größere Anteil an leeren Hydratkäfigen kann ebenfalls als These für die größere Kompressibilität im Vergleich zum Methanhydrat dienen. Für die Hydratstruktur Typ I ist die Kompressibilität für unterschiedliche Gase unterschiedlich. Auch Chazallon [3, 95] fand für den Struktur-Typ II unterschiedliche Kompressibilitäten für N₂- und O₂-Clathrat-Hydrate. Unterschiedliche Gasmoleküle haben



Abbildung 3.21: Druckabhängigkeit des Volumens der Elementarzelle für deuteriertes CO_2 -Clathrat-Hydrat

aufgrund unterschiedlicher Molekülgrößen und unterschiedliche zwischenmolekulare Wechselwirkungen zum Wassergerüst verschiedene Füllgrade, was eine variierenden Kompressibilität der verschiedenen Gashydrate bedingen könnte.

Gashydrat		CO_2	CH_4	CH_4	CH ₄	CH_4
		D_2O	H ₂ O	D_2O	D ₂ O	D_2O
		(3Daten)		(3Daten)	isoster	Pauer
Druckbereich		3-6	10-100	10-60	10-100	2.5 - 100
[MPa]						
lineare	V_0 [Å ³]	1721.7(8)	1708.6(2)	1716.4(6)	1716.5(6)	1715.2(3)
Approximation	$K_T \ [GPa]$	6.8(8)	9.1(2)	8.7(9)	8.1(3)	8.7(3)
Birch	V_0 [Å ³]		1708.7(3)	1716.6(4)	1717.0(4)	1715.3(2)
Approximation	K_0 [GPa]		8.5(6)	8.0(8)	7.4(4)	7.8(2)
	K'		16(14)	22(10)	11(6)	16(4)
Birch-Murnagham	V_0 [Å ³]		1708.7(3)	1716.7(4)	1716.8(4)	1715.3(2)
Approximation	K_0 [GPa]		8.5(6)	7.9(8)	7.6(3)	7.8(2)
	K'		16(15)	22(11)	8(6)	17(5)
dynamische	$K_s [GPa]$		9.01**			
Bestimmung	$K_T [GPa]$		$8.28_{calk.}$			

Tabelle 3.7: Kompressibilität der Struktur-Typ I CH₄- und CO₂-Hydrate ** $_{[104]}$

Der Bulk-Modul für deuteriertes CH_4 -Clathrat-Hydrat wurde durch die lineare Approximation der Abhängigkeit des Zellvolumens vom Druck bei einer Temperatur von 273 K im Mittel mit 8.5 GPa (vgl. Tabelle 3.7) berechnet. Der Bulk-Modul aus dem Datensatz im Druckbereich von 10 - 60 MPa ist für nur drei verschiedene Zellvolumina bei verschiedenen Drücken berechnet

worden und weist somit einen großen statistischen Fehler auf. Doch der ermittelte Bulk-Modul ist mit dem Bulk-Modul basierend auf den von Pauer [102] bestimmten Daten und den unter isosteren Bedingungen (s. Kap. 3.2.8.1.2) ermittelten Daten vergleichbar. Aus der Vergleichbarkeit des so ermittelten Bulk-Moduls geht hervor, dass die isosteren Proben mit einem konstanten Füllgrad im Druckbereich von 10-100 MPa die gleiche Kompressibilität aufweisen, wie die isothermen Hydratproben, die bei den verschiedenen Drücken synthetisiert worden sind und deren jeweiliger Gasfüllgrad somit dem Druckgleichgewicht entspricht. Daraus lässt sich schließen, dass die Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten für Methanhydrat bei sechs nahezu vollständig besetzten großen Hydratkäfigen weitgehend unabhängig vom Besetzungsgrad der beiden kleinen Hydratkäfige ist, welche nur zu $\approx 2/3$ besetzt sind. Außerdem kann innerhalb der Genauigkeit der ermittelten Bulk-Moduli eine Besetzung der großen Hydratkäfige mit jeweils zwei Methanmolekülen ausgeschlossen werden, da die isothermen und isosteren Daten vergleichbar sind und somit im isothermen Fall eine naheliegende Volumenzunahme der großen Käfige aufgrund einer Doppelbesetzung nicht nachweisbar ist.



Abbildung 3.22: Druckabhängigkeit des Volumens der Elementarzelle für CH_4 -Clathrat-Hydrat

Die Abbildung 3.22 zeigt die Druckabhängigkeit des Zellvolumens für H_2O/D_2O -Methanhydrat sowie die jeweilige Anpassung der Zustandsgleichung nach Birch (s. Gl. 3.24), wobei die Steigung der Funktion für H_2O/D_2O -Methanhydrat unterschiedlich ist, was durch unterschiedliche Kompressibilitäten bedingt wird. Der Bulk-Modul des H_2O -Methanhydrates ist größer, d.h. die Kompressibilität ist geringer, als die des isosteren D_2O -Methanhydrates

(vgl. 3.7). Diese Sachverhalte können im Wesentlichen durch den Isotopeneffekt (Kapitel 3.2.8.1.2) erklärt werden. Die größeren Käfige der D₂O-Struktur des Methanhydrates lassen sich im Vergleich zur H₂O-Struktur im untersuchten Druckbereich, bei äquivalentem Gasfüllgrad offensichtlich stärker komprimieren. Im Fall des Methanhydrates konnte erstmals ein Isotopeneffekt für die D₂O/H₂O-Struktur bei der isothermen Bestimmung der Kompressibilität nachgewiesen werden. Leider kann der beschriebene Isotopeneffekt nicht mit einem ähnlichen Effekt im hexagonalem Eis Ih verglichen werden, da zur Zeit in der Literatur keine Daten zur isothermen Bestimmung der Kompressibilität, insbesondere für H₂O-Eis vorhanden sind. Die Methode der hochauflösenden Raman-Spektroskopie an D₂O/H₂O-Methanclathrat gibt eine Bestätigung für diesen Isotopeneffekt (s. auch Kap. 3.2.8.1.2).

Die mittels Birch- und Birch-Murnagham-Approximation berechneten Bulk-Moduli deuten auf eine etwas stärkere Druckabhängigkeit der Kompressibilität von D₂O-Methanhydrat als der Kompressibilität von H₂O-Methanhydrat hin. Tendenziell sollte der Bulk-Modul mit zunehmender Kompression des Kristalls aufgrund der überwiegenden abstoßenden Wechselwirkungskräfte größer werden. Zur Interpretation der Druckabhängigkeit des Bulk-Moduls $K' = \frac{\delta K_0}{\delta p}$ aus der Tabelle 3.7 kann leider keine Aussage gemacht werden, da zu wenige Daten vorliegen und der Fehler von K' zu groß ist.

Helgerud [104] bestimmte ein adiabatischen Bulk-Modul für H₂O-Methanhydrat mit $K_s = -9.71(06)^{-3} * T + 2.51(03)^{-5} * p + 8.726(003)$ GPa durch Messung der Schallgeschwindigkeit in kompaktierten Gashydrat in einem Temperaturbereich von 258 – 288 K und einem Druckbereich von 27.6 – 62.1 MPa. Unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit ermittelten Temperatur/Druckabhängigkeit ergibt sich ein Bulk-Modul für Methanhydrat bei einer Temperatur von 271 K und einem Druck von 62.1 MPa von $K_s = 9.01$ GPa. Über die Grüneisenkonstante (vgl. Kap. 3.2.8.2) lässt sich mit Gleichung 3.20 der adiabatische Bulk-Modul in das isotherme Äquivalent von $K_T = 8.28$ GPa umrechnen und kann nun mit den in der Tabelle 3.7 angegebenen isothermen Bulk-Moduli verglichen werden. Zur Umrechnung wurde der thermische Expansionskoeffizient $\alpha_v = 2.64^{-4}$ K^{-1} , die adiabatische Wärmekapazität $c_p = 2.07$ $Jg^{-1}K$ und die Dichte $\vartheta = 0.93$ gcm^{-3} für Methanhydrat entsprechend Helgerud [105] eingesetzt.

Der berechnete isotherme Bulk-Modul von 8.28 GPa für Methanhydrat entspricht, innerhalb der angegebenen Fehler den mittels Diffraktion und den mittels der Zustandsgleichungen bestimmten Werten für H₂O-Methanhydrat (Tab. 3.7). Die Anpassung der Zustandsgleichung nach Birch/Birch-Murnagham für das D₂O-Methanhydrat zeigen eine etwas größere Kompressibilität, d.h. kleinere Werte für K_0 .

Der von Helgerud veröffentlichte adiabatische Bulk-Modul von $9.01 \ GPa$ wurde erst nach Anwendung eines verbesserten Kompaktionsverfahrens der Gashydrate ermittelt. Denn zunächst wurden wesentlich größere Kompressibilitäten für Methanhydrat bestimmt, was sich durch das Vorhandensein einer Restporösität im Methanhydrat erklären lässt, die sich nur sehr schwer verringern lässt [105]. Möglicherweise spielt auch die poröse Mikrostruktur (s. Kap. 3.4) eine Rolle und führt zu einer Verfälschung der adiabatischen Messwerte.

3.2.8.3 Druckabhängigkeit der Hydratkäfige der Struktur-Typ I

Der Hydratstruktur-Typ I besteht aus drei unterschiedlichen Polygonen, zwei nicht planare Fünfecke (Pentagone), Typ A und Typ B, sowie ein planares Sechseck (Hexagon). Die zwei kleinen Käfige (5¹²) werden jeweils aus 12 nicht planaren Pentagonen des Typs A gebildet. Die großen Käfige (5¹²6²) bestehen jeweils aus vier Pentagonen vom Typ A, acht Pentagonen vom Typ B sowie aus zwei Hexagonen (vgl. Kap. 2.2). In der Struktur des Gashydrates zeigen alle Polygontypen Abweichungen von ihren idealen Winkeln, um eine dreidimensionale periodische Struktur zu bilden. Die Tabelle 3.8 gibt einen Überblick über die spezifischen Winkel und Abstände der verschiedenen Polygone anhand der im kristallographischen Modell verwendeten Atom-Namen am Beispiel von D₂O-Kohlendioxidhydrat.

	Winkel [°]	Bindungs-Längen [Å]
Sechseck		
D(2)-O(3)-D(2)	108.3	0.98; 0.98
D(4)-O(1)-D(3)	119.8	0.94; 0.97
O(3)-O(1)-O(1)	125.1	2.78; 2.80
O(1)-O(3)-O(1)	109.3	2.78;2.78
Fünfeck B		
D(2)-O(3)-D(2)	108.3	0.98; 0.98
D(3)-O(1)-D(4)	117.5	0.97; 0.94
D(6)-O(2)-D(1)	106.6	0.98; 1.03
O(1)-O(3)-O(1)	109.3	2.78; 2.78
O(2)-O(1)-O(3)	107.3	2.78; 2.78
O(1)-O(2)-O(2)	106.8	2.78;2.86
Fünfeck A		
D(6)-O(2)-D(6)	111.9	0.98; 0.98
D(5)-O(1)-D(4)	107.9	0.99; 0.94
D(5)-O(1)-D(5)	107.4	0.99; 0.99
O(1)-O(1)-O(2)	106.1	2.80; 2.78
O(1)-O(2)-O(1)	112.0	2.78; 2.78
O(2)-O(1)-O(2)	102.8	2.78;2.78

Tabelle 3.8: Winkel und Abstände der Polygone der Struktur-Typ I für D_2O -Kohlendioxidhydrat

Die in der Tabelle 3.8 angegebenen Werte sind jeweils über alle Kohlendioxidhydrat-Proben gemittelt. Die D-O-D Winkel in den Fünfecken für Typ A und Typ B haben mit der Ausnahme des D(6)-O(2)-D(6)- und des D(3)-O(1)-D(4)-Winkels geringe Abweichungen vom idealen Fünfeckwinkel (108°).

Der kovalente Bindungsabstand (O-D) zwischen den Sauerstoff- und den Wasserstoffatomen hat im Mittel eine Länge von 0.98 Å und die Sauerstoffa-

tome sind durchschnittlich 2.78 Å voneinander entfernt. In allen Proben hatte der tetraedrische Winkel (109.5°_{*ideal*}) zwischen den Sauerstoffatomen (O-O-O) einen mittleren Wert von $\approx 107^{\circ}$. Der Winkel der Wassermoleküle (D-O-D) variierte strukturbedingt stärker. Bei einem mittleren Winkel von 109 – 113° für Kohlendioxid- und Methanhydrat war dieser tendenziell etwas größer als der ideale Wasserwinkel (104.5°). Die Wasserstoffbrückenbindungen (D-O-D) haben eine mittlere Länge von 1.8 Å und einen Winkel zwischen 170 – 180°.

Die Geometrie des Wassermonomers im festen Gashydrat sollte der in der Gasphase entsprechen, mit O-D=0.97 Å und D-O-D=104.5°. Die kristallographisch bestimmten Winkel und Bindungsabstände in den untersuchten Gashydraten weichen aufgrund der Orientierungsfehlordnung der Wassermoleküle von den gegebenen Geometriewerten ab. Diese Orientierungsfehlordnung entspricht der im Eis [77]. Jedes Wassermolekül ist jeweils mit vier Nachbarmolekülen über je eine Wasserstoffbrückenbindung verbunden. Unter Berücksichtigung, dass jedes Wassermolekül jeweils Donator und Akzeptor für zwei Wasserstoffatome ist ergeben sich sechs unterschiedliche Orientierungen der Wassermoleküle in der Eis- bzw. Hydratstruktur, die gleich häufig auftreten (s. Abb. 3.23).



Abbildung 3.23: Mögliche Orientierung der über Wasserstoffbrücken verknüpften Wassermoleküle.

Die mittels Diffraktion bestimmte Struktur der Gashydrate entspricht dem zeitlichen Mittel der fehlgeordneten Struktur. Die Position eines fehlgeordneten Wassermonomers ist das Mittel aller sechs möglichen Orientierungen und das resultierende tetragonale Netzwerk der Sauerstoffatome weist dann zwei Wasserstoffatome zwischen den Sauerstoffatomen, mit einer jeweiligen Chance zur Detektion von 50% auf. Die Position eines Wassermoleküls jeder einzelnen möglichen Orientierung kann variieren und führt so zur lokalen Fehlordnung (vgl.Abb. 3.24). Die Konsequenz sind abweichende Bindungslängen und -winkel in der untersuchten Kristallstruktur. So reflektiert der O(2)-D(1)-Abstand im D₂O-Kohlendioxidhydrat (Tab. 3.8) beispielsweise eine lokale Orientierungsfehlordnung.



Abbildung 3.24: Orientierungsfehlordnung der Wassermoleküle im Gashydrat [106]

Die Abbildung stellt Orientierungsfehlordnung von Wassermolekülen für einen Donatorwinkel größer und kleiner 104.5° da. Im oberen Teil der Abbildung ist die resultierende Deformation der Wasserstoffbrückenbindung und im unteren Teil die resultierende Positionsverschiebung skizziert.

Zur Beschreibung des Prozesses der Orientierungsfehlordnung existieren zwei mögliche Mechanismen. Erstens, die Wassermoleküle richten sich so aus, dass die O-O-O-Bindungswinkel optimiert sind und die O-D--O Wasserstoffbrücke deformiert wird. Jedes Wassermolekül ist von vier weiteren Wassermolekülen tetraedrisch umgeben, so dass jedes Wassermolekül zweimal als Donator und zweimal als Akzeptor fungiert. Weicht der Donatorwinkel (D-O-D) von 104.5° ab, so sind die Wasserstoffbrückenbindungen leicht deformiert. Je größer die Abweichung von 104.5°, desto stärker ist die Deformation der Wasserstoffbrückenbindung (vgl. Abb. 3.24). Ist beispielsweise der Winkel D-O-D größer 104.5° so wird die Wasserstoffbrückenbindung gestaucht. Tatsächlich ist es nicht möglich, dass alle Winkel der tetraedrischen Koordination einen Wert von 104.5° haben. Die Wasserstoffbrückenbindungen in der Hydratstruktur sind also leicht gestaucht oder gestreckt. Zum Ausgleich dieser Deformationen variieren die Positionen der Wassermoleküle und führen zur Orientierungsfehlordnung mit abweichenden Bindungslängen und -winkeln (vgl. Abb. 3.24). Die unterschiedliche Orientierung der Wassermoleküle kann durch verschiedene O-O-O-Winkel charakterisiert sein und führt zu einer variierenden Anzahl an unterschiedlich deformierten Wasserstoffbrückenbindungen. Die notwendige Energie zur Anordnung der unterschiedlich orientierten Wassermoleküle ist unterschiedlich. Daraus folgt, dass sich einige Orientierungen der lokalen Fehlordnungen bevorzugt bilden.

Der zweite Mechanismus zur Bildung einer Orientierungsfehlordnung der Wassermoleküle basiert auf den abstoßenden- und anziehenden Wechselwirkungen zwischen den nichtbindenden Nachbarwassermolekülen. Ein Wassermolekül, dass an einer partiellen Orientierung beteiligt ist, ist von den intermolekularen Wechselwirkungen seiner Nachbarwassermoleküle, die den Positionswechsel verursachen beeinflusst. Das verschobene Wassermolekül ist eine weitere Quelle der Orientierungsfehlordnung. Folglich beeinflusst die Bildung einer Orientierung aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen weitere Orientierung anderer Wassermoleküle, aufgrund entstehender kurzer abstoßender D--D-Abstände.

Ist die Orientierungsfehlordnung nur durch die Anordnung der Bindungswinkel charakterisiert, so wäre es wahrscheinlich möglich, die Ausgangskonfiguration der Fehlordnung und die O-D-Bindungslängen zu erklären. Unter Berücksichtigung der intermolekularen Wechselwirkungen und der großen Anzahl an verschiedenen Atomen mit unterschiedlichen Kräften in unterschiedlichen Richtungen ist es sehr schwierig, eindeutige Aussagen zu machen. Aufgrund der Streueigenschaften der Gashydratproben, der Pulverbeschaffenheit, der Phasenanteile (Eis, Hydrat), der Messbedingungen (relativ warme Temperaturen) und der systemetischen Fehler der Messmethode und Auswertung (vgl. Kap. 3.2.8.5) konnten nicht immer alle Parameter des Modells frei verfeinert werden. Mit der heutigen Messtechnik ist es deshalb nicht möglich, eindeutige Variationen der Hydratgitter für Kohlenstoffdioxid- und Methanhydrat mit dem Druck zu beobachten. Eine Zusammenstellung der Verfeinerungsergebnisse für die spezifischen Winkel und Abstände der die Struktur aufbauenden Polygone ist für die mittels in situ-Diffraktion untersuchten synthetischen Gashydrate im Anhang zu finden.

In der Hydratstruktur Typ I existieren drei kristallographisch unabhängige Sauerstoffatome, wobei ein Sauerstoffatom einen freien Positionsparameter hat. Die Variation der restlichen Sauerstoffpositonen beschreibt den Effekt von Druck, Temperatur und Gasfüllgrad beeinflusster Längen der Wasserstoffbrückenbindungen. Im Fall der H₂O-Methan-Hydrate konnte mittels Synchrotron-Diffraktion eine Verkürzung des Wasserstoffbrückenabstandes mit ansteigendem Druck beobachtet werden (s. Anhang Tab. A29). Die Konsequenz ist eine relative Volumenänderung der kleinen und großen Hydratkäfige. In der Tabelle 3.9 sind die Käfigvolumen der kleinen und großen Käfige (V_S , V_L)

Druck	V_L	V_S	$\frac{V_S}{V_L}$	Hydrat
[MPa]				
3.5	229.971	166.956	0.726	CH4_H_35_271
6.0	228.416	168.574	0.738	CH4_H_60_271
14.0	228.852	167.976	0.734	CH4_H_140_271
50.0	230.540	173.135	0.751	CH4_H_500_271
100.0	224.760	170.616	0.759	CH4_H_1000_271
1.5	229.644	170.688	0.743	CO2_H_15_273
2.0	230.635	168.084	0.729	CO2_H_20_273
3.0	230.005	170.508	0.741	CO2_H_30_273
4.5	230.295	169.320	0.735	CO2_H_45_273
5.0	230.859	167.892	0.727	CO2_H_50_273
6.0	230.536	168.828	0.737	CO2_H_60_273

Tabelle 3.9: Volumen der verschiedenen Hydratkäfige des Struktur-Typs I

bei ansteigenden Druck für H₂O-Methan- und D₂O-Kohlendioxidhydrat dargestellt. Zur Berechnung der jeweiligen Käfigvolumen wurde das Programm WinGX (Version 1.64.04) von L. J. Fazzugial [107] verwendet.

Tatsächlich wurde für Methanhydrat im Druckbereich von 3.5 - 100 MPaeine signifikante Änderung des relativen Volumenverhältnisses $\frac{V_S}{V_L}$ beobachtet. Das relative Volumenverhältnis steigt mit dem Druck an, wobei die Kompression des Volumens der großen Käfige stärker ist. Die Abbildung 3.25 verdeutlicht dieses mit dem Anstieg von $\frac{V_S}{V_L}$ mit steigendem Druck. Dieses Verhalten könnte durch den druck-/fugazitätsbedingten Anstieg des Gasfüllgrades der kleinen Käfige, wobei das Käfigvolumen im zeitlichen Mittel länger konstant ist, erklärt werden. Auf der anderen Seite kann auch der Aspekt, dass das CH₄-Molekül etwas zu klein ist um den großen Hydratkäfig auszufüllen, der Grund für eine bevorzugte Kompression dieses Volumens sein. Eine Käfig-spezifische Kompression wurde auch schon früher für Stickstoffhydrat von Chazallon [3] nachgewiesen.

Die Konsequenz des variierenden Volumenverhältnisses ist, dass die spezifischen Käfigvolumina (V_S, V_L) nicht aus den Gitterkonstanten oder der Kompressibilität direkt abgeleitet werden können. Die Berücksichtigung der individuellen Käfiggröße für die Vorhersage von Füllgraden Stabilitätsbedingungen über thermodynamische Modelle erscheint daher sehr wünschenswert.

Für D₂O-Kohlendioxidhydrat konnte keine signifikante Variation des relativen Volumenverhältnisses $\frac{V_S}{V_L}$ beobachtet werden, was auch durch den kleineren Druckbereich von 1.5 - 6.0 MPa in dem die Proben untersucht wurden erklärt werden kann. Es sei aber darauf hingewiesen, dass das gemittelte Volumenverhältnis bei niedrigen Drücken im Kohlendioxidhydrat tendenziell etwas größer ist als im Methanhydrat. Dieser Sachverhalt könnte durch das größere CO_2 -Molekül begründet sein. Denn das Käfigvolumen des kleinen Käfigs ist gerade ausreichend, um einem CO_2 -Molekül Platz zu bieten. Eine geringe Deformation des kleinen Käfigs aufgrund der Belegung mit einem CO_2 -Molekül



Abbildung 3.25: Druckabhängiges relatives Käfig-Volumenverhältnis von Kohlendioxid- und Methanhydrat Ausgefüllten Bunkt – Mittelment ellen D. O. CO. Hudretensben (1.5 – f.M.Be)

Ausgefüllter Punkt = Mittelwert aller D₂O-CO₂-Hydratproben (1.5 - 6MPa)

kann durch den größeren Abstand der O(2)-O(2) Sauerstoffatome von ≈ 2.87 Å im Vergleich zu einem O(2)-O(2)-Abstand von ≈ 2.70 Å im Methanhydrat beschrieben werden (vgl. Anhang Tab. A.3 und A.11).

3.2.8.4 Nicht-Stöchiometrische Gashydrate

Für die drei Hydratstrukturen (Typ I, Typ II und Typ H) wird generell angenommen, dass jeder Hydratkäfig maximal ein Gastmolekül bei mittleren Drücken aufnehmen kann. Daraus folgt ein ideales Gast/Wasser -Verhältnis von $G_{ast} * 5.75$ H₂O für die Hydratstruktur-Typ I und $G_{ast} * 5.6667$ H₂O für die Hydratstruktur-Typ II und $G_{ast} * 5.6667$ H₂O für die Hydratstruktur-Typ II. Ein abweichendes Verhalten wurde von Kuhs et al. [9] durch eine fraktionelle Doppelbesetzung der großen Hydratkäfige bei einem Druck oberhalb von 50 *MPa* für Stickstoffhydrat (Struktur-Typ II) veröffentlicht.

Das ideale Gast/Wasser -Verhältnis verdeutlicht, dass sich eine erhebliche Menge an Gas im Hydrat befinden kann. Die Kohlenwasserstoff-Gasdichten im Hydrat sind vergleichbar mit denen in hoch komprimierten Gasen, wobei ihre Dichte etwas geringer ist, als die der flüssigen Kohlenwasserstoffe. Diese Vergleichbarkeit von Gashydrat mit hoch komprimiertem Gas führt zu dem Wunsch, Gashydrate für Transport und Lagerung von Gasen zu nutzen, da diese Verdichtung bei vergleichsweise niedrigen Drücken erzielt werden kann.

3.2. PULVERDIFFRAKTOMETRIE

Natürliche Gashydrate sind als nicht-stöchiometrische Verbindungen thermodynamisch stabil, d.h. nicht alle Käfige der Hydratstruktur sind mit einem Gasmolekül besetzt. Einfache Gashydrate weisen oft mehr Wassermoleküle auf als durch das ideale Gast/Wasser-Verhältnis vorhergesagt wird. Normalerweise variiert das Verhältnis von G * 5.75 H₂O bis G * 19 H₂O für den Struktur-Typ I mit einem Gasfüllgrad (θ_S) für den kleinen Hydratkäfig von 0.3 - 0.9[4], begrenzt durch das Größenverhältnis von Gastmolekül zu Käfiggröße. Die großen Hydratkäfige haben normalerweise einen Gasfüllgrad (θ_L) von über 95% [4]. Experimentelle Untersuchungen und theoretische Berechnungen gemäß dem thermodynamischen Modell von van der Waals und Platteeuw [5] (Kap. 2.5.1) bestätigen, dass nur ein fraktioneller Anteil aller Hydratkäfige mit einem Gasmolekül besetzt sein muss. Die absoluten Gasfüllgrade der Gas-Hydrate waren bis jetzt noch nicht bekannt und wurden in dieser Arbeit erstmals mit *in situ*-Methoden untersucht.

1971 zeigte Davidson [36], dass die Besetzung der kleinen Hydratkäfige durch Gasmoleküle mit einer Größe < 5 Å unvollständig ist und die großen Hydratkäfige jeder Hydratstruktur nahezu vollständig besetzt sind. Mit der Methode der NMR–Spektroskopie bestimmten Ripmeester und Davidson [108] einen Füllgrad der kleinen Hydratkäfige (Struktur-Typ I) für ¹²⁹Xe-Hydrat, der um den Faktor 0.74 kleiner ist als der der großen Hydratkäfige dieser Struktur. Schon Glew [109] deutete an, dass häufig Gastmoleküle, deren Größen dem freien Käfigvolumen entsprechen, Gashydrate bilden, die stark vom idealen Gast/Wasser Verhältnis abweichen und somit nicht-stöchiometrisch sind.

Kleinere Gastmoleküle füllen bevorzugt die größeren Hydratkäfige und große Gastmoleküle können die Hydratstrukturen Typ I und Typ II bilden, ohne den kleinen Hydratkäfig zu füllen. Der Gasfüllgrad der Hydratkäfige für Struktur-Typ I oder Typ II wird im erheblichen Maße durch die Größe der Gastmoleküle bestimmt.

Der Füllgrad der Gashydrate wird häufig in Form der Hydratzahl *n* angegeben. Die Hydratzahl bestimmt das chemischen Potential von Wasser in der Hydratphase im thermodynamischen Phasengleichgewicht (s. Kap. 2.5.1.1). Auch ist es möglich, die Zersetzungsenthalpie der verschiedenen Hydratstrukturen anhand der Energie der Wasserstoffbrückenbindungen und der Füllung der Hydratkäfige abzuschätzen. Die Diskussion um die Dichte der Gashydrate beinhaltet die Diskussion um den Gasfüllgrad der Hydrate, denn die Dichte der nichtstöchiometrischen Gashydrate variiert mit dem Druck und den verschiedenen Gastmolekülen. Auch die elastischen Eigenschaften der Clathrat-Hydrate, wie die Schallgeschwindigkeit in kompaktierter Materie und dem daraus resultierenden Bulk-Modul sowie Scher-, Young-Modul und Poisson-Verhältnis sind von der Kristallstruktur sowie der Masse und damit dem Füllgrad der Hydratkäfige abhängig. Ebenso wird die thermische Leitfähigkeit und die Wärmekapazität von der Gashydratzusammensetzung beeinflusst.

3.2.8.5 Bestimmung des Gasfüllgrades der Hydratkäfige

Mit der Methode der Pulverdiffraktion wurden die fraktionellen Gasfüllgrade der kleinen und der großen Hydratkäfige (θ_S , θ_L) der Clathratstruktur Typ I für Kohlendioxid- und Methan-Hydrat unter isothermen Bedingungen in Abhängigkeit vom Gasdruck bestimmt. Die Hydrate wurden bei ausgewählten Druck-/Temperaturbedingungen synthetisiert (Kap. 3.1.5) und nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes bei diesen Bedingungen (*in situ*) gemessen. Zur Auswertung der Beugungsdiagramme wurde das Rietveld-Verfahren (Kap. 3.2.6) eingesetzt.

Die Intensitäten der gemessenen Beugungsreflexe enthalten die Informationen über den Gasfüllgrad der Hydratstruktur insbesondere die niedrig induzierten Reflexe. Die Intensitätswerte beinhalten systematische Fehler aufgrund der fehlerbehafteten Probenpräparation und der Messgeometrie. Als Fehlerquellen bei der Probenpräparation (Transformation von Eis und Gas zu Gashydrat) sind zu nennen die Ableseungenauigkeiten bei der Druck- und Temperaturkontrolle sowie die leichte Variation in der Qualität des Eispulvers, z.B. bedingt durch die Güte des Mörserns.

Zur Verminderung der Fehler aufgrund des nicht exakt eingestellten thermodynamischen Gleichgewichtes nach der Synthese der Hydratproben wurde die Probentemperatur kontinuierlich überprüft und die Proben erst nach einer Synthesedauer von min. zwei Wochen und keinem messbaren durch die Hydratbildung verursachten Gasdruckabfall untersucht. Auch wurde die Gasdruckkonstanz nach jedem Beugungsexperiment überprüft. Da die Kinetik der Gashydratbildung noch nicht im Detail bekannt ist, ist eine Aussage über die exakte Reaktionsdauer zur Erlangung eines thermodynamischen Gleichgewichtes nicht möglich. Die Transformation von Eis und Gas zu Gashydrat ist zunächst relativ schnell und verliert in der Nähe des Gleichgewichtes erheblich an Geschwindigkeit. Die synthetisierten Gashydratproben wiesen wenig oder kein Rest-Eis auf (Kap. 3.1.6). Am Ende der vorgegebenen Reaktionszeit war die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Druckabnahme nicht messbar, so dass die Einstellung eines "lokalen" thermodynamischen Gleichgewichtes im Hinblick auf die Einstellung der max. Gasfüllgrade in der gebildeten Gashydratphase gegeben war und nur bei vorhandenem Rest-Eis das "globale" Gleichgewicht während der Reaktionszeit nicht erreicht wurde.

Nicht-adäquate Parameter des kristallographischen Modells tragen insbesondere bei den vorgegebenen p/T-Bedingungen nahe am Zersetzungsdruck der Gashydrate und nahe der Schmelztemperatur von Eis zu einer korrelierten und damit fehlerbehafteten Berechnung der Intensitäten bei. So sind bei den relativ hohen Temperaturen die ADPs (Kap. 3.2.1) der Clathrat-Hydrate nicht sehr genau bekannt, und das Eispulver hat eine schlechte Qualität aufgrund der Rekristallisation, dem Vorhandensein von großen Einkristallen und der damit verbundenen nicht isotropen Orientierungsverteilung der Kristallite (vgl. Kapitel 3.2.6.3). Die Existenz einer Eisphase durch eine nicht vollständige Transforma-

3.2. PULVERDIFFRAKTOMETRIE

tion zum Gashydrat insbesondere nahe am Zersetzungsdruck kompliziert die Verfeinerung aufgrund der sich überlappenden Beugungsreflexe und der Notwendigkeit eines zweiten kristallographischen Modells. Der Resteisphasenanteil betrug durchschnittlich 2% (in Ausnahmefällen 30%) und führte dazu, dass die Modellparameter der Eisphase nicht frei angepasst werden konnten und diese nicht-adäquaten Parameter zusätzliche systematische Fehler beinhalten.

Darüber hinaus gibt es im Rietveld-Programm GSAS (Version 1998) keine Möglichkeit, die sphärischen Temperaturschwingungen der Gasmoleküle als solche zu beschreiben, sondern die Orientierungsfehlordnung der Gasmoleküle wird unter Berücksichtigung der kristallographischen Multiplizität für die Methanhydrate durch eine gleichmäßige Verteilung der Splitatom-Positionen angenähert (s. Kap. 3.2.6.6). Auch für die Kohlendioxidhydrate trifft dieses Modell für den kleinen Hydratkäfig zu. Im großen Hydratkäfig wird die Orientierungsfehlordnung durch zwei CO₂-Moleküle, deren Zentren wenig vom Käfigmittelpunkt verschoben sind und deren Ebenen der längeren Molekülachsen jeweils um 31° zur äquatorialen Käfigebene verschoben sind (s. Kap. 3.2.6.6), dargestellt. Die Verfeinerung der ADPs (Kap. 3.2.1) ist aufgrund dieser Vereinfachungen und der partiellen Aufhebung der Streubeiträge von Wasserstoff und Kohlenstoff bei der Neutronenbeugung (vgl. Kap. 3.2.2) im Fall der Methanhydrate stark fehlerbehaftet und nur bedingt möglich. Aus diesem Grund wurden die ADP basierend auf den in der Literatur bekannten Werten angepasst.

3.2.8.5.1 CO₂-Clathrat-Hydrat

Es existieren nur wenig veröffentlichte Daten zum Füllgrad der Hydratstruktur-Typ I für Kohlendioxid-Clathrat-Hydrat, wobei diese Daten nicht durch *in situ* Methoden ermittelt wurden. 1951 veröffentlichte Claussen [110] erstmals eine Hydratzahl von n = 6 für CO₂*nH₂O-Clathrat. Dieses bedeutet, dass die Hydratkäfige der Clathratstruktur im Mittel zu $\approx 95\%$ mit Gasmolekülen besetzt sind.

Davidson et al. [92] veröffentlichten Verhältnisse der Füllgrade der unterschiedlichen Hydratkäfigtypen für CO₂-Hydrat (Struktur-Typ I) von $\theta_S/\theta_L =$ 0.66, basierend auf den thermodynamischen Berechnungen von Parrish & Prausnitz und von $\theta_S/\theta_L = 0.12$ basierend auf der Abschätzung aufgrund des Massenwirkungsgesetzes nach der Methode von Miller & Strong [111, 92]. Den geringen Füllgrad der kleinen Hydratkäfige begründeten die Autoren mit der Geometrie der CO₂-Moleküle, die nur in den großen Hydratkäfigen eine Vorzugsorientierung aufweisen.

Uchida et al. [112] bestimmten Hydratzahlen von $n_1 = 7.68$ und $n_2 = 7.24$ bei den Druck-/Temperaturbedingungen von $p_1 = 4.56$ MPa, $p_2 = 3.93$ MPa und $T_1 = 282.2$ K, $T_2 = 276.2$ K für CO₂-Hydrat durch die Anwendung des thermodynamischen Modells (Kap. 2.5.1.1) und der Messungen mittels Ramanspektroskopie. Mit der Methode der ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmte Ripmeester [113] eine Hydratzahl von n = 7.0 für der CO₂-Hydrate in einem Temperaturbereich von $\approx 250 - 270$ K. Erste eigene Ergebnisse des druckabhängigen Füllgrades für Kohlendioxid-Clathrat-Hydrate wurden von Kuhs et al. veröffentlicht [10, 7].

Zur systematischen Untersuchung des druckabhängigen Füllgrades der CO₂-Clathrat-Hydrate wurden diese bei einer Temperatur von 273 K aus D₂O in einem Druckbereich von 1.5-6 MPa synthetisiert und bei diesen Bedingungen am D2B (ILL, Grenoble) mittels Neutronendiffraktion untersucht und nach der Rietveld-Methode ausgewertet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3.10 zusammengefasst.

Im untersuchten Fugazitätsbereich von 1.35 - 2.83 *MPa* haben alle Hydratkäfige des deuterierten CO₂-Clathrat-Hydrates (Struktur-Typ I) bei einer Temperatur von 273 *K* einen Füllgrad gemittelt über alle Hydratkäfige von 86 – 93% (Tab. 3.10). Mit der Fugazität nimmt dieser Füllgrad zunächst bis in den Fugazitätsbereich von 2.4 - 2.7 *MPa* zu. Oberhalb dieses Fugazitätsbereiches ist er nahezu konstant. Ähnliche Tendenzen zeigt die Dichte der untersuchten CO₂-Hydrate in Abhängigkeit vom Synthesedruck. Die Dichte von $\rho = 1.18 \ g/cm^3$ bei einer Fugazität von 1.35 *MPa* nimmt zunächst tendenziell mit dem Druck zu ($\rho = 1.20 \ g/cm^3$ bei einer Fugazität von 2.41 *MPa*) und ist dann bis zum Druck von 2.83 *MPa* konstant.

