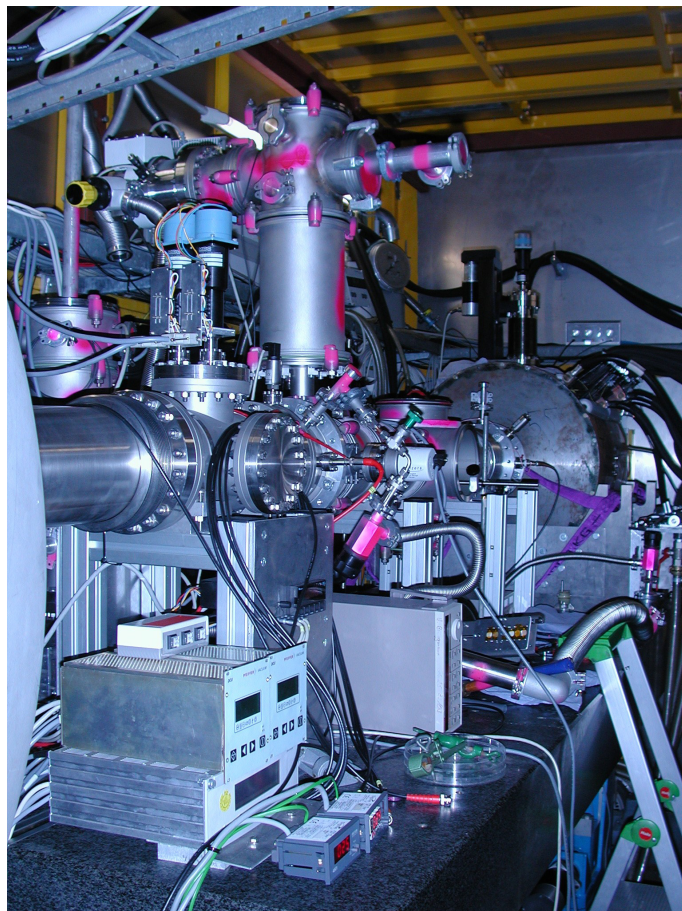


# Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen an kleinen anorganischen Bausteinen in komplexen Matrices



Monika Hartl

# **Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen an kleinen anorganischen Bausteinen in komplexen Matrices**

Dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover  
Zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Monika Hartl**

geboren am 26. Februar 1973 in Berlin

\*

2002

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens  
Korreferent: Prof. Dr. Werner Umland  
Tag der Promotion: 12. Juni 2002

*Die Welt ist nicht da um von uns erkannt zu werden,  
sondern uns in ihr zu bilden...*

Georg Christoph Lichtenberg

– meinen Eltern–

# Inhaltsübersicht

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und ihrer Anwendung auf eine Auswahl unterschiedlicher Problemstellungen aus dem Bereich der anorganischen Chemie. Hierbei ist die Untersuchung kleiner anorganischer Bausteine und ihrer Umgebung in großen Matrices das alles verbindende Thema. Aus der Feinstruktur im Bereich der Röntgenabsorptionskante (XAFS) können Informationen über Oxidationsstufe und Koordinationspolyeder (XANES: X-Ray Absorption Near Edge Structure) sowie über Koordinationszahl, Abstand und Art der benachbarten Atome (EXAFS: Extended X-Ray Absorption Fine Structure) gewonnen werden. Die vorliegenden Systeme wurden neben der XAS auch mit anderen spektroskopischen Methoden (IR, RAMAN) sowie Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) analysiert.

Ein Abschnitt dieser Arbeit handelt von gashaltige Clathrasilen, ein weiteres von Insertionen kleiner Moleküle in Zeosile und Zeolithe. Im ersteren Fall gelingt es die Gase Krypton, Xenon und Kohlenstoffdioxid in die Käfige von mikroporösem Siliciumdioxid einzuschließen, im letzteren werden Iod, Indium(III)-chlorid, Indium(III)-iodid sowie Gold(III)-chlorid in evakuierten Ampullen über die Gasphase in die Hohlräume der mikroporösen Siliciumdioxid- (Zeosil) und Alumosilicat-(Zeolith) Wirtgitter eingelagert. Es handelt sich hierbei um die Zeosile Deca-Dodecasil-3R, Silica-Theta-1, Silica-Ferrierit, Silicalit-1 und Silica-UTD-1 sowie die Zeolithe LTA und ZSM-5. Einen weiteren Bereich der Arbeit bildet die Untersuchung von Majolika Scherben aus dem 15. Jahrhundert, deren grüne Farbauftragung mittels der Phasenkorrelationsanalyse der XANES-Spektren charakterisiert wird. Die röntgenabsorptionsspektroskopischen Messungen an Kupfer-Iod-Aggregaten in Acetonitrillösung liefern Informationen über den Mechanismus der Kristallisation von festen Iodocupraten. Der letzte Abschnitt zeigt Ergebnisse von Untersuchungen der in das Gitter von zeolithartigen Materialien eingebauten Kobaltkomplexe sowie Analysen der Oxidationsstufen von Europiumspecies im mit Europiumoxid dotiertem  $\beta''$ -Aluminiumoxid. Bei der Bearbeitung dieser sehr unterschiedlichen Problemstellung kommt die vielseitige Anwendbarkeit der Röntgenabsorptionsspektroskopie in der anorganischen Chemie zum Tragen.

**Schlagworte:** EXAFS, XANES, Clathrasil, Zeosil, Hochdrucksynthese

# Abstract

The present work deals with X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) and its application in the broad field of inorganic chemistry for solving a variety of different problems. The missing link between the individual topics discussed in this thesis is the fact that always small inorganic units and their direct surrounding are investigated. Information about oxidation state and coordination polyhedra (XANES: X-Ray Absorption Near Edge Structure) as well as coordination number, distance and type of neighbouring atoms (EXAFS: Extended X-Ray Absorption Fine Structure) can be gained by analyzing the fine structure near the absorption edge. Other methods used for characterization are spectroscopic methods (IR, RAMAN) as well as X-Ray Powder Diffraction (XRD).

One section of this thesis refers to the occlusion of krypton, xenon and carbon dioxide in the cages of clathrasils during the hydrothermal synthesis of these microporous silica materials. The insertion of iodine, indium(III)-chloride, indium(III)-iodide as well as gold(III)-chloride into the cavities of zeosils (microporous silica) and zeolites (microporous aluminosilicate) is also successful. The materials used for the insertion reaction are Deca-Dodecasil-3R, Silica-Theta-1, Silica-Ferrierite, Silicalite-1 and Silica-UTD-1 (zeosils) as well as LTA and ZSM-5 (zeolites). Another topic of this work is the characterization of majolica ceramics and their green colored surface on which a phase correlation analysis of the XANES-spectra was performed. X-Ray absorption measurements of copper-iodine aggregates in a solution of acetonitrile yield information on the crystallization mechanism of solid iodocuprates. The last part of the present work contains the results of the investigation of cobalt complexes in zeotype materials and the determination of the oxidation state of europium in europium-doped  $\beta''$ -aluminiumoxide. When reflecting on the very different topics mentioned above, the wide variety of possible applications of X-Ray absorption spectroscopy in inorganic chemistry becomes evident.

**Keywords:** EXAFS, XANES, clathrasil, zeosil, high-pressure synthesis

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Röntgenabsorptionsfeinstruktur (XAFS)</b>	<b>7</b>
2.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	7
2.1.1	Aufbau eines XAFS-Spektrometers . . . . .	8
2.1.2	XAFS-Beamlines am HASYLAB, Hamburg . . . . .	10
2.1.3	Probenpräparation . . . . .	14
2.1.4	Probenpräparation für die Messungen unter Luftausschluss . . . . .	15
2.1.5	Probenpräparation für die Messungen von Lösungen . . . . .	17
2.2	Zur Theorie der Röntgenabsorption . . . . .	18
2.2.1	Absorption und Streuung von Röntgenstrahlung . . . . .	19
2.2.2	Röntgenabsorption nahe der Kante (XANES) . . . . .	24
2.2.3	Ausgedehnte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS) . . . . .	26
2.2.4	Simulation und Anpassung von EXAFS-Daten . . . . .	29
2.2.5	Phasenkorrelationsanalyse (PCA-Analyse) . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>35</b>
3.1	Apparaturen und Geräte . . . . .	35
3.1.1	Hochdruckexperimente . . . . .	35

3.1.2	Hydrothermalsynthese . . . . .	37
3.1.3	Einlagerungsexperimente . . . . .	37
3.2	Charakterisierungsmethoden . . . . .	39
3.2.1	Röntgenabsorptionsspektroskopie XAFS . . . . .	39
3.2.2	Röntgenbeugung . . . . .	39
3.2.3	Infrarot-Spektroskopie (DRIFT) . . . . .	39
3.2.4	Raman-Spektroskopie . . . . .	40
3.2.5	Lichtmikroskopie . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Gashaltige Clathrasile</b>	<b>41</b>
4.1	Clathrasilsynthese und Charakterisierung . . . . .	42
4.1.1	Synthese von gashaltigem DOH . . . . .	42
4.1.2	Beladungsgrad und Charakterisierung . . . . .	43
4.2	Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen . . . . .	47
4.3	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Insertionsverbindungen</b>	<b>59</b>
5.1	Wirtgerüste für die Insertionsversuche . . . . .	61
5.1.1	Struktur der Wirte . . . . .	61
5.1.2	Synthesen der Zeosil-Wirsysteme . . . . .	66
5.1.3	Synthese der Zeolith-Wirsysteme . . . . .	71
5.2	Iod in mikroporösem SiO <sub>2</sub> und im Zeolith LTA . . . . .	73
5.2.1	Beladung und Charakterisierung . . . . .	73
5.2.2	EXAFS-Untersuchungen . . . . .	77
5.2.3	Zusammenfassung . . . . .	86
5.3	Au <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> in UTD-1 . . . . .	87
5.3.1	Beladung und Charakterisierung . . . . .	87



5.3.2	Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen . . . . .	90
5.3.3	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	94
5.4	Indiumhalogenide in silicatischen und alumosilicatischen MFI-Strukturen	96
5.4.1	Beladung und Charakterisierung . . . . .	97
5.4.2	Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen . . . . .	101
5.4.3	Zusammenfassung . . . . .	108
<b>6</b>	<b>XAFS-Untersuchungen an Engoben auf CuO-Basis</b>	<b>111</b>
6.1	Keramikerstellung und farbgebende Wirkung von CuO . . . . .	111
6.1.1	Majolika-Keramiken und Problemstellung . . . . .	111
6.1.2	Darstellung der Proben und ihre Eigenschaften . . . . .	115
6.2	XAFS-spektroskopische Untersuchung von Engoben auf CuO-Basis . . .	118
6.2.1	XAFS-Untersuchungen der Kupferoxide und Kupferaluminat . .	119
6.2.2	XAFS-Untersuchungen der Referenzverbindungen . . . . .	124
6.2.3	XANES-Spektroskopie an einer CuO-Glasur . . . . .	126
6.2.4	XAFS-Untersuchungen an den Engoben . . . . .	128
6.2.5	PCA-Analyse und Linearkombination von XANES-Spektren . . .	144
6.3	XAFS-spektroskopische Untersuchungen an alten Majolika-Scherben . . .	149
6.4	Zusammenfassende Diskussion . . . . .	152
<b>7</b>	<b>Iodocuprate(I) in Acetonitril</b>	<b>157</b>
7.1	Struktur- und Synthesechemie von Iodocupraten(I) . . . . .	157
7.1.1	Anionenstrukturen der untersuchten Iodocuprate(I) – isolierte An- ionen . . . . .	158
7.1.2	Anionenstrukturen der untersuchten Iodocuprate(I) – Anionenketten	161
7.1.3	Synthese von Iodocupraten(I) . . . . .	162
7.2	Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen . . . . .	162

7.2.1	Messungen in Lösung . . . . .	163
7.2.2	Messungen am Festkörper . . . . .	167
7.3	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	171
<b>8</b>	<b>XANES Untersuchungen an der CoK- und an der EuL-Kante</b>	<b>173</b>
8.1	Cobaltkomplexe in mikroporösen Tetraedernetzwerken . . . . .	174
8.1.1	Mikroporöse Zeosile . . . . .	176
8.1.2	Mikroporöse Zincophosphate . . . . .	190
8.1.3	Zusammenfassende Diskussion . . . . .	198
8.2	Eu-dotiertes $\beta'$ -Aluminiumoxid . . . . .	200
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>205</b>

---

## Abkürzungsverzeichnis

<b>AO</b>	Atomorbital
<b>AAD</b>	1-Aminoadamantan
<b>ACN</b>	Acetonitril
<b>BT</b>	Rücktransformierte ( <i>Backtransform</i> )
<b>BUA</b>	n-Butylamin
bzw.	beziehungsweise
<b>ca.</b>	circa
<b>calc.</b>	calciniert
<b>co-SDA</b>	co-Strukturdirigierendes Agens
<i>cp</i>	Cyclopentadienyl
<i>cpme</i>	1-Methyl-Cyclopentadienyl
<b>DAH</b>	1,6-Diamionhexan
<b>DDR</b>	Strukturcode des Deca-Dodecasil-3R
dest. Wasser	destilliertes Wasser
<b>DESY</b>	Deutsches Elektronen Synchrotron
<b>DEXAFS</b>	Energy Dispersive EXAFS
d.h.	das heißt
<b>DOH</b>	Strukturcode des Dodecasil-1H
<b>DOS</b>	Density of States
<b>DRIFT</b>	Diffusive Reflectance Infrared Fourier Transform
<b>et</b>	Ethyl
<b>EXAFS</b>	Extended-X-Ray Absorption Fine Structure
<b>FER</b>	Strukturcode des Ferrierits
<b>FT</b>	Fourier-Transformierte
<b>HASYLAB</b>	Hamburger Synchrotronstrahlungslaboratorium
<b>HWB</b>	Halbwertsbreite

## Abkürzungen

---

<i>I</i>	Kernspin
i.a.	im allgemeinen
IR	Infrarot
<b>K</b> apton	Polydiphenyloxid-pyromellithimid
KZ	Koordinationszahl
<b>MFI</b>	Strukturcode des Mobil Five (in der reinen Silica-Form auch Silicalit-1)
MS	Mehrfachstreuung ( <i>Multiple Scattering</i> )
<i>me</i>	Methyl
<b>PFA</b>	Perfluoralkoxycopolymer
PE	Polyethylen
ph	Phenyl
pr	Propyl
PTFE	Polyfluorethylen
<i>py</i>	Pyridinium
<b>Ra</b>	Raman
RT	Raumtemperatur
<b>SDA</b>	Strukturdirigierendes Agens
<b>T</b>	Temperatur
TON	Strukturcode Theta-1
<b>u.a.</b>	unter anderem
<b>vgl.</b>	vergleiche
<b>XAFS</b>	X-Ray Absorption Fine Structure
<b>XANES</b>	X-Ray Absorption Near Edge Structure
<b>XAS</b>	X-Ray Absorption Spectroscopy
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction

**z.B.** zum Beispiel  
**ZSM-5** Strukturcode des alumosilicatischen MFI



## Danksagung

Bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Peter Behrens, möchte ich mich für die großen Freiräume beim Bearbeiten meiner Projekte sowie beim Erstellen dieser Arbeit bedanken. Von seinen akribischen Korrekturen an meinen wissenschaftlichen Präsentationen und von fachlichen Diskussionen konnte ich von ihm sehr profitieren.

Herrn Prof. W. Urland danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Für das angenehme Arbeitsklima und die Unterstützung möchte ich mich bei meinem Arbeitskreis und den Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie bedanken. Hier gilt mein Dank insbesondere Songül Altunay und Birgit Beisse, die durch Ihre Freundschaft und Hilfsbereitschaft meine Zeit in Hannover zu einer sehr angenehmen werden ließen. Birgit Beisse möchte ich an dieser Stelle zudem für die thermogravimetrischen Messungen danken. Meinen beiden Laborgenossen Johann Bauer und Dr. Gallus Schechner danke ich für die fachlichen Gespräche und für die netten Kneipenabende, an denen man beim Bier über Gott und die Welt herzlich streiten konnte. Bedanken möchte ich mich desweiteren bei meinen beiden Kollegen und Mitbewohnern Stephan Altmaier und Dr. Ralph Jäger, mit denen ich mir während der hannoverschen Zeit eine wunderschöne Wohnung teilen durfte und die mir italienische Küche und bayrisches Bier näher brachten. Im Gedächtnis bleiben wird mir auch Dr. Andreas Schneider, der fachliche Kompetenz und Hilfsbereitschaft mit der schwäbischen (?) Fähigkeit Bemerkungen zu jeder passenden und unpassenden Situation von sich zu geben, vereint. Danken möchte ich desweiteren auch dem restlichen Arbeitskreis bestehend aus Petra Bärnreuther, Clemens Kühn, Ramona Nechifor, Olaf Oellrich, Vera Rulle und Carsten Tintemann sowie den früheren Mitarbeitern Dr. Gert Balzer und Dr. Hartmut Ehrhardt. Den ehemaligen Münchner Kollegen Dr. Andreas Glaue, Dr. Christian Haggmüller, Dr. Volker Hufnagel, Dr. Christian Panz und Dr. Bernhard Pillep danke ich für eine sehr charmante Aufnahme in den Arbeitskreis.

Für die Unterstützung bei der Durchführung der XAFS-Messungen sei den Mitarbeitern vom HASYLAB, insbesondere den Herren Dr. Klaus Attenkofer, Dr. Markus Tischer und Dr. Larc Tröger gedankt. Dank geht insbesondere auch an Dr. Bernhard Pillep für die praktische Einführung in die XAFS-Spektroskopie und an Dr. Ralph Jäger, Dr. Gallus Schechner und Dr. Andreas Schneider für Ihre Unterstützung bei XAFS-Messungen.

Der größte Dank in diesem Rahmen gebührt meiner Meßkollegin und guten Freundin Dr. Carmen Schmidt mit der ich viele Tage und Nächte am HASYLAB verbracht habe für viele wertvolle Diskussionen fachlicher und nichtfachlicher Art sowie für Korrekturen meiner Arbeit.

Uwe Löhr, Erich Störich und den Mitarbeitern aus der feinmechanischen Werkstatt schulde ich Dank für die Hilfe beim Aufbau der Hochdruckapparatur.

Für die interessante und angenehme Zusammenarbeit möchte ich mich bei Birgit Spandl und Dr. Hans-Jörg Wölk (Majolika-Keramiken), Dr. S. Sommer (Iodocuprate) und Frank Soetebier (Europium in  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bedanken. Herrn Holger Pernice danke ich für viele nützliche Tips und Tricks und ein I<sub>2</sub>-Raman-Spektrum.

Großen Dank schulde ich Christian für seine Geduld und Hilfsbereitschaft während der anstrengenden Phase des Zusammenschreibens.

Zum Schluß möchte ich mich sehr herzlich bei meinen Eltern bedanken, die mir während meines Studiums sowohl in finanzieller Hinsicht wie auch in geistig-moralischer den Rücken stärkten und somit auch zu einem guten Teil am Entstehen dieser Arbeit beteiligt waren.



# 1 Einleitung

Die Materialwissenschaften gelten als eine der Schlüsseltechnologien unserer Zeit. Zum Verständnis der Eigenschaften von Materialien und Festkörperverbindungen sind Kenntnisse über die Struktur unabdingbar. Die Standardmethode für die Strukturbestimmung an Festkörpern, die leistungsfähige Röntgen-Einkristallstrukturanalyse, steht heute in den meisten Labors zur Verfügung. Sie stößt aber bei Problem- und Fragestellungen an ihre Grenzen, bei denen neben kristallinen, langreichweitig geordneten Systemen mehr und mehr auch Materialien mit nicht periodisch angeordneten Bestandteilen eine Rolle spielen. Eine Möglichkeit, teilkristalline und amorphe Substanzen zu analysieren, bietet die XAFS-Spektroskopie (XAFS: X-Ray Absorption Fine Structure). Aus der Feinstruktur im Bereich der Röntgenabsorptionskante, deren Lage für jedes Element entsprechend seinem elektronischen Zustand charakteristisch ist, können Informationen über die absorbierenden Atome (Absorberatome) und die sie umgebende, lokale Struktur gewonnen werden. Die Absorptionskante wird in zwei Bereiche unterschiedlichen physikalischen Ursprungs eingeteilt: die XANES- (X-Ray Absorption Near Edge Structure) und die EXAFS-Region (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Die XANES, der Nahkantenbereich kurz vor der Kante bis etwa 50 eV oberhalb der Kante, wird durch Übergänge kernnaher Elektronen in Zustände nahe des Fermi-Niveaus verursacht. Mit Hilfe der XANES gelingt es, Informationen über den elektronischen Zustand (Oxidationstufe) und die Geometrie der unmittelbaren Umgebung (Koordinationspolyeder) der Absorberatome zu gewinnen. Parameter wie Koordinationszahl, Abstand und Art der benachbarten Atome lassen sich aus der EXAFS, dem oszillierenden Bereich ab 50 eV nach der Kante, ermitteln. EXAFS entsteht durch Interferenzen der vom Absorberatom ausgehenden Elektronenwellen mit den an den Nachbaratomen zurückgestreuten Elektronenwellen.

Die besonderen Vorteile, die XAFS gegenüber anderen gebräuchlichen Spektroskopie- und Beugungsmethoden in der Anorganischen Chemie bietet, sind insbesondere folgende:

- Die untersuchten Systeme müssen keine langreichweitige Ordnung aufweisen, sondern können auch teilkristallin oder röntgenamorph sein.
- Eine universelle Anwendbarkeit der Meßmethode auf alle Aggregatzustände (fest, flüssig, gasförmig) ist gegeben.
- Häufig lassen sich auch geringe Mengen der interessierenden Absorberatome in einer dominierenden Matrix analysieren.
- Die besonders für Untersuchungen von heterogenen-katalytischen Prozessen wichtigen in-situ Messungen lassen sich oft verhältnismäßig einfach durchführen.

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie steht heute etwa dort, wo die Strukturaufklärung mit Hilfe der Röntgenbeugung am Anfang der 50er Jahre stand: Sie ist eine Methode, deren physikalische Grundlagen größtenteils geklärt sind, deren Anwendung aber noch nicht zu den Routineverfahren im naturwissenschaftlichen Alltag gehört. Die Gründe dafür, daß die Röntgenabsorptionsspektroskopie noch keine Standardmethode ist, liegen zum einen darin, daß bisher nicht genügend Meßzeit an geeigneten Synchrotronstahlungsquellen zur Verfügung stand, zum anderen an der Datenbearbeitungs- und Analysetechnik, die noch nicht soweit entwickelt und standardisiert ist, daß die Meßergebnisse auch ohne weitreichende Erfahrung zuverlässig interpretiert werden könnten. Da sich in den letzten Jahren sowohl die Zugangsmöglichkeiten zu Synchrotron-Forschungseinrichtungen als auch die Analyseprogramme verbessert haben (und zudem mehr einschlägige Fachliteratur vorhanden ist [1–6]), findet die Röntgenabsorptionsspektroskopie zunehmendes Interesse in unterschiedlichen Wissenschaftsbereichen, insbesondere auf dem Gebiet der Materialforschung.

In dieser Arbeit werden zunächst der Meßaufbau und die theoretischen Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie in Kapitel 2 und die der weiteren eingesetzten Charakterisierungsmethoden in Kapitel 3 beschrieben. Da in dieser Arbeit neben den eigenen präparativen Arbeiten auf den Gebieten der Edelgas-Einschlußverbindungen und der

---

Gasphaseneinlagerung von Metallhalogeniden in mikroporösen Siliciumdioxidgrüsten eine Reihe weiterer Problemstellungen innerhalb des eigenen Arbeitskreises und in Kooperationen mit anderen Forschungsgruppen bearbeitet wurden, soll hier ein kurzer Überblick über die behandelten Systeme gegeben werden:

- Kapitel 4: *Edelgase in mikroporösem Siliciumdioxid*

Kapitel 4 beschäftigt sich mit edelgashaltigen Clathrasilen. Clathrasile sind Käfigverbindungen aus reinem  $\text{SiO}_2$ , deren Strukturen isotyp zu den Strukturen der Clathrate kristallisieren. Die Edelgase Krypton und Xenon werden unter hohem Druck während der Hydrothermalsynthese in die Hohlräume der Clathrasile eingeschlossen. Die entstandenen Verbindungen werden mit Röntgenpulverdiffraktometrie und XAFS untersucht und die temperaturabhängige Beweglichkeit der Edelgasatome in den Käfigen wird diskutiert.

- Kapitel 5: *Kleine Moleküle in mikroporösem Siliciumdioxid und Alumosilicaten*

Die Einlagerung von kleinen Molekülen in die Poren von Zeolithen und von kristallinen zeolithartigen Materialien aus reinem  $\text{SiO}_2$  (Zeosile) erfolgt in evakuierten Ampullen über die Gasphase. Bei diesen Versuchen wird die Größe und Dimensionalität der Poren in den Wirtssystemen ebenso wie die Größe der Gäste (Iod, Indium(III)-chlorid und -iodid, Gold(III)-chlorid) variiert. Zusätzlich wird im Fall der Iod-Einlagerungsverbindungen die Wirt-Gast-Wechselwirkung der Iodmoleküle in Zeosilen mit der der Iodmoleküle in Zeolithen verglichen.

- Kapitel 6: *Kupferoxidspezies in Kaolin*

Im Kapitel 6 werden XANES–Untersuchungen an Majolika-Scherben aus dem 15. Jahrhundert durchgeführt. Diese wurden damals mittels eines Glasurüberzugs oder Engobenmalerei farbig gestaltet. Der Ursprung der grünen Farbe, die kupferhaltigen Verbindungen zugeordnet werden kann, soll ebenso wie die Art der Farbauftragung (Glasur oder Engobe) ermittelt werden. Zum einen könnten damit Informationen über die Technik der Majolika des 15. Jahrhunderts gewonnen werden, zum anderen könnten XANES-Untersuchungen

eine praktikable Lösung bieten, um Fundstücke einem Fundort zuzuordnen zu können. Zum Vergleich werden auf Kupferoxidbasis unter systematischer Variation der Reaktionsbedingungen hergestellte Engoben charakterisiert, und die lokale Umgebung der Kupferspezies in der Kaolin-Matrix wird mit XANES und EXAFS untersucht.

- Kapitel 7: *Kupfer-Iod-Aggregate in Acetonitrillösung*

Iodocuprate(I) in Lösung sind das Thema von Kapitel 8. Ausgangspunkt für die Untersuchung von Iodocuprat-Molekülen in Acetonitril war die Fragestellung, welche Iodocuprationen in Lösung vorliegen und ob sich Informationen über den Mechanismus der Kristallisation von festen Iodocupraten aus Lösung gewinnen lassen. XANES-Untersuchungen der in Acetonitril gelösten Iodocuprate werden mit unterschiedlichen Verdünnungsgraden durchgeführt und mit molekularen Bausteinen in festen Iodocupraten verglichen.

- Kapitel 8: *Cobaltkomplexe in zeotypen Materialien / Eu(II) und Eu(III) in  $\beta''$ -Aluminiumoxid*

Mit Hilfe der XANES-Spektroskopie wird anhand von zwei Systemen die Auswirkung der geometrischen und der elektronischen Änderungen auf die Struktur der Nahkanten von Cobalt (*K*-Kante) und Europium (*L*-Kante) gezeigt. Der erste Teil des Kapitels beschäftigt sich mit der Untersuchung der in das Gitter von zeolithartigen Materialien (Silicate und Aluminiumphosphate) eingebauten Kobaltkomplexe und deren Wechselwirkung mit der Wirtmatrix. Im zweiten Teil geht es um die Oxidationsstufen, in denen Europium im Eu-dotierten  $\beta''$ -Aluminiumoxid vorliegt.

Die Vielfaltigkeit der Systeme und Fragestellungen eignet sich gut, um unterschiedliche experimentelle Verfahren, Untersuchungsstrategien und Analysewege, die mit der XAFS-Spektroskopie möglich sind, zu demonstrieren. Hierbei steht die Betrachtung kleiner anorganischer Bausteine und ihrer Umgebung innerhalb großer Matrices als das alles verbindende Thema im Zentrum des Interesses. Bei den untersuchten Systemen übernimmt die XAFS-Spektroskopie zwar die Hauptrolle, es werden jedoch auch die Ergeb-

---

nisse zusätzlicher Untersuchungsmethoden, soweit sie der Problemlösung dienen, in die Diskussion einbezogen.

Die Unterschiede zwischen den analysierten Systemen bringt es mit sich, daß jedes der eigenständigen Kapitel aus Problemstellung, experimenteller Beschreibung und Diskussion besteht. Ein Überblick über alle Ergebnisse wird in der allgemeinen Zusammenfassung gegeben.



# 2 Röntgenabsorptionsfeinstruktur (XAFS)

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS = X-Ray Absorption Spectroscopy) nutzt die an der Röntgenabsorptionskante auftretenden Änderungen des Absorptionskoeffizienten, die sogenannte Feinstruktur (XAFS = X-Ray Absorption Fine Structure), um Informationen über atomare Strukturen sowie elektronische und vibronische Eigenschaften untersuchter Proben zu gewinnen. Aus diesem Grund ist XAS eine wichtige Untersuchungsmethode für Materialien aus vielen unterschiedlichen Bereichen der Wissenschaft. Da insbesondere aperiodische und amorphe Materialien in der modernen Wissenschaft und Technologie eine wichtige Rolle spielen, erweist es sich trotz fortschrittlicher Experimental- und Auswertetechnik oft als schwierig, die erwünschten Informationen aus den erhaltenen Daten zu extrahieren. Die Existenz von Synchrotronquellen mit hoher Strahlungsintensität sowie Fortschritte in der Theorie und im Verständnis der auftretenden physikalischen Phänomene haben in den letzten drei Jahrzehnten viel zum Informationsgewinn aus XAS-Daten beigetragen. Ein guter Überblick über die XAFS-Spektroskopie findet sich in [1–6].

## 2.1 Experimenteller Aufbau

Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen werden im allgemeinen an Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt, da die Intensität des Photonenflusses und die Energieauflösung am Synchrotron im Gegensatz zu Laborgeräten wesentlich besser ist.

Das grundlegende Prinzip des Synchrotrons wurde bereits 1945 zur gleichen Zeit von E. M. McMillan [7] in den USA und von V. Veksler [8] in der Sowjetunion entwickelt. Die experimentelle Bestätigung erfolgte ein Jahr später in England durch F. G. Gouard und D. E. Barns [9]. Nach ersten Erfolgen am Ende der fünfziger Jahre wurden eine ganze Reihe von Synchrotrons zur Beschleunigung von Elektronen wie Protonen entwickelt. Die Messungen dieser Arbeit erfolgten am Hamburger Synchrotron Laboratorium HASYLAB des Deutschen Synchrotron DESY an unterschiedlichen *Beamlines*, die apparativ auf einen bestimmten Energiebereich optimiert sind. Im folgenden werden der prinzipielle Aufbau einer *Beamline* sowie die *Beamlines* des HASYLAB im speziellen beschrieben.

### 2.1.1 Aufbau eines XAFS-Spektrometers

#### Die Strahlungsquelle

Zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung wird das Phänomen genutzt, daß beschleunigte Ladungsträger elektromagnetische Strahlung aussenden. In einen Speicherring werden die Ladungsträger in Form von Paketen (*bunches*) auf einer geschlossenen Bahn geführt. Die mit nahezu Lichtgeschwindigkeit umlaufenden Elektronen- oder Positronenpakete werden aus ihrer geradlinigen Bahn ausgelenkt, und es tritt an den zur Strahlführung notwendigen Ablenkmagneten Synchrotronstrahlung auf (Abb. 2.1). Das Design der Ablenkmagnete hat sich mit der Zeit geändert und wurde optimiert. Heute wird viel mit *Wiggeln* und *Undulatoren* gearbeitet, mit denen höhere Photonendichten als bei einfachen Magneten erreicht werden können. Zusätzlich erfolgt durch *Wiggler* und *Undulatoren* eine starke horizontale Bündelung der Strahlung, die von Vorteil ist.

#### Die Beamline

Als Beamline bezeichnet man den Meßaufbau beginnend am Strahlrohr, das die Röntgenstrahlung vom Speicherring zum Spektrometer führt, bis hin zum Aufbau in der bleiummantelten Experimentierhütte, in der sich das Spektrometer befindet (Abb. 2.2). Die elektromagnetische Strahlung wird je nach Energiebereich an verschiedenen Netzebenen der Monochromatorkristalle (z.B. Si(111), Si(311)) monochromatisiert. Um die



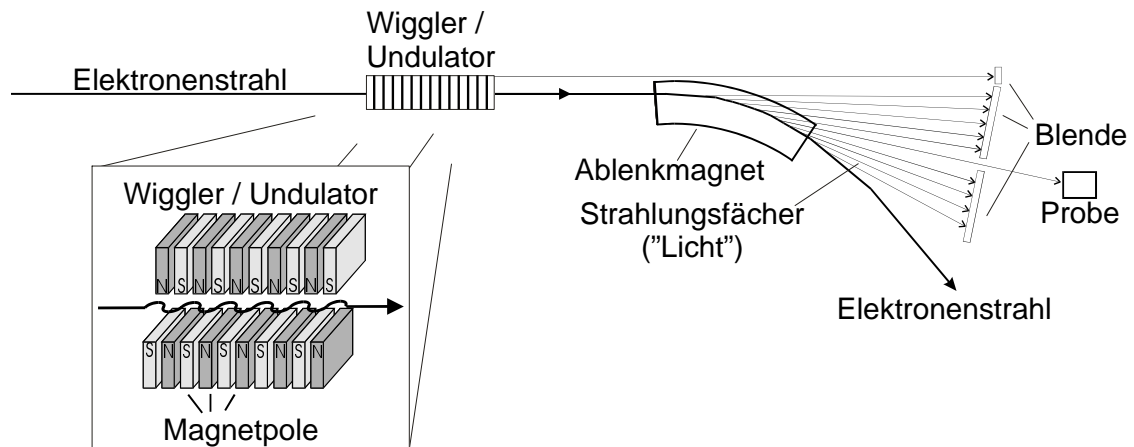


Abbildung 2.1: Ausschnitt aus einem Speicherring mit am Ablenkmagneten erzeugter Synchrotronstrahlung. Prinzip eines *Wigglers* oder *Undulators*, bestehend aus periodisch angeordneten kurzen Ablenkmagneten mit wechselnder Polarität.

Intensität des Strahls auf der Probe konstant zu halten, ist an den meisten Beamlines eine Monochromatorstabilisierung (Piezo-Kristall) vorhanden. Durch geringfügiges Verkippen des ersten Monochromatorkristalls und Verringerung der Intensität der Strahlung auf 50-80 % der Maximalintensität werden nicht nur Strahllageschwankungen ausgeglichen, sondern auch Anteile von Strahlung höher harmonischer Ordnung verringert. An einigen Beamlines gibt es Spiegel, die in Totalreflexion vor die Monochromatorkristalle platziert werden. Oberhalb einer speziellen Energie absorbieren diese Spiegel stark und reduzieren somit zusätzlich den Anteil höherer harmonischer Ordnungen in der Strahlung. Die Intensität des einfallenden Röntgenstrahls wird bei Messungen im Transmissionsmodus vor dem Probenraum, nach dem Probenraum sowie nach der Kammer zur Aufnahme einer Kalibrierungsprobe mit Hilfe von Ionisationskammern gemessen. Dieser Aufbau gestattet das simultane Vermessen der Probe und einer Referenzprobe zur Energiekalibrierung. Die Ionisationskammern können mit verschiedenen Gasen ( $N_2$ , Ar, Kr) bzw. Mischungen dieser Gase befüllt werden und sowohl im Durchfluß als auch statisch betrieben werden. Die Menge und Art der Füllgase werden je nach gewünschtem Energiebereich so bestimmt, daß in der ersten Ionisationskammer 10 % und in der zweiten 30 % der Intensität absorbiert werden. Zur Messung stark verdünnter Proben (Massenanteil des Absorbers in der Probe  $<1\%$ ) werden Szintillationszähler und Halbleiterdetektoren

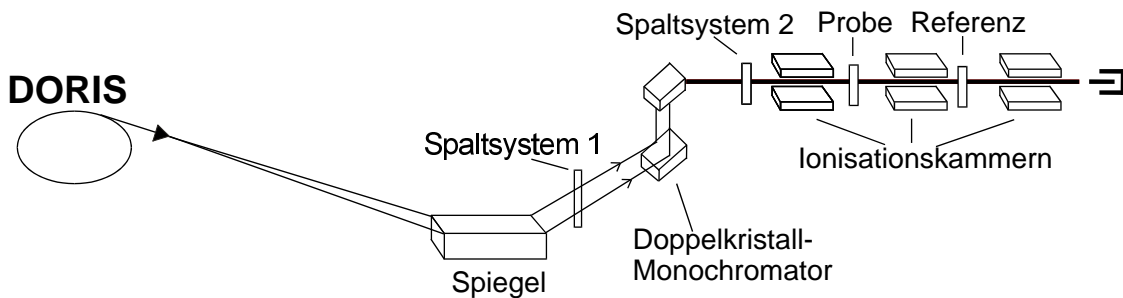


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer XAFS-Beamline für die Aufnahmen von Spektren im Transmissionsmodus [10].

im Fluoreszenz- statt im Transmissionsmodus verwandt. Es wird in diesem Fall nicht die für das Herausschlagen von Elektronen benötigte Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung gemessen, sondern die Fluoreszenz, die entsteht, wenn äußere Elektronen auf die Energieniveaus der herausgeschlagenen Elektronen zurückfallen (Die Fluoreszenz ist der Absorption proportional). Da der experimentelle Aufwand für Fluoreszenzmessungen erheblich größer und die Qualität der erhaltenen Spektren im Vergleich zu den in Transmission gemessenen Spektren erheblich geringer ist, wird bevorzugt in Transmission gemessen.

### 2.1.2 XAFS-Beamlines am HASYLAB, Hamburg

Am HASYLAB gibt es drei XAFS-Beamlines mit verschiedenen Eigenschaften, die zur Aufnahme von röntgenabsorptionsspektroskopischen Messungen im harten Röntgenbereich zur Verfügung stehen [10]. Die Strahlungsquelle, der Speicherring DORIS III, liefert bei einer Energie der umlaufenden Positronen von 4.445 GeV Injektionsströme von 60 (*2-bunch*-Betrieb) bzw. 120 mA (*5-bunch*-Betrieb).

#### Beamline A1

Eine schematische Skizze der Beamline A1 ist in Abbildung 2.3 dargestellt. An dieser Beamline wird über einen Dipolablenkmagneten (Ablenkradius: 12.2 m) am Speicher-

ring DORIS III der unfokussierte Synchrotronstrahl auf das im Abstand von 30.68 m befindliche Eintrittsblendensystem gelenkt, das den Strahl horizontal wie vertikal beschränkt. Der Energiebereich der am Meßplatz A1 zugänglich ist, liegt für das Si(111)-Monochromatorkristallpaar zwischen 2.1 keV (SK-Kante) und 18.5 keV (ZrK-Kante). Der Monochromator kann wahlweise im Zwei-Kristall-Modus oder Vier-Kristall-Modus

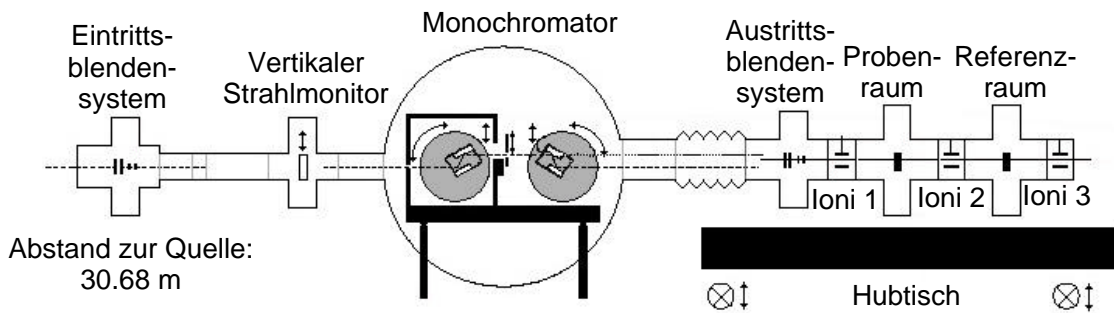


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau der Beamline A1. Der Monochromator kann sowohl im Zwei-Kristall- wie auch im Vier-Kristall-Modus verwendet werden. Die Proben- und Referenzkammer sind evakuierbar ( $HV < 10^{-5}$  mbar) [11].

betrieben werden. Dazu wird je ein Kristallpaar in bzw. aus dem Strahl gefahren. Der erste Kristall ist, wie auch an den folgenden Beamlines, wassergekühlt, um ein Aufheizen und somit eine Veränderung der Gitterkonstante der Monochromatorkristalle zu verhindern, was wiederum zu Variationen der Wellenlängen der einfallenden Strahlung führen würden. Die Vorteile des Vier-Kristall-Monochromators liegen vor allem in der Verbesserung der Energieauflösung, die speziell für XANES-Messungen wichtig ist. Die Auflösung und die mittlere Energie ist allein durch die Stellung der vier Monochromatorkristalle zueinander gegeben und unabhängig von der Quelle. Durch Verkippen (Verstimmen) der Monochromatorkristalle zueinander wird der Anteil höher harmonischer Beiträge zum Spektrum um mehrere Größenordnungen verringert. Je stärker die Verstimmung, um so kleiner der Beitrag höher harmonischer Ordnung zum Spektrum. In den Experimenten wurde je nach Probe meist auf 50 % bis 70 % der Maximalintensität geregelt. Als Detektoren dienen drei Ionisationskammern, die vor der Probe (Ioni 1), nach der Probe (Ioni 2) und nach der Kalibrierungsreferenz (Ioni 3) die Intensität des transmittierten Strahls messen. Die Ionisationskammern werden im Durchfluß genutzt.

Als Gase standen Argon und Stickstoff zur Verfügung. Der Strahlengang dieser Beamline kann komplett evakuiert werden, was für Messungen bei niedriger Energie, bei denen ein hoher Anteil der Röntgenstrahlung durch die Luft absorbiert wird, von Vorteil ist. Zur Untersuchung von Lösungen mit der weiter hinten vorgestellten Flüssigkeitszelle war es nach Entfernen der Vakuumbauteile im Probenraum auch möglich, an Luft zu messen. Zur Durchführung von Tieftemperaturmessungen steht ein He-Bad-Kryostat zur Verfügung. Falls erforderlich, kann bei Messungen auch ein He-Durchfluß-Kryostat genutzt werden, mit dem Temperaturen von 3 K bis Raumtemperatur stufenlos eingestellt werden können.

### **Beamline E4**

Der Strahl an Beamline E4 wird durch einen Bending-Magneten erzeugt und 37 m von der Quelle entfernt durch einen Toroidal-Spiegel horizontal und vertikal fokussiert. Der Strahl wird dann über einen Planspiegel zum Monochromator gelenkt. Durch die stark nachlassende Reflexion der Spiegel bei höherer Energie werden Beiträge höher harmonischer Ordnung zum Spektrum reduziert. Je nach Energiebereich stehen der Toroidal-Spiegel mit einer Au- bzw. Ni-Beschichtung zur Verfügung, der Planspiegel mit Au-, Ni- oder C- Beschichtung (2.8 - 7 keV: Ni-Spiegel, 2.8 - 11 keV: Goldspiegel). Die Strahlung wird dann durch einen Si(111)-Doppelkristall monochromatisiert. Zur Definition der Strahlgröße sind drei Spaltsysteme vorhanden: ein vertikales Spaltsystem vor dem fokussierenden Toroidal-Spiegel, das die Energieauflösung definiert, ein vertikales und horizontales Spaltsystem hinter dem Toroidal-Spiegel sowie ein Spaltsystem, um die Größe des Strahls auf der Probe zu definieren. Bei optimaler Einstellung der Beamline beträgt die Energieauflösung bei 3.2 keV 0.8 eV. Detektiert wird mit drei statisch betriebenen Ionisationskammern in der üblichen Anordnung (Gase: Ar, N<sub>2</sub>). Die Proben- und die Referenzkammer sind evakuierbar. Für die Messungen bei Raumtemperatur steht ein automatischer Probenhalter für sechs Proben zur Verfügung, die unter Erhalt des Vakuums gewechselt werden können. Für Messungen bei 77 K ist ein N<sub>2</sub>-Kryostat vorhanden, der jeweils nur eine Probe aufnehmen kann. Der He-Durchfluß-Kryostat mit einem Probenhalter für sechs Proben kann an dieser Beamline genutzt werden.

### Beamline X1

Die Beamline X1 hat mit 6-80 keV den größten Energiebereich der drei XAFS-Beamlines am HASYLAB. Der hochenergetische Photonenstrahl wird von einem Bendingmagneten unfokussiert direkt auf das Eingangsblendensystem gelenkt. Der so definierte Strahl trifft durch ein Berylliumfenster auf den Monochromator. Es sind drei unterschiedliche Monochromatordoppelkristalle vorhanden: Si(111), Si(311) und Si(511). Für die Messungen in dieser Arbeit wurde der Si(111)-Kristall für Messungen bis 10 keV und der Si(311)-Kristall für Messungen oberhalb 10 keV bis ca. 37 keV (CsK-Kante) eingesetzt. Die Energieauflösung bei optimaler Einstellung beträgt 1 eV bei 10 keV, 5 eV bei 18 keV und 20 eV bei 35 keV.

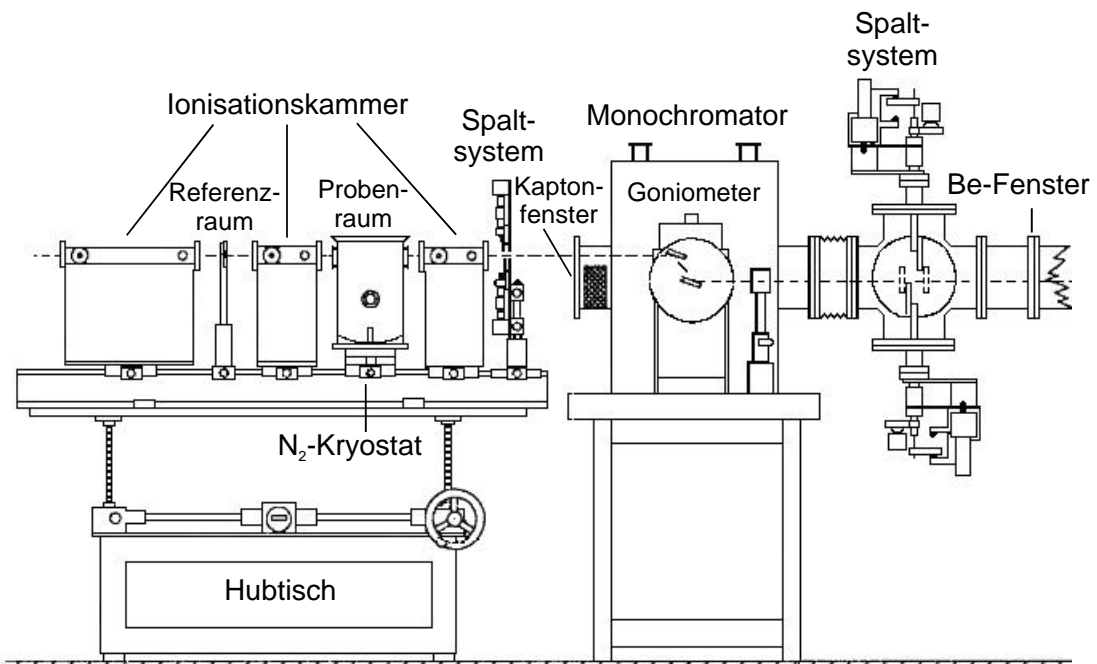


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der Beamline X1 [10].

Der Strahlengang hinter dem Austrittsspalt ist nicht evakuierbar und ermöglicht die großzügige Installation von eigenem Equipment und einen recht einfachen Probenwech-

sel. Die Detektion erfolgt mit Ionisationskammern, die teilweise statisch, teilweise im Durchfluß betrieben werden. Für die Detektion stehen je nach Energiebereich als Gase Ar, Ar/N<sub>2</sub> sowie Kr (nur statisch) zur Verfügung. Für Tieftemperaturmessungen können sowohl ein N<sub>2</sub>-Kryostat als auch ein He-Durchflußkryostat installiert werden.

### 2.1.3 Probenpräparation

Die Proben für Tieftemperatur- und Raumtemperaturmessungen werden soweit möglich, als Polyethylen-Presslinge (PE-Presslinge) präpariert. Soll bei erhöhten Temperaturen gemessen werden, bei denen das PE bereits schmilzt, kann das temperaturstabile Bor-nitrid (BN) oder Lithiumfluorid (LiF) als Pressmaterial genutzt werden. Die Presslinge haben üblicherweise einen Durchmesser von 13 bzw. 15 mm, so daß der in der Regel ca. 8 mm breite Strahl ohne Probleme so justiert werden kann, daß er vollständig auf die Probe trifft. Da eine Inhomogenität des Presslings zu einer Änderung des gemessenen Absorptionssignals führt [12], sollte auf eine sorgfältige Probenpräparation geachtet werden. Die Menge Substanz, die pro Pressling eingewogen werden soll, kann folgendermaßen abgeschätzt werden:

$$m = \Delta(\mu d) \cdot \frac{A}{G \cdot \Delta(\sigma)} \quad (2.1)$$

$m$  : Masse der Probe

$\Delta(\mu d)$  : gewünschter Kantenhub

$G$  : Massenanteil des Absorbers in der Probe in %/100

$A$  : Fläche des Presslings in cm<sup>2</sup>

$\Delta(\sigma)$  : Sprung des Absorptionsquerschnitts an der zu vermessenden Kante in cm<sup>2</sup>/g

Bei Gleichung 2.1 wird nur die Absorption durch das Absorberatom, nicht durch die Probenmatrix beachtet. Die Werte für den Sprung des Absorptionsquerschnittes  $\Delta(\sigma)$  sind unter anderem in [13] tabelliert.

Oftmals ist die Bestimmung der Einwaage ein Kompromiß zwischen dem Kantenhub  $\Delta(\mu d)$  und der Gesamtabsorption der Probe, zwei Faktoren, die das Signal-zu-Rausch-Verhältnis stark beeinflussen. Ein guter Richtwert für den Kantenhub ist

$\Delta(\mu d)=0.8 \dots 1.5$ . Für EXAFS-Messungen, insbesondere bei Proben, in denen das Absorberatom von schwachen Streuern (z.B. Sauerstoff, Fluor) umgeben ist, kann es von Vorteil sein, dickere Proben zu präparieren, da so das Signal-zu-Rauschverhältnis größer wird und die stark gedämpften EXAFS-Oszillationen besser aus der Absorptionskante zu extrahieren sind. Hingegen muß, wenn neben dem Absorberatomen in der Probe sehr schwere Streuer vorhanden sind, die einen Großteil der einfallenden Strahlung absorbieren und die Detektion in der zweiten Kammer erschweren, ein niedrigerer Kantenhub als eigentlich wünschenswert gewählt werden. Zudem wird die Struktur eines XANES-Spektrums von der Absorberdicke beeinflusst, und die Konzentration des Absorbers in der Probe sollte, um den sogenannten Dickeneffekt [14] zu vermeiden, nicht zu groß sein. Die optimale Substanzmenge für einen Pressling hängt also zum einen von der Art der durchzuführenden Messung ab (XANES oder EXAFS), zum anderen vom Massenanteil  $G$  des Absorbers in der Probe.

Besonders bei niedrigen Meßenergien bis etwa 10 keV kann, bei sehr kleinem Massenanteil  $G$  des Absorbers in der Probe und einer somit recht hohen erforderlichen Gesamtprobenmenge  $m$ , aufgrund der starken Gesamtabsorption der Probe in der zweiten Ionisationskammer kein ausreichendes Signal mehr detektiert werden. In diesem Fall gibt es die Möglichkeit, im Fluoreszenzmodus zu messen, da die Fluoreszenzdetektion im 90°-Winkel zur Strahlrichtung erfolgt und somit die Dicke der Probe die Messung nicht beeinflusst. Der Nachteil liegt hierbei im großen experimentellen Aufwand und der gegenüber Transmissionsmessungen schlechteren Qualität der Spektren. Eine andere Variante, stark verdünnte Proben zu messen, ist die bei den Insertionsversuchen in Kapitel 5 angewandte Messung der reinen Probe als Pulver, das zwischen zwei röntgendurchlässigen Kaptonfolien<sup>1</sup> gleichmäßig verteilt wird.

#### 2.1.4 Probenpräparation für die Messungen unter Luftausschluss

Zur Messung der luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurden aus jeweils zwei Edelstahl-Unterlegscheiben Probenkompartments gebaut. Dazu wurden die Unterleg-

---

<sup>1</sup>Kapton ist ein nicht entflammbares, thermostabiles Polyimid, das aufgrund seiner Gasundurchlässigkeit auch als Fenstermaterial für Vakuumkammern an Synchrotroneinrichtungen genutzt wird.

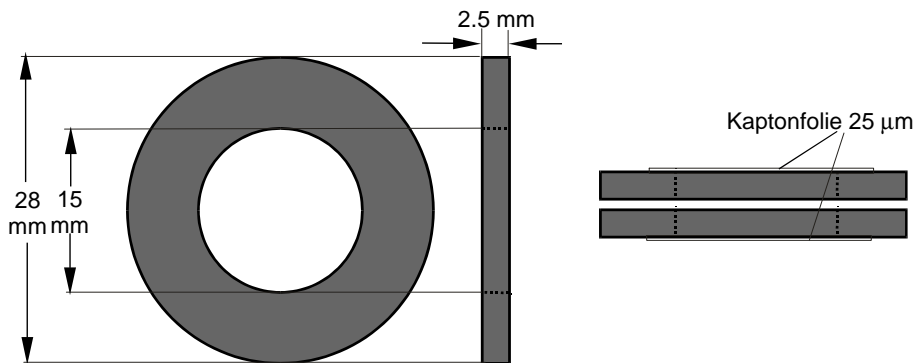


Abbildung 2.5: Probenkompartments aus mit Kaptonfolie beklebten Unterlegscheiben aus Edelstahl.

scheiben mit Außendurchmesser  $d_A=28$  mm , Innendurchmesser  $d_I=15$  mm und einer Dicke von  $a=2.5$  mm auf einer Seite mit einer  $0.25$   $\mu\text{m}$  dicken Kaptonfolie sorgfältig beklebt. Die Scheiben wurden auf einer Seite mit Silikonfett bestrichen, die Probe wurde eingefüllt und die gefetteten Unterlegscheiben aufeinandergedrückt. Anschließend werden die Probenkompartments mit Parafilm umwickelt, wobei darauf geachtet wird, die Kaptonfenster, durch die der Röntgenstrahl geführt werden soll, nicht zu bedecken. Die Größe des Probenraumes kann variiert werden, indem die Unterlegscheiben unterschiedlich aufeinandergesetzt werden. Werden beide mit Folie beklebten Seiten aufeinander gebracht, so ist der Probenraum sehr klein und für dünne PE-Presslinge geeignet. Wird die mit Kaptonfolie beklebte Seite einer Unterlegscheibe auf die nicht beklebte Seite der anderen Unterlegscheibe gelegt, so hat der Probenraum ein Volumen von ca. 0.4 ml und die ideale Größe, um dicke PE-Presslinge bzw. Proben in Pulverform zu messen. Sind die Proben stark verdünnt, so werden die nicht beklebten Seiten der Unterlegscheiben gefettet und miteinander verbunden, so daß ein Volumen von 0.8 ml zum Einfüllen der reinen Probe zur Verfügung steht. Die Proben werden in der Glovebox abgewogen, vorbereitet und in die Kompartments eingefüllt. Transportiert werden die Probenkompartments in einem mit Argon gefüllten, dicht verschließbarem Gefäß. Sie werden am Synchrotron in einer transportablen Glovebag gelagert und bleiben bis zur Messung in Argonatmosphäre.



### 2.1.5 Probenpräparation für die Messungen von Lösungen

Für die Messungen von Lösungen wurde eine Flüssigkeitszelle mit variabel einstellbarem Probenraum aus Teflon von der feinmechanischen Werkstatt im Department für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt (Abb. 2.6). Der mit Teflon ausgekleidete Probenraum wird von zwei Kapton-Fenstern begrenzt. Die Fenster werden durch Einklemmen zwischen zwei Dichtringen befestigt und sind leicht auswechselbar. Für die Messungen mit aggressiven Lösungsmitteln, wie z.B. Acetonitril, empfiehlt es sich, Dichtringe aus Viton zu wählen, da einfache Gummiringe angegriffen werden und die Zelle nach kurzer Zeit undicht wäre. Der Abstand der Kaptonfenster und somit das Volumen des Probenraumes kann stufenlos verändert werden. Die Lösungen können durch eine Teflonmembran mit einer Spritze in den Probenraum gefüllt werden. Der Füllstand der Zelle kann durch die Kaptonfenster überprüft werden. Da die Zelle nicht gasdicht ist, kann sie nicht in Vakuumkammern genutzt werden. Die Flüssigkeitszelle wurde zur Messung von in Acetonitril gelösten Iodocupraten (Kapitel 7) genutzt. Dazu wurde zunächst ein kleines Volumen einer konzentrierten Iodocupratlösung eingefüllt und diese nach und nach unter Vergrößerung des Probenraumes immer weiter mit Acetonitril verdünnt.

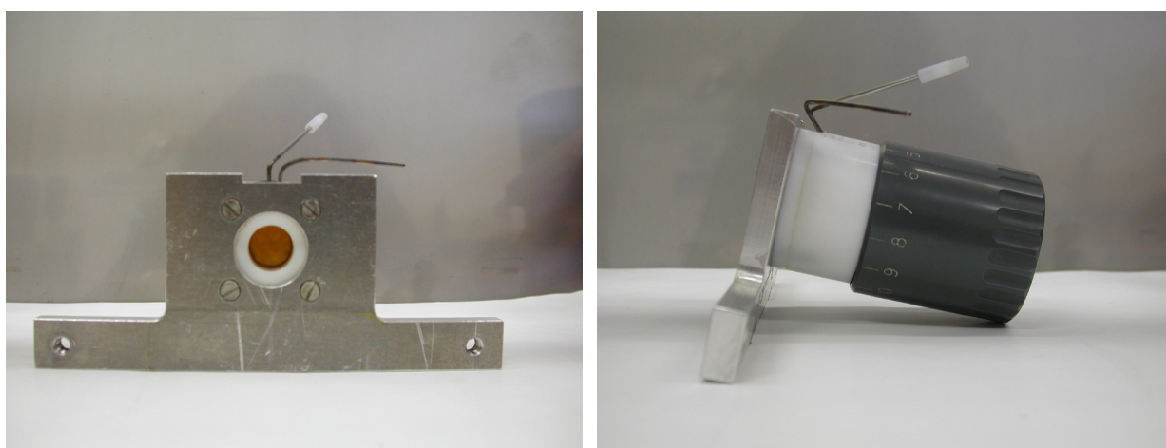


Abbildung 2.6: Bild der Flüssigkeitszelle von vorn (links) und von der Seite (rechts).

## 2.2 Zur Theorie der Röntgenabsorption

Nach der Entdeckung der Röntgenabsorptionskanten von Barkla (1912) stellten im Jahr 1920 H. Fricke [15] und G. Hertz [16] fest, daß die Röntgenabsorptionsspektren eine Feinstruktur auf der Absorptionskante besitzen. Zu etwa der gleichen Zeit gab W. Kossel [17] eine Erklärung für die kantennahen Strukturen (*Kossel-Struktur*). R. Kronig [18, 19] ergänzte dies in den dreißiger Jahren für die Feinstruktur, die ab ca. 20 eV oberhalb der Kante auftritt (*Kronig-Struktur*). In den frühen 70er Jahren, als es Sayers, Stern und Lytle [20] gelang, aus der Feinstruktur im hinteren Bereich der Kante Informationen über die lokale Struktur um das Absorberatom (Koordinationszahl, Abstand und Art der nächsten Nachbarn) zu gewinnen, wurde die Kronig-Struktur in EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) umbenannt. Stern et al. [21] begannen ab 1975, eine halb-empirische Formel zu entwickeln, die zur heute genutzten Standard-EXAFS-Formel weiterentwickelt wurde. Inzwischen ist das Phänomen EXAFS so gut verstanden und die theoretischen Modelle für EXAFS [22–27] sind so weit entwickelt, daß interatomare Abstände mit einer Genauigkeit von 0.02 Å oder besser bestimmt werden können. Die Kossel-Struktur, die Region kurz unter und oberhalb der Kante, wird heutzutage als XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) bezeichnet. Die Berechnung und Interpretation dieser Region bereitet immer noch Probleme. Die konventionellen Methoden [28, 29], die nur die Struktur des elektronischen Grundzustand betrachten, sind abhängig von der Periodizität des Gitters und vernachlässigen *core-hole*- und *self-energy*-Effekte. Die quantenmechanische Herangehensweise [30–32] ist oft nicht sehr akkurat, da sehr große Basissätze für die Rechnungen benötigt werden und die Rechenleistung der Computer für die Berechnung großer aperiodischer Systeme nicht zufriedenstellend ist. Eine Möglichkeit, diese Schwierigkeiten zu umgehen, ist die vom Programm FEFF8 [33] genutzte *real-space multiple scattering*-Theorie (RMRS-Theorie) auf deren theoretische Hintergründe in dieser Arbeit nicht eingegangen werden soll. Der im folgenden gegebene Abriß über die theoretischen Grundlagen der XAFS-Theorie folgt im wesentlichen den Ausführungen in [1–4, 34, 35].

### 2.2.1 Absorption und Streuung von Röntgenstrahlung

#### Absorptionskoeffizient

Beim Durchgang eines Röntgenstrahls durch Materie wird die Eingangsintensität des Strahls  $I_0$  um einen Anteil geschwächt, der abhängig von der Beschaffenheit dieser Materie ist. Der Intensitätsverlust  $\Delta I$  ist proportional zur Intensität des eingestrahnten Lichts  $I_0$  und zur Probendicke  $\Delta x$ . Der Proportionalitätsfaktor ist der lineare Absorptionskoeffizient  $\mu(E)$ , der eine mit steigender Photonenenergie  $E$  abfallende Funktion ist:

$$\Delta I = -\mu(E)I_0\Delta x \quad (2.2)$$

$$\text{Lambert - Beer : } \frac{I}{I_0} = e^{-\mu(E)x} \quad (2.3)$$

Ist die Energie des einfallenden Photons groß genug, um ein Elektron aus einem tieferen Kernniveau in einen unbesetzten, gebundenen Zustand oder ins Kontinuum anzuregen, so tritt ein scharfer Anstieg des Absorptionskoeffizienten auf. Dieser Anstieg wird als Absorptionskante bezeichnet. Die Energie, bei der kernnahe Elektronen durch die Absorption von Photonen einer durchstimmbaren Quelle in hoch liegende, unbesetzte Niveaus oder in das Kontinuum übergehen, ist charakteristisch für jedes Element in seinem elektronischen Zustand. Eine Darstellung einer typischen Absorptionskante ist in Abbildung 2.7 auf Seite 23 gegeben.

#### Welle-Teilchen-Dualismus

Wird ein Elektron aus einer der inneren Schalen des Absorberatoms herausgeschlagen, so berechnet sich seine kinetische Energie  $E_{kin}$  aus der Differenz der eingestrahnten Energie des Photons  $E_{phot}$  und der Austrittsenergie  $E_0$ , die benötigt wird, um das Elektron aus der Kernnähe zu entfernen und in ein hohes, unbesetztes Niveau oder ins Kontinuum zu promovieren.

$$E_{kin} = E_{phot} - E_0 \quad (2.4)$$

Die Einstein'sche Relation definiert den Welle-Teilchen-Dualismus von Licht gemäß Gl. (2.5). Die Energie des Photons ist proportional der Frequenz  $\nu$  des Lichts und somit umgekehrt proportional zur Wellenlänge  $\lambda$ .

$$E_{phot} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.5)$$

$h$  : Planck'sches Wirkungsquantum  
 $\hbar = h/2\pi$   
 $c$  : Lichtgeschwindigkeit

Ebenso wie Photonen weisen auch Elektronen einen Welle-Teilchen-Dualismus auf. Mit der Gleichung von de Broglie (Gl. 2.6 links), die die Wellenlänge  $\lambda$  mit dem Impuls  $p$  verknüpft, und mit der Definition des Wellenvektors  $k$  (Gl. 2.6 rechts) kann die kinetische Energie eines Elektrons folgendermaßen beschrieben werden Gl. (2.7):

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.6)$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m_e v_e^2 = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (2.7)$$

$m_e$  : Masse des Elektrons  
 $v_e$  : Geschwindigkeit des Elektrons

Somit folgt die Abhängigkeit des Wellenvektors  $k$  des ausgehenden Photoelektrons von der Energie der eingestrahnten Photonenwelle  $E_{phot}$  der Gl. 2.8.

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(E_{kin})} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(E_{pot} - E_0)} \quad (2.8)$$

Quantenmechanisch kann das herausgeschlagene Photoelektron als sphärische Welle mit der Wellenlänge  $\lambda$  beschrieben werden.

### Fermis Goldene Regel

Der Absorptionskoeffizient ist proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit des photoelektrischen Prozesses. Im Rahmen der Dipolnäherung läßt sich die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs eines kernnahen Elektrons in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus mit Fermis Goldener Regel folgendermaßen beschreiben:

$$\mu(E) \propto \sum_f |\langle \psi_f | \hat{e}\vec{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E - E_f) \quad (2.9)$$

$\mu(E)$  : Absorptionskoeffizient

$\langle \psi_f |$  : Wellenfunktion des Endzustands (final state) der Elektronen

$| \psi_i \rangle$  : Wellenfunktion des Anfangszustands (initial state) der Elektronen

$\hat{e}$  : Polarisationsvektor des durch die Photonen erzeugten elektrischen Feldes

$\vec{r}$  : Ortsvektor des Elektrons

$E$  : Energie der eingestrahnten Photonen

$E_f$  : Energie des Endzustands der Elektronen

$\delta$  : Deltafunktion

Diese Dipolnäherung ist nur gültig, wenn die Wellenlänge des Photons größer als die Abmessung des absorbierenden Atoms ist. Der erste Term ist das Betragsquadrat der Übergangsmatrix  $|\langle \psi_f | \hat{e}\vec{r} | \psi_i \rangle|^2$ . Der zweite Term  $\sum_f \delta(E - E_f)$  gibt die Dichte der unbesetzten elektronischen Energieniveaus an, in die elektronische Übergänge prinzipiell erfolgen können.

### Einteilung der Kante nach physikalischen Effekten

Die Röntgenabsorptionskante kann in drei Bereiche unterschiedlichen physikalischen Ursprungs eingeteilt werden. Im Energiebereich von etwa 20 eV vor der Kante bis etwa 10 eV nach der Kante werden die Spektren von den Übergängen kernnaher Elektronen in unbesetzte Endzustände nahe des Fermi-Niveaus bestimmt. Dies ist die **XANES**-Region (X-Ray Absorption Near Edge Structure). Zu diesem Bereich gehören neben den sogenannten Vorkantenstrukturen (**A** in Abbildung 2.7), die durch lokale elektronische

Übergänge in teilweise besetzte Valenzorbitale oder Rydbergzustände erzeugt werden, auch Übergänge in unbesetzte Molekülorbitale. Aus der XANES-Region können Informationen über den elektronischen Zustand (z.B. Oxidationsstufe) sowie die geometrische Struktur des Absorberatoms gewonnen werden.

Der **EXAFS**-Bereich (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) beginnt etwa 50 eV oberhalb der Kante. In diesem Bereich bleiben die angeregten Elektronen nicht mehr im Potential des Absorberatoms, sondern breiten sich aus und werden, betrachtet man sie als vom Absorberatom ausgehende Photonenwelle, von den Nachbaratomen zurückgestreut (**C** in Abbildung 2.7). Die Endzustandswellenfunktion  $\psi_f$  besteht in diesem Fall aus der Überlagerung der ausgehenden Welle und der an Nachbaratomen zurückgestreuten Welle. Die Interferenz beider Endzustandswellenfunktionen verursacht die beobachtete Feinstruktur oberhalb der Kante. Abhängig von der Wellenlänge der angeregten Elektronen und der Abstände der das Absorberatom umgebenden Atome ist die Interferenz konstruktiv bzw. destruktiv (**D** bzw. **E** in Abbildung 2.7). Aus EXAFS-Daten können strukturelle Parameter wie Anzahl, Abstand, Art und Ordnungsgrad der das Absorberatom umgebenden nächsten Nachbarn gewonnen werden.

Neben Einfachstreuvorgängen können auch Mehrfachstreuvorgänge auftreten, wenn die vom Absorberatom ausgehenden Elektronenwellen nicht nur am nächsten Nachbarn, sondern an mehreren umgebenden Atomen gestreut werden (**B** in Abbildung 2.7). Diese im Bereich von 10-50 eV nach der Kante auftretende starke Modulation des Absorptionskoeffizienten wird als **Mehrfachstreuung** oder *Multiple Scattering* bezeichnet und zur XANES-Region gerechnet. Aus Mehrfachstreuvorgängen können detaillierte Aussagen über die Gestalt des Koordinationspolyeders um das Absorberatom (z.B. Bindungswinkel) gewonnen werden.

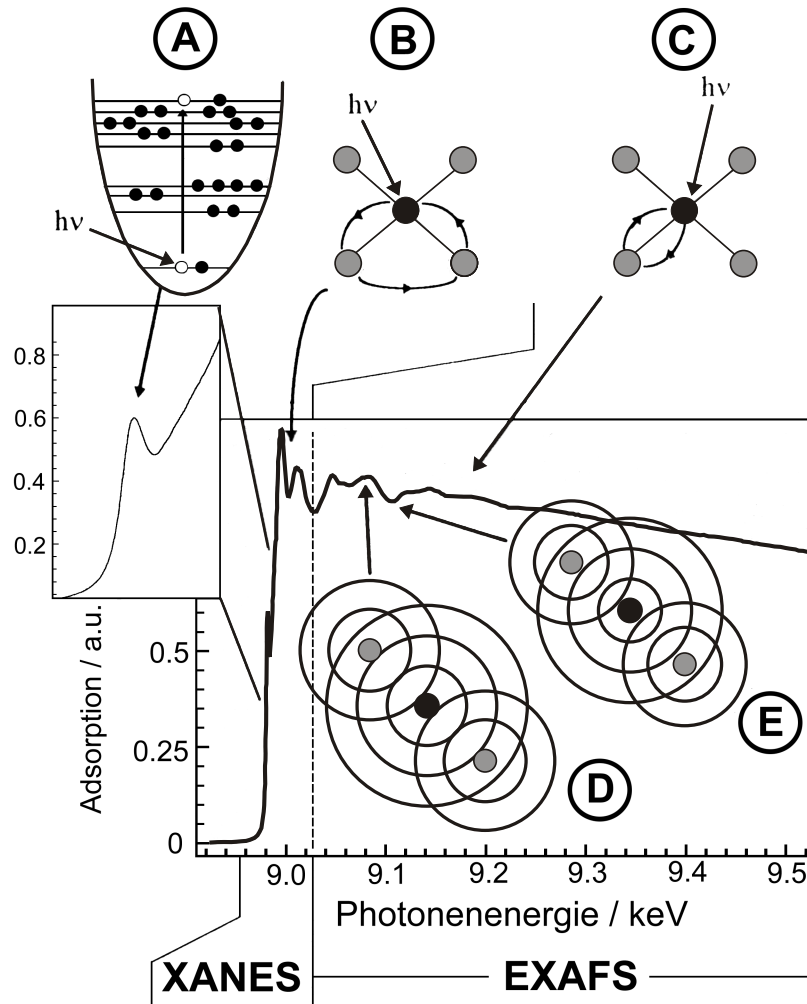


Abbildung 2.7: Röntgenabsorptionsspektrum der Cu $K$ -Kante von Cu<sub>2</sub>O und schematische Darstellung der Ursachen für XANES und EXAFS [4, 36].

**A:** Elektronische Übergänge in unbesetzte, gebundene Zustände (XANES), **B:** Mehrfachstreueregion (MS) im Bereich der Nahkante (XANES), **C:** Einfachstreueregion (EXAFS) mit **D:** konstruktiven Überlagerungen der ausgehenden und der zurückgestreuten Photoelektronenwellen und **E:** destruktive Interferenzen.

## 2.2.2 Röntgenabsorption nahe der Kante (XANES)

### XANES

Die XANES-Region, die den Bereich von etwa 10 eV vor der Kante bis 20 eV nach der Kante umspannt, wird durch Elektronenübergänge aus einer der inneren Schalen in Zustände in der Nähe des Fermi-niveaus dominiert. Die Banden vor der Kante (Vorkantenpeaks) werden Übergängen, deren Endzustände noch hauptsächlich am Absorberatom gebunden sind, zugeordnet. Die Banden an und kurz nach der Kante stammen von Übergängen in Endzustände (Molekülorbitale), die weitgehend im Kristall bzw. in dem das Absorberatom umgebenden Cluster aus Atomen delokalisiert sind. Nach Fermis Goldener Regel ist das Betragsquadrat der Übergangsmatrix  $|\langle \psi_f | \hat{e}\vec{r} | \psi_i \rangle|^2$  und somit die Übergangswahrscheinlichkeit nur dann von Null verschieden, wenn die Auswahlregeln erfüllt sind. Für einen Übergang aus dem Zustand mit den Quantenzahlen  $nlm$  in den Zustand mit den Quantenzahlen  $n'l'm'$  muß gelten:

$$\begin{array}{ll} \Delta n \neq 0 & n \text{ als Hauptquantenzahl} \\ \Delta l = \pm 1 & l \text{ als Nebenquantenzahl} \\ \Delta m = 0, \pm 1 & m \text{ als Magnetquantenzahl} \end{array}$$

Erlaubte elektronische Übergänge sind z.B.:

$$\begin{array}{ll} ns_{1/2} \leftrightarrow n'p_{1/2}, n'p_{3/2} & \text{z.B. } n=1: K\text{-Kante, } n=2: L_I\text{-Kante} \\ np_{1/2} \leftrightarrow n's_{1/2}, n'd_{3/2} & \text{z.B. } n=2: L_{II}\text{-Kante} \\ np_{3/2} \leftrightarrow n's_{1/2}, n'd_{3/2}, n'd_{5/2} & \text{z.B. } n=2: L_{III}\text{-Kante} \end{array}$$

Die Intensität des Absorptionssignals hängt von der Dichte der erlaubten Endzustände ab und erlaubt das Abtasten der unbesetzten elektronischen Zustände nahe des Fermi-Niveaus. Aus diesem Bereich können also Informationen über den elektronischen Zustand und die geometrische Struktur des Absorberatoms gewonnen werden. Trotz vieler Fortschritte in theoretischen Berechnungen der XANES für Metalle sind die erreichten Resultate für ionische Verbindungen immer noch nicht befriedigend [2]. Aus diesem



Grund wird die XANES-Spektroskopie bei der Lösung chemischer Probleme oft nur zur Ermittlung der Oxidationsstufen und, durch Vergleich mit geeigneten Referenzsubstanzen, für Informationen über die Koordinationsgeometrie um das Absorberatom genutzt. Dieser „chemische Ansatz“ [4] liefert für die meisten dieser Probleme, wenn geeignete Referenzsubstanzen vorhanden sind, gute Ergebnisse.

### Mehrfachstreubereich

Der Multiple-Scattering-Bereich (10 - 50 eV oberhalb der Kante) wird durch Mehrfachstreuvorgänge, die zu einer starken Strukturierung der Spektren in diesem Bereich führen, dominiert. Die Ursache liegt darin, daß neben der Einfachstreuung im EXAFS-Bereich weitere Streuvorgänge berücksichtigt werden müssen, bei denen die vom Absorberatom ausgehende Welle an mehreren der umgebenden Nachbaratomen gestreut wird. Um den Spektrenverlauf im Bereich der Mehrfachstreuung vollständig zu beschreiben, müssen alle möglichen Streuwege berücksichtigt und die Teilspektren aufsummiert werden. Dabei spielt die Anordnung der streuenden Atome um das Absorberatom eine wichtige Rolle. Im Gegensatz zur EXAFS beinhaltet diese Region Informationen über die Gestalt des Koordinationspolyeders um das Absorberatom. Die Multiple-Scattering-Phänomene können zum einen durch die Einbeziehung aller möglichen Streupfade als Funktion der einfallenden Energie, zum anderen über die Zustandsdichte oberhalb des Fermi-Niveaus (*density of states*: DOS) berechnet werden.

### Mehrelektronenprozesse

Neben den eben genannten elastischen Streuvorgängen treten zusätzlich noch inelastische Prozesse auf, zu denen alle Vorgänge zählen, die nach Herausschlagen eines inneren Elektrons zur Umordnung der restlichen ( $Z-1$ ) Elektronen in den Schalen des Absorberatoms führen. So wird die Eielektronenanregung immer durch ein Kontinuum von elektronischen Übergängen aus elektronischen Niveaus mit geringerer Bindungsenergie überlagert. Dabei kann man *shake-off*- und *shake-up*-Prozesse unterscheiden. Bei *shake-off*-Prozessen werden Elektronen aus höher gelegenen Schalen in einen Anregungszustand im Kontinuum versetzt. Diese Prozesse leisten einen breiten, kontinuierlichen Beitrag zum Absorptionsspektrum oberhalb der Kante. Bei *shake-up*-Prozessen werden

Elektronen in einen gebundenen angeregten Zustand versetzt. Diese Prozesse führen zu Absorptionspeaks im Nahkantenbereich.

### 2.2.3 Ausgedehnte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS)

Als es SAYERS et al. 1971 gelang, die Ursache für EXAFS zu erfassen, konnten einfache mathematische Modelle für die Oszillationen des Absorptionskoeffizienten im Bereich von 50-1000 eV oberhalb der Kante entwickelt werden [20]. Diese kantenfernen Strukturen werden auf kurzreichweitige Einfachstreuvorgänge zwischen dem Absorberatom und den umgebenden Atomen zurückgeführt. Die vom Absorberatom ausgehenden Elektronenwellen interferieren mit den von den Nachbaratomen zurückgestreuten Wellen, und es kommt zu Schwingungen des Absorptionskoeffizienten. Mit Änderung der Anregungsenergie wird die Wellenlänge und somit auch die relative Phase der Photoelektronenwelle geändert. Die entstehenden EXAFS-Oszillationen hängen zudem vom Abstand zwischen Absorberatom und rückstreuenden Atomen sowie Art und Anzahl dieser Atome ab. Desweiteren können Informationen über Temperaturverhalten bzw. Ordnungsgrad der Probe gewonnen werden. Aus dem XAFS-Spektrum wird die EXAFS-Funktion  $\chi(k)$  extrahiert, indem die monoton verlaufende atomare Grundabsorption  $\mu_0(k)$  vom Gesamtsignal  $\mu(k)$  subtrahiert wird und die erhaltenen EXAFS-Oszillationen auf das Grundabsorptionssignal normiert werden:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (2.10)$$

Da der Radius  $r_i$  des Absorbers wesentlich kleiner ist als die Distanz des Absorbers zu den umgebenden Atomen  $R_j$  ( $r_i \ll R_j$ ), kann die vom Absorberatom ausgehende Photonenwelle am Ort der Rückstreuung als ebene Welle betrachtet und durch Sinuswellen beschrieben werden. Die EXAFS-Funktion  $\chi(k)$  besteht aus der Summe über alle diese Sinuswellen mit der Amplitude  $A_j$ :

$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) \sin\phi_j(k) \quad (2.11)$$

$A_j(k)$  : Rückstreuamplitude

$\phi_j(k)$  : Phase

Das Argument der Sinusfunktion  $\phi_j(k)$  setzt sich zusammen aus der interatomaren Distanz  $R_j$  multipliziert mit dem Wellenvektor der einfallenden Strahlung  $k$ . Zudem fließt die relative Phasenverschiebung  $\delta_j(k)$  mit ein, die die Elektronenwelle durch das Austreten aus dem Potential des Absorberatoms  $\varphi_{Absorber}$ , die Streuung am j-ten Nachbaratom  $\varphi_j$  und den Wiedereintritt in das Potential des Absorberatoms  $\varphi_{Absorber}$  erfährt.

$$\sin\phi_j(k) = [2kR_j + \delta_j(k)] \quad \text{mit} \quad \delta_j(k) = 2\varphi_{Absorber} + \varphi_j \quad (2.12)$$

- $k$  : Wellenvektor der auslaufenden Welle
- $R_j$  : Abstand der Atome der j-ten Schale von Nachbaratomen vom Absorberatom
- $\delta_j(k)$  : Summe der Phasenverschiebung, die die Photoelektronenwelle beim Austritt aus dem Potential des Absorberatoms, Rückstreuung am Nachbaratom und Wiedereintritt in das Potential des Absorberatoms erfährt
- $\varphi_{Absorber}$  : Potential des Absorberatoms
- $\varphi_j$  : Potential der Atome in der j-ten Schale

In die Amplitude  $A_j$  der Wellenfunktion fließen die Anzahl  $N_j$ , der Abstand  $R_j$  und das mittlere Auslenkungsquadrat  $\sigma_j^2$  der rückstreuenden Atome ein. Außerdem spielen die mittlere freie Weglänge  $\lambda_j(k)$  des Photoelektrons in der Probe, das durch die Art der Nachbaratome bestimmte Rückstreuvermögen  $F_j(k)$  und der aufgrund nicht-elastischer Streuung der Photoelektronen auftretende Dämpfungsfaktor  $S_0^2$  eine Rolle.

$$A_j(k) = S_0^2(k) \cdot \frac{N_j}{kR_j^2} \cdot F_j(\pi, k) \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} \cdot e^{-2r_j/\lambda_j(k)} \quad (2.13)$$

- $S_0^2$  : Der Amplitudenreduktionsfaktor (Idealfall:  $S_0^2=1$ ) beschreibt die Amplitudenverluste aufgrund von Mehrfachanregungen, wie *shake-up*- und *shake-off*-Prozessen, die zur Umordnung der Elektronen in der Hülle des Absorberatoms führen und somit die Ausbeute elastisch gestreuter Photonen verringern
- $N_j$  : Anzahl rückstreuender Atome in der j-ten Schale von Nachbaratomen
- $F_j(k)$  : Die Amplitudenfunktion  $F_j(\pi, k)$  beschreibt das Streuvermögen des j-ten Nachbaratoms und ist abhängig vom Streuwinkel  $\pi$  und dem Wellenvektor  $k$ ; im EXAFS-Bereich spielen nur Winkel von  $180^\circ$  zwischen auslaufender

und gestreuter Photoelektronenwelle eine Rolle

$\sigma_j^2$  : Mittleres Auslenkungsquadrat der Atome der j-ten Schale von Nachbaratomen, beschrieben in harmonischer Näherung; diese Größe wird auch als Debye-Waller-Faktor bezeichnet

$\lambda_j(k)$  : Mittlere freie Weglänge des Photoelektrons in der Probe

Die vollständige EXAFS-Gleichung wird als *single-scattering plane-wave* EXAFS-Formel bezeichnet [20, 21]:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2(k) \cdot \frac{N_j}{kR_j^2} \cdot F_j(\pi, k) \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} \cdot e^{-2r_j/\lambda_j(k)} \cdot \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \quad (2.14)$$

Die Abhängigkeit der Schwingungsstruktur von den interatomaren Abständen  $R_j$  wird durch den Term  $\sin[2kR_j]$  wiedergespiegelt. Die Phasenverschiebung  $\delta_j(k)$ , in die der Potentialbeitrag des Absorberatoms  $\varphi_{\text{Absorber}}$  doppelt und der des jeweiligen Nachbaratoms  $\varphi_j$  einfach einfließt, ist verantwortlich für die Differenzen zwischen experimentell ermittelten Abständen und den tatsächlichen geometrischen Abständen in der Probe. Diese Abweichungen müssen durch eine theoretisch berechnete oder eine experimentell an Referenzsubstanzen bestimmte Phasenfunktion korrigiert werden. Die stark variierenden und recht scharfen Schwingungsstrukturen werden durch thermische Einflüsse, die die Atome um ihre Gleichgewichtspositionen schwingen lassen, sowie durch strukturelle Unordnung in der Probe verschmiert. Diesem Effekt wird durch den sogenannten Debye-Waller-Faktor<sup>2</sup>  $\sigma_j^2$  in Form der Exponentialfunktion  $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$  Rechnung getragen. Der temperaturabhängige Debye-Waller-Faktor spielt im EXAFS-Bereich bei großen  $k$ -Werten eine wichtige Rolle, ist aber für die XANES-Messungen vernachlässigbar. Die mittlere freie Weglänge bzw. die begrenzte Lebensdauer der Photoelektronen  $\lambda_j(k)$ , beschrieben durch den Term  $e^{-2r_j/\lambda_j(k)}$ , ist neben anderen Größen verantwortlich für die Dämpfung der EXAFS-Oszillationen. Die Größe des EXAFS-Signals wird primär durch die Anzahl  $N_j$  und die Art der Nachbaratome, die durch die Rückstreuamplitude  $F_j(\pi, k)$

---

<sup>2</sup>Bei Röntgenbeugungsmessungen beschreibt der Debye-Waller-Faktor die Absolutbewegung der Atome im Kristall als Summe aller Gitterschwingungen. In der EXAFS beschreibt der Debye-Waller-Faktor die Relativbewegung von Absorber und Rückstreuer.

erfaßt wird, bestimmt. Der Amplitudenreduktionsfaktor  $S_0^2$  wird benötigt, um den Amplitudenverlust durch Relaxationsprozesse in der Elektronenhülle des Absorberatoms nach Herausschlagen eines inneren Elektrons zu beschreiben. Er enthält Verluste durch inelastische Prozesse, ist nur schwach energieabhängig und wird normalerweise durch eine absorberspezifische Konstante beschrieben.

### 2.2.4 Simulation und Anpassung von EXAFS-Daten

Nach der konventionellen Datenreduktion (siehe z.B. [1,37,38]), die aus Energiekalibrierung, Untergrundkorrektur und Normierung des Kantenhubs auf den Wert 1 besteht, kann der XANES-Bereich ausgewertet werden. Um die Informationen aus den Oszillationen des EXAFS-Bereichs zu erfassen, werden die normierten Spektren nach Festsetzen der Kantenlage  $E_0$  in den  $k$ -Raum transformiert, die EXAFS-Funktion auf die Grundabsorption normiert (Gl. 2.10) und fouriertransformiert (Gl. 2.15). Die Fouriertransformierte stellt eine radiale Verteilungsfunktion dar und repräsentiert die Wahrscheinlichkeit ein Atom im Abstand  $R$  zu finden. Da die Abstandswerte aufgrund der Energieabhängigkeit der Phasenfunktion (siehe Gl. 2.12) gegenüber den tatsächlichen Werten  $R$  verschoben sind (in einfachen Fällen um  $-0.2 \dots -0.5 \text{ \AA}$ ), wird in den Abbildungen in den folgenden Kapiteln die  $x$ -Achse mit  $\bar{R}$  gekennzeichnet.

$$FT(\bar{R}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_{k_{min}}^{k_{max}} W(k) \cdot \chi(k) \cdot k^n \cdot e^{i2k\bar{R}} d(2k) \quad (2.15)$$

- $FT(\bar{R})$  : Fourier-Transformierte als Funktion des interatomaren Abstandes  
 $W(k)$  : Fensterfunktion (in dieser Arbeit wurde stets die Bessel-Funktion verwendet)  
 $k^n$  : Wichtungsfaktor, der den vorderen (leichte Streuer,  $n=1$ ) bzw. den hinteren Bereich (schwere Streuer,  $n=3$ ) des Spektrums betont.

Zur Ermittlung der strukturellen Parameter ( $R_j, N_j, \sigma_j^2, E_{0j}$ ) aus der EXAFS wird die Fourier-Transformierte im Abstandsraum ( $R$ -Raum) mittels theoretischer Phasen- und

Amplitudenfunktionen<sup>3</sup>, die z.B. mit dem Programmpaket FEFF8 [35, 39] errechnet werden können, angepaßt. Um die Beiträge von einer oder weniger eng benachbarter Koordinationsschalen einzeln zu untersuchen, werden einzelne Peaks aus der Fourier-transformierten ausgeschnitten und zurück in den  $k$ -Raum transformiert (Fourier-Filter-Technik). Die erhaltene Funktion wird Rücktransformierte (*BT: backtransform*) genannt und kann ebenfalls mit theoretischen Phasen- und Amplitudenfunktionen angepaßt werden.

Zur Bestimmung der strukturellen Parameter wird der Verlauf der ursprünglichen  $\chi(k)$ -Funktion, der Fourier-Transformierten ( $R$ -Raum-Fit) oder der Rücktransformierten ( $k$ -Raum-Fit) mit einem *least-squares*-Fitalgorithmus angepaßt. Bei der Anpassung wird die folgende Varianz minimiert:

$$\sigma^2(k^n) = 100 \cdot \frac{\int [k^n \cdot (\Xi_{Modell}(\xi) - \Xi_{Experiment}(\xi))]^2}{\int [k^n \cdot \Xi_{Experiment}(\xi)]^2} \quad (2.16)$$

im Fall eines  $k$ -Raum-Fits:  $\Xi(\xi) = \chi(k)$

im Fall eines  $R$ -Raum-Fits:  $\Xi(\xi) = FT(\bar{R})$

Bei der Anpassung der EXAFS-Funktion müssen der Amplitudenreduktionsfaktor  $S_0^2$  für die jeweilige Absorptionskante und vier Parameter ( $N_j, R_j, \sigma_j^2, E_{0j}$ ) pro Koordinationsschale angepaßt werden. Die nach dem Nyquist-Theorem bestimmbare Anzahl der zur Optimierung freien Parameter ist jedoch oft geringer als die Zahl strukturellen Parameter, die bestimmt werden soll. Dieses Problem kann umgangen werden, indem einerseits von vernünftigen Startwerten und Einschränkungen für die einzelnen Parameter ausgegangen wird, und andererseits die Parameter, soweit es möglich ist, untereinander korreliert werden. Einige der Korrelationen und Einschränkungen werden an dieser Stelle vorgestellt:

- Ist der Amplitudenreduktionsfaktor  $S_0^2$  für einen Absorber durch eine geeignete Referenzsubstanz mit bekannten strukturellen Parametern bestimmt worden, so kann er bei der Auswertung einer Messreihe konstant gehalten werden.

---

<sup>3</sup>Die Anpassung mit experimentell ermittelten Phasen- und Amplitudenfunktionen ist ebenfalls möglich, hat aber den Nachteil, daß nur die ersten Koordinationsschalen zufriedenstellend angepaßt werden können und oftmals die erwünschten Referenzproben nicht zur Verfügung stehen.

- Ist aus XANES-Messungen der Koordinationspolyeder um das Absorberatom bekannt (Tetraeder, Oktaeder), so kann die Koordinationszahl konstant gehalten werden.
- Existiert aufgrund von chemischen Vorkenntnissen und Ergebnissen anderer Charakterisierungsmethoden bereits eine Strukturvorstellung für ein untersuchtes Material, so können aus den Atomkoordinaten mit dem Programm FEFF8 theoretische Phasen- und Amplitudenfunktionen erzeugt werden. Bei der Anpassung der theoretischen Funktionen an das EXAFS-Spektrum des Materials werden alle mit dem Programm berechneten Mehrfach- und Einfachstreuabstände durch Multiplikation mit einem Expansionskoeffizienten korreliert. Der Vorteil ist eine Einschränkung der frei laufenden Abstandparameter bei gleichzeitiger Möglichkeit, Abweichungen zwischen der idealen, von FEFF8 berechneten Struktur und dem realen System zuzulassen.
- Werden neben Einfachstreupfaden auch Mehrfachstreupfade berücksichtigt, so kann die Länge der Mehrfachstreupfade der Summe der einzelnen Einfachstreupfade, aus denen sie zusammengesetzt sind, gleichgesetzt werden.
- Für geordnete Systeme können die Debye-Waller-Faktoren durch das Debye-Modell oder das Einstein-Modell unter Angabe der Meßtemperatur korreliert werden. Statt für jeden Streupfad den Debye-Waller-Faktor zu variieren, wird nun für jedes Element die Debye-Temperatur ermittelt. Der Sinn eigener Debye-Temperaturen für verschiedene Elemente liegt darin begründet, daß das Debye-Modell normalerweise den Debye-Waller-Faktor für leichte Streuer überbetont [40].
- Der Parameter  $E_0$  gleicht die von FEFF8 berechneten Energiewerte der Energieachse des Experiments an. Da FEFF8 die Oxidationsstufen der Elemente bei der Berechnung nicht berücksichtigt, kann die  $E_0$ -Verschiebung nicht für alle Streupfade als identisch angenommen werden. Es ist jedoch physikalisch sinnvoll, daß ähnliche Streupfade, d.h. gleiche Rückstreuer in ähnlichem Abstand, eine identische Verschiebung besitzen. Aus diesem Grund wird jedem Element ein  $E_0$ -Wert zugeordnet. Ist die chemische und elektronische Umgebung gleicher Elemente in der Probe stark unterschiedlich, so werden die  $E_0$ -Werte nicht korreliert.

Die Qualität der Anpassungen wird mit dem R-Wert beurteilt, der folgendermaßen definiert ist:

$$R[\%] = \frac{\sum_{i=1}^N |y_{exp}(i) - y_{theo}(i)|}{\sum_{i=1}^N |y_{exp}(i)|} \quad (2.17)$$

### 2.2.5 Phasenkorrelationsanalyse (PCA-Analyse)

Die Phasenkorrelationsanalyse PCA (*principal component analysis*) der Nahkantenregion bietet die Möglichkeit, in Mischphasensystemen die Anzahl enthaltener Basiskomponenten und unter Umständen sogar deren Natur zu bestimmen, falls entsprechende Referenzsubstanzen bekannt sind [41]. Diese Verfahren wurde von Fay et al. [42] auf die XANES-Spektroskopie angewandt und von Wasserman [43] weiterentwickelt. Es basiert auf dem sogenannten *singular value decomposition (SVD) algorithm* [44] aus der linearen Algebra.

Analysiert man eine Reihe von XANES-Spektren, die sich aus zwei oder mehreren prinzipiellen Komponenten zusammensetzen, so kann man die Phasenkorrelationsanalyse (PCA, *principal component analysis*) nutzen, um die Anzahl und die Art der beteiligten Komponenten zu bestimmen. Die PCA-Analyse ermittelt primäre und sekundäre Komponenten, aus denen jedes experimentelle Spektrum dieser Reihe durch eine Linearkombination zusammengesetzt werden kann. Die primären Komponenten, die mit der Hilfe der PCA-Analyse bestimmt werden, genügen, um aus ihnen jedes der experimentellen Spektren zu rekonstruieren. Die sekundären Komponenten enthalten nur das Rauschen. Aus einer Reihe experimenteller Spektren ist es möglich, ohne vorherige Annahmen über die Art und die Anzahl der Referenzsubstanzen die Anzahl der Komponenten für eine Rekonstruktion zu bestimmen. Im Idealfall entspricht die Anzahl der Referenzsubstanzen der Anzahl experimenteller Spektren, im Realfall weniger. Gelingt es, alle Komponenten zu identifizieren, so kann im Anschluß an die PCA-Analyse die Zusammensetzung des Mischphasensystems als Linearkombination der Basiskomponenten quantitativ ermittelt werden.

Aus der linearen Algebra ist bekannt, daß jede  $m \times n$ -Matrix  $\mathbf{A}$ , für die gilt, daß die Anzahl ihrer Reihen  $m$  größer ist als die Anzahl ihrer Spalten  $n$ , als Produkt aus einer orthogonalen  $m \times n$ -Matrix  $\mathbf{E}$ , einer  $n \times n$ -Matrix  $\mathbf{V}$  und der Transformierten einer



orthogonalen  $n \times n$ -Matrix  $\mathbf{w}$  geschrieben werden kann. Die Matrix  $\mathbf{E}$  enthält die Eigenvektoren  $E_{mn}$  und die Diagonale der Matrix  $\mathbf{V}$  die korrespondierenden Eigenwerte  $\nu_{mn}$ .

$$\underbrace{\begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2n} \\ x_{31} & x_{32} & \cdots & x_{3n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{m1} & x_{m2} & \cdots & x_{mn} \end{pmatrix}}_{[\mathbf{A}]} = \underbrace{\begin{pmatrix} E_{11} & E_{12} & \cdots & E_{1n} \\ E_{21} & E_{22} & \cdots & E_{2n} \\ E_{31} & E_{32} & \cdots & E_{3n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ E_{m1} & E_{m2} & \cdots & E_{mn} \end{pmatrix}}_{[\mathbf{E}]} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} \nu_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \nu_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \nu_{nn} \end{pmatrix}}_{[\mathbf{V}]} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} w_{11} & w_{12} & \cdots & w_{1n} \\ w_{21} & w_{22} & \cdots & w_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ w_{n1} & w_{n2} & \cdots & w_{nn} \end{pmatrix}}_{[\mathbf{w}]^t}$$

In jeder Spalte  $x_{m1}, x_{m2}, \dots, x_{mn}$  der Eingabematrix  $\mathbf{A}$  ist eines der  $n$  experimentellen Spektren enthalten. Jedes einzelne Spektrum wird durch genau  $m$  einzelne Datenpunkte  $x_{1n}, x_{2n}, \dots, x_{mn}$  beschrieben. Die Matrix  $\mathbf{E}$  enthält in ihren Spalten die Eigenvektoren und spannt aus diesem Grund ebenso wie die Eingabematrix  $\mathbf{A}$  eine  $m \times n$  dimensionale Ebene auf. Die Eigenwertmatrix  $\mathbf{V}$  weist in ihrer Diagonalen oft Eigenwerte  $\nu_{ii}=0$  auf, die darauf hindeuten, daß der von den Eingangsvektoren in der Matrix  $\mathbf{A}$  aufgespannte Raum nicht wirklich  $n$ -dimensional ist. In einem derartigen Fall können die dazugehörigen Spalten in der Matrix  $\mathbf{E}$  aus dem orthonormalen Basissatz gestrichen werden, und so kann aus den Eigenwerten  $\mathbf{V}$  bestimmt werden, wieviele Eigenvektoren zur Rekonstruktion der experimentellen Spektren benötigt werden. Ist diese Anzahl ermittelt, z.B. es werden zwei der  $n$  Eigenvektoren benötigt, um eine Matrix  $\mathbf{A}^*$  zu konstruieren, die die  $n$  PCA-berechneten XANES-Spektren enthält, so wird überprüft, ob die Spalten in  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{A}^*$  innerhalb der Fehlergrenzen identisch sind. Ist dies der Fall, dann besteht die Matrix  $\mathbf{A}$  tatsächlich nur aus diesen prinzipiellen Komponenten, z.B. zwei.

$$\underbrace{\begin{pmatrix} E_{11} & E_{12} & \cdots & E_{1n} \\ E_{21} & E_{22} & \cdots & E_{2n} \\ E_{31} & E_{32} & \cdots & E_{3n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ E_{m1} & E_{m2} & \cdots & E_{mn} \end{pmatrix}}_{[\mathbf{E}]^{PCA}} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} \nu_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \nu_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix}}_{[\mathbf{V}]^{PCA}} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} w_{11} & w_{12} & \cdots & w_{1n} \\ w_{21} & w_{22} & \cdots & w_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ w_{n1} & w_{n2} & \cdots & w_{nn} \end{pmatrix}}_{[\mathbf{w}]^t} = \underbrace{\begin{pmatrix} x^*_{11} & x^*_{12} & \cdots & x^*_{1n} \\ x^*_{21} & x^*_{22} & \cdots & x^*_{2n} \\ x^*_{31} & x^*_{32} & \cdots & x^*_{3n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x^*_{m1} & x^*_{m2} & \cdots & x^*_{mn} \end{pmatrix}}_{[\mathbf{A}^*]^{PCA}}$$

Diese aus rein mathematischen Operationen erhaltenen Eigenvektoren sind nicht identisch mit den Basiskomponenten. Das Ergebnis kann jedoch genutzt werden, um zu

untersuchen, ob ein bestimmter Vektor  $(\mathbf{T})$ , eine Referenzsubstanz, in dem von den orthonormalen Basisvektoren aufgespannten Vektorraum liegt. Diese Prozedur heißt Koordinatentransformation und besteht aus der Multiplikation des Vektors  $(\mathbf{T})$  mit der Eigenvektor-Matrix  $[\mathbf{E}]$  und der Transponierten dieser Matrix  $[\mathbf{E}]^t$ . In dem unten gezeigten Fall besteht die Eigenmatrix aus zwei Vektoren, die untersuchte Mischphase also aus zwei Bestandteilen. Stimmt der gebildete Vektor  $(\mathbf{T}^*)$  innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Vektor  $(\mathbf{T})$  (Referenzspektrum) überein, dann ist diese spezielle Referenzsubstanz sehr wahrscheinlich Teil der Mischphase.

$$\underbrace{\begin{pmatrix} T_1^* \\ T_2^* \\ T_3^* \\ \vdots \\ T_n^* \end{pmatrix}}_{(\mathbf{T})^*} = \underbrace{\begin{pmatrix} E_{11} & E_{12} \\ E_{21} & E_{22} \\ E_{31} & E_{32} \\ \vdots & \vdots \\ E_{m1} & E_{m2} \end{pmatrix}}_{[\mathbf{E}]} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} E_{11} & E_{21} & \cdots & E_{m1} \\ E_{12} & E_{22} & \cdots & E_{m2} \end{pmatrix}}_{[\mathbf{E}]^t} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} T_1^* \\ T_2^* \\ T_3^* \\ \vdots \\ T_n^* \end{pmatrix}}_{(\mathbf{T})}$$

Gelingt es alle Komponenten zu identifizieren, so kann die Zusammensetzung des Mischphasensystems als Linearkombination der Basiskomponenten quantitativ ermittelt werden.

# 3 Experimentelles

## 3.1 Apparaturen und Geräte

### 3.1.1 Hochdruckexperimente

Für den Einbau von Gasen in mikroporöses  $\text{SiO}_2$  während der Synthese wird ein hoher Gasdruck benötigt. Zur Erzeugung des Druckes wird für die Gase, die bei 77 K (Temperatur von flüssigem Stickstoff) als Flüssigkeit oder Feststoff vorliegen (z.B. Kr, Xe), die in Abbildung 3.1 dargestellte Hochdruckapparatur genutzt. Die vorbereitete Synthesemischung (Kapitel 4.1.1) wird in ein Reagenzglas ( $V = 10 \text{ ml}$ ) aus Polyfluoralkoxy-Copolymer (PFA), das mit einem Deckel verschlossen wird, gefüllt. Es ist darauf zu achten, daß sich im Reagenzglasdeckel aus PFA ein ca. 1 mm großes Loch befindet, damit das Gas ungehindert eindringen und entweichen kann. Der gefüllte PFA-Einsatz kommt in den Reaktionsautoklaven **R**, der mit der Hochdruckapparatur verbunden wird. Eine Druckgasflasche mit dem gewünschten Gas wird über einen Gasschlauch am Ventil **V1** angeschlossen und die gesamte Apparatur mit Gas gespült. Anschließend werden die Ventile **V4-V1** nach und nach geschlossen und der Vorratsautoklav **A** mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Nachdem der Autoklav kalt ist, werden die Ventile **V1** und **V2** geöffnet, und das Gas kondensiert im Autoklaven **A**. Durch kurzzeitiges Schließen von Ventil **V1** und Beobachten des Manometers **P1** kann anhand des Druckabfalls überprüft werden, ob das Gas noch im Autoklaven kondensiert. Fällt der Druck nicht mehr ab, so wird Ventil **V2** geschlossen, die Stickstoffkühlung entfernt und der Autoklav **A** auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei entsteht im Autoklaven ein hoher Gasdruck. Der

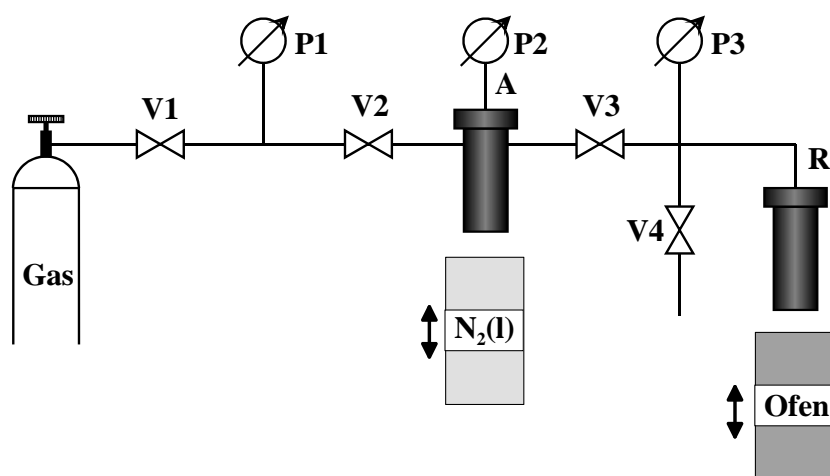


Abbildung 3.1: Versuchsaufbau zur Hochdrucksynthese. A,R = Autoklav, V = Ventil, M = Manometer.

gewünschte Gasdruck wird durch Öffnen von Ventil **V3** vom Vorratsautoklaven **A** in den Reaktionsautoklaven **R** überführt. Ventil **V3** wird geschlossen und der Reaktionsautoklav auf die erforderliche Synthesetemperatur erwärmt. Nach Ende der Synthese wird der Reaktionsautoklav **R** abgekühlt, und der Gasüberdruck langsam durch Öffnen von Ventil **V3** entlassen. Manometer, Ventile und Leitungen wurden von Firma Hofer erworben und von der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Anorganische Chemie der Uni-Hannover zusammengesetzt. Die Apparatur besteht ab Ventil **V2** aus einem Spezialstahl (4571) und ist für Drücke bis maximal 4000 bar ausgelegt. Der Bereich vor Ventil **V2** kann nur bis ca. 200 bar genutzt werden.

Für Gase, die sich unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff nicht verflüssigen oder kondensieren lassen (z. B.  $\text{CO}_2$ ), kann ein Kompressor zur Verdichtung genutzt werden. Der Nachteil der Druckerzeugung durch einen Kompressor besteht zum einen in dem großen Totvolumen, das mit Gas gefüllt werden muß, zum anderen in einer möglichen Verunreinigung des Gases durch Schmieröl.

### 3.1.2 Hydrothermalsynthese

#### Autoklaven

Die für die SiO<sub>2</sub>-Synthesen genutzten Autoklaven wurden von der feinmechanischen Werkstatt der Ludwig-Maximilians-Universität München gefertigt. Als Material für die Autoklaven wurde V2A-Stahl (4305) verwendet. Die Einsätze, die in die Autoklaven gesteckt werden und die Reaktionsmischung enthalten, bestehen aus Teflon und haben ein Volumen von etwa 50 ml. Ein Füllstand bis zu 90 % ist zulässig.

#### Umluftofen

Für die Hydrothermalsynthesen wurden die Autoklaven statisch in einem Labor-Umluft-trockenschrank, Modell UT6 von Heraeus, gelagert. Im Umluftbetrieb beträgt die räumliche Temperaturabweichung bei 150 °C ± 3 °C.

### 3.1.3 Einlagerungsexperimente

Die Insertionsreaktionen werden in evakuierten Glas- bzw. Quarzglasampullen durchgeführt. Anstelle herkömmlicher Ampullen mit angeschmolzenen Schliffkern werden einseitig geschlossene Glasrohre ( $\varnothing=10$  mm,  $l=250$  mm) mit einem modifizierten *Quick-Fit*-Übergang benutzt (Abbildung 3.1.3). Dieser Übergang besteht aus einem Edelstahlkern NS 14.5, einer Schraubkappe aus Edelstahl und einem Gummiring als Dichtung. Verbindet man das Glasrohr mit dem Schliff und zieht die Schraubkappe fest an, so wird die O-Ring-Dichtung soweit gequetscht, daß die Verbindung zwischen Glasrohr und Schliff gasdicht ist. Der Vorteil dieser Schliffverbindung gegenüber klassischen Ampullen mit angeschmolzenen Schliff besteht darin, daß der Arbeitsschritt des Schliffanschmelzens zur Ampullenherstellung entfällt.

Für die Insertionsreaktionen werden zunächst die Wirtsubstanzen, die sich mit Quarzglaswolle bedeckt in einer Ampulle befinden, unter Vakuum ausgeheizt. Dazu werden die gefüllten Glasrohre mit dem Edelstahlschliff versehen und über einen Glashahn mit der Abschmelzapparatur verbunden. Nach dem Ausheizen wird bei der Einlagerung von

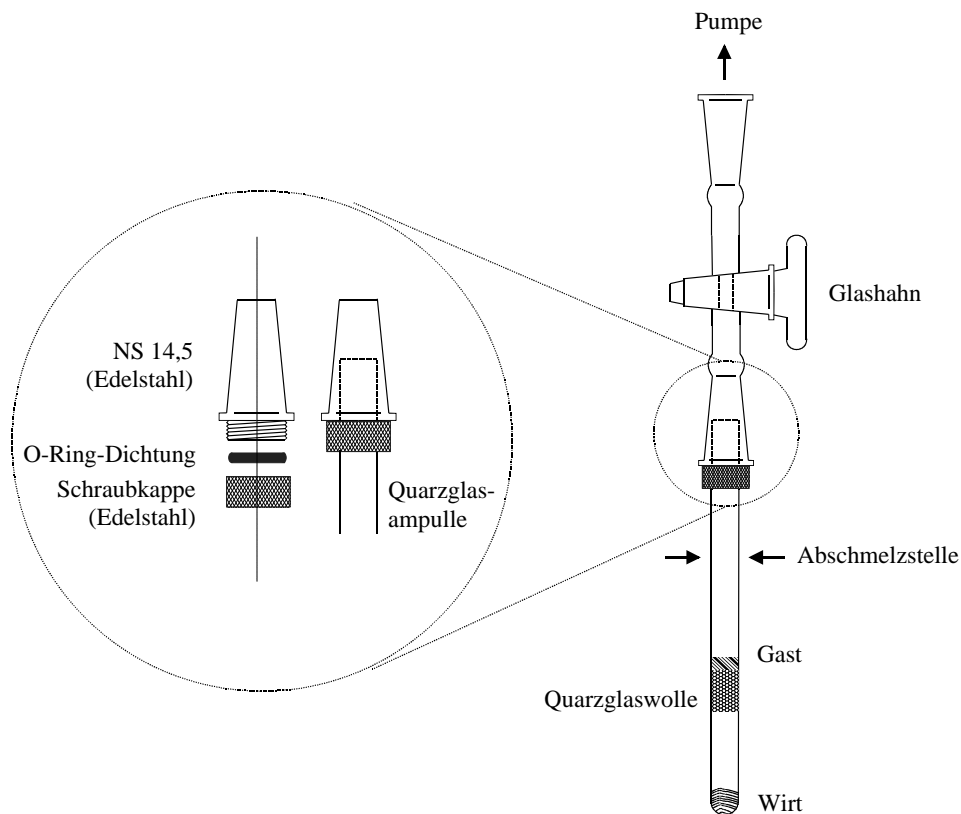


Abbildung 3.2: Versuchsanordnung zum Abschmelzen von Ampullen. Wirt- und Gastsubstanz sind durch Quarzglaswolle voneinander getrennt. Die Ampulle wird über einen Edelstahlschliff und einen Glashahn an die Apparatur angeschlossen.

luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen die evakuierte Ampulle mit geschlossenem Hahn von der Vakuumlinie genommen und in die *Glovebox* überführt. Dort wird die Gastsubstanz auf die Quarzglaswolle in der Ampulle gefüllt, und die Ampulle wieder verschlossen. An der Vakuumlinie wird die Ampulle wiederum evakuiert und unter Vakuum abgeschmolzen.

Bei der Einlagerung luft- und feuchtigkeitsunempfindlicher Substanzen wird die Ampulle nach dem Ausheizen im Vakuum mit Argon gespült und der Gast im Argongegenstrom eingefüllt. Danach wird die Ampulle evakuiert und abgeschmolzen.

## 3.2 Charakterisierungsmethoden

### 3.2.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie XAFS

Alle XAFS-Messungen wurden am Hamburger Synchrotron-Laboratorium (HASYLAB) durchgeführt. Die Beschreibung der einzelnen Meßstationen, an denen gemessen wurde, und deren Charakteristika befinden sich in Kapitel 2.1.2. Probenhalter und Apparatives sind in den Kapiteln 2.1.4 und 2.1.5 zu finden. Die Probenmenge und -vorbereitung wird in den jeweiligen Kapiteln näher erläutert. Zur Datenbearbeitung wurde das Programm WinXAS 2.0 [45, 46] genutzt, für die Erzeugung theoretischer Phasen- und Amplitudenfunktionen zur Anpassung der EXAFS-Funktion das Programm FEFF7.02 [23, 39]. Die Eingabefiles für FEFF7.02 wurden mit dem Programm Atoms [47] generiert.

### 3.2.2 Röntgenbeugung

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem Diffraktometer vom Typ StadiP der Firma Stoe aufgenommen. Die Messungen der Proben erfolgten in  $2\theta$ -Transmissionsgeometrie, wobei die Probe in einem speziellen Probenträger zwischen zwei Kunststoffolien gehalten wird. Messungen luft- bzw. feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden in zugeschmolzenen Markröhrchen (Durchmesser 0.3 bzw. 0.5 mm) durchgeführt. Gemessen wird mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, die mit einem Nickelfilter und einem Ge(111)-Einkristall monochromatisiert wird. Die Intensitätserfassung erfolgt durch einem PSD-Detektor. Zur Auswertung der Daten wird das Programmpaket WinXPOW 1.08 von Stoe verwendet.

### 3.2.3 Infrarot-Spektroskopie (DRIFT)

Die in Transmission aufgenommenen IR-Spektren von Zeolithen zeigen nur in der mittleren und fernen IR-Region für die Charakterisierung von Hydroxylgruppen und aziden Zentren interessante Banden, da dort die Eigenabsorption der Probe gering ist und die auftretenden Streuverluste, aufgrund der im Vergleich zur Partikelgröße der Probe langen Wellenlänge, zu vernachlässigen sind. Die für die Untersuchung von zeolith-artigen Struk-

turen interessanten Kombinationsschwingungen der Hydroxylgruppen liegen im nahen IR-Bereich, in dem diese Effekte eine Rolle spielen. Die sogenannte DRIFT-Spektroskopie (*Diffusive Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) ermöglicht eine Aufnahme von IR-Spektren in diesem Bereich, da sie durch die Messung in Reflexionsgeometrie die oben genannten Probleme umgeht. Die IR-Strahlen werden an der Probe absorbiert, reflektiert, diffus gestreut und anschließend mit einem elliptischen Spiegel gesammelt und auf einen Detektor fokussiert. Die DRIFT-Spektren wurden von Dr. Elke Löffler<sup>1</sup> aufgenommen.

#### 3.2.4 Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Raman-Spektren wurde ein FT-IR-Spektrometer IFS 66 mit einem Raman-Zusatz FRA 106 von Bruker verwendet. Die Proben wurden in Glasröhrchen mit einem Durchmesser von ca. 1 mm (z. B. Schmelzpunktröhrchen) gefüllt und die Messungen in 180 ° Rückstreuungsgeometrie aufgenommen. Für die Anregung wurde ein Nd:YAG-Laser mit der Anregungswellenlänge von 1064 nm genutzt. Wegen der leichten Desorption der Gastmoleküle wurden die Spektren für die Wirt-Gast-Verbindungen mit geringer Laser-Leistung (etwa 100 mW) aufgenommen. Die durchschnittliche Anzahl Scans betrug 64 pro Messung. Zur Auswertung der Spektren stand das Programm OPUS 3.0.1 zur Verfügung.

#### 3.2.5 Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopische Untersuchungen erfolgten mit dem Polarisationsmikroskop Axio-lab von Zeiss. Die Bilder in dieser Arbeit wurden mitt der angebauten Kamera MC 80 von Zeiss auf einem handelsüblichem Kleinbildfilm aufgenommen. Mit dem eingesetzten Durchlichtstrahlengang erscheint das betrachtete Objekt stets gegen einen hellen Hintergrund.

---

<sup>1</sup>Arbeitskreis Prof. Dr. W. Grünert, Ruhr-Universität-Bochum.



## 4 Gashaltige Clathrasile

Strukturelle Analogien zwischen den Systemen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  lassen sich nicht nur anhand der jeweils dichtesten Phasen beider Systeme (hexagonales Eis hat Tridymit-Struktur, kubisches Eis Cristobalit-Struktur), sondern ebenso anhand ihrer Käfigverbindungen aufzeigen. So kristallisieren das sogenannte Clathrat I (46  $[\text{H}_2\text{O}]$ , Käfige: pentagonales Dodekaeder, Tetrakaidecaeder) isotyp zum mikroporösen  $\text{SiO}_2$  Melanophlogit (46  $[\text{Si}_2\text{O}]$ ) [48] und Clathrat II (136  $[\text{H}_2\text{O}]$ , Käfige: pentagonale Dodekaeder, Hexakaidecaeder) isotyp zum Dodecasil-3C (136  $[\text{Si}_2\text{O}]$ ) [49]. Für die porösen Tectosilicate, wie Melanphlogit und DDR, die clathratartige Strukturen ausbilden, wurde der Begriff Clathrasil geprägt [50].

Clathrasile gehören ebenso wie die im nächsten Kapitel vorgestellten Zeosile zu den mikroporösen Festkörpern, die aus reinem  $\text{SiO}_2$  bestehen. Die Mitglieder dieser Gruppe werden als Porosile bezeichnet und ihre Eigenschaften in Kapitel 5 näher diskutiert. Im Unterschied zu den Zeosilen mit ihren kanalartigen Poren besitzen Clathrasile käfigartige Hohlräume, die über Sechseringfenster oder kleinere Fenster miteinander verbunden sind. Aufgrund der kleinen Porenöffnungen finden Vorgänge wie Adsorption und Desorption von Molekülen in Clathrasilen in der Regel nicht statt. Nur sehr kleine, gasförmige Moleküle, wie z.B.  $\text{H}_2$  und He, können durch die Fenster diffundieren. Daher kann in diesen Strukturen von isolierten Käfigen gesprochen werden. Da die Größe und Form eines bei der Synthese eingesetzten Strukturdirektors die Art der Hohlräume bzw. der Poren bestimmt, sind für die Präparation von Clathrasilen mit großen Käfigen Strukturdirektoren mit einer großen sphärischen und relativ starren Form, wie z.B. Cobaltoceniumkomplexe, günstig [51, 52]. Abgesehen vom Strukturdirektor üben weitere Gast-

moleküle, die in kleine, ansonsten leere Hohlräume des Clathrasils eingeschlossen werden können, positive Einflüsse auf die Bildunstendenz und die Kristallinität des erhaltenen  $\text{SiO}_2$ -Gitters aus [53]. Aus der Chemie von Clathrathydraten ist bekannt, daß kleine Gasmoleküle, wie z.B. Ar, Kr,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  etc., für die Ausbildung einiger Clathratstrukturen notwendig sind [54–57]. Der Vergleich zwischen Clathrasilsynthesen ohne und mit atmosphärischen Gasen als zusätzlichen Gastmolekülen ergab allerdings, daß die Gase unter Normaldruck zwar in geringem Umfang in den kleinen Käfigen der Clathrasilgerüste eingeschlossen werden, aber nur einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Clathrasilbildung ausüben [58]. Werden Clathrasilsynthesen unter erhöhtem Gasdruck (Kr, Xe: 50 - 100 bar [59], Ar: 300 bar [37]) durchgeführt, so ist eindeutig ein strukturdirigierender Einfluß dieser Gase auf die Kristallisation des  $\text{SiO}_2$  zu beobachten. Der entscheidende Punkt ist in diesem Fall ein genügend hoher Gasdruck in der Reaktionslösung, um für die Gase eine ähnliche Konzentration zu erreichen wie für den Strukturdirektor.

Über Argoneinschlußverbindungen in Clathrasile, die unter einem Druck von etwa 300 bar (Druck bei Raumtemperatur) hergestellt wurden, wurde bereits in der Dissertation von Dr. B. Pillep [37] berichtet. Die Konzentration der Argonatome in diesen Verbindungen entspricht einem Argondruck von bis zu 150 bar und läßt eine Nutzung der Ar-haltigen Clathrasile als preiswerte und im Gegensatz zu Clathraten stabile Gasspeicher zu. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, weitere gashaltige Clathrasile mit Krypton, Xenon und Kohlenstoffdioxid als co-Strukturdirektoren herzustellen [60].

## 4.1 Clathrasilsynthese und Charakterisierung

### 4.1.1 Synthese von gashaltigem DOH

Es werden 7.5 g  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $M = 37.05$  g/mol) in 50 ml destilliertem Wasser ( $M = 18.02$  g/mol) gelöst. In dieser Lösung werden unter Rühren 0.022 mol des jeweiligen feingemörserten Strukturdirektors (7.5 g  $[\text{Co}(cp)_2]\text{PF}_6$  ( $M = 334.10$  g/mol) bzw. 8.0 g  $[\text{Co}(cpme)_2]\text{PF}_6$  ( $M = 360.14$  g/mol) suspendiert, und es werden 14 g gefällte Kieselsäure ( $M = 60.08$  g/mol) hinzugefügt. Die Mischung wird in Autoklaven gefüllt und unter hohem Druck für 31 Tage bei 180 °C im Ofen belassen. Nach der Reaktion wird die er-

haltene Substanz filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Die kristallinen Produkte sind gelb. Die Angaben zum Synthesedruck und der Topologie der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Die für die Einlagerung der Gase Krypton und Xenon genutzte Hochdruckapparatur ist in Kap. 3.1.1 beschrieben. Kohlenstoffdioxid wird mit einem Kompressor verdichtet.

Tabelle 4.1: Reaktionsbedingungen bei der Synthese von Gashaltigen Clathrasilen. SDA: Strukturdirigierendes Agens.

SDA	co-SDA	Gasdruck bei 300 K	Topologie des Produkts mit co-SDA	Topologie des Produkts ohne co-SDA
$[\text{Co}(cp)_2]\text{PF}_6$	Kr	150 bar	DOH	AST
$[\text{Co}(cp)_2]\text{PF}_6$	Xe	60 bar	DOH	AST
$[\text{Co}(cpme)_2]\text{PF}_6$	$\text{CO}_2$	400 bar	DOH	kein kristallines Produkt

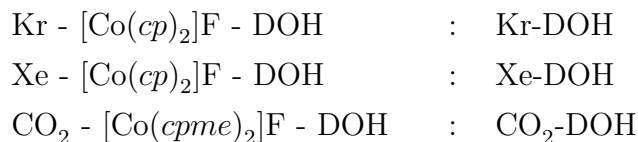
Tabelle 4.2: Für die Zeosilsynthese verwendete Chemikalien.

• Krypton	Kr	Linde AG
• Xenon	Xe	Linde AG
• Cobaltoceniumhexafluorophosphat	$[\text{Co}(cp)_2]\text{PF}_6$	im Arbeitskreis hergestellt [37]
• 1,1'-Dimethyl-Cobaltocenium- hexafluorophosphat	$[\text{Co}(cpme)_2]\text{PF}_6$	im Arbeitskreis hergestellt [37]
• Ammoniumfluorid	$\text{NH}_4\text{F}$	Merck
• Kieselsäure, gefällt (Cab-O-Sil M5)	$\text{SiO}_2$	BDH-Chemicals

## 4.1.2 Beladungsgrad und Charakterisierung

Aufgrund des Vergleichs der Pulverdiffraktogramme der hergestellten Proben mit dem simulierten Röntgendiffraktogramm des Clathrasils Dodecasil-1H (DOH) (Abb. 4.1) kann eindeutig festgestellt werden, daß sich bei allen drei Synthesen DOH gebildet hat. Die Reflexe in den Diffraktogramme konnten indiziert und die Gitterkonstanten bestimmt werden (Tab. 4.3 und Anhang). Die hohen Gasgehalte wirken sich merklich auf die Zellkonstanten der Clathrasile aus. Der Einschluß der Gasspezies führt zu einer Aufweitung der kleinen Käfige im Clathrasil DOH. Die in dieser Arbeit mit Gasen als co-

Strukturdirektoren synthetisierten Proben werden in den Abbildungen und Tabellen folgendermaßen abgekürzt:



Der Beladungsgrad der DOH-Proben mit Krypton und Xenon wurde über die Stufenhöhe der Absorptionskante der XANES-Messungen bestimmt. Der erfolgreiche Einschluß des Kohlenstoffdioxids in das  $\text{SiO}_2$ -Gitter kann indirekt über die Aufweitung der Gitterkonstanten von  $\text{CO}_2$ -DOH gegenüber denen des ohne co-SDA hergestellten  $[\text{Co}(\text{cpme})_2]\text{F}$ -DOH (Tab.4.3) bewiesen werden. Zudem würde der gleiche Synthesansatz ohne den co-SDA  $\text{CO}_2$  zu nicht-kristallinen Produkten führen [61]. Das Entweichen von  $\text{CO}_2$  bei der Zerstörung des Gitters konnte qualitativ nachgewiesen werden. Die typische Morphologie der durch die Clathrasilsynthese unter hohem  $\text{CO}_2$ -Druck hergestellten  $\text{CO}_2$ -DOH-Kristalle ist gut im Foto (Abb. 4.2 zu erkennen).

Tabelle 4.3: Gasgehalt und Gitterkonstanten der Gaseinschlußverbindungen Kr-DOH, Xe-DOH und  $\text{CO}_2$ -DOH im Vergleich zu den Verbindungen ohne co-SDA sowie zu Ar- $[\text{Co}(\text{cpme})_2]\text{F}$ -DOH. Es wurde in der Raumgruppe  $P6/mmm$  im Bereich von  $3 - 50^\circ/2\theta$  verfeinert (n.e.: nicht ermittelt).

Verbindung	Beladungsgrad mit Gas pro EZ	Zellkonstanten		
		a/Å	c/Å	V/Å <sup>3</sup>
$[\text{Co}(\text{cp})_2]\text{F}$ -DOH [62]	-	13.780(2)	11.167(4)	1836
Kr-DOH (SDA: $[\text{Co}(\text{cp})_2]\text{F}$ )	$3.5 \pm 0.5$ Kr	13.801(4)	11.211(3)	1849
Xe-DOH (SDA: $[\text{Co}(\text{cp})_2]\text{F}$ )	$3.9 \pm 0.3$ Xe	13.833(5)	11.250(4)	1864
$[\text{Co}(\text{cpme})_2]\text{F}$ -DOH [61]	-	13.818(1)	11.220(1)	1855
Ar- $[\text{Co}(\text{cpme})_2]\text{F}$ -DOH [37]	4.4 Ar	13.824(1)	11.238(2)	1860
$\text{CO}_2$ -DOH (SDA: $[\text{Co}(\text{cpme})_2]\text{F}$ )	n.e.	13.876(3)	11.2637(17)	1875

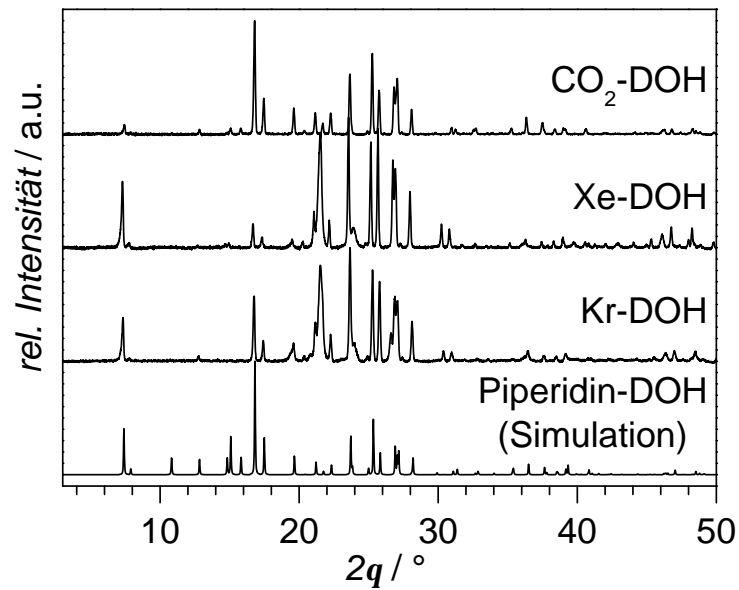


Abbildung 4.1: Röntgendiffraktogramme von CO<sub>2</sub>-DOH, Xe-DOH und Kr-DOH sowie ein simuliertes Pulverdiffraktogramm von DOH mit dem SDA Piperidin [63].

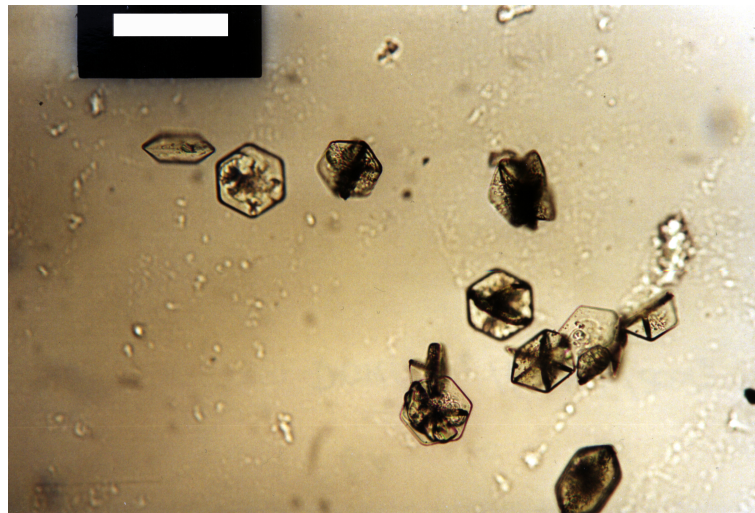


Abbildung 4.2: Typische Morphologie von CO<sub>2</sub>-DOH Kristalle. Die Breite des hellen Balkens im schwarzen Rechteck beträgt 100  $\mu\text{m}$ , die durchschnittlichen Abmessungen der Kristallite etwa 60  $\mu\text{m}$ .

### Struktur von DOH

Das Clathrasil Dodecasil-1H (DOH) kristallisiert in der Raumgruppe  $P6/mmm$  [53, 64]. Die Struktur enthält drei unterschiedliche Käfigarten <sup>1</sup>: einen  $[5^{12}6^8]$ -Käfig, zwei  $[4^35^66^3]$ -Käfige und drei  $[5^{12}]$ -Käfige (Abb. 4.3). Der  $[5^{12}6^8]$ -Käfig besitzt ein Volumen von etwa  $V \approx 430 \text{ \AA}^3$  und schließt den Strukturdirector, das Cobaltoceniumfluorid, ein. Die beiden anderen Käfigsorten,  $[4^35^66^3]$  und  $[5^{12}]$ , sind wesentlich kleiner ( $V \approx 80 \text{ \AA}^3$ ) und stehen für den Einbau von Gasmolekülen zur Verfügung. Da das Käfigvolumen der kleinen Käfige ( $80 \text{ \AA}^3$ ) größer ist als die aus den van-der-Waals-Radien [66] berechneten Volumina der Edelgasatome ( $V_{Kr} \approx 29 \text{ \AA}^3$  und  $V_{Xe} \approx 39 \text{ \AA}^3$ ), ist ein Einschluß der Edelgase in die kleinen Käfige möglich. Vergleicht man den Gasgehalt der hergestellten Clathrasile (Tabelle 4.3) mit der Anzahl kleiner Käfige und geht man davon aus, daß der größte Teil der  $[5^{12}6^8]$ -Käfige mit den Molekülen des Strukturdirectors besetzt ist, so scheinen etwa 3/5 bis 4/5 aller kleinen Käfige Edelgasatome zu enthalten.

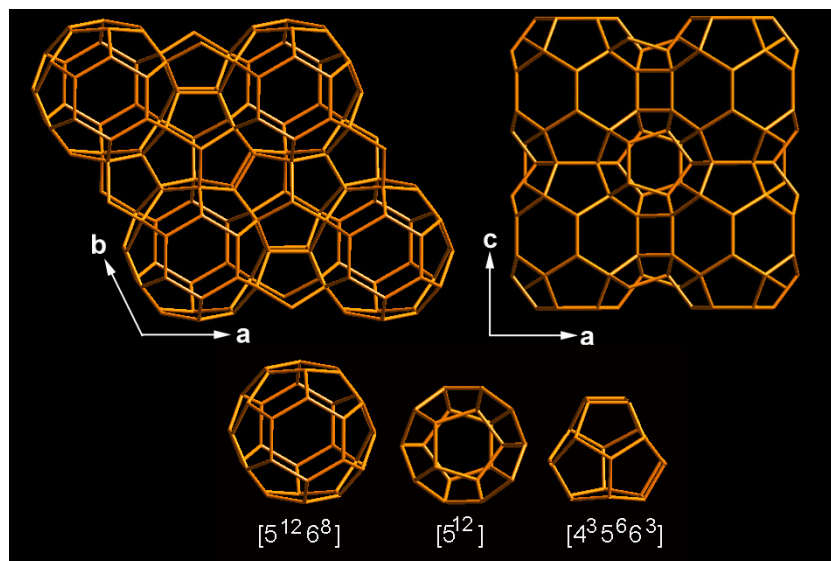


Abbildung 4.3: Strukturbild von Dodecasil-1 (DOH) [64] in Richtung [001] (oben links) und [010] (oben rechts). Die Käfige des Clathrasils sind unten dargestellt.

<sup>1</sup>Die in eckigen Klammern angegebene Abkürzung beschreibt Teile der Gerüsttopologie [65]. Die Basis beschreibt den Ringtypus (hier: Fünferinge), der Exponent die Anzahl des entsprechenden Ringtyps (hier: 12):  $[5^{12}]$  = pentagonales Dodekaeder.

## 4.2 Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen

XeK-XAFS-Spektren wurden an der Beamline X1 am HASYLAB (DESY Hamburg) unter Variation der Temperatur (10 bis 300 K, He-Durchfluß-Kryostat) in Transmission aufgenommen (Si(311)-Monochromatorkristall). Die Energiekalibrierung erfolgte durch simultanes Messen einer Probe aus festem Iod. An der Beamline A1 wurden die KrK-XAFS-Spektren (Meßtemperatur: 10 bis 500 K, Monochromatorkristall: (Si(111), Transmission) und an der Beamline E4 die XeL-XANES-Spektren (Meßtemperatur: 70 bis 300 K, Monochromatorkristall: Si(111), Transmission) aufgenommen. DORIS III arbeitete mit 4.445 GeV und einem Injektionsstrom von 140 mA. Alle Abbildungen in diesem Kapitel zeigen die **nicht** phasenkorrigierten Fourier-Transformierten (Kapitel 2.2.3).

### Kr-DOH

Die im Temperaturbereich von 10 - 500 K aufgenommenen KrK-XANES-Spektren von Kr-DOH sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die *White-Line A* der Spektren wird durch einen dipolerlaubten  $1s \rightarrow 5p$  Übergang erzeugt, der im gasförmigem Krypton aufgrund der fehlenden Wechselwirkungen mit umgebenden Atomen ebensowenig vorhanden ist wie eine Struktur auf der Absorptionskante im Bereich **B**. Im Kr-DOH wird im Gegensatz zur *White-Line* der Bereich **B**, der von Mehrfachstreuprozessen zwischen dem Absorbieratom Krypton und den umgebenden Käfigwänden dominiert wird, von Temperaturänderungen signifikant beeinflusst. Mit steigender Temperatur wird die Halbwertsbreite des Signals größer und seine Intensität geringer. Eine Abnahme der Signalintensität mit zunehmender Temperatur wird auch im Bereich **C**, der bereits den Einfachstreuvorgängen zuzuordnen ist, beobachtet. Die hier genannten Vorgänge indizieren einen zunehmenden Freiheitsgrad und zunehmend dynamische Bewegung der Kryptonatome in den Käfigen. Die unabhängig von der Temperatur grundlegend gleichen Merkmale auf der Kante der XANES-Spektren des Kr-DOH geben einen Hinweis darauf, daß die Kryptonatome sich bei allen Temperaturen im selben elektronischen Zustand befinden. Dies kann so interpretiert werden, daß sie sich stets mit der inneren Oberfläche der Käfige in einem van-der-Waals-Kontakt befinden.

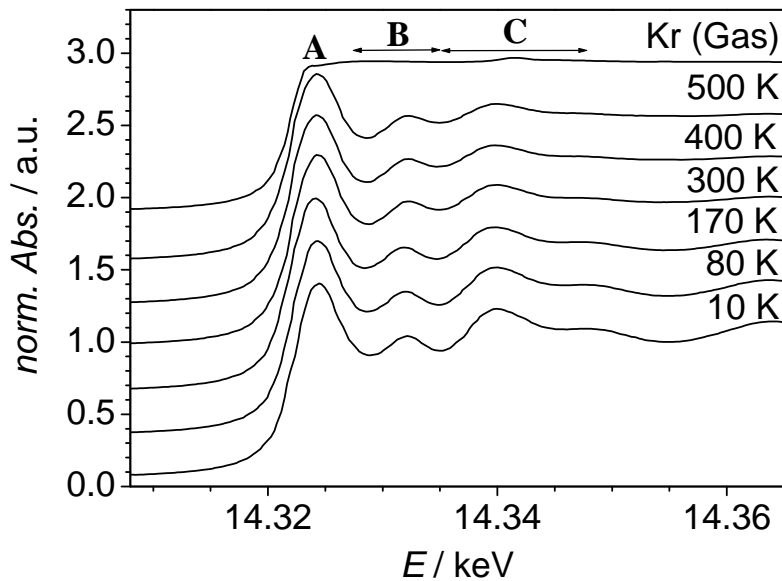


Abbildung 4.4: KrK-XANES-Spektren von Kr-DOH bei verschiedenen Temperaturen und von gasförmigem Krypton bei Raumtemperatur.

Das XANES-Spektrum von gasförmigem Krypton zeigt abgesehen von einer schwachen Bande bei 14.342 keV, die durch Mehrfachanregung (*shake-up*) zustande kommt [34], keine Signale auf der Kante. Anhand der Unterschiede in den XANES-Spektren von gasförmigem Krypton und der Probe Kr-DOH zeigen sich ganz deutlich die Auswirkungen der geometrischen Beschränkungen, die das Kryptonatom im Käfig erfährt. Zum weiteren Vergleich wurden die XANES-Spektren von Krypton in den Hohlräumen des Cadmium(II)-hexacyanoplatinats  $\text{Cd}[\text{Pt}(\text{CN})_6]$  (Cd-HCP) und des Eisen(II)-hexacyanoplatinats  $\text{Fe}[\text{Pt}(\text{CN})_6]$  (Fe-HCP) untersucht (Abb. 4.5) [67]. Obwohl die Hohlräume in diesen Verbindungen (Cd-HCP:  $107 \text{ \AA}^3$ , Fe-HCP:  $95 \text{ \AA}^3$ ) [67] nur wenig größer sind als die kleinen Käfige im DOH, ist die *White-Line A* erheblich verbreitert und das Signal im Bereich **B** fehlt. Führt man die Existenz von Signal **B** auf einen erhöhten Mehrfachstreuanteil im Spektrum zurück, so liegt die Erklärung des Phänomens in den unterschiedlichen Käfigformen der Wirtverbindungen. Geht man davon aus, daß sich das Edelgasatom im Clathrasil nahe der Mitte der kleinen Käfige des Kr-DOH aufhält, so ist es von sehr vielen Atomen in sehr ähnlichen Abständen umgeben, die sich überwiegend



konstruktiv überlagernde Beiträge zur Mehrfachstreuung liefern. Ein Edelgasatom in einem Hexacyanoplatinat-Würfel dagegen besitzt wesentlich weniger Nachbaratome in sich stärker unterscheidenden Abständen, so daß die aufsummierten Mehrfachstreubeiträge deutlich geringer ausfallen. Einen ähnlichen Effekt, eine verbreiterte *White-Line* A und kaum Strukturierung im Mehrfachstreubereich **B**, wird auch bei Krypton-Clustern, die in Be- und Si-Einkristallen implantiert wurden, gefunden [68]. Diese zeigen zudem eine weniger strukturierte Kante und fehlende EXAFS-Oszillationen, da offenbar trotz des Drucks, den das Wirtgitter (Be bzw. Si) auf die Cluster ausübt, die Wechselwirkungen der Kryptonatome untereinander und jene zum Wirtgitter geringer sind als im Kr-DOH.

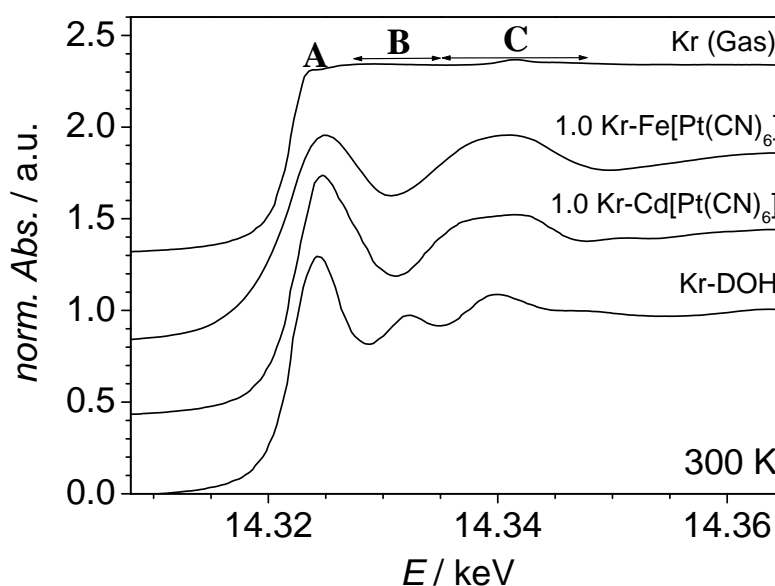


Abbildung 4.5: KrK-XANES-Spektren von Kr-DOH und den Hexacyanoplatinatverbindungen 1.0 Kr-Cd[Pt(CN)<sub>6</sub>] und 1.0 Kr-Fe[Pt(CN)<sub>6</sub>] bei 300 K und von gasförmigem Krypton.

Die zunehmende Bewegungsfreiheit der Kryptonatome läßt sich auch in den Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren von Kr-DOH erkennen (Abb. 4.6). Der Bereich von  $\bar{R} = 1.5\text{-}7.5 \text{ \AA}$  kann in drei Sektionen eingeteilt werden. Bereich **b** zeigt deutliche Strukturen, die auf Rückstreuungseffekte von den Käfigwänden hindeuten. Mit steigender

Temperatur nehmen die Intensitäten der Signale im Bereich **b** ab und die Rückstreupeaks verschwinden bei Temperaturen oberhalb von 300 K vollständig im Rauschen. Da die Fourier-Transformierten eine Radialverteilungsfunktion der Rückstreuatome um das Absorberatom repräsentieren, zeigt die Verbreiterung der Signale im Bereich **b** eine ansteigende Unordnung in der Schale der Nachbaratome, die im Sinne einer zunehmenden Bewegung der Kryptonatome im Käfig gedeutet werden kann. Die Region **c** bei 5.5-7.5 Å kann entweder auf weiter entfernte schwere Streuer, z.B. Kryptonatome in benachbarten Käfigen hindeuten, oder, was wahrscheinlicher ist, auf Multiple-Scattering-Phänomene zurückzuführen sein. Auch in dieser Region zeigt sich eine starke Temperaturabhängigkeit des Signals. Im Bereich **a**, der sich mit zunehmender Temperatur nicht so drastisch verändert, sind die Signale vermutlich auf Doppelanregung von Elektronen zurückzuführen. Die Beiträge der Mehrfachanregung treten, wenn sie nicht bei der Extraktion der EXAFS-Funktion  $\chi(k)$  berücksichtigt werden, bei kurzen Abständen auf [69]. Sie sind auch der Grund dafür, warum bisher noch keine zufriedenstellende Anpassung der theoretisch berechneten Phasen- und Amplitudenfunktionen an die experimentellen Spektren möglich waren.

Nachdem die Messungen bei 500 K durchgeführt worden waren, wurden die gleichen Proben nochmals bei tiefen Temperaturen untersucht. Anhand des Kantenhubs und der Kantenstruktur der XANES-Spektren ist davon auszugehen, daß ein kleiner Teil der Kryptonatome aus dem Gitter entwichen ist (der Beladungsgrad beträgt nun  $3.0 \text{ Kr} \pm 0.3$  pro Elementarzelle DOH) und die restlichen Kryptonatome sich im Wirtgitter DOH neu angeordnet haben. In den XANES-Spektren sind die *White-Lines A* stark verbreitert und die Absorptionskanten zeigen im Bereich **B** kaum noch Struktur (Abb. 4.7). Dies weist auf geringere Wechselwirkungen der Kryptonatome mit ihrer Umgebung hin. Die Fourier-Transformierten vermitteln ein etwas anderes Bild (Vgl. Abb. 4.6 und Abb. 4.7). Nach dem Erwärmen ist zwar die Höhe der Signale geringer und die Halbwertsbreite etwas größer geworden, was für eine breitere Abstandsverteilung der Nachbaratome um die Kryptonatome spricht, zugleich zeigt jedoch die über den Temperaturbereich gleichbleibend abnehmende Intensität der Fourier-Transformierten, daß sich die Kryptonatome während der ganzen Zeit in einer recht gut definierten Umgebung befinden müssen. Dies ist besonders in den Bereichen **b** und **c** zu erkennen. Eine Erklärungsansatz wäre die Möglichkeit, daß sich nach Entweichen eines Teils der Kryptonatome, die restlichen

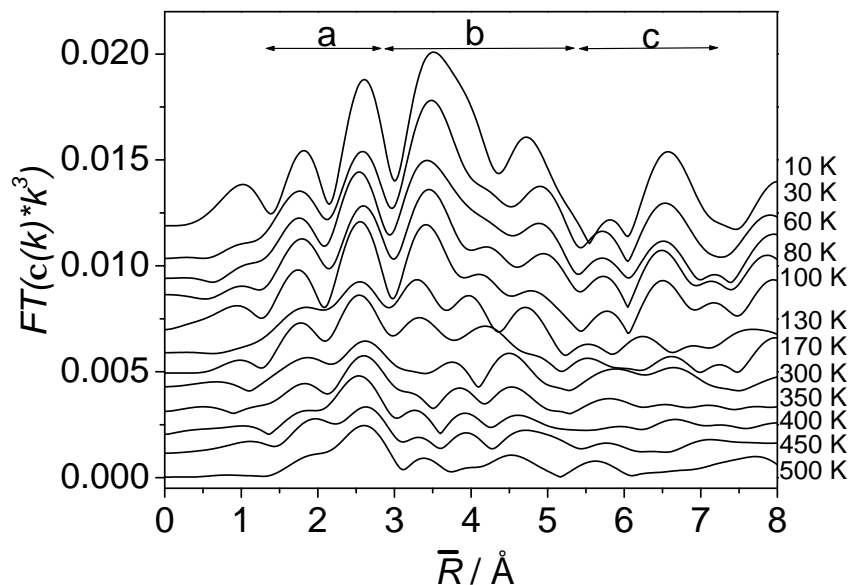


Abbildung 4.6: Fourier-Transformierte (Bereich 2.9 - 8.9 keV) der KrK-EXAFS-Spektren von Kr-DOH bei verschiedenen Temperaturen.

Edelgasatome nur in einer Käfigsorte und somit in einer stärker geordneten Umgebung als vorher befinden. Der Beladungsgrad von drei Kryptonatomen pro Elementarzelle könnte einer 100 %igen Füllung der  $[5^{12}]$ -Käfige entsprechen. Um eine eindeutige Aussage treffen zu können, ist es sinnvoll mittels Röntgeneinkristallstrukturaufklärung die Positionen des Kryptions bzw. seine Auslenkungsparameter im Gitter zu bestimmen. Bereich **a** der Fourier-Transformierten, der vermutlich auf interatomare Mehrfachanregung zurückzuführen ist, verändert sich nicht stark mit der Temperatur.

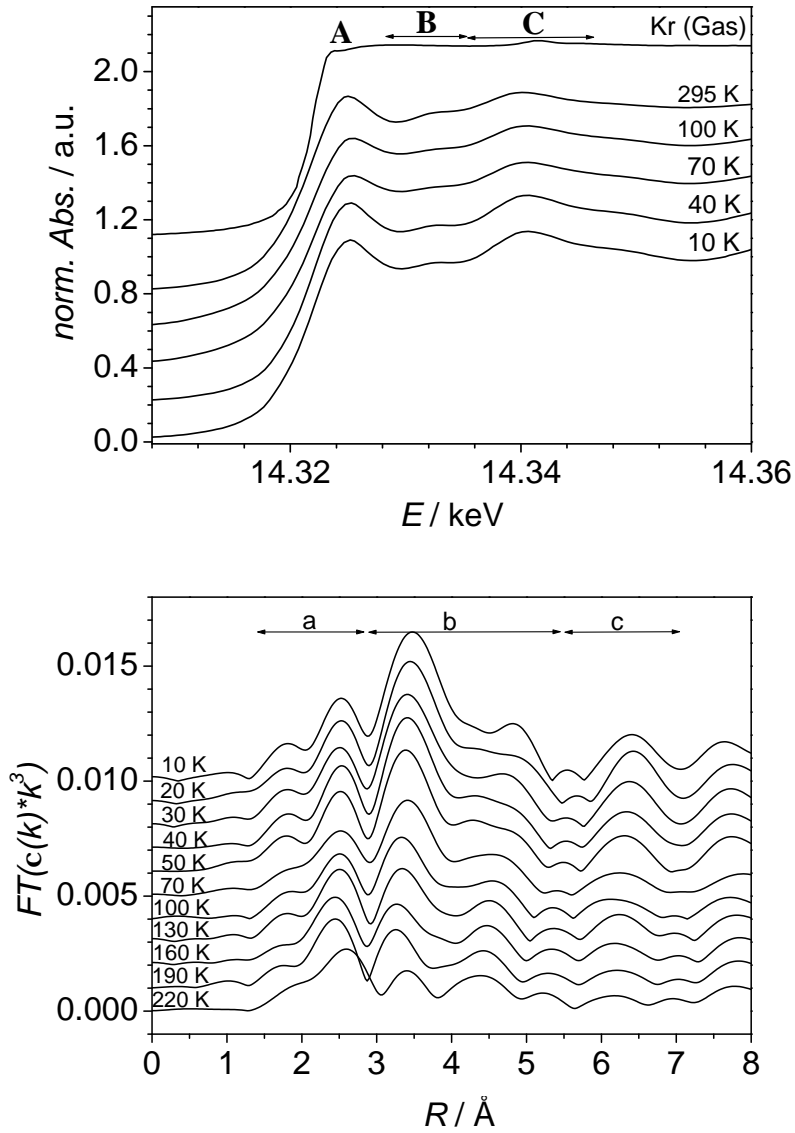


Abbildung 4.7: oben: KrK-XANES-Spektren, unten: Fourier-Transformierte (Bereich 2.9 - 8.9 keV) der EXAFS-Spektren von Kr-DOH nach Erwärmen auf 500 K und von gasförmigen Krypton bei Raumtemperatur. Die Messungen erfolgten bei verschiedenen Temperaturen.