Fugazität	р	Füllgrad	Füllgrad	Füllgrad	Hydratzahl	Dichte
		$ heta_S$	$ heta_L$	$\frac{2}{8}\theta_S + \frac{6}{8}\theta_L$		
[MPa]	[MPa]	kleiner Käfig	großer Käfig	gesamt	n	$[g/cm^3]$
1.35	1.5	0.543(08)	0.962(3)	0.857(09)	6.71(07)	1.180(11)
1.35	1.5	0.509(13)	$1.026(4)^*$	0.897(14)	6.41(10)	1.191(16)
1.74	2.0	0.515(10)	0.970(4)	0.856(11)	6.72(09)	1.177(13)
2.41	3.0	0.699(09)	0.996(3)	0.922(09)	6.24(06)	1.199(10)
2.73	4.5	0.648(10)	0.996(3)	0.909(10)	6.33(07)	1.195(11)
2.73	4.5	0.684(16)	$1.020(4)^*$	0.936(16)	6.14(11)	1.204(17)
		0.693(16)	1.000	0.923(16)	6.23	
2.77	5.0	0.624(13)	1.008(3)	0.912(13)	6.30(09)	1.198(14)
2.83	6.0	0.642(08)	1.004(3)	0.914(09)	6.29(06)	1.196(10)

Tabelle 3.10: Druckabhängiger Füllgrad für deuteriertes CO₂-Clathrat-Hydrat (Typ I) bei einer Temperatur von 273 K

⁶ physikalisch nicht sinnvoll, erhöhter systematischer Fehler - zweite Zeile mit auf 1.0 festgehaltenem Wert für θ_L erzielt. Fugazität [114].

Die Hydratzahl n verringert sich im untersuchten Druckbereich von 6.7 auf 6.2 mit ansteigendem Druck und liegt somit in der Größenordnung der in der Literatur angegebenen und bei unterschiedlichsten Messbedingungen bestimmten Hydratzahlen von n = 6.0 - 7.24.

Bei der Betrachtung der individuellen Füllgrade der kleinen und großen Käfige (Tab. 3.10) zeigt sich, dass die kleinen Hydratkäfige des Struktur-Typs I für CO₂-Clathrat-Hydrat, wie in der Literatur vorhergesagt, im untersuchten Fugazitätsbereich einen Füllgrad θ_S von 50 – 70% annehmen. Die großen Hydratkäfige dieser Struktur sind dagegen nahezu vollständig mit CO₂-Molekülen

besetzt, d.h. sie haben einen Gasfüllgrad θ_L von 96 – 100%. In beiden Fällen nimmt der Füllgrad mit der ansteigenden Fugazität zunächst zu und ist dann ab einem Fugazitätsbereich von 2.4 - 2.7 MPa nahezu konstant. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit einer Adsorption nach Langmuir (vgl. Kap. 2.5.1.1 und Abb. 3.26).

Der geringere Füllgrad der kleinen Hydratkäfige von maximal $\approx 65\%$ im oberen Bereich der untersuchten Fugazitäten kann, wie im Kapitel 3.2.8.1.1 für die Gitterkonstanten ausgeführt durch die Konkurrenz zwischen der Fugazität des Gases und dem mechanischen Druck erklärt werden. Eine Zunahme des Füllgrades könnte aufgrund der Komprimierung des Käfigvolumens erschwert sein, lässt sich aber aus den Daten nicht mit Sicherheit ablesen. Die Anpassung



Abbildung 3.26: Langmuir-Isothermen für D₂O-CO₂-Clathrat-Hydrat (Typ I) bei einer Temperatur von 273 K

* die Fehlerbalken entsprechen den 1σ -Fehlern (statistische Fehler) der Rietveld-Analyse. Die von Munck und Parrish & Prausnitz angegebenen Langmuir-Isothermen für die großen Käfige sind sehr ähnlich und liegen in der Abbildung übereinander (fette Linie).

einer Langmuir-Isotherme an die gemessenen Datenpunkte ist für den individuellen Füllgrad der kleinen und der großen Hydratkäfige möglich (Abb. 3.26).

Der Vergleich (Tab. 3.11) der so ermittelten Langmuir-Konstanten mit den von Parrish & Prausnitz [26] sowie denen von Munck et al. [60] auf der Basis der statistischen Thermodynamik ermittelten Konstanten zeigt, wie erwartet, dass die Füllgrade der großen Hydratkäfige durch das thermodynamische Modell gut beschrieben werden. Die Füllgrade der kleinen Käfige zeigen eine Übereinstimmung mit dem Adsorptionsmodell nach Langmuir, wobei die Langmuir-Konstante einen kleineren Zahlenwert (Tab. 3.11) annimmt. Die Besetzung der kleinen Käfige ist im vorgegebenen Fugazitätsbereich geringer als aufgrund des thermodynamischen Modells für H₂O-Clathrat-Hydrat vorhergesagt wurde. Dieses kann darauf hindeuten, dass die intermolekularen (Kihara)-Potentiale des thermodynamischen Modells fehlerhaft sind und/oder ein echter Isotopenunterschied vorliegt.

	Munck et al.	Parrish & Prausnitz	Langmuir-Fit
kleine Käfige			
$C_S[MPa^{-1}]$	2.361	1.529	0.732(47)
große Käfige			
$C_L[MPa^{-1}]$	45.540	50.044	32(14)

Tabelle 3.11: Langmuir-Konstanten für deuteriertes CO₂-Clathrat-Hydrat (Typ I) bei einer Temperatur von 273K

3.2.8.5.2 CH₄-Clathrat-Hydrat

Für Methan-Clathrat-Hydrat existiert in der Literatur eine große Variation an Hydratzahlen, die nicht unter *in situ* Messbedingungen ermittelt wurden und die stets nicht überprüfte thermodynamische Annahmen zu Grunde legen. Glew [115] berechnete aus der thermodynamischen Zustandsgleichung und der Zersetzungsenthalpie bei einer Temperatur von 273 K eine Summenformel für Methanhydrat von $CH_4 * 5.77(12)$ H₂O. Handa [29] bestimmte kalorimetrisch die Zersetzungsenthalpie von Methanhydrat und gab eine Hydratzahl von n = 6.0 im Phasengleichgewicht bei 273 K an. Auch Davidson et al. [93] veröffentlichten eine Hydratzahl von n = 6.0 für Methanhydrat bei Standardbedingungen (T = 273 K, p = 0.1 MPa), ermittelt durch kalorimetrische Untersuchungen und die Bestimmung der Zersetzungsenthalpie. Ripmeester und Ratcliffe [37] bestimmten mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie bei einer Temperatur von T = 260 K ein Füllgradverhältnis der unterschiedlichen Hydratkäfige θ_L/θ_S der Struktur-Typ I von 0.14 und berechneten daraus auf der Basis der Thermodynamik eine Hydratzahl von n = 6.05(06).

Sum et al. [8] bestimmten das Füllgradverhältnis (θ_s/θ_L) der kleinen und großen Käfige mit der Methode der Raman-Spektroskopie in einem Temperaturbereich von 271 – 276 K und entsprechenden Drücken von Methanhydrat im Phasengleichgewicht mit Eis. Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik berechneten Sum et al. Hydratzahlen von 6.00-6.07 und die individuellen Füllgrade der verschiedenen Käfigtypen, wobei der Füllgrad der großen Käfige mit ansteigender Temperatur konstant bleibt und der Füllgrad der kleinen Käfige geringer wird. Auch Uchida et al. [116] nutzten die Raman-Spektroskopie und bestimmten Füllgradverhältnisse der individuellen Käfigtypen in einem Temperaturbereich von 273 - 278 K und einem Druckbereich von 3 - 7 MPa für Methanhydrat. Auf der Basis des thermodynamischen Modells errechneten Uchida et al. [116] eine nahezu konstante Hydratzahl von n = 6.2(2) für den untersuchten Temperatur-/Druckbereich. 2001 veröffentlichten Circone et al. [18] eine Hydratzahl von 5.891(20) für Methanhydrat durch die direkte volumetrische Bestimmung des Methangases während der Zersetzung des Hydrates.

Für die vorliegende Arbeit wurde die Druckabhängigkeit des Gasfüllgrades von Methanhydrat in einem Druckbereich von 3.5 - 100 MPa bei einer Temperatur von 271 K untersucht. Die Proben durch die Transformation aus H₂O-Eis bei einer Temperatur von 271 K und den verschiedenen ausgewählten Drücken im thermodynamischen Gleichgewicht synthetisiert (Kap. 3.1.5) und *in situ* mittels Synchrotronstrahlen-Diffraktion (ID15A, ESRF) untersucht. Die Diffraktogramme wurden nach der Rietveldmethode ausgewertet (Kap. 3.2.6), wobei die Ergebnisse in der folgenden Tabelle 3.12 dargestellt sind. Die Diffraktogramme der Neutronenbeugung an deuterierten CH₄-Clathrat-Hydraten konnten hinsichtlich der Füllgrade aufgrund der kohärenten Streulänge und der inkohärenten Streubeiträge des Wasserstoffs (Kap. 3.2.2.1) nicht ausgewertet werden.

Fugazität	р	Füllgrad	Füllgrad	Füllgrad	Hydratzahl	Dichte
		θ_S	$ heta_L$	$\frac{2}{8}\theta_S + \frac{6}{8}\theta_L$		
[MPa]	[MPa]	kleiner Käfig	großer Käfig	gesamt	n	$[g/cm^3]$
3.22	3.5	0.657(22)	$1.029(11)^*$	0.936(25)	6.14(17)	0.922(27)
		0.702(20)	0.980	0.911	6.32	
5.19	6.0	0.734(02)	0.980(07)	0.919(07)	6.26(05)	0.920(08)
10.12	14.0	0.743(13)	$1.036(07)^*$	0.963(15)	5.97(10)	0.927(16)
		0.763(12)	1.000	0.941	6.11	
30.81	50.0	0.871(02)	$1.026(07)^*$	0.987(17)	5.82(10)	0.934(17)
		0.893(12)	1.000	0.973	5.91	
89.86	100.0	0.885(15)	$1.064(07)^*$	$1.019(17)^*$	$5.64(10)^*$	0.943(17)
		0.946(14)	1.000	0.987	5.83	

Tabelle	3.12:	Druckał	ohängiger	Gasfüllgrad	für	CH ₄ -Clathrat-Hydrat	(Typ	I)
bei eine	r Tem	peratur	von 271 l	K				

* physikalisch nicht sinnvoll, erhöhter systematischer Fehler - zweite Zeile mit auf 1.0 festgehaltenem Wert für θ_L erzielt. Fugazität [117].

Die in der Tabelle 3.12 angegebenen Füllgrade für die großen Hydratkäfige des Methanhydrates nehmen zu einem überwiegenden Teil einen physikalisch sinnlosen Wert an. Denn aufgrund des Käfigvolumens und der Molekülgröße von CH₄ ist eine Doppelbesetzung der Hydratkäfige nicht möglich. Käfigfüllgrade von über 1 lassen sich nur durch erhöhte systematische Fehler, wie im Kapitel 3.2.8.5 beschrieben, erklären. Zur Analyse der Beugungsdiagramme wurden die Füllgrade der großen Käfige, nachdem gezeigt wurde, dass sie prinzipiell frei angepasst werden können, auf den Wert von 1 (Käfigfüllgrad = 100%) gesetzt. Die Korrelation der angepassten Füllgrade der kleinen und großen Hydratkäfige wird deutlich. Die Herabsetzung der Füllgrade der großen Käfige liefert in der Verfeinerung eine Erhöhung der Füllgrade der kleinen Käfige (s. Tab. 3.12).

Der gemittelte Füllgrad über alle Käfige des synthetischen Methanhydrates steigt bei einer Temperatur von 271 K im untersuchten Druckbereich mit dem Druck von 90% auf 100% an (siehe Tab. 3.12). Dieses entspricht einer Abnahme

der Hydratzahl von n = 6.3 nach n = 5.8 im Druckbereich von 3.5 - 100 MPafür CH₄*nH₂O. Die bei den niedrigen Drücken bestimmten Hydratzahlen sind vergleichbar mit denen von Sum et al. [8] und Uchida et al. [116] bei ähnlichen Druck-/Temperaturbedingungen bestimmten Werten von n = 6.07 - 6.00und n = 6.20. Die ermittelten Dichten des untersuchten Methanhydrates von $\rho = 0.92 - 0.94 \ g/cm^3$ (Tab. 3.12) entsprechen der Abhängigkeit des Füllgrades von ansteigendem Druck und zeigen für die gemittelten Füllgrade ein Adsorptionsverhalten nach dem thermodynamischen Modell von Langmuir.



Abbildung 3.27: Langmuir-Isothermen für CH₄-Clathrat-Hydrat (Typ I) bei einer Temperatur von 271 K

 * die Fehlerbalken entsprechen den 1σ -Fehlern (statistische Fehler) der Rietveld-Analyse. Die von Munck und Parrish & Prausnitz angegebenen Langmuir-Isothermen für die großen und die kleinen Käfige sind sehr ähnlich und liegen in der Abbildung übereinander.

Bei der Interpretation der individuellen Gasfüllgrade für die kleinen und großen Hydratkäfige wird sofort deutlich, dass der große Hydratkäfig im angegebenen Fugazitätsbereich innerhalb des Fehlers immer zu 100% besetzt ist (Abb. 3.27). Die in der Abbildung 3.27 eingezeichneten Fehler stellen den aus der Rietveld-Analyse errechneten statistischen Fehler der Datenpunkte dar. Der wirkliche Fehler, welcher auch systematische Fehler beinhaltet ist größer ($\approx 3 \sigma$), vgl. Kap. 3.2.8.5. Der Füllgrad der großen Käfige wird gut durch die von Parrish & Prausnitz [26] sowie von Munck et al. [60] berechneten Langmuir-Isothermen vorhergesagt, wobei zur Kalkulation der Langmuir-Konstanten auf der Basis der statistischen Thermodynamik das Modell von van der Waals und Platteeuw [5] zugrunde gelegt wurde (Abb. 3.27). Ein Anpassen der Langmuir-Isotherme zur Bestimmung der Langmuir-Konstanten an die experimentell bestimmten Füllgrade der großen Käfige für Methanhydrat ist nicht möglich, da diese im untersuchten Druckbereich aufgrund der fehlerbehafteten Bestimmung meist einen leicht größeren Wert als 1 annehmen.

	Munck et al.	Parrish & Prausnitz	Langmuir-Fit
kleine Käfige			
$C_S[MPa^{-1}]$	3.370	3.044	$0.472(105)^*$
$C_{S(\theta_{L,fix})}$			0.535(098)
große Käfige			
$C_L[MPa^{-1}]$	15.178	16.335	_

Tabelle 3.13: Langmuir-Konstanten für CH₄-Clathrat-Hydrat (Typ I) bei einer Temperatur von 271K

* erhöhter systematischer Fehler bei der freien Anpassung der Füllgrade.

Die von Parrish & Prausnitz [26] und von Munck et al. [60] angegebene theoretische Langmuir-Isotherme für den Füllgrad der kleinen Hydratkäfige des Methanhydrates weicht stark von der an die experimentellen Daten angepassten Isotherme ab (s. Abb. 3.27). Der Wert der theoretischen Langmuir-Konstanten ist um den Faktor 6 größer als der durch den Fit der Isotherme ermittelte Wert (Tab. 3.13).

Der Anstieg des Gasfüllgrades θ_S für die kleinen Käfige mit dem Druck kann im Fall der freien Verfeinerung nicht eindeutig als ein Langmuir-Verhalten interpretiert werden. Die Datenpunkte können durch den Fit einer Langmuir-Isotherme nicht genau beschrieben werden (Abb. 3.27), was durch die mit dem Druck ansteigende Konkurrenz zwischen Gasaktivität und Komprimierung der Hydratkäfige erklärt werden könnte (s. Kap. 3.2.8.1.1).

Diese Abweichung vom Langmuir-Verhalten tritt bei der Verfeinerung der CH_4 -Daten mit einem konstanten Füllgrad für die großen Hydratkäfige von 1 bzw. 0.98 (Tab. 3.12) nicht auf. Wobei der Füllgrad der kleinen Käfige im gesamten Fugazitätsbereich leicht zu nimmt und damit etwas näher an der Theorie der Physisorption nach Langmuir liegt (Abb. 3.27).

3.2.8.6 Das chemische Potential in der Hydratphase

Basierend auf der Regelmäßigkeit einer Kristallstruktur können die thermodynamischen Eigenschaften der Gashydrate quantitativ mit der statistischen Thermodynamik beschrieben werden. Van der Waals und Platteeuw [5] lieferten hierfür als erste ein mathematisches Modell zur Beschreibung der Gas- H_2O Wechselwirkung (s. Kap. 2.5).

Nach der Bildung von Gashydrat aus Eis und Gas ist das chemische Potential μ_w^H von H_2O in der Hydratphase bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gleich dem chemischen Potential μ_w^{α} in der Eisphase.

$$\mu_w^H(T, p, \theta) = \mu_w^\alpha(T, p) \tag{3.26}$$

Entsprechend der Solid-Solution-Theorie (Kap. 2.5.1) gilt für die Gleichgewichtsbedingungen

$$\Delta \mu_w^H = \delta \mu_w^\alpha und\mu_w^\beta - \mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^\alpha \tag{3.27}$$

Die linke Seite der Gleichung kann auch geschrieben werden als, $\Delta \mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^\alpha$, wobei μ_w^β das chemische Potential von H_2O in der fiktiven β -Modifikation und $\Delta \mu_w^H$ der Änderung des chemischen Potentials beim Übergang von H_2O in Eis zu H_2O in der Hydratphase entspricht. In Anbetracht der Kristallstruktur kann die Gleichung 2.23 für die Änderung des chemischen Potentials $\Delta \mu_w^0$ im thermodynamischen Gleichgewicht mit Eis für Gashydrate vom Typ I nach Parrish und Prausnitz [26] wie folgt formuliert werden:

$$\Delta \mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^\alpha = -RT \left[\frac{3}{23} ln(1 - \theta_L) + \frac{1}{23} ln(1 - \theta_S) \right], \qquad (3.28)$$

wobei θ_L der Käfigfüllgrad für den großen Käfig und θ_S der Käfigfüllgrad für den kleinen Käfig ist.

Unter Berücksichtigung des Langmuir-Modells in Kap. 2.5.1.1 und in Anbetracht der Tatsache, dass Gashydrate feste Lösungen (solid solution) sind, welche dem Raoultschen Gesetz gehorchen, ist es möglich mit dem thermodynamischen Modell Zersetzungsdrücke bei unterschiedlichen Temperaturen, Zersetzungsenthalpien und die Zusammensetzung der verschiedenen Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht zu berechnen.

Parrish & Prausnitz [26] berechneten auf der Basis der Theorie von van der Waals und Platteeuw und der Kihara-Potential-Funktion die chemische Potentialdifferenz von H₂O in der Hydratphase bei einer Temperatur von 273 K und einem Druck von 0 bar mit $\Delta \mu_w^H = 1264(200) J/mol$ für Cyclopropanhydrat Struktur-Typ I. Außerdem berechneten die Autoren Langmuir-Konstanten für verschiedene Clathrat-Hydrate sowie Hydrat-Gas-Gleichgewichte für Mehrkomponentensysteme. Auch Munck et al.[60] berechneten Langmuir-Konstanten für unterschiedliche Gashydrate durch die Anwendung des thermodynamischen Modells.

Davidson et al. [92] nutzten das thermodynamische Modell zur Diskussion der Stabilität der Hydratstrukturen Typ I und Typ II in Abhängigkeit von der Temperatur und der Gastmolekülgröße. Außerdem bestimmten Davidson et al. [93] mittels ¹²⁹Xe NMR-Spektroskopie das Verhältnis des Füllgrades der unterschiedlichen Käfige $\theta_S/\theta_L = 0.73(2)$ für Xe-Clathrat-Hydrat (Struktur-Typ I) und berechneten mit der Hydratzahl von n = 6.286(30) bei einer Temperatur von 273 K im Phasengleichgewicht ein chemisches Potential $\Delta \mu_w^H = 1297(110) J/mol.$

108
3.2. PULVERDIFFRAKTOMETRIE

Ripmeester & Ratcliffe [37] nutzten das thermodynamische Modell, um qualitative Analysemethoden, wie die ¹³C NMR-Spektroskopie zur Bestimmung der absoluten Füllgrade der verschiedenen Hydratkäfige für Kohlendioxidhydrat (Struktur Typ I) anzuwenden. Sie bestimmten experimentell des Verhältnis (θ_S/θ_L) der Gasfüllgrade des kleinen und des großen Käfigs, um dann entsprechend der Gleichung 3.28 mit dem chemischen Potential $\Delta \mu_w^H =$ 1297(110) J/mol die absoluten Gasfüllgrade der kleinen und großen Hydratkäfige zu berechnen.

Aus den mittels Beugungsmethoden bestimmten Gasfüllgraden der Hydratkäfige (θ_L , θ_S), den ermittelten Langmuir-Konstanten für Methanhydrat (Tab. 3.12, 3.13) sowie für deuteriertes Kohlendioxidhydrat (Tab. 3.10, 3.11) können nun umgekehrt mit der Gleichung 3.28 die Änderungen des chemischen Potentials von Wasser im Gashydrat $\Delta \mu_w^H$ bei einer Temperatur von 271 K, bzw. von 273 K für das deuterierte CO₂-Clathrat-Hydrat im jeweiligen Gleichgewicht bei ansteigender Fugazität berechnet werden.

Die Abbildung 3.28 zeigt die theoretischen chemischen Potentialdifferenzen $\Delta \mu_w^H$ von H₂O im CO₂-Hydrat, die aus den von Parrish & Prausnitz [26] sowie von Munck et al. [60] angegebenen Langmuir-Konstanten bei einer Temperatur von 273 K im Vergleich zu den Potentialen basierend auf den experimentell bestimmten Langmuir-Konstanten für deuteriertes CO₂-Hydrat (vgl. Tab. 3.11) berechnet wurden.



Abbildung 3.28: Chemisches Potential $\Delta \mu_w^H$ für D₂O-CO₂-Clathrat-Hydrat (Typ I) bei einer Temperatur von 273 K in Abhängigkeit von der Fugazität

Die Differenzen des chemischen Potentials für D₂O in der CO₂-Hydratphase ergeben am Zersetzungsdruck bei einer Temperatur von 273 K einen extrapolierten Wert von $\Delta \mu_w^H = 1122(138) J/mol$, der innerhalb des Fehlers vergleichbar mit dem von Davidson et al. [92] bestimmten chemischen Potential $\Delta \mu_w^H = 1297(110) J/mol$ für H₂O-Hydrate ist. Die angegebenen Fehler der berechneten chemischen Potentialdifferenzen für Kohlendioxidhydrat sind abgeschätzt aufgrund der Fehler der ermittelten Langmuirkonstanten für den kleinen und großen Hydratkäfig.

Die Stabilität der untersuchten Hydratphase scheint etwas geringer zu sein als vorhergesagt. Ein Maß für diese Tendenz sind die Langmuir-Konstanten. Die experimentell bestimmten Langmuir-Konstanten sind für den großen und den kleinen Hydratkäfig kleiner als die theoretisch berechneten (s. Tab. 3.11). Im Fall der kleinen Hydratkäfige liegt der experimentelle Wert deutlich außerhalb des Fehlerbereichs. Die experimentelle Langmuir-Konstante ist um $\approx 75\%$ kleiner als die aufgrund des thermodynamischen Modells kalkulierte Konstante. Wie in Kapitel 3.2.8.5 gezeigt wurde, könnte die Zunahme des Gasfüllgrades mit ansteigender Fugazität durch die Kompression des Hydratgitters eingeschränkt sein. Der Unterschied der theoretisch und experimentell ermittelten Langmuir-Konstanten könnte also durch fehlerhafte Annahmen für das thermodynamische Modell erklärt werden. Denn dieses Modell berücksichtigt nicht die druckabhängige Variation des Hydratgitters und die variierenden Wechselwirkungen der Gasmoleküle in den Hydratkäfigen (s. Kap. 2.5).



Abbildung 3.29: Chemisches Potential $\Delta \mu_w^H$ für CH₄-Clathrat-Hydrat (Typ I) bei einer Temperatur von 271 K in Abhängigkeit von der Fugazität

Die Abbildung 3.29 zeigt die chemischen Potentialdifferenzen von H₂O im CH₄-Clathrat-Hydrat $\Delta \mu_w^H$ entsprechend der thermodynamischen Berechnungen von Parrish & Prausnitz [26] und von Munck et al. [60] sowie die chemischen Potentialdifferenzen basierend auf den experimentell bestimmten Langmuir-Konstanten für eine Temperatur von 271 K. Die experimentell bestimmten Gasfüllgrade der großen Hydratkäfige liefern Werte > 1 und lassen somit kein Ergebnis der Gleichung 3.28 zu. Aus diesem Grund wurden die Werte der Füllgrade für die großen Käfige θ_L durch die vergleichbaren theoretischen Füllgrade basierend auf den von Parrish & Prausnitz [26] und Munck et al. [60] angegebenen Langmuir-Konstanten ersetzt. Die Werte der Füllgrade für den kleinen Käfig θ_S wurden ermittelt, indem bei der Analyse der Beugungsdiagramme teilweise ein kristallographisches Modell mit $\theta_L = 1$ vorgegeben wurde (Tab. 3.12). Allerdings limitiert diese Einschränkung die Aussagefähigkeit der hier berechneten chemischen Potentialdifferenzen, da diese, entsprechend der Gleichung 3.28, hauptsächlich durch den Füllgrad der großen Hydratkäfige θ_L bestimmt sind. Der Vergleich der experimentell ermittelten Potentialen mit den theoretischen Potentialen von Parrish & Prausnitz sowie Munck et al., beschreibt im Wesentlichen den Unterschied zwischen den Langmuir-Konstanten der kleinen Hydratkäfige (C_S).

Die chemischen Potentialdifferenzen von H₂O im Methanhydrat zeigen tendenziell ein in ähnlicher Weise abweichendes Verhalten wie diejenigen im Kohlendioxidhydrat. Am Zersetzungsdruck bei einer Temperatur von 271 K im Gleichgewicht mit Eis ergibt sich aus der Extrapolation ein $\Delta \mu_w^H =$ 1149(11) J/mol, welches vergleichbar ist mit dem ermittelten Wert für Kohlendioxidhydrat und dem von Davidson et al. [92] veröffentlichten Wert. Die angegebenen Fehler der berechneten chemischen Potentialdifferenzen für Methanhydrat sind abgeschätzt aufgrund des Fehlers der ermittelten Langmuirkonstanten für den kleinen Hydratkäfig.

Die tendenziell kleineren Zahlenwerte der chemischen Potentialdifferenzen des Wassers für Methanhydrat im Vergleich zu den von Parrish & Prausnitz [26] und von Munck et al. [60] kalkulierten Werte könnten auch hier durch die fehlerhaften Annahmen für das theoretische Modell und der Langmuir-Isotherme begründet sein. Besonders deutlich wird dieses im Fall der kleinen Hydratkäfige. Denn die in Abbildung 3.29 dargestellten chemischen Potentialdifferenzen diskreter Fugazitäten, berechnet aus den Zahlenwerten der theoretischen Füllgrade für θ_L und den experimentellen Daten für θ_S , verdeutlichen diese Abweichung.

Beim Vergleich der Potentialdifferenzen für Methan- und Kohlendioxidhydrat im Fugazitätsbereich von 2.2 - 3 MPa haben die CO₂-Clathrat-Hydrate einen höheren Wert und eine größere Stabilität, was durch die verschiedenen Molekülgrößen (CO₂, CH₄) und die unterschiedlichen Wechselwirkungskräfte (CO₂-D₂O, CH₄-H₂O) erklärt werden könnte. Das deuterierte Clathratgitter ist etwas größer (s. Abb. 3.20) als das aus H₂O-Molekülen bestehende Gitter und könnte so zu unterschiedlichen Gasfüllgraden der Käfige führen.

3.2.9 Fazit der Kristallstrukturuntersuchungen

Für die untersuchten Systeme der CO_2 -Clathrat-Hydrate und der CH_4 -Clathrat-Hydrate sind hier die Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchungen zusammengefasst.

- Die Gitterkonstanten des deuterierten CO₂-Clathrat-Hydrats werden bis zu einem Druck von 3 *MPa* mit dem Gasdruckanstieg größer. Oberhalb dieses Drucks nehmen die Gitterkonstanten bei weiterem Druckanstieg ab. Im niederen Druckbereich überwiegt die Aktivität des CO₂-Gases und führt zu einem druckabhängigen Einbau der Gasmoleküle in das Hydratgitter, während bei höheren Drücken einer weiteren Zunahme des Füllgrades wohl die verstärkte Komprimierung des D₂O-gitters entgegenwirkt.
- Die Gitterkonstanten des CH₄-Clathrat-Hydrats werden wie erwartet mit dem ansteigenden Gasdruck kleiner.
- Die druckabhängigen Gitterkonstanten der deuterierten Struktur für CO₂-Clathrat-Hydrat sind im untersuchten Druckbereich etwas größer als die des CH₄-Clathrat-Hydrats, was durch das etwas größere CO₂-Gasmolekül erklärt werden kann.
- Die druckabhängigen Gitterkonstanten des CH₄-Clathrat-Hydrats sind im untersuchten Druckbereich kleiner als die des deuterierten CH₄-Clathrat-Hydrats. Dieser Isotopeneffekt entspricht dem im hexagonalem Eis und zeigt darüber hinaus eine Druckabhängigkeit.
- Tendenziell scheint die Kompressibilität des deuterierten Kohlendioxidhydrates größer zu sein als die des deuterierten Methanhydrates. Die größeren Gitterkonstanten des CO₂-Hydrates und der etwas geringere Füllgrad der kleinen Hydratkäfige im untersuchten Druckbereich können zur besseren Kompressibilität der schwächeren Wasserstoffbrücken führen.
- Erstmals wurde gezeigt, dass die isotherme Kompressibilität des deuterierten Methanhydrates ($K_T = 7.5(4) MPa$) größer ist als die des nicht deuterierten Hydrates ($K_T = 8.5(6) MPa$). Die größeren Käfige der D₂O-Struktur lassen sich im untersuchten Druckbereich leichter komprimieren.
- Die ermittelte isotherme Kompressibilität für Methanhydrat ($K_T = 8.5(6) MPa$) ist innerhalb der Fehler mit der durch dynamische Methoden ermittelten und in der Literatur angegebenen Kompressibilität ($K_T = 8.28 MPa$) vergleichbar.
- Für H₂O-Methanhydrat wurde im Druckbereich von 3.5 100 MPa eine Änderung des relativen Volumenverhältnisses der unterschiedlichen Hydratkäfige $\frac{V_S}{V_L}$ beobachtet. Das Volumenverhältnis steigt mit dem Druck an und verdeutlicht die bevorzugte Kompression des Volumens der großen Käfige. Der mit ansteigender Fugazität zunehmende Füllgrad der kleinen Käfige könnte zu einer Hinderung der Volumenabnahme dieses Käfigs führen. Auf der anderen Seite könnte die bevorzugte Kompression des Volumens der großen Käfige auch durch das CH₄-Molekül, das etwas zu klein ist, um den großen Hydratkäfig optimal auszufüllen begründet sein.
- Für D₂O-Kohlendioxidhydrat konnte keine signifikante Variation des relativen Volumenverhältnisses der unterschiedlichen Hydratkäfige $\frac{V_S}{V_L}$ beob-

3.2. PULVERDIFFRAKTOMETRIE

achtet werden, was durch den kleineren Druckbereich von 1.5-6.0 MPa, in dem die Proben untersucht wurden, erklärt werden kann.

- Das mittlere Volumenverhältnis ist bei einem niedrigen Druck im Kohlendioxidhydrat etwas größer als im Methanhydrat. Dieser Sachverhalt könnte durch das größere CO₂-Molekül begründet sein, denn das Käfigvolumen des kleinen Käfigs ist gerade ausreichend, um einem CO₂-Molekül Platz zu bieten.
- Im Fugazitätsbereich von 1.35-2, 83 MPa wurden für deuteriertes CO₂-Clathrat-Hydrat bei einer Temperatur von 273 K in situ-Hydratzahlen von n = 6.7 - 6.2 bestimmt.
- Die kleineren Hydratkäfige der Struktur-Typ I des deuterierten CO₂-Clathrat-Hydrates sind im untersuchten Fugazitätsbereich bei einer Temperatur von 273 K zwischen 50 70% mit Gasmolekülen besetzt. Die großen Hydratkäfige sind zwischen 95 100% mit CO₂-Gasmolekülen besetzt.
- Die Physisorption der Gasmoleküle in den großen und kleinen Käfigen für CO₂-Hydrat mit der Hydratstruktur Typ I können durch Langmuir-Isothermen beschrieben werden.
- Die ermittelte Langmuir-Konstante ($K_S = 0.732(47) MPa$) für den kleinen Hydratkäfig des deuterierten CO₂-Hydrats hat einen viel kleineren Wert als die von Parrish & Prausnitz [26] sowie von Munck et al. [60] auf der Basis der statistischen Thermodynamik berechneten Konstanten. Dieser Sachverhalt kann durch die eingeschränkte Möglichkeit des Einbaus der relativ großen CO₂-Gasmoleküle in die Hydratkäfige aufgrund der durch den Druck deformierten Käfige begründet sein.
- Im Fugazitätsbereich von 3.5-100 MPa wurden für CH₄-Clathrat-Hydrat bei einer Temperatur von 271 K Hydratzahlen von n = 6.3-5.8 bestimmt.
- Der Gasfüllgrad der großen Käfige der Hydratstruktur Typ I für CH₄-Clathrat-Hydrat beträgt im untersuchten Fugazitätsbereich bei einer Temperatur von 271 K für alle Proben $\approx 100\%$.
- Der Gasfüllgrad der kleinen Käfige der Hydratstruktur Typ I für CH₄-Clathrat-Hydrat beträgt im untersuchten Fugazitätsbereich bei einer Temperatur von 271 K 70 – 95%, wobei die Adsorption der CH₄-Gasmoleküle nur unter Berücksichtigung erhöhter systematischer Fehler bei der Messung und Verfeinerung (Korrelation der Füllgrade von kleinen und großen Käfigen) als Langmuir-Verhalten beschrieben werden kann. Die ermittelte Langmuir-Konstante ist um \approx 70% kleiner als die von Parrish & Prausnitz [26] sowie von Munck et al. [60] auf der Basis der statistischen Thermodynamik vorhergesagten Konstante.
- Die Berechnung der chemischen Potentialdifferenz für Wasser in der Hydratphase am jeweiligen Zersetzungspunkt für D₂O-CO₂- und H₂O-CH₄-

Hydrat ($\Delta \mu_{w,CO_2}^H = 1122(138) J/mol, \Delta \mu_{w,CH_4}^H = 1149(12) J/mol)$ basierend auf den experimentell bestimmten Langmuir-Konstanten und ist innerhalb der Fehler vergleichbar mit dem von Davidson [92] veröffentlichten chemischen Potential ($\Delta \mu^H = 1297(110) J/mol$).

- Bei kleinen Fugazitäten 2.2 3 MPa haben die chemischen Potentialdifferenzen von Wasser im deuterierten CO₂-Clathrat-Hydrat einen höheren Wert als im nicht deuterierten Methanhydrat, was durch die unterschiedlichen Wechselwirkungskräfte (CO₂-Wasser, CH₄-Wasser) und das größere deuterierte Hydratgitter erklärt werden könnte.
- Die in dieser Arbeit ermittelte druckabhängige chemische Potentialdifferenz für Wasser in der Hydratphase ist immer kleiner als die von Parrish & Prausnitz [26] sowie von Munck et al. [60] auf der Basis der statistischen Thermodynamik vorhergesagten chemischen Potentialdifferenzen. Dieser Sachverhalt entspricht den experimentell bestimmten, kleineren Langmuirkonstanten und ist wahrscheinlich in den fehlerhaften Annahmen des thermodynamischen Modells, welches eine Variation der Hydratstruktur mit dem Druck und die Wechselwirkungen der eingeschlossenen Gasmoleküle mit dem variierenden Hydratgitter nicht berücksichtigt, begründet.

3.3 Raman-Spektroskopie

Moleküle können durch zugeführte Energie in Rotationen um ihren Schwerpunkt versetzt werden. Die Energiebeiträge der Rotation sind sehr klein (Wellenzahlen $\nu < 100 \ cm^{-1}$). Darüber hinaus können die Moleküle auch in Schwingungen versetzt werden. Die Atome des Moleküls schwingen um ihre Gleichgewichtslage im Molekül. Die Schwingungsenergie ist größer als die Rotationsenergie (Wellenzahlen $\nu = 100 - 4000 \ cm^{-1}$). Die Schwingungen und Rotationen gehorchen Quantengesetzen, so dass diskrete Rotations- und Schwingungsspektren entstehen. Die Molekülspektren können prinzipiell in Absorption und Emission beobachtet werden.

Die auch zu den Molekülspektren gehörenden Raman-Spektren sind Streuspektren. Das Licht tritt in Wechselwirkung mit den Molekülschwingungen und -rotationen und erleidet dadurch eine Wellenlängenänderung, so dass das Streulicht eine andere Wellenlänge hat als das eingestrahlten Licht. Die Wellenlängenunterschiede sind unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahlte Lichtes, aber charakteristisch für das durchstrahlte Medium. In der Raman-Spektroskopie werden im wesentlichen Schwingungsspektren beobachtet. Die Molekülspektren geben Auskunft über die Art der Moleküle, ihren Bindungszustand, über Assoziation und Polymerisation, über die Bindungskräfte zwischen den Atomen und Molekülen sowie ihre Massen.