**Xe-DOH**

Die XANES-Spektren an der  $\text{Xe}L_{III}$ -Kante wurden bei Temperaturen zwischen 70 und 300 K gemessen (Abb. 4.8). Im Vergleich zu den XANES-Spektren von Kr-DOH sind die Änderungen der Signale mit zunehmender Temperatur in den Spektren von Xe-DOH gering. Nur das Signal im Bereich **B**, das aufgrund von Mehrfachstreuungsprozessen zwischen dem Absorberatomen und den umgebenden Käfigwänden entsteht, zeigt eine leichte Verbreiterung und Intensitätsabnahme. Der scharfe Peak **A** direkt auf der Absorptionskante kann einem dipolerlaubten  $2p_{3/2} \rightarrow 6s$  elektronischen Übergang zugeordnet werden. Dessen Breite weist ebenso wie die von der Meßtemperatur unbeeinflussten Kantenstrukturen auf recht starke van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Edelgas und Wirkkäfig hin. Ein Vergleich der  $\text{Xe}L_{III}$ -XANES-Spektren von Xe-DOH mit de-

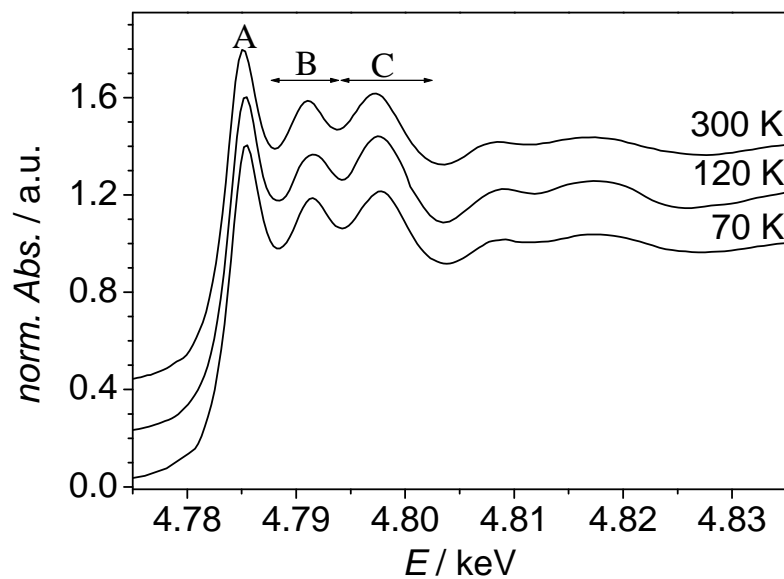


Abbildung 4.8:  $\text{Xe}L_{III}$ -XANES-Spektren von Xe-DOH bei verschiedenen Temperaturen.

nen von 1.3  $\text{Xe-Cd}[\text{Pt}(\text{CN})_6]$  und 1.5  $\text{Xe-Zn}[\text{Pt}(\text{CN})_6]$  zeigt wiederum wie bei Kr-DOH und den Krypton-Einschlußverbindungen der Hexacyanoplatinate Unterschiede im Bereich **B**. Die Volumina der Hohlräume in den Hexacyanoplatinaten betragen  $107 \text{ \AA}^3$  für das Cadmium(II)-hexacyanoplatinat und  $94 \text{ \AA}^3$  für das Zink(II)-hexacyanoplatinat. Die

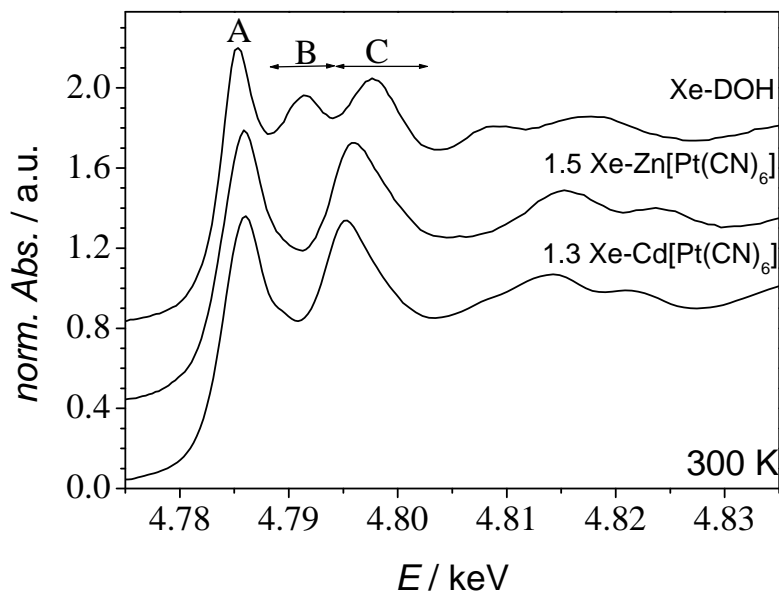


Abbildung 4.9:  $\text{Xe}L_{III}$ -XANES-Spektren von Xe-DOH und Xenon in Zink(II)- und Cadmium(II)-hexacyanoplatinat.

bei der Analyse der XANES-Spektren bereits angedeutete zunehmende Beweglichkeit der Xe-Atome in den Käfigen wird auch in den EXAFS-Spektren deutlich sichtbar. Die Fourier-Transformierten der  $\text{Xe}K$ -Kanten bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 4.4) zeigen einen breiten Peak bei  $\bar{R} = 3.5 \text{ \AA}$ , der durch Rückstreuung von Sauerstoff- und Siliciumatomen der Käfigwände entsteht. Das gegenüber einem Kryptonatom größere Xenonatom sollte sich generell näher an der Käfigmitte befinden und von dort seine van-der-Waals-Wechselwirkungen mit der Käfigwand ausüben. Nach der Rücktransformation dieses Bereichs in den  $k$ -Raum werden die erhaltenen Funktionen mit berechneten Phasen- und Amplitudenfunktionen von  $k = 3-9 \text{ \AA}^{-1}$  angepaßt (Abb. 4.10). Der Wert für  $S_0^2$  und die Abstände zu den Silicium- und Sauerstoffatomen der Käfigwände werden durch Festhalten der Koordinationszahlen von Sauerstoff und Silicium, die bei der Anpassung des bei 10 K aufgenommenen Spektrums bestimmt wurden, ermittelt. Bei den anderen Spektren wurden diese Parameter dann festgehalten und die so erhaltenen Werte für  $\sigma^2$  gegen die Meßtemperatur aufgetragen (Abb. 4.10). Die  $\sigma^2$ -Werte, die ein Maß für thermische und strukturelle Unordnung einer Koordinationsschale um einen

Absorber sind, zeigen für Sauerstoff einen kontinuierlichen Anstieg mit zunehmender Temperatur und deuten somit auf eine zunehmende Beweglichkeit der Xe-Atome in den Käfigen hin. Die  $\sigma^2$ -Werte für Silicium dagegen streuen weit und zeigen keine Korrelation zur Meßtemperatur. Dies kann durch den etwas längeren Abstand der Xenon-Atome zu den Siliciumatomen verursacht werden.

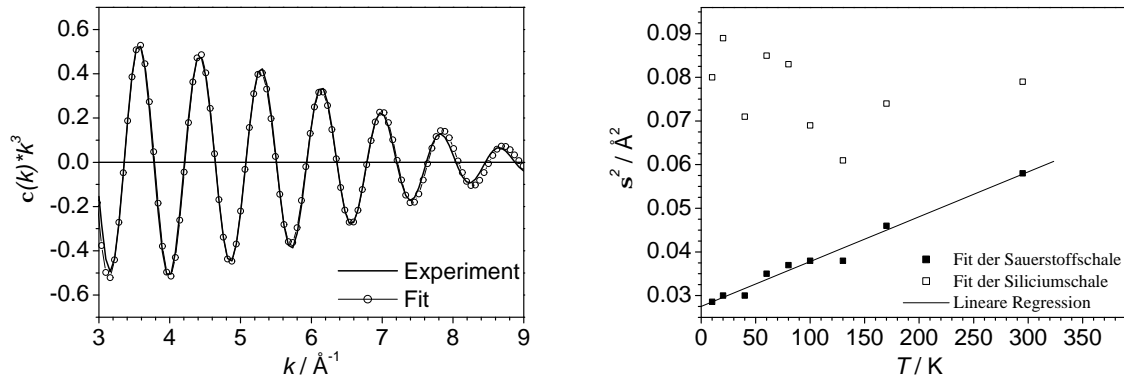


Abbildung 4.10: BT (3-4.5 Å) der Probe Xe-DOH bei 40 K (links). Extrapolation (Linie) der  $\sigma^2$ -Werte der Sauerstoff- (ausgefüllte Quadrate) und der Siliciumrückstreuer (leere Quadrate).

Tabelle 4.4: Ergebnisse der EXAFS-Analyse der XeK-Kante von Xe-DOH bei verschiedenen Temperaturen. Die mit (\*) gekennzeichneten Parameter wurden festgehalten ( $S_0^2 = 0.71$ ).

T/K	Rückstreuung durch O-Atome				Rückstreuung durch Si-Atome				R-Wert
	KZ	Abstand/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$	$E_0$ -Shift	KZ	Abstand/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$	$E_0$ -Shift	
10	30*	4.12*	0.029	6.8	20*	4.31*	0.080	13.5	4.6
40	30*	4.12*	0.030	7.5	20*	4.31*	0.071	13.5	6.0
80	30*	4.12*	0.037	7.2	20*	4.31*	0.083	13.5	8.5
130	30*	4.12*	0.038	7.6	20*	4.31*	0.061	13.5	16.7
170	30*	4.12*	0.046	7.6	20*	4.31*	0.074	13.5	21.0
300	30*	4.12*	0.058	7.4	20*	4.31*	0.079	13.5	34.1

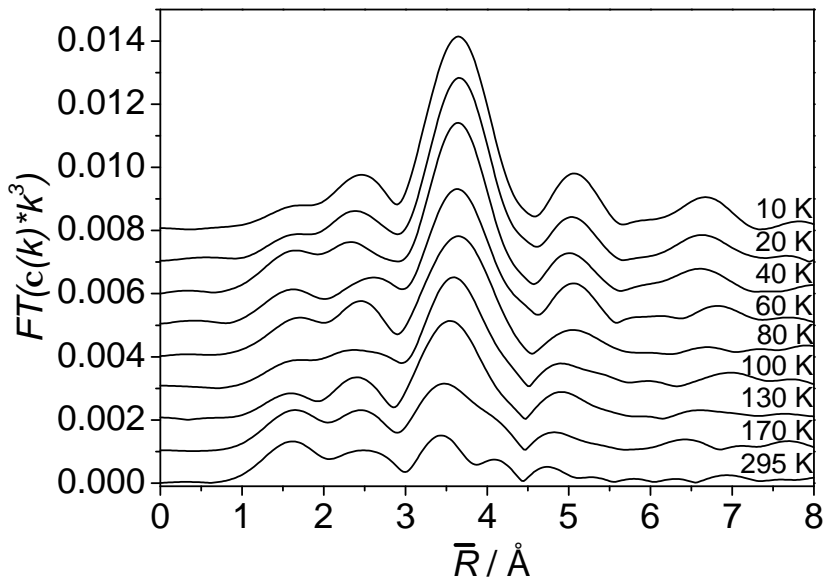


Abbildung 4.11: Fourier-Transformierte der XeK-EXAFS-Spektren von Xe-DOH bei verschiedenen Temperaturen.

### 4.3 Zusammenfassung und Ausblick

- Ebenso wie Argon [37] wirken auch Krypton und Xenon unter hohem Druck als co-Strukturdirektoren und bilden mit dem strukturdirigierendem Agens Cobaltoceniumkation das Clathrasil Dodecasil-1H (DOH). Die Edelgase sind dabei in den kleinen Käfigen des Wirtgerüsts eingeschlossen.
- Die Kryptonatome im DOH zeigen mit ansteigender Temperatur in der XANES eine deutliche Abnahme der Kantenstruktur und in der EXAFS eine Verbreiterung der Rückstreusignale. Beides weist auf eine zunehmende Bewegung der Kryptonatome in den Käfigen hin. Erwärmt man die Substanz auf 500 K, so entweicht ein Teil des Kryptons aus der Probe und die Gasatome ordnen sich neu.
- Auch Xenon zeigt im DOH eine zunehmende Beweglichkeit mit steigender Temperatur. Als ein Maß für diese Beweglichkeit und somit auch für die Stärke der van-der-Waals-Wechselwirkung mit den Käfigwänden wurde der Ordnungsparameter



$\sigma^2$  als Funktion der Temperatur untersucht. Es ergab sich für die Sauerstoffatome eine lineare Abhängigkeit.

- Auch mit  $\text{CO}_2$  gelingt es ein gashaltiges Clathrasil  $\text{CO}_2$ -DOH herzustellen. Aufgrund der aufgeweiteten Gitterkonstanten und von qualitativen Laborversuchen konnte ein Einbau des  $\text{CO}_2$  nachgewiesen werden. Weitere Charakterisierungen werden in Zukunft erfolgen.
- Alle der hier vorgestellten Verbindungen sollen mit Röntgeneinkristallanalyse untersucht werden. Für eine mögliche Verwendung der Gas-Clathrasile als Gasspeicher ist es besonders wichtig zu erfahren, was ob die Gase bei erhöhten Temperaturen aus dem  $\text{SiO}_2$ -Gerüst ganz oder teilweise entfernt werden können. Als Gase für weitere Clathrasilsynthesen bieten sich  $\text{CH}_4$  und  $\text{SF}_6$  an.



## 5 Insertionsverbindungen

Die wohl bekanntesten mikroporösen anorganischen Festkörper und zudem wichtige Vertreter der Tetraedernetzwerkstrukturen sind die *Zeolithe*. Es handelt sich um kristalline Aluminiumsilicate mit einer großen inneren Oberfläche, die eine geordnete Porenstruktur, definierte Porendurchmesser und Porenverknüpfungen besitzen. Sie können sowohl käfigartige Hohlräume als auch ein-, zwei- oder dreidimensional verknüpfte Kanäle mit geringer Porengrößenverteilung ausbilden. Die Silicium- und Aluminiumatome sitzen jeweils in den Zentren der eckenverknüpften  $[\text{SiO}_{4/2}]$ - und  $[\text{AlO}_{4/2}]$ -Tetraeder und sind über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden. Das Si/Al-Verhältnis bestimmt die negative Gerüstladung und den daraus resultierenden Gehalt an austauschbaren Kationen und sauren Zentren im Zeolith. Diese Faktoren führen zu variierbaren Eigenschaften der Zeolithe wie Hydrophilie, Kationenaustauschkapazität und Acidität.

Ersetzt man alle Aluminiumatome eines Zeolithen formal durch Silicium, so kommt man zur Gruppe der *Porosile*. Diese mikroporösen Silicate sind nicht nur aus struktureller Sicht eine ebenso attraktive Verbindungsklasse wie die Zeolithe, sie besitzen zudem, da es sich um reine Siliciumdioxidgerüste handelt, neutrale Gitter und sind aus diesem Grund hydrophob. Zwischen den Porosilen und den eingelagerten Gästen spielen daher nur van-der-Waals-Wechselwirkungen eine Rolle. Die Abwesenheit von aciden Zentren führt zu katalytisch inaktiven Materialien, die eine noch höhere thermische und chemische Stabilität als die Zeolithe aufweisen. Einen Vergleich der Eigenschaften beider Substanzklassen gibt Tabelle 5.1.

Die Gruppe der Porosile kann weiterhin in *Clathrasile*, die bereits in Kapitel 4 beschrieben wurden, und *Zeosile* eingeteilt werden. Zeosile sind Verbindungen mit kanalartigen

Poren, deren Wände aus Achterring- oder größeren Fenstern bestehen. Die Kanäle sind frei zugänglich und die eingelagerten Moleküle können sich ungehindert bewegen. Hingegen ist die Diffusion in Clathrasilen aufgrund der geringen Fenstergröße nur für sehr kleine Moleküle wie Wasserstoff oder Helium möglich.

Tabelle 5.1: Vergleich der Eigenschaften von Zeolithen und Zeosilen.

Zeolith	Zeosil
$ A ^{n+} [Al_n Si_{1-n} O_2]^{n-} \cdot mH_2O$	$SiO_2$
hydrophile Eigenschaften	hydrophobe Eigenschaften
elektrostatische Wirt-Gast-WW	van-der-Waals Wirt-Gast-WW
azide Zentren / katalytische Aktivität	hohe thermische & chemische Stabilität
Anwendung als Katalysator, Ionenaustauscher	Anwendung als Adsorptionsmedium

Durch die spezielle Geometrie der Poren in den Gerüsten der Zeolithe und der Porosile können diese auf eingelagerte Gastspezies strukturierend einwirken (Nanostrukturierung [70]). Diese gezielte Veränderung der räumlichen Anordnung der Gastspezies führt zu veränderten elektronischen, optischen und katalytischen Eigenschaften, die die Moleküle im Festkörperverband nicht aufweisen. Die Strukturierung anorganischer Verbindungen in Zeolithen ist durch starke Wirt-Gast-Wechselwirkungen geprägt. Diese Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast führt dazu, daß das anionische Porensystem nicht nur als geometrische Schablone wirkt, sondern auch die Gastmoleküle durch elektrostatische Kräfte beeinflußt. Diese letztere Wechselwirkung kann minimiert werden, wenn man ungeladene, mikroporöse Siliciumdioxidgerüste, die nur van-der-Waals-Wechselwirkung zulassen, als Gastmaterialien nutzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Insertionsverbindungen mit Iod [61, 71–76], Gold(III)-chlorid [77, 78] und Indium(III)-halogeniden [38, 79, 80] präpariert und mit der Pulverdiffraktometrie und spektroskopischen Methoden untersucht. Die Darstellung der Insertionsverbindungen erfolgte in drei Schritten (Abbildung 5.1). Nach der Synthese der Wirtverbindung (Schritt I) wird diese durch Calcination von ihrem Strukturdirektor und/oder von ihrem Porenwasser befreit (Schritt II). Anschließend können die leeren Poren über eine Gasphasenreaktion mit Gastmolekülen beladen werden (Schritt III).

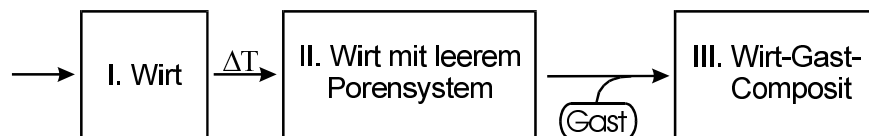


Abbildung 5.1: Schema zur Darstellung von Insertionsverbindungen in Zeosilen und Zeolithen.

## 5.1 Wirtgerüste für die Insertionsversuche

Wie bereits in vorangegangenen Arbeiten [37, 61, 71] beschrieben, sind die Zeosile Deca-Dodecasil-3R (DDR)<sup>1</sup>, Theta-1 (TON), Silica-Ferrierit (FER) und Silicalith-1 (MFI) besonders geeignet, um den Einfluß der Dimensionalität der Poren auf die Strukturierung von Gastmolekülen zu untersuchen. Die Poren der ein- bis dreidimensional vernetzten Kanalsysteme TON, FER und MFI haben in etwa die gleichen Abmessungen, so daß die Wechselwirkung zwischen Gast und Wirt in allen drei Fällen ähnlich ist. DDR weist isolierte Käfige auf (nulldimensionale Vernetzung), durch deren Fenster kleine Moleküle diffundieren können. Zusätzlich wurde für die Einlagerung von großen Gastmolekülen ( $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ , Kapitel 5.3) das großporige Zeosil Silica-UTD-1 (UTD-1) genutzt.

Neben der Variation der räumlichen Beschränkung wurde durch einen Vergleich zwischen den Zeosil-Insertionsverbindungen und den Zeolith-Insertionsverbindungen die unterschiedliche Qualität der starken Wirt-Gast-Wechselwirkungen untersucht. Im Fall der Insertionsverbindungen (Kapitel 5.2) wurden als Wirtstrukturen die Zeosile und Zeolith A (LTA) mit unterschiedlichen Alkalimetallionen (Li-LTA, Na-LTA, K-LTA, Rb-LTA, Cs-LTA) herangezogen. Die Einlagerungen von Indiumhalogeniden (Kapitel 5.4) erfolgten am Zeosil Silicalit-1 und am Zeolith ZSM-5.

### 5.1.1 Struktur der Wirte

Üblicherweise werden bei der Darstellung von Zeolith- und Zeosilstrukturen zur Vereinfachung nur die Tetraederzentren abgebildet und die zwischen diesen liegenden Sauer-

<sup>1</sup>DDR kann sowohl als Zeosil als auch als Clathrasil klassifiziert werden. In dieser Arbeit wird DDR als Zeosil bezeichnet.

stoffatome weggelassen. Da die Nomenklaturvorschläge nach IUPAC [81] zu recht langen und unübersichtlichen Formeln führen, wird hier der 3-Buchstaben-code [64] für die Zeosile DDR, TON, FER und UTD-1 sowie für die Zeolithe LTA und ZSM-5 genutzt. Das Zeosil mit der MFI-Topologie wird als Silicalit-1 bezeichnet, um eine Verwechslung mit dem ebenfalls mit dem MFI-Topologietyp kristallisierenden ZSM-5 zu vermeiden. Strukturbilder und wichtigste Daten der hier beschriebenen Zeosile und Zeolithe sind in Abbildung 5.2 dargestellt und in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

## Die Zeosile

**Deca-Dodecasil 3R (DDR)** besteht aus pseudohexagonalen Schichten von pentagonalen Dodekaedern<sup>2</sup> [5<sup>12</sup>] (Volumen ca. 80 Å<sup>3</sup>), die über SiO<sub>4</sub>-Tetraeder miteinander verknüpft sind und eine rhomboedrische Stapelfolge ABCABC aufweisen. Zwischen den Schichten befinden sich zwei weitere Käfigarten: sehr kleine [4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>1</sup>]-Käfige mit einem Volumen von ca. 25 Å<sup>3</sup> und große Käfige [4<sup>3</sup>5<sup>12</sup>6<sup>1</sup>8<sup>3</sup>] mit einem Volumen von ca. 350 Å<sup>3</sup>. Die großen [4<sup>3</sup>5<sup>12</sup>6<sup>1</sup>8<sup>3</sup>]-Käfige sind über Achterringfenster (3.6 Å × 4.4 Å) miteinander verknüpft. Da nur kleine Moleküle langsam durch die Fenster diffundieren können, darf DDR als Clathrasil bezeichnet und die Dimension der Porenverknüpfung als nulldimensional beschrieben werden. Andererseits läßt sich der Strukturdirektor durch Calcination entfernen, was definitionsgemäß für ein Zeosil spricht. Je nach Größe der in das Gitter eingelagerten Gastmoleküle kann DDR also als Clathrasil oder Zeosil betrachtet werden.

**Theta-1 (TON)** besitzt ein eindimensionales Porensystem aus linearen Kanälen mit einem Durchmesser von 4.7 × 5.5 Å. Die Kanäle verlaufen parallel zueinander und sind untereinander nicht vernetzt. Aus diesem Grunde sind Wechselwirkungen zwischen den Gästen nur in Richtung des Kanals möglich.

**Silica-Ferrierit (FER)** besteht aus linearen, parallelen Zehnerringkanälen mit einem Durchmesser von 4.2 × 5.4 Å und linearen, parallelen Achterringkanälen mit einem Durchmesser von 3.5 × 4.8 Å. Die beiden Kanalsysteme sind senkrecht zueinander an-

---

<sup>2</sup>Die in eckigen Klammern angegebene Abkürzung beschreibt Teile der Gerüsttopologie [65]. Die Basis beschreibt den Ringtypus (hier: Fünfferringe), der Exponent die Anzahl der verknüpften Ringe (hier: 12): [5<sup>12</sup>] = pentagonales Dodekaeder.

geordnet und bilden somit eine zweidimensionale Verknüpfung, die den eingelagerten Gastmolekülen Diffusion und Wechselwirkungen in zwei Dimensionen ermöglicht.

Das dreidimensionale Porensystem des **Silicalit-1 (MFI)** besteht aus linearen Zehnringkanälen, die parallel zueinander verlaufen und durch senkrecht dazu verlaufende sinusoidale Zehnringkanäle verbunden werden. Die Kanäle bilden ein dreidimensionales Porensystem mit großen Kreuzungsbereichen ( $\varnothing = 9 \text{ \AA}$ ), in dem eine dreidimensionale Diffusion und Wechselwirkung möglich ist.

**Silica-UTD-1 (UTD-1)** ist mit seinen linearen, parallelen Vierzehnringkanälen das Zeosil mit dem bisher größten Porendurchmesser ( $\varnothing = 10.0 \times 7.5 \text{ \AA}$ ). Hier sind, ähnlich wie in den Kanälen des TON, Gast-Gast-Wechselwirkungen nur entlang des Kanals möglich. Aufgrund des großen Porendurchmessers ist UTD-1 besonders geeignet für die Insertion größerer Moleküle.

## Die Zeolithe

Der **Zeolith A (LTA)** besitzt drei lineare Kanalsysteme, die jeweils aus parallelen Achtringkanälen bestehen. Die Kanalsysteme stehen senkrecht aufeinander und bilden an ihren Kreuzungspunkten große Hohlräume ( $\varnothing = 11.4 \text{ \AA}$ ), die sogenannten  $\alpha$ -Käfige. Diese  $[4^{12}6^88^6]$ -Käfige haben die Form eines gekappten Kuboktaeders. Neben den großen  $\alpha$ -Käfigen treten noch kleine  $\beta$ -Käfige  $[4^66^8]$  auf. Im Zeolith-A ist das Si:Al-Verhältnis gleich eins und Silicium- und Aluminiumatome alternieren regelmäßig [82].

**ZSM-5 (MFI)** hat ebenso wie Silicalit-1 MFI-Topologie und besitzt ein dreidimensionales Porensystem. Der in dieser Arbeit benutzte, industriell gefertigte ZSM-5 (Südchemie) hat ein Si:Al-Verhältnis von 14:1.

Tabelle 5.2: Charakteristika der verwendeten Wirtsstrukturen.

Wirt	strukturelle Merkmale	Dimensionalität des Porensystems	Kanaldurchmesser /Å	Literaturverweise
DDR	[4 <sup>3</sup> 5 <sup>12</sup> 6 <sup>1</sup> 8 <sup>3</sup> ]-Käfige, zwei-dimensional über Achterringe verknüpft	$\left\{ \begin{array}{c} 0 \\ \infty \end{array} \right\}$	3.6 × 4.4	[83, 84]
TON	lineare, parallele Zehneringkanäle	$\left\{ \begin{array}{c} 1 \\ \infty \end{array} \right\}$	4.7 × 5.5	[85, 86]
FER	lineare, parallele Zehneringkanäle und dazu senkrecht lineare Achterringkanäle	$\left\{ \begin{array}{c} 2 \\ \infty \end{array} \right\}$	4.2 × 5.4 und 3.5 × 4.8	[87–89]
MFI	lineare Zehneringkanäle und dazu senkrecht sinusoidale Zehneringkanäle; Hohlräume an den Kreuzungspunkten ( $\varnothing \approx 9 \text{ \AA}$ )	$\left\{ \begin{array}{c} 3 \\ \infty \end{array} \right\}$	5.3 × 5.6 und 5.1 × 5.5	[90–94]
UTD-1	lineare, parallele Vierzehneringkanäle	$\left\{ \begin{array}{c} 1 \\ \infty \end{array} \right\}$	7.5 × 10.0	[83, 84]
LTA	lineare, parallele Achterringkanäle in allen drei Raumrichtungen; $\alpha$ -Käfige an den Kreuzungspunkten ( $\varnothing = 11.4 \text{ \AA}$ )	$\left\{ \begin{array}{c} 3 \\ \infty \end{array} \right\}$	4.1 × 4.1	[82, 95, 96]



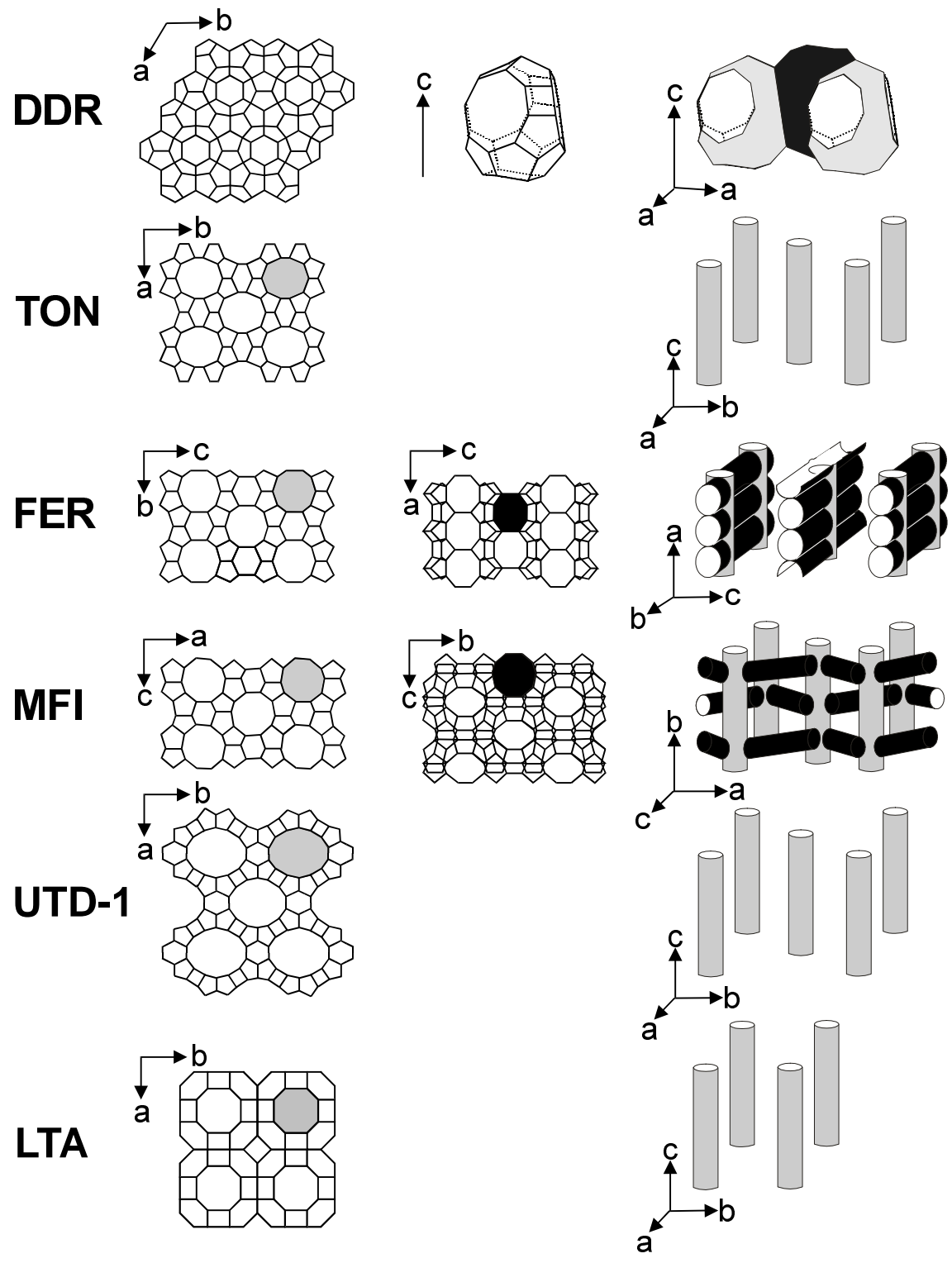


Abbildung 5.2: Übersicht über die Strukturen der Wirtverbindungen DDR, TON, FER, MFI, UTD-1 und LTA (links und mitte). Es sind nur die Tetraederzentren gezeichnet, nicht die Sauerstoffatome, die die Tetraederzentren verbinden. Auf der rechten Seite sind die Kanalsysteme der Wirtgitter dargestellt.

### 5.1.2 Synthesen der Zeosil-Wirtssysteme

Für die strukturdirigierende Hydrothermalsynthese der Zeosile sind organische Moleküle und Kationen als Strukturdirektoren von großer Bedeutung [97]. Die Art des Strukturdirektors bestimmt den Gittertyp und die Geometrie der Poren. Um den Strukturdirektor nach der Synthese zu entfernen, wird dieser üblicherweise durch Calcination oxidativ abgebaut. Die strukturdirigierenden Hydrothermalsynthesen der Wirtverbindungen Deca-Dodecasil 3R (DDR), Silica-Theta-1 (TON), Silica-Ferrierit (FER), Silicalit-1 (MFI) und Silica-UTD-1 (UTD-1) werden in teflonausgekleideten Stahlautoklaven durchgeführt.

#### DDR (Deca-Dodecasil-3R)

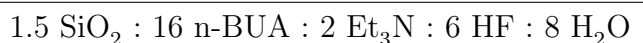
Die Synthese von Deca-Dodecasil-3R erfolgt mit 1-Aminoadamantan (AAD) als Strukturdirektor im folgenden molaren Eduktverhältnis [61]:



23.7 g  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $M = 37.04 \text{ g/mol}$ ) und 14 g AAD ( $M = 151.25 \text{ g/mol}$ ) werden in 110 ml  $\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 18.02 \text{ g/mol}$ ) unter Rühren gelöst. Mit 40 %-iger HF ( $M = 20.01 \text{ g/mol}$ ) wird ein pH-Wert von 7 eingestellt (ca. 4 ml HF). Zuletzt erfolgt die portionsweise Zugabe von 38 g gefälltem  $\text{SiO}_2$  ( $M = 60.08 \text{ g/mol}$ ) wobei starkes Rühren notwendig ist, da sich das Gel durch die Zugabe von gefälltem  $\text{SiO}_2$  immer mehr verfestigt. Nach Zugabe von DDR-Impfkristallen wird die Reaktionsmischung in einen mit Polytetrafluorethylen (PTFE) ausgekleideten Aluminiumautoklaven der *Firma Perkin-Elmer* mit einem Nenninhalt von 200 ml bis zu einem Füllstand von 80-90 % gefüllt und für vier Wochen in einem Umluftofen bei 160 °C belassen. Nach der Reaktion wird der Autoklav aus dem Ofen genommen, die überstehende Lösung abdekantiert und das grobkristalline Produkt durch Aufkochen in Wasser von schwerlöslichen Adamantylammoniumfluorid-Anteilen befreit. Nach Abfiltrieren, Neutralwaschen mit Wasser und Trocknen bei 70 °C im Umluftofen werden etwa 30 g an phasenreinem 1-Aminoadamantan-Deca-Dodecasil-3R (AAD-DDR) erhalten.

**TON (Silica-Theta-1)**

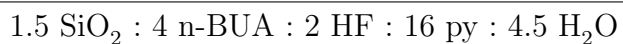
Theta-1 (TON) wird mit *n*-Butylamin (*n*-BUA) als strukturdirigierendes Agens solvothermal in Triethylamin (Et<sub>3</sub>N)-Lösung hergestellt [71].



Es werden 73.1 g *n*-BUA ( $M = 73.14 \text{ g/mol}$ ) mit 9 g H<sub>2</sub>O ( $M = 18.02 \text{ g/mol}$ ) in einem Polyethylen-Becher (PE-Becher) verrührt. 12.6 g Et<sub>3</sub>N ( $M = 101.21 \text{ g/mol}$ ) werden hinzugefügt, das Becherglas wird mit Eis gekühlt und 15.6 g 48 %-ige HF ( $M = 20.01 \text{ g/mol}$ ) werden langsam zugetropft. Anschließend erfolgt die schrittweise Zugabe von 5.6 g gefälltem SiO<sub>2</sub> ( $M = 60.08 \text{ g/mol}$ ). Die gelartige Masse wird mit TON-Impfkristallen versehen und auf vier Stahlautoklaven (Nennvolumen 50 ml) mit PTFE-Einsatz verteilt (Füllstand 80-90 %) und für 14 Tage im Umluftofen auf 160 °C erwärmt. Danach wird die überstehende Lösung abdekantiert und das Produkt durch Aufkochen in Wasser von organischen Rückständen gereinigt. Nach Waschen mit destilliertem Wasser und Filtrieren wird das weiße, kristalline Pulver zum Trocknen bei 70 °C in den Trockenschrank gestellt. Die Ausbeute beträgt etwa 3.2 g an phasenreinem TON.

**FER (Silica-Ferrierit)**

Die Synthese von silicalitischem Ferrierit (FER) wird solvothermal in Pyridin (py) und *n*-Butylamin (*n*-BUA) durchgeführt [71,98]. Das molare Eduktverhältnis beträgt:



14.6 g *n*-BUA ( $M = 73.14 \text{ g/mol}$ ) werden mit 4.1 g H<sub>2</sub>O ( $M = 18.02 \text{ g/mol}$ ) und 4.2 ml 48 %-iger HF ( $M = 20.01 \text{ g/mol}$ ) in einem PE-Becher verrührt. 63.4 g Pyridin ( $M = 79.10 \text{ g/mol}$ ) wird hinzugegeben und die Mischung wird gut gerührt. Anschließend wird 4.5 g gefälltes SiO<sub>2</sub> ( $M = 60.08 \text{ g/mol}$ ) hinzugefügt. Die flüssige Reaktionsmischung wird mit Impfkristallen in einen Stahlautoklaven (Nenninhalt 50 ml) gefüllt und sechs Wochen bei 180 °C im Umluftofen erhitzt. Nach dem Abkühlen

des Autoklaven wird die überstehende Lösung abdekantiert, das entstandene Produkt durch Aufkochen in  $\text{H}_2\text{O}$  und verdünnter  $\text{NaOH}$  gereinigt. Nach Waschen und Trocknen werden etwa 0.5 g an phasenreinem n-BUA-haltigen FER erhalten.

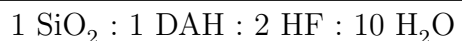
### Silicalit-1

Das folgende molare Eduktverhältnis führt zur Bildung von Silicalit-1. Der Strukturdirektor ist Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) [71].



7.0 g TPABr ( $M = \text{g/mol}$ ) und 0.9 g  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $M = 37.04 \text{ g/mol}$ ) werden in 150 g  $\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 18.02 \text{ g/mol}$ ) gelöst. Zu dieser Lösung wird 13.7 g gefälltes  $\text{SiO}_2$  ( $M = 60.08 \text{ g/mol}$ ) portionsweise hinzugegeben. Es wird mit 40 %-iger HF ( $M = 20.01 \text{ g/mol}$ ) ein pH-Wert von 5-7 eingestellt und das Synthesegel gut vermischt. Das Gel wird mit Silicalit-1-Impfkristallen in einen mit PTFE ausgekleideten Stahlautoklaven mit einem Nenninhalt von 50 ml (Füllstand 80-90 %) gefüllt und für drei Wochen bei 170 °C in einem Umluftofen belassen. Nach der Reaktion wird die überstehende Lösung abdekantiert, das kristalline Produkt durch Aufkochen in Wasser gereinigt, neutralgewaschen und bei 70 °C getrocknet. Es werden etwa 15 g an phasenreinem Tetrapropylammonium-Silicalit-1 (TPA-MFI) erhalten.

Eine weitere Möglichkeit Silicalit-1 zu erhalten, ist die Verwendung von 1,6-Diaminohexan als strukturdirigierendem Agens. Dieser Strukturdirektor wird auch zur Synthese von TON genutzt. Fügt man der Mischung keine TON-Impfkristalle zu und verändert leicht die Synthesebedingungen, so erhält man anstelle von reinem Silica-Theta-1 (TON) phasenreinen Silicalit-1 [99, 100]. Das molare Verhältnis der eingesetzten Edukte ist folgendes:



34 g 1,6-Diaminohexan ( $M = 116.21 \text{ g/mol}$ ) werden in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 18.02 \text{ g/mol}$ ) gelöst, und die Lösung wird unter Eiskühlung tropfenweise mit 48 %-iger HF ( $M =$

20.01 g/mol) versetzt, bis ein pH-Wert von 8-9 erreicht ist. Nach Abkühlen der Lösung wird 17 g gefälltes Kieselgel ( $M = 60.08$  g/mol) mit einem Spatel untergerührt, bis ein zähes, homogenes Gel entstanden ist. Dieses Gel wird in einen Aluminiumautoklaven der *Firma Perkin-Elmer* (Nenninhalt: 200 ml) gefüllt. Der Autoklav wird nach vier Tagen bei 170 °C aus dem Umluftofen genommen, das Produkt mit Wasser gekocht, neutral gewaschen und bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Es ergeben sich etwa 14 g 1,6-Diaminohexan-MFI (DAH-MFI).

### UTD-1 (Silica-UTD-1)

Der Strukturdirektor, der zur Bildung des UTD-1 führt, ist das Cobaltoceniumhydroxid ( $[\text{Co}(cp^*)_2]\text{OH}$ ) bzw. -fluorid ( $[\text{Co}(cp^*)_2]\text{F}$ ). Hier soll nur die Hydroxid-Route beschrieben werden [101]. Das molare Eduktverhältnis ist folgendes:



12.5 ml einer 0.293 mol/l wäßrigen  $[\text{Co}(cp^*)_2]\text{OH}$ -Lösung ( $M = 346.44$  g/mol) werden mit 3.1 ml einer 0.81 M Natriumhydroxid-Lösung ( $M = 40.00$  g/mol) und 13.8 g  $\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 18.02$  g/mol) vermischt. Nach Zugabe von 1.652 g gefälltem Kieselgel ( $M = 60.08$  g/mol) wird ca. eine Stunde gerührt. Das Reaktionsgel wird in einem mit Poly-Fluor-Alkoxy (PFA) ausgekleideten Stahlautoklaven mit einem Nenninhalt von 10 ml gefüllt, und die Reaktionsmischung für zwei Wochen bei 150 ° im Umluftofen erwärmt. Nach der Reaktion werden die entstandenen gelben Kristallite in Wasser gekocht, gewaschen und bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet.

Tabelle 5.3: Für die Zeosilsynthese verwendete Chemikalien.

• 1-Aminoadamantan	$C_{10}H_{17}N$	purum	Fluka
• Ammoniumfluorid	$NH_4F$	z.A.	Merck
• 1,6-Diaminohexan	$C_6H_{12}N_2$	purum	Fluka
• Flußsäure (40%ig)	HF	z.A.	Riedel-DeHaen
• Flußsäure (48%ig)	HF	z.A.	Aldrich
• Natriumhydroxid	NaOH	z.A.	Riedel-DeHaen
• <i>n</i> -Butylamin	$C_4H_{11}N$	z.S.	Fluka
• Pyridin	$C_5H_5N$	puriss.	Aldrich
• Triethylamin	$C_6H_{15}N$	purum	Sigma-Aldrich
• Tetrapropylammoniumbromid	$C_{12}H_{28}NBr$	purum	Fluka
• Kieselsäure, gefällt (Cab-O-Sil M5)	$SiO_2$		BDH-Chemicals

### Calcination der Porosile

Die dargestellten Porosile müssen, um sie für Einlagerungsversuche nutzen zu können, von ihren organischen Strukturdirektoren befreit werden. Dazu werden die Proben gut gemörsert und auf Temperaturen um 1000 °C unter Sauerstoffzutritt erhitzt (calciniert). Das feine Mörsern dient der Reduktion von störenden Diffusionseffekten und der Maximierung der Oberfläche des  $SiO_2$ . So kann der Sauerstoff leichter eindiffundieren, und die organische Gastkomponente kann durch oxidativen Abbau entfernt werden. Ziel ist es, eine möglichst vollständige Calcination der organischen Gastkomponenten zu erreichen, ohne das Zeosilgitter durch zu hohe Temperaturen oder zu lange Calcinationszeiten zu destabilisieren. Einzelheiten sind Tabelle 5.1.2 zu entnehmen [37, 61, 71].

Beim oxidativen Abbau des Strukturdirektors im UTD-1, des Cobaltoceniumions, entsteht nicht flüchtiges Cobaltoxid [102], das mit Salzsäure ausgewaschen werden muß. Dazu wird der calcinierte UTD-1 in konzentrierter HCl (12 M) drei Stunden gerührt. Der Feststoff wird von der entstandenen grünen Lösung ( $CoCl_2$ -Lösung) durch Filtration abgetrennt und mit ca 50 ml halbkonzentrierter HCl (7 M) gewaschen. Anschließend wird der gewaschene Feststoff in halbkonzentrierter HCl (7 M) unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach zwölf Stunden wird filtriert, mit destilliertem Wasser neutral gewaschen, und das weiße Pulver bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Die dargestellten Zeosile

Tabelle 5.4: Calcinationsbedingungen für die Zeosile

Wirt	idealisierte Zusammensetzung	Calcinationstemperatur Reaktionsdauer
DDR	120 [SiO <sub>2</sub> ] · 6C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N	650 °C, 1d
TON	24 [SiO <sub>2</sub> ] · C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> F	950 °C, 5d
FER	36 [SiO <sub>2</sub> ] · 3 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N · C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	800 °C, 2d
MFI	96 [SiO <sub>2</sub> ] · 4 C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> NF	600 °C, 1d
UTD-1	64 [SiO <sub>2</sub> ] · 2 [Co(cp*) <sub>2</sub> ]OH	550 °C, 1d + Extraktion

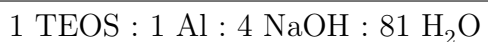
konnten anhand ihrer Pulverdiffraktogramme als phasenrein identifiziert werden.

### 5.1.3 Synthese der Zeolith-Wirtssysteme

Die Herstellung des Na-LTA, die Ionenaustauschreaktionen am LTA und die Iodinsertion in den LTA wurden im Arbeitskreis von Prof. A. Popitsch<sup>3</sup> von A. Basch durchgeführt. Der für die Untersuchungen der Indiumhalogenid-Einlagerung notwendige ZSM-5 (Fa. Südchemie) wurde von Dr. C. Schmidt aus dem Arbeitskreis von Prof. W. Grünert<sup>4</sup> für die Insertionsreaktion vorbereitet. Die Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen und ihre Trocknungsbedingungen sind in Tabelle 5.5 zusammengestellt.

#### Synthese von Na-LTA

Zeolith-A wird nach einer Vorschrift von P. Lane [103] im folgenden molaren Eduktverhältnis hergestellt.



Dabei werden 82.6 ml Tetraethoxysilan (TEOS, M = 208.37 g/mol) mit 118.6 g einer wäßrigen 12.5 M NaOH-Lösung (M = 40.00 g/mol) und 750 ml destilliertem Wasser (M = 18.02 g/mol) in Stickstoffatmosphäre drei Stunden bei 60 °C gerührt. In einem weiteren Reaktionsgefäß wird in einer Mischung aus 118.6 g einer wäßrigen 12.5 M

<sup>3</sup>Institut für Chemie/Anorganische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz

<sup>4</sup>Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum

NaOH-Lösung ( $M = 40.00 \text{ g/mol}$ ) und 750 ml destilliertem Wasser 20.87 g Aluminium ( $M = 26.98 \text{ g/mol}$ ) gelöst und unter Schutzgasbedingungen ebenfalls drei Stunden bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nachdem beide Lösungen auf Raumtemperatur abgekühlt sind, werden sie unter starkem Rühren vermischt. Die entstandene Suspension wird in Stickstoffatmosphäre bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  für 19 Stunden gerührt. Nach der Reaktion wird die überstehende Lösung abdekantiert, der Feststoff mehrmals mit heißer  $0.1 \text{ M}$  Natronlauge gewaschen, filtriert und wiederum mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Die Ausbeute beträgt etwa  $3.8 \text{ g Na-LTA}$ .

### **Ionenaustausch am LTA**

Ausgehend vom Na-LTA können Li-LTA, K-LTA, Rb-LTA und Cs-LTA durch Austausch der  $\text{Na}^+$ -Ionen gegen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  bzw.  $\text{Cs}^+$ -Ionen hergestellt werden. Dazu wird der Na-LTA in Wasser aufgeschlämmt, mit einer  $0.5 \text{ M}$  Alkalimetallnitratlösung versetzt und bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung abzentrifugiert, der Feststoff mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Diese Prozedur wird drei Mal durchgeführt, um einen möglichst hohen Austauschgrad zu erreichen. Zur Entfernung des Wassers aus den Kanälen der Zeolithe werden die Substanzen im Vakuum für zwei Stunden auf  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt.

### **Synthese H-ZSM-5**

Der Zeolith  $\text{NH}_4$ -ZSM-5 (Südchemie) mit MFI-Topologie wurde zwei Stunden bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  calciniert, um die H-Form des ZSM-5 zu erhalten. Damit eine Dealuminierung vermieden wird, wird zunächst langsam auf  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, bei dieser Temperatur zehn Minuten getempert und dann weiter auf  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei entweicht Ammoniak und es entsteht H-ZSM-5. Im gleichen Schritt wird ein großer Teil des in den Poren befindlichen Wassers entfernt.



Tabelle 5.5: Zusammensetzung der verwendeten Zeolithe [73].

Zeolith	idealisierte Zusammensetzung	Calcinationstemperatur
		Reaktionsdauer
Li-LTA	$\text{Li}_{60.03}\text{Na}_{35.96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}(\text{H}_2\text{O})_{127}$	450 °C / 2h
Na-LTA	$\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}(\text{H}_2\text{O})_{176}$	450 °C / 2h
K-LTA	$\text{K}_{89.17}\text{NaAl}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}(\text{H}_2\text{O})_{127}$	450 °C / 2h
Rb-LTA	$\text{Rb}_{64.90}\text{NaAl}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}(\text{H}_2\text{O})_{134}$	450 °C / 2h
Cs-LTA	$\text{Cs}_{44.62}\text{NaAl}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}(\text{H}_2\text{O})_{155}$	450 °C / 2h
H-ZSM-5	$(\text{NH}_4)_7\text{Al}_7\text{Si}_{89}\text{O}_{192}(\text{H}_2\text{O})_m$	500 °C / 2h

## 5.2 Iod in mikroporösem SiO<sub>2</sub> und im Zeolith LTA

Die Einlagerung von Iod in die Zeosile DDR, TON, FER und Silicalit-1 wurde bereits in unserem Arbeitskreis in den Dissertationen von Dr. G. van de Goor (außer: FER) [61] und Dr. G. Wirnsberger [71] vorgestellt und mit Pulverdiffraktometrie und spektroskopischen Methoden charakterisiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Proben erneut präpariert und mittels EXAFS charakterisiert. Zusätzlich wurde Iod über die Gasphase in UTD-1 und in LTA [73] eingelagert.

### 5.2.1 Beladung und Charakterisierung

#### Iod in Zeosilen

Zur Darstellung der Probe wurden 100 bis 200 mg der calcinierten Wirtverbindungen in einseitig geschlossene Glasampullen gefüllt. Durch einen Glaswollpfropfen von den Wirtverbindungen getrennt, wird jeweils 1 g Iod ( $M = 253.80 \text{ g/mol}$ ) eingefüllt, und die Ampullen werden unter Vakuum abgeschmolzen. Die Gasphaseneinlagerungen finden bei 150 °C für sechs Tage in einem Muffelofen statt. Beim Abkühlen der Ampullen wird darauf geachtet, daß zuerst die Seite mit der Gastkomponente abkühlt, so daß sich die Iodmoleküle aus der Gasphase möglichst weit entfernt von der Wirtverbindung abscheiden. Somit wird gewährleistet, daß sich keine Iodmoleküle auf der äußeren Oberfläche der Zeosile absetzen.

Der Erfolg der Einlagerung wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft. Da die Pulverdiffraktogramme der Iodinsertionsverbindungen von DDR, TON, FER und Silicalit-1 bereits in [71] abgebildet und diskutiert wurden, wird hier nur das Ergebnis der Einlagerung von Iod in UTD-1 gezeigt (Abbildung 5.3).

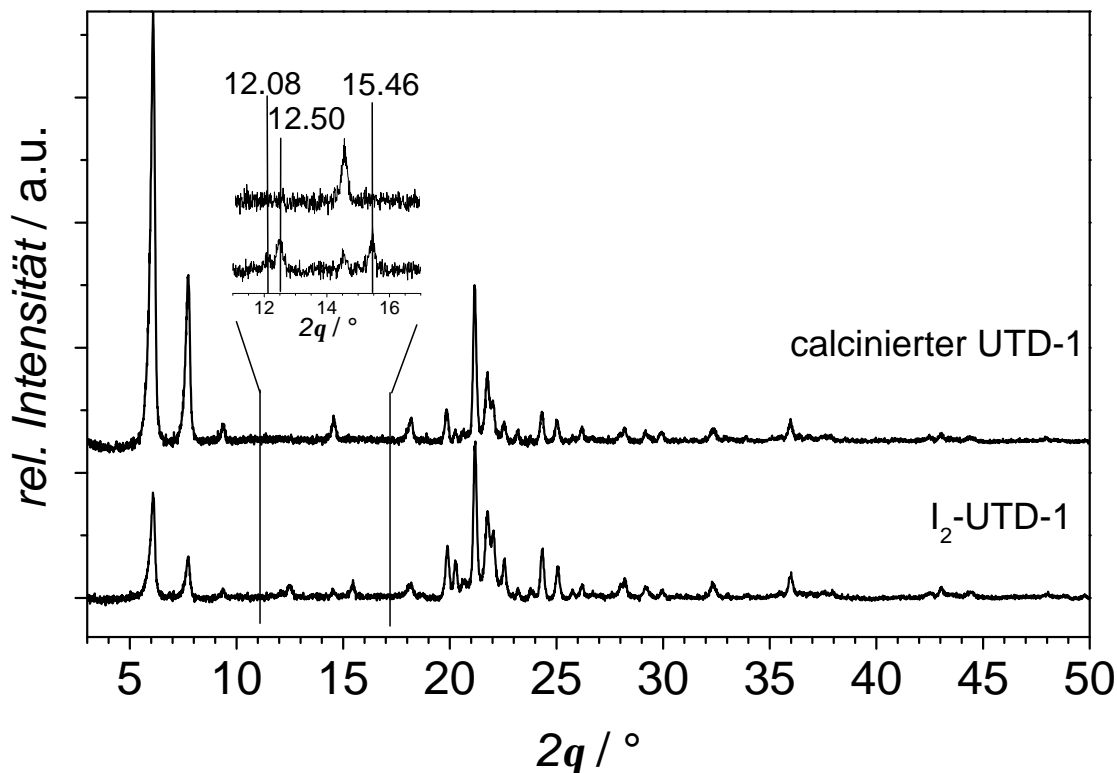


Abbildung 5.3: Röntgenpulverdiffraktogramm von calciniertem UTD-1 und der Insertionsverbindung I<sub>2</sub>-UTD-1. Die Intensität beider Pulverdiffraktogramme wurde auf den Reflex bei 21.20 °2θ normiert.

Das Pulverdiffraktogramm von UTD-1 zeigt nach der Insertion von Iod signifikante Änderungen der Reflexintensitäten bei kleinen Bragg-Winkeln. Dieser Effekt deutet auf eine erhöhte Elektronendichte im Porensystem und somit auf eine Insertion der Iodmoleküle in die Kanäle des UTD-1 hin. Im Falle eines ungeordneten Anhaftens der Iodmoleküle auf der äußeren Oberfläche des Zeosils sollten die relativen Reflexintensitäten sich nicht ändern, da die erhöhte Gesamtabsorption des Materials alle Reflexe mehr oder

weniger gleichermaßen betreffen würde. Zusätzlich zu den Reflexen des Wirtgitters treten im Beugungsdiagramm der Insertionsverbindung I<sub>2</sub>-UTD-1 noch drei weitere Reflexe bei 12.08, 12.50 und 15.46 °2θ auf, die weder der Struktur des UTD-1 [63,104], noch der des festen Iods (Röntgenpulverdatenbank JCPDS: Referenz Nr. 43-305) zugeordnet werden können. Die Reflexe deuten auf eine geordnete Anordnung der Iodmoleküle in den Kanälen des UTD-1 hin.

Das Raman-Spektrum von I<sub>2</sub>-UTD-1 (Abb. 5.4) zeigt eine Bande bei 177 cm<sup>-1</sup>, eine weitere bei 110 cm<sup>-1</sup> sowie eine breite Schulter bei 140 cm<sup>-1</sup>. Im Vergleichspektrum des festen Iods (Abb. 5.4 bzw. Tabelle 5.6) ist eine Raman-Bande bei 181 cm<sup>-1</sup> und eine Schulter bei 186 cm<sup>-1</sup> zu sehen. Flüssiges Iod (Tabelle 5.6) zeigt bei einer Temperatur von 120 °C eine Bande bei 180 cm<sup>-1</sup> und eine weitere bei 110 cm<sup>-1</sup> [105]. Ob die leichte Verschiebung des Maximums der Iod-Iod-Streckschwingung der Einlagerungsverbindung I<sub>2</sub>-UTD-1 ( $\nu_{I-I} = 177 \text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber der Streckschwingung in festem ( $\nu_{I-I} = 181 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw. flüssigem Iod ( $\nu_{I-I}^{120^\circ\text{C}} = 180 \text{ cm}^{-1}$ ) real ist oder aufgrund des breiten Untergrundsignals in diesem Bereich vorgetäuscht wird, kann nicht entschieden werden.

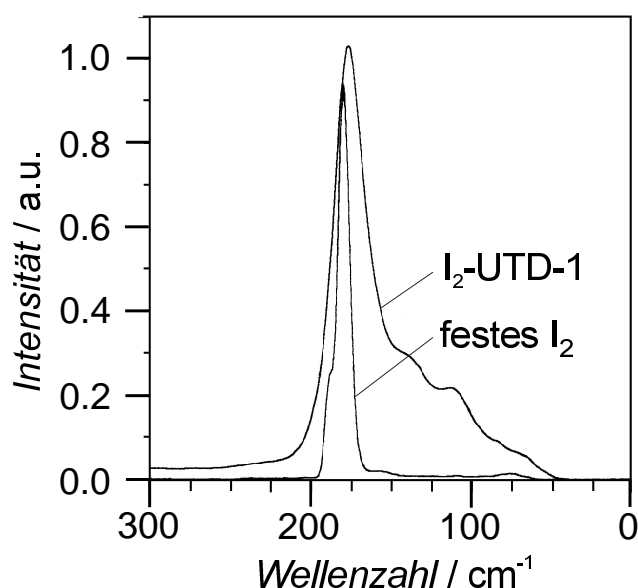


Abbildung 5.4: Raman-Spektrum von I<sub>2</sub>-UTD-1 und von festem I<sub>2</sub>.

Die Bande bei  $110\text{ cm}^{-1}$ , die auch im Raman-Spektrum der Probe  $\text{I}_2$ -UTD-1 auftaucht, wird im Spektrum des flüssigen Iods linearen  $\text{I}_3^-$ -Spezies zugeordnet [105]. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß die Iodmoleküle im UTD-1 ähnlich wie im flüssigen Iod miteinander wechselwirken können. Generell sind die im Raman-Spektrum von  $\text{I}_2$ -UTD-1 auftretenden großen Halbwertsbreiten und die starken Überlagerungen vieler Banden im Bereich kleinerer Wellenzahlen Anzeichen für eine große strukturelle Unordnung stark miteinander wechselwirkender Iodmoleküle. In Tabelle 5.6 sind die Bandenlagen der diskutierten Verbindungen mit denen von Einlagerungsverbindungen des Iods, von Iod gelöst in Tetrachlorkohlenstoff und von weiteren reinen Iodphasen verglichen. Trotz der gleichen Porendimension liegt die I-I-Streckschwingung in  $\text{I}_2$ -TON bei deutlich höheren Wellenzahlen als  $\text{I}_2$ -UTD-1. Der Grund dafür ist, daß die Iodmoleküle, die in den großen Kanälen des UTD-1 genügend Platz haben nebeneinander angeordnet zu sein, im TON nicht miteinander wechselwirken können.

Tabelle 5.6: Raman-Banden für  $\text{I}_2$ -UTD-1,  $\text{I}_2$ -Silicalit-1 und reine Iodphasen.

Verbindung	Raman Bande / $\text{cm}^{-1}$	Literatur
$\text{I}_2$ -UTD-1	177, 140 (Schulter), 110	diese Arbeit
$\text{I}_2$ , flüssig ( $120\text{ }^\circ\text{C}$ )	180, 110	[105]
$\text{I}_2$ , fest, amorph	$\approx 180$	[106]
$\text{I}_2$ , fest	181, 186 (Schulter)	diese Arbeit
$\text{I}_2$ , fest	181, 188	[71, 106]
$\text{I}_2$ -TON	199	[71]
$\text{I}_2$ -Silicalit-1	202, 188 (Schulter)	[71]
$\text{I}_2$ -DDR	209	[71]
$\text{I}_2$ in $\text{CCl}_4$	211	[107]
$\text{I}_2$ , gasförmig	213	[108]

Die Farbe der Einlagerungsverbindung ist braun und ähnelt der Farbe von flüssigem Iod bzw. von Iod in Silicalit-1 [71]. Der Iodgehalt in UTD-1 wurde gravimetrisch bestimmt und beträgt  $3.9\text{ I}_2$  pro Elementarzelle. Das Volumen, das ein Iodmolekül einnimmt, kann aus dem intramolekularen Bindungsabstand für flüssiges Iod ( $2.70\text{ \AA}$  [109]) und dem van-der-Waals-Radius von Iod ( $2.15\text{ \AA}$  [66]), auf ca.  $80\text{ \AA}^3$  abgeschätzt werden. Das mit  $\text{N}_2$ -Adsorptionsisothermen bestimmte Porenvolumen von UTD-1 beträgt

830 Å<sup>3</sup> [110]. Somit ergibt sich eine etwa 36 %ige Füllung der Kanäle des UTD-1 mit Iod. Die Zusammensetzung der restlichen Iod-Insertionsverbindungen (Tabelle 5.7, linke Spalte) wurde aus [71] entnommen. Weitere Charakterisierungsergebnisse der Iod-Zeasil-Insertionsverbindungen finden sich in [61, 71, 72].

### Iod im Zeolith A

Die wasserfreien Zeolithverbindungen werden in einem Glasschiffchen in einen Birnenkolben überführt, in dem sich ein weiteres Glasschiffchen mit Iod befindet. Pro Gramm Zeolith werden 400 mg Iod vorgelegt. Die Insertion von Iod erfolgt durch dreitägiges Erwärmen des geschlossenen Kolbens auf 110 °C. Nach dem Abkühlen wird das auf der Oberfläche adsorbierte Iod durch Sublimation bei 40 °C entfernt. Der Iodgehalt (Tabelle 5.7, rechte Spalte) wurde thermogravimetrisch bestimmt. Weitere Untersuchungsergebnisse finden sich in der Diplomarbeit von A. Basch [73].

Tabelle 5.7: Zusammensetzung der Iod-Zeasil- und Iod-Zeolith-Insertionsverbindungen. \*Daten aus [71], \*\*Daten aus [73].

Zeosil	Zusammensetzung	Zeolith	Zusammensetzung
I <sub>2</sub> -DDR*	120 SiO <sub>2</sub> ·6.0 I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> -Li-LTA**	Li <sub>60.03</sub> Na <sub>35.96</sub> Al <sub>96</sub> Si <sub>96</sub> O <sub>384</sub> ·56.15 I <sub>2</sub>
I <sub>2</sub> -TON*	24 SiO <sub>2</sub> ·1.2 I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> -Na-LTA**	Na <sub>96</sub> Al <sub>96</sub> Si <sub>96</sub> O <sub>384</sub> ·15.14 I <sub>2</sub>
I <sub>2</sub> -FER*	36 SiO <sub>2</sub> ·3.2 I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> -K-LTA**	K <sub>89.17</sub> Na <sub>6.82</sub> Al <sub>96</sub> Si <sub>96</sub> O <sub>384</sub> ·9.69 I <sub>2</sub>
I <sub>2</sub> -MFI*	96 SiO <sub>2</sub> ·4.0 I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> -Rb-LTA**	Rb <sub>64.90</sub> Na <sub>31.10</sub> Al <sub>96</sub> Si <sub>96</sub> O <sub>384</sub> ·7.86 I <sub>2</sub>
I <sub>2</sub> -UTD-1	64 SiO <sub>2</sub> ·3.9 I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> -Cs-LTA**	Cs <sub>44.62</sub> Na <sub>51.37</sub> Al <sub>96</sub> Si <sub>96</sub> O <sub>384</sub> ·1.92 I <sub>2</sub>

### 5.2.2 EXAFS-Untersuchungen

Um das Entweichen von Iod zu verhindern, werden die Substanzen für die Röntgenabsorptionsmessungen nicht als PE-Presslinge präpariert, sondern das mit Iod beladene Wirtmaterial wird zwischen zwei mit Kaptonfolie bespannten Unterlegscheiben eingeklemmt (siehe Kap. 2.1.4). IK-XAFS-Spektren wurden an der Beamline X1 am HASYLAB (DESY Hamburg) bei 77 K und 300 K in Transmission aufgenommen (DORIS III arbeitete mit 4.445 GeV und einem Injektionsstrom von 140 mA, Si(311)-

Monochromatorkristall). Die Energiekalibrierung erfolgte mit Hilfe einer simultan vermessenen Probe aus festem Iod. Alle Abbildungen in diesem Kapitel zeigen die nicht phasenkorrigierten Fourier-Transformierten (Kapitel 2.2.3).

### Iod in Zeosilen

Von den Einlagerungsverbindungen des Iods in die Zeosile konnten sehr gute EXAFS-Daten erhalten werden, die im Bereich von  $k = 2.6-21.0 \text{ \AA}^{-1}$  Fourier-transformiert werden konnten. Die Fourier-Transformierten der IK-EXAFS-Spektren bei 77 K und 300 K sind in Abbildung 5.5 vergleichend dargestellt. Es wird jeweils ein starkes Signal beobachtet, das durch die Rückstreuung der vom Absorberatom ausgehenden Photoelektronenwelle am benachbarten Iodatome verursacht wird. Zusätzliche Peaks, die etwa durch koordinierende Atome des Zeosilgerüsts oder weiter entfernte Iodatome entstehen könnten, sind nicht zu detektieren.

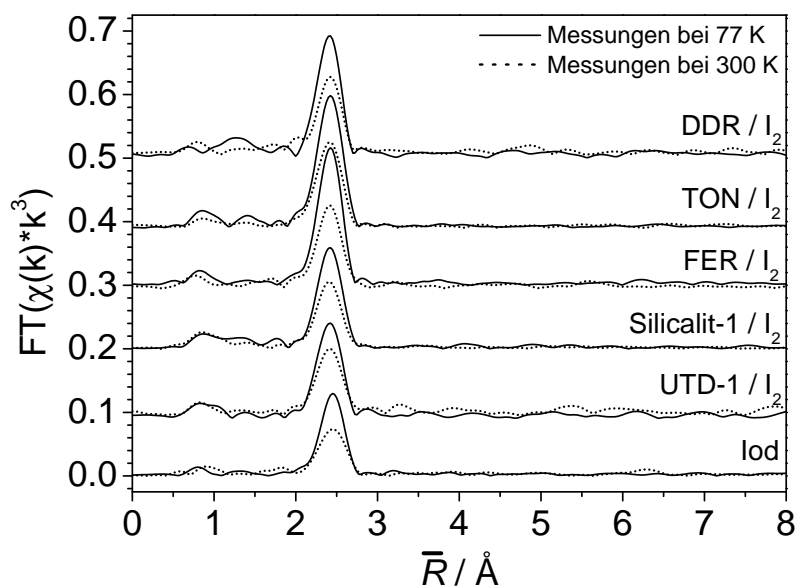


Abbildung 5.5: Fourier-Transformierte der IK-EXAFS-Spektren von Iod in Zeosilen bei 77 K (durchgezogene Linie) und bei 300 K (gepunktete Linie).

Die Auswertung der EXAFS-Spektren und Anpassung der theoretischen Phasen- und Amplitudenfunktionen erfolgte im  $R$ - und im  $k$ -Raum. Auf die Zuhilfenahme höherer Kumulanten [1] wurde verzichtet, da sich der Fit dadurch nicht verbesserte. Die Daten lassen somit eine Bestimmung der Koeffizienten des effektiven Paarpotentials der Halogenmoleküle in den Zeosilen, wie es für Br<sub>2</sub>-Zeosil-Insertionsverbindungen [37] gelungen ist, nicht zu. Stellvertretend für die restlichen Iod-Zeosil-Insertionsverbindungen ist das Ergebnis der Anpassung der theoretischen Phasen- und Amplitudenfunktionen an das experimentelle Spektrum von DDR/I<sub>2</sub> bei 77 K und 300 K im  $R$ - und  $k$ -Raum abgebildet (Abbildung 5.6). In Tabelle 5.8 sind die Ergebnisse aller Anpassungen zusammengefasst.

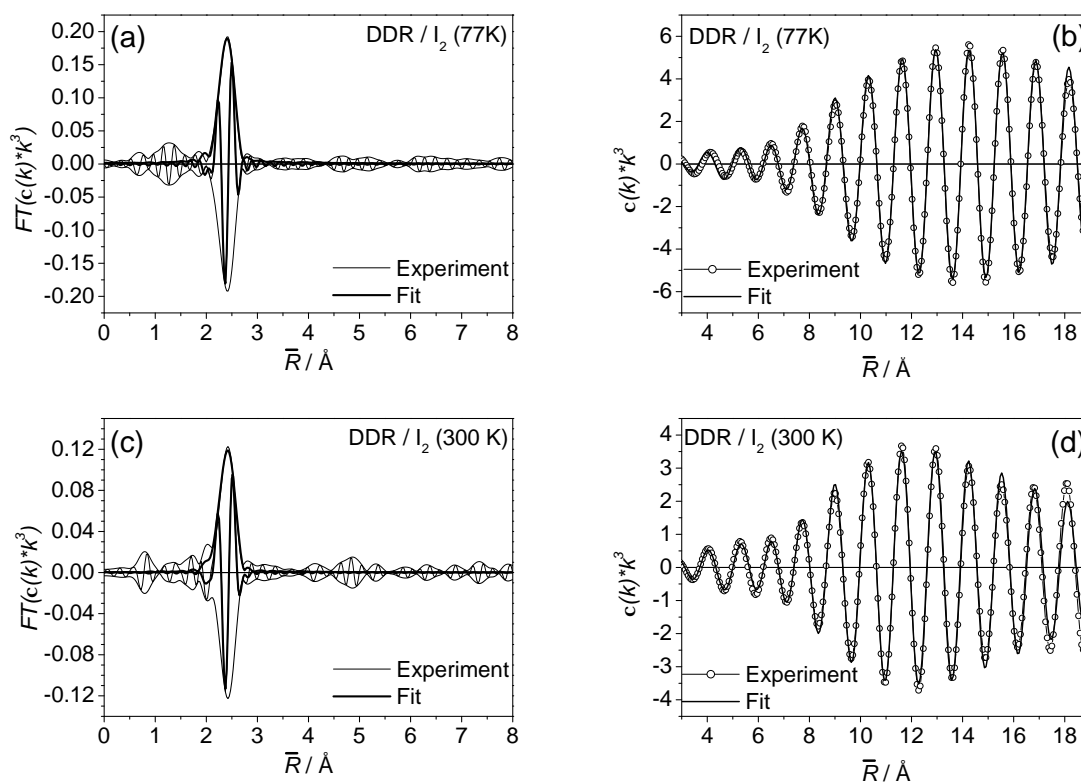


Abbildung 5.6: Anpassung der theoretischen Phasen- und Amplitudenfunktionen an die experimentellen Spektren bei a) 77 K und b) 300 K im  $R$ -Raum sowie bei c) 77 K und d) 300 K im  $k$ -Raum.

Tabelle 5.8: Ergebnisse für die Anpassung der Fourier-Transformierten der Iod-Zeasil-Insertionsverbindungen im Bereich von 1.8-2.8 Å bei einer Gewichtung mit  $k^3$ .  $S_0^2$  war während der Fits auf 0.9 fixiert, die Koordinationszahlen auf 1.0.

Substanz	Meßtemperatur	KZ	Abstand /Å $\pm 0.02$ Å	$\sigma^2$ /Å <sup>2</sup>	E <sub>0</sub> -Shift /eV	R-Wert
I <sub>2</sub>	77 K	1.0*	2.73	0.002	9.3	4.3
I <sub>2</sub>	300 K	1.0*	2.72	0.003	10.8	5.1
I <sub>2</sub> -DDR	77 K	1.0*	2.68	0.001	9.1	8.9
I <sub>2</sub> -DDR	300 K	1.0*	2.69	0.002	10.8	10.4
I <sub>2</sub> -TON	77 K	1.0*	2.69	0.001	10.0	10.0
I <sub>2</sub> -TON	300 K	1.0*	2.69	0.002	9.1	8.0
I <sub>2</sub> -FER	77 K	1.0*	2.69	0.001	10.2	8.8
I <sub>2</sub> -FER	300 K	1.0*	2.69	0.002	10.6	9.6
I <sub>2</sub> -Silicalit-1	77 K	1.0*	2.70	0.001	8.7	4.0
I <sub>2</sub> -Silicalit-1	300 K	1.0*	2.69	0.002	8.0	4.5
I <sub>2</sub> -UTD-1	77 K	1.0*	2.70	0.001	6.2	5.2
I <sub>2</sub> -UTD-1	300 K	1.0*	2.69	0.002	10.5	7.4

Die Iod-Iod-Abstände in allen Iod-Zeasil-Einlagerungsverbindungen zeigen innerhalb der Fehlergrenze von  $\pm 0.02$  Å bei beiden Meßtemperaturen Werte zwischen 2.69 und 2.70 Å. Die Abstände sind etwas kürzer als die Iod-Iod-Abstände im festen elementaren Iod (Einkristalluntersuchungen: 2.715 Å) und ähneln denen des Iod in der Gasphase (2.68 Å [109]). In der Schichtstruktur des festen Iods beträgt der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen zwei Iodatomen 3.496 Å und ist wesentlich kleiner als der doppelte van-der-Waals-Radius von Iod ( $2r_{vdW} = 4.30$  Å) [66]. Dies führt zu starken Wechselwirkungen zwischen den Iodmolekülen und somit zu den speziellen richtungsabhängigen elektronischen und optischen Eigenschaften festen Iods. Die Verkürzung der Iod-Iod-Bindung in den Zeosilen nach der Einlagerungsreaktion deutet auf eine Stärkung der Iod-Iod-Wechselwirkung im I<sub>2</sub>-Molekül und eine Schwächung intermolekularer Iod-Iod-Wechselwirkungen hin.



### Iod in Zeolith A

Die Fourier-Transformierten der *IK*-EXAFS-Spektren der Einlagerungsverbindungen von Iod in ionenausgetauschtem Zeolith A und die der entsprechenden wasserfreien Alkaliiodide (LiI, NaI, KI, RbI und CsI) sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Aus dem Vergleich der Fourier-Transformierten der Proben mit der des festen Iods ist deutlich zu erkennen, daß in allen fünf Insertionsverbindungen neben den in einem I<sub>2</sub>-Molekül zu erwartenden Iod-Rückstreuern noch weitere Rückstreuer im Bereich  $\bar{R} < 4 \text{ \AA}$  vorliegen. Die Anpassung mit theoretischen Phasen- und Amplitudenfunktionen ergab für die Pro-

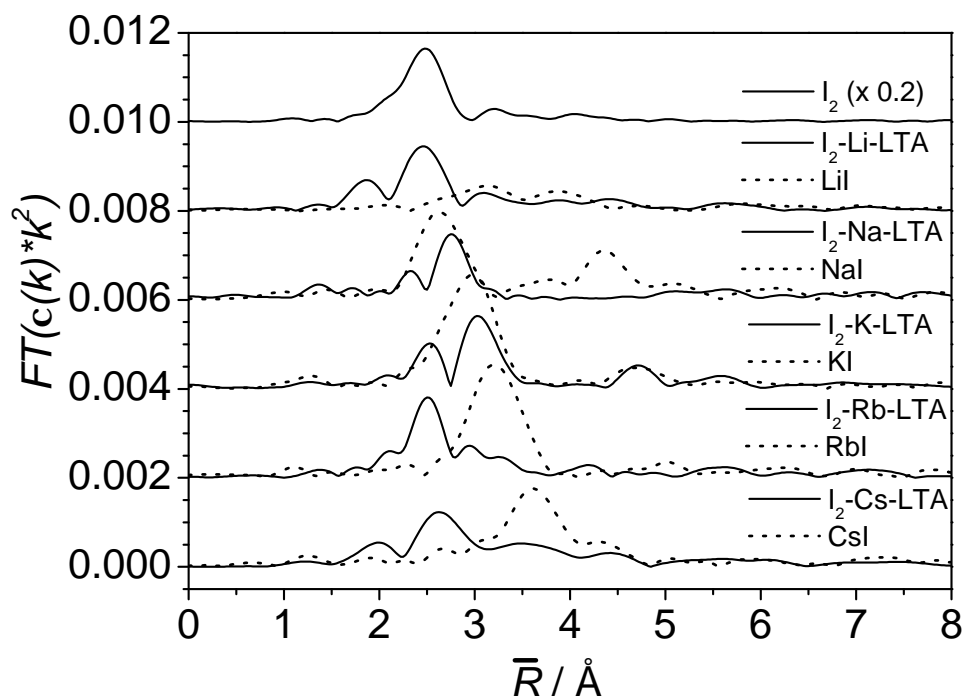


Abbildung 5.7: Fourier-Transformierte der *IK*-EXAFS-Spektren von Iod in den Zeolithen bei 77 K (durchgezogene Linien) und die jeweiligen Referenzsubstanzen (gepunktete Linien). Um besser vergleichen zu können, wurde die *FT* von I<sub>2</sub> mit dem Faktor 0.2 multipliziert.

ben die in Tabelle 5.9 zusammengefaßten strukturellen Parameter. Die Abbildungen zu den Anpassungen befinden in Abbildung 5.8.

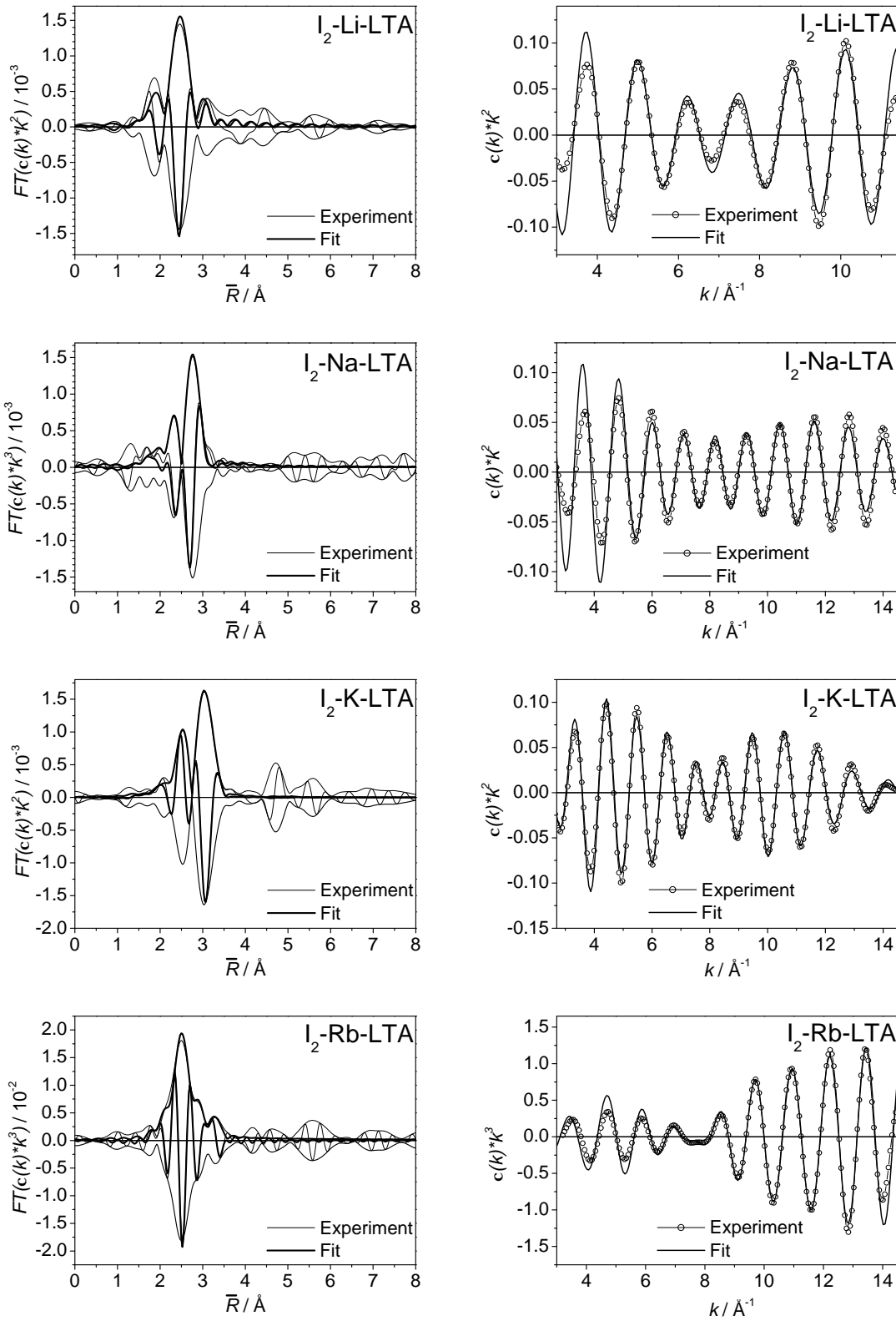


Abbildung 5.8: Anpassung der IK-EXAFS-Spektren der Einlagerungsverbindungen im  $R$ - (links) und im  $k$ -Raum (rechts).

In den Insertionsverbindungen I<sub>2</sub>-Li-LTA und I<sub>2</sub>-Na-LTA ist Iod in zwei unterschiedlichen Abständen enthalten. Der erste Abstand beträgt etwa 2.73 Å und entspricht einem Iod-Iod-Abstand im festen Iod. Der zweite Abstand  $r(\text{I-I}) = 2.93 \text{ Å}$  ist etwas länger und deutet auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Iodmolekülen und den Kationen im Zeolithgerüst hin. Die Folge dieser Polarisierung der Iodmoleküle ist eine Aufweitung der intramolekularen Iod-Iod-Bindung. Rückstreubeiträge von den leichten Alkaliionen können neben den schweren Iod-Rückstreuern nicht detektiert werden. Das Vorliegen der zwei Iodspezies wurde im Fall des I<sub>2</sub>-Li-LTA durch die Resonanz-Raman-Untersuchungen von A. Basch [73, 74] bestätigt.

Tabelle 5.9: Ergebnisse für die Anpassung der Fourier-Transformierten der Iod-Zeolith-Insertionsverbindungen. Mit \* gekennzeichnete Koordinationszahlen waren während des Fits fixiert ( $S_0^2 = 0.68$ ).

Substanz	I-X	KZ	Abstand / Å	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	E <sub>0</sub> -Shift / eV	R-Wert	Fitbereich / Å
Li-LTA	I-I	1*	2.73	0.006	8.1	17.5	1.5-3.2
	I-I	1*	2.93	0.010	8.1		
Na-LTA	I-I	1*	2.76	0.011	5.5	11.5	2.1-3.4
	I-I	1*	2.93	0.006	5.5		
K-LTA	I-I	1*	2.91	0.008	5.3	4.8	1.8-3.8
	I-K	3.7	3.49	0.011	1.0		
Rb-LTA	I-I	1*	2.83	0.004	2.8	10.0	1.9-3.8
	I-I	1*	3.04	0.007	-5.3		
	I-Rb	1.6	3.57	0.012	2.8		
Cs-LTA	I-I	1*	2.83	0.007	0.5		$\chi(k)$ -Fit
weitere Schalen vorhanden, aber nicht auswertbar							

Im I<sub>2</sub>-K-LTA wird ein langer Iod-Iod-Abstand  $r(\text{I-I}) = 2.91 \text{ Å}$  gefunden und eine Koordinationsschale bestehend aus etwa vier Kaliumatomen in einem Abstand von  $r(\text{I-K}) = 3.49 \text{ Å}$ . Die Länge des Iod-Kalium-Abstandes entspricht einer Iod-Kalium-Bindung im reinen Kaliumiodid (siehe Tabelle 5.10). Beide Tatsachen sprechen dafür, daß sich in dieser Probe die Polarisierung der Iodmoleküle und die elektrostatischen Wechselwirkungen mit den Gitterkationen verstärkt.

$I_2$ -Rb-LTA weist ebenso wie  $I_2$ -K-LTA Iod-Iod- und Iod-Alkali-Koordinationsschalen auf. Die Iod-Iod-Abstände  $r(I-I) = 2.83$  und  $r(I-I) = 3.00$  Å entsprechen etwa denen des Triiodidanions im  $CsI_3$  ( $[I-I \cdots I]^-$ :  $r(I-I) = 2.83$  Å,  $r(I \cdots I) = 3.03$  Å). Dieses deutet auf die Ausbildung eines *Charge-Transfer*-Komplexes zwischen Triiodidanionen und den Gerüstkationen hin. Für diese Art des *Charge-Transfers* (CT) zwischen Iodiden und Kationen gibt es die Bezeichnung ITC-CT (*Iodide-To-Cation-Charge-Transfer*) [111]. Die Bildung von für den ITC-CT-Komplex notwendigem Iodids wurde bereits in anderen Systemen bei der Adsorption von Iod in basische Zeolithe beobachtet [111].

Der geringe Beladungsgrad des  $I_2$ -Cs-LTA hat zur Folge, daß die Datenqualität zu schlecht für eine EXAFS-Analyse ist. Jedoch kann aus der Ähnlichkeit der  $\chi(k)$ -EXAFS-Funktionen (Abb. 5.9) von  $I_2$ -Cs-LTA und  $I_2$ -Rb-LTA mit einiger Sicherheit darauf geschlossen werden, daß es sich in beiden Verbindungen um sehr ähnliche Koordinationsumgebungen um das Absorberatom Iod handelt. Die Verbindungen  $I_2$ -Rb-LTA und  $I_2$ -Cs-LTA sind trotz geringem Iodgehalts intensiv gefärbt [73]. Dies spricht ebenso wie Ergebnisse aus der UV-VIS-Spektroskopie für die Bildung von *Charge-Transfer*-Komplexen [73].

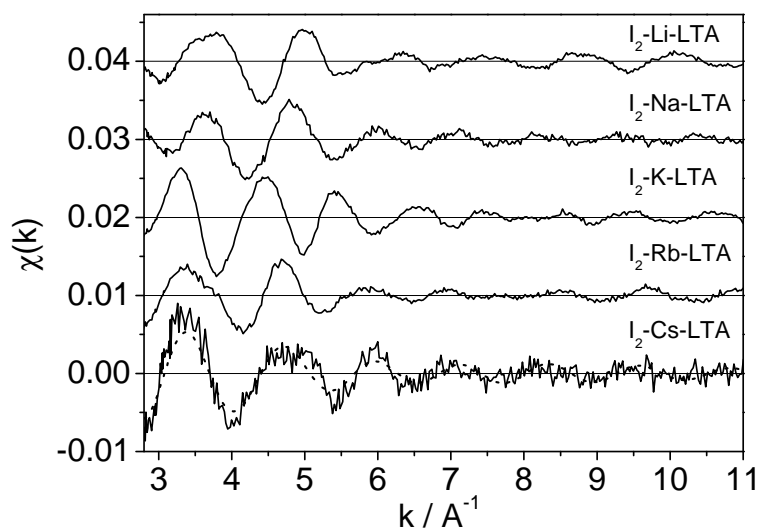


Abbildung 5.9: IK-EXAFS-Daten der Einlagerungsverbindungen von Iod in Zeolith A.

Vergleicht man die  $\chi(k)$ -EXAFS-Funktionen aller fünf Verbindungen miteinander (Abb. 5.9), so ist eine deutliche Dreiteilung zu erkennen. Die mit Iod relativ hoch beladenen Proben I<sub>2</sub>-Li-LTA und I<sub>2</sub>-Na-LTA (56 I<sub>2</sub> bzw. 15 I<sub>2</sub> pro EZ) zeigen zwei unterschiedliche Iodspezies. Dies sind zum einen Iodmoleküle in den Käfigen des LTA mit einem Iod-Iod-Abstand von 2.73 Å und Iodmoleküle, die aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung mit den Kationen des Wirtsystems polarisiert werden. Die intramolekularen Iod-Iod-Bindungen werden aufgeweitet und Werte um 2.93 Å erreicht. Der I<sub>2</sub>-K-LTA (10 I<sub>2</sub> pro EZ), wie es schon an der EXAFS-Funktion  $\chi(k)$  zu sehen ist, hat nur noch Iodmoleküle mit aufgeweiteten Iod-Iod-Bindungen in den Poren, die in Wechselwirkung mit den Gerüstkationen stehen. Sobald bei der Einlagerung von Iod in Li-, Na- und K-LTA eine gewisse Iodkonzentration überschritten wird, scheinen die elektrostatischen Wechselwirkungsmöglichkeiten der Iodmoleküle mit den Gerüstkationen erschöpft zu sein. Die restlichen Iodmoleküle üben nur schwache Wechselwirkungen untereinander aus und zeigen Iod-Iod-Abstände, die jenen im festen elementaren Iod ähneln. Die Proben I<sub>2</sub>-Rb-LTA und I<sub>2</sub>-Cs-LTA weisen einen geringen Beladungsgrad mit Iod auf (8 I<sub>2</sub> bzw. 2 I<sub>2</sub> pro EZ), so daß alle eingelagerten Iodmoleküle in Wechselwirkung mit den Kationen treten können. Offensichtlich bilden sich bei der Adsorption von Iod Triiodidanionen I<sub>3</sub><sup>-</sup> aus. Dies wurde zwar schon beobachtet [111], aber der Mechanismus ist bisher ungeklärt.

Tabelle 5.10: Ergebnisse für die Anpassung der Fourier-Transformierten der Referenzverbindungen. Mit \* gekennzeichnete Koordinationszahlen waren während des Fits fixiert ( $S_0^2 = 0.68$ ).

Substanz	I-X	KZ	Abstand /Å
I <sub>2</sub>	I-I	1*	2.73
LiI	I-Li	6*	(ICSD-Datenbank: 2.965 Å)
NaI	I-Na	6*	3.18
KI	I-K	6*	3.48
RbI	I-Rb	6*	3.61
CsI	I-Cs	6*	3.90

### 5.2.3 Zusammenfassung

- Die EXAFS-Auswertung der Einlagerung von Iod in Zeosilen ergab, daß der Iod-Iod-Abstand in allen Insertionsproben ( $r(\text{I-I})=2.695 \text{ \AA} \pm 0.02 \text{ \AA}$ ) gegenüber kristallinem Iod ( $r(\text{I-I})=2.725 \text{ \AA}$  ( $\pm 0.02 \text{ \AA}$ )) nur leicht verkürzt ist. Dies deutet auf eine Verringerung der intermolekularen Iod-Iod-Wechselwirkung in den Einlagerungsverbindungen hin.
- Die im Pulverdiffraktogramm von  $\text{I}_2$ -UTD-1 zusätzlich auftretenden Reflexe bei  $12.08$ ,  $12.50$  und  $15.46 \text{ }^\circ 2\theta$ , die nach der Einlagerungsreaktion auftreten, können weder dem reinen Gast noch dem unbeladenen Wirt zugeordnet werden. Diese Reflexe deuten auf eine geordnete Anordnung der Iodmoleküle in den Kanälen des UTD-1.
- Die Einlagerung von Iod in Zeolith A führt bei den mit  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$ -ausgetauschten Zeolith zur Bildung von Triiodidanionen, die *Charge-Transfer*-Komplexe zu den Kationen ausbilden. Ein höherer Beladungsgrad der Proben mit Iod wäre vorteilhaft, um auch für den  $\text{I}_2$ -Cs-LTA eine ausführliche EXAFS-Analyse durchführen zu können.
- K-LTA zeigt nach der Einlagerung von Iod eine stark aufgeweitete Iod-Iod-Bindung ( $2.93 \text{ \AA}$ ), die aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung der Iodmoleküle mit den Gerüstkationen hervorgerufen wird. Für den Li- und Na-LTA-Proben führt die Iodeinlagerung zu zwei unterschiedlichen Iodspezies, von denen die eine wie beim  $\text{I}_2$ -K-LTA aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkung einen aufgeweiteten Iod-Iod-Abstand vorweist. Bei der zweite Iodspezies handelt es sich um Iodmoleküle mit einem Iod-Iod-Abstand ( $2.73 \text{ \AA}$ ) ähnlich wie im festen Iod.

## 5.3 Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> in UTD-1

Aufgrund seiner großporigen Kanäle ( $7.5 \times 10 \text{ \AA}$ ) ist UTD-1 geeignet, auch große Moleküle wie das dimere Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (Abb. 5.10) einzulagern. Das wasserfreie Gold(III)-chlorid liegt sowohl im Festkörper als auch in der Gasphase als planares Dimeres vor [66,112,113]. Allerdings beginnt es sich in der Dampfphase oberhalb von 185 °C zu Gold(I)-chlorid und Chlor zu zersetzen. Werden Temperaturen oberhalb von 250 °C erreicht, so zerfällt es weiter in Au und Cl<sub>2</sub>.

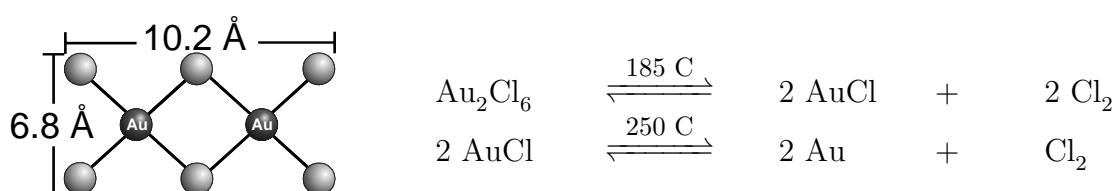


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung und Abmessungen eines Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>-Dimers (links). Zersetzungsgleichgewicht von Gold(III)-chlorid in der Gasphase (rechts).

### 5.3.1 Beladung und Charakterisierung

Es werden 60 mg calcinierter UTD-1 in eine einseitig geschlossene Quarzglasampulle gefüllt und mit Quarzglaswolle bedeckt. Die gefüllte Ampulle wird unter Vakuum ausgeheizt, in die *Glovebox* überführt, und es werden unter Argon 100 mg gut gemörsertes Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> ( $M = 606.64 \text{ g/mol}$ ) zugefügt. Dabei bleiben Wirt (SiO<sub>2</sub>) und Gast (Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>) durch den Quarzglaswollstopfen räumlich voneinander getrennt. Die Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen und für eine Woche bei 350 °C in einem Röhrenofen getempert. Die Position der Ampulle im Ofen wird so gewählt, daß sich das Ampullenende mit der Wirtverbindung in der Mitte des Ofens befindet. Beim Abkühlen der Ampulle wird darauf geachtet, daß zuerst die Seite mit der Gastkomponente abkühlt. Dazu wird der Temperaturgradient, der bei Öfen dieser Bauweise von der Mitte der Röhre zu den Röhrenenden hin auftritt, ausgenutzt. Die Ampulle wird in der *Glovebox* geöffnet und die Probe dort in verschlossenen Rollrandgläschen gelagert. Nach der Einlagerung ist ein oranges Pulver entstanden, das sich an Luft sofort gelb färbt. Der Beladungsgrad wurde thermogravimetrisch bestimmt und betrug 0.3 Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> pro Elementarzelle ( $64 \text{ SiO}_2 \cdot 0.3$

$\text{Au}_2\text{Cl}_6$ ). Da die Probe vor der Messung vier Wochen in der *Glovebox* gelagert wurde, ist nicht auszuschließen, daß ein Teil des Gold(III)-chlorids sich bereits zersetzt hat (siehe unten) und somit das Ergebnis der Thermogravimetrie einen kleineren Beladungsgrad vorspiegelt, als tatsächlich erreicht worden ist.

Für die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme wurden die Proben in der *Glovebox* in Markröhrchen gefüllt, die anschließend abgeschmolzen wurden. Die Reflexintensitäten in den Diffraktogrammen der leeren Wirtverbindung UTD-1 und des mit  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$  beladenen UTD-1 unterscheiden sich im Bereich kleiner Bragg-Winkel stark (Abb. 5.11). Um die Intensitäten besser vergleichen zu können, wurden beide Beugungsdiagramme normiert.

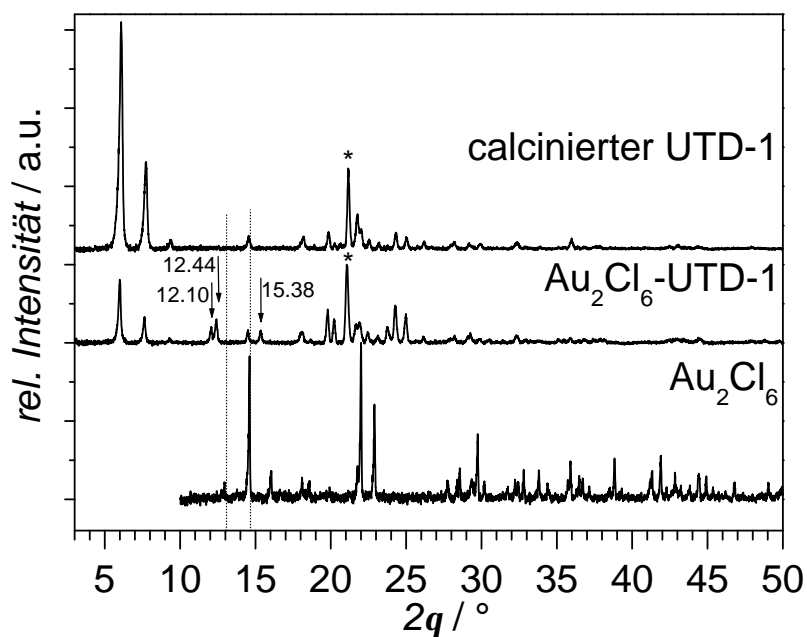


Abbildung 5.11: Röntgenpulverdiffraktogramm von calciniertem UTD-1, von  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ -UTD-1 und von  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ . Die Intensitäten der ersten beiden Pulverdiffraktogramme wurde auf den Reflex bei  $21.20^\circ 2\theta$  (\*) normiert.

Zusätzlich zum Beugungsmuster des Wirts treten bei der Probe  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ -UTD-1 drei weitere Reflexe bei  $12.10^\circ$ ,  $12.44^\circ$  und  $15.38^\circ 2\theta$  auf. Durch einen Vergleich mit dem ge-



messenen Beugungsdiagramm des reinen  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$  und mit Daten von Goldverbindungen aus der Röntgenpulverdatenbank (JCPDS) kann die Bildung von Festkörperaggregaten außerhalb der Poren, z. B. in den Zwischenräumen der Kristallitschüttung oder auf der Oberfläche des Zeosils, ausgeschlossen werden. Die eingelagerten Moleküle scheinen sich in einer kristallographisch geordneten Weise im Wirtgitter anzuordnen. Diese Vermutung wird durch erste Versuche, ein Röntgenpulverdiffraktogramm zu simulieren, bestärkt. In den Kanälen des Wirtgitters UTD-1 werden dimere  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ -Moleküle an eine willkürlich ausgewählte Position gesetzt und das Pulverdiffraktogramm mit dem Programm Insight II (Fa. MSI, San Diego 1993) simuliert. Durch Änderung des Beladungsgrades und der Position des Gastes konnte das Diffraktogramm in Abbildung 5.12 erhalten werden. Das entstandene Beugungsdiagramm bestätigt, daß die drei experimentell gefundenen zusätzlichen Reflexe durch eine kristallographisch geordnete Anordnung der Moleküle im Gitter entstanden sein können.

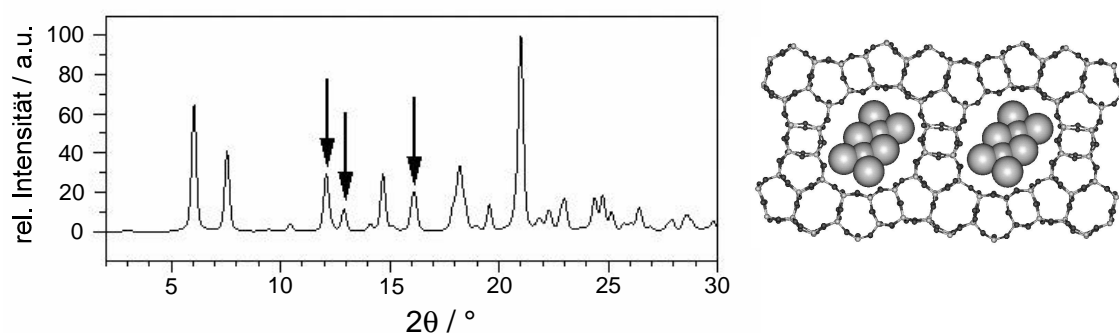


Abbildung 5.12: Simuliertes Pulverdiffraktogramm für  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ -UTD-1 (links). Die Position der  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ -Moleküle im Kanal (rechts) und der Beladungsgrad ( $0.3 \text{ Au}_2\text{Cl}_6$  pro Elementarzelle) wurden willkürlich gewählt.

Die Verbindung  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ -UTD-1 wurde nach drei und sechs Monaten nochmals röntgen-diffraktometrisch untersucht (Abb. 5.13). Die Intensitätszunahme der Reflexe im Bereich kleiner Winkel zeigt, daß ein Teil der Gastmoleküle aus den Kanälen des UTD-1 entwichen ist. Gleichzeitig sind nach sechs Monaten zwei sehr intensive Reflexe bei  $38.18$  und  $44.38$   $^\circ 2\theta$  zu sehen, die zum Beugungsdiagramm von elementarem Gold gehören. Dies deutet, ebenso wie der gelbgefärbte Plastikdeckel des Aufbewahrungsbehältnisses

der Probe in der *Glovebox*, darauf hin, daß sich ein Teil des Gold(III)-chlorids zersetzt hat. Dabei ist elementares Gold entstanden und Chlor entwichen.

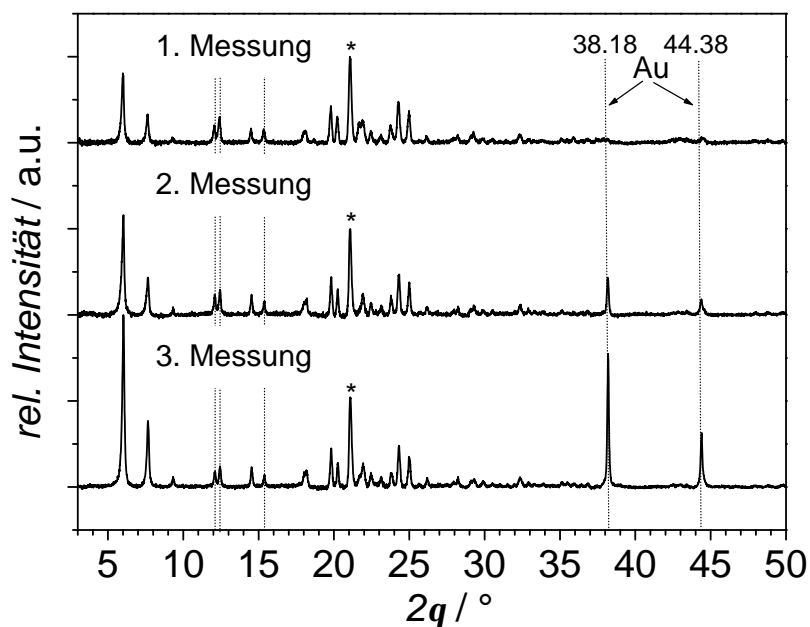


Abbildung 5.13: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Au}_2\text{Cl}_6\text{-UTD-1}$  nach Öffnen der Ampulle (1. Messung), nach 3 Monaten (2. Messung) und nach 6 Monaten (3. Messung). Die mit (\*) gekennzeichneten Reflexe wurden für die Normierung der Pulverdiffraktogramme genutzt.

### 5.3.2 Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen

In der *Glovebox* wird  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$  als PE-Pressling und  $\text{Au}_2\text{Cl}_6\text{-UTD-1}$  als unverdünntes Pulver zwischen zwei mit Kaptonfolie bespannte Unterlegscheiben luftdicht eingeschlossen (siehe Kap. 2.1.4). AuL-XAFS-Spektren wurden an der Beamline X1 am HASYLAB (DESY Hamburg) bei 300 K in Transmission aufgenommen (DORIS III arbeitete mit 4.445 GeV und einem Injektionsstrom von 140 mA, Si(111)-Monochromatorkristall). Die Energiekalibrierung erfolgte mit Hilfe einer simultan vermessenen Goldfolie. Alle Abbil-

dungen in diesem Kapitel zeigen die nicht phasenkorrigierten Fourier-Transformierten (siehe Kapitel 2.2.3).

Au $L_{III}$ -XANES-Spektren von Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>-UTD-1 und den beiden Referenzsubstanzen Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und Au sind in Abbildung 5.14 gezeigt. Die Absorptionskanten von reinem Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> in UTD-1 sind sich sehr ähnlich. Das vorherrschende Merkmal in beiden Spektren ist der für beide Proben gleich intensive Vorkantenpeak **A**, der einem erlaubten  $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ -Übergang zugeordnet werden kann. Die Intensität dieses Signals nimmt mit zunehmender Besetzung der  $5d$ -Orbitale ab und ist somit ein Nachweis für die Oxidationsstufe der Absorberatome in der Probe. Die Goldatome in der Probe Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>-UTD-1 besitzen ebenso wie die im reinen Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> die Oxidationszahl +III. Im XANES-Spektrum der Goldfolie ist der Vorkantenpeak **A** nicht vorhanden, da die  $5d$ -Orbitale im elementaren Gold vollständig besetzt sind.

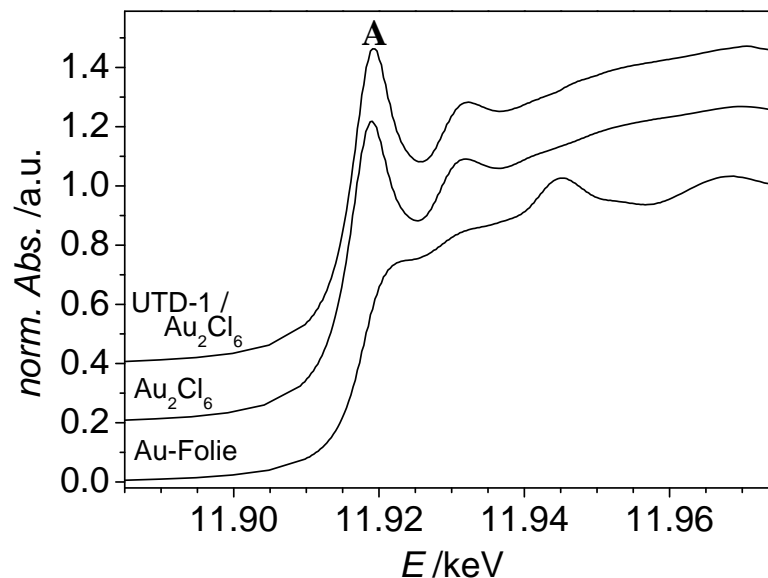


Abbildung 5.14: Au $L_{III}$ -XANES-Spektren von Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>-UTD-1 und den Referenzsubstanzen Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und Au-Folie.

Die Fourier-Transformierte des Au $L_{III}$ -EXAFS-Spektrums von Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (Abb. 5.15) zeigt in der ersten Koordinationsschale (Bereich SS) ein intensives Signal, das durch

Rückstreuung von den vier, den Absorber quadratisch planar umgebenden Chloratomen entsteht. Bereich **a** der Fourier-Transformierten wird von intra- und intermolekularer Au-Au-Streuung sowie von intermolekularen Au-Cl-Streuvorgängen erzeugt. Da sich die Rückstreusignale in diesem Bereich stark überlagern und gegenseitig auslöschen, ist es, abgesehen von der Rückstreuung an benachbarten Au-Atomen, nicht möglich, die einzelnen Streubeiträge herauszufiltern und anzupassen. Im Bereich **b** dominieren entarte-

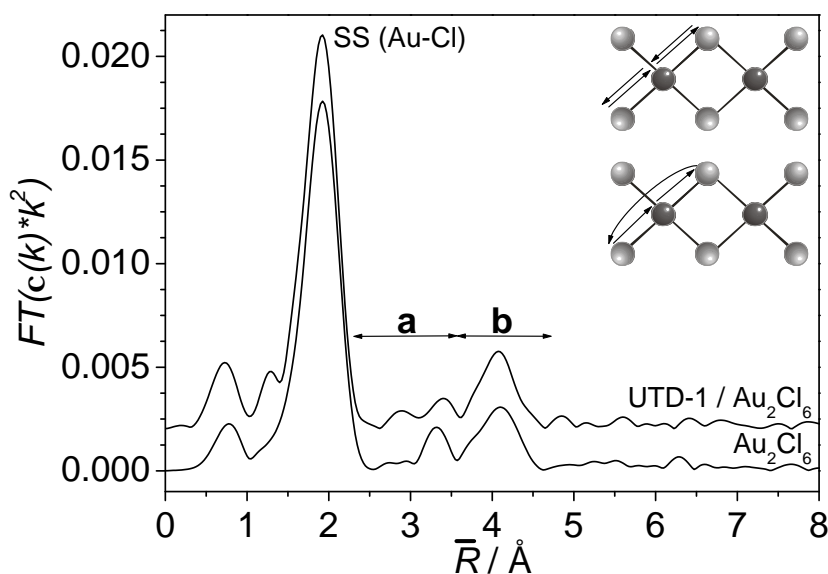


Abbildung 5.15: Fourier-Transformierte der  $\text{AuL}_{III}$ -EXAFS-Spektren von calciniertem UTD-1 und der Gold(III)chlorid-Insertionsverbindung  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ -UTD-1. Ecke oben rechts: Mehrfachstreuwege im  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ .

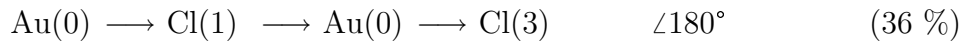
te Mehrfachstreuvorgänge (Abb. 5.15 oben rechts), deren Intensität um ein Vielfaches höher ist als die Einfachstreuvorgänge in diesem Bereich. Besonders hohe Streuamplituden treten auf, wenn die Mehrfachstreupfade einen Winkel von  $180^\circ$  einschließen, wie dies im Fall der quadratisch planaren Goldumgebung im  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ -Molekül möglich ist [114]. Der vierfach entartete Dreifachstreuweg im Gold(III)-chlorid verläuft vom Absorbieratom Gold über ein benachbartes Chloratom zu einem diesem diagonal gegenüberliegenden Chloratom. Bei der vierfach entarteten Vierfachstreuung wird die am benachbarten Chloratom zurückgestreute Elektronenwelle durch das Absorbieratom Gold fokussiert,

verstärkt und auf ein weiteres Chloratom gelenkt (Linseneffekt [1]). Die Teilstreuwege, die von ihnen eingeschlossenen Winkel und der prozentuale Anteil am Gesamtspektrum sind im folgenden zusammengefaßt:

Dreifachstreuwege (vierfach entartet):



Vierfachstreuwege (vierfach entartet):



Bei der Anpassung der Fourier-Transformierten des AuL<sub>III</sub>-EXAFS-Spektrums von Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>-UTD-1 mit theoretischen Phasen- und Amplitudenfunktionen werden die in Tabelle 5.11 angegebenen strukturellen Parameter erhalten.

Tabelle 5.11: Ergebnisse für die Anpassung der Fourier-Transformierten von Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>-UTD-1 im Bereich von 1.1-4.7 Å (Wichtung mit  $k^2$ ).  $S_0^2$  war während der Fits auf 1.0 fixiert. \*= während des Fits festgehaltener Wert.

Fit- variante	Substanz	Au-X	KZ	Abstand/ Å ± 0.02	$\sigma^2/ \text{Å}^2$	$E_0$ -Shift/ eV	R-Wert
(A)	Au <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Au-Cl	4.0*	2.28	0.005	7.9	11.4
		MS(3)	4.0*	4.58	0.008	7.9	
		MS(4)	4.0*	4.58	0.005	7.9	
(A)	Au <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> -UTD-1	Au-Cl	4.0*	2.27	0.005	7.4	10.8
		MS(3)	4.0*	4.56	0.007	7.4	
		MS(4)	4.0*	4.56	0.004	7.4	
(B)	Au <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Au-Cl	4.0*	2.28	0.006	8.0	8.9
		Au-Au	1.0*	3.45	0.006	9.9	
		MS(3)	4.0*	4.59	0.003	8.0	
		MS(4)	4.0*	4.59	0.004	8.0	
(B)	Au <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> -UTD-1	Au-Cl	4.0*	2.27	0.005	7.5	9.9
		Au-Au	1.0*	3.48	0.008	8.0	
		MS(3)	4.0*	4.57	0.002	7.5	
		MS(4)	4.0*	4.57	0.003	7.5	

Der Fit wurde einmal ohne (**A**) und einmal mit (**B**) Beiträgen intramolekularer Au-Au-Rückstreuung durchgeführt. Werden bei der Anpassung der theoretischen an die experimentellen Spektren die Rückstreubeiträge des benachbarten Goldatoms berücksichtigt, so kann der Fit sowohl bei  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$  als auch bei der Probe  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ -UTD-1 verbessert werden (Abb. 5.16).

### 5.3.3 Zusammenfassung und Ausblick

- Aus den Ergebnissen der Röntgenpulverdiffraktometrie und der Röntgenabsorptionsspektroskopie kann geschlossen werden, daß sich  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ -Dimere nach der Einlagerung in geordneter Form in den Kanälen des UTD-1 befinden.
- Die zusätzlichen Reflexe bei  $12.10$ ,  $12.44$  und  $15.38$   $^\circ 2\theta$ , die nach der Einlagerungsreaktion auftreten, können weder dem reinen Gast noch dem unbeladenen Wirt zugeordnet werden. Da diese Reflexe in ähnlicher Form und an ähnlicher Position im Pulverdiffraktogramm der Iod-Einlagerungsverbindung in UTD-1 vorkommen (siehe Kapitel 5.2), sollten sie näher untersucht werden. Dazu ist es notwendig ein qualitativ besseres Röntgenpulverdiffraktogramm unmittelbar nach Öffnen der Reaktionsampulle aufzunehmen und weitere Simulationsversuche und schließlich eventuell eine Rietveld-Verfeinerung durchzuführen.
- Erhöht man die Konzentration von Chlor in der Ampulle und führt die Insertionsreaktion unter  $\text{Cl}_2$ -Druck durch, so sollte sich durch dieses Transportmittel ein höherer Beladungsgrad in den Poren erreichen lassen.

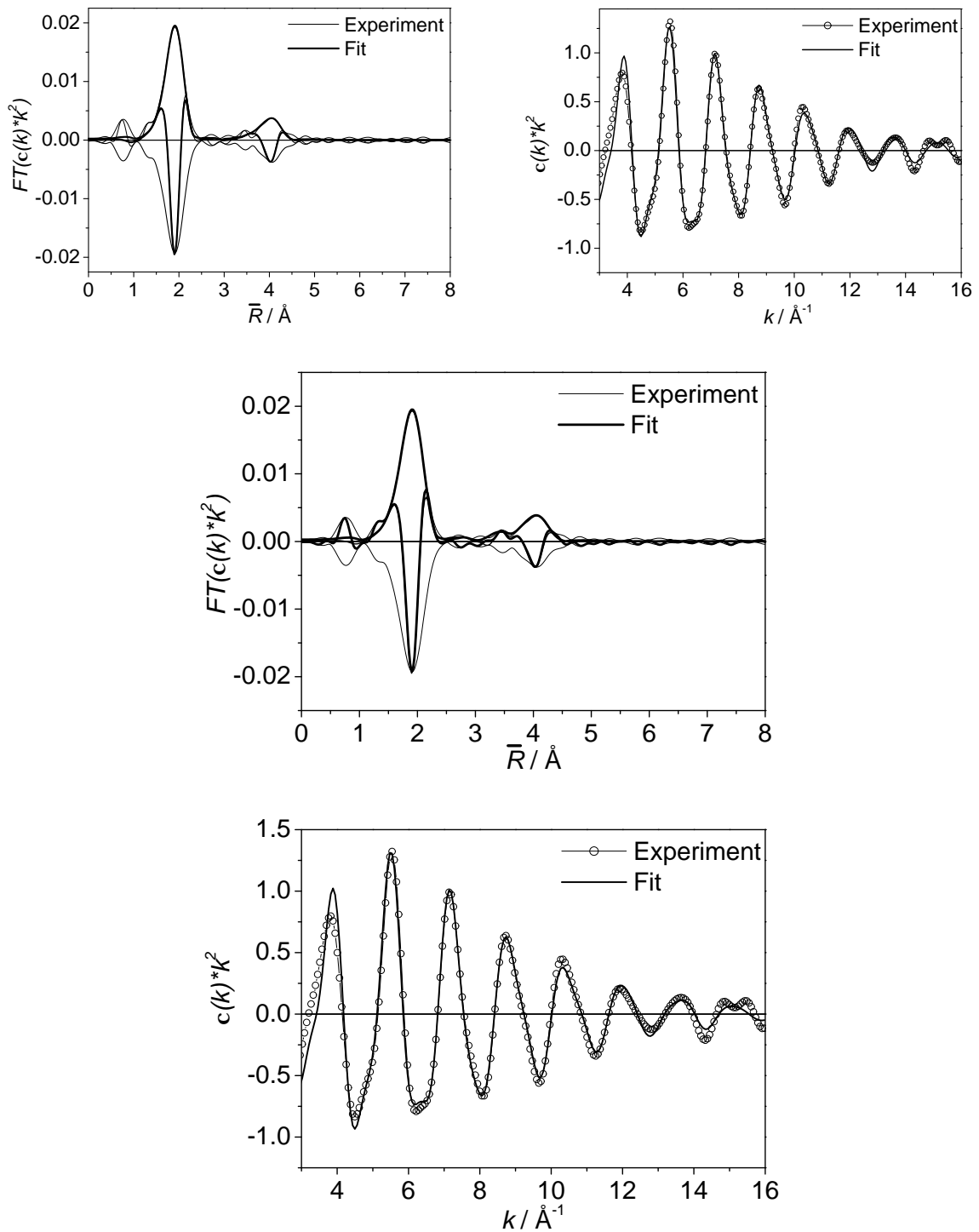


Abbildung 5.16: Anpassung der Au $L_{III}$ -EXAFS-Spektren von Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>-UTD-1 ohne Au-Au-Rückstreuung (Fitvariante A: oben) und mit Au-Au-Rückstreuung (Fitvariante B: mitte und unten) jeweils im  $k$ - und  $R$ -Raum.

## 5.4 Indiumhalogenide in silicatischen und alumosilicatischen MFI-Strukturen

Indiumhalogenide bilden in der Gasphase  $\text{In}_2\text{X}_6$ -Dimere, in denen das Indiumatom tetraedrisch von je vier Halogenatomen umgeben ist (Abb. 5.17). Diese Doppeltetraeder mit gemeinsamer Kante sind für eine Einlagerung in die Kanäle des Zeosils Silicalit-1 ( $7.5 \times 10 \text{ \AA}$ ) zu groß. Ein Grund, die Insertionsreaktionen mit Indium(III)-chlorid und -iodid trotzdem zu versuchen, ist die mögliche Einlagerung von  $\text{InX}_3$ -Monomeren. Gelänge es, die in der Gasphase in kleiner Konzentration neben den Dimeren vorkommenden Monomere durch Einlagerung in die Kanäle aus dem Gasphasengleichgewicht zu entfernen, so sollte dies zur Bildung weiterer Monomere führen, die wiederum in die Kanäle eindringen könnten. Dies würde eine Möglichkeit eröffnen, Moleküle, die in der Gasphase größtenteils als Dimere vorkommen, in zeotypen Strukturen als Monomere räumlich getrennt einzulagern und somit Compositmaterialien mit neuen Eigenschaften zu erhalten. Ein weiterer Grund dafür, Indiumhalogenide einzulagern, ist die katalytische Aktivität von indiummodifizierten Zeolithen mit MFI-Topologie bei der selektiven Reduktion von Stickstoffoxiden  $\text{NO}_x$  (SCR-Reaktion: selective catalytic reduction [38, 115]). Da sich alumosilicatischer (H-ZSM-5:  $\text{H}_7[\text{Al}_7\text{Si}_{89}\text{O}_{192}]$ ) und silicatischer (Silicalit-1:  $[\text{Si}_{96}\text{O}_{192}]$ ) MFI nur durch die An- bzw. Abwesenheit von Aluminium im Gitter unterscheiden, sollte es durch einen Vergleich beider Substanzen möglich sein, die Rolle der Brönstedtzentren für die katalytische Reaktion genauer zu prüfen. Die Untersuchungen der katalytischen Reaktivität und die Charakterisierung mit DRIFT-Spektroskopie erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. C. Schmidt im Arbeitskreis von Prof. D. W. Grünert<sup>5</sup>.

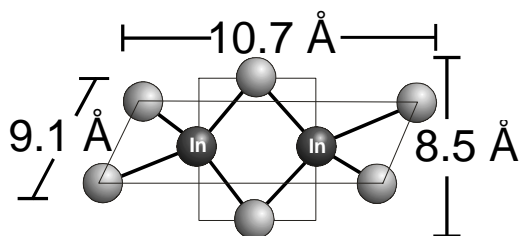


Abbildung 5.17: Schematische Darstellung eines  $\text{In}_2\text{I}_6$ -Dimers.

<sup>5</sup>Institut für Technische Chemie, Ruhr-Uni-Bochum



### 5.4.1 Beladung und Charakterisierung

Die Einlagerungsversuche von Indium(III)-chlorid  $\text{In}_2\text{Cl}_6$  und Indium(III)-iodid  $\text{In}_2\text{I}_6$  in Silicalit-1 und H-ZSM-5 wurden in evakuierten Glasampullen unter Überschuß der Gastverbindung durchgeführt. Dazu werden etwa 300 mg calcinierter Silicalit-1 bzw. H-ZSM-5 in einseitig geschlossene Quarzglasampullen gefüllt und mit einem Quarzglaswollstopfen bedeckt. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Indiumhalogenidverbindungen werden die mit der Wirtverbindung gefüllten Ampullen unter Vakuum ausgeheizt und 400-500 mg  $\text{In}_2\text{Cl}_6$  bzw.  $\text{In}_2\text{I}_6$  in der *Glovebox* unter Schutzgasatmosphäre hinzugefügt. Wirt (Zeosil / Zeolith) und Gast ( $\text{In}_2\text{X}_6$ ) bleiben durch den Glaswollstopfen räumlich getrennt (siehe Kapitel 3.1.3). Die evakuierten Quarzglasampullen wurden für sechs Tage im Röhrenofen bei 400 °C getempert. Nach vorsichtigem Abkühlen schied sich der größte Teil der eingesetzten Indium(III)-halogenide an einer Seite der Glasampulle wieder ab. Die Ampullen werden in der *Glovebox* geöffnet und die Proben in verschlossenen Rollrandgläschen gelagert. Nach der Einlagerung ist die Probe  $\text{In}_2\text{I}_6$ -Silicalit-1 fahlgelb gefärbt. Die restlichen Proben sind farblos geblieben.

Der Beladungsgrad der Indium(III)-chlorid-Insertionsproben, der durch ICP-Messungen bestimmt wurde, bestätigt eine eher geringe Konzentration von Indiumspezies *In* in den Kanälen von Silicalit-1 und H-ZSM-5. Das In/Si-Verhältnis im  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -Silicalit-1 beträgt 0.008, das In/Si-Verhältnis im  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -H-ZSM-5 0.025. Somit befinden sich 0.8 Indiumspezies in der Elementarzelle von Silicalit-1 ( $96 [\text{SiO}_2] \cdot 0.8 \text{ In}$ ) und 2.2 Indiumspezies in jener des H-ZSM-5 ( $\text{H}_7[\text{Al}_7\text{Si}_{89}\text{O}_{192}] \cdot 2.2 \text{ In}$ ). Der Beladungsgrad des  $\text{In}_2\text{I}_6$ -Silicalit-1 und des  $\text{In}_2\text{I}_6$ -H-ZSM-5 wurde über die Stufenhöhe der Absorptionskante der XANES-Messungen abgeschätzt. Dies ergab pro Elementarzelle  $3 \pm 1$  Indiumspezies im Silicalit-1 ( $96 [\text{SiO}_2] \cdot 3 \text{ In}$ ) und  $6 \pm 1$  Indiumspezies im H-ZSM-5 ( $\text{H}_7[\text{Al}_7\text{Si}_{89}\text{O}_{192}] \cdot 6 \text{ In}$ ).

### XRD

Für die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme wurden die Proben in der *Glovebox* in Markröhrchen gefüllt, die anschließend abgeschmolzen wurden. Die Diffraktogramme von den mit Indium(III)-halogenid beladenen Silicalit-1 und H-ZSM-5 (Abbildung 5.18) unterscheiden sich von denen der calcinierten Wirtverbindung durch eine Änderung der

Intensitäten der Reflexe bei kleinen Bragg-Winkeln. Dies kann durch eine erhöhte Elektronendichte innerhalb der Poren nach der Beladung interpretiert werden. Um die Intensitäten der Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen vergleichen zu können, wurden die Pulverdiffraktogramme auf den Reflex bei  $23^\circ 2\theta$  normiert. Die Insertionsexperimente mit Indium(III)-iodid in Silicalit-1 und H-ZSM-5 führen zu einer Erhöhung der Intensität der Reflexe im Bereich  $2\theta < 20^\circ$ , die Experimente mit Indium(III)-chlorid dagegen zu einer Erniedrigung der Reflexintensitäten in dieser Region. Der Effekt tritt bei den Einlagerungsverbindungen in H-ZSM-5 stärker hervor als bei der Beladung des Silicalit-1. In allen vier Fällen ist das Wirtgitter intakt geblieben.

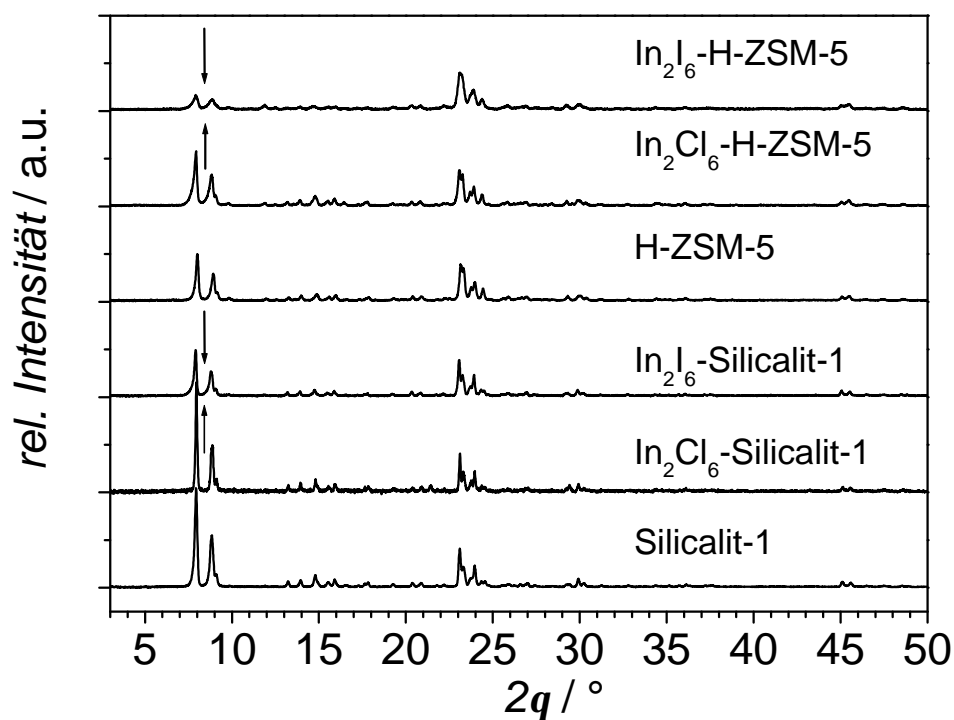


Abbildung 5.18: Röntgendiffraktogramme der mit Indium(III)-chlorid und -iodid beladenen Wirte Silicalit-1 und H-ZSM-5 im Vergleich zu den leeren Wirten.

In Abbildung 5.19 ist der Bereich zwischen  $22^\circ$  und  $32^\circ 2\theta$  der experimentellen Beugungsdiagramme vergrößert. Auf der linken Seite sind die Pulverdiffraktogramme von

*as-synthesized* und calcinierten Silicalit-1 sowie das simulierte Diffraktogramm von calciniertem H-ZSM-5 abgebildet [63]. Das Kristallgitter der *as-synthesized* Wirtsubstanzen

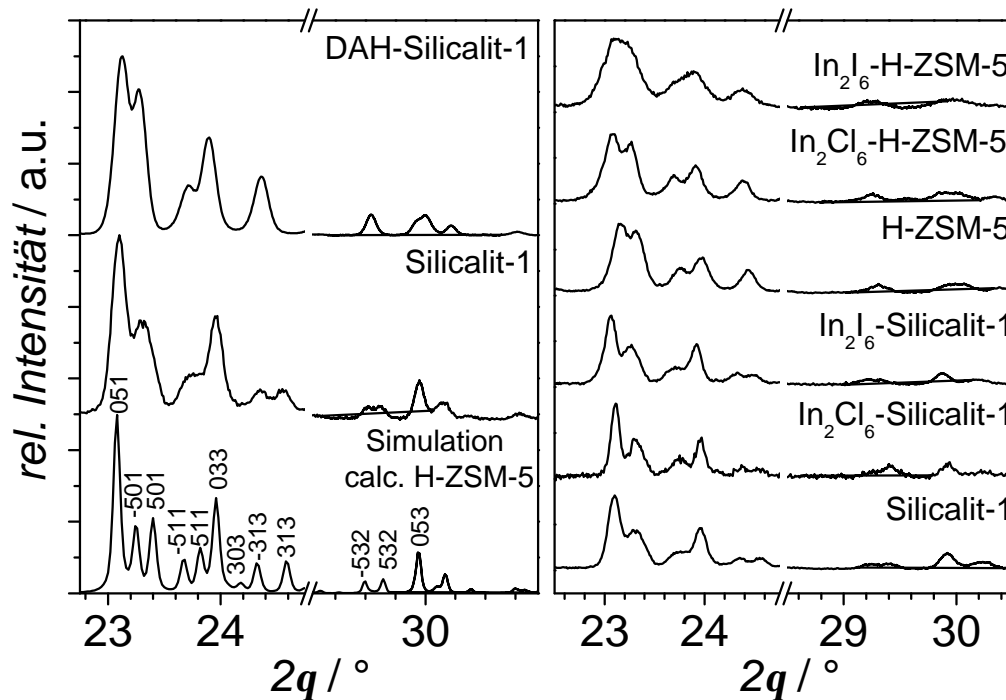


Abbildung 5.19: Röntgendiffraktogramme der mit Indium(III)-chlorid und -iodid beladenen Wirte Silicalit-1 und H-ZSM-5 im Vergleich zu den leeren Wirten (rechts). Ein simuliertes Pulverdiffraktogramm von calciniertem H-ZSM-5 mit Indizierung [63], *as-synthesized* DAH-Silicalit-1 und calcinierter Silicalit-1 sind links abgebildet.

Silicalit-1 und H-ZSM-5 lässt sich in einer orthorhombischen Raumgruppe indizieren. Wie aus der Literatur bekannt ist, geht das Gitter nach der Entfernung des Strukturdirektors durch Calcination von einer orthorhombischen Struktur zur einer monoklinen über [94]. Diese Symmetrierniedrigung ist anhand der Aufspaltung einiger Reflexe z.B. (501)/(-501) und (313)/(-313) erkennbar. Wird der alumosilicatische MFI (H-ZSM-5) anschließend mit organischen oder anorganischen Verbindungen beladen, so führt dies wiederum zu orthorhombischer Symmetrie [116]. Im Fall der Einlagerungen anorganischer Spezies (z.B.  $I_2$ ,  $Br_2$ ,  $HgX_2$  [37, 61, 71]) in den silicatischen MFI (Silicalit-1) wird

die monokline Symmetrie beibehalten. Zurückgeführt wird dies auf die nur schwach ausgeprägte Wechselwirkungen in Wirt-Gast-Compositen auf  $\text{SiO}_2$ -Basis.

Die Einlagerungsverbindungen des Silicalit-1 reflektieren dieses Verhalten recht gut. Die Merkmale an denen der Übergang von orthorhombischer auf monokline Symmetrie besonders gut zu erkennen ist, ist die Aufspaltung der Reflexe (313) und (532) in (-313) und (313) bzw. (-532) und (532). Im calcinierten Silicalit-1 ist die Aufspaltung vorhanden, im *as-synthesized* DAH-Silicalit-1 nicht. Die Proben  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -Silicalit-1 und  $\text{In}_2\text{I}_6$ -Silicalit-1 zeigen wie die leere Wirtverbindung monokline Symmetrie. Es fällt jedoch auf, daß die Kristallinität der Probe  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -Silicalit-1 schlechter ist als die der anderen Verbindungen. Im H-ZSM-5 tritt nach der Einlagerung von  $\text{In}_2\text{I}_6$  eine Verbreiterung der Reflexe auf, die ein erster Hinweis auf den Übergang in eine orthorhombische Symmetrie sein könnte. Nach der Einlagerung von  $\text{In}_2\text{Cl}_6$  in H-ZSM-5 ist keine Änderung der Beugungsdaten zu erkennen. Es ist zu bedenken, daß der Beladungsgrad insbesondere der Einlagerungsverbindungen mit  $\text{In}_2\text{Cl}_6$  sehr gering ist und dies allein schon dazu führen kann, daß die Veränderungen im Röntgenbeugungsdiagramm nicht sichtbar sind.

### DRIFT-Spektren

Diffusive Reflectance Infrared Fourier Transformed (DRIFT)-Spektren von Silicalit-1 und H-ZSM-5 und den mit Indium(III)-chlorid behandelten Proben sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Da diese Spektren nur unter Atmosphärenbedingungen aufgenommen werden konnten, kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Indiumspezies in den beiden Proben vor der Messung mit Luftfeuchtigkeit Kontakt hatten. Das Spektrum von H-ZSM-5 zeigt eine Bande bei  $3610\text{ cm}^{-1}$ , die charakteristisch für die in Zeolithen vorkommenden Brönstedtzentren ist. Diese acidische Si-(OH)-Al-Bande zeigt nach der Einlagerungsreaktion von Indiumchlorid (Probe H-ZSM-5/ $\text{In}_2\text{Cl}_6$ ) durch abnehmende Intensität einen Einbau an diesen bevorzugten Plätzen an. Im Silicalit-1 verschwindet die Bande bei  $3745\text{ cm}^{-1}$  nach der Einlagerung fast vollständig. Hier erfolgt der Einbau also bevorzugt an den Silanolgruppen, die als Defekte der Porosilstruktur gelten können.

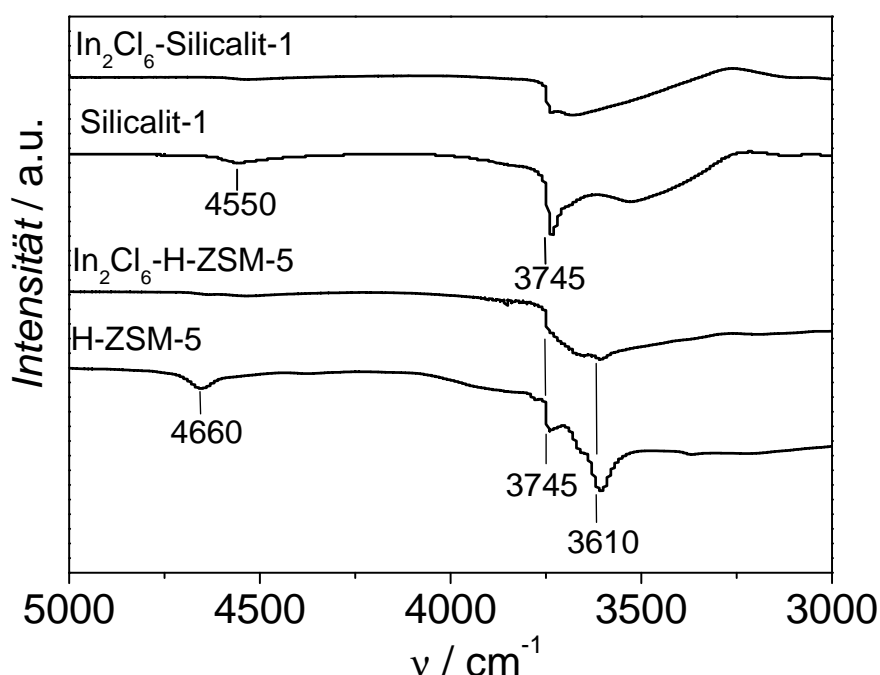


Abbildung 5.20: DRIFT-Spektren der mit Indium(III)-chlorid beladenen Wirte Silicalit-1 und H-ZSM-5 im Vergleich zu den leeren Wirten.

### 5.4.2 Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen

Die Proben werden in der *Glovebox* als unverdünntes Pulver, die Referenzsubstanzen als PE-Presslinge zwischen zwei mit Kaptonfolie bespannte Unterlegscheiben luftdicht eingeschlossen (siehe Kapitel 2.1.4). Die *InK*-XAFS-Spektren wurden an der Beamlinie X1 am HASYLAB (DESY Hamburg) bei 300 K in Transmission aufgenommen (DORIS III arbeitete mit 4.445 GeV und einem Injektionsstrom von 140 mA, Si(311)-Monochromatorkristall). Die Energiekalibrierung erfolgte mit Hilfe einer simultan vermessenen Indiumfolie. Die EXAFS-Spektren wurden im Bereich von 2.8-14.5 Å<sup>-1</sup> Fourier-Transformiert. Alle Abbildungen in diesem Kapitel zeigen die nicht phasenkorrigierten Fourier-Transformierten (Kapitel 2.2.3).

In Abbildung 5.21 sind *InK*-XANES-Spektren der In<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>- (links) und der In<sub>2</sub>I<sub>6</sub>-Einlagerungsverbindungen (rechts) im Vergleich zu Referenzsubstanzen dargestellt. Die Nahkantenspektren der Proben In<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>-Silicalit-1 und In<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>-H-ZSM-5 haben Ähnlichkeit mit

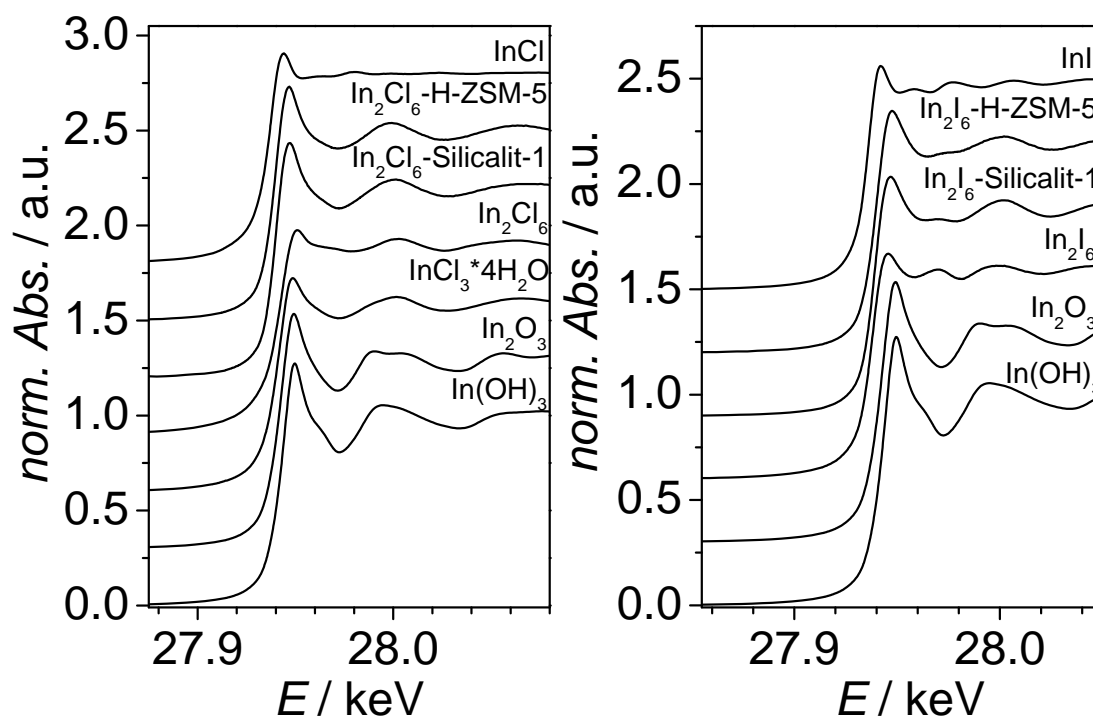


Abbildung 5.21: InK-XANES-Spektren der  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ - (links) und der  $\text{In}_2\text{I}_6$ -Einlagerungsverbindungen (rechts) in Silicalit-1 und H-ZSM-5 sowie der Referenzverbindungen.

den Spektren von Proben, in denen Indium in Sauerstoffumgebung vorliegt ( $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}(\text{OH})_3$ ). Die Spektren der Indium(III)-iodid-Einlagerungsverbindungen ähneln stärker dem XANES-Spektrum des wasserfreien Indiumhalogenids  $\text{In}_2\text{I}_6$ . Aus der Lage der Kanten kann kein sicherer Schluß auf die Oxidationsstufen des Indiums in den Proben gezogen werden, da die Energieauflösung der XANES-Spektren in diesem Energiebereich bei etwa 20 eV liegt, die beobachteten Verschiebungen aber weniger als 5 eV betragen. Nichtsdestotrotz ist zu erkennen, daß die Kanten von  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -Silicalit-1 und  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -H-ZSM-5 im Vergleich zu den Kanten der dreiwertigen Indium-Chlor-Verbindungen  $\text{In}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{In}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu leicht niedrigeren Energien verschoben sind. Dies ist ein Hinweis, daß in den Proben  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -Silicalit-1 und  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -H-ZSM-5 neben dreiwertigem auch einwertiges Indium vorliegt. Bestärkt wird dies noch durch Ergebnisse aus XPS-Untersuchungen der Probe  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -H-ZSM-5 [38], die für die Bindungs-

energie des  $\text{In}3d_{5/2}$ -Zustandes einen kleineren Wert als für Indium(III) in vergleichbaren Systemen zeigen. Dies kann einer geringeren Ladungsdichte am Indium zugeschrieben werden. Die XANES-Spektren der Einlagerungsverbindungen des  $\text{In}_2\text{I}_6$  zeigen gegenüber des Spektrums des reinen  $\text{In}_2\text{I}_6$  keine Verschiebung.

Vergleicht man die Fourier-Transformierten der  $\text{In}K$ -EXAFS-Spektren der Einlagerungsverbindungen mit den Referenzspektren der Indium(III)-halogenide und von Indium(III)-oxid (Abbildung 5.22), so bestätigen sich die Schlußfolgerungen aus den XANES-Spektren. Die  $\text{In}_2\text{I}_6$ -Einlagerungsverbindungen zeigen beide einen schweren

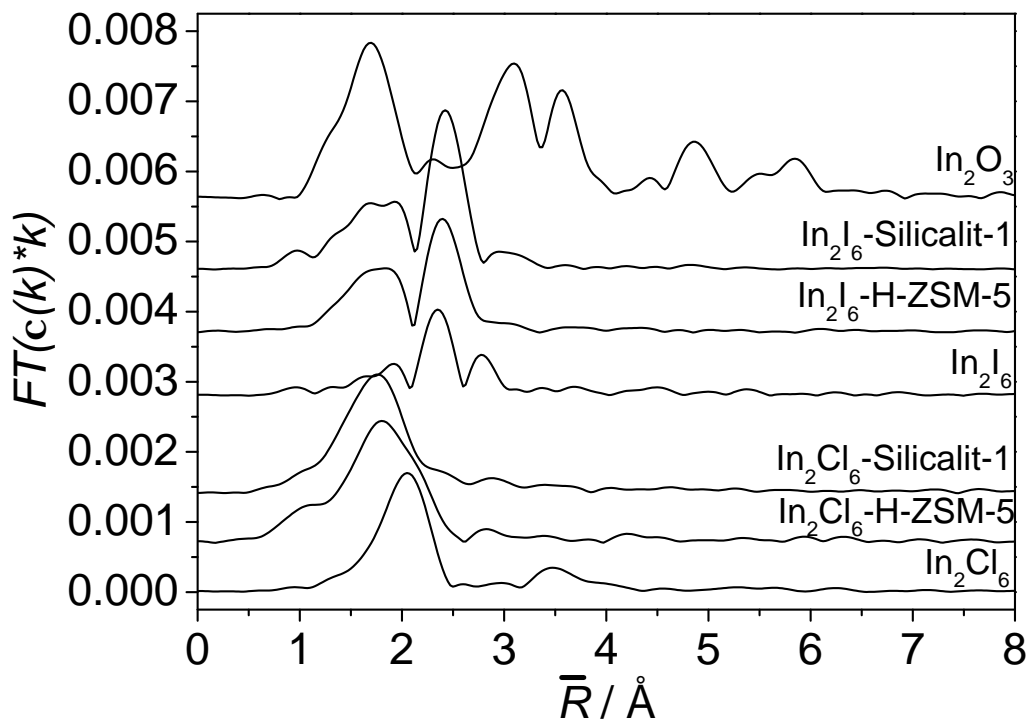


Abbildung 5.22: Fourier-Transformierte der  $\text{In}K$ -EXAFS-Spektren der Proben  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -Silicalit-1,  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -H-ZSM-5,  $\text{In}_2\text{I}_6$ -Silicalit-1 und  $\text{In}_2\text{I}_6$ -H-ZSM-5 sowie der Referenzverbindungen  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{In}_2\text{I}_6$ .

Streuer in einem Abstand, in dem man Rückstreuung von Iod erwarten würde. Die Insertionsreaktionen mit  $\text{In}_2\text{Cl}_6$  führen zu Proben, die fast ausschließlich Sauerstoffanteile in der ersten Koordinationsschale haben. Die Ergebnisse der Anpassung mit theoretischen

Phasen- und Amplitudenfunktionen sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Die Parameter der Fits für die Einlagerungsverbindungen von  $\text{In}_2\text{Cl}_6$  sind in Tabelle 5.12 und jene für die Insertionsverbindungen von  $\text{In}_2\text{I}_6$  in Tabelle 5.13 zusammengefaßt.

Tabelle 5.12: Ergebnisse der EXAFS-Analyse der bei 77 K aufgenommenen InK-XAFS-Spektren der  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -Einlagerungsverbindungen und von Referenzverbindungen ( $\bar{R}=1.0 - 2.4$ ). Die mit \* gekennzeichneten Koordinationszahlen wurden während der Anpassung fixiert. ( $S_0^2=1.0$ )

Substanz	In-X	KZ $\pm 15 \%$	Abstand / $\text{\AA}$ $\pm 0.02 \text{\AA}$	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	$E_0$ -Shift /eV	R-Wert
Silicalit-1/ $\text{In}_2\text{Cl}_6$	In-O	5.6	2.20	0.008	7.9	6.8
bzw.						
Silicalit-1/ $\text{In}_2\text{Cl}_6$	In-O1	3.1	2.24	0.004	6.0	3.6
	In-O2	2.8	2.12	0.006	6.0	
ZSM-5/ $\text{In}_2\text{Cl}_6$	In-O	4.5	2.22	0.006	8.7	3.7
	In-Cl	1.4	2.52	0.004	7.4	
$\text{In}_2\text{O}_3$	In-O	6.0*	2.18	0.005	2.4	7.7
$\text{In}(\text{OH})_3$	In-O	6.0*	2.16	0.004	1.5	4.0
$\text{InCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	In-O	4.0*	2.25	0.011	3.4	2.4
	In-Cl	2.0*	2.44	0.004	6.8	
$\text{In}_2\text{Cl}_6$	In-Cl	4.0*	2.51	0.006	6.3	3.7

Die Einlagerung von Indium(III)-chlorid in Silicalit-1 führt zu von sechs Sauerstoffatomen oktaedrisch umgebenen Indiumspezies. Eine wesentliche Verbesserung des Fits wird erreicht, wenn die Rückstreubeiträge der Sauerstoffatome mit zwei Abstandsschalen angepaßt werden. Es ergibt sich dann eine Koordinationsschale aus drei Sauerstoffatomen im Abstand von  $r(\text{In-O1}) = 2.24 \text{\AA}$ , ähnlich wie der In-O-Abstand im  $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , und drei Sauerstoffatomen in einem relativ kurzen Abstand von  $r(\text{In-O2}) = 2.12 \text{\AA}$ . Indium(III)-chlorid scheint, wie auch aus den DRIFT-Spektren ersichtlich ist, mit den inneren Silanolgruppen des Zeosils reagiert zu haben. Sehr kurze Indium-Sauerstoffabstände ( $r(\text{In-O}) = 2.12 \text{\AA}$ ) finden sich auch in über Ionenaustausch in wäßriger Lösung mit Indiumionen beladenen H-ZSM-5-Proben wieder. Die Indiumspezies in diesen Verbindung sollen sich nur auf Kationeneintauschplätzen befinden und über Sau-



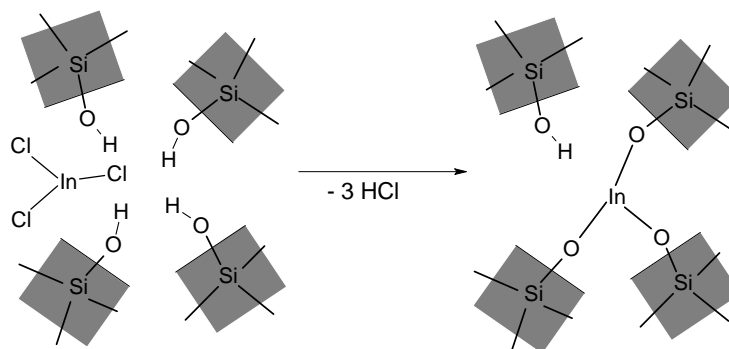


Abbildung 5.23: Mögliche Reaktion der Indiumspezies mit den Silanolgruppen.

erstoffbrücken an das Zeolithgerüst gebunden sein [38]. Die Indiumspezies in der Probe  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -Silicalit-1 können, wie in Schema 5.23 skizziert, in die Defektstellen des  $\text{SiO}_2$ -Gitters eingebaut werden und ähnlich kurze In-O-Bindungen zum Wirtgitter ausbilden wie Indium in den oben genannten Zeolithen. Die längeren In-O-Abstände können durch Bindungen zu sauerstoffhaltigen Liganden (z.B. Hydroxidionen, koordinierende Wassermoleküle, ...) hervorgerufen werden. Dies scheint zunächst ungewöhnlich, da die Bindung zu Sauerstoffliganden wie den Oxid- oder Hydroxidionen aufgrund der hohen negativen Ladungsdichte und der Größe dieser Liganden kürzer sein sollte als zum wenig polaren Wirtgitter. Eine Erklärung, warum die kürzeren Bindungen zum Wirtgitter ausgebildet werden, wären die geometrischen Zwänge, die das Gitter ausübt, um eine möglichst geringe Verzerrung beim Einbau der Indiumspezies, in die Defektstellen zu erleiden. Außer der hier beschriebenen verzerrt-oktaedrischen Umgebung kann das Ergebnis der EXAFS-Analyse auch auf ein Phasengemisch aus mehreren Indiumspezies von denen ein Teil an den Defektstellen am Gitter gebunden ist, ein anderer Teil als ungebundene mit Sauerstoff koordinierte Indiumspezies (z.B.  $\text{In}(\text{OH})_3$ -Partikel) sich in den Kanälen befindet, hindeuten. Für das Vorhandensein von ungebundenen molekularen Indium-Sauerstoff-Spezies sprechen die Untersuchungsergebnisse der Probe  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -Silicalit-1 nach der SCR-Reaktion (siehe Ende dieses Kapitels). Auf der Oberfläche dieser Probe finden sich größere  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Aggregate, die durch einen Transport der in den Kanälen vorhandenen Indiumspezies aus den Poren des Systems und Anreicherung an der Oberfläche entstanden sein können. Ein solcher Transport ist dann möglich,

wenn die Indium-Sauerstoff-Spezies vor der SCR-Reaktion nicht fest an das Gitter gebunden sind. Ob sich zusätzlich zu den hier beschriebenen Sauerstoffatomen noch vereinzelt Chloratome in der ersten Koordinationsschale um das Indium befinden, kann nicht ausgeschlossen werden.