3.3.1 Der Raman-Effekt

Für den Raman-Effekt ist eine Änderung der Polarisierbarkeit mit der Schwingung maßgeblich. Licht von höherer Frequenz, als den Molekülschwingungen entspricht, verschiebt die Elektronenwolke des Moleküls in erzwungener Schwingung mit gleicher Frequenz gegen die Atomkerne, die diesen hochfrequenten Schwingungen nicht zu folgen vermögen. Es tritt eine Phasenverschiebung ein, so dass das Raman-Licht inkohärent ist.

Normalerweise schwingen die Elektronen mit derselben Frequenz wie das sie anregende Licht und geben Anlass zu einer kohärenten Streustrahlung, der Rayleigh-Strahlung. Diese Streustrahlung hat die gleiche Energie wie das eingestrahlte Licht, da die meisten Lichtquanten, die auf die Moleküle auftreffen, elastisch, ohne Energieverlust gestreut werden.

Einige Lichtquanten geben aber einen Teil ihrer Energie in unelastischem Stoß an die Moleküle ab, die dadurch zu Schwingungen und Rotationen angeregt werden. Die Molekülenergie nimmt dabei zu, der Rest der Lichtquantenenergie wird als Strahlung mit der charakteristischen Frequenz beobachtet, Stokessche Linien (rotverschobene Raman-Strahlung). Befand sich bei der Bestrahlung das Molekül bereits im angeregten Zustand, dann besteht auch die Möglichkeit, dass Schwingungs- oder Rotationsenergie des Moleküls an das Lichtquant, das mit diesem Molekül in Wechselwirkung tritt, abgegeben wird. In diesem Fall



Abbildung 3.30: Rayleigh-Strahlung und Raman-Licht

beobachtet man die anti-Stokessche Linien (blauverschobene Raman-Linie) vgl. Abb. 3.30.

3.3.1.1 Intensität der Raman-Linie

Die inkohärente Raman-Strahlung ist von äußerst geringer Intensität. Sie ist proportional der Zahl der streuenden Moleküle und damit der Dichte bzw. Konzentration der Substanz. Ferner ist die Intensität der Raman-Linie abhängig von der Intensität des anregenden Lichtes und proportional der vierten Potenz der Erregerfrequenz $(I \propto \nu_0^4)$; je kurzerwelliger das Erregerlicht ist, um so intensiver ist das Raman-Spektrum.

In Bezug auf die Kernschwingung hängt die Intensität von der Symmetrie und Amplitude ab. Mit wachsender Amplitude wächst die Intensität, während die Symmetrie der Schwingungen bewirken kann, dass die Intensität Null wird. Einen geringen Einfluss übt auch die Schwingungsfrequenz aus; die Amplitude wächst mit abnehmender Frequenz. Bezogen auf den Bindungszustand hängt die Intensität davon ab, ob und wie stark die streuenden Elektronen von der Kernschwingung beeinflusst werden, bei einer Ionenbindung verschwindet die Raman-Strahlung.

Die blauverschobene Raman-Linie ist schwächer als die rotverschobene mit gleicher Frequenz. Denn für eine Blauverschiebung muss sich das Molekül zu Beginn des Streuprozesses im Schwingungszustand befunden haben, muss während des Streuprozesses zu schwingen aufgehört und die Schwingungsenergie zugleich mit der eingestrahlten Energie $h\nu_0$ als Streuenergie $h\nu_0 + \hbar\omega$ mit der blauverschobenen Frequenz $\nu_0 + \omega$ abgestrahlt haben. Das Intensitätsverhältnis zwischen blau- und rotverschobener Linie J_b/J_p wird also wesentlich davon abhängen, wie groß der Prozentsatz der Moleküle ist, die sich im Schwingungszustand mit der Energie $E_p + \hbar \omega$ befinden. Dieser Prozentsatz wird durch den Boltzmannschen Energieverteilungssatz geregelt, welcher die Anzahl der Moleküle angibt, die sich nicht im Grundzustand E_p , sondern im angeregten Zustand $E_p + \hbar \omega$ befinden, durch:

$$N_{\hbar\omega} = N e^{-(\hbar\omega/kT)} \tag{3.29}$$

Nist die Zahl der vorhandenen Moleküle, k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur. Mit wachsender Schwingungsenergie nimmt die Zahl der schwingenden Moleküle ab. Daraus folgt, dass die blauverschobenen Linien der niederfrequenten Schwingungen intensiver als die der hochfrequenten Schwingungen sind.

Der Einfluss der Temperatur auf die Intensität ist im allgemeinen gering, da sich im Normalfall bei Zimmertemperatur 99% der Moleküle im Grundzustand befinden. Normalerweise wirkt eine Temperaturerhöhung linienverbreiternd, und die relative Intensität der blauverschobenen Linie nimmt zu.

Auch experimentelle Faktoren beeinflussen die Raman-Intensität. Doch lassen sich diese Faktoren nur sehr schwer bestimmen. Deshalb werden im allgemeinen keine absoluten Intensitätsmessungen durchgeführt, sondern man gibt auf einen Standard bezogene Relativwerte an.

3.3.1.2 Struktur der Raman-Linie

Die unmittelbare Umgebung der Rayleigh-Linie weist einen starken Untergrund auf, da die gestreute Erregerlinie meist überexponiert und damit verbreitert ist. Eine weitere Linienverbreiterung kommt durch die Molekülrotation, Gitterschwingung im Kristall, Temperaturbewegung (Doppler-Effekt) und dem Einfluss der zwischenmolekularen Kräfte zustande.

Auch die Raman-Linien sind nur selten scharf, im allgemeinen diffus und verbreitert. Die zu symmetrischen Schwingungen gehörigen Schwingungen sind oft schärfer als die zu antisymmetrischen und entarteten Schwingungen gehörigen. Die Ursachen für eine Verbreiterung sind vielfältig. Es entstehen Verbreiterungen durch den Doppler-Effekt, da sich die Moleküle gleichzeitig fortschreitend und drehend bewegen. Durch das Auftreten von Isotopen und der gering unterschiedlichen Frequenzen kommt es zur Linienverbreiterung. Die Anharmonizität der Schwingung kann ebenfalls eine Verbreiterung bewirken. Auch die zwischenmolekularen Kräfte verursachen Verbreiterung. Bei Schwingungen von Molekülen als Gast im Gitter können die, mit den Dichteschwankungen, fluktuierenden elektrischen Felder das innere elektrische Feld überlagern und bewirken so Änderungen der Frequenz und Symmetrie der Schwingung. Da die Eigenbewegung der Moleküle mit steigender Temperatur zunimmt, ist es verständlich, dass die Linienschärfe mit zunehmender Temperatur abnimmt.

3.3.2 Raman-Spektrum mehratomiger Gasmoleküle

Für die Struktur des Methanmoleküles CH₄ bilden die vier Wasserstoffatome ein regelmäßiges Tetraeder in dessen Zentrum sich das Kohlenstoffatom befindet. Aufgrund dieser kubischen Symmetrie zeigt Methan kein Rotationsspektrum, da sich das induzierte Dipolmoment bei der Rotation der Kugel nicht ändert. Das Methangas zeigt im Raman-Spektrum drei Linien mit $\Delta \nu_1 = 2914.2 \ cm^{-1}(A_1), \Delta \nu_3 = 3022 \ cm^{-1}(F_2)$ und $\Delta \nu_2 = 3071.5 \ cm^{-1}(E)$ [118], wobei die intensivste Bande die Wellenzahl von 2914.2 cm^{-1} hat und komplett polarisiert ist.

Das fünfatomige tetraedrische Methanmolekül hat vier Normalschwingungen, eine symmetrische (A_1) , eine zweifach entartete (E) und zwei dreifach entartete (F_2) Schwingungen, siehe Abbildung 3.31. Alle Schwingungen sind Raman aktiv und nur zwei sind IR aktiv $(\nu_3 = 3018.4 \text{ cm}^{-1}, \nu_4 = 1306.2 \text{ cm}^{-1})$.



Abbildung 3.31: Normalschwingungen des fünfatomigen tetraedrischen Methanmoleküls.

Die Zuordnung der Normalschwingung $\nu_2(E)$ zu der spektroskopisch bestimmten Raman-Linie bei 3071.5 cm^{-1} ist zunächst nicht ganz eindeutig. Denn diese Schwingungsfrequenz ist vergleichbar mit der C-H-Streckschwingung entsprechend den Normalschwingungen ν_1, ν_3 . Zusätzlich zeigt das IR-Spektrum eine kombinierte Bande aus einer aktiven und einer inaktiven Normalschwingung bei einer Frequenz von 1520 cm^{-1} . Die Zuordnung der Frequenz von 1520 cm^{-1} zur Normalschwingung $\nu_2(E)$ für das Methanmolekül ist möglich auf der Basis, dass die Raman-Linie bei 3071.5 cm^{-1} der erste Oberton dieser Frequenz ist. Das Auftreten der ersten Obertonfrequenz $2\nu_2$ im Raman-Spektrum im Gegensatz zum Nicht-Vorhandensein der Normalschwingungsfrequenz kann durch den Sonderfall der Fermi-Resonanz erklärt werden. Die Frequenzen $2\nu_2$ und ν_1 sind nahe beieinander. Der Anteil der angeregten Obertonfrequenz $2\nu_2$, der der Schwingung von A_1 entspricht, kann mit der Frequenz ν_1 in Resonanz stehen und so die höhere Intensität von $2\nu_2$ hervorrufen.

Gasmolekül	Schwingung	Frequenz	
		$\nu_{Vakuum}[cm^{-1}]$	
CH_4	$\nu_1(A_1)$	2914.2 (R.)	
	$\nu_2(E)$	$\approx 1526^*$	
	$\nu_3(F_2)$	3020.3 (I.R.)**	
	$ u_4(F_2) $	1306.2 (I.)	

Tabelle 3.14: Frequenzen der Normalschwingungen gasförmiger CH_4 -Moleküle [118]

(R.)=Raman-Spektrum, (I.)=IR-Spektrum

* berechnet aus der Kombinationsschwingung $\nu_2 + \nu_3 = 4546 \ cm^{-1}$, die im IR-Spektrum sichtbar ist.

**=Mittelwert Raman u. IR-Frequenz

3.3.3 Bisherige Gashydrat-Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie

Generell können spektroskopische Untersuchungen der Clathrat-Hydrate Informationen über den Charakter der Gastmoleküle in den verschiedenen Käfigen, den relativen Gasfüllgrad für die verschiedenen Käfigtypen und über die Bildungs-Kinetik der unterschiedlichen Gashydrat-Strukturen liefern.

Erste Raman-Spektren von natürlichen Gashydraten wurden von Sum [8] veröffentlicht. Kohlendioxid-Hydrate wurden von Uchida et al. [112] untersucht. Mittels Raman-Spektroskopie wurde die Dichte im Temperaturbereich von 282 - 269 K bei Drücken von 4.56, 3.93 MPa während der Bildung der CO₂-Hydrate aus Wasser und Gas bestimmt. Außerdem führten Uchida et al. [119] in situ-Raman-Spektroskopische Untersuchungen an in Wasser gelösten CO₂-Molekülen und an CO₂-Hydrat durch. Für beide Systeme ist die Struktur der umhüllenden Wassermoleküle ähnlich, wobei in der Lösung ohne Hydrat die CO_2 -H₂O-Abstände etwas geringer sind. Ikeda et al. [120] nutzten die polarisierte Raman-Spektroskopie, um am CO₂-Hydrate-Einkristall die Orientierung der großen Käfige und des CO₂-Moleküls zu analysieren. Mit der Kombination der Methoden der Mikrothermometrie und der Raman-Spektroskopie untersuchten Murphy et al. [121] den Effekt von Clathrat-Hydrat auf die Restflüssigkeit in karbonatigen, wässrigen Einschlüssen. Beim Abkühlen der Einschlüsse während der Clathrat-Hydrat-Bildung konnte eine differentielle Partitionierung der Komponenten der Flüssigkeit beobachtet werden.

Nicht nur Kohlenoxid-Hydrate sind mittels Raman-Spektroskopie untersucht worden, sondern auch Methanhydrate. Uchida et al. [122] untersuchte mit dieser Methode den Bildungsmechanismus von Methanhydrat aus CH₄-gesättigter, wässriger Lösung bei einem Druck von 6.6 MPa und einer Temperatur von 287.1 K. Die charakteristische CH₄-Raman-Linie in der wässrigen Lösung zeigte eine Schwingungsfrequenz zwischen den CH₄-Schwingungsfrequenzen im großen und im kleinen Käfig der Hydratstruktur. Die freie Energie zur Nukleation von Methanhydrat entsprach der Bildungsenergie des großen Hydratkäfigs und ist größer als die zu überwindende Energie bei der Bildung von CO_2 -Hydrat. Darüber hinaus untersuchten Uchida et al. [116] synthetische Methanhydrate bei Temperaturen von 273.2 – 278.4 K und Drücken von 3 – 7 MPa sowie natürliches Methanhydrat und bestimmten eine konstante Hydratzahl von 6.2(2). Auch Sum et al. [8] charakterisierten mittels Raman-Spektroskopie und der thermodynamischen Theorie Hydratzahlen für Methanhydrat bei Temperaturen von 273.65 – 276.65 K und den entsprechenden Gleichgewichtsdrücken.

Chazallon et al. [39] nutzten die Methode der Raman-Spektroskopie zur Analyse von synthetischen Luft-Clathrat-Hydraten und beschrieben für dieses Mischgashydrat (N_2/O_2) aufgrund der Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Schwingungsbanden einen mit ansteigendem Druck bevorzugten Einbau von Sauerstoffmolekülen in das Hydratgitter. Außerdem beobachteten sie ein asymmetrisches Peakprofil für die Molekülschwingung des Sauerstoffs in einer Lufthydratprobe, präpariert bei einem Druck von 30 *MPa* und einer Temperatur von 271 *K*.

Dass sich die Raman-Spektroskopie gut zur Bestimmung des Strukturtyps der Gashydrate eignet, zeigten Subramanian et al. [123], indem sie Methan-Ethan-Hydrate aus unterschiedlichen Methan-Ethan-Gasgemischen synthetisierten und untersuchten. Bei einer Temperatur von 274.2 K und einem Anteil von 71 – 73 mol% CH₄ wurde ein Strukturwechsel von Typ I zu Typ II beobachtet.

3.3.4 Mikro-Raman-Spektrometer



Abbildung 3.32: Mikro-Raman-Spektrometer

Die Abbildung 3.32 skizziert das verwendete Mikro-Raman-Spektrometer (Modell 260) der Firma Dilor mit den wichtigsten Bausteinen, der intensiven monochromatischen Laserlichtquelle, dem Mikroskop zur Anordnung der Proben, den leistungsfähigen Monochromatoren und dem Detektor. Zu den einzelnen Bausteinen des Raman-Spektrometers wird das Erregerlicht und das Streulicht über optische Lichtleiter (Fiberglas) und optomechanische Verbindungen transportiert.

Als Lichtquelle dient ein Argon-Ionenlaser (Innova 70-Serie) der Firma Coherent, der eine Erregerlinie von 514.5 nm emittiert. Diese Lichtquelle hat den Vorteil, dass sie sehr intensives, monochromatisches und polarisiertes Licht liefert.

Der Laserstrahl wird über ein Mikroskop (Nikon) mit einem XY-Mikrotisch auf die Probe fokussiert. Das Streulicht wird unter einem Winkel von 180° betrachtet und dazu auf den Eintrittsspalt (0.125 mm) des Spektrometers gesammelt. Zur Fokussierung des Laserstrahls dienen mehrere Objektive, und störende schwache Linien der Plasmaentladung im Laser werden herausgefiltert (gefärbter Glasfilter Kif-Cyan). Das nicht polarisierte Laserlicht hat am Probenort auf dem XY-Mikrotisch im Mikroskop-Betrachtungsfeld eine Leistung von 150 mW. Eine am Mikroskop angebrachte TV-Kamera mit Monitor ermöglicht die Visualisierung des Probenfeldes und des Laserspots.

Der Monochromator dient zur spektralen Zerlegung des Streulichtes. Wegen der geringen Intensität der Raman-Streuung ist hochwertige Optik erforderlich.

Ein spektrales Auflösungsvermögen von 8 cm^{-1} für ein Betrachtungsfeld von 700 cm^{-1} wird durch einen justierbaren, holographischen Gittermonochromator (1800 l/mm) mit geringem Falschlichtanteil erreicht. Zum Schutz des Detektors vor 'Erblindung' ist der Eingang des Monochromators mit einem Filter (RG610) versehen, der Wellenlängen unterhalb von 610 nm aus dem Laserstrahl herausfiltert.

Vom Austrittsspalt fällt das Licht auf den optischen Vielkanaldetektor mit intensivierten Photodiodenarray (1024 Pixel, 700 intensiviert). Alle Detektorbestandteile sind in einer hermetisch geschlossenen Box montiert und werden durch Peltierkühlung auf einer Temperatur von $-30^{\circ}C$ gehalten.

Zur Kalibrierung des Raman-Spektrometers wurde der Gittermonochromator vor jeder Messung mit einer Neonlampe (Linie 585.5 nm) justiert.

3.3.5 Versuchsdurchführung

Raman-Spektren wurden von synthetischen, wiedergewonnenen Gashydratproben (Kap. 3.1.5.2) mit dem zuvor beschriebenen Raman-Spektrometer (Kap. 3.3.4) aufgenommen. Hierzu wurden die pulverigen Proben in einer speziellen Kühlzelle (Linkam TMS 600) bei einer Temperatur von $120 \pm 10 \ K$ auf dem XY-Mikrotisch des Mikroskops am Raman-Spektrometer platziert.

Die Kühlung der Probenzelle erfolgt durch einen kontinuierlichen Strom aus verdunstendem flüssigen Stickstoff, über die Strömungsgeschwindigkeit des gasförmigen Stickstoffs kann die Temperatur der Kühlzelle eingestellt werden. Die Kühlzelle besteht aus einem Metallgehäuse, welches am Boden und im Deckel mit einem Glasfenster versehen ist. Die Probe befindet sich innerhalb des Metallgehäuses auf einem Metallteller, der durch den direkten Durchfluss des kalten Gases gekühlt wird. Zusätzlich wird der Innenraum der Zelle mit demselben Prinzip gekühlt. Das Zufrieren des Glasfensters im Deckel der Zelle wird durch das Anpusten mit kaltem Stickstoffgas verhindert. Das Kühlmittel, der flüssige Stickstoff, befindet sich in einem Vorratsdewar und gelangt über einen isolierten Schlauch in die Zelle. Zur Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit ist die Kühlzelle mit einer Pumpe verbunden, welche das kalte N_2 -Gas vom Vorratsdewar durch die Zelle saugt. Leider treten bei dieser Methode zur Kühlung kurzzeitige, sprunghafte Temperaturschwankungen von $\pm 10 \ K$ auf, verursacht durch Siedeverzüge des Stickstoffs.

Bei der Beladung der Kühlzelle ist darauf zu achten, dass eine Hydratprobe mit einer frischen, kondensatfreien Oberfläche verwendet wird. Dieses wird erreicht, indem die Zelle und alle Hilfsmittel, wie Spatel, Skalpell und Pinzette vorgekühlt sind. Außerdem ist es sinnvoll, möglichst schnell oder in einem Kühlraum zu arbeiten. Während der ganzen Messung ist sicherzustellen, dass die Kühlzelle eine Temperatur von 120 K hat, da der Zersetzungsprozess (partielle Verflüchtigung der Gasmoleküle) der CH₄-Clathrathydrate bei Normaldruck und einer Temperatur von $\approx 160 K$ beginnen kann, wie Beugungsexperimente

3.3. RAMAN-SPEKTROSKOPIE

bei Normaldruck und variierenden Temperaturen gezeigt haben.

Das Mikroskop mit einem x20 Objektiv (numerische Öffnung: 0.35 mm, Brennweite: 19.9 mm) des Raman-Spektrometers und die TV-Kamera mit dazugehörigem Monitor dienen zur optischen Identifikation der reinen Gashydrate, da die meisten Proben aus Eis und Gashydrat bestehen. Die Gashydratproben sehen im Auflichtmikroskop gräulich, wolkig aus (Abb. 3.33), wobei die dunkelsten Partien oft die intensivsten Clathrat-Gas-Signale liefern.



Abbildung 3.33: Gashydrat-Eis-Probe im Auflichtmikroskop

Mit Hilfe des XY-Mikrotisches wird die Probe im Mikroskopbetrachtungsfeld und damit auch im Laserspot ($\phi \approx 10 \ \mu m$) positioniert. Für jede Gashydratprobe wurden Raman-Spektren mit einem Betrachtungsfeld von 3085 – 2034 cm^{-1} für mindestens vier verschiedene Oberflächenpunkte mit einer jeweiligen Zählzeit von durchschnittlich 15 s für den Untergrund und für die Probe bei einer Akkumulation von durchschnittlich 200 Einzelspektren aufgenommen.

Zur Analyse der Raman-Spektren wurde der Untergrund definiert und subtrahiert. Die Frequenz der Raman-Linie (Stokessche Linien) der streuenden, im Clathrat-Hydrat eingelagerten Gase sowie deren Peakfläche wurde durch das Anpassen einer Gauss-Funktion ermittelt.

3.3.6 Ergebnisse der Raman-Spektroskopie

Es wurden Raman-Spektren mit dem Mikro-Raman-Spektrometer (Modell 260) der Firma Dilor (Kap. 3.3.4) von reinen Methan-Clathrat-Hydraten entsprachen der Versuchsbeschreibung (Kap. 3.3.5) aufgenommen.

Bei dieser Messmethode besteht ein großer Anteil der möglichen Fehler zur Bestimmung der Schwingungsfrequenz und der relativen Intensitätsverhältnisse der unterschiedlichen Schwingungsbanden in den verschiedenen Käfigen aus systematischen Fehlern.

Die schwankende Temperatur bei der Wiedergewinnung der Proben, deren Lagerung und der Überführung in die Linkam-Probenzelle am Raman-Spektrometer kann zur partiellen Zersetzung der Gashydrate führen und trägt zum Fehler des Intensitätsverhältnisses bei. Darüber hinaus ist die Temperaturbestimmung selbst fehlerbehaftet, und die Linkam-Probenzelle weist aufgrund Ihrer Betriebsweise nicht eindeutig definierte Temperaturschwankungen auf (Kap. 3.3.5). Auch die visuelle Auswahl der Probe und der Messpunkte in der Probe mit Hilfe des Mikroskops und der TV-Kamera führt zu systematischen Fehlern bei der Bestimmung des Intensitätsverhältnisses, da beispielsweise der Eisanteil in der gesamten Probe variabel ist. Außerdem ist es möglich, dass die Effektivität der Dioden das Photodiodenarray und die Peltierkühlung des Detektors variieren und zu fehlerbehafteten Intensitätswerten führen. Eine partielle Zersetzung der kontinuierlich gekühlten ($T = 120 \ K$) Hydratprobe während der Messung durch die Energie des Laserstrahls wurde nicht beobachtet.

Bei der Bestimmung der Schwingungsfrequenz können systematische Fehler aufgrund des fehlerhaften Monochromatorgitters sowie dessen fehlerbehaftete Kalibrierung nicht ausgeschlossen werden. Zudem können Temperaturschwankungen bei den verschiedenen Messungen an der Probe und im Detektor die Schwingungsfrequenzen beeinflussen.

Statistische Fehler ergeben sich bei der Auswertung der Spektren für die Peakposition und Peakintensität durch die Anpassung einer Gauss-Kurve nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

3.3.6.1 Raman-Spektren von Methanhydrat

Es wurden Raman-Spektren von Methanhydraten, die bei einer Temperatur von 271 K in einem Druckbereich von 3.5 - 100 MPa aus H₂O sowie aus D₂O bei einer Temperatur von 273 K in einem Druckbereich von 6 - 60 MPasynthetisiert wurden, aufgenommen und analysiert (vgl. Kap. 3.3.5). Außerdem wurde zum Vergleich eine natürliche Methanhydratprobe vom südlichen Hydratrücken vor der Küste von Oregon (USA) untersucht. Diese Probe wurde während der Expedition SO148 aus einer Meerestiefe von 777 m (Druck: 7.85 MPa) und einer Temperatur von 4°C geborgen [124]. Die Abbildung 3.34 zeigt die typischen Raman-Spektren von H_2O/D_2O -Methanhydrat, angefertigt mit dem zuvor beschriebenen Mikro-Raman-Spektrometer (Modell 260). In der folgenden Tabelle 3.15 sind die Frequenzen der C-H-Streckschwingungen der in die Hydratstruktur eingebauten Methanmoleküle dargestellt.



Abbildung 3.34: Raman-Spektren von H_2O/D_2O -Methanhydrat, synthetisiert bei einem Druck von 6 MPa.

Die mittels Raman-Spektroskopie gemessenen Schwingungsbanden der symmetrischen C-H Streckschwingung der im Hydrat eingeschlossenen Methanmoleküle (Tab. 3.15) entsprechen denen von Sum et al. [8] veröffentlichen Schwingungsfrequenzen und sind von denen im reinen Methangas ($\nu_{CH_4,frei}$: 2917.6 cm^{-1} bei Raumtemperatur und 33.6 bar [8]) verschieden. Die Aufspaltung der Frequenzen zeigt die Verteilung der CH₄-Moleküle in den kleinen und großen Käfigen (vgl. Abb. 3.34). Sum et al. [8] ordneten den Methanmolekülen in den kleinen Käfigen die weniger intensive Schwingungsfrequenz ν_S : 2915 cm^{-1} und denen in den großen Käfigen die Frequenz ν_L : 2905 cm^{-1} zu, da das Verhältnis der kleinen zu den großen Käfigen in der Elementarzelle der Hydratstruktur Typ I 1 : 3 ist und somit dem Intensitätsverhältnis der Banden bei 2915 cm^{-1} und bei 2905 cm^{-1} entspricht.

Bestätigt wird diese Zuordnung durch das Prinzip "loose cage-tight cage" von Pimentel und Charles [125], wobei die Verschiebung der Schwingungsfrequenz beim Einbau des Moleküls in eine Matrix durch die Potentialenergie des Systems bestimmt wird und diese von der Freiheit des Moleküls im Matrixkäfig abhängt. Folgende Tendenzen können mit diesem Modell vorhergesagt werden [126]:

Clathrat-	р	f	Frequenz	Frequenz
Gitter			kleiner Käfig	großer Käfig
	[MPa]	[MPa]	$\Delta \nu_S \ [cm^{-1}]$	$\Delta \nu_L \ [cm^{-1}]$
H ₂ O	3.5	3.22	2914.42(16)	2903.06(47)
H ₂ O	6.0	5.19	2914.83(10)	2903.75(10)
H ₂ O	14.0	10.12	2915.76(31)	2904.42(25)
H ₂ O	50.0	30.81	2915.01(58)	2903.99(23)
H ₂ O	100.0	89.86	2915.09(50)	2903.75(42)
D_2O	2.5	2.36	2914.03(27)	2902.96(51)
D_2O	6.0	5.21	2913.37(30)	2901.95(42)
D_2O	10.0	7.93	2913.08(50)	2901.58(17)
D_2O	30.0	18.53	2915.08(02)	2903.93(08)
D_2O	60.0	39.36	2913.15(08)	2901.77(59)
natürlich	7.85		2915.73(27)	2904.36(13)
H_2O [124]				

Tabelle 3.15: Raman-Banden der C-H-Streckschwingung im H_2O/D_2O -Methanhydrat (Typ I)

* die angegebenen Fehler entsprechen der Standardabweichung.

- Je größer der Käfig "loose cage", desto niedriger die Frequenz der Streckschwingung.
- Je größer das einzubauende Molekül, desto stärker die abstoßenden Wechselwirkungskräfte und desto höher die Frequenz der Streckschwingung "tight cage" Umgebung.
- Hochfrequente Streckschwingungen der Moleküle (große Kraftkonstante der Bindung) werden zu niederen Frequenzen verschoben, und niederfrequente Deformationsschwingungen (kleine Kraftkonstante der Bindung) werden zu höheren Frequenzen verschoben.
- Ein Druckanstieg im System kann zu einer Erhöhung der Streckschwingungsfrequenzen führen, da ein komprimiertes Gitter kleinere Käfige hat und somit einer "tight cage" Umgebung entsprechen kann. Eine detailliert Erklärung kann in der Orginalarbeit von Pimentel und Charles [125] nachgelesen werden.

Die Streckschwingungsfrequenz der Methanmoleküle im Methanhydrat (Typ I) im großen Käfig ν_L : 2905 cm^{-1} ist stärker zu niederen Frequenzen verschoben ($\nu_{CH_4,frei}$: 2917.6 cm^{-1}) als die Streckschwingungsfrequenz der Methanmoleküle im kleinen Käfig ν_S : 2915 cm^{-1} und entspricht der "loose cage" Umgebung. Im kleinen Käfig hat das Methanmolekül eher eine "tight cage" Umgebung, weshalb die Streckschwingungsfrequenz nur wenig zu niederen Frequenzen verschoben ist.

3.3. RAMAN-SPEKTROSKOPIE

Die Aufspaltung und Verschiebung der C-H-Streckschwingungsfrequenzen für den kleinen und den großen Käfig ist für beide Systeme H₂O/D₂O vergleichbar. In beiden Fällen sind die Schwingungsfrequenzen zu niederen Wellenzahlen verschoben mit einer mittleren, nahezu konstanten Wellenzahlendifferenz von jeweils $\approx 11 \ cm^{-1}$ zwischen $\Delta \nu_S - \Delta \nu_L$ (vgl. Tab. 3.15). Die Wellenzahlendifferenz zwischen den Molekülschwingungen im kleinen und großen Käfig ist vergleichbar mit der von Sum et al. [8] angegebenen.



Abbildung 3.35: Raman-Schwingungsfrequenzen der Methanmoleküle im kleinen und großen Käfig von H_2O/D_2O -Methanhydrat gegen den Synthesedruck aufgetragen

* die angegebenen Fehler entsprechen der Standardabweichung. Alle Schwingungsfrequenzen wurden bei Normaldruck bestimmt.

Es sei darauf hingewiesen, dass alle Schwingungsfrequenzen der Methanmoleküle im Hydrat durch Messungen unter Normaldruck (1.013 *mbar*) bestimmt wurden. Die Abbildung 3.35 zeigt keine signifikante Varianz der Schwingungsfrequenzen der CH₄-Moleküle in den unterschiedlichen Käfigen mit dem Synthesedruck. Dieses bedeutet, dass eine Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz im jeweiligen Käfig aufgrund des ansteigenden Gasfüllgrades und einer damit verbundenen lokalen Strukturverzerrung für H₂O/D₂O-Methanhydrat nicht nachgewiesen werden kann. Der Datenpunkt bei einer Fugazität von 18.52 *MPa* für D₂O-Methanhydrat kann nur als Ausreißer charakterisiert werden.

Die ermittelten Wellenzahlen für die C-H-Streckschwingungen der Methanmoleküle in den kleinen und großen Käfigen der H₂O-Struktur sind um $\approx 1 \ cm^{-1}$ größer als die im D₂O-System (Abb. 3.35). Dieser Sachverhalt basiert nicht auf einem Strukturwechsel, da für alle Hydratproben auch Beugungsanalysen durchgeführt und ausschließlich die Hydratstruktur Typ I nachgewiesen wurde. Die Verschiebung der Schwingungsbanden zu niederen Frequenzen für die Methanmoleküle im D₂O-Hydrat ($\nu_S \approx 2913.74 \ cm^{-1}$, $\nu_L \approx 2902.43 \ cm^{-1}$) von der Schwingungsfrequenz des freien Methangases ($\nu_{CH_4,frei}: 2917.6 \ cm^{-1}$) ist größer als im H₂O-Hydrat ($\nu_S \approx 2915.15 \ cm^{-1}$, $\nu_L \approx 2903.96 \ cm^{-1}$). Nach dem "loose cage-tight cage" Prinzip haben die Methanmoleküle im D₂O-Hydrat eher eine "loose cage" Umgebung und bestätigen somit den Isotopeneffekt (Kap. 3.2.8.1.2), welcher durch die größeren Gitterkonstanten im D₂O-Hydrat charakterisiert ist. Folglich haben die Methanmoleküle im H₂O-Hydrat eher eine "tight cage" Umgebung, was daraufhin deutet, dass die abstoßenden Wechselwirkungskräfte zwischen den Methanmolekülen und dem H₂O-Gitter etwas größer sind, da die Frequenzverschiebung ein Maß für die Potentialenergie ist. Diese Argumentation wird auch durch die geringere Kompressibilität der H₂O-Methanhydrate bestätigt (Kap. 3.2.8.2.1).

Das Verhältnis der relativen Intensitäten der C-H-Streckschwingungsbanden im kleinen und im großen Hydratkäfig sollte bei einer Besetzung aller Käfige mit CH₄-Molekülen $I_L/I_S = 3$ sein, da Methanhydrate die Hydratstruktur Typ I, deren kristallographische Elementarzelle aus 6 großen und 2 kleinen Hydratkäfigen besteht bilden. Ist das Intensitätsverhältnis > 3, so ist im Mittel nicht jeder der kleinen Käfige mit einem CH₄-Molekül besetzt. In der folgenden Tabelle 3.16 sind die Intensitätsverhältnisse der Schwingungsbanden I_L/I_S der untersuchten Methanhydrate dargestellt. Außerdem werden die mittels Diffraktion bestimmten Füllgradverhältnisse zwischen kleinem und großem Käfig neben den Intensitätsverhältnissen der von Sum et al. [8] und Uchida et al. [116] ermittelten Raman-Banden angegeben. Die von Uchida et al. veröffentlichten Intensitätsverhältnisse sind wie für die vorliegende Arbeit an wiedergewonnenen Hydratproben bestimmt worden, während Sum et al. das Intensitätsverhältnis unter *in situ*-Bedingungen nahe am Zersetzungsdruck bestimmten.

Für die untersuchten Methanhydrate im Druckbereich von 3.5 - 100 MPawurden Intensitätsverhältnisse von 3.96 - 3.01 bestimmt. Es konnte keine signifikante Abhängigkeit vom Synthesedruck wie sie für die Daten aus den *in situ*-Diffraktionsexperimenten gefunden wurden, beobachtet werden (Tab. 3.16). Schon Uchida et al.[116] fanden keinen Hinweis auf eine Druckabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Raman-Banden für Methanhydrat (s. Tab. 3.16 Daten^b). Die Raman-Experimente wurden an wiedergewonnenen Proben durchgeführt und beim Vergleich der relativen Gasfüllgrade der verschiedenen Synthesedrücken wird vorausgesetzt, dass sich während der Wiedergewinnung kein Gas verflüchtigt. Diese Voraussetzung könnte durch zusätzliche *in situ*-Beugungsexperimente vor und nach der Wiedergewinnung überprüft werden.

Alle Verhältnisse haben Werte > 3 (Abb. 3.36) und entsprechen der Thermodynamischen Theorie (Kap. 2.5.1.1). Der kleine Käfig ist im untersuchten Druckbereich im Mittel weniger häufig von Methanmolekülen besetzt ($I_L/I_S = \overline{\sum} 3.40(21)$) als der große Hydratkäfig. Die Daten in der Tabelle 3.16, die mit * oder ** gekennzeichnet sind, basieren auf Raman-Spektren der jeweiligen Hydratproben nach Lagerungszeiten von 4 Wochen bzw. 1 Jahr bei einer Tem-

3.3. RAMAN-SPEKTROSKOPIE

Т	р	f	Raman	Diffraktion	Raman	Clathrat-
			I_L/I_S	$3 heta_L/ heta_S$	I_L/I_S	Gitter
[K]	[MPa]	[MPa]			Literatur	
273.65	Zersetzung				$3.17(02)^a$	H_2O
273.6	2.99				$3.87(02)^{b}$	H ₂ O
271	3.5	3.22	3.36(21)	4.19(04)		H_2O
			$3.96(33)^*$			H_2O
			$3.49(08)^{**}$			H_2O
273.8	5.0				$3.42(26)^b$	H_2O
273.6	5.04				$4.08(23)^b$	H_2O
273.7	5.04				$3.56(18)^b$	H_2O
271	6.0	5.19	3.54(13)	4.01(01)		H_2O
			$3.39(19)^*$			H_2O
			$3.56(09)^{**}$			H_2O
273.6	6.37				$4.03(15)^b$	H_2O
273.8	6.38				$3,94(18)^{b}$	H_2O
273.8	6.89				$3.69(20)^{b}$	H_2O
271	14.0	10.12	3.05(14)	3.93(02)		H_2O
			$3.44(14)^{**}$			H_2O
271	50.0	30.81	3.01(56)	3.36(02)		H_2O
271	100.0	89.86	3.23(23)	3.17(03)		H_2O
273	2.5	2.36	3.39(11)			D_2O
273	6.0	5.21	3.36(17)			D_2O
273	10.0	7.93	3.31(05)			D_2O
273	30.0	18.52	3.52(08)			D_2O
273	60.0	39.36	3.23(35)			D_2O
277	7.85		3.39(11)			natürlich
			$4.01(49)^*$			H_2O

Tabelle 3.16: Relative Intensitätsverhältnisse der C-H-Streckschwingungen im H_2O/D_2O -Methanhydrat (Typ I)

* 4 Wo. Lagerung bei 193 K. ** 1 Jahr Lagerung bei 193 K. ^a [8], ^b [116].

peratur von 193 K. Innerhalb der Fehler geben diese Verhältniswerte keinen eindeutigen Hinweis auf eine Veränderung der Käfigfüllgradverhältnisse mit der Lagerungszeit bei den vorliegenden Lagerbedingungen (Normaldruck, 193 K) und einer eventuellen partiellen Zersetzung der Gashydrate (Abb. 3.36).