Im  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -H-ZSM-5 finden sich neben vier bis fünf Sauerstoffatomen im Abstand von  $r(\text{In-O}) = 2.22 \text{ \AA}$  noch ein bis zwei benachbarte Chloratome im typischen Indium-Chlor-Abstand von  $r(\text{In-Cl}) = 2.52 \text{ \AA}$ . Der In-O-Abstand in dieser Probe liegt im Bereich des In-O-Abstandes in  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . In dieser Probe scheint ein Eintausch der Protonen gegen Indiumspezies an den Brönstedt-Zentren unter Abspaltung von HCl stattzufinden und eine gestört oktaedrische Umgebung ähnlich der des Indiums in  $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu entstehen. Ein möglicher Reaktionsmechanismus findet sich in Abbildung 5.24. Es kann auch hier ein Phasengemisch nicht ausgeschlossen werden. So wäre es vorstellbar, daß der in der XANES detektierte Anteil einwertiger Indiumspezies als  $\text{InCl}$  in den Kanälen vorliegt.

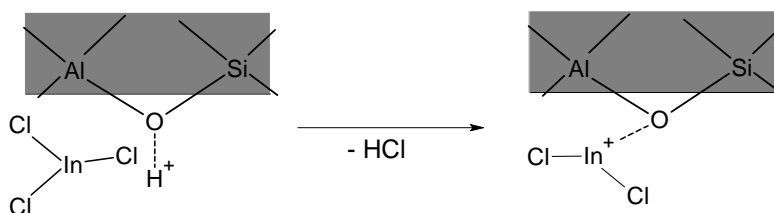


Abbildung 5.24: Mögliche Reaktion der Indiumspezies mit den Brönstedt-Zentren.

Das Ergebnis der Einlagerung von Indium(III)-iodid in die Kanäle von Silicalit-1 zeigt, daß der Absorber nicht nur, wie nach der Insertion von Indium(III)-chlorid, von Sauerstoffatomen umgeben ist, sondern auch von Halogenidionen. Neben drei Sauerstoffatomen im Abstand  $r(\text{In-O}) = 2.16 \text{ \AA}$  finden sich noch zwei Iodatome in einer Entfernung von  $r(\text{In-I}) = 2.66 \text{ \AA}$ . Die verglichen mit der Probe  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -Silicalit-1 etwas längeren, aber immer noch relativ kurzen In-O-Abstände in  $\text{In}_2\text{I}_6$ -Silicalit-1 deuten auf eine Bindung des Indiums an das  $\text{SiO}_2$ -Gerüst. Diese Bindung ist aufgrund der ebenfalls an das Indium koordinierten Iodatome mit ihrem großem Platzbedarf aufgeweitet. Die Länge

der In-I-Bindung entspricht der im freien  $\text{In}_2\text{I}_6$ . Im  $\text{In}_2\text{I}_6$ -H-ZSM-5 finden sich drei Sauerstoffatome im Abstand von  $r(\text{In-O}) = 2.20 \text{ \AA}$  und zwei Iodatome im Abstand von  $r(\text{In-I}) = 2.65 \text{ \AA}$ . Hier scheinen wiederum die Indiumspezies an die Brönstedt-Zentren des Zeoliths zu koordinieren. Das Ergebnis dieser Einlagerung ist sehr ähnlich der Probe  $\text{In}_2\text{I}_6$ -Silicalit-1. Ob es sich in diesen beiden Fällen um eine echte Pentakoordination handelt oder wiederum um ein Gemisch aus verschiedenen Phasen, kann nicht entschieden werden.

Tabelle 5.13: Ergebnisse der EXAFS-Analyse der bei 77 K aufgenommenen  $\text{InK}$ -XAFS-Spektren der Einlagerungs- und Referenzverbindungen. Die mit \* gekennzeichneten Koordinationszahlen wurden während der Anpassung fixiert. ( $S_0^2=1.0$ )

Substanz	In-X	KZ $\pm 15 \%$	Abstand / $\text{\AA}$ $\pm 0.02 \text{ \AA}$	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	$E_0$ -Shift / eV	R-Wert
Silicalit-1/ $\text{In}_2\text{I}_6$	In-O	3.0	2.16	0.015	4.9	4.8
	In-I	2.3	2.66	0.002	3.2	
ZSM-5/ $\text{In}_2\text{I}_6$	In-O	3.3	2.20	0.014	6.0	4.8
	In-I	1.7	2.65	0.002	2.5	
$\text{In}_2\text{O}_3$	In-O	6.0*	2.18	0.005	2.4	7.7
$\text{In}_2\text{I}_6$	In-I	1.7	2.65	0.002	4.8	3.0
	In-I	2.1	2.83	0.005	4.8	

Die Proben  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -Silicalit-1 und  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -H-ZSM-5 wurden auch im Hinblick auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht. Die Probe  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -Silicalit-1 ist, wie aufgrund der fehlenden Brönstedt-Zentren erwartet, katalytisch inaktiv. Der Zeolith  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -H-ZSM-5 dagegen zeigt hohe Aktivität [38]. Bei den EXAFS-Untersuchungen, die an Proben durchgeführt wurden, die als SCR-Katalysatoren im Einsatz waren (Abbildung 5.25), ist sowohl bei  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -Silicalit-1 als auch bei  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -H-ZSM-5 deutlich die Ausbildung relativ wohlgeordneter Indium(III)-oxidpartikel zu erkennen. Aufgrund der Ausbildung auch höherer Koordinationsschalen sollten diese bereits eine beträchtliche Größe erreicht haben und kaum mehr in einem intakten Kanalsystem der MFI-Topologie Platz finden. Möglicherweise haben sich diese größeren Partikel außerhalb der Zeotyp-Kristalle gebildet, oder sie sind innerhalb der Kristallite unter lokaler Zerstörung des Wirtgerüsts gewachsen. Die Proben  $\text{In}_2\text{I}_6$ -Silicalit-1 und  $\text{In}_2\text{I}_6$ -ZSM-5 zeigen keine katalytische Akti-

vität. Die mit  $\text{In}_2\text{I}_6$  beladenen Proben wurden für acht Wochen an Luft gelagert, und es konnte bei den anschließenden EXAFS-Messungen der Probe  $\text{In}_2\text{I}_6$ -Silicalit-1 eine leichte Zunahme der Anzahl der Sauerstoffatome und Abnahme der Anzahl der Iodatome in der ersten Koordinationsschale beobachtet werden.

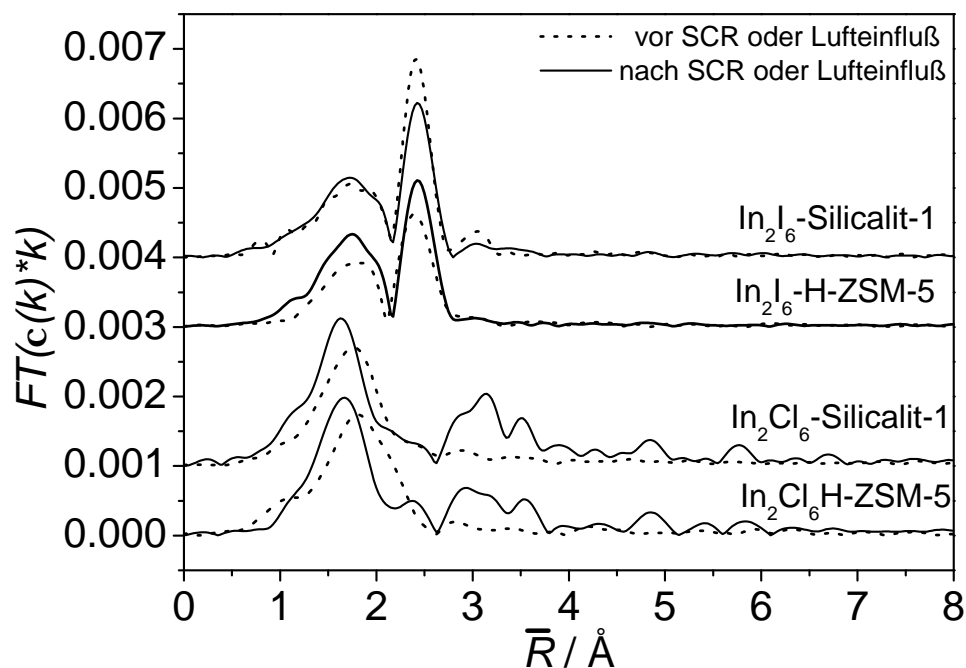


Abbildung 5.25: Fourier-Transformierte der InK-EXAFS-Spektren der Proben  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -Silicalit-1 und  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -H-ZSM-5 vor und nach der SCR-Reaktion und der Proben  $\text{In}_2\text{I}_6$ -Silicalit-1 und  $\text{In}_2\text{I}_6$ -H-ZSM-5 vor und nach Lufteinfluß.

### 5.4.3 Zusammenfassung

- Nach der Einlagerung von Indium(III)-chlorid in Silicalit-1 wurde trotz Arbeitens unter inerten Bedingungen um das Absorberatom Indium nur Sauerstoffkoordinationen beobachtet. Der Einbau der Indiumspezies erfolgte an den internen Silanolgruppen. Eine weitere Einlagerung von Indiumchloridspezies erfolgte nicht. Dies erklärt den geringen Beladungsgrad des Silicalit-1.

- Im  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -H-ZSM-5 kann keine Wechselwirkung mit den Silanolgruppen beobachtet werden. Statt dessen wird das Indium an den Brönstedt-sauren Zentren eingetauscht. Die Umgebung der Indiumatome besteht neben Sauerstoffatomen aus Chloratomen.
- $\text{In}_2\text{I}_6$ -Silicalit-1 und  $\text{In}_2\text{I}_6$ -H-ZSM-5 zeigen eine Indiumumgebung aus drei Sauerstoffatomen und zwei Iodatomen. Der In-I-Abstand liegt wie im  $\text{In}_2\text{I}_6$  in beiden Proben bei  $r(\text{In-I}) = 2.65 \text{ \AA}$ . Die In-O-Abstände in beiden Verbindungen sind unterschiedlich. Im H-ZSM-5 liegt der In-O-Abstand bei  $2.20 \text{ \AA}$  und im Silicalit-1 bei  $2.16 \text{ \AA}$ . Die Indiumspezies haben während der Einlagerungsreaktion in der ersten Verbindung mit den Brönstedt-Zentren in der letzteren mit den Silanolgruppen reagiert.
- Nach der SCR-Reaktion sind in den Proben  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -Silicalit-1 und  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ -H-ZSM-5 wohldefinierte  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Aggregate entstanden, die sich aufgrund ihrer Größe nicht mehr in den Kanälen des Wirtsystems befinden können.

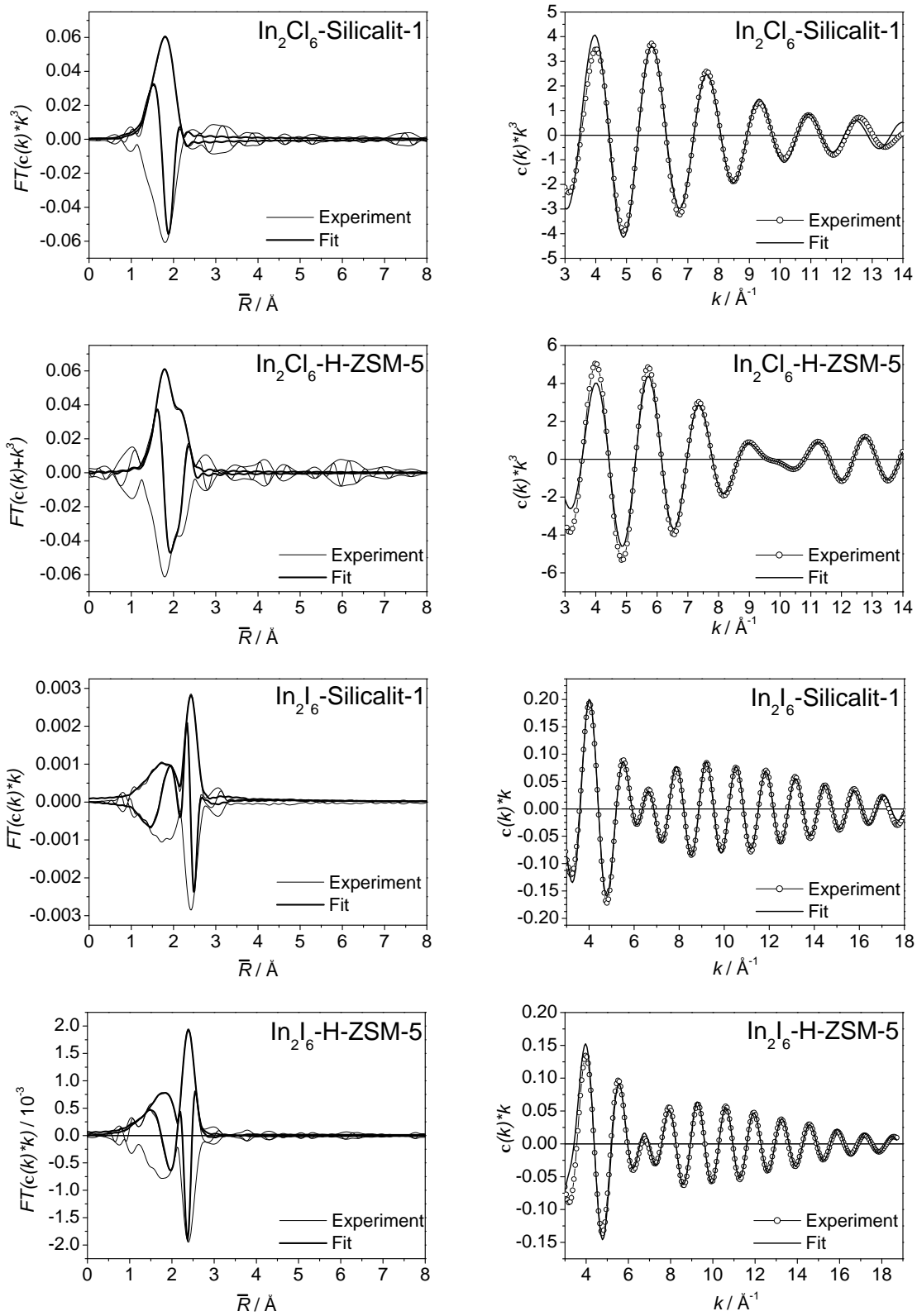


Abbildung 5.26: Graphische Ergebnis der Anpassungen im  $R$ - und im  $k$ -Raum.

# 6 XAFS-Untersuchungen an Engoben auf CuO-Basis

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen an alten Majolika-Scherben und mit CuO gefärbten Engoben erfolgten im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin und dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin. Sämtliche Proben wurden von B. Spandl<sup>1</sup> und H.-J. Wölk<sup>2</sup> synthetisiert und anhand verschiedener spektroskopischer und anderer Methoden untersucht [117–121]. Die Scherben der Majolika-Keramiken aus dem 15. Jh. wurden vom Museo Della Ceramiche in Faenza (Italien) und dem Kunstgewerbemuseum Berlin zur Verfügung gestellt.

## 6.1 Keramikherstellung und farbgebende Wirkung von CuO

### 6.1.1 Majolika-Keramiken und Problemstellung

Keramische Fundstücke gehören zu den frühesten Hinweisen auf menschliche Siedlungen. Von der ersten primitiven Keramik über künstlerisch verzierte Meisterstücke der Antike führte ein sehr langer Weg zur Majolika der italienischen Renaissance. Durch Brennen von Mischungen aus pulverisiertem Ton, Quarz und Kaolin erhielt man bereits

---

<sup>1</sup>Arbeitsgruppe Prof. Dr. H. Hartl, FU Berlin

<sup>2</sup>Arbeitsgruppe Prof. Dr. R. Schlögl, MPG Berlin

um 500 v. Chr. poröse Tonwaren, die, mit einer Glasur und künstlerischer Bemalung versehen, als Wandschmuck (Fliesen) in persischen Palästen dienten. Über den mesopotamischen Raum gelangte die sogenannte Fayence-Kunst (von der mittellitalienischen Stadt Faenza) mit den Arabern nach Spanien. Der Export nach Italien wurde von Mallorca, der "insula major" aus betrieben, die den Majolika-Keramiken auch ihren Namen gab. Im 15. bis 17. Jh. erreichte die Majolika-Technik dann ihre Blütezeit in Italien. Die Majolika der italienischen Renaissance besticht durch die Technik der Farbauftragung auf der Keramik. Bis heute haben sich die grundlegenden Prozesse dieses Handwerks für die Anfertigung moderner Keramik erhalten [122, 123]. Für Majolika-Keramiken [124] wurden zwei unterschiedliche Methoden zur Verzierung genutzt: Engobenmalerei und Glasurmalerei. Engoben sind Mischungen aus Ton und Wasser, die im Bereich von 800 bis 900 °C gebrannt werden. Aufgrund der hohen Porosität und der rauhen Oberfläche dienen Engoben nicht dem Schutz, sondern nur der Dekoration der Keramik. Eine Glasur dagegen besteht aus einer Mischung glasbildender Substanzen, die im Bereich von 900 bis 1200 °C schmelzen. Die Oberfläche einer Glasur ist glatt und ihre Porosität klein. Sie schützt die Keramik, verschönert sie und macht sie undurchlässig für Flüssigkeiten und Gase. Glasuren können sowohl farblos als auch farbig, glänzend oder matt erscheinen. Sowohl die Engobenmalerei als auch die Glasurmalerei der italienischen Majolika wurde bei einem zweiten Brand mit einer transparenten Bleiglasur überzogen. Die hier untersuchten Engoben werden aus Kaolin und Kupfer(II)-oxid hergestellt und mit Scherbenfragmenten von Majolika-Keramiken (Abb. 6.1) verglichen. Die Fragmente sind Fundstücke aus der Mitte des 15. Jh., die in Montelupo (Italien) ausgegraben wurden [124]. Bei der Herstellung von Engoben führen schon geringe Konzentrationen von Kupfer(II)-oxid (1-2 % bezogen auf die Menge Kaolin) zu farbigen Produkten. Je nach Haltezeit, Heizrate, maximaler Brenntemperatur und Konzentration an CuO erhält man in oxidativer Brennatmosphäre beige-braune bis grüne, zuweilen fast schwarze Engoben (Abb. 6.2). Überzieht man eine Engobe nachträglich mit einer Glasur, so ist es möglich, aus einer beige-braunen Engobe ein grügefärbtes Produkt zu erhalten. Ändert man die Zusammensetzung des Eduktes, indem man Bleioxid  $Pb_3O_4$  zur Kaolin/CuO-Mischung hinzugibt, so führt dies zu grügefärbten Produkten, die glasurartig sind. Brennt man eine braune Engobe ein zweites Mal, so wird diese ebenfalls grün [120]. Da die grüne Farbe für die Ausbildung einer Glasphase spricht, scheint hier ein Übergang von einer





Abbildung 6.1: Majolika-Keramik (ca. 15. Jh.) aus dem Museo Della Ceramiche in Faenza mit der Nummer 623 (rechts) und ein Fundstück aus Montelupo mit der Nummer 598 (links). Entnommen aus [117]

Engobe zu einer Glasur stattzufinden. Die farbgebende Wirkung der Kupferspezies in der Keramik auf Kaolinitbasis ist folglich abhängig davon, ob es sich um glasartig gelöste silicatische Kupferionen (Cu(II) grün, Cu(I) rot) handelt oder um Verbindungen des Spinelltyps  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  (rotbraun bis braun), die nach einer Reaktion von CuO mit den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen entstehen könnten (siehe auch [125, 126]). Ebenso gibt es die Möglichkeit, daß ein Kupfersilicat entsteht. Synthetische Kupfersilicate sind in der Chemie bislang recht wenig untersucht [127], aber es existieren in der Natur einige grüne Kupferminerale wie z.B. der blaugrüne Chrysokoll  $\text{CuSiO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und der grüne Dioptas  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sowie ein synthetischer schwarzer Dioptas [122, 128]. Zur Klärung der Frage, welche Aussagen man über die Herstellung der Majolika-Keramiken treffen kann, ob es sich um Engoben- oder Glasurmalerei handelt, und in welcher Form Kupfer als farbgebende Komponente vorliegt, wurden umfangreiche analytische Techniken eingesetzt [117, 120]. Aus IR- und RAMAN-Spektren sowie Röntgenpulverdiffraktogrammen wurde die Reaktion des Kaolinit/CuO-Gemischs zu Hochtemperaturphasen wie Mullit und Cristobalit nachgewiesen. Die SEM zeigt partiell glasartige Strukturen des Materials, deren Anteil

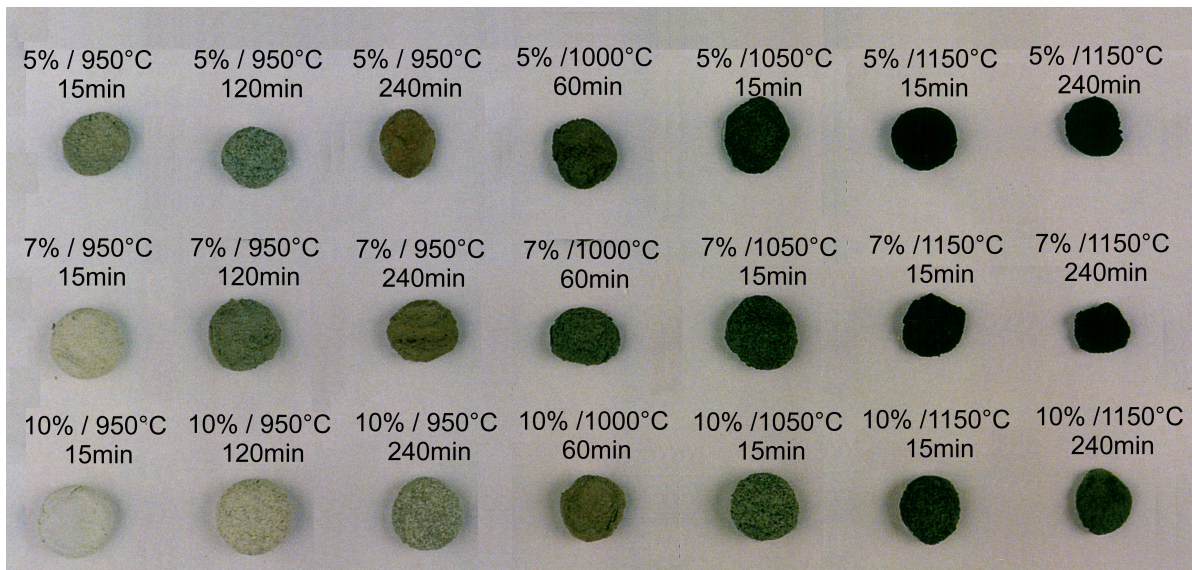


Abbildung 6.2: Farbtafeln der gebrannten Engoben mit Angaben der CuO-Konzentration, der Brenntemperatur und der Haltezeit. Entnommen aus [117].

mit steigender Temperatur zunimmt. Anhand von BET-Untersuchungen sieht man eine Abnahme der Porosität mit zunehmender Temperatur, die auf eine fortschreitende Verglasung der Oberfläche hinweist [117, 120]. Aufgrund der geringen Kupferkonzentration in den Engoben bot sich als weitere Untersuchungsmethode die Röntgenabsorptionsspektroskopie an, um mit Hilfe der XANES-Spektroskopie die geometrische Umgebung und den elektronischen Zustand (Oxidationsstufe) der Kupferspezies zu untersuchen. Die EXAFS-Spektroskopie eignet sich ebenso wie der Mehrfachstreubereich der XANES dazu, Aussagen über eine Ordnung bis ca. 7 Å um das Absorberatom Cu zu treffen. Da bisher recht wenig über die farbgebende Wirkung von Kupferspezies in auf Kaolinit basierenden Keramiken in der Literatur bekannt ist, wurden in der vorliegenden Arbeit neben den präparierten Engoben und den Scherbenfragmenten auch eine Anzahl Vergleichssubstanzen untersucht. Dazu wurden gezielt mögliche Reaktionspartner bei Temperaturen miteinander umgesetzt, die denen bei der Keramikherstellung entsprechen.

## 6.1.2 Darstellung der Proben und ihre Eigenschaften

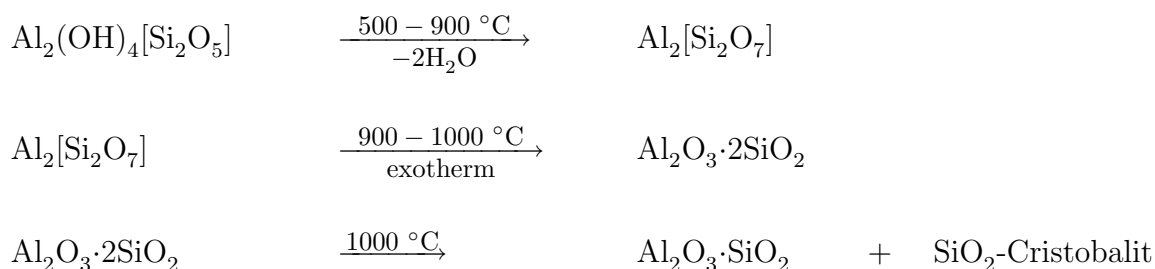
### Engoben

Zur Herstellung der synthetisch nachgestellten Engoben wurden je 100 g Kaolin mit 1-10 g Kupfer(II)-oxid 10 min im Porzellanmörser gemahlen, mit 100 ml dest. Wasser aufgeschlämmt und anschließend bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Haltezeiten gebrannt. Mit einer Ausnahme (Schutzgasatmosphäre N<sub>2</sub>) erfolgte der Brand der Keramiken unter oxidierenden Bedingungen an Luft. Alle Proben wurden zunächst innerhalb von drei Stunden auf 500 °C aufgeheizt und innerhalb weiterer drei Stunden auf die erwünschte Brenntemperatur erhitzt (850 - 1150 °C). Die Haltezeiten bei den jeweiligen Endtemperaturen lagen zwischen 15 Minuten und vier Stunden, die Konzentration von CuO in den Proben zwischen 1 % und 10 %. Eine weitere Probenserie mit 1 % CuO und 6 % CuO-Gehalt bezogen auf die Kaolinitmenge wurde nicht per Hand im Porzellanmörser gemischt, sondern in der Kugelmühle gemahlen. Die Brenntemperaturen lagen zwischen 850 und 1150 °C.

### Kaolin, Mullit und Cristobalit

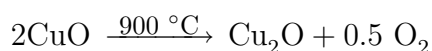
Kaolin, auch als Porzellanerde bezeichnet, ist ein Ton, der fast ausschließlich aus Kaolinit besteht. Kaolinit ist ein Schichtsilikat aus parallel angeordneten Al<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>·[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]-Doppelschichten, die in der Schichtfolge AAA... angeordnet sind [66, 122, 129–131]. Eine Schicht aus eckenverknüpften [Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]-Tetraedereinheiten ist über ihre Sauerstoffatome an eine Schicht aus kantenverknüpften Al<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Oktaedereinheiten kondensiert. Die Oktaeder um die Aluminium-Ionen werden von Sauerstoff- und Hydroxid-Ionen gebildet. Kaolinit ist im reinen Zustand weiß. Beim Brennen von Kaolin entsteht in zwei Schritten Mullit. Zunächst wird beim Erhitzen auf 500 bis 900 °C Wasser aus der Schichtstruktur abgespalten und es bildet sich ein dreidimensional verknüpftes Netz - der Metakaolinit Al<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]. Dieser ist metastabil und kristallisiert im Bereich von 950 - 1000 °C um [132, 133]. Erhitzt man längere Zeit über 1000 °C, so bildet sich unter Ausscheidung von Cristobalit Mullit, dessen Zusammensetzung sich durch ein steigendes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub>-Verhältnis beschreiben läßt (meistens 3:2 bis 2:1). Die allgemeine Formel Al<sub>2</sub>[Al<sub>2+2x</sub>Si<sub>2-2x</sub>]O<sub>10-x</sub>V<sub>x</sub> (V bedeutet Leerstelle) verdeutlicht, daß es sich um ein Alu-

mosilicat handelt, bei dem Aluminium auch Gitterplätze des Siliciums besetzt und wie dieses vierfach koordiniert ist. Mullit hat eine Defektstruktur, die man als fehlgeordnete Sillimanit-Struktur auffassen kann. Die Kristallstruktur weist Packungslücken von ca. 0.6 Å auf, in die Kationen mit einem Radius von 0.5-0.7 Å zum Teil unter Gitteraufweitung eingebaut werden können. Der Radius von Kupfer(II) beträgt 0.72 Å, der von Kupfer(I) 0.96 Å [66]. Somit sollte ein Einbau von Kupfer(II)-ionen in das Mullitgitter theoretisch möglich sein.



## Kupferoxide

Im Kupfer(II)-oxid CuO liegen die Kupferatome in verzerrt oktaedrischer Umgebung vor. Die nächsten Nachbarn sind vier Sauerstoffatome im Abstand von 1.95 Å, die ein planares Rechteck um das Kupferzentrum bilden. Jeweils vier Kupferatome bilden einen verzerrten Tetraeder um ein Sauerstoffatom. Das schwarze Kupfer(II)-oxid wird bei 900 °C unter Sauerstoffabgabe zu rotem Kupfer(I)-oxid reduziert. Diese Tatsache ist wichtig, da die Engoben zum Teil bei Temperaturen über 900 °C hergestellt wurden, bei denen bereits Cu<sub>2</sub>O neben CuO vorliegt [134].

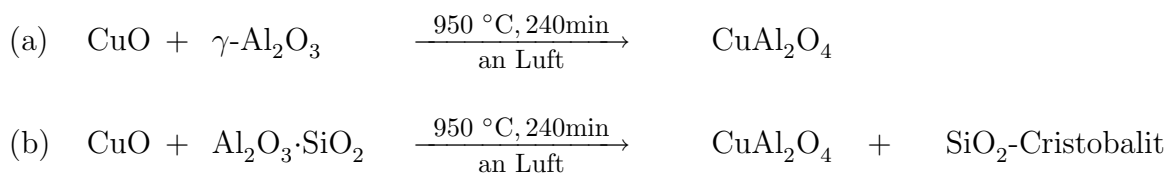


Im roten Kupfer(I)-oxid (Cuprit) bilden die Kupferatome ein kubisch-flächenzentriertes Gitter, die Sauerstoffatome ein kubisch-raumzentriertes. Jedes Kupferatom wird im Abstand von 1.84 Å linear von zwei Sauerstoffatomen koordiniert. Die nächste Schale wird von zwölf Kupferatomen im Abstand von 3.01 Å gebildet. Die Sauerstoffatome sind tetraedrisch von vier Kupferatomen umgeben.

Es werden sowohl Kupfer(I)-oxid als auch Kupfer(II)-oxid zur Färbung von Keramik und Glas genutzt. So färbt Kupfer(II)-oxid Glas grün und Kupfer(I)-oxid erzeugt rotes Glas [66].

### Kupfer(II)-aluminat und Kupfer(I)-aluminat

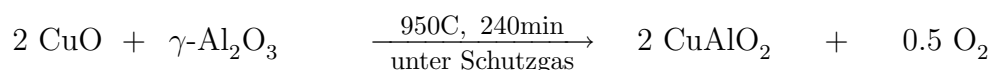
Kupfer(II)-aluminat kann aus Kupfer(II)-oxid und  $\gamma$ -Aluminiumoxid im Verhältnis 1:1 (a) oder aus Kupfer(II)-oxid und einem Überschuß Tonerde (b), einem mit Quarz verunreinigten Aluminiumoxid, hergestellt werden. Dazu wird das Gemisch bei 950 °C für 240 min gebrannt [135]. Der Überschuß an Kupfer(II)-oxid wird durch Digerieren mit heißer, verdünnter Salpetersäure entfernt [136]. Bei dem Umsatz mit Tonerde entsteht als Nebenprodukt Cristobalit. Zur Beschreibung der Spinellbildung aus CuO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> findet man einen guten Überblick in [137].



Es handelt sich bei der rostrotten Verbindung CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> um einen partiell inversen Spinell, dessen Inversionsgrad<sup>3</sup> je nach Temperatur zwischen  $i=0.32$  und  $i=0.36$  liegt (613 bis 1195 °C) [138]. Der Spinell CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $i=0.34$ ) kann also folgendermaßen durch eine Formel beschrieben werden:  $(\text{Cu}_{0.66}\text{Al}_{0.34})^T(\text{Al}_{1.66}\text{Cu}_{0.34})^O\text{O}_4$ , wobei  $T$  Tetraederlücke und  $O$  Oktaederlücke bedeutet. Ungefähr zwei Drittel der Kupfer(II)-ionen sitzen auf Tetraederplätzen und ein Drittel auf Oktaederplätzen. Der kürzeste Kupfer-Sauerstoff-Abstand zwischen den Kupferatomen in den Tetraederlücken und den vier umgebenden Sauerstoffatomen beträgt 1.91 Å. Führt man die Umsetzung von Kupfer(II)oxid und Aluminiumoxid unter Schutzgas bei 950 °C durch, so entsteht das hellgraue Kupfer(I)-aluminat CuAlO<sub>2</sub>. Zunächst bildet sich bei ca. 800 °C an Luft Kupfer(II)-aluminat CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, das sich bei höheren Temperaturen (laut [134] zwischen 900 und 1000 °C,

<sup>3</sup>Für normale Spinelle beträgt der Inversionsgrad  $i=0$ , für inverse Spinelle  $i=1$ .

laut [139] oberhalb von 1000 °C) in Kupfer(I)-aluminat umwandelt. Nach der Reaktion muß unter Schutzgas abgekühlt werden, da  $\text{CuAlO}_2$  sich sonst in  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  umwandelt.



Das Kupfer(I)-aluminat kristallisiert in der Delafossit-Struktur [140]. Die Kupferatome sind linear von zwei Sauerstoffatomen im Abstand von 1.86 Å umgeben. Die Aluminiumatome sitzen in den Zentren regulärer Sauerstoffoktaeder, die über die zweifach gebundenen Kupferatome miteinander verknüpft sind.

## 6.2 XAFS-spektroskopische Untersuchung von Engoben auf CuO-Basis

Die CuK-Kanten-XAFS-Spektren wurden an der Beamline X1 am HASYLAB aufgenommen. DORIS III arbeitete bei 4.554 GeV mit einem Injektionsstrom von 145 mA. Die Strahlung wurde durch einen vertikalen Eintrittsspalt auf 0.5 mm Höhe reduziert und mittels eines Si(111)-Doppelkristalls monochromatisiert. Durch das Verkippen des ersten Monochromatorkristalls und die damit verbundene Reduktion der Intensität auf 70 % der Maximalintensität wurde der Anteil von Strahlung höherer Ordnung verringert. Die Proben wurden als Polyethylenpresslinge (siehe Kapitel 2.1.3) bei 77 K in Transmission vermessen. Zur Energiekalibrierung wurde der erste Wendepunkt der simultan vermessenen Kupferfolie auf den Wert 8.979 keV gesetzt [13]. Die EXAFS-Spektren wurden unter Verwendung einer Besselfunktion im Bereich von ca. 3 Å bis 12 Å in den  $\bar{R}$ -Raum<sup>4</sup> Fourier-transformiert und mit  $k^3$  gewichtet. Von den Majolika-Keramikerscherben wurden die grüngefärbten Stellen auf der Oberfläche abgekratzt. Die Partikel wurden gut gemörsert und es wurden mit Polyethylen Presslinge hergestellt. Da es nicht möglich

---

<sup>4</sup>Alle Abbildungen in diesem Kapitel zeigen die nicht phasenkorrigierten Fourier-Transformierten (siehe Kapitel 2.2.3). Die Abstandsangaben in den Diagrammen sind damit um 0.3 Å bis 0.5 Å kleiner als die wahren Werte.

war, nur die oberste, farbgebende Schicht abzutrennen, enthalten die Proben einen relativ hohen Anteil an Kaolin. Sie weisen eine starke Grundabsorption, aber nur einen relativ kleinen Kantenhub auf. Aus diesem Grund ist das Signal-Rausch-Verhältnis der Daten schlecht und die Auswertung der EXAFS nicht möglich. Da die theoretische Berechnung der XANES-Spektren für komplexe Systeme, wie das hier vorliegende, noch nicht ausgereift ist, kann man sich mit einer qualitativ-vergleichenden Analyse behelfen. Dazu benötigt man geeignete Vergleichsubstanzen. Neben kommerziell erhältlichen Verbindungen wie den Kupferoxiden wurden verschiedene Referenzverbindungen selbst hergestellt (Tabelle 6.1). Die im folgenden vorgestellte qualitative Beschreibung der XANES wird am Ende des Kapitels anhand einer Probenserie durch eine sogenannte PCA-Analyse sowie eine Beschreibung der Spektren dieser Serie durch Linearkombinationen aus Spektren der Referenzsubstanzen weitergeführt. Die EXAFS-Spektren werden aufgrund der Überlappung vieler Einfach- und Mehrfachstreupfade im CuO als auch im  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  nicht durch theoretische Phasenfunktionen angepaßt, sondern das allgemeine Erscheinungsbild wird verglichen und mögliche Streupfade werden diskutiert. Diese „fingerprint-Methode“ ist in diesem speziellen Fall möglich, da die Zusammensetzung der Proben zum großen Teil durch die möglichen Reaktionswege eingeschränkt ist und weitere Informationen durch die Ergebnisse aus der XANES sowie anderen Meßmethoden bekannt sind. Zudem liegen hier Probenreihen vor, die sich durch eine kontinuierliche Änderung der Probenbestandteile auszeichnen, was die Interpretation sich ebenfalls kontinuierlich verändernder Merkmale in den Daten vereinfacht.

### 6.2.1 XAFS-Untersuchungen der Kupferoxide und Kupferaluminat

Die XANES-Spektren von CuO und  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  zeigen charakteristische Formen. In Abbildung 6.3 sind die Spektren des Kupfer(II)-oxids und des Kupferaluminiumspinells<sup>5</sup> zum Vergleich abgebildet. Die Absorptionskante für Kupfer in der Oxidationsstufe zwei liegt bei 8.989 keV. Deren Lage ist in der Abbildung durch eine gestrichelte Li-

---

<sup>5</sup>Es werden hier nur die Spektren des Kupfer(II)-aluminats gezeigt, welches aus CuO und Tonerde hergestellt wurde. Die XAFS-Spektren des Kupfer(II)-aluminats aus CuO und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sehen identisch aus.

nie gekennzeichnet. Die CuK-XANES-Spektren können in einen Vorkantenpeak **A** bei 8.975 keV (sichtbar im Spektrum des  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ), eine Schulter **B** bei 8.984 keV (sichtbar im CuO-Spektrum) vor der Absorptionskante, und einen Bereich **C** nach bzw. direkt auf der Kante eingeteilt werden. Bei dem Vorkantenpeak **A** handelt es sich um einen  $1s \rightarrow 3d$  dipol-verbotenen Übergang [141]. Dieser Übergang ist im Spektrum von CuO nicht vorhanden, da sich die Cu(II)-ionen in dieser Verbindung in zentrosymmetrischer Umgebung befinden. Die Cu(II)-ionen im  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  sitzen zum Teil in den nicht zentrosymmetrischen Tetraederlücken (Strukturbeschreibung siehe Kapitel 6.1.2), so daß im Spektrum des  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  der  $1s \rightarrow 3d$ -Übergang zu beobachten ist. Die Schulter **B** kann einem dipol-erlaubten  $1s \rightarrow 4p$ -Übergang zugeordnet werden und ist nur im Spektrum von CuO zu sehen. Die Region **C** ist im Falle des Kupfer(II)-oxids durch einen breiten Absorptionspeak auf der Kante gekennzeichnet. Beim Spinell ist dieser Peak auf der Kante schmaler und stärker ausgeprägt. Zudem existieren zwei Schultern unterhalb und oberhalb des Absorptionspeaks. Diese Unterschiede ermöglichen es, CuO- bzw.  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -Bestandteile in den XANES-Spektren der präparierten Engoben zu erkennen.

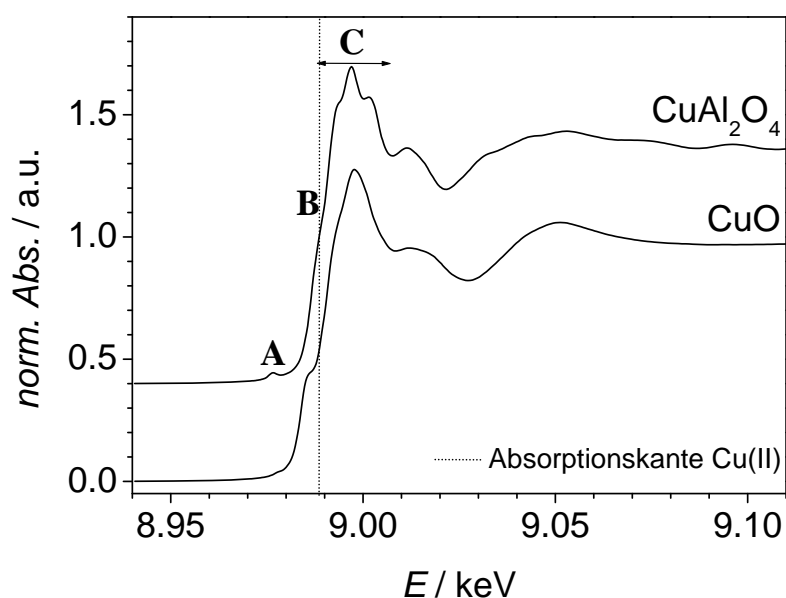


Abbildung 6.3: CuK-XANES-Spektren von Kupfer(II)-oxid und Kupfer(II)-aluminat.



Wirft man einen Blick auf die Fourier-Transformierten (Abb. 6.4) der EXAFS-Spektren der beiden Referenzverbindungen, so sind auch hier klare Unterschiede zu erkennen. Eine Anpassung mit theoretischen oder experimentellen Amplituden- und Phasenfunktionen wurde bei dieser Problemstellung nicht in Erwägung gezogen. Die Auswertung wurde auf einen reinen Vergleich der auftretenden Merkmale der Spektren, der in diesem Fall völlig ausreichend ist, reduziert. Die Fourier-Transformierten der beiden Referenzverbindungen werden von dem Signal des nächsten Nachbarn (1 - 2 Å) dominiert. Diese erste Schale besteht beim CuO aus vier benachbarten O-Atomen im Abstand von 1.95 Å, beim CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aus vier O-Atomen im Abstand von 1.91 Å. Bei einer Anpassung der EXAFS-Spektren dieser Verbindungen durch berechnete Phasenfunktionen wäre es nicht möglich den Abstand der O-Atome der ersten Schale so genau zu bestimmen, daß beide Phasen unterscheidbar wären.

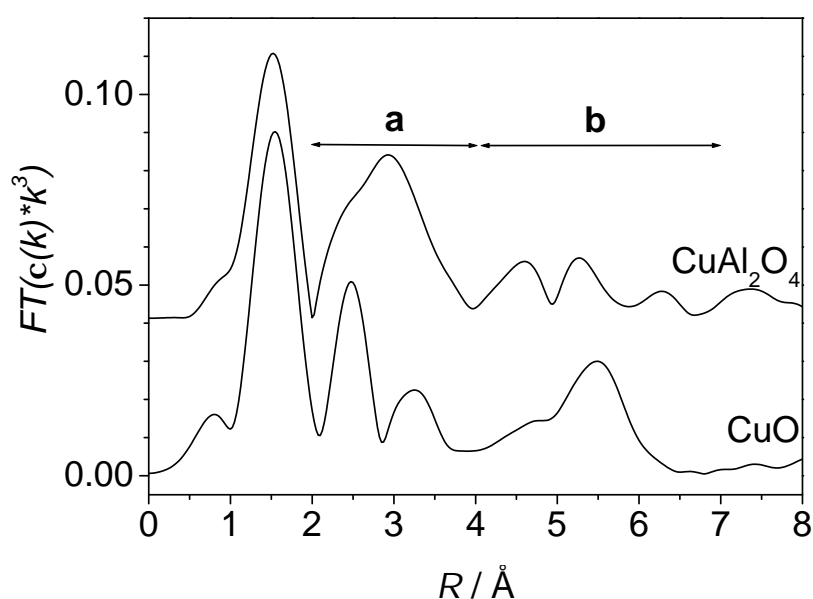


Abbildung 6.4: Fourier-Transformierte von CuK-EXAFS-Spektren von Kupfer(II)-oxid und Kupfer(II)-aluminat.

Die höheren Koordinationsschalen können willkürlich in zwei Bereiche, **a** (2 - 4 Å) und **b** (4 - 7 Å), eingeteilt werden. Der Bereich **a** besteht im Falle des CuO aus zwei Signalen,

zu denen mehrere Streupfade benachbarter O- und Cu-Atome beitragen. Der erste der beiden Peaks bei ca. 2.5 Å hat eine geringere Halbwertsbreite, aber mehr Intensität als der zweite Peak bei ca. 3.3 Å. Im Falle des  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  besteht der Bereich **a** aus mehreren sich überlagernden Peaks, die ein breites, asymmetrisches Signal bilden, das sich über den gesamten Bereich erstreckt. Dieses Signal kann man durch eine Schulter bei 2.5 Å, ein Maximum bei 2.9 Å und eine weitere Schulter bei höheren Abstandswerten beschreiben. Der Bereich **b** zeigt für CuO ein breites Signal mit einem Maximum bei ca. 5.5 Å. Die Fourier-Transformierte von  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  hat in diesem Bereich zwei etwa gleichintensive Signale bei 4.6 und 5.3 Å sowie ein weiteres, kleineres Signal bei 6.5 Å. Alle diese Signale weisen eine verhältnismäßig geringe Intensität auf.

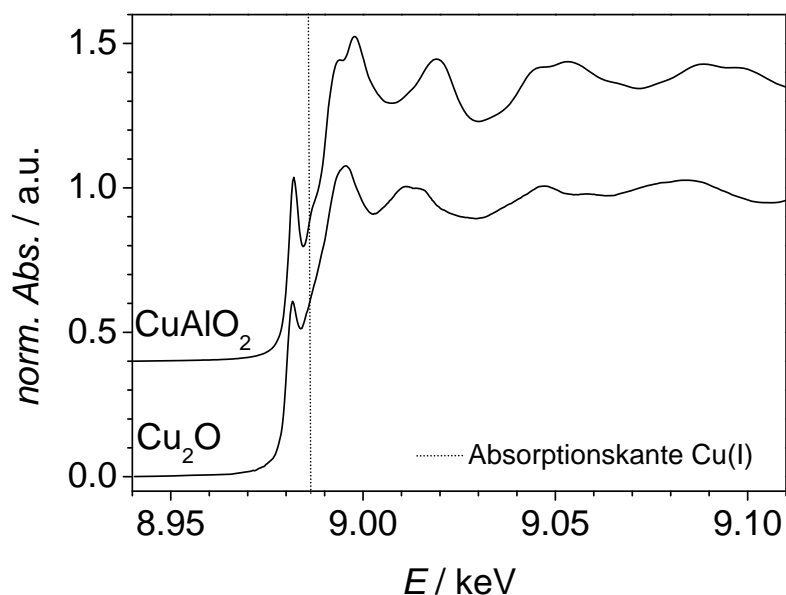


Abbildung 6.5: CuK-XANES-Spektren von Kupfer(I)-oxid und Kupfer(I)-aluminat.

CuK-XANES-Spektren und Fourier-Transformierte von CuK-EXAFS-Spektren sind in Abbildungen 6.5 und 6.6 gezeigt. Für Kupfer(I)-spezies liegt die Absorptionskante, in Abbildung 6.5 durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet, bei 8.986 keV und somit bei einer deutlich niedrigeren Energie als die Absorptionskante von Kupfer(II)-spezies. Dies ermöglicht eine sichere Unterscheidung der beiden Oxidationsstufen und somit eine klare

Aussage über die Oxidationsstufen in den auf Kaolin/CuO-basierenden Engoben sowie bei den aus Montelupo stammenden antiken Majolika-Keramiken.

Die XANES-Spektren von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuAlO}_2$  zeigen einen Vorkantenpeak **B** bei 8.980 keV, der durch den symmetrieeerlaubten  $1s \rightarrow 4p$ -Übergang entsteht. Die Fourier-Transformierten von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuAlO}_2$  sind in Abbildung 6.6 dargestellt. In beiden Verbindungen ist Kupfer in seiner ersten Koordinationsschale von zwei Sauerstoffatomen umgeben. Aus diesem Grund ist die Intensität der ersten Schale (1-2 Å) weniger intensiv als beim Kupfer(II)-oxid und beim Kupfer(II)-aluminat, die beide vier oder mehr Sauerstoffatome in nächster Nachbarschaft haben.

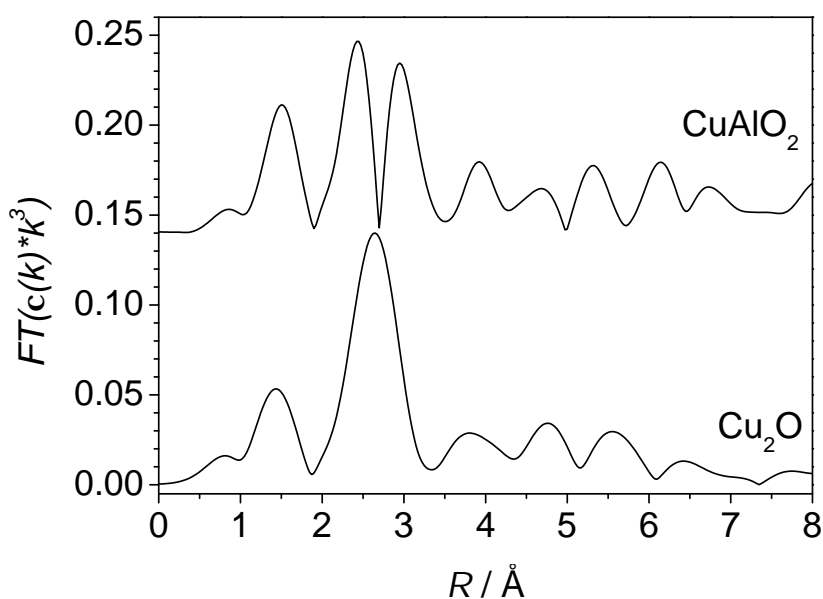


Abbildung 6.6: Fourier-Transformierte von CuK-EXAFS-Spektren von Kupfer(I)-oxid und Kupfer(I)-aluminat.

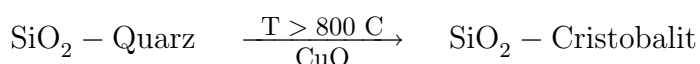
## 6.2.2 XAFS-Untersuchungen der Referenzverbindungen

Die Referenzsubstanzen wurden unter Bedingungen gebrannt, die denen der Engobenerstellung entsprechen. In der Tabelle 6.1 sind die Brenntemperaturen, die Haltezeiten und die Mischungsverhältnisse der Komponenten zusammengestellt.

Tabelle 6.1: Herstellungsbedingungen der Vergleichsubstanzen. Das Verhältnis der Massen der Komponenten wird durch kleine Zahlen nach den Probenamen [x:y] angegeben.

Probenname	Komponenten			Temp./°C	Zeit/min
	Cu	Al	Si		
CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (a) [1:1]	CuO	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	950	240
CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (b) [1:1]	CuO	Tonerde	—	950	240
Kaolin/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CuO [4:1:1]	CuO	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kaolin	950	240
Kaolin/CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [4:1]		CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (a)	Kaolin	1050	30
Mullit/CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [4:1]		CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (a)	Mullit	1050	30
SiO <sub>2</sub> /CuO [10:1]	CuO	—	Quarz	1050	30

Der Brand von 10 % CuO mit Quarz ergab ein sandfarbenes Produkt, das, wie zu erwarten, ein zu reinem CuO nahezu identisches CuK-XANES-Spektrum zeigte. Im Röntgenpulverdiffraktogramm ist zu erkennen, daß Cristobalit entstanden ist [142]. CuO wirkt als Mineralisator und setzt die Bildungstemperatur für Cristobalit aus dem sonst reaktionsträgen Quarz herab [143].



Während die CuK-XANES-Spektren von CuO und SiO<sub>2</sub>/CuO (Abb. 6.7) identisch aussehen, erkennt man zwischen den EXAFS-Spektren von CuO und von SiO<sub>2</sub>/CuO deutliche Änderungen (Abb. 6.8). Die Intensität des breiten Signals bei 5.5 Å im Bereich **b** nimmt zu. Das kann sowohl auf eine Änderung der weiter entfernten Koordinationsschalen durch Bildung eines neuen Kristallgitters (z.B. Ausbildung eines Kupfersilicats) als auch auf eine Umstrukturierungen in der näheren Umgebung der Cu-Absorberatome hindeuten, die eine Änderung der Multiple-Scattering-Pfade zur Folge haben kann. Wirft man einen Blick auf die theoretisch berechneten Streuwege im CuO-Gitter,

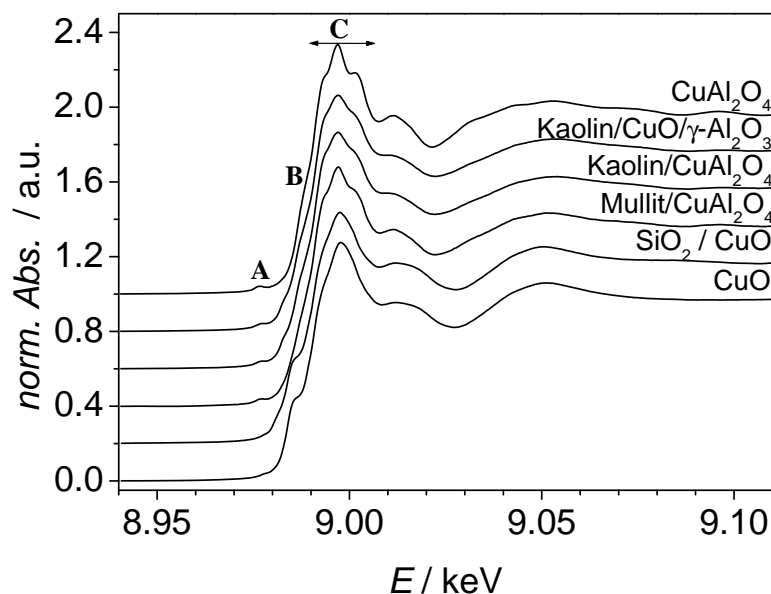


Abbildung 6.7: CuK-XANES-Spektren der Referenzsubstanzen aus Tabelle 6.1.

so ist der breite Peak bei  $5.5 \text{ \AA}$  auf Rückstreuung von Cu-Atomen im Abstand von  $5\text{-}6 \text{ \AA}$ , sowie mehrfach entartete Dreifachstreuwege  $[\text{Cu}(0)\text{-Cu}(1)\text{-Cu}(2)\text{-Cu}(0)]$  und Vierfachstreuwege  $[\text{Cu}(0)\text{-Cu}(1)\text{-Cu}(2)\text{-Cu}(1)\text{-Cu}(0)]$  zurückzuführen. In einem Kupfersilicat, wie z.B. Dioptas, wäre die Elektronendichte im Abstandsbereich um  $5 \text{ \AA}$  kleiner als im CuO und würde zu einem wesentlich weniger intensiven Peak führen. Zieht man nun noch in Betracht, daß die XANES-Region von CuO und  $\text{SiO}_2/\text{CuO}$  und die EXAFS-Region im Bereich bis ca.  $2.8 \text{ \AA}$  sich sehr ähnlich sind, so kann die Intensitätserhöhung im Spektrum von  $\text{SiO}_2/\text{CuO}$  im Abstandsbereich  $5\text{-}6 \text{ \AA}$  nur auf ein besser kristallisiertes CuO-Gitter deuten. Offensichtlich wirkt das Brennen hier für das CuO wie ein Temperprozess. Es kann sich allerdings nicht um in Glas feinst verteiltes CuO handeln, da in diesem Fall die Ordnung des Gitters um das Absorberatom Cu eher abnehmen als zunehmen sollte. Es scheinen zumindest CuO-Cluster mit einer mittelreichweitigen Ordnung vorzuliegen.

Brennt man unreaktiven Mullit mit Kupfer(II)-aluminat, so reagieren beide Verbindungen kaum miteinander. Versucht man das Gleiche mit Kaolin, so erhält man Kupfer(II)-

aluminat und Mullit. Beim Umsatz von Kaolin mit CuO und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht wiederum Kupfer(II)-aluminat und Mullit. Die XANES von diesen drei Referenzverbindungen zeigt einen Vorkantenpeak **A**, keine Schulter **B** und den für den Kupfer(II)-Spinell charakteristischen Bereich **C** auf der Kante. Es bildet sich also bei allen drei Reaktionen Kupfer(II)-aluminat. Die Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren der Verbindungen bestätigen dies. Sie ähneln alle der des Kupfer(II)-aluminats. Aus der Röntgenpulverdiffraktometrie der Substanzen weiß man, daß in allen Fällen nebenher Mullit entsteht.

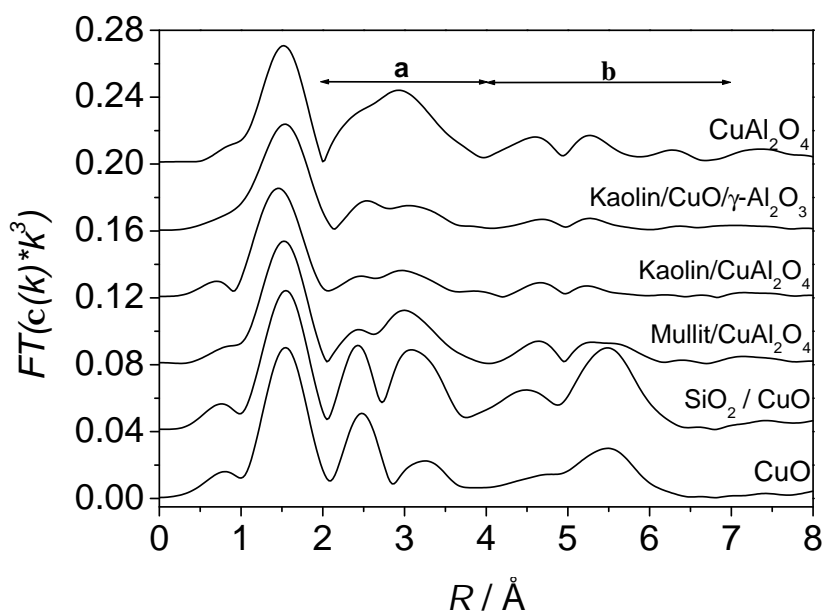


Abbildung 6.8: Fourier-Transformierte der CuK-EXAFS-Spektren der Referenzsubstanzen aus Tabelle 6.1.

### 6.2.3 XANES-Spektroskopie an einer CuO-Glasur

Es wurde das XANES-Spektrum einer mit 5 % Kupfer(II)-oxid gefärbten, grünen Bleiglasur aufgenommen. Zur Herstellung dieser Glasur wurden 78 g Blei(II)-oxid mit 22 g Kaolin und 5 g Kupfer(II)-oxid vermischt und gut gemörsert. Nachdem die Mischung mit 100 ml Wasser aufgeschlämmt wurde und zwei bis drei Spatelspitzen SiO<sub>2</sub> zur Glas-

bildung hinzugegeben wurden, wurde der Brand bei 950 °C und einer Haltezeit von 15 min durchgeführt. Vergleicht man das XANES-Spektrum (Abb. 6.9) dieser Verbindung mit dem des CuO, so kann man sehen, daß sowohl die Schulter **B** als auch die Signale auf der Absorptionskante **C** stark verbreitert sind. Daß das im Glas gelöste Kupferoxid ein deutlich weniger stark geordnetes Gitter bildet, zeigt sich anhand des Multiple-Scattering-Bereichs der XANES oberhalb von **C**. Dort ist keinerlei Struktur mehr erkennbar. Das CuO hat sich glasartig gelöst und das Absorberatom Kupfer zeigt in der Glasur keinerlei weitreichende Ordnung mehr. Die Absorptionskante der Glasur weist neben der breiten Schulter **B** bei 8.984 keV zusätzlich einen Wendepunkt bei ca. 8.980 keV auf. Dies deutet auf die Existenz einer geringen Menge einwertiger neben den zweiwertigen Kupferspezies hin [144].

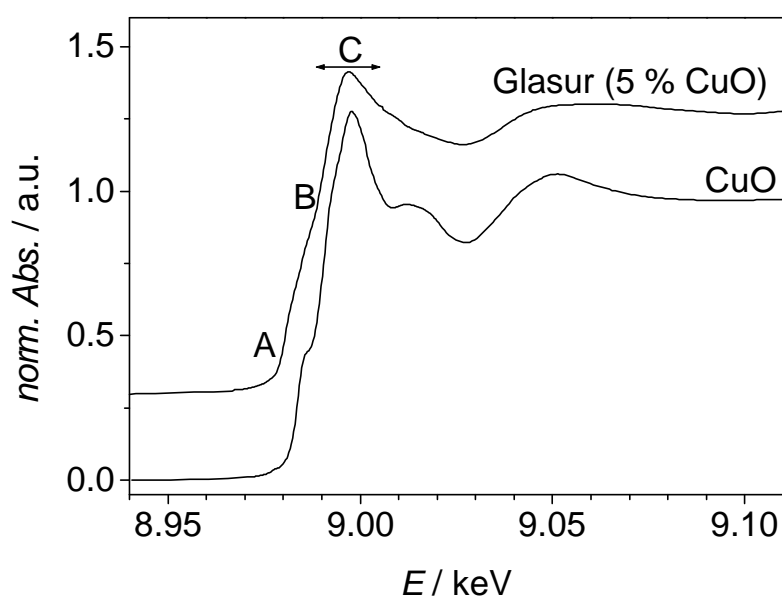


Abbildung 6.9: CuK-XANES-Spektren von Kupfer(II)-oxid und von einer Kupfer(II)-oxidhaltigen Bleiglasur.

Das EXAFS-Spektrum der Glasur konnte aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht ausgewertet werden. Der sehr hohe Anteil des schweren Streuers Blei sorgte dafür, daß ein großer Teil der Röntgenstrahlung von der Probe absorbiert wurde

und machte Messungen hinreichender Qualität in Transmission unmöglich. Obwohl ein Glasbildner mit weniger Elektronendichte als  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  für die Messungen günstiger wäre, wurde die Bleiglasur gewählt, da diese Art von Glasur im 15. Jh. genutzt wurde, um die Majolika-Keramik zu schützen.

#### 6.2.4 XAFS-Untersuchungen an den Engoben

Das System Kaolin/Kupfer(II)-oxid erfährt während des Brennens grundlegende Veränderungen. Bei der Umwandlung von Kaolin zu Mullit stellt sich die Frage, inwieweit Kupfer(II)-oxid in das neu entstehende Gitter einbezogen wird und ob sich ein Kupferaluminat bzw. Kupfersilicat bildet, ob sich Kupferoxid glasartig löst oder ob keine Reaktion stattfindet. Die Abbildungen 6.10 und 6.11 zeigen XANES-Spektren und Fourier-Transformierte der EXAFS-Spektren von Engoben mit einem CuO-Anteil von 7 %, die bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Haltezeiten gebrannt wurden. Die Synthesebedingungen sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Aus pulverröntgendiffraktometrischen Untersuchungen ist bekannt, daß bei allen diesen Bränden im Temperaturbereich von 850 bis 1150 °C Mullit entsteht [142]. Obwohl die Bildungstemperatur von Mullit oberhalb 1000 °C liegt, wird bei der Herstellung der Engoben bereits bei Temperaturen unterhalb 1000 °C aus Kaolin Mullit gebildet. Das liegt daran, daß CuO als Flußmittel wirkt und die Bildungstemperatur von Mullit herabsetzt [132].

Anhand der XANES-Spektren (Abb. 6.10) kann man sehen, daß bei 850 °C und 950 °C

Tabelle 6.2: Variierende Brennbedingungen bei der Herstellung von Engoben mit 7 % CuO.

Brenntemperatur	850 °C	950 °C	1000 °C	1150 °C
Haltezeit	240 min	240 min	60 min	60 min

der Spinell entstanden ist. Es ist ein Vorkantenpeak **A** vorhanden und im Bereich **C** ist deutlich die Spinell-typische Struktur zu sehen. Im Bereich zwischen 950 und 1000 °C wird der Vorkantenpeak **A** kleiner und verschwindet fast vollständig. Die Struktur **C** wirkt weniger ausgeprägt und die Schulter **B** tritt hervor. Der Anteil an Kupfer(II)-spinell  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  nimmt mit steigender Temperatur ab und der Anteil der CuO bzw.



CuO-ähnlichen Phase zu. Oberhalb von 1000 °C entsteht hauptsächlich CuO.

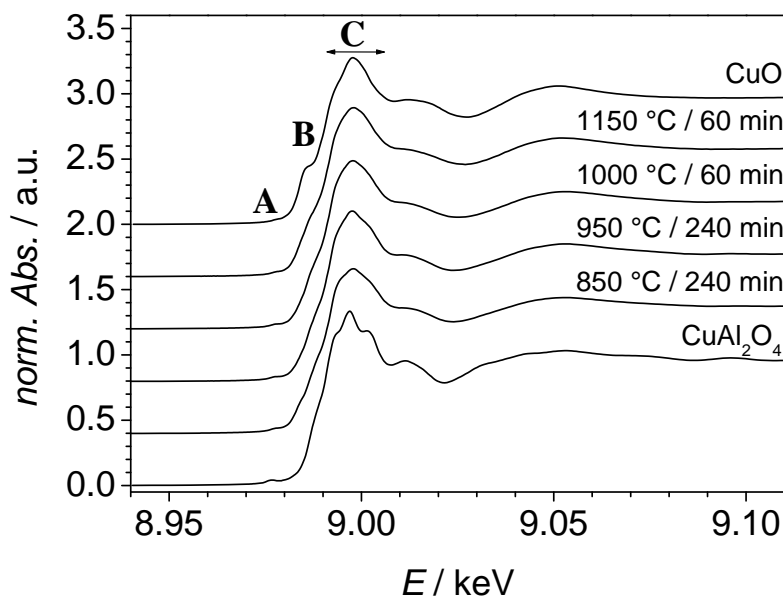


Abbildung 6.10: CuK-XANES-Spektren von Proben mit 7 % CuO.

Dieser Vorgang wird auch in den Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren deutlich (Abb. 6.11). Im Bereich **a** nimmt die Intensität der ersten Schale bei etwa 2.4 Å mit steigender Temperatur zu und das Signal bei 3 Å wird zu höheren Abständen verschoben, so daß es zu einer besseren Auflösung der beiden Schalen kommt. Der Peak bei ca. 5.5 Å im Bereich **b** nimmt mit erhöhter Brenntemperatur ebenfalls stark zu. Parallel mit den Spektren verändern sich auch die Farben der Substanzen (siehe auch Abb. 6.2) von beige bei geringer Brenntemperatur bis dunkelgrün bei hoher Brenntemperatur. Dies könnte darauf zurückzuführen zu sein, daß sich bei hohen Temperaturen CuO-Cluster in einer glasartigen Matrix lösen.

Um nähere Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen Brennbedingungen und Farbe bzw. Struktur des Produktes zu erhalten, wurden Parameter wie Temperatur, Haltezeit, Konzentration des CuO sowie Brennatmosfera variert.

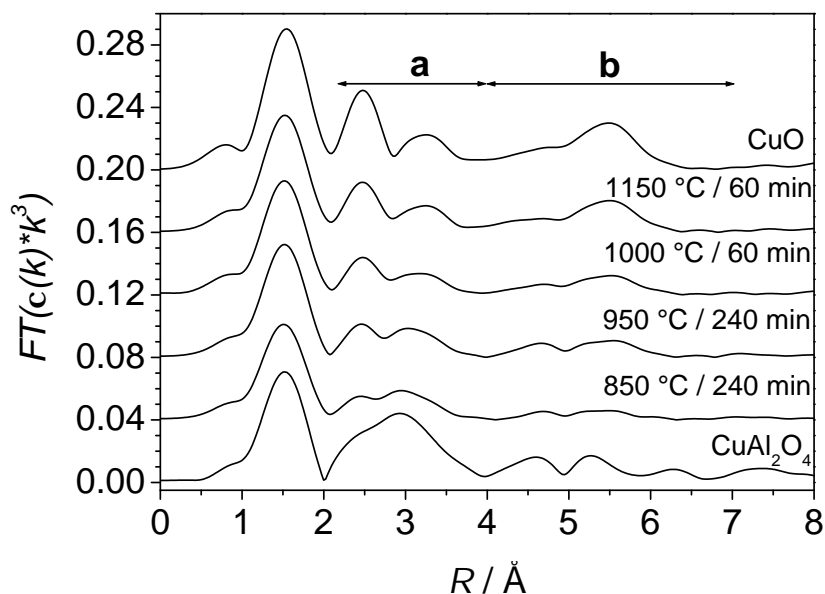


Abbildung 6.11: Fourier-Transformierte der CuK-EXAFS-Spektren von Proben mit 7 % CuO.

### Variation der Temperatur bei unterschiedlichen CuO-Konzentrationen

Bei der Variation der Temperatur wurden aufgrund der Ergebnisse, die an Proben mit 7 % CuO-Anteil (siehe oben) erhalten wurden, zwei Temperaturen ausgewählt, bei denen zum einen die Spinellbildung (950 °C) und zum anderen die Ausbildung einer CuO-Phase (1050 °C) zu erwarten ist. Drei Proben mit unterschiedlichen CuO-Konzentrationen wurden 15 min lang gebrannt (Tabelle 6.3) und die Ergebnisse verglichen.

Tabelle 6.3: Variation der Temperatur bei der Engobenherstellung (Haltezeit = 15 min)

CuO	5 %		7 %		8 %	
Temperatur	950 °C	1050 °C	950 °C	1050 °C	950 °C	1050 °C

In der Abbildung 6.12 sieht man, daß die XANES-Spektren der bei 950 °C gebrannten Proben jeweils dem XANES-Spektrum von CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ähneln, während jene, die bei 1050 °C behandelt werden, Ähnlichkeiten zum Spektrum des CuO zeigen. Die Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren (Abb. 6.13) zeigen in den Bereichen **a** und **b** bei

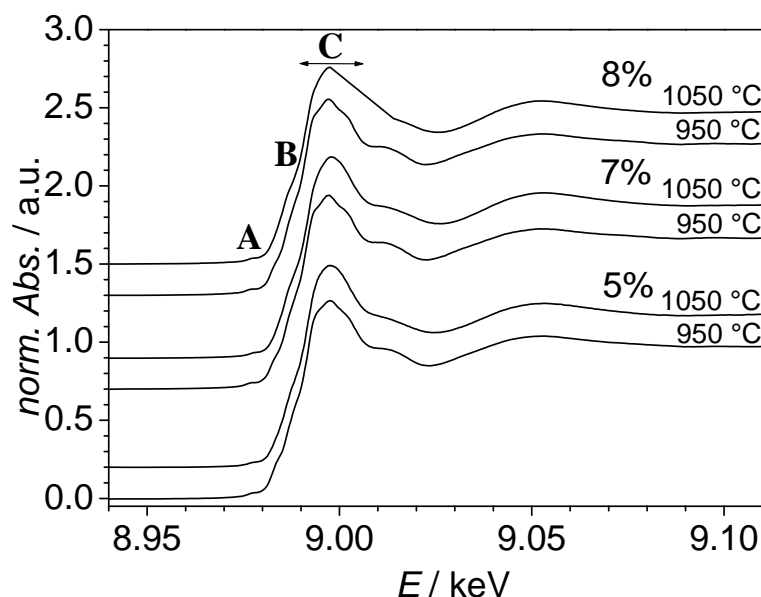


Abbildung 6.12: CuK-XANES-Spektren: Einfluß der Brenntemperatur auf die Engobenbildung. Die Haltezeit bei den genannten Temperaturen beträgt 15 min, die CuO-Konzentration beträgt 5 %, 7 % oder 8 %.

950 °C typische Spinellstrukturen. Bei 1050 °C ist bei allen drei Konzentrationen im Bereich **a** das erste Signal bei 2.4 Å wie im CuO vorhanden. Ebenso existiert im hinteren Teil des Bereiches **a** sowie im Bereich **b** der Fourier-Transformierten der Proben mit 7 % und 8 % eine deutliche Struktur ähnlich der des reinen CuO. Bei 5 % CuO dagegen ist keine Strukturierung bei Abstandswerten oberhalb von 2.4 Å vorhanden. Es scheint, als ob das Kupfer-Absorberatom in dieser Probe nur noch zwei Koordinationsschalen besitzt und in einer glasartigen oder ungeordneten Matrix gelöst ist. Die Mullitbildung und somit auch die Bildung von Cristobalit setzt bei einer Haltezeit von 15 min bereits bei einer Temperatur von 1050 °C und einer CuO-Konzentration von 2 % CuO ein [117]. Da bei den Proben mit 7 % und 8 % CuO eine Fernordnung bis 7 Å vorhanden ist, liegt die Vermutung nahe, daß nicht genügend glasartige Matrix vorhanden ist, um das CuO vollständig zu lösen. Bei 950 °C dagegen sind alle Proben längerreichweitig geordnet und es ist noch kein Mullit bzw. Cristobalit entstanden. Dies deutet daraufhin, daß das bei der Mullitbildung entstehende SiO<sub>2</sub> eine wichtige Rolle als glasartige Matrix spielen

könnte.

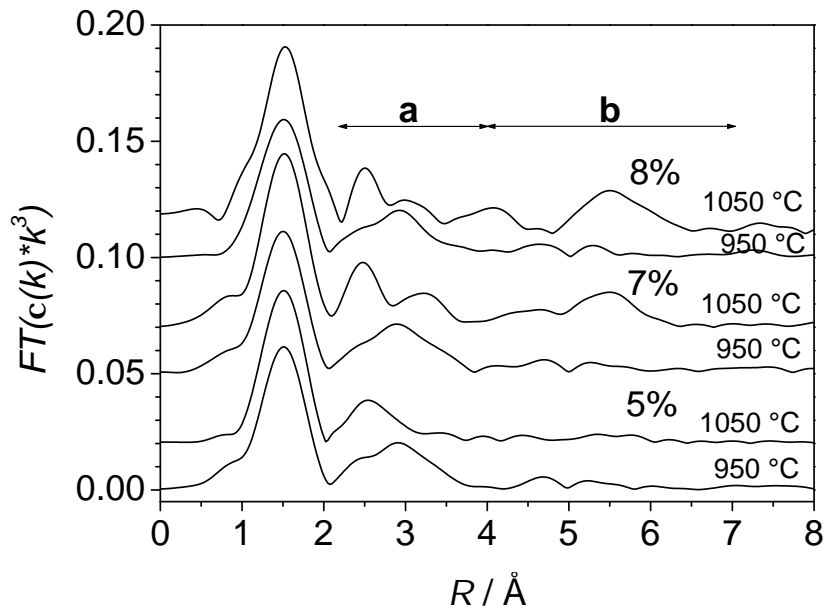


Abbildung 6.13: Fourier-Transformierte der CuK-EXAFS-Spektren: Einfluß der Brenntemperatur auf die Engobenbildung. Die Haltezeit bei den genannten Temperaturen beträgt 15 min, die CuO-Konzentration beträgt 5 %, 7 % oder 8 %.