Die Intensitätsverhältnisse der deuterierten Methanhydrate zeigen ebenfalls keine Druckabhängigkeit sowie keine Unterschiede zu den Verhältnissen im H₂O-System bei einem durchschnittlichen Wert von $(I_L/I_S = \overline{\sum} 3.36(15))$.

Zur Kontrolle der Raman-Spektren der synthetisierten Methanhydrate wurden Ramanspektren einer natürlichen Methanhydratprobe [124] (Hydratrücken, Oregon) aufgenommen, welche ein innerhalb der Fehler vergleichbares Intensitätsverhältnis von $I_L/I_S = 3.39(11)$ für die Schwingungen der Methanmoleküle im großen und im kleinen Käfig lieferte.

Beim Vergleich der ermittelten und der aus der Literatur stammenden Intensitätsverhältnissen der unterschiedlichen Schwingungsbanden in den Raman-Spektren sowie den mittels Diffraktion bestimmten Füllgradverhältnissen für den großen und den kleinen Hydratkäfig zeigt sich, dass die Beugungsmetho-



Abbildung 3.36: Verhältnisse der Raman-Schwingungsfrequenzen von Methan in den kleinen und großen Hydratkäfigen

* die angegebenen Fehler entsprechen der Standardabweichung.

de tendenziell etwas größere Verhältniswerte liefert (Tab. 3.16). Diese Tendenz könnte in der fehlerbehaftete Analyse beider Methoden, der Spektroskopie und der Diffraktion begründet sein. So ergibt sich in der Raman-Spektroskopie ein erhöhter Fehler beim Anpassen einer Gauss-Funktion an die überlagerten Peaks der Schwingungsbanden für die Methanmoleküle im großen und im kleinen Käfig (vgl. Abb. 3.34). Darüber hinaus könnten unterschiedliche Streuquerschnitte für die CH₄-Moleküle in den kleinen und den großen Käfigen ein Grund für den Unterschied in den Verhältniszahlen sein. Auf der anderen Seite kann auch ein erhöhter Fehler bei der Analyse der Diffraktogramme mittels Rietveld-Methode entstanden sein.

3.3.7 Fazit der Raman-Spektroskopie

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie für die untersuchten Gashydrate zusammengefasst.

- Die Schwingungsfrequenzen der symmetrischen C-H-Streckschwingungen der Methanmoleküle im großen/kleinen Käfig der Hydratstruktur-Typ I entsprechen den in der Literatur angegebenen Wellenzahlen (ν_L : 2904.0(6) cm^{-1} , ν_S : 2915.0(6) cm^{-1}).
- Die ermittelten Schwingungsbanden der Methanmoleküle im

großen/kleinen Käfig für das D₂O-Hydrat sind im Vergleich zum H₂O-System zu niederen Frequenzen verschoben (ν_L : 2902.4(9) cm^{-1} , ν_S : 2913.7(8) cm^{-1} . Diese kann durch das Prinzip "loose cage-tight cage" von Pimentel und Charles [125] erklärt werden. Die größeren Gitterkonstanten im D₂O-Hydrat charakterisieren eine "loose cage" Umgebung und führen zu stärker negativ verschobenen Frequenzen.

- Für die unter Normaldruck bestimmten Intensitätsverhältnisse (relative Füllgrade) der C-H-Schwingungsbanden in den großen/kleinen Hydratkäfigen für wiedergewonnenes Methanhydrat kann innerhalb der Fehler keine signifikante Abhängigkeit vom ansteigenden Synthesedruck (erhöhten Gaseinbau) nachgewiesen werden.
- Das ermittelte mittlere Intensitätsverhältnis der Schwingungsbanden in den großen und kleinen Hydratkäfigen für Methanhydrat $(I_L/I_S = \overline{\sum} 3.40(21))$ ist tendenziell etwas geringer, aber innerhalb des Fehlers aufgrund der überlappenden Reflexe vergleichbar mit den in der Literatur angegebenen spektroskopischen Daten $(I_L/I_S : \overline{\sum} 3.80(18))$.
- Die Raman-Spektren einer natürlichen Methanhydratprobe (Hydratrücken vor Oregon, USA) waren vergleichbar mit denen der synthetischen Methanhydrate.
- Während der Lagerung der Methanhydrate bei einer Temperatur von 193 K und Normaldruck für einen Zeitraum von einem Jahr wurde keine Varianz der Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Schwingungsbanden beobachtet, die auf eine Veränderung der Käfigfüllgradverhältnisse hindeutet.
- Der Vergleich der entsprechenden Verhältnisse der Käfigfüllgrade (großer Käfig/kleiner Käfig) der Raman-Experimente mit den Diffraktionsexperimenten liefert für die Diffraktionsexperimente höhere Verhältniszahlen. Möglicherweise könnte ein unerkannter systematischer Fehler der Beugungsdiagramme oder eine nicht berücksichtigte Varianz der Streuquerschnitte für die Methanmoleküle in den verschiedenen Käfigtypen oder auch partieller Verlust von CH₄ im großen Käfig beim Wiedergewinnen zu der schlechten Vergleichbarkeit geführt haben.

3.4 Elektronenmikroskopie

Ziel jeder Mikroskopie ist es, mit Hilfe geeigneter Mikroskope Strukturen sichtbar zu machen, die mit dem Auge nicht wahrgenommen werden können. Eine sehr hohe Auflösungsgrenze kann durch die Verwendung von Elektronenstrahlen erreicht werden, die gegenüber Lichtwellen eine um ca. 10⁵-fach kleinere Wellenlänge besitzen. Technisch realisiert werden konnte dieses im Elektronenmikroskop, indem elektrische oder magnetische Felder die brechenden Medien sind, also die Funktion von Sammellinsen übernehmen. Raster-Elektronen-Mikroskope (REM) wurden zur Abbildung von Oberflächen massiver Präparate mit großer Schärfentiefe und hoher Auflösung entwickelt.

Das Rasterelektronenmikroskop dient im wesentlichen dazu, die Topographie von rauen Oberflächen, bzw. bei entsprechenden Proben, Kristallorientierungen, Materialunterschiede, elektrische Potentiale oder Magnetfelder abzubilden. Durch die Erzeugung von charakteristischen Röntgenstrahlen bietet die Rasterelektronenmikroskopie die Möglichkeit, von visuell lokalisierbaren Mikrobereichen Angaben über die in diesem Probenbereich vorhandenen Elemente zu machen (Röntgen-Mikrobereichs-Analyse (EDX)).

In dieser Arbeit wurde die Kryo-Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (Kryo-FE-REM) genutzt, um die Mikrostruktur der Gashydrate zu analysieren und Materialunterschiede zwischen Eis und Gashydrat visuell zu charakterisieren. Die Abbildung der initialen Hydratbildung bei der Transformation aus Eis und Gas ist hilfreich bei der Erforschung der Vorgänge der Hydratbildung, und -zersetzung. Die visuelle Analyse der Mikrostruktur der Gashydrate kann zum besseren Verständnis des Verhaltens von natürlichen Gashydraten am Meeresgrund oder den Permafrost-Regionen der Erde genutzt werden.

3.4.1 Prinzip der Raster-Elektronen-Mikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop liefert nur indirekte Bilder. Das REM-Bild ist ein Abbild der auf einer Probenoberfläche stattfindenden Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen und Probenoberfläche. Dazu wird die Probenoberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl (Primärelektronenstrahl) abgerastert. Mit Hilfe der dort entstehenden Sekundärsignale wie Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen wird die Helligkeitsmodulation einer Bildschirmröhre mittels A/D-Wandler und Bildspeicher erzeugt und somit die Probenoberfläche abgebildet.

Treffen beschleunigte Elektronen (Primärelektronen) auf eine Probenoberfläche, so dringen diese Elektronen in die Probe ein und werden dort elastisch und inelastisch gestreut. Bei der elastischen Streuung treffen die Primärelek-

3.4. ELEKTRONENMIKROSKOPIE

tronen auf die positiv geladenen Atomkerne und werden so abgelenkt, dass die Elektronen ihre Bewegungsrichtung ändern, aber dabei keine Energie verlieren. Diese Rückstreuelektronen wurden im großen Winkel abgelenkt und können die Probe weit entfernt vom Auftreffort des Primärstrahls wieder verlassen. Das Verhältnis der Rückstreuelektronen zum Primärelektronenstrom wird als Rückstreukoeffizient bezeichnet.

Eine inelastische Streuung liegt vor, wenn Primärelektronen bei einer Wechselwirkung mit Hüllenelektronen oder mit Atomkernen der Probenmaterie einen Teil ihrer Energie abgeben. Diese Energieabgabe führt zu einer endlichen Reichweite der Primärelektronen in der Probe. Bei der inelastischen Streuung können Elektronen aus den äußeren Schalen der Atome als Sekundärelektronen niederer Energie < 50 eV durch die Wechselwirkung mit den Primärelektronen freigesetzt werden. Diese niederenergetischen Sekundärelektronen können aus einer Oberflächenschicht (5–50 nm) austreten und werden durch eine Saugspannung von der Probe zum Detektor beschleunigt. Unter der Sekundärelektronenausbeute versteht man die pro Primärelektron freigesetzte Anzahl an Sekundärelektronen.



Abbildung 3.37: Signale in einem Rasterelektronenmikroskop

Darüber hinaus führt die inelastische Streuung zu weiteren Signalen (Abb. 3.37). Reflektierte Elektronen, die inelastische und elastische Streuung erfahren, werden als inelastisch gestreute Rückstreuelektronen bezeichnet. Die Energie dieser Rückstreuelektronen liegt zwischen 50 eV und der Energie der elastisch gestreuten Rückstreuelektronen. Erfolgt die inelastische Streuung durch Wechselwirkung mit dem Atomkern, so verlieren die Primärelektronen im Coulombfeld des Kerns Energie und emittieren die sogenannte Röntgen-Bremsstrahlung. Falls Sekundärelektronen mit "Löchern" rekombinieren, die in einzelnen Materialien durch Elektronenbestrahlung entstehen, so werden Photonen mit Wellenlängen im sichtbaren oder infraroten Bereich (Kathodolumineszenz) emittiert. Eine inelastische Streuung kann auch durch eine Ionisation der inneren Schalen eines Atoms erfolgen, was zur Erzeugung der charakteristischen Röntgenstrahlung führt. Die Wechselwirkung zwischen Primärelektronen und Mate-

rie findet infolge der Reichweite der Primärelektronen immer in einem größeren Probenvolumen, dem Wechselwirkungsvolumen statt. Die Größe dieses Volumens ist abhängig von der Beschleunigungsspannung und/oder von der Ordnungszahl des Materials. Mit abnehmender Beschleunigungsspannung bzw. mit zunehmender Ordnungszahl nimmt die Reichweite des Primärelektronenstrahls in der Probe und damit das Wechselwirkungsvolumen ab.

Beim Abrastern der Oberfläche einer Probe wird durch verschiedene Probenbereiche eine unterschiedliche Zahl von Elektronen emittiert, so dass das Signal von Punkt zu Punkt unterschiedlich ist. Diese Signalunterschiede, die auf einem Bildschirm Hell-Dunkelunterschiede erzeugen, werden als Kontrast bezeichnet. Die Signaländerungen und damit der Kontrast entstehen durch lokal unterschiedliche Sekundärelektronenausbeuten bzw. unterschiedlichen Rückstreukoeffizienten. Die Abbildung von Objektoberflächen ist durch den Topographiekontrast möglich. Dieser Kontrast beruht auf der Sekundärelektronenausbeute, dem Rückstreukoeffizienten und der Neigung der abzubildenden Fläche zum einfallenden Elektronenstrahl: mit zunehmender Flächenneigung nimmt die Ausbeute der Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen zu, wodurch die Flächen jeweils heller dargestellt werden.

Die Auflösungsgrenze eines REM entspricht dem Durchmesser des Objektbereichs, der beim Auftreffen des Primärelektronenstrahls die durch Wechselwirkung erzeugten Signale aussendet. Dieser Objektbereich ist in erster Linie durch den Durchmesser des Primärelektronenstrahls bestimmt. Für die Sekundärelektronen, die von den Primärelektronen ausgelöst werden, entspricht die Auflösung dem Durchmesser des Primärelektronenstrahls. Denn der Austrittsbereich dieser Sekundärelektronen durch den Durchmesser des Primärelektronenstrahls gegeben ist.

Die Sekundärelektronen ermöglichen eine hochauflösende Abbildung von Oberflächen. Der kleinste Durchmesser des Elektronenstrahls auf der Objektoberfläche ergibt sich durch die Verkleinerung des Crossover (nach Austritt aus der Kathode fokussierter Primärelektronenstrahl) mit Hilfe der Elektronenoptik im REM. Der effektive Strahldurchmesser wird durch Linsenfehler bestimmt.

Auflösungsvermögen und Kontrast hängen eng miteinander zusammen, weil sich Objektstrukturen nur mit Hilfe eines "guten" Kontrastes darstellen lassen. Nimmt der Rauschanteil in einem Bild zu, so verschlechtert sich der Kontrast und das Auflösungsvermögen nimmt ab. Das Rauschen eines Bildes hängt von der Anzahl der Elektronen in dem Primärelektronenstrahl (Strahlstrom) ab. So nimmt die Zahl der Primärelektronen, die die Probenoberfläche erreichen, mit kleiner werdendem Strahldurchmesser zur Erzielung höherer Auflösung ab, so dass entsprechend auch die Sekundärelektronenausbeute abnimmt. Dies erfordert eine höhere elektronische Signalverstärkung, durch das nicht nur das Signal, sondern auch das Rauschen verstärkt ist. Daher wird die Auflösungsgrenze durch den Strahldurchmesser bestimmt, der noch rauschfreie Bilder liefert.

3.4.1.1 Röntgen-Mikrobereichs-Analyse

Die Mikrobereichsanalyse gestattet die Frage zu beantworten: "An welcher Stelle der Probenoberfläche sitzt welches chemische Element mit welchem Massengehalt?". Das Raster-Elektronenmikroskop lässt sich durch den Anbau von Zusatzgeräten für die Mikrobereichsanalyse einsetzen. Die Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Hüllenelektronen der Atome führt zu einer Ionisation der Elektronen auf inneren Schalen. Zur Besetzung der inneren Schalen springen Elektronen der äußeren Schalen auf innere und emittierten die dabei freiwerdende Energie als sogenannte charakteristische Röntgenstrahlung. Diese Strahlung ist charakteristisch, weil ihre Wellenlänge charakteristisch für die einzelnen Elemente ist. Durch Abbremsung der Primärelektronen im Coulombfeld des Atomkerns entsteht die Bremsstrahlung, die zum Untergrund im Röntgenspektrum führt. Für die Detektion der Röntgenwellen sind spezielle Detektoren und für die Verarbeitung der Signale zusätzliche Geräte erforderlich. Bei der Energiedispersiven Analyse der Röntgenstrahlung (EDX) wird die Röntgenstrahlung nach der Energie diskriminiert.

3.4.1.2 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie

Die Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM) zeichnet sich durch höchstauflösende Abbildungen und Niedervolt-Anwendungen, wie die Kryomikroskopie aus. Die Voraussetzung für ein hohes Auflösungsvermögen ist ein kleiner Primärstrahldurchmesser bei hoher Elektronendichte, damit aus der Probe pro Flächeneinheit genügend Sekundärelektronen zur Detektion austreten. Diese Voraussetzungen liefert in der FE-REM eine spezelle Kathode mit mikrometerfeiner Spitze, die unter Einwirkung eines starken elektrostatischen Feldes einen Elektronenstrom hoher Dichte emittiert. Die Konsequenz ist eine schon bei geringer Beschleunigungsspannung erreichbare hohe Auflösung. Die Vorteile der Abbildung bei niedriger Beschleunigungsspannung liegen in der Möglichkeit, Objekte, die sich elektrisch aufladen (Halbleiter, biologische Proben) ohne Aufbringung einer elektrischen leitenden Schicht abzubilden. Außerdem können reine Oberflächen mit gutem Kontrast und reduzierter Elektronenstrahl-Schädigung dargestellt werden.

Unter Feldemission versteht man den Austritt von Elektronen aus der Oberfläche eines Metalls durch Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes. Eine genügend große elektrische Feldstärke verkleinert die Potentialschwelle für den Austritt von Elektronen so, dass Elektronen das Kathodenmaterial verlassen können und den Primärelektronenstrahl bilden. Erfolgt diese Emission bei Umgebungstemperatur, so bezeichnet man dies als kalte Feldemission. Daneben gibt es Feldemissionskathoden, die mit Hilfe eines Heizstroms auf ca. 1800 Kaufgeheizt werden. Diese Kathoden werden thermische Feldemissionskathoden genannt.

Bei der Schottky-Feldemissions (SEF)-Kathode besteht das "heiße" Felde-

missionssystem aus einer mikrometerfein geätzten Wolfram-Einkristall-Spitze, die auf ein Filament aus Wolframdraht aufgeschweißt ist (Abb. 3.38). Am oberen Schaftende der Kathode sitzt eine aufgesinterte Perle ZrO₂. Wenn das Filament aufgeheizt wird und der Heizstrom fließt, wird Sauerstoff freigesetzt, und das reduzierte ZrO diffundiert an die Oberfläche der Kathodenspitze. In Abhängigkeit von der durch den Heizstrom kontrollierten Kathodentemperatur und der durch den Extraktor erzeugten Feldstärke, welche an der Kathode anliegt, entwickelt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht. Durch die Veränderung des Heizstroms und/oder der Extraktorspannung wird das Gleichgewicht verschoben. Bei der Wartung des Systems aufgrund der Alterung der speziellen Kathode werden diese Parameter angepasst. Die ZrO-Schicht auf dem Wolframmetall



Abbildung 3.38: Aufbauskizze einer Schottky-Feldemissions-Kathode.

verringert die Austrittsarbeit an der Kathodenspitze von ≈ 4.6 auf 2.8 eV. Dieses und das angelegte starke elektrische Feld bewirken, das die Schottky-Feldemissions-Kathode bereits bei Temperaturen ab 1650 K emittiert. Jedoch reagiert eine solche Kathode sehr empfindlich auf plötzliche Änderungen des lokalen Gasdrucks. Diese kann bis zu einer vollständigen Unterdrückung der Elektronen-Emission führen, den Prozess der "Vergiftung" der Oberfläche. Um eine zuverlässige und zeitkonstante Emission zu gewährleisten, ist ein Betriebsvakuum im Bereich Höchstvakuum (10^{-8} mbar bis 10^{-10} mbar) notwendig. Diese Voraussetzung erfordert eine besondere Sorgfalt, nach der Untersuchung gasender Proben, dem Neueinbau von Kathode bzw. Aperturblenden. Der Kathodenraum und die anliegenden Ionengitter müssen im Zuge der Systemwartung wiederholt ausgeheizt werden.

3.4.1.3 Kryo-FE-Rasterelektronenmikroskopie

Damit Proben im Raster-Elektronen-Mikroskop abgebildet werden können, müssen sie mechanisch stabil, trocken und - wenigstens auf der Oberfläche - leitend sein. Bei der Tieftemperaturmikroskopie hält im FE-REM ein Kühltisch die Probe auf einer geeigneten Temperatur und erlaubt somit die Abbildung empfindlicher Proben, da durch die tiefe Probentemperatur und die kleinere Beschleunigungsspannung geringere Strahlenschäden resultieren und höhere

3.4. ELEKTRONENMIKROSKOPIE

Vergrößerungen möglich sind, welche eine nähere Untersuchung erlauben. Außerdem sind die gefrorenen, eishaltigen Proben bei kleineren Beschleunigungsspannungen meist genügend elektrisch leitend, um Aufladungsphänomene zu verhindern, und können ohne Metallbeschichtung abgebildet werden.

Clathrat-Hydrate sind kristalline Feststoffe, die sich zur Untersuchung mittels Kryo-FE-REM eignen, da sie bei niederen Drücken nur bei tiefen Temperaturen stabil sind, hauptsächlich aus Wasser bestehen und ausreichend elektrisch leitend sind. Das nicht notwendige Bedampfen der Gashydratproben ermöglicht eine einfache und schnelle Präparation (s. Kap. 3.4.3). Die Probenoberflächen sind nicht konserviert, und es können Sublimationsprozesse abgebildet werden. Darüber hinaus ermöglicht die "reine" Oberfläche die Beobachtung von eventuellen Leitfähigkeitsunterschieden für unterschiedliche Probenbereiche. So war es möglich, Gashydrat von unreagiertem Eis aufgrund der überstrahlten (stärker aufgeladenen) oberflächigen Eisspitzen zu unterscheiden. Nur durch die schnelle Präparation war es möglich, die Kondensation auf der sehr kalten Gashydratoberfläche während des Transfers in die Kryokammer zu minimieren.

Eine gefrorene, wasserhaltige Probe im Hochvakuum kann bezüglich des Wassers als Zwei-Phasen-Komponente dargestellt werden. Das Wasser im Eis als Festkörper wird durch den Sättigungsdampfdruck beschrieben, und das Wasser als Gas in der Restatmosphäre wird durch den Wasserpartialdruck charakterisiert. Der Wasserpartialdruck wird vom Pumpsystem bestimmt und erreicht nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht. Der Sättigungsdampfdruck hingegen ist von der Probentemperatur abhängig und kann mit dieser verändert und gesteuert werden. Im Gleichgewicht zwischen Partialdruck und Sättigungsdampfdruck bei einer gegebenen Probentemperatur kondensieren und sublimieren auf einer bestimmten Fläche gleichzeitig ungefähr gleich viele Wassermoleküle. Senkt man nun die Objekttemperatur, überwiegt die Kondensation, und beim Aufwärmen der Probe wird die Sublimation schneller als die Kondensation. Will man verhindern, dass Objektwasser wegsublimiert, arbeitet man bei tieferen Temperaturen und muss mit Kontamination von Wasser aus der Restgasatmosphäre rechnen. Zur Vermeidung dieser geringen Kondensation aufgrund der Restgasatmosphäre ist die Kryokammer des FE-Rasterelektronenmikroskops mit einem Antikontaminator ausgestattet, der die kälteste Temperatur im System aufweist und so als Kühlfalle dient.

3.4.2 Das FE-Rasterelektronenmikroskop

Die Hauptkomponenten eines REM sind das elektronenstrahlerzeugende System (Kathode-Wehneltzylinder-Anode), das Linsensystem (Kondensorlinse, Objektivlinse), Detektoren für die Registrierung der durch Elektronenbeschuss erzeugten Sekundärsignale, die signalverarbeitende und signalbeeinflussende Verstärkerkette und der Beobachtungs- und Photobildschirm.

Die Gashydrate wurden mit einem Kryo-FE-Rasterelektronenmikroskop (Zeiss LEO 1530 Gemini des GZG Abt. Geologie) untersucht, wobei das elek-



Abbildung 3.39: Aufbauskizze der Mikroskopsäule eines FE-REM mit thermischer ZrO/W-Kathode.

tronenstrahlerzeugende System aus einer thermischen Schottky-Feldemissions-Kathode besteht (vgl. Kap. 3.4.1.2). Der Begriff LEO 1530 Gemini steht für das spezielle Linsensystem. Die Mikroskopsäule des REM mit thermischer Feldemissionskathode besitzt eine elektrostatische Linse (Kondensorlinse 1) und zwei elektromagnetische Linsen (Kondensorlinse 2 und Objektiv), wobei die elektrostatische Kondensorlinse 1 Teil des elektronenerzeugenden Systems ist und eine fokussierende Funktion hat (vgl. Abb. 3.39). Die elektromagnetische Kondensorlinse 2 verkleinert den Crossover (Elektronen-Strahldurchmesser), und das Objektiv fokussiert den gebündelten Elektronenstrahl auf die Oberfläche des Präparates. Die elektromagnetischen Spulen dieses Endlinsensystems bremsen die fast monochromatischen Primärelektronen von einer Beschleunigungsspannung von 10 keV auf eine Beschleunigung von 1 keV ab. Die in der Abbildung 3.39 aufgeführten Aligmentspulen dienen zur optimalen Justage des Elektronenstrahls, und die Endapertur (Endblende) verhindert den Verlust von Elektronen aus dem Strahl. Der Abstand von Präparat und Polschuh der Objektivlinse wird als Arbeitsabstand bezeichnet und hat eine Distanz von 6-13~mm. Der Arbeitsabstand hat Einfluss auf mehrere Parameter. Hochauflösende Abbildungen werden bei kleinem Arbeitsabstand aufgenommen, da mit kleinerem Abstand der Einfluss der Linsenfehler abnimmt. Außerdem ist der Kippwinkel des Objektes, die Schärfentiefe und die minimal erreichbare Vergrößerung vom Arbeitsabstand abhängig. Das verwendete FE-REM liefert bei einem Blendendurchmesser von $10-30~\mu m$, einer Extraktorspannung von 5 keV und einer Beschleunigungsspannung der Primärelektronen von 1 keVeine Strahlstromstärke von 10-50~pA.

Der Kathodenraum, die Mikroskopsäule und die Probenkammer werden unter Hochvakuum gehalten, um ein Durchbrennen der geheizten Kathode und elektrische Überschläge zwischen Kathode, Wehneltzylinder und Anode zu verhindern. Weiterhin muss das Hochvakuum den Elektronen eine genügend große "freie Weglänge" gewährleisten, da bei schlechtem Vakuum eine Streuung der Elektronen an den Luftmolekülen erfolgt. Um eine möglichst stabile Elektronenemission im FE-REM mit Schottky-Feldemissions-Kathode zu gewährleisten, liegt im Kathodenraum ein Vakuum von $\approx 10^{-9}$ mbar an. Für dieses Hochvakuum ist ein aufwendiges Vakuumsystem erforderlich. Die elektronenoptische Säule ist dazu in zwei Kammern aufgeteilt, die jeweils durch kleine Öffnungen verbunden sind. Das Vakuum in den verschiedenen Säulenabschnitten wird mit Hilfe von Ionengetterpumpen erzeugt, so dass das Vakuum von der Probenkammer bis zum Kathodenraum immer bessere Werte erreicht. Die Probenkammer wird mit einer Diffusions- oder Turbomolekularpumpe (10^{-6} mbar) evakuiert. Ein Probenwechsel erfolgt mittels einer Schleuse.

Zur Kryomikroskopie (Kap. 3.4.1.3) und zur Überführung der sehr kalten Gashydratproben in die Probenkammer ist an das FE-REM ein Kryosystem (CTH 1500 HF) der Firma Oxford, welches zwei Kühltische beherbergt, angebracht. Der erste Kühltisch befindet sich in der Präparationskammer. Mittels eines Pumpstandes wird diese Präparationskammer auf $p \approx 10^{-4} - 10^{-5} mbar$ evakuiert. Die Präparationswerkzeuge sind in dieser Kammer untergebracht. Die kalte Probe kann durch das Anflanschen eines speziellen Probenhalters, ein langer Stab mit integriertem Probenträger, und verschließbarer Mini-Probenkammer an der Präparationskammer über eine Schleuse auf den ersten Kühltisch überführt werden. In ähnlicher Weise kann die Probe mittels des Transferstabes des Probenhalters durch eine geführte Bewegung vom Kühltisch der Präparationskammer über ein Trennventil auf den zweiten Kühltisch im FE-REM gebracht werden. Dieser Transfer wird unter Höchstvakuum $(10^{-9} mbar)$, welches durch die Ionengetterpumpen im REM erzeugt wird, durchgeführt. Durch das Vakuum wird die Kontamination der Probenoberfläche durch Wasser, die Erwärmung der Probe und die Vergiftung der Kathode minimiert. Zusätzlich ist ein Antikontaminator in der Probenkammer direkt unter der Endlinse in einem Winkel von 10° installiert. Dadurch, dass der Antikontaminator vor allen anderen Bauteilen von Kühlgas durchflossen wird, hat er die kälteste Temperatur in der Probenkammer und dient als Kühlfalle. Die Präparationsund Probenkammer wird durch den Wärmeaustausch beim Verdunsten von flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Basis der Kühltische besteht aus Kupfer, die durch hindurchströmendes kaltes Stickstoffgas gekühlt werden. Zur besseren Wärme-/Kälteleitung sind die Auflageflächen der Tische mit Gold überzogen. Mit diesem System können Temperaturen von bis zu $-185^{\circ}C$ erreicht werden.

Mittels Ablenkspulen, die sich in der Bohrung der Objektlinse befinden, wird der Elektronenstrahl so abgelenkt, dass ein Bereich der Probenoberfläche in einem Raster zeilenweise abgerastert wird. Synchron zu der Ablesung des Elektronenstrahls wird der Schreibstrahl eines Bildschirms mit Hilfe der Bildschirmablenkeinheit über den Bildschirm geführt. Die erzeugten Sekundärelektronen werden von einer Szintillator-Photomultiplier-Anordnung, Eberhard-Thornley-Detektor mit einem großen dynamischen Umfang für eine gute Helligkeit und Kontrast detektiert. Die Helligkeit oder auch der Kollektoreffizienskontrast ist von der Orientierung und der Flächenneigung der Probenoberfläche relativ zum Detektor abhängig. Vom Detektor abgeneigte Flächen weisen eine geringere Helligkeit auf, da weniger Sekundärelektronen detektiert werden. Eine zur Objektoberfläche seitliche Anordnung des Detektors ermöglicht die Detektion von mehr Sekundärelektronen durch eine größere Oberfläche im Vergleich zur senkrechten Anordnung. Die Konsequenz ist ein größerer Kontrast, der zur Abbildung der Morphologie und Topographie der Objekte gut geeignet ist. Für die Abbildung der Gashydratproben im LEO 1530 Gemini Rasterelektronenmikroskop wird eine Anordnung gewählt, bei der, der Eberhard-Thornley-Detektor einen Winkel von $10 - 15^{\circ}$ zur Probenoberfläche hat.

Die detektierten Signale werden in ein elektrisches Signal umgewandelt, mit dem nach Verstärkung die Intensität des Schreibstrahls und damit die Helligkeit des Bildschirms moduliert wird. Es existiert eine Korrelation zwischen der Anzahl der von jedem Punkt der Probenoberfläche austretenden Signale und der Helligkeit des entsprechenden Bildschirmpunktes.

3.4.3 Versuchsdurchführung

Es wurden wiedergewonnene Gashydratproben (vgl. Kapitel 3.1.5.2), die auch oft mittels Diffraktion und Ramanspektroskopie analysiert wurden, mit dem zuvor beschriebenen Kryo-FE-REM (Zeiss LEO 1530 Gemini) untersucht. Die verschiedenen Gashydrate wurden durch die Transformation von H_2O/D_2O -Eis und Gas (CH₄, CO₂) bei einer Temperatur von 271/273 K und verschiedenen Gasdrücken hergestellt und teilweise vor der Untersuchung als wiedergewonnene Probe bei 77 K gelagert.

Die pulverigen Gashydratproben wurden möglichst unter flüssigen Stickstoff in den Probenträger des speziellen Probehalters überführt (vgl. Kap. 3.4.2) und an das FE-REM angeflanscht. Hierbei ist bei schneller Vorgehensweise darauf zu achten, dass die Proben nur für kürzeste Zeit mit der Raumatmosphäre in Kontakt sind und frische, kondensatfreie Oberflächen haben, da das Wasser aus der Raumatmosphäre leicht an diesen Oberflächen kondensiert. Diese Kontamination durch die Raumatmosphäre hat ein wesentlich größeres Ausmaß als die Kontamination der Probenoberfläche in der Probenkammer des Rasterelektronenmikroskops. Aufgrund des Antikontaminators in der Probenkammer wurden eher Ätzprozesse aufgrund von Sublimationsvorgängen als Kondensatbildungen beobachtet. Hingegen waren Untersuchungen bei Wetterlagen mit hoher Luftfeuchtigkeit aufgrund der starken Kontamination der Gashydratoberflächen beim Probentransfer nicht möglich.

Nach der Einstellung des Vakuums von $p \approx 10^{-4} - 10^{-5} mbar$ in der Präparationskammer wird die Mini-Probenkammer des speziellen Probehalters geöffnet und die Probe auf den Kühltisch bei einer Temperatur von 90 – 100 K transferiert. Nachdem die Probe visuell kontrolliert wurde, wird sie mittels des Transferstabes des Probenhalters vom Kühltisch der Präparationskammer über ein Trennventil auf den zweiten Kühltisch im FE-REM gebracht. Dieser zweite Kühltisch hat ebenfalls eine Temperatur von 90 – 100 K, wobei in der Probenkammer ein Höchstvakuum von $\approx 10^{-9} mbar$ vorliegt. Abgebildet wurden die Gashydratoberflächen bei einer Beschleunigungsspannung der Primärelektronen von $0.8 - 1.6 \ keV$ mit einer erzielten Auflösung im nm-Bereich bei einer seitlichen Anordnung des Detektors (vgl. Kap. 3.4.2).

Zur Beobachtung des Hydratbildungsprozesses wurden Gashydratproben in vorgegebenen Zeitabständen während der Transformation von Gas und Eis abgebildet. Hierzu wurde die Synthese des Gashydrates nach der vorgegebenen Reaktionszeit durch die Wiedergewinnung der Gashydratprobe abgebrochen und das gebildete Eis-Gashydrat-Gemisch im FE-REM untersucht. Darüber hinaus wurde der zeitabhängige Zersetzungsvorgang bei Normaldruck und einer Temperatur von 273 K dargestellt. Zusätzlich wurden Experimente zur Röntgen-Mikrobereichs-Analyse durchgeführt und mittels EDX analysiert (vgl. Kap. 3.4.1.1), um die in der Clathrat-Hydrat-Struktur eingeschlossenen Gase, wie Methan und Kohlendioxid anhand der charakteristischen Röntgenstrahlung des Kohlenstoffs nachzuweisen. Einige Ergebnisse dieser rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden bereits von Kuhs et al. [127] veröffentlicht.

3.4.4 Die Mikrostruktur der Gashydrate

Erstmals wurde mit dieser Arbeit und von Kuhs et al. [127] die dreidimensionale poröse Mikrostruktur der Gashydrate nachgewiesen, nachdem aufgrund von Beobachtungen mittels Lichtmikroskopie die aus Eis synthetisierten Gashydrate als weiße Feststoffe mit einer gesprenkelten Oberfläche beschrieben worden waren [128]. Alle untersuchten Gashydrate (CH₄, CO₂) zeigten bei ihrer Abbildung mittels Kryo-FE-REM innerhalb der maximalen Auflösung (10 – 20 nm) eine poröse Struktur mit einer Porengröße von 20 nm (mesoporös) bis zu einem Durchmesser von 500 nm (makroporös), wobei die gesamte Probenoberfläche einer einzelnen Probe oft keine homogene Porengrößenverteilung zeigte, sondern eine Variation von Bereichen ($\approx 10 - 1000 \ \mu m$) mit verschiedenen Porengrößen (Abb. 3.40).



Abbildung 3.40: Poröse Mikrostruktur der Gashydrate

 D_2O -Methanhydrat synthetisiert bei 10 *MPa*, 273 *K* und anschließend auf 100 *MPa* gedrückt (links). H₂O-Methanhydrat synthetisiert bei 14 *MPa*, 271 *K* (rechts).

Teilweise wurden auch kompakte Probenbereiche nachgewiesen (Abb. 3.41), wobei die schwammartige Struktur von Gashydrat-Einkristallen mit einer Größe von 10 – 20 μm abgebildet werden konnte. Es sei darauf hingewiesen, dass bei allen durchgeführten Kryo-REM-Untersuchungen während der Dauer von mehreren Minuten keine Alteration der Gashydratoberflächen bei den vorgegebenen Messbedingungen (Kap. 3.4.3) beobachtet wurde. Außerdem beweist die Stabilität der kompakten Gashydratoberflächen neben den porösen Oberflächenbereichen, dass die beobachtete Porösität kein Artefakt sein kann (Abb. 3.41).



Abbildung 3.41: Kompakte Bereiche innerhalb der porösen Mikrostruktur

 H_2O -Methanhydrat synthetisiert bei 14 MPa und 271 K.

Die porösen Gashydratstrukturen konnten von nicht reagiertem Eis durch das Auftreten von hexagonalen Strukturen in der Eisphase und hexagonalen Eis-Einkristallen unterschieden werden (Abb. 3.42). Die größere elektrische Leitfähigkeit von Eis im Vergleich zum Gashydrat wurde im Elektronenmikroskop durch die überstrahlten Anhebungen auf kompakten Flächen sichtbar und diente zur Qualifizierung (Abb. 3.42). Darüber hinaus wurde aufgrund der Beugungsexperimente nachgewiesen, dass die untersuchten, synthetischen Gashydrate kaum Rest-Eis enthalten (vgl. Tab. 3.1, 3.2, 3.3).





Abbildung 3.42: H₂O-Methanhydrat (syn. 14 MPa, 271 K) und hexagonales Eis.

Abbildung 3.42: Überstrahlte Eisspitzen im CO_2 -Hydrat (syn. 0.35 MPa, 238 K).