### Vorbrennen der Keramik - Mehrfachbrände

Zunächst wurde untersucht, ob sich nach einer für die Keramikherstellung durchaus gängigen, kurzen Vorbrennzeit das Material noch ändert. Dazu wurden Engoben, die 15 min lang bei 950 °C bzw. 1150 °C gebrannt wurden, mit Engoben verglichen, die anschließend noch 240 min bei 950 °C gebrannt wurden (Tabelle 6.4).

In der Abbildung 6.14 kann man sehen, daß die Probe, die bereits 15 min bei 1150 °C (d) gebrannt wurde, sich im Gegensatz zu der Probe, die 15 min bei 950 °C (a) gebrannt wurde, nicht mehr verändert. Probe (a) zeigt zunächst die Bildung des Kupfer(II)-aluminats. Bei einem zweiten, längeren Brand bei 950 °C (b) kann man anhand der XAFS-Untersuchung erkennen, daß sich neben  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  bereits  $\text{CuO}$  gebildet hat.

Tabelle 6.4: Brand von Engoben mit und ohne Vorbrennzeit.

Probenname	CuO	1. Brand		2. Brand	
		Temp.	Zeit	Temp.	Zeit
(a)	7 %	950 °C	15 min	–	–
(b)	7 %	950 °C	15 min	950 °C	240 min
(c)	7 %	1150 °C	15 min	950 °C	300 min
(d)	7 %	1150 °C	15 min	–	–

Dies wird in der Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren (Abb. 6.15) im Bereich **a** besonders deutlich, da sich dort die Veränderung schrittweise zeigt. Zunächst hat man im Bereich **a** das breite Signal des Kupfer(II)-aluminats im Spektrum (a). Dann wächst im Spektrum (b) das erste Signal des CuO (bei ca. 2.4 Å) heraus und gleichzeitig steigt die Intensität des Signal bei 5.5 Å im Bereich **b** an.

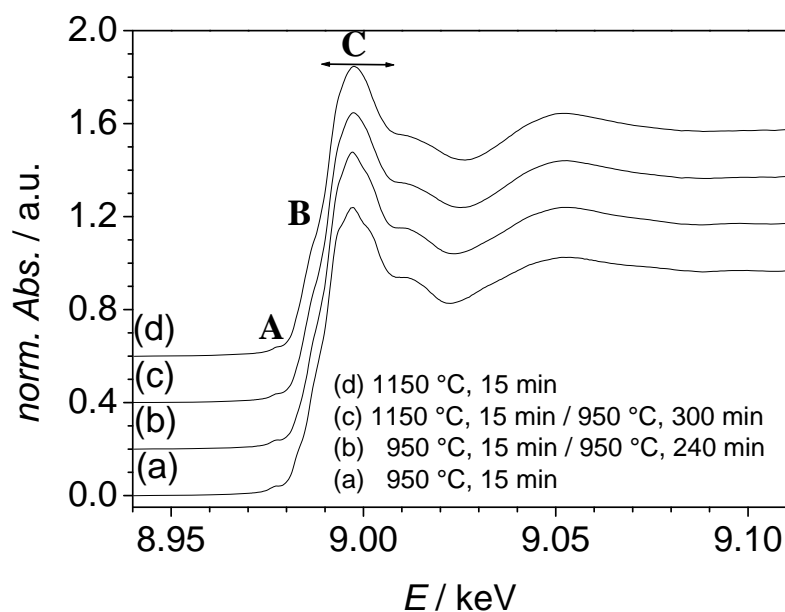


Abbildung 6.14: CuK-XANES-Spektren: Einfluß der Vorbrenntemperatur auf die Engobenbildung.

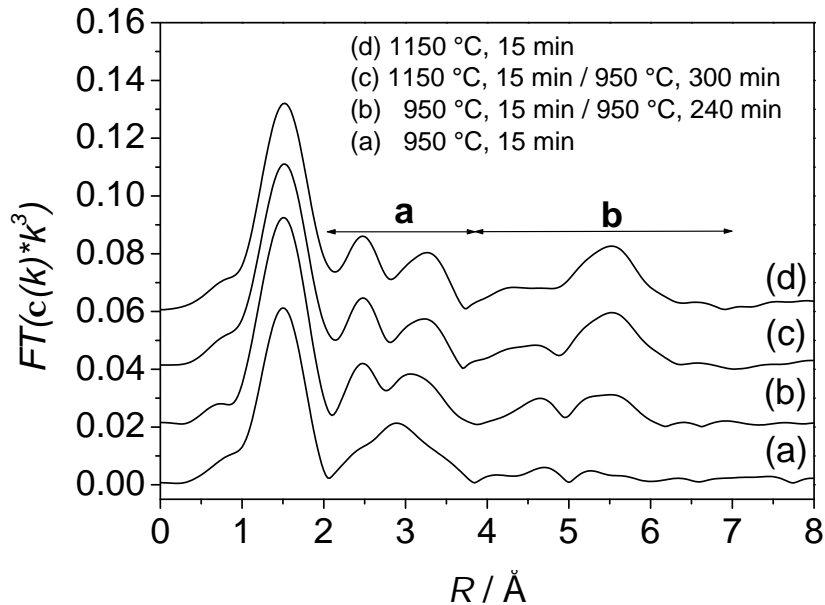


Abbildung 6.15: Fourier-Transformierte der CuK-EXAFS-Spektren: Einfluß der Vorbrenntemperatur auf die Engobenbildung.

### Variation der Haltezeit

Da sich die Proben nach Bränden bei 950 °C im Gegensatz zu Bränden bei 1150 °C noch stark verändern, wurde die Brenndauer zwischen 15 min und 240 min bei einer Temperatur von 950 °C variiert. Die Brennbedingungen der Proben mit drei verschiedenen CuO-Konzentrationen befinden sich in Tabelle 6.5. Anhand der XANES-Spektren und

Tabelle 6.5: Variation der Brenndauer bei 950°C bei Proben mit 5 %, 7 % und 10 % CuO

CuO	5 %		7 %		10 %	
Haltezeit	15 min	240 min	15 min	240 min	120 min	240 min

der Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren (Abb. 6.16) kann man erkennen, daß sich die Proben mit 5 % CuO und 7 % CuO nach 15 min Brenndauer noch verändern. Es scheint sich zunächst eine spinellartige Phase auszubilden, deren Anteil am Spektrum mit zunehmender Brennzeit zugunsten des CuO-Anteils abnimmt.

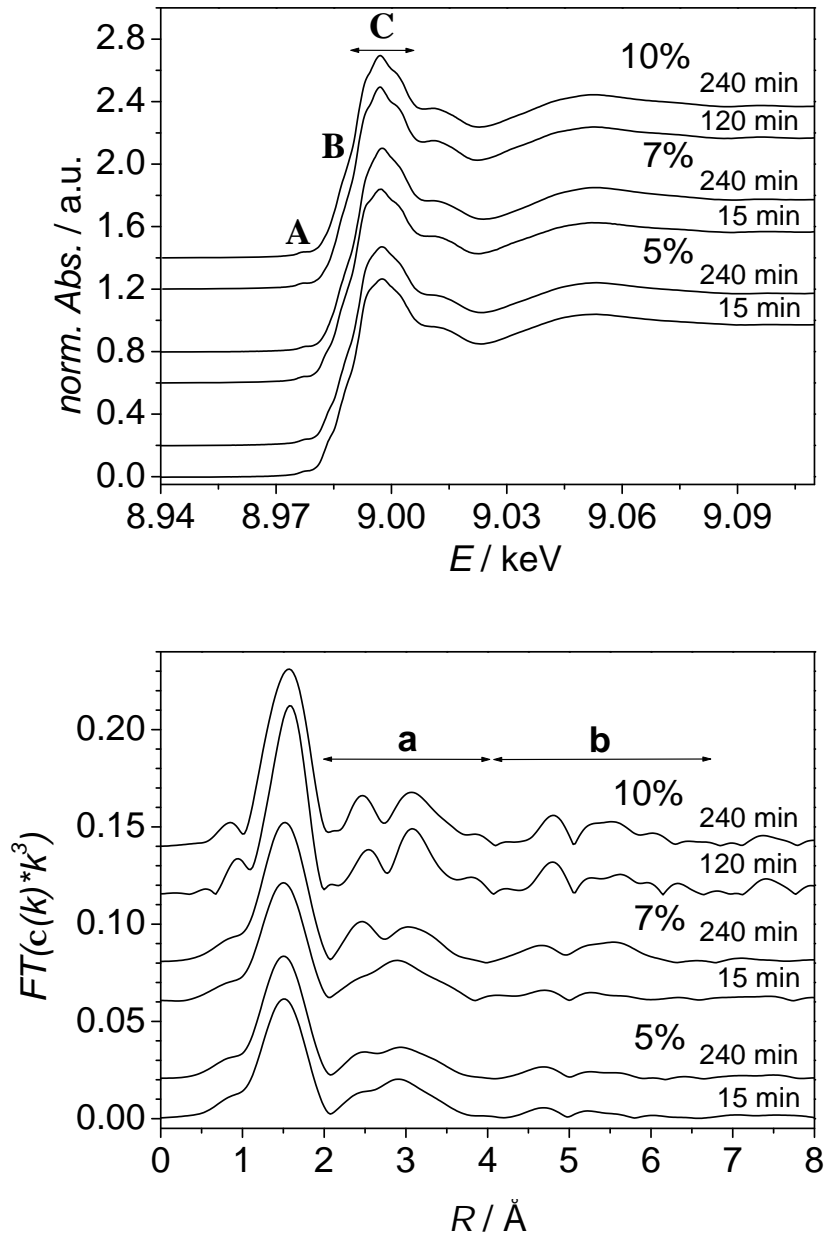


Abbildung 6.16: CuK-XANES-Spektren (oben) und Fourier-Transformierte der CuK-EXAFS-Spektren (unten): Einfluß der Brenndauer auf die Spinellbildung bei 950 °C.

Dies ist erkennbar an der Verbreiterung des Signals auf der Kante der XANES-Spektren im Bereich **C** mit zunehmender Brenndauer. Die sehr geringe Abnahme des Vorkantenpeaks **A** deutet darauf hin, dass sich fast alle Cu(II)-Ionen bei längerer Brenndauer in zentrosymmetrischer Umgebung befinden. In der EXAFS sieht man deutlich den Anstieg des ersten Peaks des Bereichs **a** bei 2.4 Å. Eine Veränderung der Probe mit 10 % CuO nach 120 min Brennzeit ist nicht erkennbar. Nach 120 min Haltezeit scheint die Reaktion vollständig abgelaufen zu sein.

### Variation der CuO-Konzentration

Der Einfluß der CuO-Konzentration auf die Engobenbildung wurde untersucht, indem die Ansätze bei zwei verschiedenen Temperaturen mit der jeweils zur kompletten Reaktion erforderlichen Haltezeit durchgeführt wurden (Tabelle 6.6). Bei 950 °C liegt die Haltezeit, bei der sich eine Probe nicht mehr ändert, oberhalb von 120 min (hier: 240 min) und bei 1050 °C bei 15 min. Durch die XANES-Spektren (Abb. 6.17) bei beiden Tempe-

Tabelle 6.6: Variation der CuO-Konzentration bei 950 °C und 240 min Haltezeit sowie bei 1050 °C und 15 min Haltezeit.

Brenntemperatur	Haltezeit	CuO			
1050 °C	15 min	2 %	5 %	7 %	10 %
950 °C	240 min	–	5 %	7 %	10 %

raturen können bisherige Ergebnisse bestätigt werden. Bei 950 °C ähneln die Spektren den Spinellspektren, bei 1050 °C denen des CuO. Mit zunehmender CuO-Konzentration werden allerdings die Merkmale **A** und **C** der Spinellphase bzw. **B** und **C** der Kupfer(II)-oxidphase stärker ausgeprägt. In den Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren sieht man mit zunehmender Konzentration die Bildung des Spinells im Bereich **a** (Abb. 6.18). Bei 1050 °C dagegen tritt eine Änderung in der 2. und 3. Schale (Bereich **a** und **b**) auf. Bei niedrigen CuO-Konzentrationen (2 % und 5 %) gibt es fast keine Struktur über 3 Å, was auf Partikel mit geringer Ordnung im Bereich >3 Å. Bei höheren Konzentrationen treten deutliche Strukturen zu Tage, die auf CuO-Cluster mit mittel- bis langreichweitiger Ordnung hindeuten.



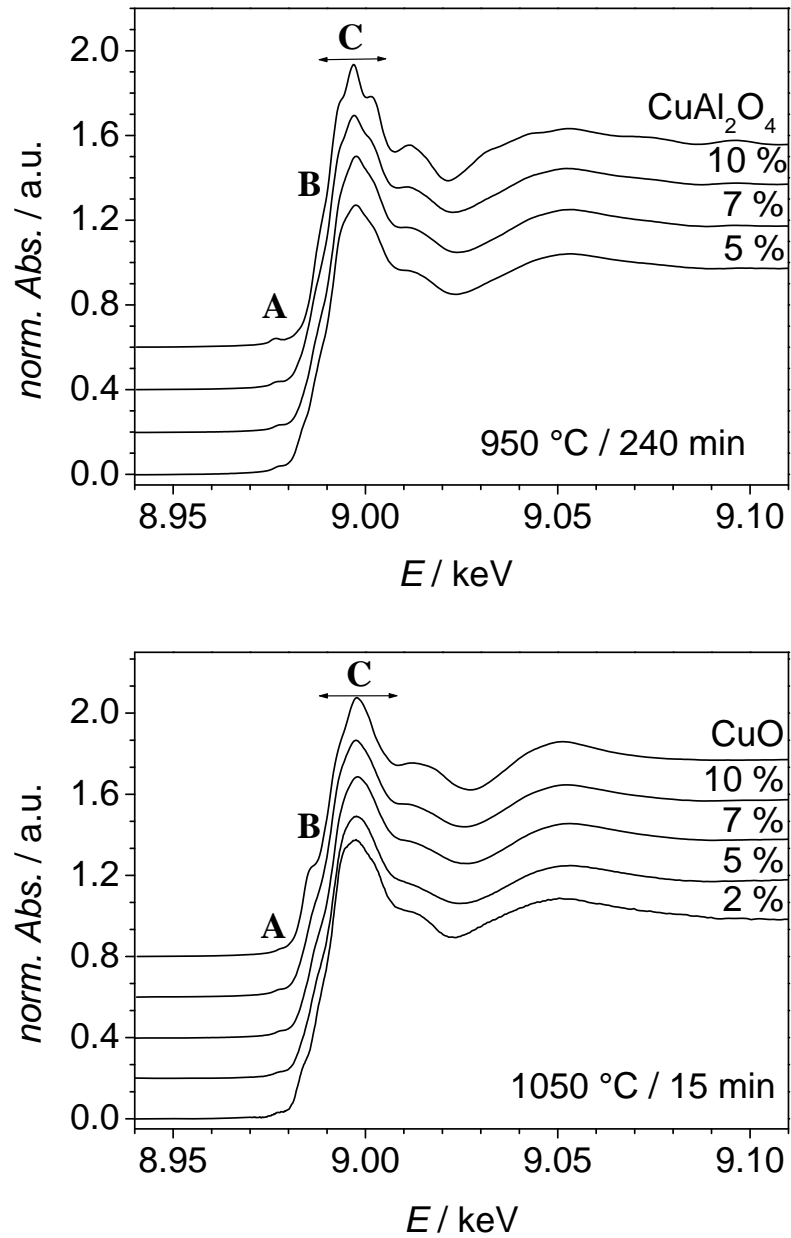


Abbildung 6.17: CuK-XANES-Spektren: Einfluß der CuO-Konzentration (2 %, 5 %, 7 %, 10 %) bei einer Brenntemperatur von 950 °C und einer Brenndauer von 240 min (oben) und bei 1050 °C und einer Brenndauer von 15 min (unten).

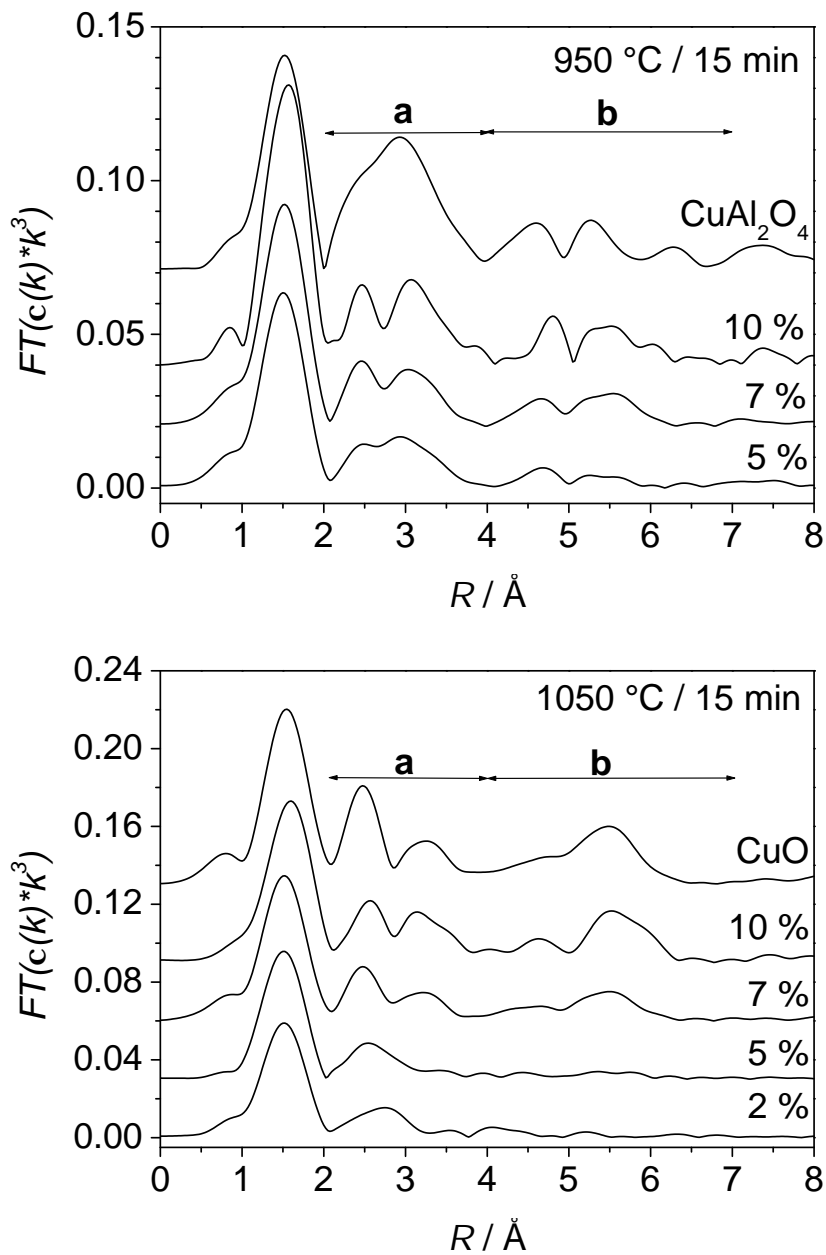


Abbildung 6.18: Fourier-Transformierte von CuK-EXAFS-Spektren: Einfluß der CuO-Konzentration (2 %, 5 %, 7 %, 10 %) bei einer Brenntemperatur von  $950 \text{ °C}$  und einer Brenndauer von 240 min (oben) und bei  $1050 \text{ °C}$  und einer Brenndauer von 15 min (unten).

### Variation der Brennatmosphäre

Da es auch im Altertum und Mittelalter bekannt war, daß mit der Variation der Luftzufuhr sich die Farbe der erhaltenen Produkte ändern kann, sollte auch hier überprüft werden, was bei einem Brand unter Sauerstoffausschluß passiert (siehe Tabelle 6.7).

Tabelle 6.7: Brand unter Inertgas und an Luft

CuO	Brennbedingungen	Brenntemperatur	Haltezeit
7 %	an Luft	950 °C	240 min
7 %	unter Stickstoff	950 °C	240 min

Die XANES der Cu(II)- und der Cu(I)-Verbindungen sind anhand ihrer Kantenlage klar zu unterscheiden (Abb. 6.19). Die unter Stickstoff gebrannte Probe enthält einwertiges Kupfer, die an Luft gebrannte Probe zweiwertiges Kupfer.

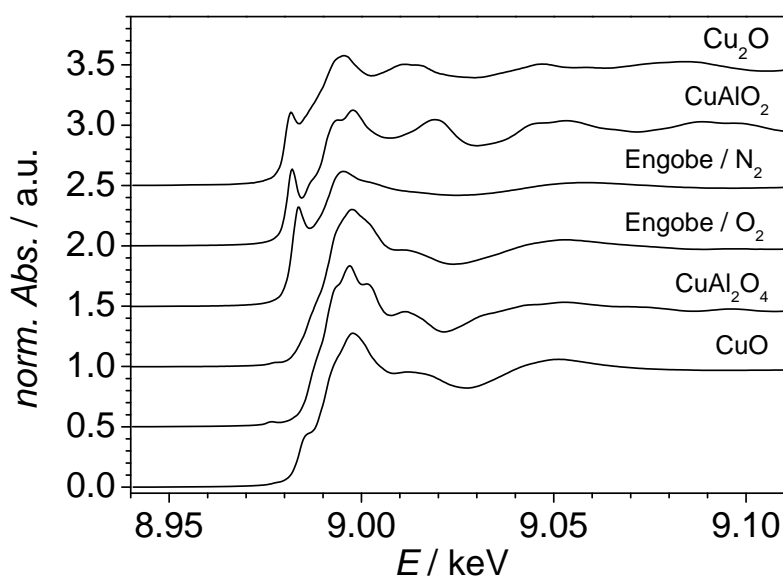


Abbildung 6.19: CuK-XANES-Spektren der an Luft und unter Schutzgas gebrannten Engoben.

Die EXAFS (Abb. 6.20) der an Luft gebrannten CuO-Engobe zeigt wesentlich mehr Struktur als die unter Stickstoff gebrannte Engobe. Dies deutet daraufhin, daß Kupfer in den unter Schutzgasatmosphäre gebrannten Engoben nur von zwei O-Atomen koordiniert in einer glasartigen Matrix vorliegt. Gleichzeitig könnte dies ein Hinweis darauf sein, daß in den Engoben bei genügend hohen Temperaturen Kupfer(II)-spezies zu Kupfer(I)-spezies reduziert werden (Phasendiagramm bei [134]) und diese Kupfer(I)-spezies sich besser in der glasartigen Matrix lösen als die zweiwertigen Kupferspezies. Beim Abkühlen unter Sauerstoffzufuhr wird das Cu(I) dann zwar wieder zu Cu(II) oxidiert, kann aber nicht mehr das ursprüngliche CuO-Gitter ausbilden, da es im silicatischen Glas eingeschlossen ist.

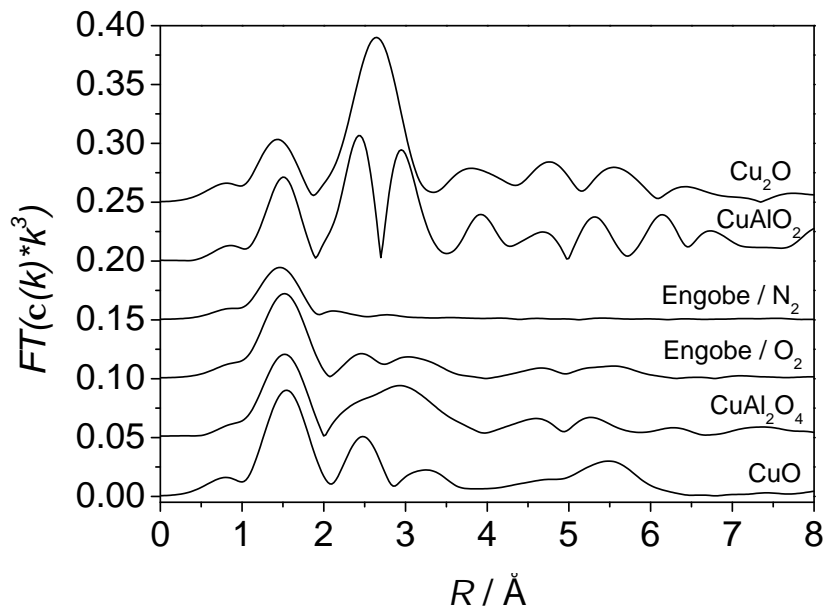


Abbildung 6.20: Fourier-Transformierte der CuK-EXAFS-Spektren der an Luft und unter Schutzgas gebrannten Engoben.

### Mechanische Aktivierung der Ausgangsprodukte

Die folgenden Proben wurden vor dem Brand nicht mehr per Hand gemörsert, sondern in einer Kugelmühle gemahlen (Tabelle 6.8). Die XAFS-Spektren der gebrannten Proben mit 1 und 6 % CuO-Gehalt weisen einen ähnlichen Verlauf auf wie die der bisherigen Proben (Abb. 6.21 und 6.22). Das interessante Detail ist das Spektrum der ungebrannten Engobe, das aussehen sollte wie das Spektrum des reinen CuO. Es scheint sich hier bereits durch die Aktivierung in der Kugelmühle die als CuO-ähnlich bezeichnete Phase auszubilden, da es in einer Kugelmühle lokal zu sehr hohen Temperaturen kommt („tribochemische Reaktion“). Bei dieser Probe ist zudem die Intensität des breiten Signals im Bereich **b** deutlich größer als in der Fourier-Transformierten von CuO.

Tabelle 6.8: Übersicht der mit einer Kugelmühle gemahlene CuO/Kaolin-Mischungen mit 1 % und 6 % CuO, die bei unterschiedlichen Temperaturen gebrannt wurden.

CuO		Brenntemperatur			
1 %	ungebrannt	800 °C	950 °C	1000 °C	1150 °C
6 %	ungebrannt	800 °C	950 °C	1000 °C	1150 °C

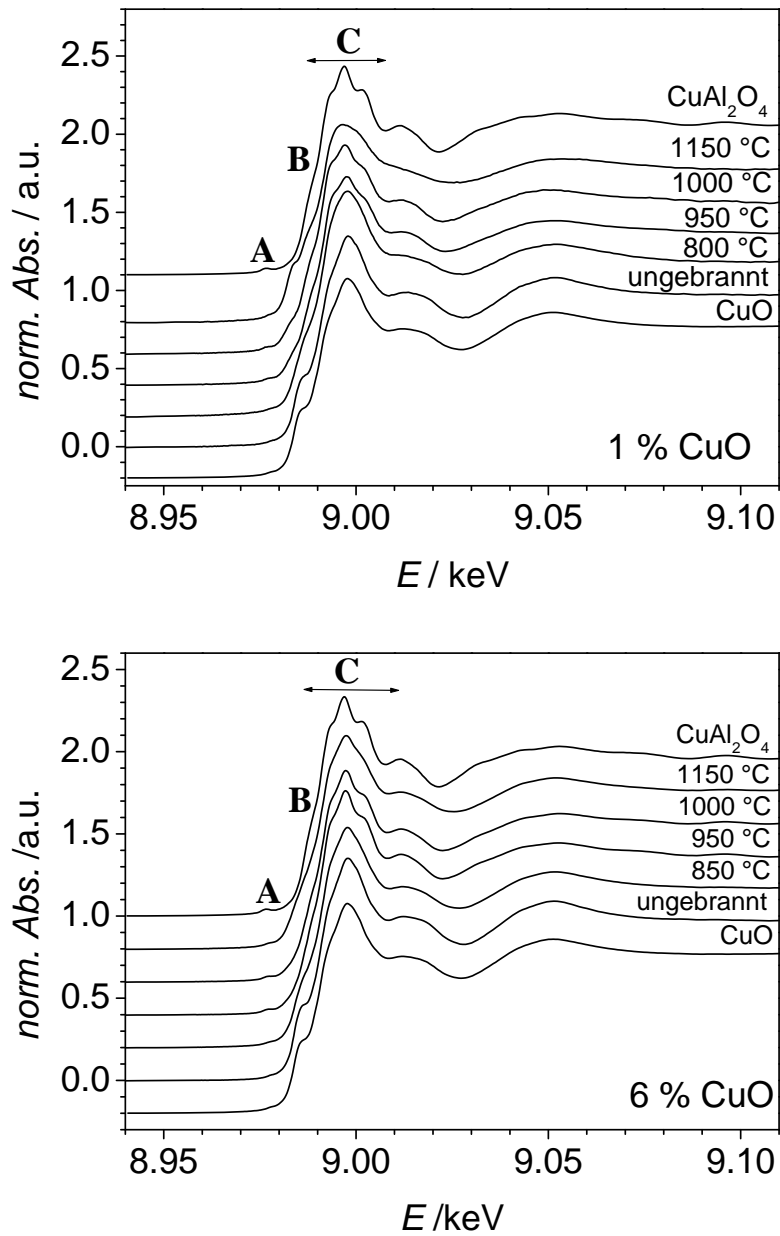


Abbildung 6.21: CuK-XANES-Spektren von einer 1 %-igen (oben) und einer 6 %-igen (unten) CuO/Kaolin-Mischung, die in einer Kugelmühle gemahlen und bei unterschiedlichen Temperaturen gebrannt wurde.

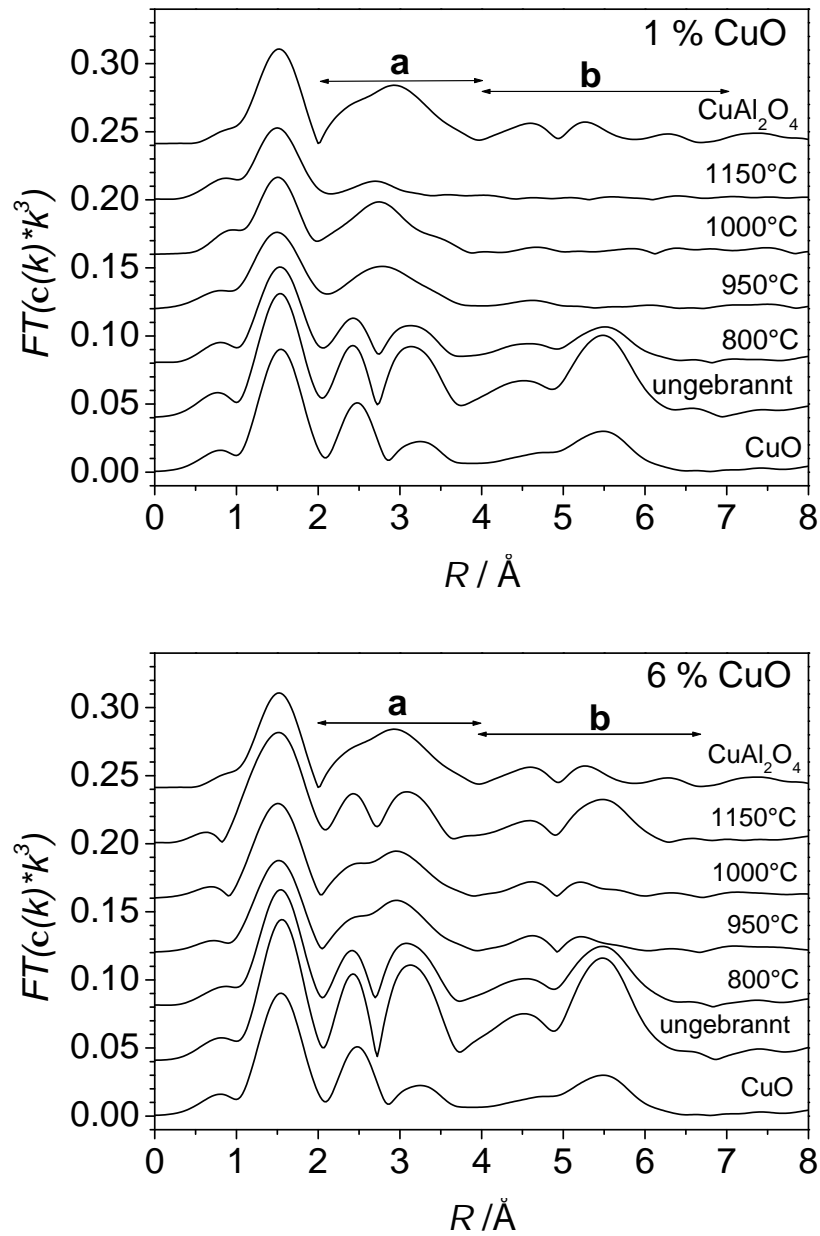


Abbildung 6.22: Fourier-Transformierte der CuK-EXAFS-Spektren von einer 1 %-igen (oben) und einer 6 %-igen (unten) CuO/Kaolin-Mischung, die in einer Kugelmühle gemahlen und bei unterschiedlichen Temperaturen gebrannt wurde.

### 6.2.5 PCA-Analyse und Linearkombination von XANES-Spektren

Anhand einiger Proben soll die Möglichkeit, die Linearkombination von XANES-Spektren für die Analyse der Engoben anzuwenden, geprüft werden. Die PCA-Analyse wurde genutzt, um die Anzahl und Art der prinzipiell enthaltenen Phasen, aus denen die zehn Proben aus Tabelle 6.8 (s. Kapitel 6.2.4) zusammengesetzt sind, zu bestimmen. Es wird aus den zehn Spektren mit je 284 Datenpunkten eine  $284 \times 10$  Matrix erzeugt und durch die von der SVD (siehe Kapitel 2.2.5) erzeugte Eigenwerte  $\mathbf{V}$  wurden die Anzahl von Eigenvektoren bestimmt, die ausreichen, um die experimentellen Spektren zu reproduzieren. Der R-Wert gibt den Rest, der zwischen den jeweiligen experimentellen Spektrum und den rekonstruierten Spektrum liegt, in Prozent an und macht somit Aussagen über die Qualität des Fits. Die Entscheidung zwischen zwei oder drei Eigenvektoren ist in diesem Fall nicht ganz eindeutig. Beschreibt man die experimentellen Spektren mit zwei Eigenvektoren, so ist der R-Wert für fast alle Spektren  $< 0.9$  % und für die Probe mit 1 % CuO, die bei 1150 °C gebrannt wurde, liegt der R-Wert bei 2.2 %. Nimmt man drei Eigenvektoren, so lassen sich alle Spektren mit einem R-Wert  $< 0.6$  % reproduzieren, die Probe mit 1 % CuO (Brenntemperatur 1150 °C) kann sogar mit einem R-Wert von ca. 0.2 % angepaßt werden. Der dritte Eigenvektor scheint folglich erst bei 1150 °C und geringer CuO-Konzentration einen signifikanten Anteil am Spektrum zu haben. Die Koordinatentransformation wird nun angewandt, um die möglichen Bestandteile (Phasen) zu identifizieren. Die Referenzsubstanzen, die ausprobiert wurden, waren Cu, CuO, Cu<sub>2</sub>O, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuAlO<sub>2</sub> und die Glasur. Bei der Lösung mit zwei Eigenvektoren sind die Phasen CuO und CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> enthalten. Löst man die Eigenwertgleichung mit drei Eigenwerten (drei Phasen), so ist neben CuO und CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> noch die Glasur enthalten. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Eigenvektor ist in Abbildung 6.23 dargestellt. Nachdem die Anzahl von Phasen in den Spektren bekannt war, konnte nun eine Linearkombination aus den identifizierten Phasen stattfinden. Da die Entscheidung zwischen zwei oder drei Phasen nicht für alle Spektren eindeutig war, wurde die Linearkombination zum einen mit CuO und CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, zum anderen mit CuO, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und der Glasur durchgeführt.



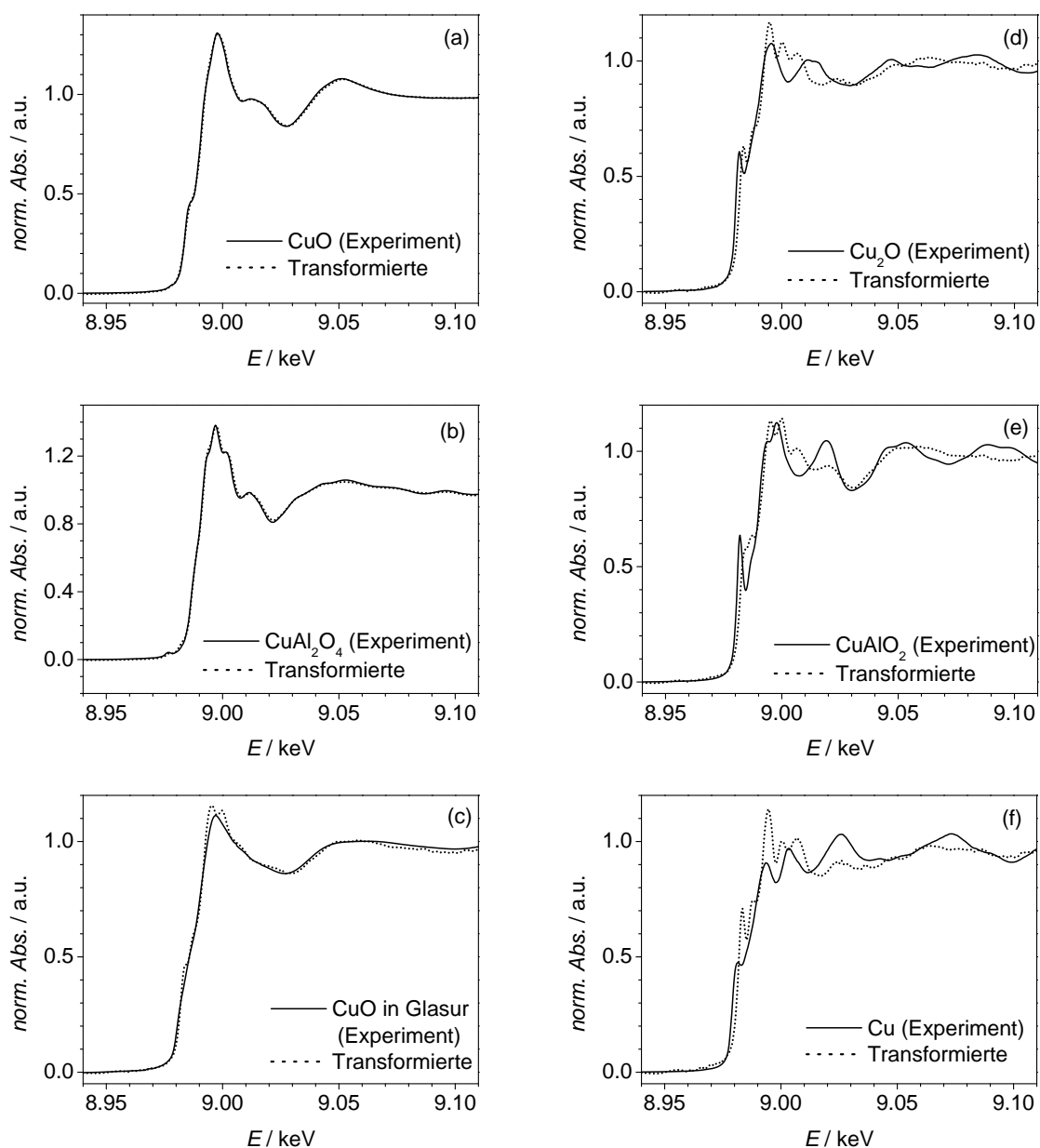


Abbildung 6.23: Ergebnis der Koordinaten-Transformation (gestrichelte Linie) für (a) CuO, (b)  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , (c) CuO in einer Glasur, (d)  $\text{Cu}_2\text{O}$ , (e)  $\text{CuAlO}_2$  und (f) Cu-Folie. Die durchgehend gezeichneten Linien sind die entsprechenden experimentellen XANES-Spektren der Proben (a) bis (e). Der Vergleich zeigt deutlich, daß (a), (b) und (c) enthaltene Phasen sind, (d), (e) und (f) nicht.

Die Ergebnisse der Linearkombinationen sind in Tabelle 6.9 und Abbildung 6.24 zusammengestellt. Die Fehlergrenze für die Werte liegt bei ca.  $\pm 5\%$ . Es ist deutlich zu erkennen, daß die Ausbildung einer Glasphase bei einem CuO-Gehalt von 6 % nur eine geringfügige Rolle spielt. Bei geringerem Kupfer(II)-oxid-Gehalt und höheren Temperaturen ist es jedoch anhand des Fits eindeutig zu sehen, daß ein größerer Teil der Kupfer(II)-ionen als CuO in glasartiger Umgebung vorliegt. Der Anteil von beiden Phasen in Gewichtsprozent ändert sich mit der Brenntemperatur. Es ist zu erkennen, daß die Konzentration von CuO bei 950 °C und 1000 °C ihren Tiefstand erreicht hat und oberhalb von 1000 °C wieder ansteigt. Versucht man, die XANES-Spektren anzupassen, so kann man erkennen, daß mit zunehmender Temperatur sich der Kupferaluminiumspinnell nicht nur zu CuO zersetzt, sondern auch mehr CuO in einer glasartigen Matrix vorliegt. Einige Spektren enthalten kein glasartig gelöstes CuO. Dies kann man durch negative Werte für den Gehalt an Glasur erkennen. Diese XANES-Spektren wurden folglich nur mit der CuO- und der  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -Phase angepaßt. Alle weiteren Proben wurden mit zwei und mit drei Phasen angepaßt.

Tabelle 6.9: Ergebnisse der Linearkombination der XANES-Spektren von CuO,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  und der CuO-Glasur an die Spektren der Engoben. n.b.= im Fit nicht berücksichtigt, †: Anteil zu gering, um eine Aussage zu treffen.

Brenntemperatur	1 % CuO				6 % CuO			
	%CuO	Fitergebnis %CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	%Glasur	R-Wert	%CuO	Fitergebnis %CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	%Glasur	R-Wert
ungebrannt	neg. Wert für Glasur			–	neg. Wert für Glasur			–
ungebrannt	95	5	n.b.	0.8	97	3†	n.b.	1.0
850 °C	71	29	< 1†	1.2	neg. Wert für Glasur			–
850 °C	72	28	n.b.	1.2	73	27	n.b.	0.8
950 °C	32	59	9	1.6	24	76	< 1†	0.8
950 °C	44	56	n.b.	1.7	24	76	n.b.	0.8
1000 °C	21	63	16	1.1	23	75	2†	0.6
1000 °C	40	60	n.b.	1.3	26	74	n.b.	0.6
1150 °C	28	21	51	1.6	57	35	8	0.7
1150 °C	82	18	n.b.	2.1	68	32	n.b.	0.9

Die in Abbildung 6.25 gezeigten Anpassungen machen deutlich, daß es bei der gezeigten Probe zu einer Verbesserung des Fits kommt, wenn man den Anteil an glasartig gelöstem

CuO mit einbezieht. Die Qualität des Fits verbessert sich von einem Rest von 2.1 % bei einem 2-Phasen-Fit auf 1.6 % bei einem 3-Phasen-Fit. Es kann für alle Proben, bei denen ein CuO-Glasur-Anteil  $>7\%$  angepaßt wurde, gesagt werden, daß in diesen Proben auf jeden Fall glasartig gelöstes CuO vorliegt.

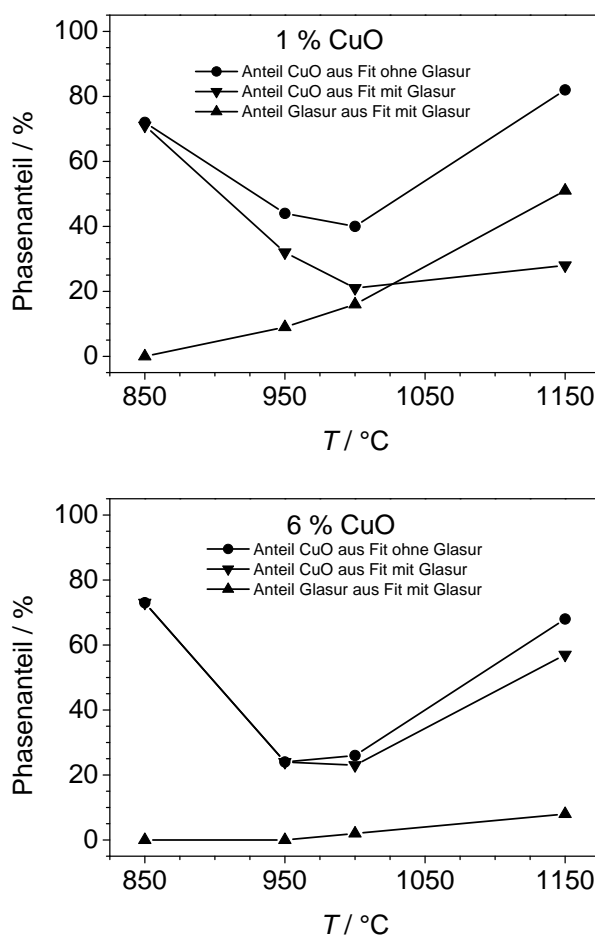


Abbildung 6.24: Ergebnis der PCA-Analyse aus Tabelle 6.9. Phasenanteile von CuO (Kreise) aus der Linearkombination mit CuO und  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  sowie von CuO (Dreiecke mit der Spitze nach unten) und von der CuO-Glasur (Dreiecke nach oben) aus der Linearkombination mit CuO,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  und der CuO-Glasur.

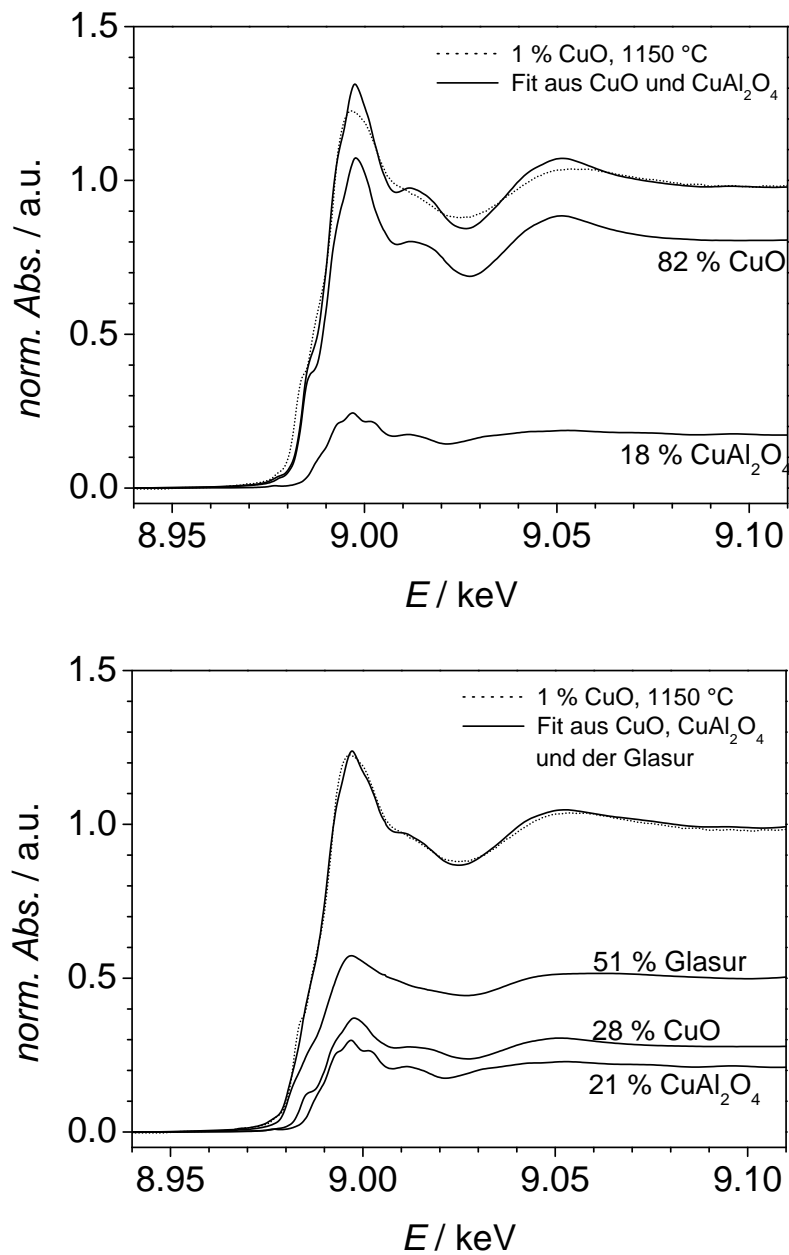


Abbildung 6.25: Cu-K-XANES-Spektrum einer bei 1150 °C gebrannten Engobe und Anpassung durch eine Linearkombination aus zwei Phasen (oben) und aus drei Phasen (unten). Die Summe der einzelnen Beiträge ist als kompakte Linie im Vergleich zum experimentellen Spektrum (gepunktete Linie) abgebildet.

## 6.3 XAFS-spektroskopische Untersuchungen an alten Majolika-Scherben

Die Majolika-Scherben aus dem 14. bis 17. Jh. wurden von dem Museo Della Ceramiche in Faenza (Fundstücke Nr. 642 und 623) und dem Kunstgewerbemuseum Berlin (Nr. 596, 597, 598, 899; Fundort: Montelupo) zur Verfügung gestellt. Die XANES-Spektren

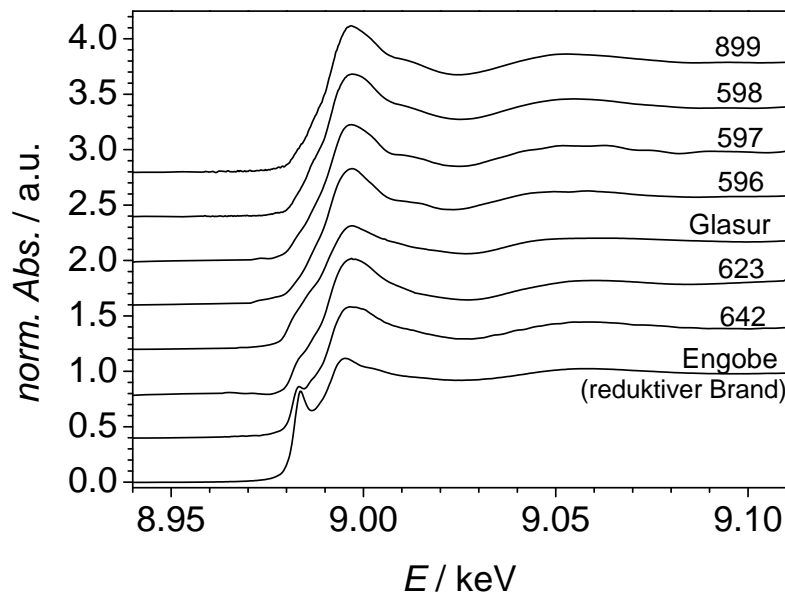


Abbildung 6.26: CuK-XANES-Spektren der Fundstücke.

der Majolika-Keramiken werden in Abbildung 6.26 mit der unter Schutzgas gebrannten Engobe und einer Glasur verglichen. Die Glasur wurde durch Zugabe von  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  zu einer  $\text{CuO}$ /Kaolin-Mischung hergestellt. Die Kantenpositionen der in Inertgasatmosphäre hergestellten Engobe und der Majolika-Keramik Nr. 642 liegen bei 8.986 keV. In beiden Spektren ist zudem ein sehr ausgeprägter und für Kupfer(I)-spezies typischer Vorkantenpeak bei 8.980 keV zu sehen, der von einem dipol-erlaubten  $1s \rightarrow 4p$  Übergang herrührt. In beiden Proben liegen die Kupferspezies hauptsächlich in der Oxidationsstufe +I vor und es kann daraus geschlossen werden, daß Keramik Nr. 642 unter reduktiven Bedingungen gebrannt wurde. Das Spektrum der Majolika-Keramik Nr. 623 zeigt eine leichte Schulter bei 8.982 keV und die Absorptionskante liegt bei etwa 8.987 keV. Dies

deutet darauf hin, daß Keramik Nr. 623 Kupfer sowohl in der Oxidationsstufe +I als auch +II enthält. Die restlichen Scherben enthalten Kupfer in der Oxidationsstufe +II. Die Spektren dieser Proben zeigen keinen Vorkantenpeak und die Region auf der Absorptionskante hat keine spinell-typischen Merkmale. Alle Keramiken scheinen folglich bei hohen Temperaturen gebrannt zu sein. Die Keramiken Nr. 596, Nr. 597, Nr. 598 und Nr. 899 sehen sich sehr ähnlich und lassen sich durch eine Linearkombination aus CuO und  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  (2-Phasen-Fit) bzw. CuO,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  und der Glasur (3-Phasen-Fit) zusammensetzen (Tab. 6.10). Die Fehlergrenze der in Tabelle 6.10 aufgelisteten Werte liegt bei  $\pm 10\%$ .

Tabelle 6.10: Ergebnisse der Linearkombination der CuK-XANES-Spektren von CuO,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  und der CuO-Glasur an die Spektren der Majolika-Scherben. n.b.= im Fit nicht berücksichtigt.

Probenname	Fit-Ergebnis			R-Wert
	CuO/%	$\text{CuAl}_2\text{O}_4$ /%	Glasur/%	
596	15	40	45	1.2
	57	43	n.b.	2.4
597	22	36	42	1.0
	68	32	n.b.	2.1
598	43	35	22	2.0
	70	30	n.b.	2.2
899	36	43	21	2.0
	63	37	n.b.	2.3

Die Proben Nr. 596 und Nr. 597 zeigen bei einem 3-Phasen-Fit ein deutlich besseres Fitergebnis und somit einen kleineren R-Wert als bei einem 2-Phasen-Fit. Der R-Wert der Proben Nr. 598 und 899 dagegen verbessert sich nicht nennenswert, wenn die Linearkombination mit drei statt mit zwei Phasen durchgeführt wird. Es kann also nur von den Scherben Nr. 596 und 597 mit relativer Sicherheit behauptet werden, daß sie eine glasurartige Phase enthalten. Der Spinell-Gehalt der vier Proben (Nr. 596, 597, 598, 899), der bei ca. 40 % liegt, läßt auf einen Brand bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C schließen. Die Ergebnisse der Linearkombination sind innerhalb der Fehlergrenze für Scherbe

Nr. 596 und 597 sowie für Scherbe Nr. 598 und 899 gleich und lassen auf eine identische Behandlung bei der Herstellung der Keramik schließen. Die EXAFS-Spektren der Majolika Scherben konnten nicht ausgewertet werden, da das Signal-Rausch-Verhältnis zu schlecht war.

## 6.4 Zusammenfassende Diskussion

Aus den in diesem Kapitel vorgestellten XAFS-spektroskopischen Untersuchungen lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- CuK-XANES- und EXAFS-Spektren von Kupfer(II)-oxid und Kupfer(II)-aluminat lassen sich qualitativ gut unterscheiden. In den XANES-Spektren zeigen sich die Unterschiede zwischen beiden Verbindungen anhand des Vorkantenpeaks (8.975 keV) (dipol-verbotener  $1s \rightarrow 3d$  Übergang), der Schulter vor der Absorptionskante bei 8.984 keV (dipol-erlaubter  $1s \rightarrow 4p$  Übergang) und der Region auf der Absorptionskante. In den Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren bilden sich in den zweiten und höheren Koordinationsschalen ( $\geq 2 \text{ \AA}$ ) für jede Verbindung charakteristische Radialverteilungen der Elektronendichte aus. Auf eine Anpassung der Schalen wurde aufgrund der mannigfachen Überlappung und daher recht aufwendigen und unsicheren Analyse verzichtet. Mit Hilfe der rein qualitativen Merkmale ist es jedoch möglich, die präparierten Engoben hinsichtlich ihrer Zusammensetzung aus CuO und  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  zu bewerten.
- Ein Vergleich der Lage der Absorptionskanten von Kupfer(I) bei 8.986 keV und Kupfer(II) bei 8.989 keV läßt eine eindeutige Unterscheidung der Oxidationsstufen sowohl bei den präparierten Engoben als auch bei den Majolika Scherben zu.
- Die präparierten Engoben bestehen aus mindestens zwei Phasen: Kupfer(II)-oxid und Kupfer(II)-aluminat.
- Brennt man CuO zusammen mit Quarz, so erhält man eine Probe, die das XANES-Spektrum von reinem CuO zeigt. Die Fourier-Transformierte des EXAFS-Spektrums dieser Verbindung hat in den ersten Koordinationssphären große Ähnlichkeit mit der des CuO, besitzt aber im Abstand von ca.  $5.5 \text{ \AA}$  einen sehr intensiven Peak, der in der Fourier-Transformierten von CuO nicht vorhanden ist. Da die Region um  $5.5 \text{ \AA}$  in der Probe CuO nur durch Cu-Cu-Einfachstreuung sowie Cu-Cu-Mehrfachstreuungen bestimmt wird, bedeutet eine Erhöhung der Intensität des Signals in diesem Bereich, daß bei dieser Reaktion ein besser geordnetes CuO-Gitter oder aber eine neue kristalline Verbindung entstanden ist. Der intensive



Peak bei 5.5 Å tritt zum einen bei den Engoben mit einem CuO-Gehalt größer als 6 % auf, die oberhalb von 1000 °C gebrannt wurden, zum anderen bei den ungebrannten, aber mit der Kugelmühle gemahlten Engoben ab einer CuO-Konzentration von 1 %.

- Der Anteil der CuO-Phase am Gesamtspektrum der Engoben wird mit zunehmender Temperatur, unabhängig von der vor der Reaktion eingesetzten CuO-Konzentration, immer größer. Der Anteil der CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase dagegen nimmt ab. Diese Phase scheint sich nur im Temperaturbereich um 950 °C auszubilden.
- Die Erhöhung der CuO-Konzentrationen der bei 950 °C gebrannten Engoben bewirkt eine deutliche Ausprägung der Nahkantenstruktur in den XANES-Spektren und zeigt in den Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren oberhalb 3 Å eine Zunahme der Fernordnung. Bei einer Brenntemperatur von 1050 °C kann eine Strukturierung in den Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren erst ab einem CuO-Gehalt von  $\geq 7$  % erkannt werden.
- Bei geringen CuO-Konzentrationen (<5 %) kann man in den Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren oberhalb von 3 Å keine Struktur mehr erkennen. Die Ordnung um das Kupferatom in diesen Proben ist nicht weitreichend. Der CuO-Cluster scheint also bei genügend kleinen CuO-Konzentrationen und Temperaturen ab 1050 °C in einer glasartigen Form vorzuliegen. Erhitzt man die Engoben über 1050 °C, so entsteht Cristobalit, der die silicatische Matrix bildet, in dem sich das CuO glasartig lösen kann. Da nur Proben mit geringem CuO-Gehalt diese glasartige Phase ausbilden, stellt sich die Frage, ob die Menge des entstehenden Cristobalits in Proben mit höherer CuO-Konzentration nicht ausreicht, um das CuO zu lösen.
- Der Einfluß der Brenndauer bei 1150 °C ist gering. Nach einer Haltezeit von 15 min bei 1150 °C verändert sich die Probe nicht mehr. Bei 950 °C dagegen erfährt die Probe erst nach einer 120 minütigen Haltezeit keine signifikanten Veränderungen mehr. Mehrmaliges Brennen ist nur bei Temperaturen unterhalb von 950 °C sinnvoll.

- Alle an Luft gebrannten Engoben enthalten Kupfer in der Oxidationsstufe + II. Die unter Schutzgas hergestellte Probe enthält Kupfer(I). Die Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren zeigen deutlich, daß bei oxidativ gebrannten Proben eine mittelreichweitige Ordnung vorhanden ist, bei Engoben, die Kupfer(I) enthalten, dagegen nicht.
- Die mit der Kugelmühle aktivierten Ausgangsprodukte der Engoben haben, aufgrund der lokal sehr hohen Temperaturen in der Mühle, schon beim Mahlen miteinander reagiert und zeigen eine sehr ausgeprägte längerreichweitige Struktur in den Fourier-Transformierten der EXAFS. Der Einfluß der Temperatur und der CuO-Konzentration auf die entstehenden Engoben entspricht dem Verhalten, das bei mit der Hand gemörserten Proben beobachtet wurde.
- Mit Hilfe der PCA-Analyse anhand der in der Kugelmühle gemahlten Proben gelang es, die in den Engoben enthaltenen Phasen zu identifizieren. Es konnte jedoch nicht klar zwischen einem 2-Phasen-System aus CuO und  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  und einem 3-Phasen-System aus CuO,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  und einer glasartigen Phase unterschieden werden. Eine fortschreitende Veränderung der Phasenzusammensetzung der Engoben mit zunehmender Temperatur, die zunächst rein qualitativ betrachtet wurde, kann durch die Linearkombination der enthaltenen XANES-Spektren auch quantitativ erfasst werden. Zwischen 950 und 1000 °C bestehen die Engoben größtenteils aus einer Spinellphase, bei höheren Temperaturen größtenteils aus einer CuO-artigen Phase.
- Die Kupferspezies in den Majolika-Scherben aus Montelupo enthalten Kupfer in der Oxidationsstufe +II. Sie wurden somit bei Temperaturen oberhalb 1000 °C gebrannt. Die Fundstücke aus Faenza enthalten neben Kupfer(II) große Anteile Kupfer(I). Eine eindeutige Unterscheidung zwischen Glasur- und Engobentechnik ist bei den Proben nicht möglich. Jedoch zeigen sich Unterschiede in der Art des Keramikbrennens (oxidativ - reduktiv) zwischen den beiden Fundorten.

Mit Hilfe der XAFS-spektroskopischen Untersuchungen ist es im Gegensatz zu anderen, in der Archäologie etablierteren Methoden möglich, nicht nur die Oxidationsstufen der Kupferspezies recht genau zu bestimmen, sondern auch die lokale Nahordnung und die

mittelreichweitige Ordnung ( $<3 \text{ \AA}$ ) um das Kupferatom. Die röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen könnten auch zerstörungsfrei durchgeführt werden, wenn statt in Transmission in Fluoreszenz gemessen würde.



# 7 Iodocuprate(I) in Acetonitril

Die röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen von in Acetonitril gelösten Iodocupraten(I) wurden in einer Kooperation mit dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin durchgeführt. Die untersuchten Substanzen wurden von Dr. S. Sommer<sup>1</sup> synthetisiert. Weitere Iodocuprate(I), die als Vergleichssubstanzen für die XANES-Messungen dienen, stammen ebenfalls aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Hartl und sind dort anhand von Einkristallstrukturaufklärung und verschiedenen anderen Methoden hinreichend charakterisiert worden.

## 7.1 Struktur- und Synthesechemie von Iodocupraten(I)

Halogenocuprate(I) sind sehr variabel im Wechsel ihrer Oxidationsstufe und ihrer Koordinationszahl. Sie werden daher sowohl für Elektronentransport- als auch für Sauerstoffübertragungsprozesse genutzt, so z.B. als Katalysatoren bei der Sandmeyer- und der Meerwein-Reaktion [145].

Iodocuprate(I) sind Verbindungen, die Anionen des Typs  $[\text{Cu}_x\text{I}_y]^{(y-x)-}$  enthalten. Die Zusammensetzung und die Strukturen dieser Verbindungen hängen stark von der Größe, Form und Ladungsverteilung der bei den Synthesen eingesetzten organischen bzw. anorganischen Kationen ab [146, 147]. Aufgrund ihrer oft polymeren Struktur mit besetzten und unbesetzten Tetraederlücken in einer dichten Kugelpackung aus Iodatomen sind ei-

---

<sup>1</sup>Arbeitsgruppe Prof. Dr. H. Hartl, FU Berlin

nige dieser Verbindungen feste Ionenleiter und zeigen Ionenleitfähigkeit durch Kupfer(I)-Wanderung [148]. Sie weisen jedoch im Gegensatz zu den Iodoargentaten(I), die schon bei Raumtemperatur sehr gute Ionenleiter sind, eine vergleichsweise schlechte Leitfähigkeit auf [148–151]. Einen guten Überblick über die Iodocuprate(I) gibt der Übersichtsartikel von S. Jagner [152].

Es ist schon lange bekannt, daß der Umsatz von Cu(I) mit Halogeniden zu Halogenocupraten(I) führt, jedoch weiß man bisher wenig darüber, welche Ionen in Lösung vorliegen. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnten bisher nur die einkernigen  $[\text{CuI}_2]^-$ -Spezies nachgewiesen werden [153, 154]. Die Untersuchung der Iodocuprate(I) in Acetonitril mit Hilfe der XAFS-Spektroskopie soll es ermöglichen, die in Lösung vorliegenden Kupferspezies durch einen Vergleich der XANES-Spektren mit geeigneten Referenzsubstanzen zu identifizieren. Dazu wurden Iodocuprate mit unterschiedlichen Anionenstrukturen ausgewählt.

### 7.1.1 Anionenstrukturen der untersuchten Iodocuprate(I) – isolierte Anionen

#### **Triiodo-cuprat(I): $[\text{CuI}_3]^{2-}$**

Die Verbindung Bis-(cobaltocenium)-triiodo-cuprat(I)  $[\text{Co}(cp)_2]_2[\text{CuI}_3]$  enthält einkernige planare Anionen der Zusammensetzung  $[\text{CuI}_3]^{2-}$ . Diese durch die Cobaltoceniumkationen voneinander isolierten Anionen weichen durch unterschiedliche I-Cu-I-Winkel in der Kristallstruktur geringfügig von der Idealsymmetrie ab [155].

#### **Tetraiodo-dicuprat(I): $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ und $[\text{L}_2\text{Cu}_2\text{I}_4]$**

Isolierte zweikernige Anionen des Typs  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$  finden sich in der Verbindung **Bis-(tetraphenylphosphonium)-tetraiododicuprat**  $[(Ph)_4P]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4]$ -A bzw. B. Das Anion kann zum einen planar (Abb. 7.1(a)) und zum anderen gewinkelt (Abb. 7.1(b)) sein [156, 157]. Der Zusatz „A“ hinter der chemischen Formel beschreibt die planare Form, der Zusatz „B“ die gewinkelte.

Koordinieren an das dimere Anion noch zwei Lösemittelmoleküle L, so entsteht ein zweikerniges Molekül  $[L_2Cu_2I_4]$  in Form eines über die Kanten verknüpften Doppeltetraeders (Abb. 7.1,(c)). Ein solcher Doppeltetraeder liegt in der Verbindung **Bis-(1-4-Bipyridinium)-tetraiodo-dicuprat(I)**  $[(bipy)_2Cu_2I_4]$  vor. [158, 159]

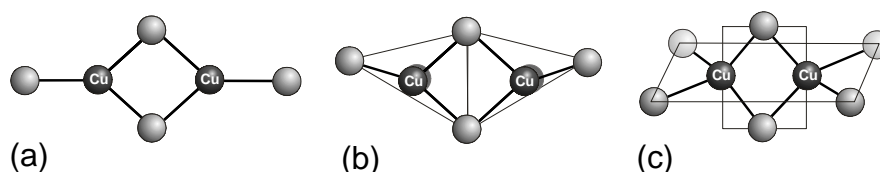


Abbildung 7.1: Strukturen des Anions  $[Cu_2I_4]^{2-}$  in planarer Form (a) und in gewinkelter Form (b) sowie die Struktur des Anions  $Z-[L_2Cu_2I_4]$  (c) (L = Ligand).

### Heptaïodo-pentacuprat(I): $[Cu_5I_7(CH_3CN)_2]^{2-}$ und $[Cu_5I_7]^{2-}$

Das **Bis-(tetrapropylammonium)-heptaïodo-pentacuprat(I)**  $[(Pr)_4N]_2[Cu_5I_7]$ -A besteht aus isolierten  $[Cu_5I_7]^{2-}$ -Anionen. Diese Anionen sind aus pentagonal bipyramidal angeordneten Iodatomen aufgebaut. In der Mitte der fünf cyclisch über Flächen verknüpften Iod-Tetraeder sitzt jeweils ein Kupferatom [157].

Eine ähnliche Anordnung tritt in der Verbindung **Bis-(R)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-trimethylammonium-heptaïodo-pentacuprat(I)**  $[(R)-C_{12}H_{20}NO]_2[Cu_5I_7(CH_3CN)_2]$  auf. In dieser Verbindung befinden sich nur in der Mitte von drei der fünf cyclisch flächenverknüpften Iod-Tetraeder jeweils ein Kupferatom. Die zwei übrigen Kupferatome überkappen die unbesetzten Tetraeder oberhalb bzw. unterhalb der Pyramidengrundfläche. Zur Absättigung ihrer Koordinationssphäre wurden Lösemittelmoleküle  $CH_3CN$  herangezogen (Abb. 7.2 (links)). Wird diese Verbindung lösemittelfrei hergestellt, so entsteht das **Bis-(+)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-trimethylammonium-heptaïodo-pentacuprat(I)**  $[(+)-C_{12}H_{20}NO]_2 \frac{1}{\infty}[Cu_5I_7]$ . Auch diese Verbindung ist wie die eben beschriebenen Iodocuprate(I) aus pentagonal bipyramidalen Anionen aufgebaut. Allerdings sind die überkappenden Kupferatome nicht durch die Lösemittelmoleküle abgesättigt, sondern vervollständigen ihre Koordinationssphäre

durch eine Bindung zu einem Iodatome aus einem benachbarten Anion. So entstehen eindimensionale, unendliche Ketten (s. Abb. 7.2 (rechts)) [160].

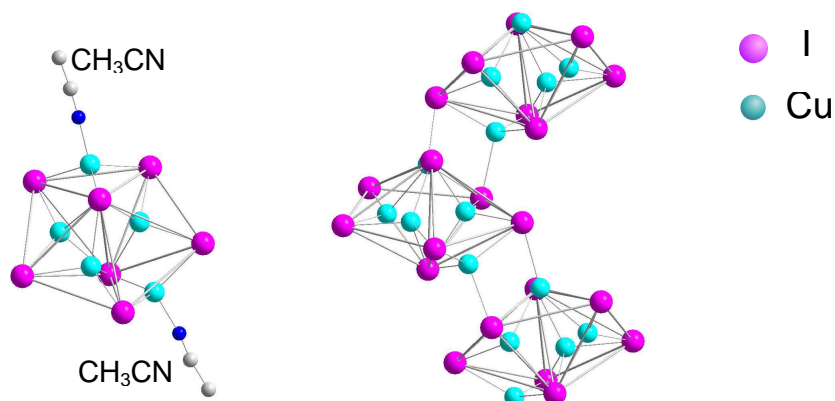


Abbildung 7.2: Anionenstruktur der  $[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2-}$ -Ionen in der Verbindung  $[(\text{R})\text{-C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]_2 [\text{Cu}_5\text{I}_7 (\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{links})$  und  $[(+)\text{-C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]_2 \frac{1}{\infty}[\text{Cu}_5\text{I}_7]$  (rechts)

### Iodocuprat(I) mit trigonal prismatischer Struktur: $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$

Die Kupferatome in der Verbindung  $[(\text{Ph})_4\text{N}]_6[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]\text{I}$  sind in Form eines trigonalen Prismas angeordnet. An die fünf Flächen und sechs Ecken dieses Prismas sind Iodatome gebunden. Die Kupferatome sind somit tetraedrisch koordiniert und die sechs Tetraeder jeweils über drei gemeinsame Kanten verknüpft [161].

### Iodocuprat(I) mit Inselstruktur: $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20-}$

Die Verbindung der Zusammensetzung  $[\text{PyH}]_2[\text{Cu}_5\text{I}_7]$  muß eigentlich als  $[\text{PyH}]_{24}[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}\text{I}_4]$  formuliert werden. Neben vier isolierten  $\text{I}^-$ -Atomen sind die restlichen Iodatome Bestandteil von 36  $\text{CuI}_4$ -Tetraedern, die jeweils über drei bzw. zwei gemeinsame Kanten zu einer würfelförmigen Einheit verknüpft sind. Diese Baueinheiten werden durch eine Matrix aus Pyridiniumringen voneinander isoliert [162].



### 7.1.2 Anionenstrukturen der untersuchten Iodocuprate(I) – Anionenketten

#### Diiido-cuprat(I): ${}^1_{\infty}[\text{CuI}_{4/2}]^{-}$

Im N-Methylpyridiniumdiiido-cuprat(I)  $[\text{PyCH}_3][\text{CuI}_2]$  sind  $\text{CuI}_4$ -Tetraeder über ihre Kanten zu Ketten verknüpft (SiS<sub>2</sub>-Typ). Dabei bilden sich unendliche Tetraederketten, die durch die organischen Kationen gegeneinander abgeschirmt werden (Abb. 7.3 (a)) [163].

Es existiert von der Verbindung **Bis-(tetraethylammonium)-tetraiodo-dicuprat(I)**  $[(\text{Et})_4\text{N}]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4]$  noch keine Röntgenstrukturanalyse. Ob bei dieser Verbindung zweiker-nige  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ -Einheiten wie bei der analogen Tetrapropylverbindung vorliegen oder aber eine Tetraedereinfachkette wie beim Tetramethylammonium-tetraiodo-dicuprat war bis-her nicht bekannt.

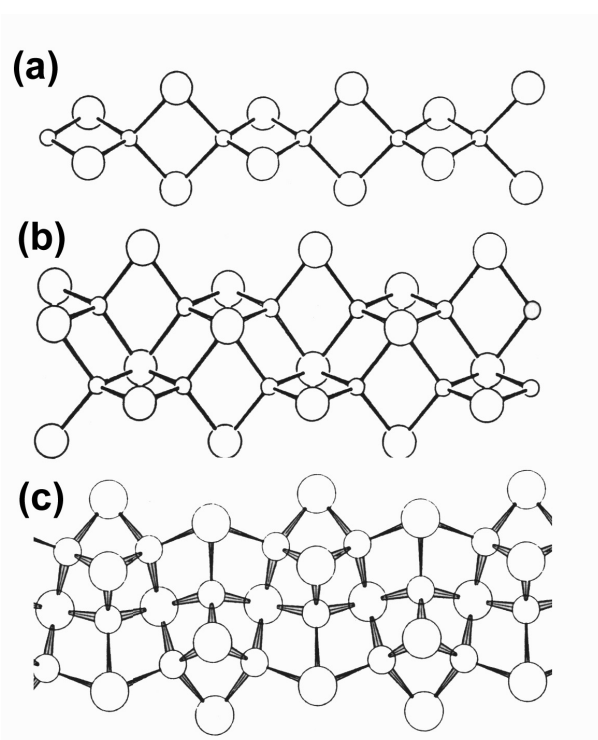


Abbildung 7.3: Strukturen der kettenförmigen Anionen: Tetraederkette (a), Doppeltetraederkette (b) und Dreifachtetraederkette (c).

**Triiodo-dicuprat(I):**  ${}^1_{\infty}[\text{CuI}_2\text{I}_3]^-$ 

CuI<sub>4</sub>-Tetraeder, die über Kanten zu Tetraederdoppelketten verknüpft sind, finden sich im N-Methylpyridinium-triiodo-dicuprat(I) [*Py*CH<sub>3</sub>][Cu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>] (Abb. 7.3 (b)) [163].

**Tetraiodo-tricuprat(I):**  ${}^1_{\infty}[\text{Cu}_3\text{I}_4]^-$ 

Dreifachketten aus Tetraedern sind Bestandteil der Struktur von Methyl-triphenylphosphonium-tetraiodo-tricuprat(I) [(*Ph*)<sub>3</sub>P(CH<sub>3</sub>)] [Cu<sub>3</sub>I<sub>4</sub>]. Die CuI<sub>4</sub>-Tetraeder sind über drei bzw. vier gemeinsame Kanten miteinander verknüpft (Abb. 7.3 (c)) [164].

### 7.1.3 Synthese von Iodocupraten(I)

Iodocuprate(I) können prinzipiell auf drei verschiedene Arten dargestellt werden:

- durch Umsatz von Kupfer(I)-iodid mit Halogeniden RI, wobei R ein organisches oder anorganisches Kation ist
- durch Reaktion von Kupfer mit Iod in Gegenwart von Iodiden
- durch die Reaktion von Kupfer mit Triiodiden gelöst in polaren meist organischen Lösungsmitteln

Die Synthesevorschriften der hier untersuchten Feststoffe finden sich in der zitierten Literatur bei der Beschreibung der jeweiligen Iodocuprat(I)-Strukturen.