Die Dreidimensionalität der porösen Mikrostruktur konnte durch die kontrollierte Sublimation der Gashydrate im Höchstvakuum durch schrittweises Erwärmen des Kühltisches in der Probenkammer dargestellt werden (Abb.3.43). Beim langsamen Abtragen des Gashydrates wurden tiefere, innere Bereiche des Methanhydrates sichtbar, ohne dass eine Veränderung der Porösität und Topologie auf den neuen Oberflächen beobachtet wurde.



Abbildung 3.43: Sublimation im Höchstvakuum bei steigender Temperatur von 108K bis 155K.

Die Abbildung 3.43 zeigt H₂O-Methanhydrat synthetisiert bei 14 MPa und 271 K.

Bild oben links: kompaktes Material eingebettet in porösem Hydrat bei 108K.

Bild oben rechts: gleiche Probenansicht bei 137K und sichtbarer Sublimation von porösem Hydrat.

Bild unten links: Probenansicht bei 146K und fortgeschrittener Sublimation des porösen Materials. Das kompakte Material tritt optisch hervor.

Bild unten rechts: Probenansicht bei 155 K mit einem größeren Anteil an kompaktem Material und wenig restlichem porösem Material.

Für natürliche marine Gashydrate wurde eine, dem synthetischen Gashydrat sehr ähnliche poröse Mikrostruktur nachgewiesen (Abb. 3.44) [129].



Abbildung 3.44: Natürliches marines Methan-Hydrat.

Wie aus REM-Untersuchungen durch die Abbildung von wiedergewonnenen Gashydraten nach verschieden langen Lagerzeiten (Tage, Monate) bei einer Temperatur von 77 K und Normaldruck hervorgeht, ist ihre poröse Mikrostruktur stabil. Auch bei einer Lagerung unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen im Stabilitätsbereich der jeweiligen Gashydrate bleiben die Porösitäten der Clathrat-Hydrat-Struktur sehr lange unverändert (Abb. 3.45). Dieses Verhalten könnte durch eine hohe Aktivierungsenergie für die Rekristallisation von porösem zu kompaktem Material sprechen. Doch ist eine Rekristallisation der porösen Gashydrate in einem Zeitraum von vielen Monaten aufgrund der Minimierung der Oberflächenenergie nicht auszuschließen [127].

Teilweise wurden poröse Gashydrat-Strukturen abgebildet, die als kleine rundliche poröse Flächen oder linienförmig aneinandergereihte kleine Löcher in einem massiven Bereich eingebettet waren (Abb. 3.46). Diese könnte die Darstellung unterschiedlicher Bildungszeitpunkte der Gashydrate nebeneinander sein mit porösem und damit zuerst gebildetem Gashydrat.

Bei den Zersetzungsexperimenten (Kap. 3.4.3) wurde Methanhydrat, welches außerhalb des Stabilitätsbereichs bei Normaldruck und einer Temperatur von 273 K lagerte, in Abhängigkeit von der Lagerzeiten abgebildet. Nach einer


Abbildung 3.45: Methanhydrat

 H_2O -Methanhydrat synthetisiert bei 14 MPa und 271 K. Nach 2 Tagen (links) und nach 6 Monaten (rechts) Synthesedauer.



Abbildung 3.46: Verschiedene Bildungsstadien von Gashydraten.

 H_2O -Methanhydrat synthetisiert bei 2.5 MPa, 271 K (links) und H_2O -Kohlendioxidhydrat synthetisiert bei 1.5 MPa, 271 K (rechts).

Lagerzeit von fünf Minuten zeigen sich erste leichte Zersetzungserscheinungen. Es entstehen metastabile spinnennetzartige Gebilde, die schnell absublimieren und wahrscheinlich aus den Resten des durch die Hydrat-Zersetzung gebildeten Eises bestehen (Abb. 3.47 o.l.). Während die kompakten Bereiche unverändert erscheinen, gewinnen die porösen Bereiche an Tiefe. Dieser Eindruck könnte durch eine zersetzungsbedingte Vergrößerung der Poren entstehen. Nach einer Lagerung des Gashydrates von 47 Minuten außerhalb des thermodynamischen Stabilitätsbereichs wird eine eindeutige Zersetzung sichtbar (Abb. 3.47 o.r.). Es bilden sich viele große Poren und relativ dicke flächige Eisschichten, die zum Teil neben noch porösem Material vorkommen, nachdem sich die Probe 53 Minuten außerhalb des Stabilitätsbereichs befand (Abb. 3.47 u.m.). Ein Einfluss der porösen Mikrostruktur der Gashydrate auf die kristallographischen Beugungsexperimente konnte nicht nachgewiesen werden. Es wurde keine Peakverbreiterung der Beugungsreflexe aufgrund von zu kleinen oder imperfekten Kristallen festgestellt, was die gute Qualität der synthetischen Gashydratpulver beweist.



Abbildung 3.47: Zersetzung von Gashydrat

Zersetzung von H₂O-Methanhydrat (synthetisiert bei 10 MPa, 271 K) bei Normaldruck und einer Temperatur von 273 K in Abhängigkeit von der Zeit (unterschiedliche Ausschnitte o.l.: 5 min. Zersetzung, o.r.: 47 min. Zersetzung, u.m.: 53 min. Zersetzung)

3.4.4.1 Charakteristika verschiedener synthetischer Gashydrate



Abbildung 3.48: Synthetisches Methanhydrat.

 H_2O -Methanhydrat synthetisiert bei 10 *MPa*, 271 *K* (links) sowie D₂O-Methanhydrat synthetisiert bei 10 *MPa*, 273 *K* und anschließend auf 100 *MPa* gedrückt (rechts).

Die poröse Struktur der bei verschiedenen Drücken in einem Druckbereich

3.4. ELEKTRONENMIKROSKOPIE

von 1.5 - 100 MPa synthetisierten Gashydrate zeigt keine Varianz mit dem Druck. Auch weisen die REM-Abbildungen der Gashydrate synthetisiert aus H₂O oder D₂O keinen Unterschied in ihrer porösen Mikrostruktur auf (Abb. 3.48).

Die typische Porengröße der Methanhydrate liegt wie die für Argon- und Stickstoff-Hydrat zwischen 100 und 400 nm und entspricht aufgrund einer visuellen Abschätzung einer Porösität von $\approx 25 - 40\%$ für ein Korn (Abb. 3.49) [127]. Eine erste Abschätzung aufgrund der FE-REM-Abbildungen von porösen CH₄-Hydrat lässt eine sehr große spezifische Oberfläche vermuten. Neueste Adsorptionsmessungen bei einer Temperatur von 77 K bestätigen eine durch die Poren vergrößerte spezifische Oberfläche der Gashydrate [130]. Die Quantifi-



Abbildung 3.49: Porige Mikrostruktur

 D_2O -Methanhydrat synthetisiert bei 10 MPa, 273 K und anschließend auf 100 MPa gedrückt (links) sowie H₂O-Methanhydrat synthetisiert bei 10 MPa, 271 K (rechts).

zierung der spezifischen Oberfläche der Gashydrate ist bisher noch eine offene Frage und wird von Herrn Andreas Zeller auf der Basis der hier vorgestellten Ergebnisse im Rahmen einer Diplomarbeit bearbeitet.



Abbildung 3.50: Mikrostruktur von D₂O-Hydrat

Methanhydrat synthetisiert bei 10 MPa, 273 K mit Makroporen und Hohlräumen, die von kompaktem Material umgeben sind.

Bei einigen Methanhydratproben wurden Hohlräume mit einer Breite von wenigen μm zwischen unterschiedlich porösen oder kompakten Bereichen gefunden (Abb. 3.50), die wahrscheinlich auf ehemalige Eiskorngrenzen zurückzuführen sind (vgl. Kap. 3.4.5).

Die schwammähnliche Struktur der Kohlendioxidhydrate weist eine im Durchschnitt kleinere Porengröße von $20 - 100 \ nm$ mit einer geringeren Porösität von 10 - 20% pro Hydratkorn auf (Abb. 3.51).



Abbildung 3.51: Feinporige Mikrostruktur von deuteriertem Kohlendioxidhydrat

Hydrate synthetisiert bei 0.35 MPa, 238 K (links) sowie bei 0.85 MPa, 238 K (rechts).

Oft wurden relativ große kompakte Bereiche neben kanalartigen porösen CO_2 -Hydratoberflächen gefunden (Abb. 3.52).



Abbildung 3.52: Porige kanalartige Mikrostruktur

 ${\rm H}_2{\rm O}\text{-}{\rm Kohlendioxidhydrat},$ synthetisiert bei 10MPa,~271~Kneben kompakten Bereichen.

Außerdem konnten im Fall der Kohlendioxidhydrate einzelne Kristallite von wenigen μm mit einer polyedrischen Form und definierten Korngrenzen dargestellt werden (Abb. 3.53). Es lassen sich, wenn auch nur sehr schwach, Polyeder mit porösem Charakter erkennen. Dieses weist darauf hin, dass die porösen

3.4. ELEKTRONENMIKROSKOPIE

Strukturen der Gashydrate einkristallin sind und nicht aus vielen zusammengelagerten Nano-Kristalliten bestehen. Auch zeigen die Beugungsexperimente keine Verbreiterung der Reflexe, was auf eine sehr kleine Kristallitgröße zurückgeführt werden könnte.



Abbildung 3.53: Polyedrischer Kristall

 H_2O -Kohlendioxidhydrat, synthetisiert bei 10 MPa, 253 K.

3.4.5 EDX-Analyse der Gashydrate

Zur Identifizierung der porösen und kompakten Bereiche in den synthetischen Methan- und Kohlendioxid-Hydraten wurden EDX-Analysen (Kap. 3.4.1.1) mittels Rasterelektronenmikroskopie angefertigt. Es wurde die charakteristische Röntgenstrahlung der eingeschlossenen Gase (CH₄, CO₂) analysiert.

Die Abbildung 3.54 zeigt ein kompaktes (oben) und ein sehr feinporiges Kohlendioxid-Hydrat (unten). Die dazugehörigen Spektren zeigen für beide Fälle das Vorhandensein von CO_2 an. Bei einer Energiedifferenz zur Primärstrahlung von 0.27 keV wird die charakteristische Strahlung (Abb. 3.54; kleinster Peak) von Kohlenstoff entsprechend der Menge des eingeschlossenen CO_2 -Gases und bei einer Energiedifferenz von 0.53 keV die des Sauerstoffs entsprechend der Menge im CO_2 -Gas und in den Wassermolekülen (Hydratgitter) registriert.



Abbildung 3.54: Bereichs-Analyse mittels EDX von Kohlendioxidhydrat

Abbildung und Spektrum von H₂O-Kohlendioxidhydrat, synthetisiert bei 3 MPa und 271 K.

Auch für die Methan-Hydrate konnten einige wenige Mikrobereichsanalysen durchgeführt werden, obwohl die Detektion einer intensiven Kohlenstofflinie schwierig war. Im Gegensatz zum Kohlendioxidhydrat wurde im Fall der Methanhydrate eine Intensitätsabnahme für die charakteristische Kohlenstoff-Röntgenstrahlung mit andauernder Messzeit beobachtet. Diese bedeutet, dass innerhalb der Eindringtiefe (200 nm) des Primärelektronenstrahls die Menge an Kohlenstoff während der Messung abnimmt. Da die poröse Mikrostruktur des Methanhydrates aber während der gesamten Messung stabil war, könnte eine mögliche Erklärung das Abpumpen des Methangases aus der Hydrat-

3.4. ELEKTRONENMIKROSKOPIE

struktur durch die Vakuumpumpen sein. Das CO_2 -Molekül ist etwas größer als das CH_4 -Molekül, weshalb die Extraktion der CO_2 -Moleküle aus der Hydratstruktur wahrscheinlich gehemmt ist und somit die Detektion einer konstanten intensiven Kohlenstofflinie ermöglichten. Ein weiterer möglicher Grund für die schwierige Bestimmung des Kohlenstoffs mittels EDX im Methanhydrat könnte der Austausch von Methanmolekülen mit Stickstoffmolekülen an der Oberfläche der Hydratstruktur während der Aufbewahrung der wiedergewonnenen Proben im flüssigen Stickstoff sein.



Abbildung 3.55: Bereichs-Analyse mittels EDX von Methanhydrat

Abbildung und Spektrum von H₂O-Methanhydrat, synthetisiert bei 14 MPa und 271 K.

Für den Bereich der Abbildung 3.55 (oben) des mesoporösen, synthetischen Methanhydrates kann anhand des Spektrums eindeutig der Kohlenstoffanteil (kleinster Peak bei $\Delta E = 0.27 \ keV$) des CH₄-Gases neben dem Sauerstoff ($\Delta E = 0.53 \ keV$) der Wassermoleküle nachgewiesen werden. Die gleiche Situation trifft auch für den Übergang von kompaktem zu porösem Methanhydrat zu (Abb. 3.55 (unten)).

3.4.6 Schlussfolgerungen

Die poröse Struktur der Gashydrate hat einen Einfluss auf verschiedene physikalische Eigenschaften dieser Verbindungsklasse wie die Schallgeschwindigkeit und die Wärmeleitfähigkeit. So wurde von Helgerud [104] die Varianz der Schallgeschwindigkeit und damit der elastischen Eigenschaften wie der Bulk-Modul, der Scher-Modul und das Poisson-Verhältnis aufgrund unzureichender Kompaktionierung der Gashydrate bestätigt. Erst nach Optimierung seiner Experimente zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit, unter anderem durch die verbesserte Kompaktion der porösen Gashydrate, war der Bulk-Modul mit den in dieser Arbeit durch Beugungsexperimente bestimmten Wert vergleichbar (s. Kap. 3.2.8.2.1). Eine systematische Untersuchung aller natürlichen und synthetischen Gashydrate wäre wünschenswert.

Darüber hinaus trägt das Wissen über die poröse Mikrostruktur zum besseren Verständnis der Bildungsmechanismen der Gashydrate bei. Am Beispiel von Argonhydrat wurde die Bildung von Gashydrat an der Phasengrenze zwischen Eis und Gas trotz kinetischer Hemmung an sehr vielen kleinen Kristallitoberflächen nachgewiesen [127]. Die Reaktion startet höchstwahrscheinlich an Fehlstellen der hexagonalen Eisstruktur in sichtbaren Ätzgruben (Abb. 3.56). Anschließend werden diese Ätzgruben durch wachsendes Clathrat-Hydrat



Abbildung 3.56: Beginnende Transformation von Eis und Gas zu Argonhydrat

gefüllt bevor weitere Eisoberflächen mit einem dünnen Film an wachsendem Gashydrat überzogen werden. Die Abbildungen mittels Elektronenmikroskopie lassen darauf schließen, dass das poröse Gashydrat in das massive Eis hineinwächst und auch in den Hohlräumen zwischen den ehemaligen Eiskörnern gebildet wird [127]. Das Hydratwachstum ist also höchstwahrscheinlich nach Innen und Außen gerichtet. Bei diesen Prozessen können die Reaktionspartner, die Wasser- und Gasmoleküle aufgrund der Poren durch Oberflächendiffusion oder durch den Transport in der Gasphase zur Reaktionsfront gelangen. Da an der Eisoberfläche eine lokal höhere Wassermolekülkonzentration vorliegt, ist es sehr wahrscheinlich, dass sich die Reaktionsfront nahe der Eisoberfläche befindet. Salamatin und Kuhs [55] beschreiben unter Berücksichtigung dieser Aussagen ein phänomenologisches Modell zum Wachstum der porösen Gashydrate (s. Kapitel 2.4). Dieses Modell liefert eine qualitative Beschreibung der makroskopischen Umsetzungsraten, ermöglicht allerdings keine detaillierte Beschreibung der Porenbildung. Weiterführende Forschung zur Bestimmung der Geschwindigkeitsgesetze und die Charakterisierung möglicher Übergangszustände eines Wachstumsmodells z.B. durch spektroskopische Untersuchungen könnten zur Beschreibung der molekularen Reaktionsmechanismen der porösen Gashydrate beitragen. Auf der Grundlage der in dieser Arbeit vorgestellten ersten Untersuchungen der Mikrostruktur der Gashydrate werden von Frau Doroteya K.

Staykova und Herrn Georgy Genov Studien zur Bildungs- und Zersetzungskinetik von Methan- bzw. Kohlendioxidhydrat im Rahmen einer Doktorarbeit durchgeführt.

Kapitel 4

Zusammenfassung und Ausblick

Methan- und Kohlenstoffdioxidhydrate sind bei Temperaturen nahe am Schmelzpunkt von Eis erst bei höheren Drücken stabil und waren bislang aufgrund der experimentellen Anforderungen für viele Fragestellungen nicht ausreichend untersucht. Die Möglichkeit, Methan- und Kohlenstoffdioxidhydrate durch die Transformation aus Eis und Gas bei definierten thermodynamischen Bedingungen (Druck, Temperatur) zu synthetisieren und durch *in si*tu-Methoden zu untersuchen, waren die Voraussetzungen für die vorliegende Arbeit.

In dieser Arbeit wurden D_2O/H_2O -Methanhydrate sowie D_2O -Kohlenstoffdioxidhydrate in einem Druckbereich von 1.5 - 100 MPa bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Eis synthetisiert und mittels *in situ*-Methoden untersucht. Bei der Synthese der untersuchten Gashydrate wurde der Reaktionsverlauf durch die zeitabhängige Gasadsorption protokolliert. Aufgrund dieser Daten war es möglich, einen ersten Eindruck von der Reaktionskinetik der verschiedenen Gashydrate zu erhalten. Weitere Experimente mit eindeutig definierten Eispulvern (Eismenge, Eiskorngröße) und mit der Möglichkeit einer kontinuierlichen Detektion des Gasdruckabfalls mit der Zeit sowie der Temperatur würden präzisere Aussagen zur Kinetik der Gashydratbildung zulassen.

Die druckabhängige Hydratstruktur-Typ I des deuterierten Methan- und Kohlenstoffdioxidhydrats wurde mittels *in situ*-Neutronen-Diffraktion untersucht, während zur Analyse der dem natürlichen Gashydrat direkt entsprechenden H₂O-Methanhydrate Synchrotron-Beugungsexperimente konzipiert und durchgeführt wurden. Die strukturbedingten chemisch-physikalischen Eigenschaften wie die druckabhängige Dichte und die isotherme Kompressibilität wurden für die synthetisierten Gashydrate mit guter Genauigkeit quantifiziert. Außerdem wurde das chemische Potential von Wasser in der Hydratphase aufgrund der diffraktometrisch bestimmten Gasfüllgrade berechnet. Im Vergleich zum D₂O-Methanhydrat hat das D₂O-Kohlenstoffdioxidhydrat im untersuchten Druckbereich die größeren Gitterkonstanten, was durch das etwas größere CO₂-Gasmolekül erklärt werden kann. Darüber hinaus scheint das größere Gitter und der kleinere Gasfüllgrad des Kohlendioxidhydrates im Vergleich zum Methanhydrat eine größere isotherme Kompressibilität zu haben. Die Wechselwirkung von Hydratkäfiggröße und Gasfüllgrad wurde durch den Verlauf der Gitterkonstanten von Kohlendioxidhydrat mit ansteigendem Druck deutlich, denn diese wurden zunächst mit steigendem Druck größer, bevor eine Komprimierung beobachtet werden konnte. Daraus folgt, dass im niederen Druckbereich die Aktivität des CO₂-Gases überwiegt und zu einem druckabhängigen Einbau der Gasmoleküle in das Hydratgitter führt, während bei höheren Drücken einer weiteren Zunahme des Füllgrades wohl die verstärkte Deformation des Hydratgitters entgegen wirkt. Da das Verhältnis von Käfigdurchmesser und CO₂-Molekülgröße nahe eins ist, kann die Deformation der Hydratkäfige ein begrenzender Parameter für den Füllgrad sein.

Erstmals konnte ein Isotopeneffekt für das Hydratgitter von Methanhydrat nachgewiesen werden, welcher eine größere relative Differenz in den Gitterkonstanten aufweist als im hexagonalen Eis. Im untersuchten Druckbereich hat die D₂O-Struktur die größeren Gitterkonstanten und weist darüber hinaus auch eine größere isotherme Kompressibilität auf. In Bezug auf geologische Fragestellungen dient die Kompressibilität der Gashydrate im Sediment zur Modellierung seismischer Messungen. Die mittels in situ-Diffraktion bestimmte isotherme Kompressibilität für H₂O-Methanhydrat ($K_T = 8.5(6) MPa$) ist vergleichbar mit der mittels dynamischer Methoden ermittelten und in der Literatur angegebenen Kompressibilität ($K_T = 8.28 MPa$). Die geringe Abweichung der Werte lässt sich wahrscheinlich durch die ungenaue Kenntnis der für die Umrechnung von adiabatischer in isotherme Kompressibilität notwendigen Parameter und der unterschiedlichen experimentellen Methoden begründen. Beispielsweise ist für die Bestimmung mittels dynamischer Methoden eine genaue Kenntnis und Berücksichtigung der Mikrostruktur der Gashydrate hilfreich, denn jede Porösität der Gashydrate führt zu Fehlern in der Messung. Es wird eine zu große Kompressibilität ermittelt. Die Genauigkeit der mittels in situ-Diffraktion direkt bestimmten isothermen Kompressibilität kann durch zusätzliche Untersuchungen weiterer Gashydrate bei unterschiedlichen Synthesedrücken erhöht werden. Herr Evgeny Goreshmik führt im Rahmen eines BMBF-Projektes weitere Experimente mittels Synchrotrondiffraktion an D_2O/H_2O -Methanhydraten durch.

Die Kenntnis der druckabhängigen Gashydratdichte ist für eine wirtschaftliche Nutzung der Gashydrate als Lager (z. B. marines Endlager des Treibhausgases CO_2) oder als Transportmedium unumgänglich. Durch die mittels *in situ*-Beugungsmethoden bestimmten individuellen Gasfüllgrade der unterschiedlichen Hydratkäfige war die Berechnung der temperatur- und druckabhängigen Dichte möglich. Die Gasfüllgrade der kleinen und großen Käfige steigen in beiden Systemen mit dem Druck an, wobei die Adsorption weitestgehend durch die Langmuir-Isotherme beschrieben werden kann. Ein leicht abweichen-

des Verhalten wurde im Fall der Adsorption in den kleinen Käfigen von H₂O-Methanhydrat beobachtet. Ein eindeutiges Langmuir-Verhalten kann nur unter Berücksichtigung erhöhter systematischer Fehler bei der Messung und Verfeinerung (Korrelation der Füllgrade von kleinen und großen Käfigen) beschrieben werden. Im untersuchten Druck-/Fugazitätsbereich sind die großen Käfige der Hydratstruktur-Typ I von Kohlendioxidhydrat zwischen 95 - 100% und von Methanhydrat zu 100% mit Gasmolekülen besetzt. Hingegen haben die kleinen Käfige im Kohlenstoffdioxidhydrat nur einen Gasfüllgrad von 50 - 70%und im Methanhydrat von 70 - 95%. Der Vergleich der ermittelten Langmuir-Konstanten mit den auf der Basis des theoretischen Modells von Parrish & Prausnitz [26] sowie von Munck et al. [60] vorhergesagten Werten zeigen innerhalb der Fehler eine Übereinstimmung im Fall der großen Käfige. Die ermittelten Langmuir-Konstanten für die kleinen Käfige im D₂O-Kohlenstoffdioxidhydrat und im H₂O-Methanhydrat weisen eine signifikante Abweichung zu kleineren Werten auf. Es ist zu bemerken, dass die thermodynamischen Modelle, die zur Vorhersage von H₂O-Gashydrat dienen, das größere D₂O-Gitter nicht berücksichtigen, welches den Füllgrad beeinflussen könnte und wahrscheinlich zu einem besseren Einbau der großen CO₂-Moleküle führt. Die ermittelte Langmuir-Konstante für H₂O-Methanhydrat hatte nicht nur einen kleineren Wert als die theoretische Konstante, sondern die resultierende Isotherme entspricht auch nicht exakt dem Langmuir-Verhalten. Diese Abweichungen könnten durch einen eingeschränkten Einbau der Gasmoleküle aufgrund des bei höheren Drücken komprimierten Käfigvolumens begründet sein. Im untersuchten Druckbereich zeigen die Käfigvolumen der großen und kleinen Käfige im H₂O-Methanhydrat eine unterschiedliche Druckabhängigkeit. Die Komprimierung des Volumens der großen Käfige ist stärker als die der kleinen Käfige, welche dennoch ausreicht, um eine zunehmende Adsorption von CH₄-Molekülen zu hemmen.

Die Tendenz, dass der Gasfüllgrad im Kohlendioxid- und Methanhydrat im untersuchten Druck-/Fugazitätsbereich etwas geringer ist als auf Grund des thermodynamischen Modells vorhergesagt wurde, wird auch durch die berechneten chemischen Potentialdifferenzen von Wasser im Hydrat wiedergegeben. Die für den jeweiligen Zersetzungsdruck bei einer Temperatur wenig unterhalb des Schmelzpunktes von Eis auf der Basis der experimentell bestimmten Gasfüllgrade berechneten chemischen Potentialdifferenzen von Wasser im Hydrat entsprechen den in der Literatur angegebenen Werten. Die etwas größeren chemischen Potentialdifferenzen von Wasser im deuterierten CO₂-Hydrat können im Vergleich zu dem nicht deuterierten Methanhydrat durch unterschiedliche Wechselwirkungskräfte (CO₂-Wasser, CH₄-Wasser) und/oder durch das größere deuterierte Hydratgitter erklärt werden. Moleküldynamische Simulationen und spektroskopische Untersuchungen an Gashydraten in niederfrequenten Bereich können detailliertere Informationen über das dynamische Verhalten und Rückschlüsse auf die Gast-Käfigwechselwirkungen liefern. Neueste Studien von Chazallon et al. [131] zeigen mittels Neutronenspektroskopie für Typ I- und Typ II-Hydrat erste Abweichungen zum hexagonalen Eis für die Verteilung der Zustandsdichte des jeweiligen Hydratgitters im niederfrequenten Bereich. Darüber hinaus wurden für Xenon- und Argon-Hydrat nahezu harmonische

Schwingungsbanden und für Sauerstoff- und Stickstoffhydrat eine Temperaturabhängigkeit der Schwingungsbanden nachgewiesen. Die Autoren wiesen auf eine Kopplung der Schwingungen von Gast- und Käfigmolekülen hin, wobei die Stärke der Kopplung durch den Charakter des eingeschlossenen Gastmoleküls bestimmt wird.

Die Differenz der experimentell ermittelten Hydrateigenschaften zu den theoretischen Vorhersagen auf der Basis der Solid-Solution-Theorie von van der Waals und Platteeuw [5] zeigt, dass die Annahmen des Modells und/oder die intermolekularen Wechselwirkungsparameter fehlerhaft sind. Um die Vorhersagegenauigkeit des thermodynamischen Modells zu erhöhen, muss die Variation der Hydratstruktur mit dem Druck und die Wechselwirkungen der eingeschlossenen Gasmoleküle mit dem variierenden Hydratgitter im Modell stärker berücksichtigt werden. Erste Hinweise auf fehlerbehaftete intermolekulare Potentiale konnten von Klapproth et al. [132] durch den Vergleich der mittels in situ-Neutronendiffraktion bestimmten Gasfüllgrade von Stickstoff- und Kohlendioxidhydrat mit Monte-Carlo-Sorptionsrechnungen aufgezeigt werden. Bei der MC-Simulation (Software: Cerius 2) wurde die Adsorption kleiner Gasmoleküle (N_2, CO_2) in die dreidimensionale poröse Kristallstruktur des Hydrates simuliert, wobei die Berechnung der zu minimierenden Energien auf den bekannten intermolekularen Lennard-Jones-Devonshire Potentialen basierte. Die so berechneten Gasfüllgrade wichen stark von den experimentellen Daten ab und konnten durch eine empirische Änderung der van-der-Waals-Radien an die experimentellen Daten angeglichen werden. Zukünftige molekulardynamische und ab initio-Kalkulationen können dazu beitragen, allgemeingültige intermolekulare Potentiale für Wasser und die Wechselwirkungen an der Eisgrenzfläche zwischen Gas und Wasser zu beschreiben. Die Konsequenz wären verbesserte theoretische Modelle zur Beschreibung der Eigenschaften von Reingas- und Mischgas-Hydraten sowie der Beschreibung der Gashydratbildungs- und Zersetzungsprozesse auf der molekularen Ebene. Mit dem Ziel, Wassercluster und deren Wechselwirkung mit Gasmolekülen zu simulieren, werden von Herrn Dr. Viorel Chihaia im Rahmen eines DFG-Projektes ab initio-Kalkulationen durchgeführt.

Der Vergleich der unterschiedlichen Beugungsexperimente und der ramanspektroskopischen Untersuchungen an wiedergewonnenen Proben bestätigte den Isotopeneffekt im H₂O/D₂O-Methanhydrat. Die ermittelten Schwingungsbanden der Methanmoleküle im großen/kleinen Käfig für das D₂O-Hydrat sind im Vergleich zum H₂O-System zu niederen Frequenzen ($\Delta \nu \approx 1.4 \text{ cm}^{-1}$) verschoben. Dieses kann durch das Prinzip "loose cage-tight cage" von Pimentel und Charles [125] erklärt werden. Die größeren Gitterkonstanten im D₂O-Hydrat charakterisieren eine "loose cage" Umgebung und führen zu stärker negativ verschobenen Frequenzen. Der nachgewiesene Isotopeneffekt deutet auf unterschiedliche Wechselwirkungen im D₂O/H₂O-System der Gashydrate hin und muss bei der Charakterisierung der natürlichen Gashydrate aufgrund experimenteller Untersuchungen von deuterierten Proben berücksichtigt werden. Für die mittels Ramanspektroskopie bestimmten relativen Füllgrade (Intensitäts-

verhältnis der Schwingungsbanden im großen und kleinen Hydratkäfig) konnte keine signifikante Druckabhängigkeit und auch keine Varianz zwischen D₂O- und H₂O-System beobachtet werden. Die Ramanspektren der synthetisierten H₂O-Methanhydrate sind vergleichbar mit denen von natürlichem Methanhydrat und den in der Literatur angegebenen spektroskopischen Daten in Bezug auf die Frequenz und das mittlere Intensitätsverhältnis der C-H-Streckschwingungen im großen und kleinen Käfig. Der Vergleich der jeweiligen relativen Füllgrade der Ramanexperimente mit den Diffraktionsexperimenten zeigt für die Diffraktionsexperimente größere Verhältniszahlen. Möglicherweise könnte eine nicht berücksichtigte Abhängigkeit der Streuquerschnitte der Methanmoleküle von der Käfigungebung zu der verminderten Vergleichbarkeit geführt haben. Die in situ-Ramanspektroskopie könnte wahrscheinlich detailliertere Informationen über die druck-/temperaturabhängigen Wirt-Gast-Wechselwirkungen sowie der Bildungs-/Zersetzungskinetik liefern. Darüber hinaus kann die Ramanspektroskopie zur Beschreibung von Mischgashydraten in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung eingesetzt werden. Beispielsweise könnten die relativen Intensitätsverhältnisse in natürlich vorkommenden Mischgashydraten (z. B. N₂-CH₄-Hydrat) in Abhängigkeit vom Druck bestimmt werden, um Informationen über die relativen Gasmengen in den Käfigen zu erhalten.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie gelang es erstmals, die dreidimensionale poröse Mikrostruktur der Gashydrate darzustellen und auf die möglichen mikrostrukturellen Effekte auf die elastischen Eigenschaften (z.B. Kompressibilität) sowie die Bildungs- und Zersetzungsprozesse der Gashydrate hinzuweisen. Die Oberfläche der Gashydrate zeigte oft keine homogene Porengrößenverteilung, sondern eine Variation von meso- bis makroporösen (Porendurchmesser: $20 - 500 \ nm$) und teilweise sogar kompakten Bereichen. Das Auftreten von kompakten Bereichen neben porösem Material dient als Nachweis, dass die beobachteten Porösitäten keine Artefakte der Beobachtungstechnik sein können. Die Dreidimensionalität der porösen Struktur konnte durch die kontrollierte Sublimation von Oberflächenschichten bewiesen werden. Für natürliche marine Gashydrate wurde eine dem synthetischen Gashydrat sehr ähnliche poröse Mikrostruktur nachgewiesen (vgl. Suess et al. [129]). Die poröse Struktur zeigt keine Varianz mit dem Druck und dem Isotop (H,D) des Hydratgitters. Die schwammähnliche Struktur der Kohlendioxidhydrate weist mit einer durchschnittlichen Porengröße von 20 - 100 nm etwas kleinere Poren auf als Methanhydrat mit einer durchschnittlichen Porengröße von 100 - 400 nm. Darüber hinaus scheint Methanhydrat aufgrund einer visuellen Abschätzung eine höhere Porösität mit einer sehr großen spezifischen Oberfläche, auf der Gasmoleküle (CH₄) adsorbiert sind, zu haben. Die Quantifizierung der spezifischen Oberfläche der Gashydrate ist bisher noch eine offene Frage und wird von Herrn Andreas Zeller mittels Adsorptionsmessungen und weiterer elektronenmikroskopischer Untersuchungen im Rahmen einer Diplomarbeit bearbeitet. Am Beispiel von Argonhydrat wurde die Bildung von Gashydrat an der Phasengrenze zwischen Eis und Gas trotz kinetischer Hemmung an sehr vielen kleinen Kristallitoberflächen nachgewiesen (s. Kuhs et al. [127]). Die Reaktion startet höchstwahrscheinlich an Fehlstellen der hexagonalen Eisstruktur und überzieht diese mit einem porösen Gashydratfilm. Das Clathrat wächst in das massive Eis hinein und bildet sich im Anfangsstadium auch an Kontaktstellen zwischen den Eiskörnern. Diese Beobachtung verdeutlicht die Möglichkeit eines Clathratwachstums nicht nur in die Eiskörner hinein, sondern auch nach außen an den ehemaligen Oberflächen der Eiskörner. Unter anderem aufgrund dieser Beobachtungen beschrieben Salamatin und Kuhs [55] ein phänomenologisches Modell eines dreistufigen Hydratbildungsprozesses. Im Hinblick auf die vermutete Existenz von Kohlendioxidhydrat in planetarischen Körpern (z. B. Mars) ist es sinnvoll, die Kinetik der Bildungs- und Zersetzungsprozesse von CO₂-Hydrat bei tiefen Temperaturen entsprechend den thermodynamischen Bedingungen auf dem Mars zu untersuchen. Das in dieser Arbeit angewendete Präparationsverfahren erlaubt die Synthese von Gashydraten bei niedrigen Temperaturen. Zur weiteren Quali-/Quantifizierung der Hydratbildungs- und Zersetzungsprozesse werden von Frau Doroteya K. Staykova und Herrn Georgy Genov auf der Basis dieser Arbeit weitere Studien mittels Diffraktion und Rasterelektronenmikroskopie an Methanbzw. Kohlendioxidhydrat im Rahmen einer Doktorarbeit durchgeführt. Ein qualitatives Verständnis der Bildung und Zersetzung von Gashydraten ist von großer Bedeutung für die Vorhersage ihres Verhaltens im Geosystem oder in technischen Anwendungen.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Pauer, J. Kipfstuhl, W. F. Kuhs *Geophys. Res. Letters* 22(8) (1995), 969.
- [2] F. Pauer, J. Kipfstuhl, W. F. Kuhs *Geophys. Res. Letters* 23(2) (1996), 177. 7
- [3] B. Chazallon, Clathrates d'hydrate d'azote, d'oxygene et d'air- Etude par diffraction neutronique et spectroscopie Raman, Dissertation, Georg-August Universität Göttingen/Universität Claude Bernard Lyon I (1999). 7, 44, 49, 89, 97
- [4] E. Dendy Sloan, Jr. Clathrate Hydrates of Natural Gases Second Edition, Marcel Dekker, INC. (1998). 8, 13, 14, 21, 22, 24, 27, 34, 36, 41, 42, 56, 57, 58, 99
- [5] J. H. van der Waals, J. C. Platteeuw Clathrate Solution in Adv. Chem. Phys. 2 (1959), 1. 8, 9, 12, 27, 28, 36, 99, 107, 158
- [6] J. Nixdorf Experimentelle und theoretische Untersuchung der Hydratbildung von Erdgasen unter Betriebsbedingungen, Dissertation, Universität (TH) Karlsruhe (1996).
- W. F. Kuhs, A. Klapproth, B. Chazallon, *Physics of Ice-Core Records* (ed.: T. Hondoh) Hokkaido University Press, Sapporo (2000), 373.
 8, 83, 102
- [8] A. K. Sum, R. C. Burruss, E. D. Sloan Jr. J. Phys. Chem. B 101 (1997), 7371. 8, 104, 106, 119, 120, 125, 127, 128, 129
- [9] W. F. Kuhs, B. Chazallon, P. G. Radaelli, F. Pauer, J. Incl. Phenom. 29 (1997), 65. 8, 20, 36, 83, 98
- [10] W. F. Kuhs, B. Chazallon, A. Klapproth, F. Pauer, Rev. High Pressure Sci. Technol. 7 (1998), 1147. 8, 36, 83, 102
- [11] H. Davy Phil. Trans. Roy. Soc. London 101 (1811), 1. 11
- [12] L. Cailletet, R. Bordet Compt. Rend. 95 (1882), 58. 11
- [13] P. Villard Compt. Rend. 106 (1888), 1602. 11

- [14] R. de Forcrand, P. Villard Compt. Rend. 106 (1888), 849 und 1357. 11
- [15] P. Villard Compt. Rend. **120** (1895), 1262. **11**
- [16] W. Schröder Geschichte der Gas Hydrate; Sammlung Chem. Tech. Vorträge 29 (1927), 98. 11
- [17] P. Villard Compt. Rend. **123** (1896), 337. 12
- [18] S. Circone, S. H. Kirby, J. C. Pinkston, L. A. Stern *Review of Scientific Instruments* **72(6)** (2001), 2709. **12**, 105
- [19] A. Sum, R. Burruss, E. D. Sloan Proc. 2nd Internl. Conf. on Natural Gas Hydrates ed.: J. P. Monfort, Toulouse, 2-6 June (1996), 51. 12
- [20] H. W. B. Roozeboom Rec. Trav. Chem. Pays-Bas 3 (1884), 26. 12
- [21] H. W. B. Roozeboom Rec. Trav. Chem. Pays-Bas 4 (1885), 65. 12
- [22] E. G. Hammerschmidt Ind. Eng. Chem. 26,6 (1934), 851. 12
- [23] M. W. Deaton, E. M. Frost *Gas* **16,6** (1940), 28. 12
- [24] D. L. Katz Trans AIME 160 (1945), 140. 12
- [25] M. von Stackelberg, Naturwissenschaften 36(11) (1949), 327. 12, 16, 27, 83
- [26] W. R. Parrish, J. M. Prausnitz Ind. Eng. Chem. Process. Develop. 11 (1972), 26. 12, 27, 31, 33, 103, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 113, 114, 157
- [27] S. L. Miller Marine Sciences, Natural Gases in Marina Sediments 3 (1974), 151.
- [28] K. D. Pang, C. C. Voga, J. W. Rhoads, J. M. Ajello Proc. 14th Lunar and Planet Sci. Conf. Houston 14 (1983), 592. 13
- [29] Y. P. Handa J. Chem. Thermodynamics 18 (1986), 915. 13, 40, 104
- [30] I. Aya, K. Yamane, N. Yamada Fundamentals of Phase Change:Freezing, Melting and Sublimation (1992), 17. 14
- [31] D. J. Bernal, R. H. Fowler J. Chem. Phys. 1 (1933), 515. 15
- [32] L. Pauling J. Am. Chem Soc. 57 (1935), 2680. 15
- [33] M. von Stackelberg, H. R. Müller, Zeitschrift für Elektrochemie 58 (1954),
 1. 16, 83
- [34] J. A. Ripmeester, J. A. Tse, C. I. Ratcliffe, B. M. Powell Nature 325 (1987), 135. 16, 19
- [35] D. W. Davidson, M. A. Desando, S. R. Gough, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse *Nature* **328** (1987), 418. 17

- [36] D. W. Davidson Can. J. Chem. 49 (1971), 1224. 18, 99
- [37] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe J. Phys. Chem. 92 (1988), 337. 18, 104, 109
- [38] F. Gotthardt, Phasenverhalten und Phasenumwandlungen im System Eis unter Wechselwirkung der Gase Argon, Helium und Neon, Dissertation, Georg-August Universtät Göttingen (2001). 19, 79
- [39] B. Chazallon, B. Champagnon, G. Panczer, F. Pauer, A. Klapproth, W. F. Kuhs *Eur. J. Mineral.* 10 (1998), 1125. 19, 120
- [40] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, J. A. Tse J. Chem. Soc. Faraday Trans. 84 (1988), 3731. 19
- [41] C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. Phys. Chem. 90 (1986), 1259. 20, 78
- [42] F. Fleyfel, J. P. Devlin, J. Phys. Chem. 92 (1988), 631. 20, 78
- [43] Y. A. Majid, S. K. Garg, D. W. Davidson Can. J. Chem. 47 (1967), 4697. 20
- [44] L. Lundgaard, J. Mollerup Fluid Phase Equilibria 76 (1992), 141. 20, 41, 56, 169
- [45] S. Adisasmito, E. D. Sloan J. Chem. Eng. Data 37 (1992), 343. 20
- [46] E. Dendy Sloan, Jr. Clathrate Hydrates of Natural Gases Second Edition, Marcel Dekker, INC. (1998), 199. 23
- [47] J. P. Long, J. P. Lederhos, A. Sum, R. L. Christiansen, E. D. Sloan Proc.
 73.rd Gas Process Association Ann Convention 85 New Orleans (1964), 1.
 24
- [48] B. Kvamme Proc. 2nd. Intnl. Conf. on Natural Gas Hydrates Toulouse (1996), 139. 24
- [49] R. Radhakrishnan, B. L. Trout Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates Yokohama (2002), 494. 24
- [50] K. Miyazaki, K. Yasuoka Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates Yokohama (2002), 482. 25
- [51] R. Barrer, A. V. J. Edge Prog. Roy. Soc. (London) A300 (1967), 1. 25
- [52] J. P. Devlin, H. H. Richardson J. Chem. Phys. 81 (1984), 3250. 25
- [53] S. L. Miller, W. D. Smythe Science 170 (1970), 531. 25
- [54] D. Staykova, T. Hansen, A. N. Salamatin, W. F. Kuhs Proc. Fourth Intern. Conf. on Gas Hydrates, Yokohama (2002), 537. 25
- [55] A. N. Salamatin, W. F. Kuhs Proc. Fourth Intern. Conf. on Gas Hydrates, Yokohama (2002), 766. 25, 152, 160

- [56] D. B. Carson, D. L. Katz Natural Gas Hydrates, Technical Papers 1371 Petroleum Technology (1941), 1. 27
- [57] D. L. Katz, D. B. Carson, W. I. Wilcox Ind. Eng. Chem. 33(5) (1941), 1. 27
- [58] A. L. Ballard, E. D. Sloan, Jr. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama (2002), 307. 28
- [59] R. L. Christiansen, E. D. Sloan Mechanisem and Kinetics of Hydrate Formation, Proceedings of the 1. Conference on Natural Gas Hydrates New Paltz, The New York Academy of Sciences, New York (1994) 33
- [60] J. Munck, S. Skjold-Jorgensen, P. Rasmussen Chem. Eng. Sci. 43 (1988), 2661. 34, 103, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 113, 114, 157
- [61] G. D. Holder, S. P. Zetts and N. Pradhan, *Reviews in Chem. Eng.* 5 (1988),
 1. 35, 39, 56
- [62] M. B. Helgerud, J. Dvorkin, A. Nur, A. Sakai, T. Collett Geophys. Res. Letters 26,13 (1999), 2021. 36
- [63] D. R. Marshall, S. Saito, R, Kobayashi, AIChE Journal 10, (Nr.2) (1964), 202. 40
- [64] J. P. Schroeter, R. Kobayashi, M. A. Hildebrand, Ind. Eng. Chem. Fund. 22 (1983), 363. 40
- [65] G. D. Holder, S. P. Godbole, AIChE Journal 28 (1982), 930. 40
- [66] V. T. John and G. D. Holder, J. Chem. Eng. Data 27 (1982), 18. 40
- [67] J. P. Handa Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988), 872. 41
- [68] E. D. Sloan, F. Fleyfel Fluid Phase Equil. **76** (1992), 123. **41**, 58
- [69] A. Vysniauskas, P. R. Bishnoi, Chem. Eng. Sci. 38 (1983), 1061. 43
- [70] S.-Y. Lee, G. D. Holder, *Energy & Fuels* **12** (1998), 212. **43**
- [71] M. Hwang, D. A. Wright, A. Kapur, G. D. Holder, Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 8 (1990), 103. 43
- [72] L. A. Stern, S. H. Kirby, W. B. Durham, *Science* **273**(1996), 1843. **43**
- [73] T. Ikeda, O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Mori, S. Torii, T. Kamiyama, F. Izumi, S. Ikeda, S. Mae, J. Phys. Chem. Solides 60 (1999), 1527. 44, 79, 83, 84
- [74] V. F. Sears, Neutron News 3, (1992), 26. 47, 50, 66
- [75] P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 47 (1912), 441. 50

- [76] K. Röttger, A. Endriss, J. Ihringer, S. Doyle, and W. F. Kuhs, Acta. Cryst. B50 (1994), 644. 50, 79
- [77] W. F. Kuhs and M. S. Lehmann, in *Water Science Review 2*,ed.: F. Franks, Cambridge University Press, Cambridge (1986), 1. 50, 79, 87, 94
- [78] J. H. van der Waals, J. C. Platteeuw Nature 183(4659) (1959), 462. 57
- [79] P. Skovborg, P. Rasmussen Fluid Phase Equil. 96 (1994), 223. 58
- [80] E. D. Sloan, F. Fleyfel Fluid Phase Equil. 96 (1994), 233. 58
- [81] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, GSAS General Structure Analysis System, report LAUR (1990), 86. 72, 75, 82
- [82] A. W. Hewat, Acta Cryst. A35 (1979), 248. 75
- [83] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, J. Appl. Cryst. 20 (1987), 79. 76, 77
- [84] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, J. Appl. Cryst. 27 (1994), 892.
 77
- [85] R. K. McMullan, G. A. Jeffrey, J. Chem. Phys. 42(8) (1965), 2725. 78, 83
- [86] C. Gutt, B. Asmussen, W. Press, M. R. Johnson, Y. P. Handa, J. S. Tse J. Chem. Phys. 113 (2000), 4713. 78, 83, 85
- [87] H. Itoh persönliche Mitteilung, Geowissenschaftliches Zentrum der Universtät Göttingen (GZG) (2001) 78
- [88] W. F. Kuhs persönliche Mitteilung, Geowissenschaftliches Zentrum der Universtät Göttingen (GZG) (1997) 79
- [89] R. E. Gagnon, H. Kiefte, M. J. Clouter, J. Chem. Phys. 89 (1988), 4522. 79
- [90] M. von Stackelberg, H. R. Müller, Naturwissenschaften 38 (1951), 456. 83
- [91] T. C. Mak, R. K. McMullan, J. Chem. Phys. 42(8) (1965), 2732. 83
- [92] D. W. Davidson, S. K. Garg, S. R. Gough, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. S. Tse, J. A. Ripmeester, J. Incl. Phenom. 2 (1984), 231. 83, 85, 101, 108, 110, 111, 114
- [93] D. W. Davidson, M. A. Desando, S. R. Gough, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, J. Incl. Phenom. 5 (1987), 219. 83, 104, 108
- [94] J. S. Tse, W. R. McKinnon, M. Marchi, J. Phys. Chem. 91 (1987), 4188.
 83
- [95] B. Chazallon, W. F. Kuhs J. Chem. Phys. 117,1 (2002), 308. 83, 86, 89

- [96] H. Hirai, T. Kondo, M. Hasegawa, t. Yagi, Y. Yamamoto, T. Komai, K. Nagashima, M. Sakashita, H. Fujihisa, K. Aoki, J. Phys. Chem. 104 (2000), 1429. 83, 85
- [97] R. W. Henning, A. J. Schultz, V. Thieu, Y. Halpern, J. Phys. Chem. 104 (2000), 5066. 83
- [98] K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. Phys. Chem. B 105 (2001), 4200. 83, 84, 87
- [99] M. von Stackelberg, W. Z. Jahns Z. Elektrochem. 58 (1954), 162. 84
- [100] G. D. Holder, S. Zele, R. Enick, C. LeBlond (First) International Conference on Natural Gas Hydrates, Annals of New York Academy of Sciences 715 ed. E. D. Sloan, J. Happel, M. A. Hnatow (1994), 344. 84
- [101] W. F. Kuhs persönliche Mitteilung Geowissenschaftliches Zentrum der Universtät Göttingen (GZG) (2001). 85
- [102] F. Pauer persönliche Mitteilung Geowissenschaftliches Zentrum der Universtät Göttingen (GZG) (1996). 87, 91
- [103] R. M. Hazen, L. W. Finger Comparative Crystal Chemistry ed. J. Wiley & Sons, New York (1982). 89
- [104] M. B. Helgerud Wave speeds in Gas Hydrate and sediments containing Gas Hydrate: A Laboratory and Modeling study, Dissertation, Stanford University (2001). 90, 92, 151
- [105] W. F. Waite, M. B. Helgerud, A. Nur, J. C. Pinkston, L. A. Stern, S. H. Kirby, W. B. Durham Annals of the New York Academy of Sciences; Gashydrate challenges for the future 912 (2000), 2001. 92, 93
- [106] C. Lobban Neutron Diffraction Studies of Ices, Dissertation, University College London (1998). 95, 170
- [107] L. J. Fazzugia J. Appl. Cryst. 32 (1999), 837. 97
- [108] J. A. Ripmeester, D. W. Davidson J. Mol. Struct. 75 (1981), 67. 99
- [109] D. N. Glew Nature 184 (1959), 545. 99
- [110] W. F. Claussen, J. Chem. Phys. 19 (1951b), 1425. 101
- [111] B. Miller, E. R. Strong Am. Has. Assn Monthly 28,2 (1946), 63. 101
- [112] T. Uchida, A. Takagi, J. Kawabata, S. Mae, T. Hondoh Energy Convers. Mgmt. 36 (1995), 547. 101, 119
- [113] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe Energy & Fuels 12 (1998), 197. 101
- [114] International Thermodynamic Tables of Fluid State-3 Carbon Dioxide, International Union of Pure and Applied Chemisty ed. S. Angus, B. Armstrong, K. M. de Reuck. Pergamon Press, London (1973). 102

- [115] D. N. Glew J. Phys. Chem. 66 (1962), 605. 104
- [116] T. Uchida, T. Hirano, T. Ebinuma, H. Narita, K. Gohara, S. Mae, R. Matsumoto AIChE Journal 45/12 (1999), 2641. 104, 106, 120, 128, 129
- [117] International Thermodynamic Tables of Fluid State-5 methane, International Union of Pure and Applied Chemisty ed. S. Angus, B. Armstrong, K. M. de Reuck. Pergamon Press, London (1976). 105
- [118] G. Herzberg Molecular Spectra and Molecular Structure; II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules van Nostrand Company, Inc., Princeton (1964), 306. 118, 119, 175
- [119] T. Uchida, A. Taktagi, S. Mae, J. Kawabata Energy Convers. Mgmt. 38 (1997), 307. 119
- [120] T. Ikeda, S. Mae, T. Uchida J. Chem. Phys. 108 (1998), 1352. 119
- [121] P. J. Murphy, S. Roberts Geochemica et Cosmochimica Acta. 59(23) (1995), 4809. 119
- [122] T. Uchida, R. Okabe, S. Mae, T. Ebinuma, H. Narita Gas Hydrates Annals of the New York Academy of Sciences 912 593. 119
- [123] S. Subramanian, R. A. Kini, S. F. Dec, E. D. Sloan, Jr Chem. Eng. Sci. 55 (2000), 1981. 120
- [124] Rv Sonne Cruise Report SO148, TECFLUX-II-2000 GEOMAR Report, SO148 ed. P. Linke, E. Suess 98 (2000), 67. 124, 126, 129
- [125] G. C. Pimentel, S. W. Charles Pure Appl. Chem. 7 (1963), 111. 125, 126, 131, 158
- [126] S. Subramanian, E. D. Sloan, Jr. J. Phys. Chem. B 106 (2002), 4348. 125
- [127] W. F. Kuhs, A. Klapproth, F. Gotthardt, K. Techmer, T. Heinrichs Geophys. Res. Letters 27,18 (2000), 2929. 141, 144, 147, 152, 159
- [128] L. A. Stern, S. H. Kirby, W. B. Durham *Energy & Fuels* 12 (1998), 201.
 141
- [129] E. Suess, G. Bohrmann, D. Rickert, W. F. Kuhs, M. E. Torres, A. Trehu, P. Linke Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates Yokohama (2002), 740. 144, 159
- [130] W. F. Kuhs persönliche Mitteilung, Experimente am LGGE, Grenoble (Frankreich) mit L. Legagneux, F. Dominé, Geowissenschaftliches Zentrum der Universtät Göttingen (GZG) (2002). 147
- [131] B. Chazallon, H. Itoh, M. Koza, W. F. Kuhs, H. Schober Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (2002), 4809. 157

[132] A. Klapproth, B. Chazallon, W. F. Kuhs Proc. Neutrons & Numerical Methodes (ed.: G. J. Kearley) Grenoble (1998), 70. 158

Abbildungsverzeichnis

2.1	Wassermoleküle, die über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind	15
2.2	Struktur von hexagonalem Eis	16
2.3	Hydratstrukturen	17
2.4	Phasendiagramm (schematisch) für ein Kohlenwasserstoff-Wasser-Gemisch	21
2.5	Intermolekulares Wechselwirkungspotential für das System Methan-Wasser	32
3.1	Phasendiagramm für das Methan-Wasser-System nach Lundgaard & Mollerup [44]	41
3.2	Phasendiagramm für das Kohlendioxid-Wasser-System	42
3.3	Hochdruck-Syntheseanlage	44
3.4	Schema der Hochdrucksyntheseanlage	45
3.5	Hochdruckzelle	46
3.6	Helium Kryostat ("oranger" Kryostat)	48
3.7	Natürliches Gashydrat (l.) und synthetisches Gashydrat (r. wiedergewonnene Probe)	51
3.8	Phasengrenzlinien von H_2O/D_2O -Methanhydrat	57
3.9	Beugungsvorgang entsprechend der Bragg'schen Theorie	60
3.10	Strukturamplitude	62
3.11	Phasenunterschied von gebeugter Strahlung	62
3.12	Streuung der Röntgenstrahlen am Atom	64
3.12	Intensität der Röntgenbeugung mit ansteigendem Beugungswinkel	64

3.13 D2B Diffraktometer	67
3.14 Geschwindigkeitsverteilung moderierter Neutronen für unter- schiedliche Temperaturen	67
3.15 Diffraktometeraufbau am ID15A	69
3.16 Berechnetes Beugungsdiagramm basierend auf einem Startmodell	71
3.17 Verlauf der Verfeinerung von einem Parameter x	74
3.18 Orientierung des CO_2 -Moleküls im Hydratkäfig	79
3.19 Druckabhängige Gitterkonstanten (a) für CO ₂ -Clathrat-Hydrat aus D ₂ O bei 273 K	85
3.20 Druckabhängige Gitterkonstanten (a) für CH ₄ -Clathrat-Hydrat aus D_2O/H_2O bei 273 $K/271~K$	86
3.21 Druckabhängigkeit des Volumens der Elementarzelle für deuteriertes CO_2 -Clathrat-Hydrat	90
3.22 Druckabhängigkeit des Volumens der Elementarzelle für CH_4 -Clathrat-Hydrat	91
3.23 Mögliche Orientierung der über Wasserstoffbrücken verknüpften Wassermoleküle.	94
3.24 Orientierungsfehlordnung der Wassermoleküle im Gashydrat [106]	95
3.25 Druckabhängiges relatives Käfig-Volumenverhältnis von Kohlen- dioxid- und Methanhydrat	98
3.26 Langmuir-Isothermen für D ₂ O-CO ₂ -Clathrat-Hydrat (Typ I) bei einer Temperatur von 273 K	.03
3.27 Langmuir-Isothermen für CH ₄ -Clathrat-Hydrat (Typ I) bei einer Temperatur von 271 K	.06
3.28 Chemisches Potential $\Delta \mu_w^H$ für D ₂ O-CO ₂ -Clathrat-Hydrat (Typ I) bei einer Temperatur von 273 K in Abhängigkeit von der Fugazität	.09
3.29 Chemisches Potential $\Delta\mu^H_w$ für CH ₄ -Clathrat-Hydrat (Typ I) bei einer Temperatur von 271 K in Abhängigkeit von der Fugazität . 1	.10
3.30 Rayleigh-Strahlung und Raman-Licht	16
3.31 Normalschwingungen des fünfatomigen tetraedrischen Methan- moleküls	.18
3.32 Mikro-Raman-Spektrometer	21
3.33 Gashydrat-Eis-Probe im Auflichtmikroskop	23

170

3.34	Raman-Spektren von H_2O/D_2O -Methanhydrat, synthetisiert bei einem Druck von 6 MPa
3.35	Raman-Schwingungsfrequenzen der Methanmoleküle im kleinen und großen Käfig von H_2O/D_2O -Methanhydrat gegen den Syn- thesedruck aufgetragen
3.36	Verhältnisse der Raman-Schwingungsfrequenzen von Methan in den kleinen und großen Hydratkäfigen
3.37	Signale in einem Rasterelektronenmikroskop
3.38	Aufbauskizze einer Schottky-Feldemissions-Kathode
3.39	Aufbauskizze der Mikroskopsäule eines FE-REM mit thermischer ZrO/W-Kathode
3.40	Poröse Mikrostruktur der Gashydrate
3.41	Kompakte Bereiche innerhalb der porösen Mikrostruktur 142
3.42	H ₂ O-Methanhydrat (syn. 14 $MPa,271\ K)$ und hexagonales Eis. 143
3.42	Überstrahlte Eisspitzen im CO ₂ -Hydrat (syn. 0.35 $MPa, 238 K$). 143
3.43	Sublimation im Höchstvakuum bei steigender Temperatur von 108 K bis 155 K
3.44	Natürliches marines Methan-Hydrat
3.45	Methanhydrat
3.46	Verschiedene Bildungsstadien von Gashydraten
3.47	Zersetzung von Gashydrat
3.48	Synthetisches Methanhydrat
3.49	Porige Mikrostruktur
3.50	Mikrostruktur von D ₂ O-Hydrat
3.51	Feinporige Mikrostruktur von deuteriertem Kohlendioxidhydrat . 148
3.52	Porige kanalartige Mikrostruktur
3.53	Polyedrischer Kristall
3.54	Bereichs-Analyse mittels EDX von Kohlendioxidhydrat 150
3.55	Bereichs-Analyse mittels EDX von Methanhydrat
3.56	Beginnende Transformation von Eis und Gas zu Argonhydrat $\ .\ .\ 152$

B.1	Diffraktogramm von D ₂ O-CO ₂ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 1.5 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (Okt. 97) . 208
B.2	Diffraktogramm von D ₂ O-CO ₂ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 $K,1.5~MPa$ und gemessen am D2B in Grenoble (Juni 97) . 209
B.3	Diffraktogramm von D ₂ O-CO ₂ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 $K,\ 2.0\ MPa$ und gemessen am D2B in Grenoble (Juni 97) . 210
B.4	Diffraktogramm von D ₂ O-CO ₂ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 $K,3.0~MPa$ und gemessen am D2B in Grenoble (Juni 97) $$. 211
B.5	Diffraktogramm von D ₂ O-CO ₂ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 $K,4.5~MPa$ und gemessen am D2B in Grenoble (Juni 97) . 212
B.6	Diffraktogramm von D ₂ O-CO ₂ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 $K,4.5~MPa$ und gemessen am D2B in Grenoble (April 00) . 213
B.7	Diffraktogramm von D ₂ O-CO ₂ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 $K,5.0~MPa$ und gemessen am D2B in Grenoble (Okt. 97) . 214
B.8	Diffraktogramm von D ₂ O-CO ₂ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 $K,\ 6.0\ MPa$ und gemessen am D2B in Grenoble (Juni 97) . 215
B.9	Diffraktogramm von D ₂ O-CH ₄ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 $K,3.5~MPa$ und gemessen am D2B in Grenoble (Juni 97) . 216
B.10	Diffraktogramm von D ₂ O-CH ₄ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 10.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00) 217
B.11	Diffraktogramm von D ₂ O-CH ₄ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 30.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00) 218
B.12	Diffraktogramm von D ₂ O-CH ₄ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 60.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00) 219
B.13	Diffraktogramm von D ₂ O-CH ₄ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 10.0 \rightarrow 9.5 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00)
B.14	Diffraktogramm von D ₂ O-CH ₄ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K , 10.0 MPa , hochgedrückt auf 30.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00)
B.15	Diffraktogramm von D ₂ O-CH ₄ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K , 10.0 MPa , hochgedrückt auf 45.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00)
B.16	Diffraktogramm von D_2O -CH ₄ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 10.0 MPa, hochgedrückt auf 60.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00)

B.17 Diffraktogramm von D_2O-CH_4 -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 10.0 MPa, hochgedrückt auf 80.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00)
B.18 Diffraktogramm von D_2O-CH_4 -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 10.0 MPa, hochgedrückt auf 100.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00)
B.19 Diffraktogramm von H ₂ O-CH ₄ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 271 K, 3.5 MPa und gemessen am ID15A in Grenoble (Juni 99) 226
B.20 Diffraktogramm von H ₂ O-CH ₄ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 271 K, 6.0 MPa und gemessen am ID15A in Grenoble (Juni 99) 227
B.21 Diffraktogramm von H ₂ O-CH ₄ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 271 K, 14.0 MPa und gemessen am ID15A in Grenoble (Juni 99) 228
B.22 Diffraktogramm von H ₂ O-CH ₄ -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 271 K, 50.0 MPa und gemessen am ID15A in Grenoble (Juni 99) 229
B.23 Diffraktogramm von H_2O-CH_4 -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei

271 K, 100.0 MPa und gemessen am ID15A in Grenoble (Juni 99)230

173

Tabellenverzeichnis

2.1	Geometriegrößen der Hydratstrukturen und Gastmoleküle 19
2.2	Freie Hohlraumradien R , Koordinationszahlen z und Verhältnisse ν_i für die Hydratstrukturen
3.1	H_2O Methan-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 271 K 53
3.2	D_2O Methan-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K 54
3.3	$\mathrm{D}_2\mathrm{O}$ Kohlenstoffdioxid-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K . 54
3.4	H_2O/D_2O -Methan-Clathrat-Hydrat (Struktur-Typ I)
3.5	Streuvermögen der Elemente für Röntgen- und Neutronendiffrak- tion
3.6	Mögliche Wellenlängen am Instrument D2B
3.7	Kompressibilität der Struktur-Typ I CH ₄ - und CO ₂ -Hydrate \therefore 90
3.8	Winkel und Abstände der Polygone der Struktur-Typ I für D ₂ O- Kohlendioxidhydrat
3.9	Volumen der verschiedenen Hydratkäfige des Struktur-Typs I $~.~.~97$
3.10	Druckabhängiger Füllgrad für deuteriertes CO ₂ -Clathrat-Hydrat (Typ I) bei einer Temperatur von 273 K
3.11	Langmuir-Konstanten für deuteriertes CO ₂ -Clathrat-Hydrat (Typ I) bei einer Temperatur von 273 K
3.12	Druckabhängiger Gasfüllgrad für CH ₄ -Clathrat-Hydrat (Typ I) bei einer Temperatur von 271 K
3.13	Langmuir-Konstanten für CH ₄ -Clathrat-Hydrat (Typ I) bei einer Temperatur von 271 K
3.14	Frequenzen der Normalschwingungen gasförmiger CH ₄ -Moleküle [118]

TABELLENVERZEICHNIS

3.15 Raman-Banden der C-H-Streckschwingung im H_2O/D_2O- Methanhydrat (Typ I)
3.16 Relative Intensitätsverhältnisse der C-H-Streckschwingungen im H_2O/D_2O -Methanhydrat (Typ I)
A.1 Modell parameter von D ₂ O-CO ₂ -Clathrat bei 273 K 184
A.2 D ₂ O-CO ₂ -Clathrat 273 K
A.3 O-O-Abstände im D_2O-CO_2 -Clathrat
A.4 O-D-Bindungen im D_2O-CO_2 -Clathrat
A.5 O-D-Brückenbindungen im D_2O-CO_2 -Clathrat
A.6 O-O-O-Winkel im D_2O-CO_2 -Clathrat
A.7 D-O-D-Winkel im D_2O-CO_2 -Clathrat
A.8 DO-D-Winkel im D_2O-CO_2 -Clathrat
A.9 Modellparameter von D ₂ O CH ₄ -Clathrat bei 273 K
A.10 D_2O -CH ₄ -Clathrat bei 273 K
A.11 O-O-Bindung im D_2O -CH ₄ -Clathrat
A.12 O-D-Bindung im D_2 O-CH ₄ -Clathrat
A.13 O-D-Brückenbindung im D_2 O-CH ₄ -Clathrat
A.14 O-O-O-Winkel im D_2O -CH ₄ -Clathrat
A.15 D-O-D-Winkel im D_2O-CH_4 -Clathrat
A.16 DO-D-Winkel im D_2O-CH_4 -Clathrat
A.17 Modellparameter von D ₂ O CH ₄ -Clathrat (isoster) bei 273 K
A.18 D ₂ O- CH ₄ -Clathrat bei 273 K (isoster)
A.19 O-O-Bindungen im D ₂ -CH ₄ -Clathrat (isoster) 195
A.20 O-D-Bindungen im D_2O-CH_4 -Clathrat (isoster)
A.21 O-D-Brückenbindung im D_2O-CH_4 -Clathrat (isoster) 196
A.22 O-O-O-Winkel im D_2O -CH ₄ -Clathrat (isoster)
A.23 D-O-D-Winkel im D_2O-CH_4 -Clathrat (isoster)
A.24 DO-D-Winkel im D_2O-CH_4 -Clathrat (isoster)

176

TABELLENVERZEICHNIS

A.25	Modell parameter von H_2O - CH_4 -Clathrat (Synchrotron-Daten bei 273 K)	•	•					202
A.26	H_2O-CH_4 -Clathrat 271 K		•					203
A.27	O-O-Bindungen im H_2O-CH_4 -Clathrat		•				•	203
A.28	O-H-Bindungen im H_2O-CH_4 -Clathrat		•				•	204
A.29	O-H-Brückenbindungen im H_2O-CH_4 -Clathrat		•					204
A.30	O-O-O-Winkel im H_2O-CH_4 -Clathrat	•	•				•	205
A.31	H-O-H-Winkel im H_2O-CH_4 -Clathrat	•	•				•	205
A.32	H-O-H-Winkel im H_2O-CH_4 -Clathrat		•		•			206

TABELLENVERZEICHNIS

Anhang A

Kristallographische Modellparameter

A.1 D_2O-CO_2 -Clathrat

Druck		x	У	Z	\mathbf{U}_{iso}	frac	site
15		0.000000	0.31080(72)	0.11351(65)	6.48(54)	1.000	
15		0.000000	0.31136(53)	0.11553(52)	6.482	1.000	
20		0.000000	0.30892(59)	0.11819(58)	6.48(33)	1.000	
30		0.000000	0.31136(61)	0.11668(53)	6.48(21)	1.000	
45		0.000000	0.31087(54)	0.11598(52)	6.48(26)	1.000	
45*	O(1)	0.000000	0.31100(51)	0.11600(51)	6.482	1.000	24k
45		0.000000	0.30982(59)	0.12039(67)	6.48(29)	1.000	
45*		0.000000	0.30954(58)	0.12017(67)	6.482	1.000	
50		0.000000	0.30954(74)	0.11540(71)	6.35(30)	1.000	
50*		0.000000	0.30943(74)	0.11551(71)	6.40(31)	1.000	
60		0.000000	0.31101(51)	0.11645(46)	6.482	1.000	
60*		0.000000	0.31114(53)	0.11647(46)	6.482	1.000	
1	I.	,			1	,	1
15		0.17900(58)	0.17900(58)	0.17900(58)	6.60(53)	1.000	
15		0.18324(42)	0.18324(42)	0.18324(42)	6.601	1.000	
20		0.18042(53)	0.18042(53)	0.18042(53)	6.60(22)	1.000	
30		0.18124(43)	0.18124(43)	0.18124(43)	6.60(28)	1.000	
45		0.18092(48)	0.18092(48)	0.18092(48)	6.60(30)	1.000	
45*	O(2)	0.18086(47)	0.18086(47)	0.18086(47)	6.601	1.000	16i
45		0.18185(51)	0.18185(51)	0.18185(51)	6.48(29)	1.000	
45^{*}		0.18194(51)	0.18194(51)	0.18194(51)	6.482	1.000	
50		0.18159(61)	0.18159(61)	0.18159(61)	6.36(36)	1.000	
50*		0.18149(62)	0.18149(62)	0.18149(62)	6.34(36)	1.000	
60		0.17994(42)	0.17994(42)	0.17994(42)	6.601	1.000	
60*		0.17991(42)	0.17991(42)	0.17991(42)	6.601	1.000	
'	•						
15		0.250000	0.000000	0.500000	9.65(99)	1.000	
15		0.2500	0.0000	0.5000	6.0	1.000	
20		0.250000	0.000000	0.500000	8.87(74)	1.000	
30		0.250000	0.000000	0.500000	6.02(44)	1.000	
45		0.250000	0.000000	0.500000	4.79(42)	1.000	
45^{*}	O(3)	0.2500	0.0000	0.5000	6.0	1.000	6c
45		0.250000	0.000000	0.500000	8.26(29)	1.000	
45*		0.2500	0.0000	0.5000	6.5	1.000	
50		0.250000	0.000000	0.500000	5.42(62)	1.000	
50*		0.250000	0.000000	0.500000	5.39(62)	1.000	
60		0.2500	0.0000	0.5000	6.0	1.000	
60*		0.2500	0.0000	0.5000	6.0	1.000	

Modell
parameter von D₂O-CO₂-Clathrat bei 273 K

* $\theta_L = 1 = \text{fix}$

Fortsetzung nächste Seite
Druck		x	v	Z	Uiso	frac	site
15		0.23089(76)	0.23089(76)	0.23089(76)	5.01(78)	0.490	
15		0.23310(66)	0.23310(66)	0.23310(66)	5.01(10)	0.490	
20		0.23031(69)	0.23031(69)	0.23031(69)	5.01(64)	0.490	
30		0.23031(03) 0.23172(64)	0.23031(03) 0.23172(64)	0.23031(03) 0.23172(64)	5.01(01) 5.01(45)	0.490	
45		0.23195(62)	0.23172(04) 0.23195(62)	0.23172(04) 0.23195(62)	5.01(49) 5.01(59)	0.490	
45*	D(1)	0.23190(02) 0.23202(62)	0.23130(02) 0.23202(62)	0.23130(02) 0.23202(62)	5.01(00)	0.490	16i
45		0.23202(02) 0.2397(22)	0.23202(02) 0.2397(22)	0.23202(02) 0.2397(22)	6.48(29)	0.490	101
45*		0.2331(22)	0.2331(22)	0.2337(22) 0.2314	6.5	0.490	
40 50		0.2314 0.23122(01)	0.2314 0.23122(01)	0.2314 0.23122(01)	5.58(61)	0.498	
50*		0.23122(91) 0.23113(90)	0.23122(31) 0.23113(90)	0.23122(91) 0.23113(90)	5.56(61)	0.498	
60		0.29110(50) 0.22948(66)	0.29118(50) 0.22948(66)	0.29118(50) 0.22948(66)	5 014	0.490	
60*		0.22960(67)	0.22960(67)	0.22960(67)	5 014	0.490	
00	I	0.22500(01)	0.22300(01)	0.22500(01)	0.014	0.450	I
15		0.000000	0.4344(10)	0.2077(13)	6.78(68)	0.490	
15		0.000000	0.43219(81)	0.2008(10)	6.783	0.490	
20		0.000000	0.43493(84)	0.2016(10)	6.78(37)	0.490	
30		0.000000	0.43278(86)	0.20334(88)	6.79(46)	0.490	
45		0.000000	0.43162(46)	0.20610(66)	6.78(58)	0.490	
45*	D(2)	0.000000	0.43175(43)	0.20638(56)	6.783	0.490	24k
45	_ (_)	0.000000	0.43060(96)	0.2057(13)	6.48(29)	0.490	
45*		0.0000	0.4306	0.2058	6.5	0.490	
50		0.000000	0.4322(14)	0.2053(14)	8.54(83)	0.498	
50*		0.000000	0.4322(14)	0.2048(13)	8.33(80)	0.498	
60		0.0000	0.4326	0.2047	6.8	0.490	
60*		0.0000	0.4326	0.2047	6.8	0.490	
I	I	I	I	I	I	I	I
15		0.000000	0.3792(13)	0.1584(14)	8.70(81)	0.490	
15		0.000000	0.3765(10)	0.1619(14)	8.703	0.490	
20		0.000000	0.3778(10)	0.1629(13)	8.7(1.2)	0.490	
30		0.000000	0.3769(10)	0.1575(11)	8.70(59)	0.490	
45		0.000000	0.3782(11)	0.1580(13)	10.68(80)	0.490	
45*	D(3)	0.0000	0.3782	0.1580	8.7	0.490	24k
45		0.000000	0.3733(20)	0.1597(22)	6.48(29)	0.490	
45*		0.0000	0.3801	0.1614	6.5	0.490	
50		0.000000	0.3806(16)	0.1605(15)	8.7(1.1)	0.498	
50*		0.000000	0.3799(15)	0.1601(15)	8.703	0.498	
60		0.0000	0.3784	0.1585	8.7	0.490	
60*		0.0000	0.3784	0.1585	8.7	0.490	
						•	·