## 7.2 Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen

CuK-XAFS-Spektren wurden an der Beamline A1 am HASYLAB (DESY Hamburg) in Transmission aufgenommen (Si(111)-Monochromatorkristall). Zur Energiekalibrierung wurde der erste Wendepunkt der simultan vermessenen Kupferfolie auf den Wert 8.979 keV gesetzt [13]. DORIS III arbeitete mit 4.445 GeV und einem Injektionsstrom von 140 mA.

### 7.2.1 Messungen in Lösung

Die Messungen der Iodocuprate(I) in Acetonitril werden in einer Flüssigkeitszelle (siehe Kap. 2.1.5) durchgeführt. Dazu werden die Lösungen kurz vor der Messung frisch hergestellt, indem eine kleine Menge des zu untersuchenden Iodocuprats(I) eingewogen und in einem Becherglas in einer bestimmten Menge wasserfreien Acetonitrils unter Erwärmen gelöst wird. Mit einer 2 ml- oder einer 5 ml-Spritze (Dosiergenauigkeit  $\pm 0.2$  ml) wird ein abgemessener Teil dieser Lösung in die Flüssigkeitszelle überführt. Durch Zugabe von weiterem Acetonitril kann die Ausgangslösung in der Flüssigkeitszelle nach und nach verdünnt werden. Dabei wird das Volumen der Flüssigkeitszelle vergrößert, ohne die Lösung zu entnehmen. Die Konzentrationen der Lösungen variieren in Abhängigkeit von der Löslichkeit der Iodocuprate(I) in Acetonitril und der Menge an Substanz, die für die XANES-Messungen benötigt werden, im Bereich von 0.5 mg bis 50 mg Iodocuprat(I) pro 1 ml Acetonitril. Zum Vergleich wurden Lösungen aus Kupfer(I)-iodid in Acetonitril und ein Gemisch aus Kupfer(I)-iodid und Cäsiumiodid in Acetonitril hergestellt und ebenfalls untersucht.

In Abbildung 7.4 sind die XANES-Spektren von Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen der Verbindungen  $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]_2[\text{Cu}_5\text{I}_7(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  und  $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]_2[\text{Cu}_5\text{I}_7]$  in Acetonitril dargestellt. Die Anionenstruktur der erste Probe  $[\text{Cu}_5\text{I}_7(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2-}$  besteht aus isolierten Einheiten. In der zweiten Verbindung sind im Unterschied zur ersten die Anionen  $[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2-}$  über jeweils zwei Kupfer-Iod-Bindungen mit zwei Nachbaranionen zu einer Kette verknüpft. Beide Proben zeigen nach Lösen in Acetonitril ein vom Festkörper stark unterschiedliches XANES-Spektrum. Sie verhalten sich mit zunehmender Verdünnung gleich. Im Bereich **A** tritt eine Schulter hervor, die einem elektronischen  $1s \rightarrow 4p$ -Übergang zugeordnet werden kann. Die Verbreiterung dieser Schulter bei geringerer Verdünnung mit Acetonitril kann auf eine stärkere Delokalisation der  $p$ -Orbitale des Kupfers und somit auf die Bildung größerer Cluster zurückgeführt werden. Das breite Signal im Bereich **B** verschiebt sich mit zunehmender Verdünnung zu höheren Energien und somit kürzeren EXAFS-Frequenzen. Dies weist für die verdünnte Probe auf kürzere Cu-I Abstände und auf weniger stark kondensierte Anionen hin. Die Spektren bestehen mit großer Wahrscheinlichkeit aus einer Mischung unterschiedlicher molekularer Spezies, die nebeneinander in der Lösung existieren. Durch Verdünnung mit Acetonitril verringert

sich der Anteil höhermolekularer Iodocuprat(I)-spezies zugunsten der niedermolekularen Spezies.

Eine Lösung aus  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4]$  in Acetonitril (Abb. 7.5) zeigt XANES-Spektren, die sich zwar deutlich vom Feststoff unterscheiden, aber sich mit zunehmender Verdünnung durch Acetonitril nicht verändern. Die XANES-Spektren von  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$  in Acetonitril gleichen denen der beiden vorher diskutierten Iodocuprate(I) in stark verdünntem Zustand (Abb. 7.4). Dies spricht dafür, daß beim Lösen von Iodocupraten(I) in Acetonitril eine Mischung unterschiedlicher molekularer Iodocuprat(I)-spezies entsteht, deren Kondensationsgrad und Mengenverhältnis abhängig von der Lösemittelmenge ist. Im Fall des  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$  liegen bereits im Festkörper kleine Moleküle vor, so daß schon bei hohen Konzentrationen der Iodocuprate(I) in Acetonitril die niedermolekularen Spezies dominieren.

Untersuchungen von reinen Kupfer(I)-iodid-Lösungen und Lösungen aus  $\text{CuI}/\text{I}^-$  in Acetonitril zeigen, daß in Acetonitril im gleichen Konzentrationsbereich die gleichen Spezies vorliegen. Dies erhärtet die Vermutung, daß die Spektren aus den Beiträgen mehrerer anionischer Bausteine bestehen, deren Zusammensetzung sich in Abhängigkeit von der Konzentration der Iodocuprate(I) in Lösung verändert. Bei der Erhöhung der Iodkonzentration durch Zumischen von  $\text{CsI}$  ist eine Abhängigkeit des entstehenden Gemisches molekularer Anionen von der Iodidionenkonzentration zu erkennen. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Ähnlichkeit des XANES-Spektrums von gelöstem  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$  (Verhältnis  $\text{Cu}:\text{I} = 1:2$ ) und von einer  $\text{CuI}/\text{I}^-$ -Lösung ( $\text{CuI}:\text{CsI} = 1:2$ ). Unabhängig von den Spezies, die gelöst werden, entsteht in Abhängigkeit von der Kupfer- und Iodkonzentration ein bestimmtes Gemisch niedermolekularer Spezies.

Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß es durch Untersuchen von geeigneten Referenzsubstanzen im festen Zustand sowie Herstellen einer Konzentrationsreihe aus  $\text{CuI}/\text{I}^-$ -Lösungen möglich sein sollte zu klären, welche Spezies in einer Lösung aus Iodocupraten(I) in Acetonitril vorliegen.

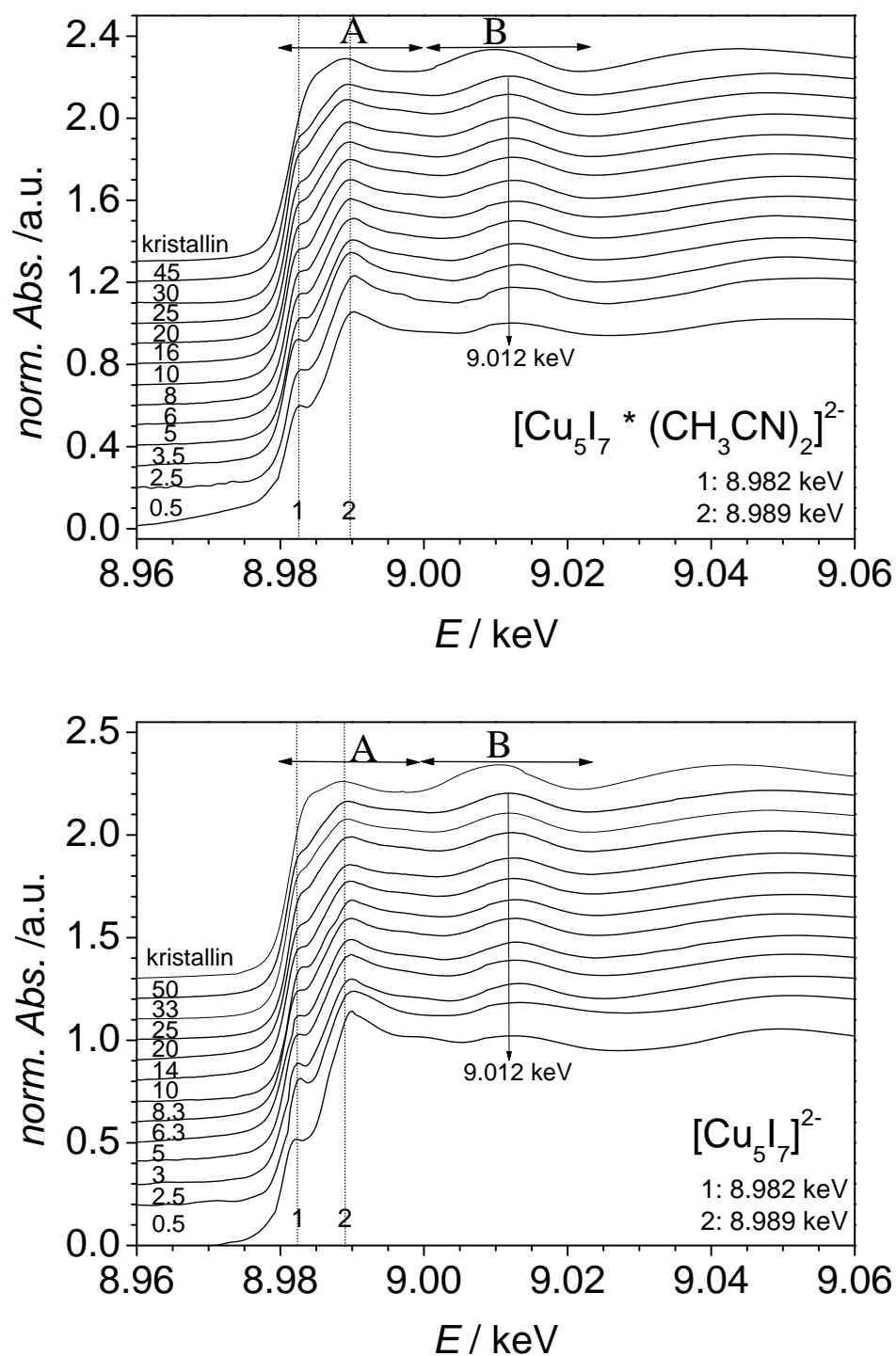


Abbildung 7.4: CuK-XANES-Spektren von  $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]_2[\text{Cu}_5\text{I}_7(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (oben) und dem kettenförmigen Iodocuprat(I)  $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]_2[\text{Cu}_5\text{I}_7]$  (unten) in kristalliner Form sowie gelöst in verschiedenen Mengen Acetonitril (Angaben in mg/ml).

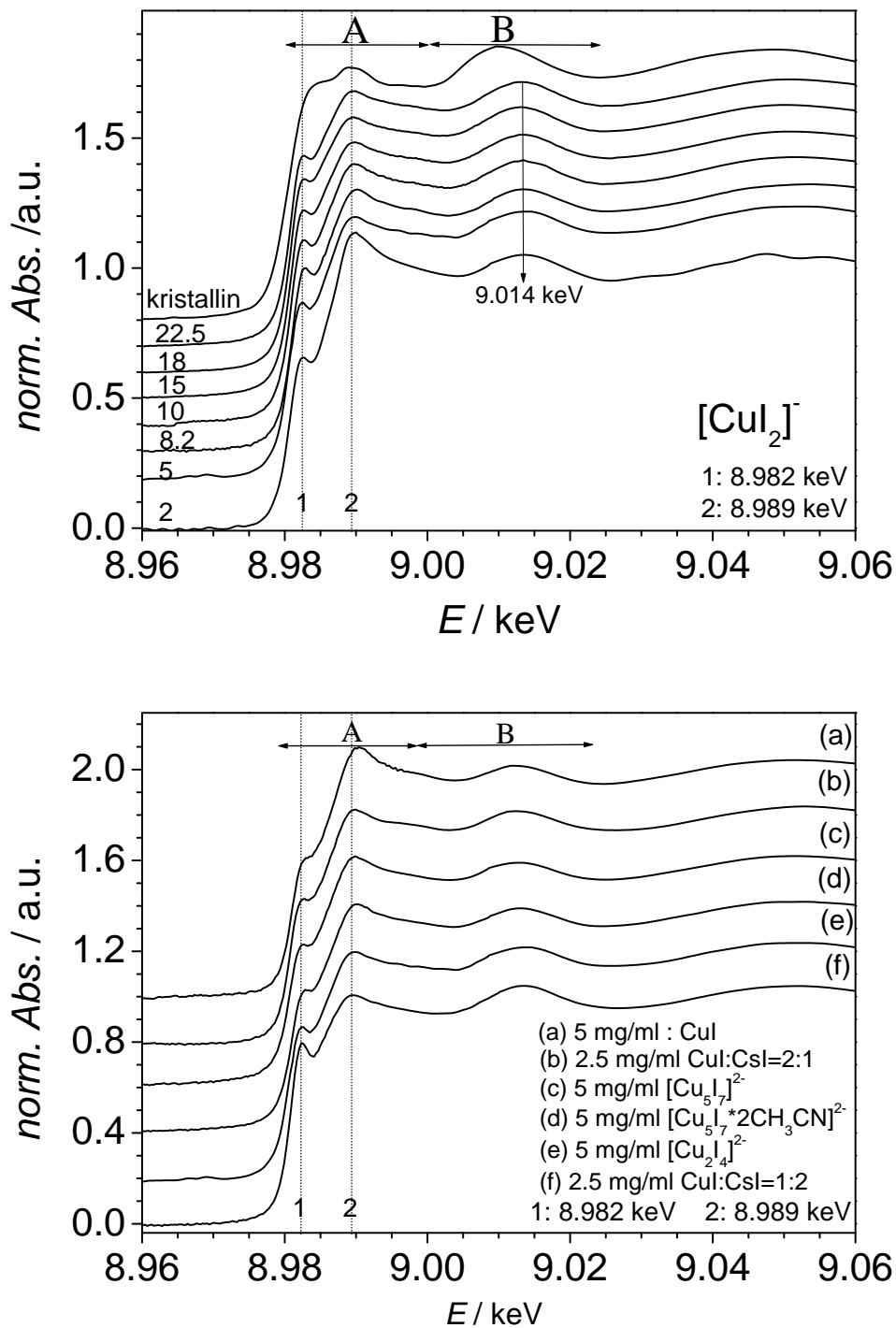


Abbildung 7.5: CuK-XANES-Spektren von  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{CuI}_2]$  in kristalliner Form und gelöst in verschiedenen Mengen Acetonitril (Angaben in mg/ml) (oben).  $\text{CuI}$  und  $\text{CuI/CsI}$ -Mischungen gelöst in Acetonitril im Vergleich zu Lösungen der Proben (unten).

### 7.2.2 Messungen am Festkörper

In Abbildung 7.6 sind die CuK-XANES-Spektren der festen Iodocuprate(I) dargestellt. Es handelt sich dabei zum einen um Substanzen, in denen die Iodocuprat(I)-anionen voneinander abgeschirmt sind und isoliert vorliegen, zum anderen um Verbindungen mit kettenförmigen Anionen. Um die Unterscheidung zwischen isolierten und kettenförmigen Anionen zu erleichtern, wird den Formeln für die kettenförmigen Anionenbaueinheiten eine Buchstabenkombinationen (*1T*, *2T*, *3T* und *Kette* für eine einfach, zweifach und dreifach verknüpfte Tetraederkette bzw. eine andersartige Kette) vorangestellt.

Bei der Betrachtung der CuK-XANES-Spektren von festen Iodocupraten(I) ist eine Systematik zu erkennen. Dabei gibt Bereich **A** zum einen Informationen über die Lokalisation bzw. Delokalisation von unbesetzten *p*-Orbitalen am Kupfer, zum anderen über Mehrfachstreuphänomene in den Anionenbaueinheiten. Hieraus kann auf die chemische Umgebung der Kupferatome geschlossen werden. Informationen über die Länge der vorliegenden Cu-I-Bindungen in den Anionen und somit über den Kondensationsgrad können aus der Lage des Signalmaximums im Bereich **B** gewonnen werden. Da dieser Bereich bereits den Beginn der EXAFS-Region markiert, läßt sich die Veränderung der Signallage auf eine Veränderung der EXAFS-Frequenz zurückführen und folglich auf einen geänderten Cu-I-Abstand schließen.

Das XANES-Spektrum des hochsymmetrischen Inselanions  $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20-}$  sticht durch seine Struktur im Nahkantenbereich hervor. Da die Signale oberhalb von 8.989 keV im Bereich **A** und **B** vermutlich auf *Multiple-Scattering*-Phänomene zurückzuführen sind, die durch die spezielle Struktur dieses würfelförmigen Polyanions hervorgerufen werden, wird diese Verbindung der Vollständigkeit halber zwar hier dargestellt, aber nicht zur folgenden vergleichenden Diskussion herangezogen.

- Innerhalb der Gruppe der isolierten Anionen weisen  $[\text{CuI}_3]^-$ ,  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ -A,  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ -B,  $[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2-}$  und  $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$  eine ähnliche Kantenstruktur auf. Im Bereich **A** des XANES-Spektrums befinden sich zwischen 8.982 und 8.989 keV zwei Absorptionspeaks auf der Kante. Je nach Substanz sind diese unterschiedlich stark voneinander getrennt und variieren in ihrer Lage. In den XANES-Spektren der kleinen Iodocuprat(I)-anionen sind beide Signale gut aufgelöst, in den Spektren der

größeren Iodocuprat(I)-anionen dagegen ist nur noch ein asymmetrischer Peak zu erkennen. Die Spektren von  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ -A und  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ -B unterscheiden sich kaum. Das Maximum von Bereich **B** verschiebt sich für die hochkondensierten Anionen  $[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2-}$  und  $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$  zu niedrigeren Energien, was einer höheren EXAFS-Frequenz und somit kürzeren Cu-I-Bindungsabständen entspricht.

- Für das Anion  $[\text{Cu}_5\text{I}_7(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2-}$  und die über je zwei Kupfer-Iod-Bindungen verknüpfte Kette  $[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2-}$  aus pentagonalen Iod-Bipyramiden werden nahezu identische XANES-Spektren erhalten. Dies läßt den Schluß zu, daß die elektronische Struktur am Kupfer nur von der nächsten Umgebung beeinflusst wird und die verknüpfenden Kupfer-Iod-Bindungen für die Delokalisation von Elektronen über die gesamte Kettenstruktur keine große Rolle spielen.
- Koordinieren zusätzlich zu den vier Iodatomen noch zwei weitere Liganden an das  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]$ -Anion, so ist die Absorptionskante im Bereich **A** nahezu strukturfrei. Dies tritt im dimeren Molekül  $Z\text{-}[\text{L}_2\text{CuI}_2]$  ( $\text{L} = \text{Bis-(1,4-N-Bipyridinium)}$ ) auf. Über die Kanten verknüpft bilden sich Doppeltetraeder.
- Die XANES-Spektren der einfachen Tetraederketten  $^{1T}[\text{CuI}_2]^-$  (Kationen:  $[(\text{Et})_4\text{N}]^+$ ,  $[\text{PyCH}_3]^+$ ) erscheinen wie eine Mischung aus den Spektren des gewinkelten zweikernigen Anions  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ -B und des Doppeltetraeders  $[\text{L}_2\text{Cu}_2\text{I}_4]$ . Es wäre interessant, eine Vergleichsmessung von einem Hexaiodo-dicuprat(I)-Anion  $[\text{Cu}_2\text{I}_6]^{4-}$  anzufertigen, um herauszufinden, ob Bruchstücke der Kette um das Kupfer die gleichen XANES-Spektren geben, wie die ganze Kette, wie es bei der  $[\text{Cu}_5\text{I}_7]$ -Kette der Fall ist.
- Bei der Untersuchung der XANES-Region der zweifach verknüpften  $^{2T}[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$  und der dreifach verknüpften  $^{3T}[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$  Tetraederketten ist deutlich die zunehmende Ähnlichkeit mit dem XANES-Spektrum des Kupfer(I)-iodids zu erkennen. Die Aufspaltung der Signale im Bereich **A** zwischen 8.082 und 8.989 keV, die im Spektrum der zweifach verknüpften Tetraederkette noch deutlich sichtbar ist, ist im Spektrum der dreifach verknüpften Tetraederkette unter einem breiten Peak nur noch zu erahnen und im Spektrum des CuI nicht mehr vorhanden. Im glei-



che Zug wie die Aufspaltung verschwindet, entsteht eine Schulter oberhalb von 8.898 keV.

Aufgrund der Kantenform der XANES-Spektren können folglich Aussagen über die Form der vorliegenden Iodocuprat(I)-anionen unbekannter Substanzen getroffen werden. So ist unter Einbezug des chemischen Wissens über die Verbindung aus diesen Messungen mit relativ großer Sicherheit zu bestätigen, daß die bisher noch nicht röntgenographisch aufgeklärte Verbindung  $[(Et)_4N]_2[Cu_2I_4]$  eine unverknüpfte Tetraederkette als Anionenstruktur enthält. Desweiteren scheint nur die unmittelbare Umgebung der Kupferatome, soweit nur Iod und keine Liganden am Kupfer koordiniert sind, einen Einfluß auf die Kantenstruktur zu haben. Somit sollte es möglich sein, aus einer Linearkombination einzelner Bausteine ( $[CuI_3]^-$ ,  $[Cu_2I_4]^{2-}$  ...) die XANES-Spektren von höher kondensierten Verbindungen vorherzusagen. Dies würde für die folgenden Untersuchungen an Iodocupraten(I) in Lösungen einen Weg eröffnen, um mit geeigneten festen Referenzsubstanzen die Zusammensetzung der Anionenspezies in Lösung zu erfassen.

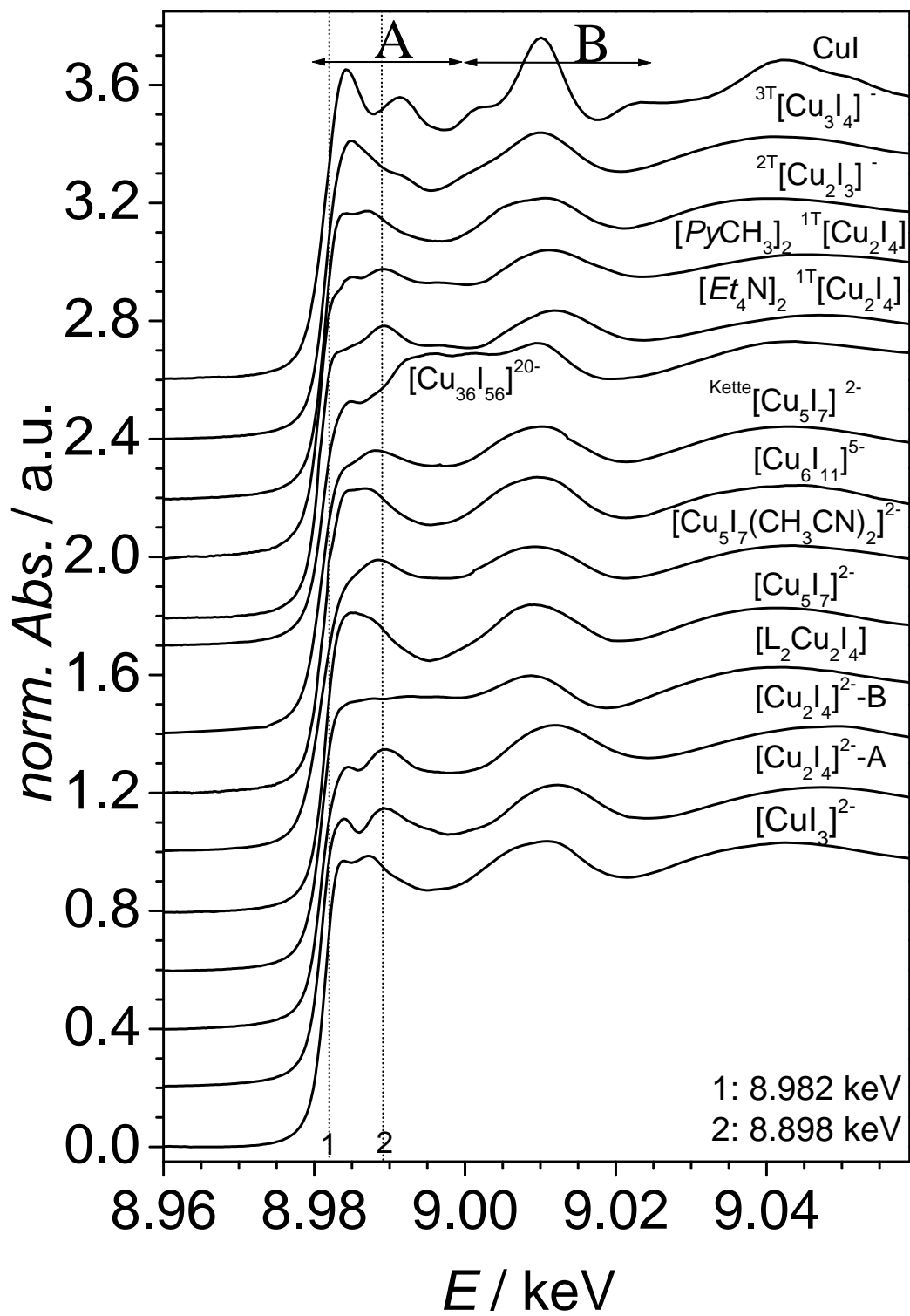


Abbildung 7.6: CuK-XANES-Spektren der Iodocuprate(I) im festen Zustand.

## 7.3 Zusammenfassung und Ausblick

- In Lösungen aus Iodocupraten(I) in Acetonitril liegt ein Gemisch unterschiedlicher Kupfer-Iod-Spezies vor. Es konnte gezeigt werden, daß die Zusammensetzung dieses Gemisches unabhängig davon ist, welche Substanz in Acetonitril gelöst wurde, aber abhängig von der Konzentration der Kupfer- und Iodidionen, die in Lösung vorliegen. So sollte eine Konzentrationsreihe aus  $\text{CuI/I}^-$ -Mischungen gelöst in Acetonitril eine Möglichkeit bieten, die unterschiedlichen Spezies, die in Iodocuprat(I)-Lösungen vorkommen, zu reproduzieren. Dabei ist von Vorteil, daß das Kupfer-Iod-Verhältnis beliebig variiert werden kann ohne daß man an das von dem in den synthetisierbaren Iodocupraten(I) vorhandene Verhältnis gebunden ist. Aus einer Vielzahl dieser Spektren könnte dann mit einer Phasenkorrelationsanalyse bestimmt werden, welche Spezies in Lösung vorliegen.
- Untersuchungen an festen Iodocupraten(I) haben ergeben, daß bei Verbindungen, in denen nur Iod am Kupfer koordiniert ist, die XANES-Spektren eine in sich stimmige Systematik zeigen, die darauf schließen läßt, daß sich die Spektren von höher kondensierten Iodocuprat(I)-anionen aus einer Linearkombination der Spektren niedermolekularer Anionen zusammensetzen lassen. Aus den bisherigen Untersuchungen wird gefolgert, daß der Einfluß der Kationen auf die  $\text{CuK}$ -Nahkante vernachlässigbar ist. In diesem Zusammenhang sollen noch weitere feste Referenzsubstanzen untersucht werden, und es bietet sich, an die XANES-Region mit dem Programm FEF8 zu berechnen.
- Ein weiterer interessanter Untersuchungspunkt, der Hinweise darauf liefern kann, welchen Einfluß das Lösemittel auf die Bildung von festen Iodocupraten(I) hat, ist die Art der gelösten Iodocuprat(I)-spezies vom Lösemittel, wie es für Kupferkomplexe in organischen Lösemitteln beobachtet wurde [165, 166].
- Es sollten EXAFS-Untersuchungen parallel zur Auswertung der XANES-Spektren von Iodocupraten(I) in Acetonitril erfolgen. Die Veränderung der nächsten Umgebung um das Kupferatom mit zunehmender Verdünnung, die aus einem Austausch von Iodid-Liganden gegen Lösemittelliganden besteht, sollte recht deutlich erkennbar sein.



## 8 XANES Untersuchungen an der CoK- und an der EuL-Kante

Die XANES-Spektroskopie liefert Informationen über elektronische Eigenschaften und strukturelle Umgebungen der absorbierenden Atome. So ist es oftmals recht einfach und schnell möglich, qualitative Aussagen über die Oxidationsstufe auch kleiner Konzentrationen einer spezifischen Atomsorte in einer Matrix zu treffen. In diesem Kapitel sollen anhand zweier sehr unterschiedlicher Systeme die Möglichkeiten und zum Teil auch Grenzen der XANES-Spektroskopie gezeigt werden. Dabei werden neben den elektronischen Übergängen vor und an der Absorptionskante auch die Mehrfachstreuungsvorgänge hinter der Kante betrachtet. Bei dem ersten der beiden untersuchten Systeme handelt es sich um Cobaltkomplexe, die als Strukturdirektoren für die Synthese von porösen Materialien eingesetzt wurden. Die untersuchten Proben wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Behrens<sup>1</sup> von Dr. V. Hufnagel (LMU-2) [167], Dr. R. Jäger (UTD-1) [101] und Dr. C. Panz (LMU-3 bis LMU-7) [168] hergestellt und mit Röntgeneinkristallstrukturanalyse und spektroskopischen Methoden untersucht. Hierbei interessierten vor allem die möglichen Veränderungen der Komplexe beim Einbau in das jeweilige mikroporöse Gitter und die Oxidationsstufen der Cobaltionen in den eingebauten Komplexen. Die zweite Fragestellung betrifft die Unterscheidung von Europium(II)- und Europium(III)-ionen in einem mit Europium dotierten  $\beta''$ -Aluminiumoxid und die Quantifizierung der Oxidationsstufen. Die Europium(II,III)-verbindung wurde im Arbeitskreis Prof. Dr. W. Urland<sup>1</sup> von F. Soetebier hergestellt.

---

<sup>1</sup>Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover

## 8.1 Cobaltkomplexe in mikroporösen Tetraedernetzwerken

Um die Eigenschaften der Zeolithe nicht nur hinsichtlich der Porengröße und der Porenweitenverteilung, sondern auch der chemischen Eigenschaften modifizieren zu können, wurden verstärkt die Tetraederzentren aus Silicium- und Aluminiumatomen durch andere Elemente ersetzt. Die entstehenden, zeolith-ähnlichen mikroporösen Systeme nennt man Zeotype. Ersetzt man alle Aluminiumatome durch weiteres Silicium, so kommt man zur Gruppe der Porosile (siehe Kap. 4 und 5). Tauscht man dagegen die Siliciumatome formal durch Phosphor aus, so erhält man Aluminiumphosphate (AlPOs). Aus diesen wiederum entsteht durch Ersatz der Aluminiumzentren durch Zink die Gruppe der Zincophosphate (ZnPOs). Für die strukturdirigierende Hydrothermalsynthese der zeotypen Materialien sind organische Moleküle und Kationen als Strukturdirektoren von großer Bedeutung [97]. Die Wirt-Gast-Wechselwirkung zwischen dem Strukturdirektor und dem entstehenden Tetraedergitter bestimmt die Art und Dimension der entstehenden Hohlräume. Um den Strukturdirektor nach der Synthese zu entfernen, wird dieser üblicherweise durch Calcination oxidativ abgebaut. Die Art des Wirtgitters (Schichtstruktur oder Raumnetz) sowie die Größe und Dimension der Hohlräume und Käfigfenster entscheidet darüber, ob eine vollständige Entfernung des Strukturdirektors ohne Zerstörung des Wirtgitters möglich ist. In den nächsten beiden Unterkapiteln werden zwei Zeosile und vier Zincophosphate mit ihrem jeweiligen Strukturdirektor, einem Cobaltkomplex, vorgestellt und hinsichtlich der Oxidationsstufe des Cobalts im Gitter untersucht. Es existieren von allen hier vorgestellten Verbindungen Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen mit Atomkoordinaten. Mit Hilfe der XANES sollte die Oxidationsstufe der Cobaltatome in den in das Gitter eingeschlossenen Strukturdirektoren bestimmt werden. Nebenbei wurden die Auswirkungen kleiner Änderungen der Geometrie der ersten Koordinationsschale um das Cobaltatom auf die Kante der Absorptionsspektren studiert und somit Aussagen über Veränderungen der Cobaltkomplexe durch den Einbau in das Wirtgitter gemacht. Einen Überblick über die gemessenen Proben gibt Tabelle 8.1. Die Strukturen werden im Einzelnen in den Unterkapiteln näher erläutert.

Tabelle 8.1: Mit XANES-Spektroskopie untersuchte mikroporöse Tetraedernetzwerke und die für die jeweiligen Synthesen als Strukturdirektoren eingesetzten Cobaltkomplexe.

Name	Zusammensetzung	Strukturdirektor	Literatur
UTD-1(F)	$2[\text{Co}(cp^*)_2]\text{F}_{0.75}\text{OH}_{0.25}\cdot[\text{Si}_{64}\text{O}_{128}]$	$[\text{Co}(cp^*)_2]\text{OH}$	[101, 110]
UTD-1(OH)	$1.9[\text{Co}(cp^*)_2]\text{OH}\cdot[\text{Si}_{64}\text{O}_{128}]$	$[\text{Co}(cp^*)_2]\text{OH}$	[101, 110]
LMU-2	$[\text{Co}(tacn)_2](\text{OH})_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{24}]$	$[\text{Co}(tacn)_2]\text{Cl}_3$	[167]
LMU-4	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{H}_8\text{Zn}_8(\text{PO}_4)_{10}]\text{PO}_4$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	[168]
LMU-6	$[\text{Co}(en)_3]_2[\text{H}_6\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_8]\cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(en)_3]\text{Cl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	[168]
LMU-5	$[\text{Co}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})_2][\text{H}_5\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_4]$	<i>mer</i> - $[\text{Co}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})_2]\text{Br}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	[168]
LMU-7	$\text{K}[\text{Co}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})_2][\text{H}_6\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_6]$	<i>fac</i> - $[\text{Co}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})_2]\text{Br}_3$	[168]

Die Substanzen wurden für die Röntgenabsorptionsmessungen als PE-Presslinge präpariert. CoK-XAFS-Spektren wurden an der Beamline X1 am HASYLAB (DESY Hamburg) bei 77 K in Transmission aufgenommen (DORIS III arbeitete mit 4.445 GeV und einem Injektionsstrom von 140 mA, Si(111)-Monochromatorkristall). Die Energiekalibrierung erfolgte mit Hilfe einer simultan vermessenen Cobaltfolie. EXAFS-Daten wurden im Bereich von 3-15 Å mit einer Bessel-Fensterfunktion fouriertransformiert. Alle Abbildungen in diesem Kapitel zeigen die nicht phasenkorrigierten Fouriertransformierten. Die Abstandsangaben  $\bar{R}$  in den Diagrammen sind damit um 0.3 Å bis 0.5 Å gegenüber den aus Einkristallstrukturuntersuchungen erhaltenen Werten verschoben (Kapitel 2.2.3).

### 8.1.1 Mikroporöse Zeosile

#### Substanzen und deren Strukturen

Der UTD-1 ist mit seinem Vierzehnering-Kanal das Zeosile mit dem größten Porendurchmesser [104, 169]. In Abbildung 8.1 ist die Struktur entlang der [001]-Achse und somit in Richtung der Kanäle dargestellt. Um das Verständnis zu erleichtern, wurden wie bei zeolithartigen Strukturen üblich, nur die Positionen der Tetraederzentren eingezeichnet. Die Verbindungslinien zwischen den Zentren repräsentieren die Sauerstoffbrücken.

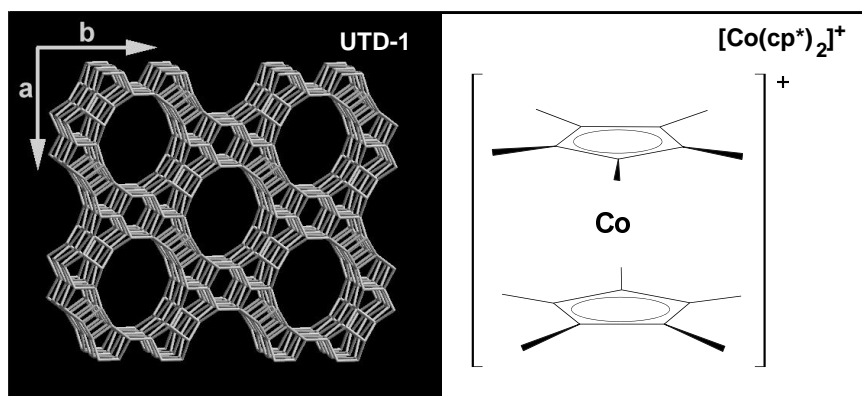


Abbildung 8.1: Strukturansicht des UTD-1 entlang der [001]-Achse (links) [64]. Die Tetraederzentren stellen die Si-Atome dar, die linearen Verbindungslinien repräsentieren die verbrückenden O-Atome. Der Strukturdirektor  $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]^+$  (rechts) sitzt in den Kanälen.

Als Strukturdirektor zur Synthese des UTD-1 [101, 110, 170] dient das Decamethylcobaltoceniumkation, das sich nach der Hydrothermalsynthese in den großen eindimensionalen Kanälen befindet. Die Synthese kann sowohl mit Fluorid (UTD-1(F)) als auch mit Hydroxid (UTD-1(OH)) als Mineralisator erfolgen. Durch mehrstündiges Calcinieren bei 600 °C und anschließende Extraktion der Probe mit Salzsäure kann UTD-1(OH) vollständig und UTD-1(F) teilweise detemplatisiert werden.

Auch der LMU-2 [167] gehört zur Gruppe der Porosile und wird durch templat-gesteuerte Hydrothermalsynthese mit einem Cobalt(III)-komplex gewonnen. Er kann mit dem



Strukturdirektor Bis-(triazacyclononan)cobalt(III)-bromid  $[\text{Co}(\text{tacn})_2]\text{Br}_3$  sowohl über den basischen Syntheseweg mit Hydroxidionen als Mineralisator, als auch über die saure Route mit Fluoridionen hergestellt werden. Die Struktur des LMU-2 kann gedanklich von der Struktur des Chabazits abgeleitet werden, indem man die Stapelfolge der einzelnen Sechseringschichten durch Drehung der Schichten gegeneinander leicht verändert. Es entsteht ein dreidimensionales Netzwerk mit großen  $[4^{12}6^28^6]$ -Käfigen (Abbildung 8.2). Die Besonderheit dieser Käfige besteht in einer Gerüstunterbrechung durch  $\text{Si}-\text{O}^- \cdots \text{HO}-\text{Si}$ -Brücken, die zu einer Verzerrung der Käfige führen und die somit eine starke Anpassung des Wirtes ( $\text{SiO}_2$ -Gerüst) an die Form des Gastes (Strukturdirektor) ermöglichen.

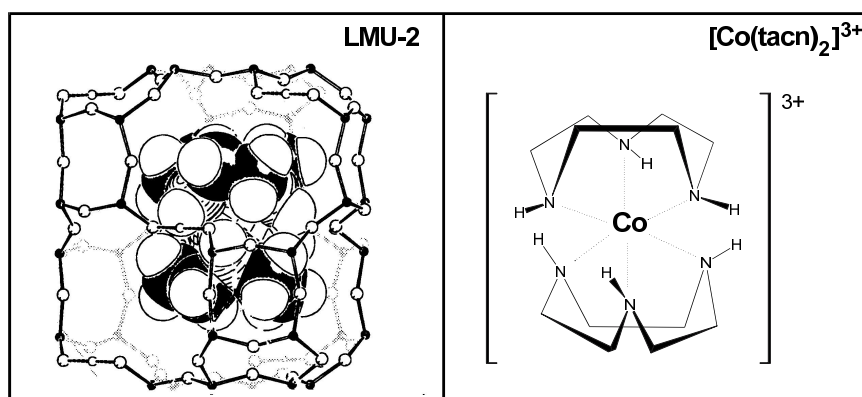


Abbildung 8.2: Ausschnitt aus der Struktur des LMU-2: Der  $[4^{12}6^28^6]$ -Käfig (links, [167]) beherbergt den Strukturdirektor das Bis-(triazacyclononan)cobalt(III)-kation (rechts).

### XAFS-Spektroskopie an UTD-1 und LMU-2

Die  $\text{CoK}$ -XANES-Spektren der beiden Zeosile UTD-1(OH) und LMU-2 sowie der zugehörigen Strukturdirektoren  $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]^+$  bzw.  $[\text{Co}(\text{tacn})_2]^{3+}$  sind in Abbildung 8.3 jeweils vergleichend abgebildet. Da sich die Lage der  $\text{CoK}$ -Absorptionskante der Zeosile nicht gegenüber der Lage der reinen dreiwertigen Cobaltkomplexsalze verschiebt, wird ersichtlich, daß die Cobaltatome in allen Proben in der Oxidationsstufe (+III) vorlie-

gen. Weder das XANES-Spektrum des  $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]\text{PF}_6$  noch das des  $[\text{Co}(\text{tacn})_2]\text{Cl}_3$  zeigen eine deutliche Veränderung gegenüber den XANES-Spektren der in das jeweilige Siliciumdioxid-Gitter eingeschlossenen Cobaltkomplexe.

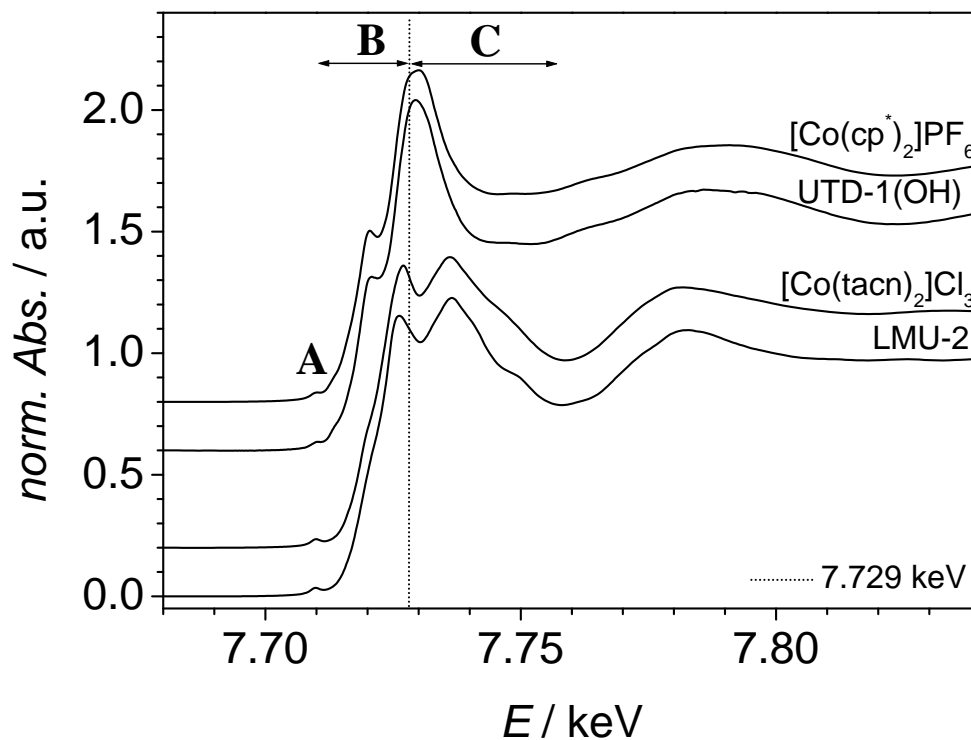


Abbildung 8.3: CoK-XANES-Spektren von UTD-1, LMU-2 und von den Strukturdirektoren  $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]\text{PF}_6$  bzw.  $[\text{Co}(\text{tacn})_2]\text{Cl}_3$ .

Der Vorkantenpeak **A** bei 7.710 keV in allen vier XANES-Spektren entsteht durch einen  $1s \rightarrow 3d$  elektronischen Übergang. Die Intensität des entstehenden Peaks hängt von der Besetzung der  $d$ -Orbitale sowie der Übergangswahrscheinlichkeit ab. Die Intensität dieses Peaks ist am größten, wenn die erste Koordinationsschale um den Absorber keine Inversionssymmetrie zeigt. Für einen nahezu zentrosymmetrischen Polyeder, wie ihn das Decamethylcobaltoceniumkation im  $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]\text{PF}_6$ -Salz und im UTD-1(OH) darstellt, ist der  $1s \rightarrow 3d$  Übergang dipol-verboten und es zeigt sich nur ein kleiner, sehr breiter Vorkantenpeak **A**. Im Bereich **B** befindet sich eine Schulter bei 7.719 keV, die auch im Spektrum des UTD-1(OH) vorhanden ist und die einem  $1s \rightarrow 4p$  Übergang

zugeordnet werden kann. Der Bereich **C** nach der Kante (Multiple-Scattering-Bereich) beider Proben weist ebenfalls große Ähnlichkeit auf, so daß kein Zweifel daran bestehen kann, daß sich die Symmetrie des Cobaltkomplexes nicht entscheidend geändert hat und der Komplex unverändert in das Gitter eingebaut wurde. Das XANES-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{tacn})_2]\text{Cl}_3$  zeigt wie auch das Spektrum von LMU-2 einen Vorkantenpeak **A** bei 7.719 keV. Aus der Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung des LMU-2 [167] ist bekannt, daß der Komplex in der  $\text{SiO}_2$ -Wirtmatrix als all- $\lambda$ - und all- $\delta$ -Konformer vorliegt. Die  $D_3$ -Symmetrie dieser Konformere weist kein Inversionszentrum auf und kann so das Auftreten des dipol-verbotenen Überganges im Vorkantenbereich erklären. Der Vergleich zwischen dem freien und dem in der  $\text{SiO}_2$ -Wirtstruktur eingeschlossenen Cobaltkomplex zeigt für das Spektrum des eingeschlossenen Komplexes einen Vorkantenpeak **A** mit geringerer Halbwertsbreite, sowie eine leichte Verschiebung des Maximums im Bereich **B** zu niedrigeren Energien und ein wesentlich deutlicher strukturiertes Absorptionsspektrum im Bereich **C**. Diese Merkmale weisen auf eine geometrische Einschränkung bzw. eine geringfügige strukturelle Veränderung des Cobaltkomplexes oder auch auf dynamische Prozesse in den Liganden im LMU-2 hin. Die generelle Ähnlichkeit der beiden Nahkantenspektren und vor allem des Vorkantenbereichs geben einen Hinweis darauf, daß im röntgenographisch noch nicht untersuchten  $[\text{Co}(\text{tacn})_2]\text{Cl}_3$  ebenfalls die beiden energetisch günstigsten [171] all- $\lambda$ - und all- $\delta$ -Konformationen vorliegen.

Die Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren (Abbildung 8.4) bestätigen das Ergebnis der XANES Untersuchungen. Beide Komplexe zeigen sowohl in ihren Salzen als auch in der im  $\text{SiO}_2$ -Wirtsgitter eingeschlossenen Form ein identisches Bild. Beim UTD-1(OH) kann man der ersten Schale einen Einfachstreuvorgang (SS: Single Scattering) zwischen dem Absorberatom Cobalt und den Kohlenstoffatomen der beiden Cyclopentadienylringe sowie einen mehrfach entarteten Dreifachstreupfad (MS: Multiple Scattering) zwischen dem Absorberatom Cobalt und zwei benachbarten Kohlenstoffatomen im Cyclopentadienylring zuordnen. In der zweiten Schale ( $\bar{R} = 2.5\text{-}3.5 \text{ \AA}$ ) überlagern sich die Einfachstreuung der Methylgruppen am Cyclopentadienylring mit Mehrfachstreuvorgängen. Diese zwei Schalen konnten mit Hilfe von theoretischen Phasen- und Amplitudenfunktionen [39] angepasst werden und führten innerhalb der Fehlergrenze für UTD-1(OH) und  $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]\text{PF}_6$  zum gleichen Ergebnis. Die Fourier-Transformierte des LMU-2 und des  $[\text{Co}(\text{tacn})_2]\text{Cl}_3$  zeigen ebenfalls große Ähnlichkeit. Hier handelt es

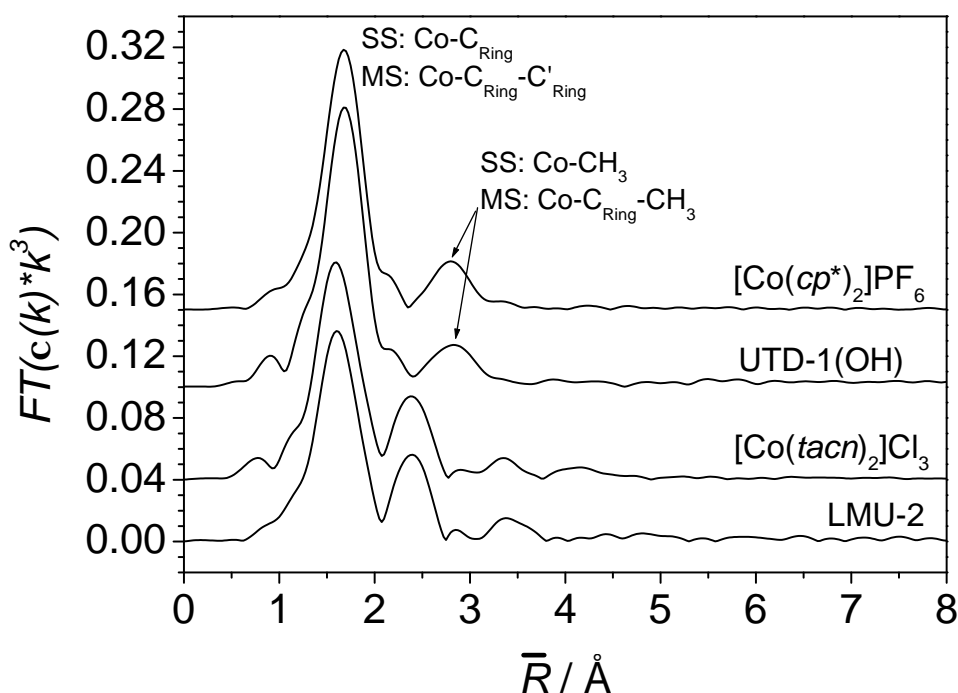


Abbildung 8.4:  $FT$ s von CoK-EXAFS-Spektren von UTD-1, LMU-2 und den Strukturdirektoren  $[\text{Co}(cp^*)_2]\text{PF}_6$  bzw.  $[\text{Co}(tacn)_2]\text{Cl}_3$ .

sich bei den Rückstreuern der ersten Schale um sechs Stickstoffatome, bei der zweiten Schale um Kohlenstoffatome des Triazacyclononanringes. Die Mehrfachstreuewege spielen bei den Cobaltkomplexen in diesen Verbindungen innerhalb der ersten zwei Schalen eine untergeordnete Rolle. Die Rückstreuung von den weiter entfernten Si- und O-Atomen der Kanal- bzw. Käfigwände von UTD-1(OH) bzw. LMU-2 werden aufgrund der Überlagerung der zahlreichen Signale und damit deren gegenseitigen Auslöschung nicht beobachtet.

### XANES-Spektroskopie an calcinierten UTD-1 Proben

Versucht man LMU-2 durch Calcination zu detemplatisieren, so wird das Wirtsgitter zerstört. Dagegen kann der Strukturdirektor aus bestimmten UTD-1-Proben leicht entfernt werden. Dazu wird zunächst der Cobaltocenium-Komplex durch Calcination oxi-

dativ zerstört; die verbleibenden oxidischen Cobaltspezies werden anschließend durch Extrahieren und Erhitzen (ca. 70° C) in konzentrierter Salzsäure entfernt. Wendet man diese Prozedur auf den mit Hydroxidionen als Mineralisator hergestellten UTD-1(OH) an, so ergibt sich ein farbloses Pulver. Der über die Fluorid-Route hergestellte UTD-1(F) zeigt stattdessen durch seine hellgraue Farbe an, daß nach dem Calcinieren und Extrahieren mit Salzsäure noch nicht alle Cobaltspezies aus der Probe entfernt wurden. Um zu erfahren, warum es möglich ist, UTD-1(OH) vollständig zu detemplatisieren und UTD-1(F) nur teilweise, wurden XAFS-Untersuchen an Proben vorgenommen, die calciniert, aber nicht extrahiert wurden. Die grauen Substanzen wurden zusammen mit Referenzverbindungen, die Cobalt(II) und Cobalt(III) mit unterschiedlich koordiniertem Cobalt in oxidischer Umgebung enthielten, durch XAFS-Spektroskopie untersucht. Die Referenzsubstanzen und die Geometrie der Cobaltumgebung in diesen Substanzen sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. LMU-3 ist ein Cobalt-Aluminiumphosphat, in dem

Tabelle 8.2: Referenzsubstanzen für CoK-XANES-Untersuchungen und Information zum Oxidationszustand und zur geometrischer Umgebung der Co-Atome.

Referenzsubstanz	Umgebung der Co-Atome	Oxidationsstufe Co	Literatur
CoO	oktaedrisch	II	[172]
CoCO <sub>3</sub>	oktaedrisch	II	[173]
CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	tetraedrisch (20 %), oktaedrisch	II	[174]
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	tetraedrisch (83 %), oktaedrisch	II,(III?)	[174, 175]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	tetraedrisch (33 %), oktaedrisch	II,III	[172, 174]
AgCoO <sub>2</sub>	oktaedrisch	III	[176]
LiCoO <sub>2</sub>	oktaedrisch	III	[177–179]
LMU-3	verzerrt oktaedrisch	II	[168]

das Cobalt in Form eines verzerrten Oktaeders in das Gitter eingebaut wurde (Abbildung 8.5). Die nächsten Nachbarn des zweiwertigen Cobalts sind sechs Sauerstoffatome im Abstand von 2.013 Å (2x), 2.107 Å (2x) und 2.196 Å (2x) [168].

Um die Oxidationsstufe der Cobaltatome in den calcinierten Proben zu bestimmen, wurden zunächst die Kantenlagen der CoK-XANES-Spektren von calciniertem UTD-1(OH) und calciniertem UTD-1(F) mit den Referenzsubstanzen aus Tabelle 8.2 verglichen. Betrachtet man die direkt übereinandergelegten Spektren (Abbildung 8.6), so kann man

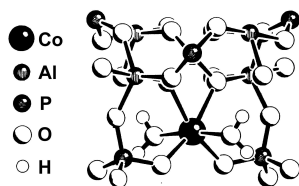


Abbildung 8.5: Ausschnitt aus der Struktur des LMU-3. Die Cobaltatome sind verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben [168].

klar erkennen, daß die Cobaltatome in beiden calcinierten UTD-1-Proben zum größeren Teil die Oxidationsstufe +II besitzen. Dies kann man an der energetischen Lage der Absorptionskanten sowie der Steigung dieser Kanten erkennen. Ein geringer Anteil von dreiwertigen Cobaltspezies kann in diesen beiden Proben jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die Absorptionskante des nahezu normalen Spinells  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_4$  liegt zwischen den Kanten der zweiwertigen und der dreiwertigen Cobaltverbindungen.

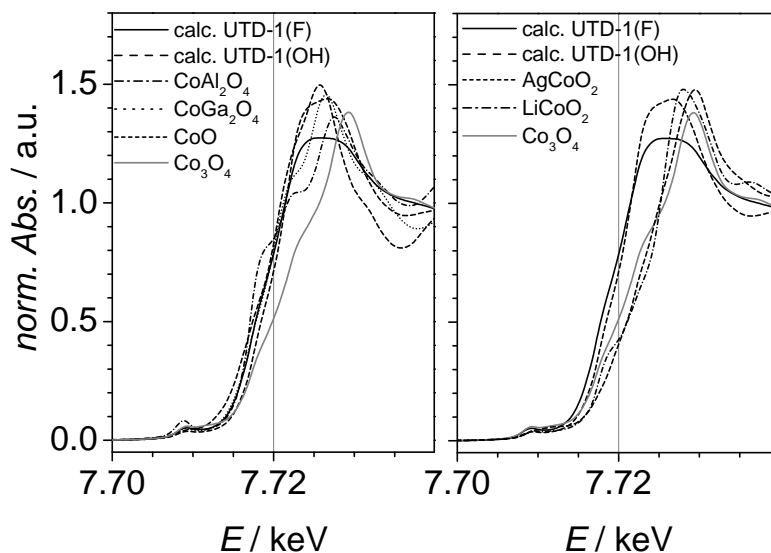


Abbildung 8.6: CoK-XANES-Spektren von calciniertem UTD-1(OH) sowie UTD-1(F) im Vergleich zu Cobalt(II)- (links) und Cobalt(III)-verbindungen (rechts).

Zur genaueren Untersuchung der XANES-Region werden die CoK-XANES-Spektren und deren erste Ableitung in Abbildung 8.7 nochmals dargestellt. Um die Beschreibung der Spektren zu erleichtern wurde der XANES-Bereich willkürlich in die Bereiche **A**, **B**, **C** und **D** eingeteilt [180]. Bei dem Vorkantenpeak **A** handelt es sich um den dipolverbotenen  $1s \rightarrow 3d$  Übergang. Anhand der Spektren der Spinelle  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kann man die Abhängigkeit der Intensität des Vorkantenpeaks von der Konzentration tetraedrisch umgebener Cobaltatome deutlich erkennen [181]. Daraus läßt sich folgern, daß im calcinierten UTD-1(F) ähnlich wie in  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  und in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  etwa 20-30 % der Cobaltatome in Tetraederlücken sitzen. Im UTD-1(OH) sind es weniger.

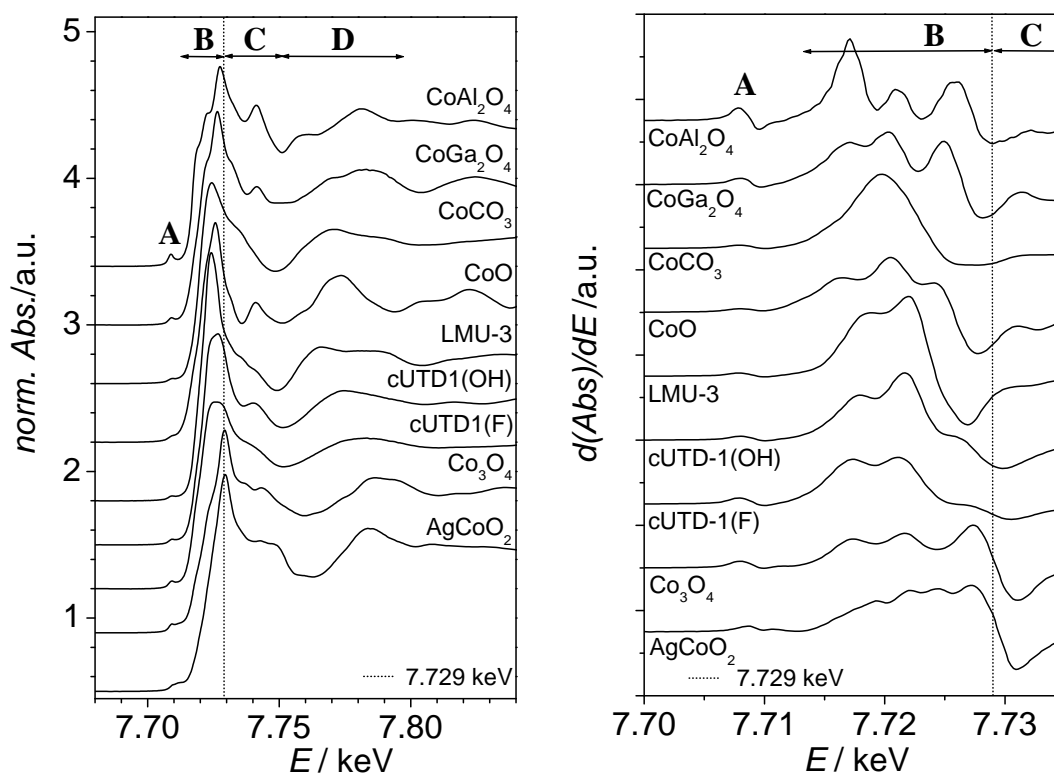


Abbildung 8.7: CoK-XANES-Spektren von calciniertem UTD-1(OH), calciniertem UTD-1(F) und Referenzsubstanzen (links) sowie die erste Ableitung dieser Spektren (rechts).

Im Bereich **B** kann man für calcinierten UTD-1(OH) und calcinierten UTD-1(F) eine recht breite *White Line* sehen, die aus zwei Absorptionspeaks aufgebaut zu sein scheint, von denen der erste Ähnlichkeit mit der *White Line* von LMU-3 hat, der zweite mit der *White Line* von CoO. Der Versuch die XANES-Spektren von calcinierten UTD-1(F) und calcinierten UTD-1(OH) durch Linearkombination aus LMU-3, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und CoO zu erzeugen, scheitert an den insbesondere im Bereich **C** sehr unterschiedlichen Nahkantenstrukturen. Dieser Bereich zeigt für calcinierten UTD-1(OH) ein breites Signal, das im Spektrum des calcinierten UTD-1(F) noch weiter verbreitet ist. Bereich **D** zeigt wenig Struktur und ist in beiden Verbindungen sehr ähnlich.

Bei einem Vergleich der Spektren von calcinierten UTD-1(OH) und UTD-1(F) mit in der Literatur veröffentlichten CoK-XANES Spektren von ähnlichen Systemen erkennt man eine übereinstimmende Kantenform im Bereich **B** mit

- Cobaltkomplexen, die während der Synthese in mesoporöse M41S-Materialien (Co-MCM-41 [182]) eingebaut wurden; die Autoren gehen hier von der Bildung oxidischer Nanocluster aus.
- Cobaltkomplexen, die in verstreute Schichtsilikate (*pillared clays*) gemeinsam mit Silicatspezies aus hydrolysiertem TEOS eingelagert wurden [183]; die Autoren nehmen an, daß hier Cobalt-Silicat-Cluster als *pillars* dienen.
- Cobaltspezies in Alkaliboratgläsern [184]; in diesen Gläsern wird keine statistische Verteilung der Cobaltionen, sondern Cobaltoxid-Clusterbildung prognostiziert.

Sobald Cobaltspezies in isolierter Form Nichtgerüstkationenplätze besetzten wie z.B. Co-ZSM-5 und Co-Y [185] oder in das Gerüst eingebaut werden, wie in dem mikroporösen Silicoalumophosphat CoSAPO-34 [186], wird die Halbwertsbreite der *White Line* wesentlich geringer. Es kann also für unsere Materialien in jedem Fall davon ausgegangen werden, daß nach der Calcination die Cobaltspezies nicht in das Gitter eingebaut wurden.



### EXAFS-Spektroskopie an calcinierten UTD-1 Proben

Die CoK-EXAFS-Spektren der Proben wurden von  $k = 3 - 14 \text{ \AA}^{-1}$  unter  $k^3$ -Wichtung Fourier-transformiert. Sie werden je nach Intensität der erhaltenen Radialfunktion in zwei Diagrammen (Abbildung 8.8) präsentiert. Betrachtet man allein die Form der Fourier-Transformierten, so scheint der calcinierte UTD-1(OH) aus einer Mischung aus CoO und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zu bestehen. Der calcinierte UTD-1(F) dagegen weist eine ähnliche Radialverteilung wie  $\text{Co}_3\text{O}_4$  auf. Die erste Schale dieser Verteilungsfunktion ( $\bar{R}=1-2 \text{ \AA}$ ) ist jedoch verhältnismäßig intensiv. Dies könnte auf eine zweite, amorphe Phase hindeuten, die nur in ihrer ersten Schale eine definierte Umgebung besitzt. Genauere Informationen können nur über eine Anpassung der EXAFS-Spektren durch theoretische Phasen- und Amplitudenfunktionen erhalten werden [39]. Die Ergebnisse der Fits sind in Tabelle 8.3 zusammengestellt.

Tabelle 8.3: Ergebnisse der Anpassung der *FTs* von calciniertem UTD-1(OH) und UTD-1(F) im Bereich von  $\bar{R} = 0.5 - 3.5 \text{ \AA}$ . Es wurde mit  $k^3$  gewichtet und  $S_0^2$  auf 0.76 fixiert. In der rechten Spalte sind die Cobaltverbindungen aufgeführt, denen sich die Koordinationsschalen der Proben zuordnen lassen.

Substanz	Co-X	KZ $\pm 10 \%$	Abstand / $\text{\AA}$ $\pm 0.02 \text{ \AA}$	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	$E_0$ -Shift /eV	R-Wert	Phase
cUTD-1(OH)	Co-O	3.7	1.94	0.007	-1.5	2.2	$\text{Co}_3\text{O}_4$
	Co-O	2.1	2.11	0.003	-1.5		CoO
	Co-Co	3.0	2.85	0.007	-7.1		$\text{Co}_3\text{O}_4$
	Co-Co	6.1	3.05	0.007	-7.1		CoO
	Co-O	9.8	3.33	0.005	-1.5		$\text{Co}_3\text{O}_4$
cUTD-1(F)	Co-O	3.9	1.94	0.006	-0.2	3.2	$\text{Co}_3\text{O}_4$
	Co-O	2.5	2.04	0.006	-0.2		$\text{Co}_{\text{Glas}}$
	Co-Co	1.1	2.82	0.005	-0.7		$\text{Co}_3\text{O}_4$
	Co-Co	1.5	3.32	0.005	-0.7		$\text{Co}_3\text{O}_4$

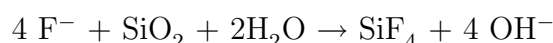
Die Anpassung der Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren wurde im  $\bar{R}$ -Bereich von 0.5-3.5  $\text{\AA}$  durchgeführt. Für den calcinierten UTD-1(OH) bestätigt sich die Vermutung, daß es sich bei dieser Probe um eine Mischung aus zwei unterschiedlichen Cobaltspezies handelt. Die Umgebung der einen Spezies entspricht der Umgebung der

Cobaltatome im  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , die der anderen der Umgebung der Cobaltatome im CoO. An die Fourier-Transformierte von cUTD-1(OH) werden zwei Sauerstoffschalen im Abstand von 1.94 Å und 3.33 Å und eine Cobaltschale im Abstand von 2.85 Å angepaßt. Diese drei Koordinationsschalen finden sich im  $\text{Co}_3\text{O}_4$  wieder. Desweiteren konnten im Abstand von 2.11 Å und 3.05 Å Sauerstoff- bzw. Cobaltatome entsprechend der ersten Koordinationsschale im CoO angepasst werden. Die Ergebnisse des Fits sind in Abbildung 8.9 sowohl im  $R$ -Raum wie auch im  $k$ -Raum graphisch dargestellt.

Im calcinierten UTD-1(F) kommt neben der für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  erwarteten Sauerstoffkoordination bei 1.94 Å und den Co-Co-Abständen bei 2.82 Å und 3.32 Å noch eine weitere Sauerstoffschale bei 2.04 Å vor. Co-O-Bindungen von ähnlicher Länge findet man z.B. in folgenden Verbindungen:

- CoAPO LMU-3 (2.013 Å(2x), 2.107 Å(2x), 2.196 Å(2x)) [168]
- $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ -Olivin (2.067-2.225 Å) [187]
- Co-dotiertes  $\text{SiO}_2$  in *pillared clays* (2.04 Å) [183]
- cobalthaltige Alkaliboratgläser (2.07 Å: [184]; 2.02 Å, 2.15 Å: [188])

Neben  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Clustern scheinen im cUTD-1(F) Cobaltatome in einer silicatischen, vermutlich amorphen Phase vorzuliegen. Eine Erklärung wären die im UTD-1(F) vorhandenen Fluoridionen, die bei der Calcination das Porosilgitter angreifen und unter Bildung von  $\text{SiF}_4$  die Siliciumatome mobilisieren könnten:



Bei der Abscheidung der Siliciumatome kann dann ein silikatisches Glas entstehen, daß zum einen die Poren des cUTD-1(F) verstopft und sich zum anderen nicht mit Säure extrahieren läßt.

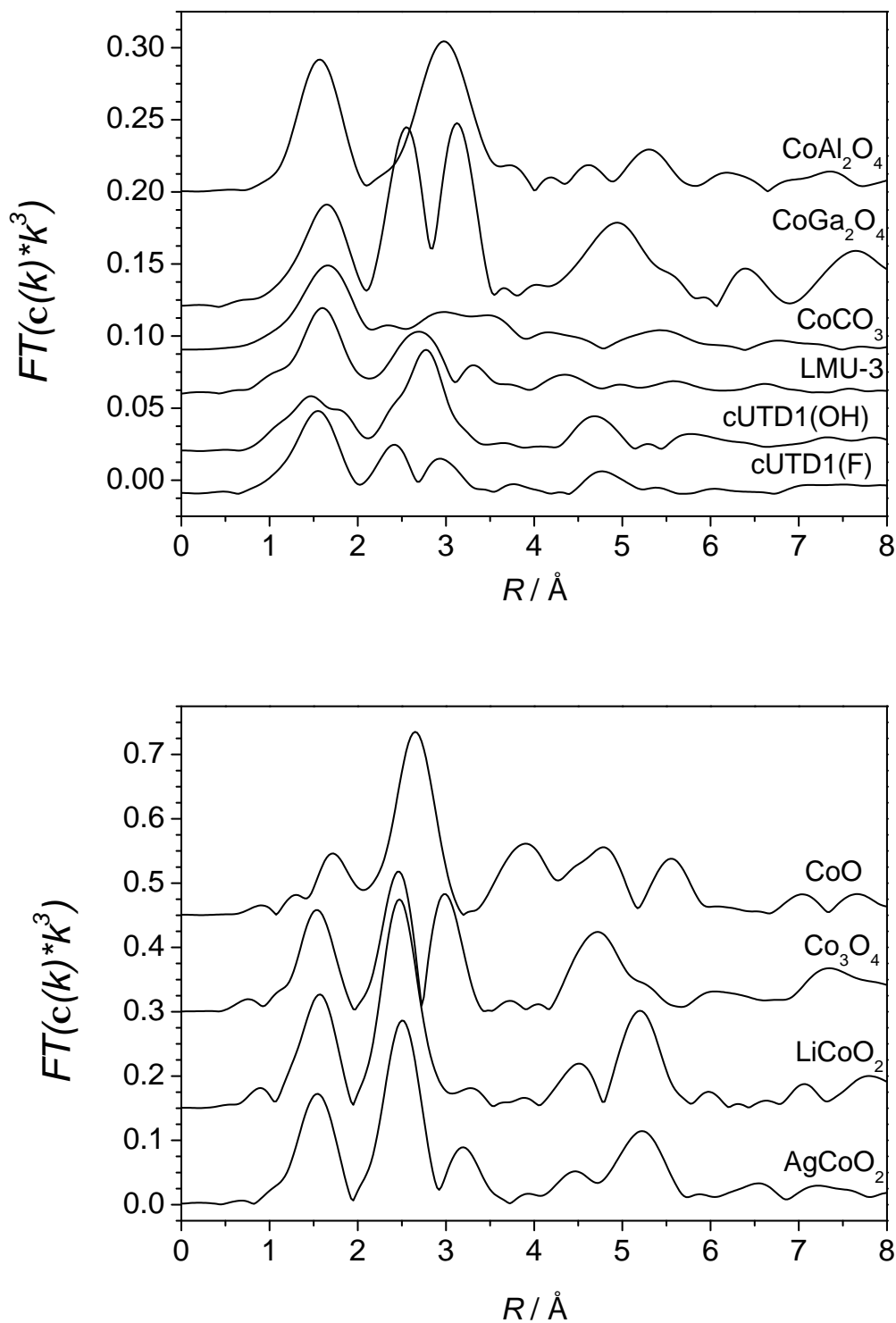


Abbildung 8.8:  $FT$ s der CoK-EXAFS-Spektren von calcinierten UTD-1(OH), calcinierten UTD-1(F) und Referenzsubstanzen. Die Verteilungsfunktionen sind aufgrund ihrer unterschiedlichen Peakintensität in zwei Diagrammen angeordnet.

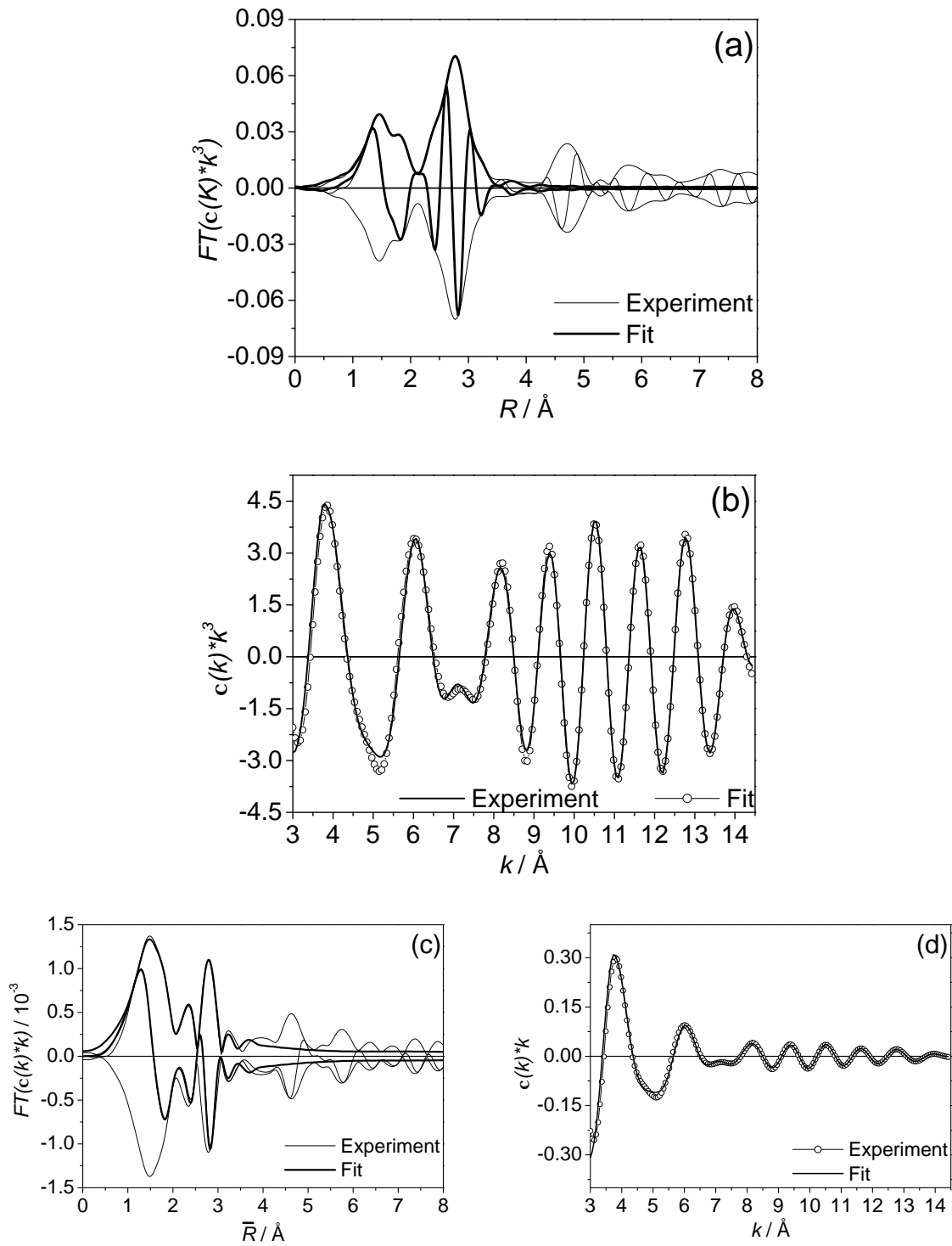


Abbildung 8.9: Anpassung der CoK-EXAFS-Spektren von calcinierten UTD-1(OH) mit unterschiedlichen Gewichtungen ( $k^3, k^1$ ) im  $k$ - und  $R$ -Raum.