Fortsetzung von vorheriger Seite

* $\theta_L = 1 = \text{fix}$

182

Druck		x	У	Z	U_{iso}	frac	site
15		0.000000	0.30718(98)	0.03792(91)	6.13(81)	0.490	
15		0.000000	0.31815(92)	0.03773(70)	6.130	0.490	
20		0.000000	0.3186(10)	0.03762(69)	6.13(49)	0.490	
30		0.000000	0.31632(69)	0.03734(68)	6.12(36)	0.490	
45		0.000000	0.31661(93)	0.03706(64)	6.13(48)	0.490	
45^{*}	D(4)	0.000000	0.31646(90)	0.03703(64)	6.130	0.490	24k
45		0.000000	0.3183(16)	0.0396(17)	6.48(29)	0.490	
45^{*}		0.0000	0.3183	0.0396	6.5	0.490	
50		0.000000	0.3180(11)	0.03884(98)	6.86(56)	0.498	
50^{*}		0.000000	0.3185(11)	0.03890(98)	6.82(56)	0.498	
60		0.000000	0.3188(10)	0.03881(64)	6.130	0.490	
60*		0.000000	0.3185(10)	0.03869(64)	6.130	0.490	
15		0.06723(60)	0.26728(80)	0.1377(10)	5.61(31)	0.400	1
15		0.00723(03) 0.06738(53)	0.20120(00) 0.26845(61)	0.1377(10) 0.13770(84)	5.612	0.490	
20		0.00730(33)	0.20343(01) 0.26363(60)	0.13779(04) 0.1355(10)	5.012 5.61(45)	0.490	
20 30		0.00511(00) 0.06635(56)	0.20505(05) 0.26543(65)	0.13675(71)	5.01(43) 5.61(27)	0.490	
45		0.06000(50) 0.06443(51)	0.20340(03) 0.26710(64)	0.13070(71) 0.13447(86)	5.61(21) 5.61(36)	0.490	
45*	D(5)	0.00449(51) 0.06439(51)	0.26715(64)	0.13436(85)	5.01(50) 5.612	0.490	481
45	D(0)	0.06179(96)	0.2681(14)	0.13150(00) 0.1415(12)	6.48(29)	0.490	101
45*		0.0673	0.2662	0.1373	6.5	0.490	
50		0.06866(74)	0.26785(90)	0.1383(11)	6.32(42)	0.498	
50*		0.06860(74)	0.26760(88)	0.1384(11)	6.22(41)	0.498	
60		0.06445(56)	0.26503(61)	0.13699(80)	5.612	0.490	
60*		0.06452(56)	0.26504(60)	0.13688(80)	5.612	0.490	
15		0.11720(83)	0.23026(89)	0.1628(11)	6.86(37)	0.490	
15		0.11685(63)	0.22514(66)	0.1590(10)	6.868	0.490	
20		0.11675(77)	0.22887(81)	0.1607(12)	6.86(29)	0.490	
30		0.11794(63)	0.22895(70)	0.16320(91)	6.86(37)	0.490	
45		0.11903(70)	0.23013(71)	0.1638(10)	6.86(32)	0.490	
45*	D(6)	0.11905(70)	0.23020(70)	0.1638(10)	6.868	0.490	481
45		0.1073(10)	0.2202(14)	0.1655(14)	6.48(29)	0.490	
45*		0.1177	0.2257	0.1582	6.5	0.490	
50		0.11450(90)	0.2266(10)	0.1583(14)	6.86(62)	0.498	
50*		0.11469(89)	0.2268(10)	0.1588(14)	6.868	0.498	
60		0.11827(73)	0.22865(68)	0.1644(10)	6.868	0.490	
60*		0.11820(73)	0.22863(68)	0.1644(10)	6.868	0.490	

Fortsetzung von vorheriger Seite

* $\theta_L = 1 = \text{fix}$

					Fortsetzung	von vornerige	er Seite
Druck		x	У	Z	\mathbf{U}_{iso}	frac	site
15		0.471030	0.909410	0.754440	21.1(1.3)	0.256(2)	
15		0.471030	0.909410	0.754440	21.1(1.4)	0.241(1)	
20		0.4710(46)	0.9094(38)	0.7544(59)	21.1(1.2)	0.243(1)	
30		0.471027	0.909413	0.754442	21.1(1.1)	0.249(1)	
45		0.4710(21)	0.9094(30)	0.7544(27)	21.10(93)	0.249(1)	
45^{*}	O(4)	0.4710	0.9094	0.7544	21.1	0.250	481
45		0.471030	0.909410	0.754440	21.1(3.0)	0.255(1)	
45^{*}		0.4710	0.9094	0.7544	21.1	0.250	
50		0.471030	0.909410	0.754440	21.1(1.8)	0.252(1)	
50^{*}		0.4710	0.9094	0.7544	21.1	0.250	
60		0.4710	0.9094	0.7544	21.1	0.250	
60*		0.471030	0.909410	0.754440	21.1(1.0)	0.251(1)	
	,			'		'	•
15		0.257470	0.500000	0.000000	18.7(1.0)	0.513(3)	
15		0.257470	0.500000	0.000000	18.7(1.2)	0.481(2)	
20		0.2574(34)	0.500000	0.000000	18.75(82)	0.485(3)	
30		0.257475	0.500000	0.000000	18.7(1.0)	0.498(2)	
45		0.2574(17)	0.500000	0.000000	18.75(96)	0.498(2)	
45^{*}	C(1)	0.2575	0.5000	0.0000	18.8	0.500	12h
45		0.257470	0.500000	0.000000	18.7(2.6)	0.510(3)	
45^{*}		0.2575	0.5000	0.0000	18.8	0.500	
50		0.257470	0.500000	0.000000	18.7(1.6)	0.504(3)	
50^{*}		0.2575	0.5000	0.0000	18.8	0.500	
60		0.2575	0.5000	0.0000	18.8	0.500	
60*		0.257470	0.500000	0.000000	18.75(93)	0.502(2)	

Fortsetzung von vorheriger Seite

* $\theta_L = 1 = \text{fix}$

					Fortsetzung	von vorherige	r Seite
Druck		x	У	Z	\mathbf{U}_{iso}	frac	site
15		0.000000	0.000000	0.000000	5.2(1.3)	0.509(13)	
15		0.000000	0.000000	0.000000	5.2(2.3)	0.543(8)	
20		0.000000	0.000000	0.000000	5.20(69)	0.515(10)	
30		0.000000	0.000000	0.000000	5.05(80)	0.699(9)	
45		0.000000	0.000000	0.000000	5.2(2.2)	0.648(10)	
45*	C(2)	0.000000	0.000000	0.000000	5.200	0.644(8)	2a
45		0.000000	0.000000	0.000000	5.2(1.3)	0.691(16)	
45*		0.000000	0.000000	0.000000	5.200	0.693(16)	
50		0.000000	0.000000	0.000000	6.2(1.6)	0.624(13)	
50*		0.000000	0.000000	0.000000	5.7(1.4)	0.629(12)	
60		0.000000	0.000000	0.000000	5.200	0.645(7)	
60*		0.000000	0.000000	0.000000	5.2(1.2)	0.642(8)	
			'				
15		0.0966	0.0000	0.0000	5.2	0.169	
15		0.0966	0.0000	0.0000	5.2	0.181	
20		0.0966	0.0000	0.0000	5.2	0.171	
30		0.0966	0.0000	0.0000	5.1	0.232	
45		0.0966	0.0000	0.0000	5.2	0.215	
45*	O(5)	0.0966	0.0000	0.0000	5.2	0.215	12f
45		0.0966	0.0000	0.0000	5.2	0.230	
45*		0.0966	0.0000	0.0000	5.2	0.230	
50		0.0966	0.0000	0.0000	6.2	0.208	
50*		0.0966	0.0000	0.0000	6.2	0.208	
60		0.0966	0.0000	0.0000	5.2	0.214	
60*		0.0966	0.0000	0.0000	5.2	0.214	

* $\theta_L = 1 = \text{fix}$

Tabelle A.1: Modellparameter von D₂O-CO₂-Clathrat bei 273 K

A.1. D_2O - CO_2 -CLATHRAT

Fugazität	р	Gitterkonstante	V	Dichte
[bar]	[bar]	[Å]	$[Å^3]$	$[g/cm^3]$
13.5	15	11.97969(24)	1719.24092(41)	1.180(11)
13.5	15	11.98070(99)	1719.67666(171)	1.191(16)
17.4	20	11.98140(49)	1719.97725(84)	1.177(13)
24.1	30	11.98388(43)	1721.04551(74)	1.199(10)
27.3	45	11.98240(25)	1720.40795(43)	1.195(11)
27.3	45	11.98193(47)	1720.20336(81)	1.204(17)
27.7	50	11.98363(46)	1720.93780(79)	1.198(14)
28.3	60	11.98175(27)	1720.12798(47)	1.196(10)

Tabelle A.2: D₂O-CO₂-Clathrat 273 K

Druck	O(1)-O(1)	O(1)-O(2)	O(1)-O(3)	O(2)-O(2)	$\overline{O-O}$
15	2.720(16)	2.776(7)	2.795(8)	2.946(24)	2.8092
15	2.768(13)	2.799(5)	2.775(6)	2.770(18)	2.778
20	2.832(14)	2.757(6)	2.781(7)	2.888(22)	2.8145
30	2.797(13)	2.784(5)	2.768(7)	2.854(18)	2.8007
45	2.780(12)	2.780(5)	2.777(6)	2.867(20)	2.801
45^{*}	2.880(16)	2.764(6)	2.762(8)	2.825(22)	2.8077
45	2.885(16)	2.764(6)	2.758(8)	2.829(22)	2.809
45^{*}	2.780(12)	2.781(5)	2.776(6)	2.870(20)	2.8017
50	2.766(17)	2.778(7)	2.795(9)	2.840(26)	2.7947
50^{*}	2.769(17)	2.776(7)	2.795(9)	2.844(26)	2.796
60	2.791(11)	2.774(5)	2.773(6)	2.908(18)	2.8115
60*	2.791(11)	2.774(5)	2.771(6)	2.909(18)	2.8112

Tabelle A.3: O-O-Abstände im D_2O-CO_2 -Clathrat

*
$$\theta_L = 1 = \text{fix}$$

60*	60	50*	50	45^{*}	45	45^{*}	45	30	20	15	15	Druck
0.950(6)	0.952(6)	1.000(17)	1.009(18)	0.949(6)	0.975(8)	0.979(7)	0.951(6)	0.926(13)	0.985(10)	0.958(10)	0.981(11)	C = O(1)-D(3)
0.936(10)	0.935(10)	0.925(14)	0.923(14)	0.949(11)	0.973(8)	0.971(8)	0.948(11)	0.953(9)	0.972(11)	0.935(11)	0.907(14)	O(1)-D(4)
0.981(7)	0.980(7)	1.001(8)	1.001(8)	0.959(6)	0.982(4)	0.981(4)	0.959(6)	0.997(7)	1.012(6)	0.993(6)	1.002(7)	O(1)-D(5)
1.031(17)	1.028(16)	1.030(22)	1.030(22)	1.062(16)	1.028(11)	1.026(11)	1.059(16)	1.048(15)	1.035(18)	1.035(16)	1.077(20)	O(2)-D(1)
0.960(6)	0.960(6)	1.005(9)	1.008(10)	0.969(6)	0.9732(34)	0.9738(34)	0.969(6)	0.974(7)	0.987(6)	0.984(6)	0.981(7)	O(2)-D(6)
0.97262(2)	0.97262(2)	0.976(12)	0.973(13)	0.970(5)	0.98590(3)	0.98590(3)	0.974(6)	0.981(8)	0.971(6)	1.003(7)	0.935(8)	O(3)-D(2)
0.9717	0.9712	0.9895	0.9906	0.9763	0.9861	0.9861	0.9767	0.9798	0.9932	0.9846	0.9805	$\overline{O-D}$

Labelle A.4: Ç Ę -Dimoungen im $D_2 \cup - \cup U_2 - \cup latnrat$

00	60	50	50	45^{*}	45	45^{*}	45	30	20	15	15	Druck
1.799(6)	1.800(6)	1.820(14)	1.823(15)	1.807(8)	1.772(8)	1.777(8)	1.805(8)	1.788(12)	1.811(9)	1.772(8)	1.862(11)	O(1)D(2)
1.861(10)	1.863(9)	1.854(15)	1.851(15)	1.835(9)	1.920(8)	1.917(8)	1.835(9)	1.847(11)	1.870(11)	1.838(10)	1.815(13)	O(1)D(4)
1.820(7)	1.820(7)	1.772(10)	1.770(10)	1.817(7)	1.792(4)	1.790(4)	1.816(7)	1.812(8)	1.771(7)	1.816(7)	1.804(9)	O(1)D(6)
1.878(16)	1.880(16)	1.813(23)	1.810(23)	1.808(17)	1.800(11)	1.798(11)	1.808(17)	1.806(17)	1.852(18)	1.736(16)	1.870(20)	O(2)D(1)
1.794(6)	1.794(6)	1.778(8)	1.780(8)	1.824(6)	1.7861(31)	1.7867(31)	1.823(6)	1.788(7)	1.750(7)	1.807(6)	1.777(8)	O(2)D(5)
1.82327(3)	1.82327(3)	1.797(13)	1.788(14)	1.82900(3)	1.78631(5)	1.78631(5)	1.82900(3)	1.845(10)	1.797(9)	1.817(8)	1.815(11)	O(3)D(3)
1.8292	1.8300	1.8056	1.8036	1.8200	1.8094	1.8091	1.8193	1.8142	1.8085	1.7976	1.8238	\overline{OD}

ANHANG A. KRISTALLOGRAPHISCHE MODELLPARAMETER

* $\theta_L = 1 = \text{fix}$

Tabelle A.5: O-D-Brückenbindungen im D₂O-CO₂-Clathrat

60 €00	50	45*	45	45*	45	30	20	15	15	Druck		*00	60	50*	50	45*	45	45*	45	30	20	15	15	Druck
$107.7(14) \\101.8(10) \\101.8(10)$	108.1(14)	102.1(11)	108.2(6)	108.3(6)	102.3(11)	103.8(10)	104.2(13)	110.0(10)	100.8(13)	D(1)-O(2)-D(6)		105.90(16)	105.92(16)	106.55(26)	106.59(26)	106.23(19)	105.45(23)	105.53(23)	106.25(19)	106.14(18)	105.69(21)	106.85(17)	106.42(21)	O(1)-O(1)-O(2)
$115.6(20) \\116.2(12) \\116.6(13)$	116.0(20)	118.1(11)	114.3(7)	114.1(7)	117.8(11)	118.4(14)	116.1(17)	120.5(17)	126.0(20)	D(3)-O(1)-D(4)		125.26(13)	125.25(13)	125.21(18)	125.25(18)	125.34(13)	124.27(16)	124.28(16)	125.32(13)	125.25(13)	124.60(15)	125.48(14)	125.81(18)	O(1)-O(1)-O(3)
$119.0(17) \\119.1(8) \\119.3(8)$	119.2(17)	120.0(7)	117.2(6)	117.2(6)	119.8(7)	120.1(12)	119.4(15)	122.9(15)	124.6(17)	D(3)-O(1)-D(4)	Tabelle A.6: (112.50(20)	112.47(20)	111.52(31)	111.49(31)	112.09(23)	112.03(25)	111.92(25)	112.04(24)	112.08(22)	112.14(25)	111.21(21)	112.44(26)	O(1)-O(2)-O(1)
$109.4(13) \\107.8(9) \\107.5(10)$	109.2(13)	105.5(10)	105.1(6)	105.4(5)	105.7(10)	106.0(10)	105.6(11)	108.2(10)	105.3(12)	D(4)-O(1)-D(5))-O-O-Winkel ii	106.24(23)	106.27(22)	107.33(34)	107.37(34)	106.71(25)	106.78(27)	106.90(27)	106.76(26)	106.71(25)	106.64(28)	107.67(23)	106.31(30)	O(1)-O(2)-O(2)
$\begin{array}{c} 110.4(19) \\ 104.0(13) \\ 104.0(13) \end{array}$	110.5(19)	107.1(13)	110.4(7)	110.6(7)	107.2(13)	105.9(14)	109.9(14)	108.7(13)	106.9(17)	D(5)-O(1)-D(5)	m D ₂ O-CO ₂ -Cl ϵ	109.47(13)	109.45(13)	109.42(18)	109.46(18)	109.54(13)	108.49(15)	108.50(15)	109.53(13)	109.46(13)	108.81(15)	109.69(14)	110.02(18)	O(1)-O(3)-O(1)
$ \begin{array}{c} 107.9(11) \\ 108.120(0) \\ 108.120(0) \end{array} $	107.6(12)	106.9(4)	106.780(1)	106.780(1)	107.0(4)	109.0(7)	110.9(9)	110.2(8)	107.1(11)	D(2)-O(3)-D(2)	uthrat	101.97(31)	102.03(30)	103.2(4)	103.2(4)	102.40(30)	104.05(30)	104.15(30)	102.48(31)	102.58(32)	103.29(34)	103.33(29)	101.1(4)	O(2)-O(1)-O(2)
$111.2(13) \\115.9(7) \\115.9(7)$	110.8(13)	115.7(8)	110.7(6)	110.6(6)	115.6(8)	114.5(7)	114.2(10)	108.9(10)	116.5(8)	D(6)-O(2)-D(6)		107.73(24)	107.71(24)	106.7(4)	106.6(4)	107.21(28)	107.96(33)	107.84(33)	107.17(29)	107.28(27)	107.83(32)	106.16(25)	107.21(32)	O(2)-O(1)-O(3)
111.6 110.4 110.5	111.6	110.7	110.3	110.4	110.8	111.1	111.5	112.7	112.4	$\overline{D-O-D}$		109.86	109.87	109.99	109.99	109.93	109.86	109.87	109.94	109.93	109.86	110.06	109.90	$\overline{O - O - O}$

Tabelle A.7: D-O-D-Winkel im D₂O-CO₂-Clathrat

* $\theta_L = 1 = \text{fix}$

60*	60	50*	50	45^{*}	45	45^{*}	45	30	20	15	15	Druck
177.90(20)	177.92(20)	177.7(18)	177.2(19)	175.8(7)	177.24(24)	177.23(24)	176.0(8)	179.246(15)	176.9(13)	179.254(17)	175.5(17)	O(1)D(2)-O(3)
175.0(4)	175.0(4)	175.6(22)	175.6(22)	174.9(4)	173.8(5)	173.8(4)	174.9(4)	175.0(15)	177.5(19)	179.952(1)	176.1(22)	O(1)D(3)-O(3)
171.8(15)	171.4(15)	169.8(18)	170.5(18)	174.0(13)	171.0(6)	170.6(6)	173.7(14)	174.6(12)	169.5(15)	172.5(14)	175.9(16)	O(1)D(4)-O(1)
177.6(11)	177.7(11)	174.2(13)	174.1(13)	175.0(11)	173.6(4)	173.7(4)	175.1(11)	176.3(10)	173.1(12)	175.8(9)	174.8(12)	O(1)D(5)-O(2)
172.0(13)	172.0(13)	177.9(14)	177.9(14)	172.4(14)	177.4(5)	177.5(5)	172.5(14)	174.5(12)	176.0(17)	176.0(11)	170.8(16)	O(1)D(6)-O(2)
180.000(0)	179.972(0)	180.000(0)	179.960(0)	180.000(0)	180.000(0)	180.000(0)	179.960(0)	179.972(0)	180.000(0)	180.000(0)	179.972(0)	O(2)D(1)-O(2)
175.71	175.66	175.86	175.87	175.35	175.50	175.47	175.36	176.60	175.50	177.25	175.51	$\overline{OD - O}$

Tabelle A.8: D--O-D-Winkel im D_2O-CO_2 -Clathrat

* $\theta_L = 1 = \text{fix}$

A.2 D_2O-CH_4 -Clathrat

Druck		x	У	Z	\mathbf{U}_{iso}	frac	Site
35		0.000000	0.31071(48)	0.11843(47)	5.556	1.000	
100	O(1)	0.000000	0.3106(12)	0.11498(87)	7.456	1.000	24k
300		0.000000	0.3079(16)	0.1136(11)	7.456	1.000	
600		0.000000	0.3036(13)	0.1178(11)	7.456	1.000	
1	1	I			I	I	1
35		0.18047(44)	0.18047(44)	0.18047(44)	6.79(30)	1.000	
100	O(2)	0.18477(60)	0.18477(60)	0.18477(60)	7.982	1.000	16i
300		0.18235(71)	0.18235(71)	0.18235(71)	7.982	1.000	
600		0.18166(67)	0.18166(67)	0.18166(67)	7.982	1.000	
35		0.2500	0.0000	0.5000	6.2	1.000	
100	O(3)	0.2500	0.0000	0.5000	6.9	1.000	6c
300		0.2500	0.0000	0.5000	6.9	1.000	
600		0.2500	0.0000	0.5000	8.0	1.000	
					1		
35		0.23177(70)	0.23177(70)	0.23177(70)	2.832	0.469	
100	D(1)	0.2316(15)	0.2316(15)	0.2316(15)	5.000	0.490	16i
300		0.2327(27)	0.2327(27)	0.2327(27)	5.000	0.490	
600		0.2330(20)	0.2330(20)	0.2330(20)	5.000	0.499	
	1						
35	D (a)	0.0000	0.4322	0.2003	3.4	0.468	
100	D(2)	0.000000	0.4367(18)	0.1939(16)	5.082	0.490	24k
300		0.000000	0.4324(27)	0.1907(25)	5.082	0.490	
600		0.000000	0.4329(20)	0.1991(19)	5.082	0.499	
<u>م</u> ح	1						1
35		0.000000	0.37751(80)	0.15889(77)	5.784	0.469	0.41
100	D(3)	0.000000	0.3737(18)	0.1640(22)	5.000	0.490	24k
300		0.000000	0.3799(29)	0.1572(34)	5.000	0.490	
600		0.000000	0.3739(25)	0.1427(25)	5.000	0.499	
25	1		0.2014(10)	0.02271(00)	4 60 4	0.460	I
35 100	D(4)	0.000000	0.3214(10)	0.033(1(80))	4.004	0.409	9.41-
200	D(4)	0.000000	0.3162(19) 0.2145(28)	0.0303(21) 0.0206(47)	0.000	0.490	24K
300 600			0.3140(28) 0.2210(25)	0.0200(47)	0.000	0.490	
000		0.000000	0.5219(25)	0.0504(27)	0.000	0.499	

Modell
parameter von D_2O CH₄-Clathrat bei 273 K

190

$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	481 481
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	481 481
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	481
$600 \mid \mid 0.0708(11) \mid 0.2670(17) \mid 0.1339(16) \mid 4.654 \mid 0.499 \mid$ $35 \mid \mid 0.1260 \mid 0.2341 \mid 0.1644 \mid 8.8 \mid 0.468 \mid$	481
35 0.1260 0.2341 0.1644 8.8 0.468	481
$35 \qquad 0.1260 \qquad 0.2341 \qquad 0.1644 \qquad 8.8 \qquad 0.468 \qquad $	481
	481
100 D(6) 0.1247(12) 0.2271(14) 0.1573(17) 5.784 0.490 0.490 0.1573(17) 0.157	
$300 \qquad 0.1072(28) \qquad 0.2274(25) \qquad 0.1539(30) \qquad 5.784 \qquad 0.490 \qquad \qquad$	
$600 \ 0.1145(22) 0.2266(20) 0.1712(26) \ 5.784 \ 0.499 \$	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4.01
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	481
$300 \qquad 0.027880 \qquad 0.044610 \qquad 0.072490 \qquad 11.019 \qquad 0.204(20)$	
600 0.027880 0.044610 0.072490 11.019 0.083(14)	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	9.
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Za
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
000 0.000000 0.000000 0.000000 10.017 0.493(83)	
35 0.250000 0.500000 0.000000 24.952 0.934(23)	
100 $ $ C(2) $ $ 0.250000 $ $ 0.500000 $ $ 0.000000 $ $ 24.952 $ $ 0.650(30) $ $	6d
300 0.250000 0.500000 0.000000 24.952 0.231(96)	
600 0.250000 0.500000 0.000000 24.952 0.508(62)	
$35 \qquad \qquad 0.301590 \qquad 0.551590 \qquad 0.051590 \qquad 27.447 \qquad 0.267(7) \qquad $	
100 H(2) 0.301590 0.551590 0.051590 27.447 0.186(9)	48l
300 0.301590 0.551590 0.051590 27.447 0.066(27)	
600 0.301590 0.551590 0.051590 27.447 0.145(18)	
$35 \qquad 0.339360 \qquad 0.500000 \qquad 0.000000 \qquad 27.447 \qquad 0.267(7)$	
100 H(3) 0.339360 0.500000 0.000000 27.447 0.186(9)	12h
300 0.339360 0.500000 0.000000 27.447 0.066(27)	
600 0.339360 0.500000 0.000000 27.447 0.145(18)	

Fortsetzung von vorheriger Seite

					5 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	,	
Druck		x	У	Z	\mathbf{U}_{iso}	frac	Site
35		0.2500	0.5896	0.0000	27.4	0.267	
100	H(4)	0.2500	0.5896	0.0000	27.4	0.186	24k
300		0.2500	0.5896	0.0000	27.4	0.067	
600		0.2500	0.5896	0.0000	27.4	0.145	

Fortsetzung von vorheriger Seite

Tabelle A.9: Modell
parameter von $\mathrm{D}_2\mathrm{O}$ CH4-Clathrat bei 273 K

Fugazität	р	Gitterkonstante	V
[bar]	[bar]	[Å]	$[Å^3]$
32.26	35	11.96859(25)	1714.46637(43)
79.33	100	11.96942(94)	1714.82308(163)
185.24	300	11.95798(98)	1709.91085(17)
393.63	600	11.94624(95)	1704.87957(165)

Tabelle A.10: D_2O-CH_4 -Clathrat bei 273 K

Druck	O(1)-O(1)	O(1)-O(2)	O(1)-O(3)	O(2)-O(2)	$\overline{O-O}$
35	2.835(11)	2.765(5)	2.759(5)	2.883(19)	2.8105
100	2.76302(22)	2.79354(20)	2.78670(16)	2.73160(16)	2.7687
300	2.718(28)	2.773(13)	2.816(17)	2.802(30)	2.7773
600	2.815(29)	2.723(11)	2.827(15)	2.828(28)	2.7983

Tabelle A.11: O-O-Bindung im D_2O-CH_4 -Clathrat

Druck	O(1)-D(3)	O(1)-D(4)	O(1)-D(5)	O(2)-D(1)	O(2)-D(6)	O(3)-D(2)	$\overline{O-D}$
35	0.935(10)	1.022(12)	1.011(4)	1.064(16)	0.9345(12)	1.00638(2)	0.9955
100	1.00408(6)	0.96574(8)	0.99655(7)	0.98081(6)	0.98763(7)	1.01908(6)	0.9923
300	1.01(4)	1.11(6)	1.089(28)	1.04(6)	1.102(28)	1.074(26)	1.0708
600	0.892(31)	1.07(4)	0.972(14)	1.06(4)	0.9516(32)	1.006(19)	0.9919

Tabelle A.12: O-D-Bindung im D_2O-CH_4 -Clathrat

		D		$300 \\ 600$	$\frac{35}{100}$	Druck		$\begin{array}{c}100\\300\\600\end{array}$	35	Druck						
	$\begin{array}{c ccccc} 35 & 177.72(20) \\ 100 & 179.952(0) \\ 300 & 170.5(30) \\ 300 & 175.0(25) \end{array}$	ruck O(1)D(2)-		$\left \begin{array}{c} 111.5(21) \\ 103.0(8) \end{array}\right $	$\begin{array}{ c c }97.2(6)\\110.753(1)\end{array}$	D(1)-O(2)-D(6)		$107.119(2) \\107.24(33) \\106.27(34)$	105.58(17)	O(1)-O(1)-O(2)		600	300	$\widetilde{\overline{00}}$	35	Druck
	$\begin{vmatrix} 174.6(12) \\ 176.821(0) \\ 174.(4) \\ 159.2(35) \end{vmatrix}$	O(3) O(1)D(3		$\left \begin{array}{c} 117.(4) \\ 97.8(30) \end{array}\right $	$114.0(13) \\119.207(3)$	D(3)-O(1)-D(4)		$125.313(3) \\ 125.38(34) \\ 123.96(31)$	124.80(13)	0(1)-0(1)-0(3)	Ta	1.824(26)	1.751(33)	1.76762(10)	1.753(5)	O(1)-D(2)
Tabelle A.16:]	$ \begin{vmatrix} 168.7(14) \\ 173.745 \\ 173.(4) \\ 161.2(32) \end{vmatrix} $	3)-O(3) O(1)D	Tabelle A.15:	$\left \begin{array}{c} 118.(4) \\ 102.6(26) \end{array} \right $	$117.2(11) \\ 121.097(3)$	D(3)-O(1)-D(4)	Tabelle A.14:	$\left \begin{array}{c}110.618(1)\\110.7(4)\\110.7(4)\end{array}\right $	112.45(20)	0(1)-0(2)-0(1	belle A.13: O-I	1.78(4) 1	1.61(6) 1	1.80103(14) 1	1 825(10) 1	O(1)-D(4) C
DO-D-Win	$ \begin{array}{c c} 1 \\ (1) \\ (1) \\ 176 \\ 166 \\ 167 \\ 167 \end{array} $	0(4)-O(1) O(1	D-O-D-Wink	$ \begin{array}{c c} 105.1(22) \\ 106.6(17) \end{array} $	$103.1(6) \\ 107.455(1)$) D(4)-O(1)-J	O-O-O-Wink	$\begin{array}{c c}108.299(1)\\108.2(4)\\108.2(4)\end{array}$	106.29(23)) O(1)-O(2)-)-Brückenbir	.787(10) 1	.674(31) 1	.80732(13) 1	849(4) 1	D(1)-D(6) (
kel im D_2O -(1.54(30) 1.497(0) 1.6(29) 1.7(23)	l)D(5)-O(2)	tel im D ₂ O-C	$\left \begin{array}{c} 120.(4) \\ 121.0(3) \end{array}\right $	106.5(5) 107.960	D(5) D(5)-O	tel im D ₂ O-C	$\begin{array}{c c}109.520\\109.59(\\108.18(\end{array}$	109.01(O(2) O(1)-O	dung im D_2	.76(4)	.76(6)	.75079(10)	819(19)	D(2)-D(1)
CH_4 -Clath	$ \begin{array}{c c} 166.1(5) \\ 176.197(0) \\ 174.2(33) \\ 167.3(7) \end{array} $	O(1)D(6)H ₄ -Clathr	5) 1	(1) 1	(1)-D(5) D	H_4 -Clathr	(1) (1) (34) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1	13) 1	(3)-O(1) C	O-CH ₄ -Cla	1.765(15)	1.701(27)	1.79819(13)	1 7646(29)	O(2) - D(5)
Cat	180.00(179.98(179.98(180.00()-O(2) O(2):	at	$15.8(21) \\ 11.4(17)$	10.466(0) 09.549(1)	0(2)-O(3)-D(2)	at	$\begin{array}{c} 04.165(1) \\ 03.7(7) \\ 05.7(6) \end{array}$	02.72(29)	0(2)-O(1)-O(2)	thrat	1.976(27)	1.814(34)	1.78361(10)	1.827(8)	O(3)D(3)
	$\begin{array}{c c} 0(0) & 172 \\ 0(0) & 177 \\ 0(0) & 173 \\ 0(0) & 168 \end{array}$	D(1)-O(2) O -		$107.4(23) \\ 115.1(6)$	$118.46(24) \\ 108.160(1)$	D(6)-O(2)-D(6)		105.666(3) 105.7(5) 106.7(5)	108.04(26)	O(2)-O(1)-O(3		1.8153	1.7183	1.7848	1 8063	\overline{OD}
		D-O		$113.54 \\ 108.21$	109.56 112.02	$\overline{D-O-D}$		110.06 110.07 109.96	109.84	$) \overline{0-0-0}$						

A.3 D_2O-CH_4 -Clathrat (isoster)

Druck		x	У	Z	\mathbf{U}_{iso}	frac	Site
95		0.000000	0.3158(14)	0.11035(98)	7.456	1.000	
300		0.000000	0.3085(20)	0.1131(18)	7.456	1.000	
450	O(1)	0.000000	0.3161(16)	0.11012(94)	7.456	1.000	24k
600		0.000000	0.3136(19)	0.1101(14)	7.456	1.000	
800		0.000000	0.3146(19)	0.1142(12)	7.456	1.000	
1000		0.000000	0.3149(25)	0.1077(21)	7.456	1.000	
95		0.1831(11)	0.1831(11)	0.1831(11)	7.982	1.000	
300		0.1848(21)	0.1848(21)	0.1848(21)	7.982	1.000	
450	O(2)	0.1830(15)	0.1830(15)	0.1830(15)	7.982	1.000	16i
600		0.1848(16)	0.1848(16)	0.1848(16)	7.982	1.000	
800		0.1842(15)	0.1842(15)	0.1842(15)	7.982	1.000	
1000		0.1822(21)	0.1822(21)	0.1822(21)	7.982	1.000	
95		0.2500	0.0000	0.5000	7.5	1.000	
300		0.2500	0.0000	0.5000	7.5	1.000	
450	O(3)	0.2500	0.0000	0.5000	7.5	1.000	6c
600		0.2500	0.0000	0.5000	7.5	1.000	
800		0.2500	0.0000	0.5000	7.5	1.000	
1000		0.2500	0.0000	0.5000	7.5	1.000	
95		0.2455(68)	0.2455(68)	0.2455(68)	5.000	0.490	
300		0.2276(26)	0.2276(26)	0.2276(26)	5.000	0.490	
450	D(1)	0.2379(46)	0.2379(46)	0.2379(46)	5.000	0.490	16i
600		0.2251(25)	0.2251(25)	0.2251(25)	5.000	0.490	
800		0.2333(30)	0.2333(30)	0.2333(30)	5.000	0.490	
1000		0.2315(32)	0.2315(32)	0.2315(32)	5.000	0.490	
95		0.000000	0.4351(18)	0.1936(15)	5.082	0.490	
300		0.000000	0.4376(22)	0.1993(20)	5.082	0.490	
450	D(2)	0.000000	0.4341(18)	0.1946(16)	5.082	0.490	24k
600		0.000000	0.4325(24)	0.1934(21)	5.082	0.490	
800		0.000000	0.4381(27)	0.1908(21)	5.082	0.490	
1000		0.000000	0.4296(22)	0.1916(20)	5.082	0.490	

Modell
parameter von $\rm D_2O\mathchar`-Clathrat$ (isoster) bei 273 K

					Fortsetzung	g von vorherige	er Seite
Druck		x	У	Z	\mathbf{U}_{iso}	frac	Site
95		0.000000	0.3773(35)	0.1629(40)	5.000	0.490	
300		0.000000	0.3824(24)	0.1579(25)	5.000	0.490	
450	D(3)	0.000000	0.3790(19)	0.1499(16)	5.000	0.490	24k
600		0.000000	0.3789(27)	0.1522(27)	5.000	0.490	
800		0.000000	0.3766(32)	0.1505(32)	5.000	0.490	
1000		0.000000	0.3798(51)	0.1375(47)	5.000	0.490	
05	I		0.2120(27)	0.0260(30)	6 880	0.400	l
300		0.000000	0.3139(27) 0.3128(34)	0.0209(30) 0.0373(35)	6.880	0.490	
450	D(4)	0.000000	0.3120(34) 0.3157(30)	0.0375(33) 0.0345(27)	6.880	0.490	2412
600	D(4)	0.000000	0.3137(30) 0.3135(33)	0.0349(21) 0.0339(36)	6.880	0.490	241
800		0.000000	0.3133(55) 0.3373(64)	0.0333(30) 0.0491(42)	6.880	0.490	
1000		0.000000	0.3375(04) 0.3145(44)	0.0431(42) 0.0470(44)	6.880	0.490	
1000	I	0.000000	0.0110(11)		0.000	0.100	
95		0.0706(13)	0.2737(22)	0.1317(24)	4.654	0.490	
300		0.0681(24)	0.2622(24)	0.1285(32)	4.654	0.490	
450	D(5)	0.0733(15)	0.2705(29)	0.1193(20)	4.654	0.490	481
600		0.0628(18)	0.2681(24)	0.1283(30)	4.654	0.490	
800		0.0633(19)	0.2782(30)	0.1323(29)	4.654	0.490	
1000		0.0686(24)	0.2723(24)	0.1293(21)	4.654	0.490	
05	I	0 1100/00)	0.0175(00)	0 1505 (00)		0.400	I
95		0.1133(23)	0.2175(26)	0.1525(30)	5.784	0.490	
300	$\mathbf{D}(\mathbf{a})$	0.1188(18)	0.2282(30)	0.1564(29)	5.784	0.490	401
450	D(6)	0.1248(21)	0.2246(27)	0.1359(26)	5.784	0.490	481
600		0.1138(19)	0.2205(31)	0.1567(28)	5.784	0.490	
800		0.1206(25)	0.2336(37)	0.1637(35)	5.784	0.490	
1000		0.1168(20)	0.2263(30)	0.1517(26)	5.784	0.490	
95		0.207640	0.548410	0.951390	37.313	0.486(31)	
300		0.2076	0.5484	0.9514	37.3	0.454	
450	H(1)	0.2076	0.5484	0.9514	37.3	0.454	481
600		0.2076	0.5484	0.9514	37.3	0.454	
800		0.2076	0.5484	0.9514	37.3	0.455	
1000		0.2076	0.5484	0.9514	37.3	0.454	
05	I	0.260040	0 500000		10 001	0 196(21)	
900 900		0.200940	0.500000	0.000000	10.021	0.460(31)	
300 450	C(1)	0.2009	0.5000	0.0000	10.0	0.404 0.454	101
400		0.2009	0.5000	0.0000	10.0	0.454	1211
800		0.2009	0.5000	0.0000	10.0	0.454	
1000		0.2009	0.5000	0.0000	10.0	0.455	
1000		0.2009	0.0000	0.0000	10.0	0.404	

					Fortsetzung	g von vorherige	er Seite
Druck		x	У	Z	\mathbf{U}_{iso}	frac	Site
95		0.000000	0.000000	0.000000	4.000	1.067(85)	
300		0.0000	0.0000	0.0000	4.0	1.001	
450	C(2)	0.0000	0.0000	0.0000	4.0	1.001	2a
600		0.0000	0.0000	0.0000	4.0	1.001	
800		0.0000	0.0000	0.0000	4.0	0.997	
1000		0.0000	0.0000	0.0000	4.0	1.001	
95		0.0250	0.0400	0.0650	20.0	0.177	
300		0.0250	0.0400	0.0650	20.0	0.166	
450	H(2)	0.0250	0.0400	0.0650	20.0	0.166	481
600		0.0250	0.0400	0.0650	20.0	0.166	
800		0.0250	0.0400	0.0650	20.0	0.166	
1000		0.0250	0.0400	0.0650	20.0	0.166	

Tabelle A.17: Modell
parameter von $\rm D_2O~CH_4\mathchar}$ (isoster) bei 273 K

Fugazität	р	Gitterkonstante	V
[bar]	[bar]	[Å]	$[Å^3]$
76.19	95	11.96913(124)	1714.69844(215)
185.24	300	11.95773(126)	1709.80361(218)
276.48	450	11.94955(151)	1706.2971(262)
393.63	600	11.94604(207)	1704.79394(359)
606.29	800	11.93274(152)	1699.10624(263)
907.87	1000	11.92395(132)	1695.35417(229)

Tabelle A.18: D₂O- CH₄-Clathrat bei 273 K (isoster)

Druck	O(1)-O(1)	O(1)-O(2)	O(1)-O(3)	O(2)-O(2)	$\overline{O-O}$
95	2.76295(29)	2.787(7)	2.78663(22)	2.77(5)	2.7766
300	2.71(4)	2.795(22)	2.814(21)	2.70(9)	2.7548
450	2.75796(17)	2.782(10)	2.78240(13)	2.77(7)	2.7731
600	2.632(35)	2.835(19)	2.783(20)	2.70(7)	2.7375
800	2.726(29)	2.820(19)	2.741(19)	2.72(7)	2.7516
1000	2.75205(30)	2.771(13)	2.77644(23)	2.80(9)	2.7749

Tabelle A.19: O-O-Bindungen im D_2 -CH₄-Clathrat (isoster)

\overline{O}_{-}	O(3) - D(3)	O(2) - D(2)	0(9)D(1)		$O(1)_{-} D(4) .$	D(1)D(9)	Druck (
	soster)	₄ -Clathrat (i	m D ₂ O-CH ₄	-Bindungen i	lle A.20: O-D	Tabe	
1.0018	1.01604(8)	1.008(27)	1.02(10)	1.00564(10)	0.96140(11)	0.99977(8)	1000
0.9711	1.01679(10)	0.939(10)	1.02(8)	0.976(15)	0.946(15)	0.929(18)	800
0.9728	0.99780(13)	0.991(13)	0.964(34)	0.982(15)	0.91(6)	0.992(20)	600
1.0141	1.01822(5)	0.972(11)	1.14(11)	0.99457(6)	0.968(33)	0.99160(5)	450
0.9821	1.02869(5)	1.004(24)	0.89(7)	1.027(16)	0.91(6)	1.033(35)	300
0.9897	1.01989(8)	0.981(8)	1.000(23)	0.99626(10)	0.96493(10)	0.97613(8)	95
$\overline{O-L}$	O(3)-D(2)	O(2)-D(6)	O(2)-D(1)	O(1)-D(5)	O(1)-D(4)	O(1)-D(3)	Druck

1000	800	600	450	300	95	Druck
1.76040(15)	1.725(19)	1.786(20)	1.76418(8)	1.785(21)	1.76674(14)	O(1)-D(2)
1.79299(20)	1.779(15)	1.72(4)	1.794(32)	1.80(4)	1.79983(19)	O(1)-D(4)
1.768(22)	1.884(15)	1.847(15)	1.81085(10)	1.791(26)	1.80703(17)	O(1)-D(6)
1.78(6)	1.70(6)	1.733(34)	1.63(9)	1.81(7)	1.772(23)	O(2)-D(1)
1.767(13)	1.850(11)	1.854(11)	1.789(10)	1.768(15)	1.792(7)	O(2)-D(5)
1.77767(15)	1.81231(17)	1.79162(23)	1.79144(8)	1.786(21)	1.81073(14)	O(3)D(3)
1.7743	1.7917	1.7886	1.7633	1.790	1.7914	\overline{OD}

Tabelle A.21: O-D-Brückenbindung im D_2O-CH_4 -Clathrat (isoster)

196

ANHANG A. KRISTALLOGRAPHISCHE MODELLPARAMETER

1	~	-	~			D			1000	800	600	450	300	95	Druck		1000	800	600	450	300	$\overline{56}$	Druck
000 179.937(0)	300 178.6(7)	300 178.9(7)	450 179.948(0)	300 179.1(8)	95 179.934(0)	ruck O(1)D(2)-			111.(4)	108.3(19)	111.6(18)	110.1(18)	111.(4)	109.7(13)	D(1)-O(2)-D(6)		106.7(5)	107.2(5)	108.3(5)	106.89(35)	107.9(6)	106.91(24)	O(1)-O(1)-O(2)
176.811(0)	178.4(13)	178.1(13)	177.437(0)	173.(4)	178.470(0)	O(3) O(1)-D(3)		Tabe	120.047(5)	126.6(26)	128.(4)	119.6(21)	118.(5)	121.490(4)	D(3)-O(1)-D(4)	Tade	125.315(4)	126.2(4)	126.9(4)	125.315(2)	125.6(5)	125.313(4)	O(1)-O(1)-O(3)
175.045(1)	178.9(22)	179.842(1)	173.8(33)	175.(5)	175.655(1)	-O(3) O(1)D(4		lle A.23: D-O-I	121.544(4)	126.9(19)	128.2(26)	121.5(12)	120.(4)	122.803(4)	D(3)-O(1)-D(4)	ane A.22: O-O-C	111.3(8)	111.3(7)	110.4(8)	111.0(6)	109.8(9)	111.0(4)	O(1)-O(2)-O(1)
175.4(6)	172.5(11)	4) $177.9(11)$	176.41(2	177.5(15) 176.43(1)	1)-O(1) 0(1)D		D -Winkel im D_2	106.767(2)	103.2(11)	109.2(23)	107.4(11)	108.1(22)	106.770(2)	D(4)-O(1)-D(5)	J - Winker im D_2	107.5(9)	107.6(7)	108.5(8)	107.9(6)	109.2(9)	107.9(4)	0(1)-0(2)-0(2)
173.(4)	175.5(')	174.8(2)	13) 176.5(2)	177.(4)	(4) 177.2((5)-O(2) O(1)	,	$O-CH_4$ -Clathra	109.008(2)	101.5(22)	99.7(21)	107.918(1)	105.1(24)	107.908(2)	D(5)-O(1)-D(5)	O-⊂n₄-⊂ıatııra	109.521(2)	110.4(4)	111.1(5)	109.521(1)	109.8(5)	109.520(2)	O(1)-O(3)-O(1)
) 179.9	7) 180.0	18) 180.0	18) 180.0) 179.9	13) 180.0	D(6)-O(2) O(2)	~	t (isoster)	109.557(2)	109.557(2)	110.388(3)	109.557(1)	110.324(1)	109.557(2)	D(2)-O(3)-D(2)	t (Isoster)	103.3(10)	102.4(9)	102.3(10)	103.7(7)	104.6(13)	103.7(5)	O(2)-O(1)-O(2)
180(0) 176	100(0) 177	100(0) 178	100(0) 177	60(0) 176	100(0) 177	$-D(1)-O(2) \overline{O}$			108.(4)	110.6(18)	107.3(20)	108.8(19)	108.(4)	109.2(13)	D(6)-O(2)-D(6)		106.4(9)	105.7(7)	104.2(8)	106.1(6)	104.6(10)	106.0(4)) $0(2)-O(1)-O(3)$
3.69	.31	3.25	.34	3.92	.94	D - O			112.27	112.38	113.48	112.12	111.50	112.49) $\overline{D - O - D}$		110.01	110.20	110.24	110.06	110.21	110.05) $\overline{O-O-O}$

A.3. D_2O - CH_4 -CLATHRAT (ISOSTER)

Tabelle A.24: D--O-D-Winkel im D_2O-CH_4 -Clathrat (isoster)

A.4 $H_2O-CH_4-Clathrat$

Modellparameter von	H ₂ O-CH ₄ -Clathrat	(Synchrotron-Daten)
	bei 273 K	(•

Druck		x	У	Z	\mathbf{U}_{iso}	frac	Site
35		0.000000	0.30833(44)	0.11720(37)	4.000	1.000	
35^{*}		0.000000	0.30780(42)	0.11713(37)	4.000	1.000	
60		0.000000	0.30863(27)	0.11732(24)	4.000	1.000	
60*		0.000000	0.30871(27)	0.11729(24)	4.000	1.000	
140	O(1)	0.000000	0.30857(27)	0.11715(20)	4.000	1.000	24k
140^{*}		0.000000	0.30845(26)	0.11700(20)	4.000	1.000	
500		0.000000	0.31049(29)	0.11850(24)	4.000	1.000	
500^{*}		0.000000	0.31026(28)	0.11852(24)	4.000	1.000	
1000		0.000000	0.31154(34)	0.11830(26)	4.000	1.000	
1000*		0.000000	0.31079(32)	0.11840(26)	4.000	1.000	
			'				'
35		0.18297(37)	0.18297(37)	0.18297(37)	4.000	1.000	
35^{*}		0.18285(37)	0.18285(37)	0.18285(37)	4.000	1.000	
60		0.18452(24)	0.18452(24)	0.18452(24)	4.000	1.000	
60*		0.18455(23)	0.18455(23)	0.18455(23)	4.000	1.000	
140	O(2)	0.18468(20)	0.18468(20)	0.18468(20)	4.000	1.000	16i
140^{*}		0.18482(20)	0.18482(20)	0.18482(20)	4.000	1.000	
500		0.18388(25)	0.18388(25)	0.18388(25)	4.000	1.000	
500*		0.18377(25)	0.18377(25)	0.18377(25)	4.000	1.000	
1000		0.18391(28)	0.18391(28)	0.18391(28)	4.000	1.000	
1000*		0.18364(28)	0.18364(28)	0.18364(28)	4.000	1.000	
35		0.2500	0.0000	0.5000	4.0	1.000	
35^{*}		0.2500	0.0000	0.5000	4.0	1.000	
60		0.2500	0.0000	0.5000	4.0	1.000	
60*		0.2500	0.0000	0.5000	4.0	1.000	
140	O(3)	0.2500	0.0000	0.5000	4.0	1.000	6c
140*		0.2500	0.0000	0.5000	4.0	1.000	
500		0.2500	0.0000	0.5000	4.0	1.000	
500*		0.2500	0.0000	0.5000	4.0	1.000	
1000		0.2500	0.0000	0.5000	4.0	1.000	
1000*		0.2500	0.0000	0.5000	4.0	1.000	

* $\theta_L = 1 = \text{fix}$

					Fortsetzun	g von vorherig	er Seite
Druck		x	У	Z	\mathbf{U}_{iso}	frac	Site
35		0.2177	0.2177	0.2177	4.5	0.500	
35^{*}		0.2177	0.2177	0.2177	4.5	0.500	
60		0.212(17)	0.212(17)	0.212(17)	6.459	0.500	
60*		0.2179	0.2179	0.2179	4.5	0.500	
140	H(1)	0.2179	0.2179	0.2179	4.5	0.500	16i
140*		0.2179	0.2179	0.2179	4.5	0.500	
500		0.2177	0.2177	0.2177	4.5	0.500	
500*		0.2177	0.2177	0.2177	4.5	0.500	
1000		0.2239	0.2239	0.2239	4.5	0.500	
1000*		0.2239	0.2239	0.2239	4.5	0.500	
35		0.2836	0.0466	0.5000	4.5	0.500	
35^{*}		0.2836	0.0466	0.5000	4.5	0.500	
60		0.295(14)	0.071(15)	0.500000	6.459	0.500	
60*		0.0000	0.4523	0.2162	4.5	0.500	
140	H(2)	0.0000	0.4523	0.2162	4.5	0.500	24k
140*		0.0000	0.4523	0.2162	4.5	0.500	
500		0.2836	0.0466	0.5000	4.5	0.500	
500*		0.2836	0.0466	0.5000	4.5	0.500	
1000		0.0000	0.5494	0.2105	4.5	0.500	
1000*		0.0000	0.5494	0.2105	4.5	0.500	
35		0.0000	0.3601	0.1486	4.5	0.500	
35^{*}		0.0000	0.3601	0.1486	4.5	0.500	
60		0.000000	0.355(25)	0.162(23)	6.459	0.500	
60*		0.0000	0.3581	0.1475	4.5	0.500	
140	H(3)	0.0000	0.3581	0.1475	4.5	0.500	24k
140*		0.0000	0.3581	0.1475	4.5	0.500	
500		0.0000	0.3601	0.1486	4.5	0.500	
500*		0.0000	0.3601	0.1486	4.5	0.500	
1000		0.0000	0.3610	0.1501	4.5	0.500	
1000*		0.0000	0.3610	0.1501	4.5	0.500	

* $\theta_L = 1 = \text{fix}$

200

]	Fortsetzung	g von vorherige	er Seite
Druck		x	У	Z	\mathbf{U}_{iso}	frac	Site
35		0.0000	0.3112	0.0591	4.5	0.500	
35^{*}		0.0000	0.3112	0.0591	4.5	0.500	
60		0.000000	0.348(19)	0.046(13)	6.459	0.500	
60*		0.0000	0.3142	0.0571	4.5	0.500	
140	H(4)	0.0000	0.3142	0.0571	4.5	0.500	24k
140*		0.0000	0.3142	0.0571	4.5	0.500	
500		0.0000	0.3112	0.0591	4.5	0.500	
500*		0.0000	0.3112	0.0591	4.5	0.500	
1000		0.0000	0.3150	0.0499	4.5	0.500	
1000*		0.0000	0.3150	0.0499	4.5	0.500	
35		0.0485	0.2796	0.1357	4.5	0.500	
35*		0.0485	0.2796	0.1357	4.5	0.500	
60		0.030(11)	0.267(12)	0.109(14)	6.459	0.500	
60*		0.0473	0.2793	0.1308	4.5	0.500	
140	H(5)	0.0473	0.2793	0.1308	4.5	0.500	481
140*		0.0473	0.2793	0.1308	4.5	0.500	
500		0.0485	0.2796	0.1357	4.5	0.500	
500*		0.0485	0.2796	0.1357	4.5	0.500	
1000		0.0483	0.2777	0.1366	4.5	0.500	
1000*		0.0483	0.2777	0.1366	4.5	0.500	
35		0.2155	0.1644	0.1365	4.5	0.500	
35*		0.2155	0.1644	0.1365	4.5	0.500	
60		0.204(14)	0.147(17)	0.151(20)	6.459	0.500	
60*		0.1371	0.2136	0.1658	4.5	0.500	
140	H(6)	0.1371	0.2136	0.1658	4.5	0.500	481
140*		0.1371	0.2136	0.1658	4.5	0.500	
500		0.2155	0.1644	0.1365	4.5	0.500	
500*		0.2155	0.1644	0.1365	4.5	0.500	
1000		0.2177	0.1713	0.1357	4.5	0.500	
1000*		0.2177	0.1713	0.1357	4.5	0.500	

* $\theta_L = 1 = \text{fix}$

					Fortsetzung	g von vorherige	er Seite
Druck		x	У	Z	\mathbf{U}_{iso}	frac	Site
35		0.000000	0.000000	0.000000	10.017	0.657(21)	
35^{*}		0.000000	0.000000	0.000000	10.017	0.702(20)	
60		0.000000	0.000000	0.000000	10.017	0.734(14)	
60*		0.000000	0.000000	0.000000	10.017	0.725(12)	
140	C1	0.000000	0.000000	0.000000	10.017	0.743(13)	2a
140^{*}		0.000000	0.000000	0.000000	10.017	0.763(12)	
500		0.000000	0.000000	0.000000	10.017	0.871(14)	
500*		0.000000	0.000000	0.000000	10.017	0.893(12)	
1000		0.000000	0.000000	0.000000	10.017	0.885(15)	
1000*		0.000000	0.000000	0.000000	10.017	0.946(14)	
35		0.011000	0.031860	0.051780	11.019	0.108(4)	
35^{*}		0.011000	0.031860	0.051780	11.019	0.116(3)	
60		0.011000	0.031864	0.051779	11.019	0.121(2)	
60*		0.011000	0.031864	0.051779	11.019	0.120(2)	
140	H1	0.011000	0.031860	0.051780	11.019	0.123(2)	481
140^{*}		0.011000	0.031860	0.051780	11.019	0.126(2)	
500		0.011000	0.031860	0.051780	11.019	0.144(2)	
500^{*}		0.011000	0.031860	0.051780	11.019	0.148(2)	
1000		0.011000	0.031860	0.051780	11.019	0.146(3)	
1000*		0.011000	0.031860	0.051780	11.019	0.157(2)	
35		0.250000	0.500000	0.000000	24.952	1.036(10)	
35^{*}		0.2500	0.5000	0.0000	25.0	0.980	
60		0.250000	0.500000	0.000000	24.952	0.980(7)	
60*		0.2500	0.5000	0.0000	25.0	1.000	
140	C2	0.250000	0.500000	0.000000	24.952	1.036(7)	6d
140^{*}		0.2500	0.5000	0.0000	25.0	1.000	
500		0.250000	0.500000	0.000000	24.952	1.027(7)	
500*		0.2500	0.5000	0.0000	25.0	1.000	
1000		0.250000	0.500000	0.000000	24.952	1.064(7)	
1000*		0.2500	0.5000	0.0000	25.0	1.000	

* $\theta_L = 1 = \text{fix}$

202

]	Fortsetzung	g von vorherige	er Seite
Druck		x	У	Z	\mathbf{U}_{iso}	frac	Site
35		0.286850	0.536850	0.036850	27.447	0.296(3)	
35^{*}		0.2869	0.5368	0.0369	27.4	0.280	
60		0.286850	0.536850	0.036850	27.447	0.280(2)	
60*		0.2869	0.5368	0.0369	27.4	0.285	
140	H2	0.286850	0.536850	0.036850	27.447	0.296(2)	481
140*		0.2869	0.5368	0.0369	27.4	0.285	
500		0.286850	0.536850	0.036850	27.447	0.293(2)	
500*		0.2869	0.5368	0.0369	27.4	0.285	
1000		0.286850	0.536850	0.036850	27.447	0.304(2)	
1000*		0.2869	0.5368	0.0369	27.4	0.285	
		•					
35		0.313820	0.500000	0.000000	27.447	0.296(3)	
35*		0.3138	0.5000	0.0000	27.4	0.280	
60		0.313820	0.500000	0.000000	27.447	0.280(2)	
60*		0.3138	0.5000	0.0000	27.4	0.285	
140	H3	0.313820	0.500000	0.000000	27.447	0.296(2)	12h
140*		0.3138	0.5000	0.0000	27.4	0.285	
500		0.313820	0.500000	0.000000	27.447	0.293(2)	
500*		0.3138	0.5000	0.0000	27.4	0.285	
1000		0.313820	0.500000	0.000000	27.447	0.304(2)	
1000*		0.3138	0.5000	0.0000	27.4	0.285	
35		0.250000	0.563980	0.000000	27.447	0.296(3)	
35*		0.2500	0.5640	0.0000	27.4	0.280	
60		0.2500	0.5640	0.0000	27.4	0.280	
60*		0.2500	0.5640	0.0000	27.4	0.285	
140	H4	0.2500	0.5640	0.0000	27.4	0.296	24k
140*		0.2500	0.5640	0.0000	27.4	0.285	
500		0.250000	0.563980	0.000000	27.447	0.293(2)	
500*		0.2500	0.5640	0.0000	27.4	0.285	
1000		0.250000	0.563980	0.000000	27.447	0.304(2)	
1000*		0.2500	0.5640	0.0000	27.4	0.285	

* $\theta_L = 1 = \text{fix}$

Tabelle A.25: Modell parameter von H_2O-CH_4 -Clathrat (Synchrotron-Daten bei 273 K)

Fugazität	р	Gitterkonstante	V	Dichte
[bar]	[bar]	[Å]	$[Å^3]$	$[g/cm^3]$
32.19	35	11.95232(12)	1707.48397(21)	0.922(27)
51.93	60	11.95262(7)	1707.61255(12)	0.920(8)
101.2	140	11.94973(13)	1706.37421(23)	0.927(16)
308.1	500	11.93269(1)	1699.08488(17)	0.934(17)
898.56	1000	11.91119(1)	1689.91732(17)	0.943(17)

Tabelle A.26: H₂O-CH₄-Clathrat 271 K

Druck	O(1)-O(1)	O(1)-O(2)	O(1)-O(3)	O(2)-O(2)	$\overline{O-O}$
35	2.802(9)	2.766(5)	2.787(5)	2.775(15)	2.7825
35^{*}	2.800(9)	2.761(5)	2.793(5)	2.780(16)	2.7835
60	2.805(6)	2.7767(30)	2.7833(32)	2.711(10)	2.769
60^{*}	2.804(6)	2.7775(30)	2.7827(31)	2.710(10)	2.7686
140	2.800(5)	2.7773(25)	2.7844(31)	2.704(9)	2.7664
140*	2.796(5)	2.7780(25)	2.7865(30)	2.698(8)	2.7646
500*	2.829(6)	2.7737(32)	2.7545(31)	2.737(10)	2.7736
500	2.828(6)	2.7760(33)	2.7523(32)	2.733(10)	2.7723
1000*	2.821(6)	2.772(4)	2.7452(35)	2.738(12)	2.7691
1000	2.818(6)	2.779(4)	2.739(4)	2.727(12)	2.7658

Tabelle A.27: O-O-Bindungen im H_2O-CH_4 -Clathrat

* $\theta_L = 1 = fix$

Druck	O(1)-H(2)	O(1)H(4)	O(1)-H(6)	O(2)-H(1)	O(2)H(5)	O(3)-H(3)	\overline{OH}
35	2.101(5)	2.107(4)	2.0520(31)	2.056(8)	2.0586(22)	2.06489(1)	2.0733
35^{*}	2.107(5)	2.107(5)	2.0487(30)	2.058(8)	2.0579(22)	2.06489(1)	2.0739
60	2.0839(32)	2.0856(29)	2.0760(20)	2.020(5)	2.0939(16)	2.09202(1)	2.0752
*00	2.0833(31)	2.0853(29)	2.0766(20)	2.020(5)	2.0942(16)	2.09202(1)	2.0752
140	2.0851(31)	2.0832(24)	2.0756(19)	2.016(4)	2.0945(14)	2.09151(2)	2.0743
140^{*}	2.0873(30)	2.0814(24)	2.0754(18)	2.014(4)	2.0954(14)	2.09151(2)	2.0741
500*	2.0696(31)	2.1192(30)	2.0566(21)	2.036(5)	2.0597(15)	2.06124(1)	2.0671
500	2.0674(32)	2.1190(29)	2.0582(22)	2.033(5)	2.0604(15)	2.06124(1)	2.0665
1000^{*}	1.9947(35)	2.0055(32)	2.0590(24)	1.907(6)	2.0417(18)	2.03878(1)	2.0078
1000	1.988(4)	2.0041(31)	2.0642(25)	1.902(6)	2.0434(18)	2.03878(1)	2.0068

Tabelle A.29: O-H-Brückenbindungen im H₂O-CH₄-Clathrat

* $\theta_L = 1 = fix$

Tabelle	
A.28:	
O-H-Bindung	
en im	
$H_2O-($	
H_4-C	
lathrat	

1000	1000^{*}	500	500*	140^{*}	140	*00	60	35* *	35	Druck
0.700(4)	0.7074(35)	0.6928(32)	0.6951(32)	0.6965(31)	0.6944(32)	0.6922(32)	0.6929(32)	0.730(5)	0.724(5)	O(1)-H(3)
0.8158(32)	0.8175(32)	0.7093(29)	0.7095(30)	0.7194(24)	0.7210(24)	0.7226(29)	0.7230(29)	0.695(5)	0.696(4)	O(1)-H(4)
0.7353(25)	0.7301(24)	0.7162(21)	0.7147(20)	0.6844(17)	0.6846(17)	0.6853(18)	0.6848(18)	0.7064(28)	0.7092(29)	O(1)-H(5)
0.825(6)	0.831(6)	0.700(5)	0.702(5)	0.684(4)	0.687(4)	0.690(5)	0.691(5)	0.722(8)	0.720(8)	O(2)-H(1)
0.7170(15)	0.7156(15)	0.7188(18)	0.7181(18)	0.7041(16)	0.7030(16)	0.7022(18)	0.7020(18)	0.7132(24)	0.7139(24)	O(2)-H(6)
0.75277(0)	0.75277(0)	0.68513(1)	0.68513(1)	0.69929(1)	0.69929(1)	0.69945(0)	0.69945(0)	0.68634(1)	0.68634(1)	O(3)-H(2)
0.7577	0.7591	0.7037	0.7041	0.6979	0.6982	0.6987	0.6989	0.7088	0.7082	O - H

ANHANG A. KRISTALLOGRAPHISCHE MODELLPARAMETER

500* 1000 1000*	140^{*}	140	*00	60	35*	35	Druck			1000^{*}	1000	500*	500	140*	140	*00	60	35*	35	Druck
$\begin{array}{c} 109.6(4) \\ 105.0(5) \\ 104.6(5) \end{array}$	$111.86(32) \\ 109.7(4)$	111.65(32)	111.4(4)	111.4(4)	108.1(6)	108.3(6)	H(1)-O(2)-H(6)			106.28(10)	106.33(10)	106.30(9)	106.32(9)	106.96(6)	106.89(7)	106.82(9)	106.81(9)	106.53(14)	106.52(14)	O(1)-O(1)-O(2)
$ \begin{array}{c} 120.2(5)\\ 119.8(5)\\ 118.7(5) \end{array} $	116.1(4) 120.5(5)	116.2(4)	116.3(4)	116.1(4)	117.7(7)	118.4(7)	H(3)-O(1)-H(4)			124.82(8)	124.95(8)	124.72(7)	124.76(7)	124.77(5)	124.76(5)	124.75(6)	124.74(6)	124.66(10)	124.72(10)	O(1)-O(1)-O(3)
$120.80(33) \\121.5(4) \\120.8(4)$	119.68(27) 121.01(34)	119.65(27)	119.66(31)	119.57(31)	119.9(5)	120.3(5)	H(3)-O(1)-H(4)		Tabelle A.30: O	111.29(11)	111.31(11)	111.16(10)	111.16(10)	110.25(9)	110.34(9)	110.43(10)	110.43(10)	110.90(17)	110.96(16)	O(1)-O(2)-O(1)
$107.14(28) \\108.89(29) \\109.24(29)$	106.76(26) 107.00(28)	106.55(26)	106.34(28)	106.35(28)	110.0(4)	109.6(4)	H(4)-O(1)-H(5)		-O-O-Winkel in	107.58(12)	107.56(12)	107.72(11)	107.72(11)	108.69(9)	108.59(9)	108.49(11)	108.49(11)	108.00(18)	107.94(17)	O(1)-O(2)-O(2)
$108.2(4) \\103.0(5) \\104.1(5)$	111.4(4) 107.8(5)	111.3(4)	111.2(4)	111.3(5)	110.4(7)	109.7(7)	H(5)-O(1)-H(5)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	n H ₂ O-CH ₄ -Cla	109.03(8)	109.15(8)	108.93(7)	108.97(7)	108.98(5)	108.97(5)	108.96(6)	108.94(6)	108.87(10)	108.93(10)	O(1)-O(3)-O(1)
$108.440(0) \\112.970(0) \\112.970(0) \\112.970(0)$	109.524(0) 108.440(0)	109.524(0)	109.523(0)	109.523(0)	108.440(0)	108.440(0)	H(2)-O(3)-H(2)		thrat	104.22(13)	104.07(13)	104.49(12)	104.45(12)	105.32(12)	105.24(12)	105.16(11)	105.18(11)	104.66(19)	104.54(19)	O(2)-O(1)-O(2)
$109.4(4) \\113.5(4) \\113.9(4)$	106.98(35) 109.2(4)	107.21(35)	107.4(4)	107.5(4)	110.8(6)	110.6(6)	H(6)-O(2)-H(6)			106.77(15)	106.70(15)	106.70(14)	106.67(14)	105.69(10)	105.80(10)	105.90(13)	105.92(13)	106.45(21)	106.47(20)	O(2)-O(1)-O(3)
111.96 112.09 112.04	111.75 111.95	111.72	111.68	111.67	112.19	112.19	$\overline{H - O - H}$			110.00	110.01	110.00	110.07	110.09	110.51	110.07	110.07	110.01	110.01	$\overline{O-O-O}$

*	
θ_{L}	
\vdash	
fix	

Tabelle A.31: H-O-H-Winkel im H_2O-CH_4 -Clathrat

A.4. H_2O - CH_4 -CLATHRAT

500* 1000 1000*	$140 \\ 140*$	60^{*}	35^{*}_{*}	Druck
173.04(9) 178.59(9) 174.88(10) 174.71(10)	179.256(1) 179.274(1)	179.224(1) 179.243(1)	$178.59(13) \\ 178.51(13)$	O(1)H(2)-O(3)
175.17(27) 175.17(27) 177.00(30) 176.53(29)	175.65(21) 175.71(21)	$175.54(25) \\ 175.61(25)$	$175.3(4) \\ 175.1(4)$	O(1)-H(3)-O(3)
173.1(4) $178.8(4)$ $175.9(4)$ $175.0(4)$	172.84(35) 172.67(34)	172.9(4) 173.03(35)	$176.2(6) \\ 175.5(6)$	O(1)H(4)-O(1)
$ \begin{array}{c} 1.77.06(30) \\ 1.78.75(21) \\ 1.78.60(26) \end{array} $	$175.11(19) \\ 175.19(19) \\ 177$	$174.99(22) \\ 175.04(22)$	$174.7(5) \\ 174.1(5)$	O(1)H(5)-O(2)
170.42(23) $176.56(28)$ $174.34(27)$ $174.03(31)$	175.89(35) 175.73(35)	$176.1(4) \\ 176.0(4)$	$177.72(14) \\ 177.73(10)$	O(1)H(6)-O(2)
180.000(0) 180.000(0) 180.000(0) 179.960(0)	180.000(0) 179.980(0)	179.980(0) 179.966(0)	$179.956(0) \\180.000(0)$	O(2)H(1)-O(2)
177.69 177.81 176.81 176.47	176.45 176.42	176.45 176.48	177.07 176.82	$\overline{OH - O}$

Tabelle A.32: H-O-H-Winkel im H_2O-CH_4 -Clathrat

* $\theta_L = 1 = \text{fix}$

Anhang B

Beugungsdiagramme

$B.1 \quad D_2 O\text{-}CO_2\text{-}Clathrat$



Abbildung B.1: Diffraktogramm von D_2O-CO_2 -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 1.5 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (Okt. 97)



Abbildung B.2: Diffraktogramm von D₂O-CO₂-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 1.5 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (Juni 97)



Abbildung B.3: Diffraktogramm von D_2O-CO_2 -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 2.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (Juni 97)



Abbildung B.4: Diffraktogramm von D_2O-CO_2 -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 3.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (Juni 97)



Abbildung B.5: Diffraktogramm von D_2O-CO_2 -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 4.5 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (Juni 97)



Abbildung B.6: Diffraktogramm von D_2O-CO_2 -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 4.5 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00)



Abbildung B.7: Diffraktogramm von D_2O-CO_2 -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 5.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (Okt. 97)



Abbildung B.8: Diffraktogramm von D_2O-CO_2 -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 6.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (Juni 97)

B.2 D_2O-CH_4 -Clathrat



Abbildung B.9: Diffraktogramm von D_2O-CH_4 -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 3.5 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (Juni 97)


Abbildung B.10: Diffraktogramm von D_2O-CH_4 -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 10.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00)



Abbildung B.11: Diffraktogramm von D_2O-CH_4 -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 30.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00)



Abbildung B.12: Diffraktogramm von D_2O-CH_4 -Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 60.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00)



B.3 D₂O-CH₄-Clathrat (isoster)

Abbildung B.13: Diffraktogramm von D₂O-CH₄-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, $10.0 \rightarrow 9.5 MPa$ und gemessen am D2B in Grenoble (April 00)



Abbildung B.14: Diffraktogramm von D₂O-CH₄-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 10.0 MPa, hochgedrückt auf 30.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00)



Abbildung B.15: Diffraktogramm von D₂O-CH₄-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 10.0 MPa, hochgedrückt auf 45.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00)



Abbildung B.16: Diffraktogramm von D₂O-CH₄-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 10.0 MPa, hochgedrückt auf 60.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00)



Abbildung B.17: Diffraktogramm von D₂O-CH₄-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 10.0 MPa, hochgedrückt auf 80.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00)



Abbildung B.18: Diffraktogramm von D₂O-CH₄-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 273 K, 10.0 MPa, hochgedrückt auf 100.0 MPa und gemessen am D2B in Grenoble (April 00)

B.4 H_2O-CH_4 -Clathrat



Abbildung B.19: Diffraktogramm von H₂O-CH₄-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 271 K, 3.5 MPa und gemessen am ID15A in Grenoble (Juni 99)



Abbildung B.20: Diffraktogramm von H₂O-CH₄-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 271 K, 6.0 MPa und gemessen am ID15A in Grenoble (Juni 99)



Abbildung B.21: Diffraktogramm von H₂O-CH₄-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 271 K, 14.0 MPa und gemessen am ID15A in Grenoble (Juni 99)



Abbildung B.22: Diffraktogramm von H₂O-CH₄-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 271 K, 50.0 MPa und gemessen am ID15A in Grenoble (Juni 99)



Abbildung B.23: Diffraktogramm von H₂O-CH₄-Clathrat-Hydrat synthetisiert bei 271 K, 100.0 MPa und gemessen am ID15A in Grenoble (Juni 99)

Danksagung

Folgenden Personen möchte ich im Zusammenhang mit dieser Arbeit danken:

Herrn Prof. Dr. W. F. Kuhs für die Möglichkeit, diese Arbeit als Mitarbeiter in der Abt. Kristallographie am Geowissenschaftlichen Zentrum der Universität Göttingen (GZG) durchführen zu können, und außerdem für viele wertvolle Diskussionen und Anregungen,

Herrn Prof. Dr. G. Eckold für die Übernahme des Korreferates,

Herrn Dr. B. Chazallon für die sehr gute und fruchtbare Zusammenarbeit,

Herrn Dr. H. Klein für seine Diskussionsbereitschaft und Unterstützung bei den Synchrotron-Diffraktionsexperimenten,

Frau Dr. K. Techmer und Herrn Dr. T. Heinrichs (GZG Abt. Fernerkundung, Geoinformatik) für die Unterstützung bei den Untersuchungen mittels Cryo-FE-Rasterelektronenmikroskopie,

Herrn Dr. S. Adams vor allem für seine Diskussionsbereitschaft hinsichtlich der Anwendung der Monte-Carlo-Simulation,

Herrn E. Hensel und Herrn H. Bartels (Betriebseinheit Werkstätten) für den technischen Entwurf und zügige Anfertigung von Bauteilen für die Syntheseanlage, sowie der Unterstützung bei den Gashydratpräparationen und den Messzeiten am ILL und der ESRF in Grenoble (Frankreich). Herrn Häpe vom GZG Abt. Kristallographie danke ich für das Anfertigen der in dieser Arbeit erscheinenden schematischen Zeichnungen,

und Herrn Ulf Garbe (HASYLAB, Hamburg) für die Unterstützung bei der graphischen Bearbeitung dieser Arbeit.

Allen weiteren Mitarbeitern des GZG Abt. Kristallographie danke ich für die freundliche und ausgeglichenen Arbeitsatmosphäre.

Meinen Eltern möchte ich an dieser Stelle für ihre Unterstützung, besonders während meines Studiums in Paderborn, danken.

Dem Institut Laue-Langevin (ILL) und der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble (Frankreich) möchte ich für die Möglichkeit zur Durchführung der Diffraktionsexperimente danken.

Lebenslauf

Name:	Alice Klapproth
Geburtstag:	10.09.1968
Geburtsort:	Herzberg am Harz
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Schulbildung:	
08.81 - 06.85	Realschule Herzberg; Abschluss: Sekundarabschluss I
08.85 - 01.89	Berufsschulen II Göttingen;
	Abschluss: Chemielaborantin
08.90 - 06.91	Fachoberschule Technik Göttingen;
	Abschluss: Fachhochschulreife
Berufsausbildung:	
08.85 - 01.89	Ausbildung zur Chemielaborantin am Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Göttingen
Hochschulbildung:	
09.91 - 07.96	Universität-Gesamthochschule Paderborn Studienrichtung: Chemische Labortechnik Abschluss: Diplom-Chemieingenieurin
Thema der Diplomarbeit:	Synthese und photokatalytischer Abbau von 14C-Trinitrotoluol
04.97 - 10.02	Doktorat am Geowissenschaftlichen Zentrum der Universität Göttingen Abt. Kristallographie
Thema der Promotion:	Strukturuntersuchungen an Methan- und Kohlenstoffdioxid-Clathrat-Hydraten