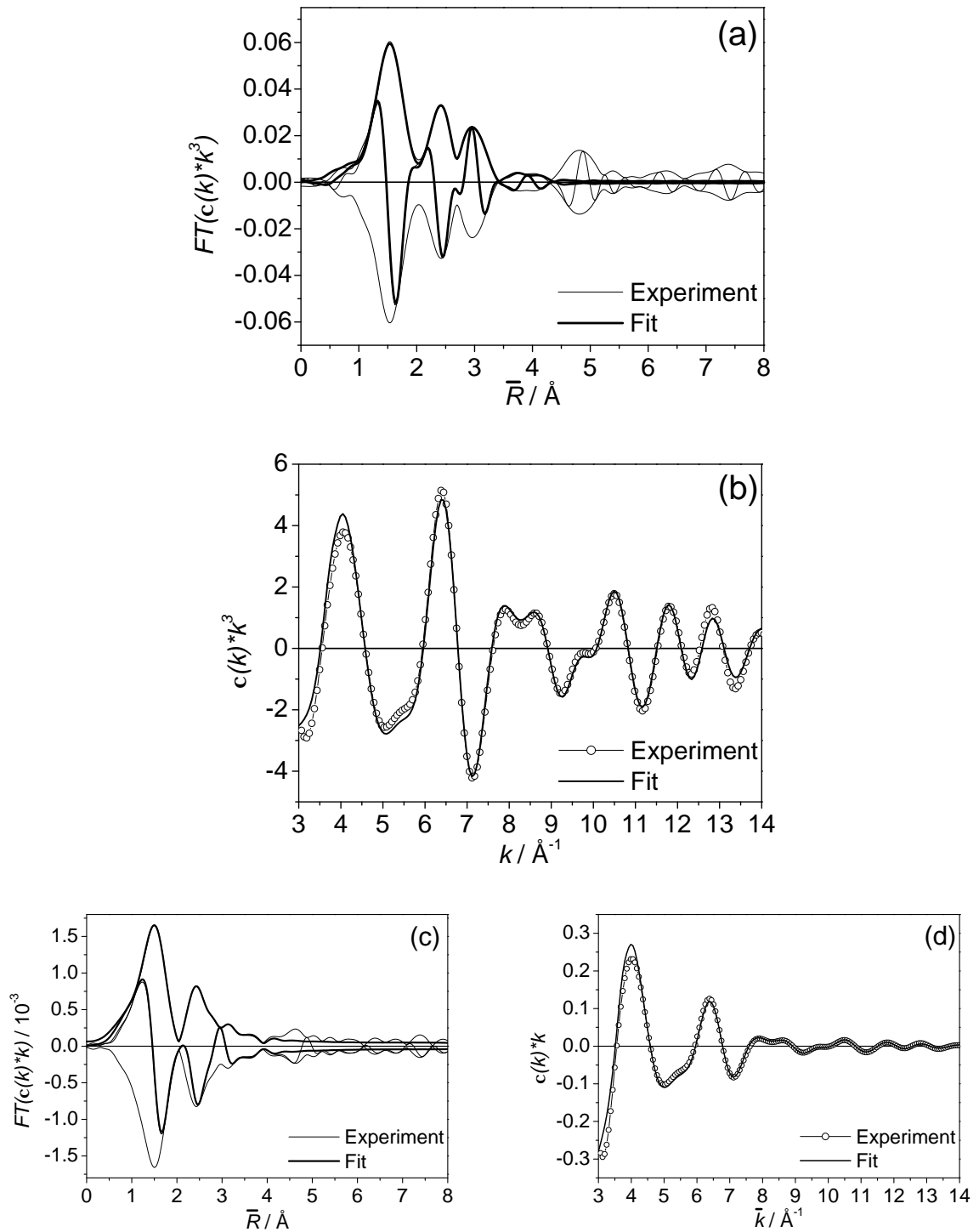


Abbildung 8.10: Anpassung der CoK-EXAFS-Spektren von calcinierten UTD-1(F) mit unterschiedlichen Gewichtungen ( $k^3, k^1$ ) im  $k$ - und  $R$ -Raum.

### 8.1.2 Mikroporöse Zincophosphate

Alle hier vorgestellten Verbindungen sind strukturell durch die Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt worden. Da in Röntgeneinkristalluntersuchungen Oxidationsstufen nur anhand von Abstandsbetrachtungen näherungsweise bestimmt werden können, bieten sich XANES-spektroskopische Messungen für eine qualitative Bestimmung der Oxidationsstufen an.

#### LMU-4 und LMU-6

Das Zincophosphat LMU-4 [168] wird mit Hexammincobalt(III)-chlorid als Strukturdirektor synthetisiert und besitzt die Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{H}_8\text{Zn}_8\text{P}_{10}\text{O}_{40}]\text{PO}_4$ . In der tetragonalen Struktur sind alle Zink- und Phosphoratome tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben und bilden ein Gitter aus alternierend miteinander verknüpften  $[\text{ZnO}_{4/2}]$ - und  $[\text{PO}_{4/2}]$ -Tetraedern. Dabei entsteht eine schichtfüllende Packung aus  $[8^6]$ -Käfigen, in denen ein Teil der Hexammincobalt(III)-komplexe sitzt. Zwischen den Schichten befinden sich isolierte Orthophosphationen und die restlichen Hexammincobalt(III)-komplexe. Eine Darstellung eines  $[8^6]$ -Käfiges mit eingeschlossenem Hexammincobaltkomplex ist in Abbildung 8.11 gezeigt.

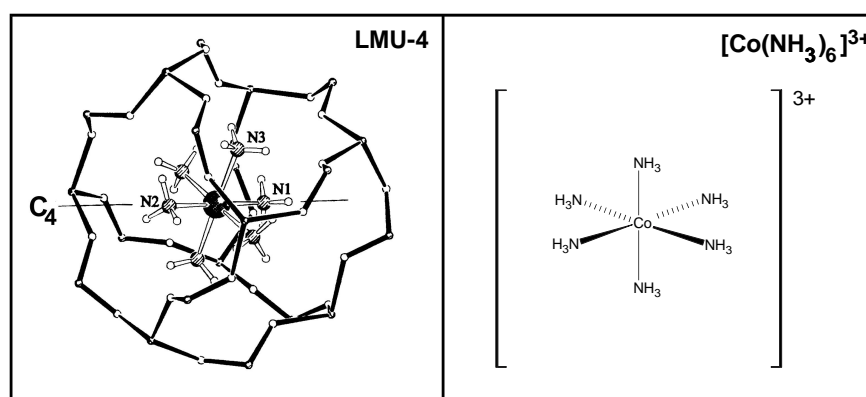


Abbildung 8.11: Ausschnitt aus der Struktur des LMU-4 [168]. Der  $[8^6]$ -Käfig mit einem eingeschlossenen Hexammincobalt-Komplex und der vierzähligen Drehachse ist links abgebildet, der Strukturdirektor Hexammincobalt(III)-chlorid rechts.

Die Protonen der beiden Ammoniakliganden N1 und N2, die auf der  $C_4$ -Achse liegen, sind über Wasserstoffbrückenbindungen an die Sauerstoffatome des jeweils nächsten Käfigfensters gebunden. Dies führt zu einer Behinderung der Rotation der axialen Liganden, so daß keine Fehlordnung auftreten kann. Die  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Oktaeder in den  $[8^6]$ -Käfigen sind leicht gestreckt, die zwischen den Schichten leicht gestaucht. Auch das Hexammincobalt(III)-chlorid selbst ist nicht ideal oktaedrisch. Die Struktur dieses Salzes enthält  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Oktaeder in vier unterschiedlichen kristallographischen Lagen mit unterschiedlichen Verzerrungen. Die Länge der Bindungen zwischen dem Absorberatom Cobalt und den benachbarten Ammoniakliganden liegt in der reinen Substanz und im LMU-4 zwischen 1.955 und 1.983 Å [168, 189].

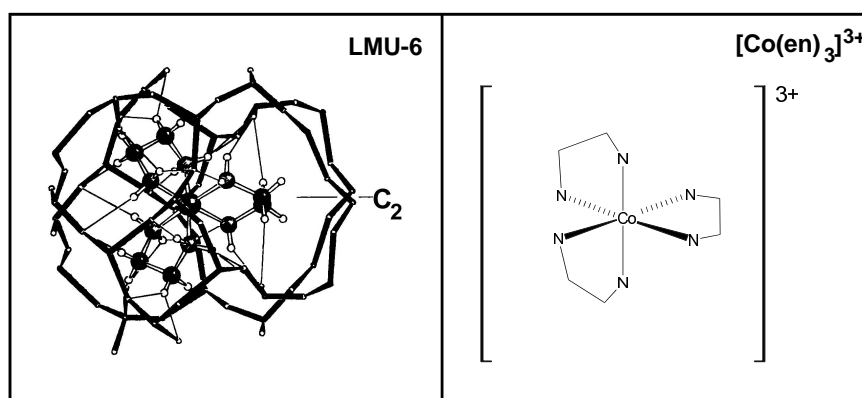


Abbildung 8.12: Ausschnitt aus der Struktur des LMU-6 (links) [168] und Bild des Strukturdirektors  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  (rechts).

Als Strukturdirektor für das Zincophosphat LMU-6 dient das Tris(ethylendiamin)cobalt(III)-chlorid  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ . Die Schichtverbindung  $[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{Zn}_6\text{H}_6(\text{PO}_4)_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  enthält drei kristallographisch unterschiedliche  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexe, die zwischen Schichten aus alternierend verknüpften  $[\text{ZnO}_{4/2}]$ -Tetraedern und dreifach verknüpften  $[\text{PO}_{3/2}\text{OH}]$ -Einheiten in den Kanälen sitzen. Zwischen dem Wirtsgitter und den Ethylendiaminliganden des Kobaltkomplexes bilden sich zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen aus. Eine der drei möglichen Lagen, die der Cobaltkomplex im Zincophosphatgitter einnehmen kann, ist in Abbildung 8.12 dargestellt. Neben den drei kristallographischen Lagen sind noch unterschiedliche Kon-

formationen des Tris-(ethyldiamin)-Komplexes möglich, die durch unterschiedliche Anordnungen der Ethyldiaminliganden um das Cobaltatom hervorgerufen werden.

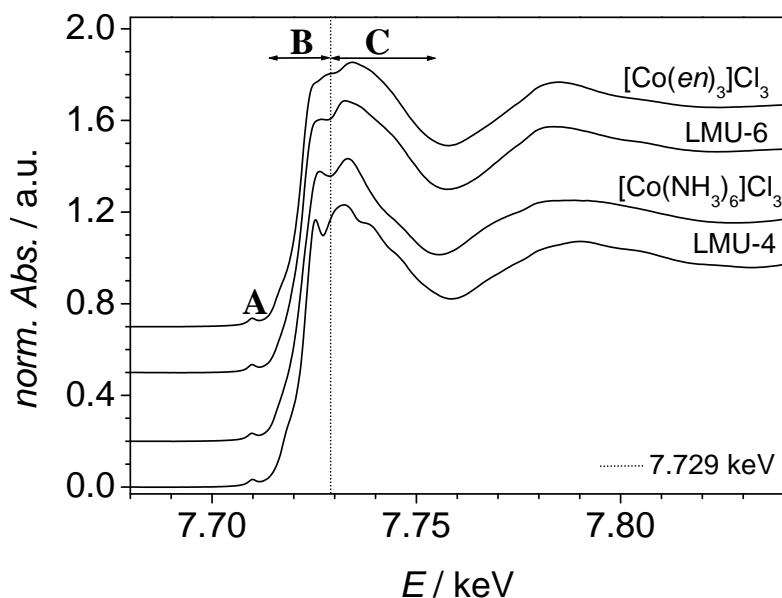


Abbildung 8.13: CoK-XANES-Spektren von LMU-4, LMU-6 und von ihren Strukturdirektoren  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  und  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ .

In Abbildung 8.13 sind die CoK-XANES Spektren der beiden Zincophosphate LMU-4 und LMU-6 und ihrer Strukturdirektoren  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  dargestellt. Der Vorkantenpeak **A** bei 7.709 keV ist ein elektronischer  $1s \rightarrow 3d$ -Übergang. Da dieser Übergang für zentrosymmetrische Umgebungen dipolverboten ist, ist die Intensität dieses Peaks für die beiden verzerrt oktaedrischen Komplexe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  und  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  gering. Die Zincophosphate zeigen, ebenso wie die Komplexsalze nur ein schwaches Signal bei 7.709 keV, das für eine nahezu zentrosymmetrische Umgebung spricht. Die Kanten der XANES-Spektren aller vier Verbindungen liegen bei der gleichen Energie und bestätigen somit, daß die Oxidationsstufe der Cobaltionen in den Zincophosphaten und in den Komplexsalzen übereinstimmend bei +III liegt.



Die Kantenregion beider Cobaltkomplexe ändert sich nach dem Einschluß in das Zin-cophosphatgitter leicht. Der Hexammincobalt(III)-komplex zeigt ein deutliches Signal auf der Absorptionskante links von der gestrichelten Linie im Bereich **B**. Die Halbwertsbreite dieses Peaks wird nach dem Einschluß des Komplexes in das Zin-cophosphatgitter deutlich geringer und sein Maximum verschiebt sich zu niedrigeren Energien. Beim Tris-(ethylendiamin)cobalt(III)-komplex  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  ist dieses Signal generell niedriger als beim Hexammincobalt(III)-komplex. Das Maximum verschiebt sich nach Einbau in das Wirtsgitter zwar ebenfalls zu geringeren Energien, aber das Signal ist deutlich weniger stark ausgeprägt und geht in die Kante über. Rechts von der gestrichelten Linie im Bereich **C** tauchen beim LMU-4 zusätzliche Strukturen auf, die beim freien Komplex nicht hervortreten. Da der Bereich **C** zur Nahkantenregion gehört, deutet dies auf eine Änderung der geometrischen Umgebung um das Absorberatom Cobalt hin, die auf den Einbau des Cobalthexamminkomplexes in das Gitter des Zin-cophosphats LMU-4 zurückzuführen ist.

Die Fourier-Transformierten der CoK-EXAFS Spektren des LMU-4 und des Hexamin-cobalt(III)-chlorids sowie des LMU-6 und des Tris-(ethylendiamin)cobalt(III)-chlorids sind in Abbildung 8.14 dargestellt. Alle Fourier-Transformierten zeigen in der ersten Schale ( $\bar{R} = 1\text{-}2 \text{ \AA}$ ) die Rückstreubeiträge von sechs benachbarten Stickstoffatomen der Liganden. Die Lage dieses Peaks ist für LMU-4 zu etwas kleineren Abständen verschoben, was für einen kürzeren mittleren Co-N-Abstand als im freien Salz spricht. Die höheren Schalen ( $\bar{R} = 2\text{-}3.5 \text{ \AA}$ ) im Spektrum des Cobalt(III)hexammin-komplexes werden durch recht intensive Mehrfachstreuvorgänge innerhalb des  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ -Oktaeders hervorgerufen. Es handelt sich um mehrfach entartete Dreifach- und Vierfachstreuwege. Die Streubeiträge der Chloridionen im  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  sind zu gering, um in der Fourier-Transformierten erkennbar zu sein. Der LMU-4 zeigt außer der ersten Schale keine weiteren Signale. Da die Intensität der durch Mehrfachstreuung erzeugten Signale stark vom Winkel abhängt, den der jeweilige Mehrfachstreuweg einschließt, deutet die Abwesenheit von höheren Schalen in der Fourier-Transformierten des LMU-4 auf eine Veränderung der Geometrie des Hexammincobalt(III)-Komplexes nach dem Einschluß in das Zin-cophosphat hin. Dies stimmt mit der Beobachtung aus den XANES-Messungen überein.

Der Tris-(ethyldiamin)cobalt(III)-komplex im LMU-6 dagegen erscheint starrer. Die Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren des Komplexsalzes und des im Zincophosphat eingeschlossenen Komplexes sind fast identisch und zeigen neben dem Rückstreupeak im Bereich  $\bar{R}=1-2 \text{ \AA}$ , der von der Einfachstreuung der N-Atomen der Liganden herrührt, eine weitere Schale im Bereich  $\bar{R} = 2-3 \text{ \AA}$ , die aus Einfachstreubeiträgen der C-Atome der Brückenliganden und aus Mehrfachstreubeiträgen zusammengesetzt ist. Sowohl die XANES- als auch die EXAFS-Spektroskopie zeigen, daß der Einbau

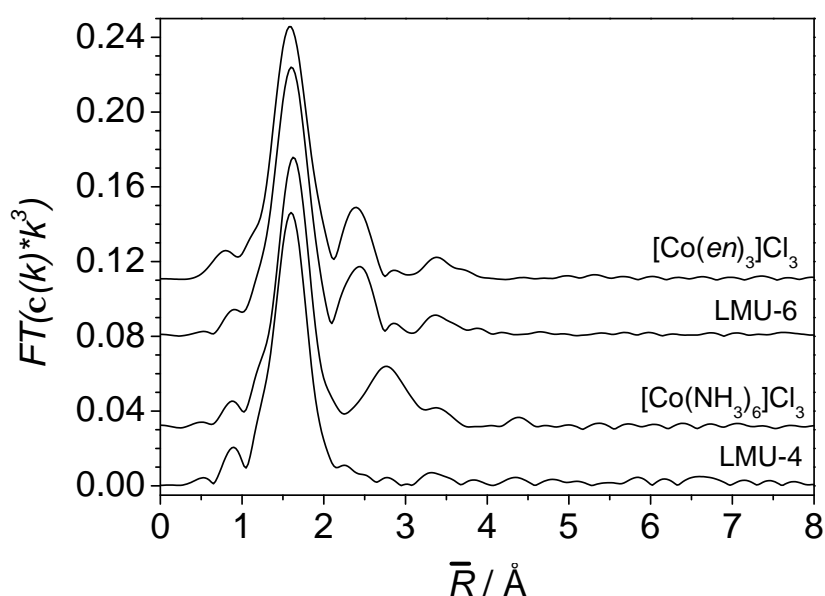


Abbildung 8.14: Die Fourier-Transformierten der CoK-EXAFS Spektren von LMU-4, LMU-6 und ihrer Strukturdirektoren.

des Hexammincobalt(III)-Komplexes in LMU-4 eine größere Auswirkung auf die erste Koordinationsschale des Cobaltkomplexes hat, als der Einbau des recht starren Tris-(ethyldiamin)cobalt(III)-Komplexes in LMU-6. Somit kann umgekehrt die Schlußfolgerung gezogen werden, daß das Zincophosphatgitter sich der Struktur des Tris-(ethyldiamin)cobalt(III)-kations stärker anpaßt und dieses somit einen stärkeren strukturdirigierenden Einfluß auf die Bildung des Gitters hat als das Hexammincobalt(III)-chlorid, das eher selbst durch das umgebende Gitter verformt wird.

## LMU-5 und LMU-7

Wird der Bis-(diethylentriamin)cobalt(III)-Komplex  $[\text{Co}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})_2]\text{Br}_3$  als Strukturdirektor zur Synthese von Zincophosphaten verwendet, so bilden sich in Abhängigkeit von der Art des eingesetzten Isomers unterschiedliche Strukturen. Der Cobalt(III)-komplex mit meridionaler (*mer*) Anordnung führt zu einer Raumnetzstruktur aus  $[\text{ZnO}_{4/2}]$ -Tetraedern, die über Ecken mit zweifach verbrückenden  $[\text{PO}_{2/2}(\text{OH})_2]$ -Einheiten verknüpft sind. Diese Verbindung der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})_2][\text{H}_5\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (LMU-5) weist Zwölferringkanäle auf, in denen das *mer*-Bis-(diethylentriamin)cobalt(III)-ion sitzt (Abbildung 8.15).

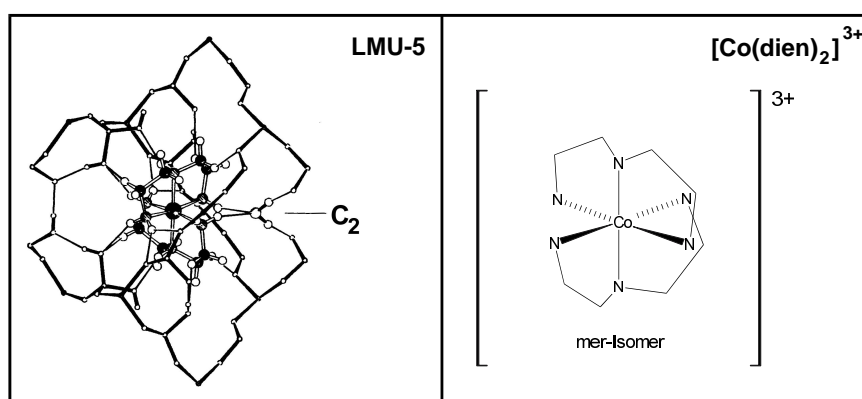


Abbildung 8.15: Ausschnitt aus der Struktur des LMU-5 (links) [168] und Bild des Strukturdirektors *mer*- $[\text{Co}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})_2]^{3+}$ .

Die symmetrisch faciale (*s-fac*) Anordnung des Bis-(diethylentriamin)cobalt(III)-Komplexes fungiert als Strukturdirektor für die Synthese von LMU-7. Die Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})_2][\text{H}_6\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_6]$  ist eine Schichtverbindung aus Vierer- und Achterringen. Die Schichten sind in der Reihenfolge AAA... so gestapelt, daß sich kanalartige Strukturen ausbilden, in denen die Cobalt(III)-komplexe sitzen (Abbildung 8.16).

Die *CoK*-XANES Spektren von LMU-5, LMU-7 und den *meridionalen* sowie *s-facialen* Isomeren des Strukturdirektors  $[\text{Co}(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})_2]^{3+}$  werden in Abbildung 8.17 miteinander verglichen. Der Vorkantenpeak **A** bei 7.709 keV ist in allen XANES Spektren vorhan-

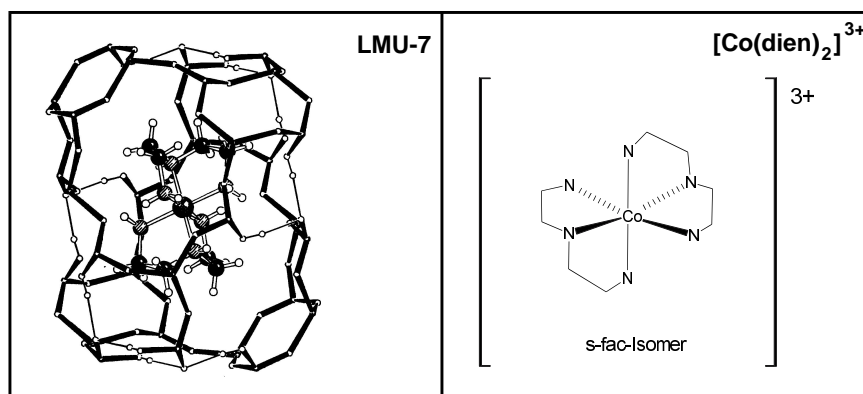


Abbildung 8.16: Ausschnitt aus der Struktur des LMU-7 (links) [168] und Bild des Strukturdirektors *s-fac*-[Co(C<sub>4</sub>N<sub>3</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>.

den. Die Kantenlage der XANES-Spektren der vier Verbindungen stimmen überein und zeigen auf Cobalt in der Oxidationsstufe +III an. In der Region **B**, in der die elektronischen Übergänge aus dem  $1s$ -Orbital in unbesetzte gebundene Zustände sichtbar werden, erscheint wie bei dem Zincophosphat LMU-4 und dem Hexammincobalt(III)-chlorid ein deutliches Absorptionssignal auf der Kante, das stärker ausgeprägt ist, wenn sich der Cobaltkomplex im Zincophosphat befindet. Die Kantenregion **C** des LMU-5 und seines Strukturdirektors weisen, ähnlich wie beim LMU-6 und seinem Strukturdirektor [Co(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>, nahezu keine Unterschiede auf. Im Bereich **C** des XANES-Spektrums des LMU-7 zeigen sich Strukturen, die bei dem zugehörigen, freien Cobalt(III)-komplex nicht hervortreten. Dies deutet auf eine Änderung der geometrischen Umgebung um das Absorberatom Cobalt hin.

Die Fourier-Transformierten der CoK-EXAFS-Spektren des LMU-5, des LMU-7 und ihres jeweiligen Strukturdirektors zeigen in der ersten Schale ( $\bar{R}=1-2 \text{ \AA}$ ) die Rückstreuung von den sechs benachbarten Stickstoffatomen der Aminliganden. Der Bereich  $\bar{R}=2-3 \text{ \AA}$ , der von der Einfach- und Mehrfachstreuung der C-Atome der Diethyldiamin-Brückenliganden herrührt, ist bei allen vier Proben sehr ähnlich.

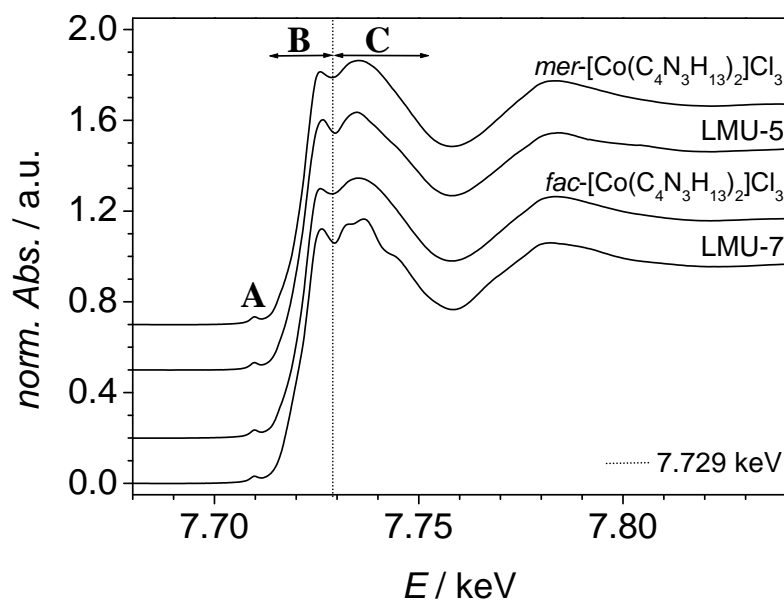


Abbildung 8.17: CoK-XANES-Spektren von LMU-5, LMU-7 und ihren Strukturdirektoren.

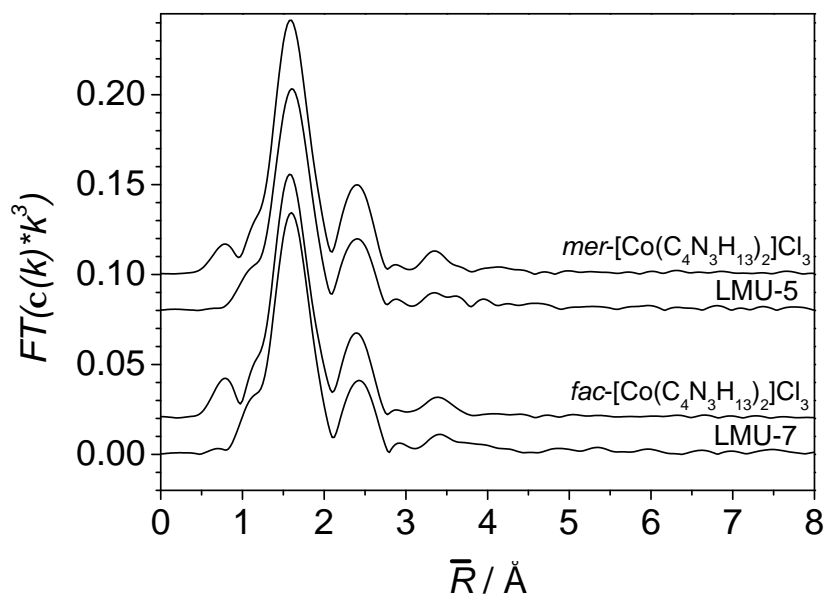


Abbildung 8.18: Fourier-Transformierte von CoK-EXAFS-Spektren von LMU-5, LMU-7 und ihren Strukturdirektoren.

### 8.1.3 Zusammenfassende Diskussion

Es ist recht schnell und einfach möglich, durch Vergleichen der Kantenlagen die Oxidationsstufen der Cobaltspezies zu bestimmen. Bei der Untersuchung der als Strukturdirektoren für die Synthese mikroporöser Materialien dienenden Cobaltkomplexe, konnten folgende Schlüsse gezogen werden:

- Der Strukturdirektor für das großporige Zeosil UTD-1, das recht starre Decamethylcobaltoceniumion  $[\text{Co}(cp^*)_2]\text{OH}$ , wird unverändert in die Kanäle des UTD-1 eingebaut. Sowohl die CoK-XANES- als auch die EXAFS-Spektren des Komplexsalzes und des in das  $\text{SiO}_2$ -Gitter eingebauten Komplexes zeigen keinerlei Unterschiede.
- Nach der Calcination der UTD-1-Materialien, die zum einen mit Fluoridionen als Mineralisator (UTD-1(F)), zum anderen mit Hydroxidionen (UTD-1(OH)) hergestellt wurden, entstehen unterschiedliche oxidische Cobaltspezies in den mikroporösen Gittern. Diese Proben wurden mit XANES- und EXAFS-Spektroskopie untersucht. Im UTD-1(OH) ist das Cobalt im Abstand von 1.94 Å und im Abstand von 2.11 Å von Sauerstoffatomen umgeben. Es bildet sich eine Mischung aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -artigen und CoO-artigen Spezies, die sich durch Extraktion mit Salzsäure aus dem Gitter entfernen lassen. Im UTD-1(F) handelt es sich um Cobaltatome, die Sauerstoffnachbarn im Abstand von 1.94 Å und 2.04 Å haben. In dieser Probe liegen die Cobaltatome zum Teil in Form von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Clustern vor, zum Teil in einer silicatischen, vermutlich amorphen Umgebung. Die Bildung einer solchen glasartigen Phase ließe sich insofern nachvollziehen, als daß der in fluoridhaltigem Medium hergestellte UTD-1(F) Fluoridionen enthält [170], die im Verlauf der Calcination Siliciumatome des Gerüsts mobilisieren könnten. Diese scheiden sich dann unter Bildung eines Cobaltsilicatglases wieder ab. Diese glasartige Phase scheint dann dafür verantwortlich zu sein, daß die Poren sich verstopfen und die Cobaltspezies nicht vollständig aus dem Gitter extrahiert werden können. Die Probe bleibt auch nach der Extraktion mit Salzsäure grau. Dies ist insofern verständlich, als daß nicht zu erwarten ist, daß cobaltsilicatisches Glas sich in Salzsäure auflöst. Leider sind auch keine anderen Extraktionsverfahren anwendbar, da Lösungen, die ein si-

licatisches Glas auflösen würden (wie z.B. Flußsäure oder Natronlauge), stets auch das Porosilgerüst angreifen dürften.

- Das Bis-(triazacyclononan)cobalt(III)-bromid  $[\text{Co}(\text{tacn})_2]\text{Br}_3$  zeigt nach dem Einbau in LMU-2 leichte Änderungen im XANES-Spektrum, die auf eine enge Wirt-Gast-Wechselwirkung zwischen dem Strukturdefizitor und dem  $\text{SiO}_2$ -Gitter hindeuten.
- In allen untersuchten Zincophosphaten liegt Cobalt in der Oxidationsstufe +III vor, und die eingebauten Cobaltkomplexe sind, wie auch aus Röntgeneinkristalluntersuchungen hervorgeht, während der Synthese nicht zerstört worden. Durch Betrachtung der XANES-Region und des Multiple-Scattering-Bereiches in den Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren können Aussagen über die Änderung der Wirt-Gast-Wechselwirkung getroffen werden. Im Gegensatz zu den relativ starren Komplexen Tris-ethylendiamin-cobalt(III) und *mer*-Bis-(diethylentriamin)-cobalt(III) zeigen der Hexammin- und der *fac*-Bis-(diethylentriamin)-Komplex leichte Änderungen in der ersten Koordinationssphäre um das Cobaltatom, die auf eine räumliche Einschränkung der Komplexe durch das Wirtgitter hindeuten und somit auf eine enge Wirt-Gast-Wechselwirkung.

## 8.2 Eu-dotiertes $\beta''$ -Aluminiumoxid

Dotiert man  $\beta''$ -Aluminiumoxid mit Europium, indem man  $\text{Na}^+$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle 60 h in eine  $900^\circ\text{C}$  heiße  $\text{EuCl}_3$ -Schmelze eintaucht, erhält man eine kristalline Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Eu}_{0.65}\text{Al}_{10.33}\text{Mg}_{0.67}\text{O}_{17}$ <sup>2</sup>. Die Struktur dieser Verbindung wurde mittels Röntgendiffraktometrie am Einkristall aufgeklärt [190]. Die Oxidationsstufe der Europiumspezies in dieser Probe sollte mittels XANES-Spektroskopie an der  $\text{EuL}_{III}$ -Kante ermittelt werden. Dazu wurden neben der luftstabilen Probe eine Anzahl teilweise stark luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Proben als Vergleichssubstanzen gemessen.

Die Referenzsubstanzen wurden aufgrund ihrer Oxidationsempfindlichkeit in der Glovebox als PE-Presslinge präpariert und für die Röntgenabsorptionsmessungen unter Argon in einem Probenkompartiment zwischen zwei Kaptonfenstern luftdicht eingeschlossen (siehe Kapitel 2.1.3). Das Eu-dotierte  $\beta''$ -Aluminiumoxid  $\text{Eu}_{0.65}\text{Al}_{10.33}\text{Mg}_{0.67}\text{O}_{17}$  konnte als PE-Pressling an Luft gehandhabt werden. Die  $\text{EuL}$ -XANES-Spektren wurden an der Beamline E4 am HASYLAB (DESY Hamburg) bei Raumtemperatur in Transmission aufgenommen (DORIS III arbeitete mit 4.445 GeV und einem Injektionsstrom von 140 mA, Si(111)-Monochromatorkristall, Au/Ni-Spiegel). Die Energiekalibrierung erfolgte mit Hilfe eines simultan vermessenen Europium(III)oxid-PE-Presslings, dessen Kantenlage wiederum an einer Eisenfolie (FeK-Kante bei 7.112 keV) kalibriert wurde.

In Abbildung 8.19 ist das XANES- $L_{III}$ -Spektrum des Eu-dotierten  $\beta''$ -Aluminiumoxids  $\text{Eu}_{0.65}\text{Al}_{10.33}\text{Mg}_{0.67}\text{O}_{17}$  im Vergleich zu den Spektren der dreiwertigen Referenzsubstanzen  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  und  $\text{EuCl}_3$  sowie der zweiwertigen Referenzsubstanzen  $\text{EuO}$ ,  $\text{EuSO}_4$ ,  $\text{EuS}$  und  $\text{EuCl}_2$  dargestellt. Der Vorkantenpeak **A** bei 6.974 keV in den Spektren der zweiwertigen Europiumverbindungen wird, wie auch der Vorkantenpeak **B** bei 6.982 keV in den Spektren der dreiwertigen Europiumverbindungen, durch einen dipol-erlaubten elektronischen  $2p \rightarrow 5d$  Übergang hervorgerufen [11]. Es ist anhand des XANES-Spektrums der Probe  $\text{Eu}_{0.65}\text{Al}_{10.33}\text{Mg}_{0.67}\text{O}_{17}$  erkennbar, daß in dieser sowohl zweiwertige als auch dreiwertige Europiumspezies vorliegen. Betrachtet man die Spektren der Referenzsubstanzen, so wird deutlich, daß der Anteil zweiwertigen und dreiwertigen Europiums in

<sup>2</sup>Die Substanz wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Urland am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover von F. Soetebier hergestellt.



der Eu-dotierten  $\beta'$ -Aluminiumoxid-Probe nicht durch eine einfache Linearkombination aus den Spektren der vorhandenen Referenzsubstanzen bestimmt werden kann. Das liegt zum einen an den unterschiedlich großen Halbwertsbreiten der Peaks, zum anderen an den Verunreinigungen der zweiwertigen Europiumverbindungen durch Anteile dreiwertigen Europiums.

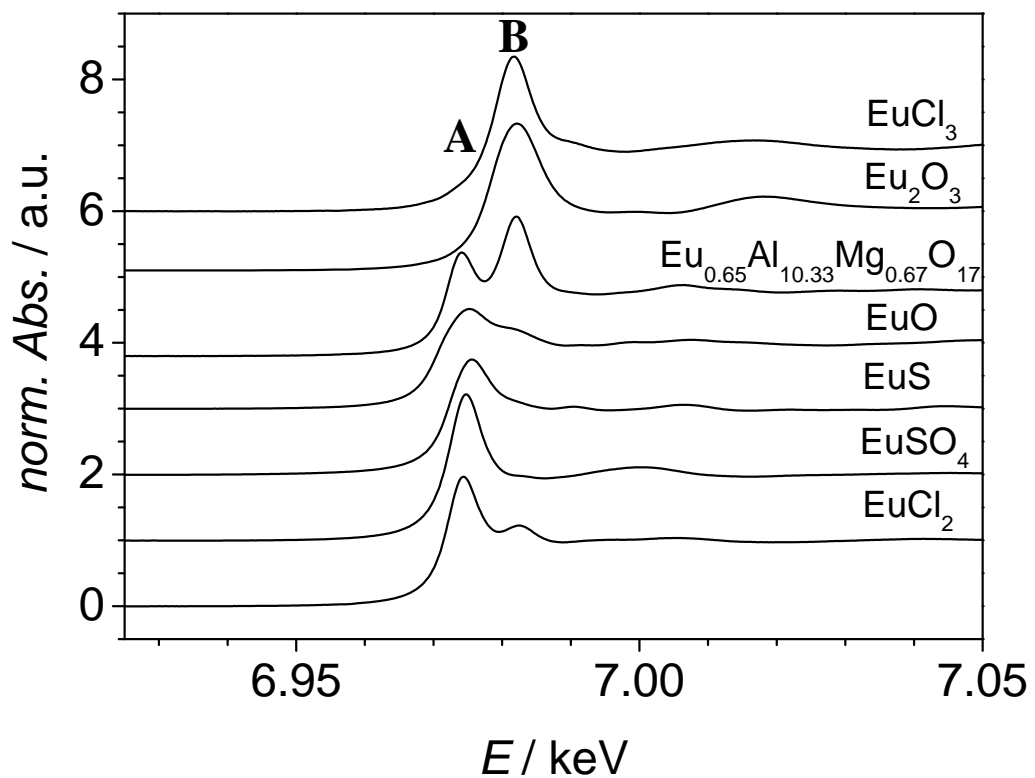


Abbildung 8.19:  $\text{EuL}_{III}$ -XANES-Spektrum von  $\text{Eu}_{0.65}\text{Al}_{10.33}\text{Mg}_{0.67}\text{O}_{17}$  im Vergleich zu den Spektren der Referenzsubstanzen  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{EuO}$ ,  $\text{EuSO}_4$ ,  $\text{EuS}$  und  $\text{EuCl}_2$ .

Eine Quantifizierung der Europiumspezies in den jeweiligen Oxidationsstufen ist jedoch durch Bestimmung der relativen Peakflächen der Vorkantenpeaks möglich. Die Besetzungsdichte der  $5d$ -Orbitale des  $\text{Eu(II)}$  mit  $4f^75d^06s^0$ -Konfiguration und des  $\text{Eu(III)}$  mit  $4f^65d^06s^0$ -Konfiguration ist gleich, nur die energetische Lage der Orbitale und somit die Lage der durch den  $2p \rightarrow 5d$  Übergang erzeugten Vorkantenpeaks ist verschie-

den [11]. Da die Größe des Vorkantenpeaks von der Anzahl der Europiumspezies in der jeweiligen Oxidationsstufe abhängt und die Vorkantenpeaks energetisch weit genug voneinander entfernt sind, kann die Konzentration der nebeneinander vorliegenden Eu(II)- und Eu(III)-Spezies aufgrund der relativen Peakflächen der entsprechenden Signale bestimmt werden. Aus diesem Grund wurde das XANES-Spektrum der Probe in einzelne Beiträge zerlegt und diese Beiträge mit mathematischen Funktionen angepaßt. Die beiden Vorkantenpeaks **A** und **B** wurden mit einer Pseudo-Voigt-Funktion beschrieben ( $f(x)=\alpha \cdot \text{Gauss} + (1-\alpha) \cdot \text{Lorentz}$ ). Der Mischungsgrad  $\alpha$  der Pseudo-Voigt-Funktion ist für ein reines Gaussprofil  $\alpha=1$  und für ein reines Lorentzprofil  $\alpha=0$ . Für jeweils alle Signale eines Spektrums wurde für  $\alpha$  ein Wert bestimmt und festgesetzt. Die Kante wurde mit einer Arcus-Tangens Funktion angepaßt und ihre Lage varriert, um einen Fehler aufgrund einer falschen Kantenlage abschätzen zu können. Das beste Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 8.20 graphisch dargestellt und die erhaltenen Fitparameter sind in der Tabelle 8.4 zusammengetragen.

Tabelle 8.4: Ergebnisse der XANES Anpassung der Probe  $\text{Eu}_{0.65}\text{Al}_{10.33}\text{Mg}_{0.67}\text{O}_{17}$  mit Angaben zu den Parametern für die Pseudo-Voigt-Funktionen, die die Fläche unter den  $2p \rightarrow 5d$  Übergängen für Eu(II) und Eu(III) beschreiben (R-Wert=0.97 %)

	Eu(II)	Eu(III)
Peaklage Eu(II)	6.9736 keV	6.9816 keV
Halbwertsbreite	0.0067 keV	0.0077 keV
Peakfläche	$9.84 \cdot 10^3$	$15.95 \cdot 10^3$
Peakprofil	$\alpha=0.69$	$\alpha=0.69$
Flächenanteil	38 %	62 %

In der Probe  $\text{Eu}_{0.65}\text{Al}_{10.33}\text{Mg}_{0.67}\text{O}_{17}$  liegen demnach  $38 \% \pm 10 \%$  der Gesamtmenge an Europium als zweiwertiges und  $62 \% \pm 10 \%$  als dreiwertiges Europium vor. Aus verschiedenen Anpassungsversuchen kann der Fehler auf  $\pm 10 \%$  abgeschätzt werden. Eine genauere, quantitative Bestimmung ist an der EuL-Kante mit den vorliegenden Referenzsubstanzen an der Beamline E4 nicht möglich. Die Auswertung der magnetischen Messungen an dieser Probe ergab einen Eu(II)-Gehalt von  $43 \% \pm 3 \%$  und stimmt somit gut mit den Ergebnissen der XANES-Spektroskopie überein.

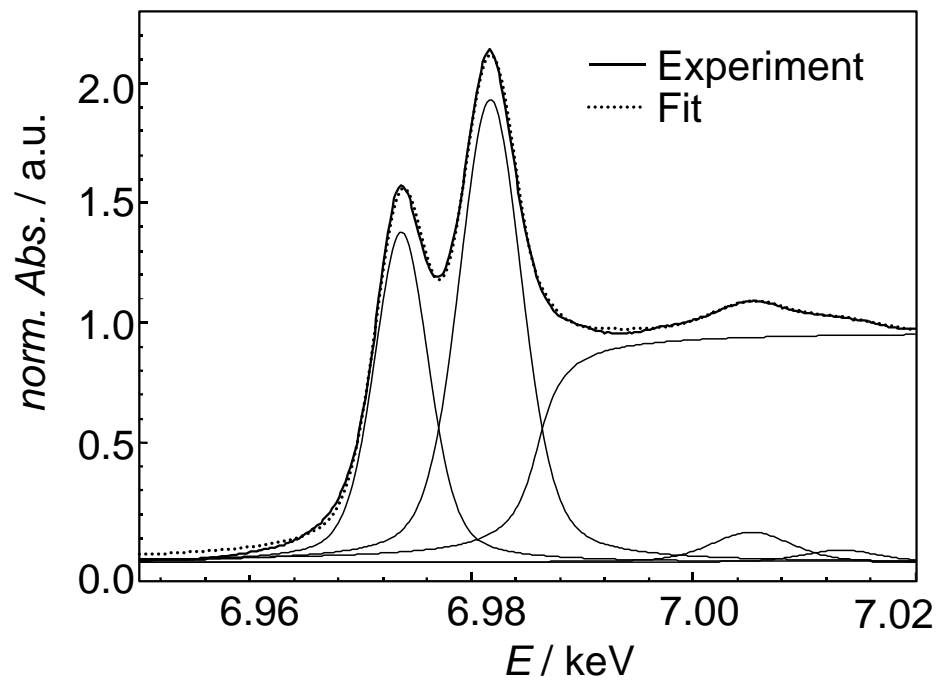


Abbildung 8.20: Eu $L_{III}$ -XANES-Spektrum von  $\text{Eu}_{0.65}\text{Al}_{10.33}\text{Mg}_{0.67}\text{O}_{17}$  mit der angepassten Absorptionskante. Die einzelnen Funktionen sind durch dünne Linien dargestellt, die Summe der Funktionen durch eine dicke, gepunktete Linie.



## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Schwerpunkt dieser Arbeit sind kleine anorganische Bausteine, wie z.B. Atome, Moleküle und Ionen, in komplex aufgebauten anorganischen Matrices. Um die einzelnen Fragestellungen zu bearbeiten, wurden verschiedene Aspekte der Röntgenabsorptionsspektroskopie genutzt, wobei die Möglichkeit, Spezies in geringer Konzentration in einer hochkonzentrierten Matrix zu untersuchen als ein wichtiger Vorteil dieser Spektroskopie zum Tragen kam. Die Ergebnisse der einzelnen Projekte sind hier kurz zusammengefaßt.

### **Gashaltige Clathrasile – Edelgase in mikroporösem Siliciumdioxid**

Die Gase Krypton und Xenon wirken bei der Synthese des Clathrasils Dodecasil-3H (DOH) unter hohem Edelgasdruck (60 - 150 bar) als co-strukturdirigierende Agentien. Dabei werden die Gase in etwa  $3/5$  bis  $4/5$  der zur Verfügung stehenden ca.  $80 \text{ \AA}^3$  großen Käfige des Clathrasils eingeschlossen. XANES-Untersuchungen zeigen, daß die elektronische Struktur der Edelgase in den Käfigen gegenüber der elektronischen Struktur der Edelgasatome im gasförmigen Zustand stark verändert ist. Die schwach attraktiven Wechselwirkungen der Edelgasatome mit dem Siliciumdioxidgerüst sorgen dafür, daß die Edelgasatome trotz steigender Wärmebewegung mit zunehmender Temperatur in ständigem Kontakt mit der Wand bleiben. Für Xenon im DOH konnte aus der EXAFS-Analyse über den Ordnungsparameter  $\sigma^2$  eine lineare Temperaturabhängigkeit der Wärmebewegung ermittelt werden. Nach Erwärmen des kryptonhaltigen Clathrasils auf Temperaturen um 500 K wurde festgestellt, daß ein Teil des Kryptons aus der Probe entwichen ist. Auch mit  $\text{CO}_2$  gelingt es, ein gashaltiges Clathrasil (DOH) herzustellen, dessen Eigenschaften noch untersucht werden.

Für die Verwendung der Clathrasile als stabile Gasspeicher ist ein Entweichen von Gas, wie es im Fall des mit Krypton beladenen Clathrasils beobachtet wurde, nicht erwünscht, jedoch stellt sich die Frage, ob nicht, wenn ein Entladen des Gasspeichers unter erhöhter Temperatur unvermeidlich ist, auch ein Beladen unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck möglich sein könnte.

### **Insertionsverbindungen – kleine Moleküle in mikroporösem Siliciumdioxid und Alumosilicaten**

In Kapitel 5 wird über die Einlagerung von unterschiedlichen Gastmolekülen in die Hohlräume von Zeolithstrukturen und in kristalline zeolithartige Materialien aus reinem Siliciumdioxid (Zeosile) berichtet. Dabei interessieren zum einen die Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen und dem Wirtgerüst und zum anderen die Auswirkung der räumlichen Strukturierung der Gastspezies durch den Wirt. Dies wurde an vier unterschiedlichen Wirt-Gast-Systemen demonstriert.

▷ Um den Einfluß der Porendimensionalität auf die Strukturierung von Iod im Siliciumdioxidgerüst zu untersuchen, wurde Iod über die Gasphase in Zeosile mit käfigartigen Hohlräumen (Dodecasil-3R (DDR)) sowie ein- bis dreidimensional vernetzten Kanalsystemen (Theta-1 (TON), Silica-Ferrierit (FER), Silicalit-1 (MFI), Silica-UTD-1 (UTD-1)) eingelagert. Da bis auf UTD-1 die Poren der Zeosile ungefähr die gleichen Abmessungen haben, ist die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem elektroneutralen Zeosilgitter und den Gästen in allen Fällen ähnlich. Die Analyse der EXAFS-Spektren der Verbindungen zeigt, daß in allen Iod-Zeosil-Einlagerungsverbindungen die Iod-Iod-Abstände der eingelagerten Iodmoleküle denen des gasförmigen Iods ähneln und gegenüber den Bindungslängen der Moleküle im festen Iod verkürzt sind. Dies deutet auf eine verstärkte intramolekulare Iod-Iod- und somit auf eine geringe Wirt-Gast-Wechselwirkung hin. Zudem konnte mittels Pulverdiffraktometrie ein geordneter Einbau der Iodmoleküle in UTD-1 festgestellt werden.

▷ Um den Einfluß der Ladungsdichte auf Iodmoleküle in Zeolithgerüsten zu untersuchen, wurde Iod in Zeolith LTA eingelagert. In Abhängigkeit von den im Zeolith A vorhandenen Gerüstkationen ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ) entstehen bei Einlagerungsreaktionen mit Iod unterschiedliche Wirt-Gast-Verbindungen mit unterschiedlichen Wechselwirkun-

---

gen. So enthalten der Li- und der Na-ausgetauschte Zeolith A nach der Insertion von  $I_2$  zwei Iodspezies:  $I_2$ -Moleküle, die in elektrostatischer Wechselwirkung mit den Alkaliionen stehen und einen aufgeweiteten Iod-Iod-Bindungsabstand vorweisen, und freie  $I_2$ -Moleküle mit einem Bindungsabstand wie im festen Iod. In dem im Vergleich zum Li- und Na-Zeolith A gering beladenen K-Zeolith A finden sich nur noch Iodmoleküle mit langen Iod-Iod-Abständen, die eine Wechselwirkung der eingelagerten Iodmoleküle mit den Gerüstkationen des Wirtsystems zeigen. Bei der Einlagerung von Iod in mit Rb- und Cs-ausgetauschtem Zeolith A entstehen nach vorliegenden Ergebnissen aus der EXAFS-Auswertung  $I_3^-$ -Spezies.

▷ Es gelang, dimere Gold(III)-chlorid-Moleküle über die Gasphase in die Poren des Zeosils UTD-1 einzulagern. Nach der Insertionsreaktion befinden sich die Dimere in geordneter Form in den eindimensionalen Kanälen des Siliciumdioxidgerüsts. Um einen hohen Beladungsgrad zu erreichen, sollte bei zukünftigen Experimenten versucht werden, die Reaktion unter erhöhtem  $Cl_2$ -Druck durchzuführen, da Chlor als Transportmittel fungieren kann. Eine weitere Idee wäre, die Insertionsverbindung im trockenen Wasserstoffstrom zu reduzieren und so eine für katalytische Anwendungen [6, 191–193] interessante, möglichst hoch disperse Verteilung von elementarem Gold in den Kanälen des UTD-1 zu erreichen.

▷ Bei der Einlagerung von Indium(III)-chlorid in silicatische (Silicalit-1) und aluminosilicatische (ZSM-5) Gerüste mit MFI-Topologie wurden die Unterschiede zwischen dem hydrophoben Wirtsystem (Silicalit-1) und dem hydrophilen Wirtsystem (ZSM-5) mit seinen sauren Zentren deutlich. Im Zeosil Silicalit-1 lagert sich das Indium(III)-chlorid an die internen Silanolgruppen (Fehlstellen) an, im Zeolith ZSM-5 dagegen an die dort vorhandenen Brönstedt-Zentren. Bei der ersten Probe ist Indium nur noch von Sauerstoffatomen umgeben, bei der zweiten Probe befinden sich auch noch Chloratome in der ersten Koordinationsschale. Nach der Untersuchung beider Proben auf katalytische Aktivität für die SCR-Reaktion (Selective Catalytic Reduction) zeigten sowohl der katalytisch inaktive  $In_2Cl_6$ -Silicalit-1 als auch der katalytische sehr aktive  $In_2Cl_6$ -ZSM-5 die Ausbildung einer Indium(III)-oxid Phase auf ihren Oberflächen. Nach der Insertionsreaktion von Indium(III)-iodid erhält man für beide Wirtsysteme in der ersten Koordinationsschale Sauerstoff- und Iodatome als Nachbarn. Der Indium-Iod-Abstand in

den Einlagerungsverbindungen entspricht dem des freien  $\text{In}_2\text{I}_6$ . Für die SCR-Reaktion waren beide Verbindungen inaktiv, da während der Katalyse Iod entstand.

### **Engoben auf CuO-Basis – Kupferoxidspezies in Kaolin**

Ausgangspunkt der Untersuchungen an den Majolika-Scherben aus dem 15. Jahrhundert war die Frage nach dem Ursprung der grünen Farbe auf den Scherbenfragmenten. Es war zwar bekannt, daß der grüne Farbauftrag durch eine kupferhaltige Verbindung entstanden ist, allerdings nicht, wie er aufgetragen wurde (Glasurmalerei oder Engobemalerei) und ebensowenig, bei welchen Temperaturen und mit welchen Verfahren die Keramiken gebrannt wurden. Zum Vergleich wurden nach altem Verfahren auf Kupferoxidbasis unter systematischer Variation der Reaktionsbedingungen Engoben hergestellt, charakterisiert, und die lokale Umgebung der Kupferspezies in der Kaolin-Matrix mit XANES und EXAFS untersucht. Dabei wurde mittels einer Phasenkorrelationsanalyse der XANES-Spektren eine deutliche Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung von der Brenntemperatur, der Konzentration des zur Herstellung der Engoben eingesetzten Kupfer(II)-oxids und der Brennbedingungen (reduktiv, oxidativ) festgestellt. Die untersuchten Fundstücke zeigten in Abhängigkeit von ihrem Fundort unterschiedliche Phasenzusammensetzungen. Die Majolika-Scherben aus Montelupo enthalten hauptsächlich Kupfer in der Oxidationsstufe +II und wurden bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C gebrannt. Scherbenfragmente aus Faenza dagegen enthalten neben Cu(II) noch Anteile Cu(I), die auf eine reduktive Brennweise schließen lassen. XANES-Untersuchungen bieten somit eine praktikable Lösung, um Informationen über die Herstellung von z. B. Majolika-Keramiken zu gewinnen und – bei genügend Vergleichsmaterial – um Fundstücke einem Fundort zuzuordnen zu können. Für die zerstörungsfreie Untersuchung dieser Materialien bietet sich SEXAFS (Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure) an. Mit dieser Methode können nur die obersten Schichten, also die Farbschicht auf den Majolika-Keramiken, selektiv mit der Röntgenabsorption untersucht werden.

### **Iodocuprate(I) – Kupfer-Iod-Aggregate in Acetonitrillösung**

Iodocuprate(I) in Lösung sind das Thema von Kapitel 8. Ausgangspunkt für die Untersuchung von Iodocuprat-Molekülen in Acetonitril war die Fragestellung, welche Iodocu-



---

prationen in Lösung vorliegen und ob sich Hinweise auf den Mechanismus der Kristallisation von festen Iodocupraten(I) finden lassen. Die XANES-Untersuchungen dreier unterschiedlicher Iodocuprate(I) zeigen, daß die in Acetonitril gelösten Verbindungen in die gleichen Bausteine bzw. in die gleichen Bausteingemische zerfallen. Die Zusammensetzung dieser Gemische hängt stark von der Konzentration der Kupferionen in der Lösung und dem Verhältnis Kupfer(I)-ionen zu Iodidionen ab. Durch einen systematischen Vergleich mit festen Iodocupraten(I) mit unterschiedlichen Anionenbaueinheiten, der in dieser Arbeit begonnen wurde, kann mit großer Sicherheit eine Aussage über die Zusammensetzung der Gemische in Lösung getroffen werden.

### **XANES-Untersuchungen an der CoK- und EuL-Kante – Cobaltkomplexe in zeotypen Materialien / Eu(II) und Eu(III) in $\beta''$ -Aluminiumoxid**

Die XANES-Spektroskopie wird in diesem Kapitel sowohl als ein geeignetes Mittel zur Untersuchung von strukturdirigierenden Agentien im Gitter von zeolithartigen Materialien (Zeotype), als auch zur Untersuchung der Oxidationsstufen der Agentien in den Zeotypen sowie von Europiumspezies in Eu-dotierten  $\beta''$ -Aluminiumoxid genutzt.

▷ Bei den strukturdirigierten Synthesen zweier mikroporöser Siliciumdioxidgerüste, zeigen sich anhand der XANES-Spektren die Unterschiede in den Wechselwirkungen zwischen den Zeosilen und den strukturdirigierenden Cobalt(III)-komplexen. Bei der Synthese von UTD-1 zeigt der Strukturdirektor  $[\text{Co}(cp^*)_2]\text{OH}$  keine Veränderungen beim Einbau in die Kanäle des großporigen Zeosils. Der weniger starre Komplex  $[\text{Co}(tacn)_2]\text{Br}_3$  zeigt stärkere Wirt-Gast-Wechselwirkungen. Der Cobalt(III)-komplex erfährt beim Einbau in LMU-2 geringfügige strukturelle Veränderungen bzw. es treten dynamische Prozesse in den Liganden des Komplexes auf. Die Abhängigkeit der Wirt-Gast-Wechselwirkungen von der Starrheit der Komplexe konnte auch anhand strukturdirigierender Cobalt(III)-komplexe in mikroporösen Zincophosphaten demonstriert werden. Alle Cobaltkomplexe enthalten vor und nach der Synthese der mikroporösen Wirtmatrices Cobalt in der Oxidationsstufe +III. Bei der Entfernung des Strukturdirektors durch Calcination nach der Synthese wurde im Fall des UTD-1 festgestellt, daß in Abhängigkeit von den bei der Synthese als Mineralisator genutzten Hydroxid- (UTD-1(OH)) bzw. Fluoridionen (UTD-1(F)), eine Detemplatisierung möglich bzw. unmöglich ist. Grund dafür ist,

daß im ersten Fall, der Calcinierung von UTD-1(OH),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - und CoO-artige Spezies entstehen, die durch Extraktion mit Säure entfernt werden können. Bei der Calcination von UTD-1(F) entsteht neben einer  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase eine weitere glasartige Phase, die sich durch Behandlung mit Säure nicht lösen läßt. Die amorphe silicatische Phase ist vermutlich durch die Mobilisierung von Siliciumatomen des Gerüsts durch Fluoridionen entstanden.

▷ Auf der Basis von  $\text{Eu}L_{III}$ -XANES-Spektren wurde eine quantitative Bestimmung von Eu(II)- und Eu(III)-ionen im  $\beta''$ -Aluminiumoxid durchgeführt. Dabei wurde ausgenutzt, daß die Vorkantenpeaks von Eu(II) und Eu(III), aus deren relativer Fläche die Anteile beider Spezies quantitativ bestimmt wurden, ausreichend weit voneinander entfernt sind. Das erhaltene Ergebnis stimmte gut mit den magnetischen Messungen an diesem System überein.

---

Mit der in dieser Arbeit an einer großen Auswahl unterschiedlicher Systeme angewandten XAFS-Spektroskopie konnten Antworten auf eine Reihe sehr unterschiedlicher Problemstellungen gefunden werden. Dabei reicht die Breite der untersuchten Materialien von Keramikscherben aus dem 15. Jahrhundert über klassische Molekülverbindungen bis hin zu modernen Katalysatoren und Compositmaterialien. Die so demonstrierte vielseitige Anwendbarkeit von XAFS, die mit keiner anderen Strukturuntersuchungsmethode in der anorganischen Chemie vergleichbar ist, zeigt sich in der Möglichkeit, Spezies im gasförmigen, flüssigem und festen Zustand, letzteres in kristalliner, teilkristalliner oder auch amorpher Form zu untersuchen. Dabei können die interessierenden Spezies sowohl in sehr niedriger Konzentration in einer komplexen Matrix vorliegen, als auch Hauptbestandteil einer Verbindung sein.

# Literaturverzeichnis

- [1] D. C. Lee, B. K. Teo. *EXAFS Absorptionsspektroskopie - Techniques and Applications*. Plenum Press, New York, 1981.
- [2] R. Prins, D. C. Koningsberger. *X-Ray-Absorption: Principles, Applications Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. J. Wiley & Sons, New York, 1988.
- [3] P. Behrens. *Trends Anal. Chem.* **1992**; 11: 218.
- [4] P. Behrens. *Trends Anal. Chem.* **1992**; 11: 237.
- [5] E. A. Stern. Theory of exafs. In *Inorganic Chemistry Concepts, Band 9*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1986.
- [6] P. Behrens. Exafs, xanes and related techniques. In J. Weitkamp, H. G. Karge. *Characterization I*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2002.
- [7] E. M. McMillan. *Phys. Rev.* **1945**; 68: 143.
- [8] V. Veksler. *J. Phys. (U.S.S.R.)* **1945**; 9: 153.
- [9] F. G. Gouard, D. E. Barnes. *Nature* **1946**; 158: 413.
- [10] [www-hasymlab.desy.de](http://www-hasymlab.desy.de). Web-Seiten, Deutsches Synchrotron DESY, Hamburg.
- [11] K. Attenkofer. *Die magnetische Kopplung in ausgewählten Verbindungen - Neue Möglichkeiten und Entwicklungen der Rumpfanregungsspektroskopie mit zirkularpolarisierten Photonen*. Dissertation, Hamburg, 2000.

- [12] E. A. Stern, K. Kim. *Phys. Rev. B* **1981**; 23: 3781.
- [13] J. H. Mallet, J. H. Hubble, W. H. Mc Master, N. Kerr-Del Grande. *Compilation of X-ray Cross Sections*. Lab. Report UCRL 50174, University of California, Livermore.
- [14] L. Parratt, C. Hempstead, E. Jossem. *Phys. Rev.* **1957**; 105: 1228.
- [15] H. Fricke. *Phys. Rev.* **1920**; 16: 202.
- [16] G. Hertz. *Z. Phys.* **1920**; 3: 19.
- [17] W. Kossel. *Z. Phys.* **1920**; 1: 119.
- [18] R. de L. Kronig. *Z. Phys.* **1931**; 70: 317.
- [19] R. de L. Kronig. *Z. Phys.* **1932**; 75: 468.
- [20] D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle. *Phys. Rev. Lett.* **1971**; 27: 1204.
- [21] E. A. Stern, D. E. Sayers, F. W. Lytle. *Phys. Rev. B* **1975**; 11: 4836.
- [22] J. J. Rehr, R. C. Albers, S. I. Zabinsky. *Phys. Rev. Lett.* **1992**; 69: 3397.
- [23] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, M. J. Eller. *Phys. Rev. B* **1995**; 52: 2995.
- [24] N. Binsted, S. L. Cook, J. Evans, G. Greaves, R. J. Price. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**; 109: 3369.
- [25] A. Filipponi, A. Di Cicco. *Phys. Rev. B* **1995**; 52: 15122.
- [26] A. Filipponi, A. Di Cicco, C. R. Natoli. *Phys. Rev. B.* **1995**; 52: 15135.
- [27] M. Vaarkamp, I. Dring, R. J. Oldman, E. A. Stern, D. C. Koningsberger. *Phys. Rev. B* **1994**; 50: 7873.
- [28] J. E. Müller, O. Jepsen, J. W. Wilkins. *Solid State Commun.* **1982**; 42: 365.
- [29] R. C. Albers, A. K. McMahan, J. E. Müller. *Phys. Rev. B* **1985**; 31: 3435.

- [30] D. E. Ellis, G. L. Goodman. *Int. J. Quantum Chem.* **1984**; 25: 185.
- [31] T. A. Tyson, K. O. Hodgson, C. R. Natoli, M. Benfatto. *Phys. Rev. B* **1992**; 46: 5997.
- [32] Z. Y. Wu, G. Ouvrard, P. Gressier, C. R. Natoli. *Phys. Rev. B* **1997**; 55: 10382.
- [33] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson. *Phys. Rev. B* **1998**; 58: 7565.
- [34] S. Schmidt-Kreusel. *Hochauflösende X-Ray Absorptionsspektroskopie mit absoluter Energiekalibrierung zur Herstellung von Transferstandards an Synchrotronstrahlungsquellen*. Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 1998.
- [35] J. J. Rehr, R. C. Albers. *Rev. Mod. Phys.* **2000**; 72: 621.
- [36] T. Ressler. *Application of energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy in heterogeneous catalysis: Exfoliation of graphite intercalation compounds and oscillatory behaviour in the CO oxidation*. Dissertation, Universität Hamburg, 1995.
- [37] B. Pillep. *XANES und EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an ausgewählten anorganischen Materialien*. Dissertation Ludwig-Maximilians-Universität München, Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld, 1999.
- [38] C. Schmidt. *Untersuchungen an indium- und eisenmodifizierten Zeolithkatalysatoren mittels Röntgenabsorptions- und Photoelektronenspektroskopie*. Dissertation, Ruhr-Uni-Bochum, 2001.
- [39] J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, R. C. Albers. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**; 113: 5135.
- [40] T. Ressler. „WinXAS 2.0 Manual“. *Handbuch zum Programm WinXAS 2.0* **2001**;
- [41] T. Ressler, J. Wong, J. Roos, I. L. Smith. *Environ. Sci. Technol.* **2000**; 34: 950.

- [42] M. J. Fay, A. Proctor, D. P. Hoffmann, M. Houalla, D. M. Hercules. *Mikrochim. Acta* **1992**; 109: 281.
- [43] S. R. Wasserman. *J. Phys. IV* **1997**; C2: 203.
- [44] E. R. Malinowski. *Factor Analysis in Chemistry*. John Wiley, New York, 2nd edition, 1991.
- [45] T. Ressler. *J. Synch. Rad.* **1998**; 5: 118.
- [46] T. Ressler. *J. de Physique IV* **1997**; C2: 7.
- [47] B. Ravel. „Atoms“. *University of Washington* **1993**;
- [48] H. Gies. *Z. Kristallogr.* **1983**; 164: 247.
- [49] H. Gies. *Z. Kristallogr.* **1984**; 167: 73.
- [50] F. Liebau. *Zeolites* **1983**; 3: 191.
- [51] R. P. Gunawardane. *Ind. J. Chem.* **1988**; 27: 380.
- [52] U. Werthmann, H. Gies, B. Marler. Synthesis of porosils: Crystalline nanoporous silicas with cage- and channel-like void structures. In *Molecular Sieves, Vol. 1*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1998.
- [53] H. Gerke, H. Gies. *Z. Kristallogr.* **1984**; 166: 11.
- [54] D. W. Davidson, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. S. Tse, B. Powell. *Nature* **1984**; 311: 142.
- [55] D. W. Davidson, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, J. R. Dahn, F. L. Lee, L. D. Calvert. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**; 138: 1.
- [56] G. A. Jeffrey. *Inclusion Compounds, Vol. I*. Academic Press, London, 1984.
- [57] J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, Y. P. Handa, B. M. Powell. *J. Inclusion Phenom.* **1986**; 4: 235.
- [58] R. P. Gunawardane, H. Gies, F. Liebau. *Z. anorg. allg. Chemie* **1987**; 546: 189.

- [59] H. Gies. *Z. Kristallogr.* **1983**; 162: 82.
- [60] M. Hartl, B. Pillep, P. Behrens. „Edelgase als Gast in Clathrasilen“. *GdCh-Tagung Münster 2001*;
- [61] G. van de Goor. *Mikrostrukturierte SiO<sub>2</sub>-Komposite mit organischen, metallorganischen und anorganischen Gastsustanzen*. Dissertation Universität Konstanz, Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld, 1995.
- [62] G. van de Goor, C. C. Freyhardt, P. Behrens. *Z. anorg. all. Chem.* **1995**; 621: 311.
- [63] J. B. Higgins, M. M. J. Treacy. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns For Zeolites*. Elsevier, Amsterdam, 4th edition, 2001.
- [64] D. H. Olson, C. Baerlocher, W. M. Meier. *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier, Amsterdam, 5th edition, 2001.
- [65] D. H. Olson, W. M. Meyer. *Atlas of Zeolite Structure Types*. Butterworth-Heinemann, London, 3rd edition, 1992.
- [66] A. F. Holleman, E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter, Berlin, 91.-100. edition, 1985.
- [67] M. Benter. *Zur Kenntnis der Hexacyanometallate  $M^I M^{II} (CN)_6$  mit dreidimensionalen Gerüststrukturen und ihrer Käfigeinschlußverbindungen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1983.
- [68] G. Faraci, A. R. Pennisi. *Phys. Rev. B* **1997**; 56: 12553.
- [69] T. Yokoyama, T. Ohta. *Phys. Rev. B* **1997**; 55: 11320.
- [70] G. D. Stucky, P. Behrens. Novel materials based on zeolites. In T. Bein G. Alberti. *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 7*. Pergamon, Oxford, 1997.
- [71] G. Wirnsberger. *Designed Structuring on the Nanometer Scale: Insertion compounds of Microporous SiO<sub>2</sub> and Assembly of Mesoporous Iron Oxyhydroxides*. Dissertation, Universität Graz, 1998.

- [72] G. Wirnsberger, H. P. Fritzer, A. Popitsch, G. van de Goor, P. Behrens. *Angew. Chemie* **1996**; 108: 2951.
- [73] A. Basch. *Nanostrukturierte Wirt-Gast-Systeme auf der Basis mikroporöser Alumosilikate*. Diplomarbeit, Karl-Franzens-Universität Graz, 2001.
- [74] A. Basch, A. Popitsch, P. Knoll, M. Hartl, P. Behrens. „Iodine as Structural Probe For The Inner Surface Of a Zeolite“. *Sterreichische Chemietage Innsbruck, Österreich* **2000**;
- [75] A. Basch, A. Popitsch, P. Knoll, M. Hartl, P. Behrens. „Characterization of Iodine Loaded  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  and  $\text{Cs}^+$ -Exchanged Zeolite A“. *13. Deutsche Zeolithtagung Erlangen* **2001**;
- [76] G. Flachenecker, P. Behrens, G. Knopp, M. Schmitt, T. Siebert, A. Vierheilig, G. Wirnsberger, A. Materny. *J. Phys. Chem. A* **1999**; 103: 3854.
- [77] P. Behrens, M. Hartl, G. Wirnsberger, A. Popitsch, B. Pillep. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**; 135.
- [78] M. Hartl, R. Jäger, P. Behrens. „XAFS Spectroscopic Investigations of  $\text{AuCl}_3$  Inserted Into a Zeosile (UTD-1)“. *Hasylab Jahresbericht* **1999**;
- [79] M. Hartl, C. Schmidt, E. Löffler, P. Behrens, W. Grünert. „Chemical Vapour Deposition of Indium Halides into Siliceous and Alumosilicate MFI structures“. *13. Deutsche Zeolithtagung Erlangen* **2001**;
- [80] M. Hartl, C. Schmidt, E. Löffler, P. Behrens, W. Grünert. „Synthesis and Characterization of Insertion Compounds of Indium Halides in Siliceous and Alumosilicate MFI Structures“. *13. Internationale Zeolithkonferenz Montpellier, Frankreich* **2001**;
- [81] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt. *Pure Appl. Chem.* **2001**; 73: 381.
- [82] V. Gramlich, W. M. Meier. *Z. Kristallogr.* **1971**; 133: 134.
- [83] A. Stewart, D. W. Johnson, M. D. Shannon. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**; 37: 57.



- [84] H. Gies. *Z. Krist.* **1986**; 175: 93.
- [85] S. A. I. Barri, G. W. Smith, D. White, D. Young. *Nature* **1984**; 312: 533.
- [86] B. Marler. *Zeolites* **1987**; 7: 393.
- [87] R. E. Morris, S. J. Weigel, N. J. Henson, L. M. Bull, M. T. Janicke, B. F. Chmelka, A. K. Cheetham. *J. Am. Chem. Soc* **1994**; 116: 11849.
- [88] S. J. Weigel, J.-C. Gabriel, E. Gutierrez Puebla, A. M. Bravo, N. J. Henson, L. M. Bull, A. K. Cheetham. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**; 118: 2427.
- [89] J. E. Lewis Jr., C. C. Freyhardt, M. E. Davis. *J. Phys. Chem.* **1996**; 100: 5039.
- [90] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner. *Nature* **1978**; 271: 512.
- [91] P. A. Jacobs, H. K. Beyer, J. Valyon. *Zeolites* **1981**; 1: 161.
- [92] H. van Koningsveld, H. van Bekkum, J. C. Jansen. *Acta Cryst. B* **1987**; 43: 127.
- [93] H. van Koningsveld. *Acta Cryst. B* **1990**; 46: 731.
- [94] H. van Koningsveld, J. C. Jansen, H. van Bekkum. *Zeolites* **1990**; 10: 235.
- [95] T. B. Reed, D. W. Breck. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**; 78: 5972.
- [96] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier. *J. Chem. Soc.* **1959**; page 195.
- [97] E. M. Flanigan, J. M. Bennet, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith. *Nature* **1978**; 271: 512.
- [98] A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garzés, M.M. Olken. *Nature* **1993**; 365: 239.
- [99] K. R. Franklin, B. M. Lowe. *Zeolites* **1988**; 8: 508.
- [100] K. R. Franklin, B. M. Lowe. *Zeolites* **1988**; 8: 495.

- [101] R. Jäger. *Synthese von Zeosilen und ihre Anwendung zur selektiven Adsorption organischer Verbindungen*. Dissertation, Universität Hannover, 2002.
- [102] M. Hartl, R. Jäger, P. Behrens. „XANES and EXAFS Investigations on Zeolite-Type Materials Prepared Using Metal Complexes as Structure-Directing Agents“. *14. Deutsche Zeolithtagung Frankfurt 2002*;
- [103] P. Lane, R. Seifert, R. Giovanoli, G. Calzaferri. *New Journal of Chemistry* **1997**; 21: 453.
- [104] R. F. Lobo, M. Tsapatsis, C. C. Freyhardt, S. Khodabandeh, P. Wagner, C. Y. Chen, K. J. Balkus, S. I. Zones, M. E. Davis. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**; 119: 8474.
- [105] R. J. Magana, J. S. Lannin. *Phys. Rev. B* **1985**; 32: 3819.
- [106] B. V. Shanabrook, J.S. Lannin. *Solid State Commun.* **1981**; 38: 49.
- [107] W. Kiefer, H. J. Bernstein. *J. Raman. Spectr.* **1973**; 1: 417.
- [108] W. Holzer, W. F. Murphy, H. J. Bernstein. *J. Chem. Phys.* **1970**; 52: 399.
- [109] U. Buontempo, A. Di Cicco, A. Filipponi, M. Nardone, P. Postornio. *J. Chem. Phys.* **1997**; 107: 5720.
- [110] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davis. *Nature* **1996**; 381: 295.
- [111] E. J. Lee, Y. S. Park, K. B. Yoon. *Chem. Comm.* **2001**; page 1882.
- [112] W. Fischer, W. Blitz. *Z. Anorg. Chem.* **1928**; 176: 81.
- [113] L. Kolditz. *Anorganische Chemie*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 3rd edition, 1990.
- [114] R. E. Benfield, A. Filipponi, D. G. Bowron, R. J. Newport, S. J. Gurman. *J. Phys.: Condens. Matter* **1994**; 6: 8429.
- [115] E. Kikuchi, Y. Katsunori. *Catal. Today* **1994**; 22: 73.

- [116] E. L. Wu, S.L. Lawton, D. H. Olson, A.C. Rohrman Jr. , G. T. Kokotailo. *J. Phys. Chem.* **1979**; 83: 2777.
- [117] B. Spandl. *Untersuchung von Engoben auf Kaolin/Kupferoxid-Basis unter Berücksichtigung didaktischer Gesichtspunkte*. Wissenschaftliche Hausarbeit zur ersten Staatsprüfung für das Amt des Studienrats, Freie Universität, Berlin, 2000.
- [118] H.-J. Wölk. Dissertation, TU-Berlin, 2001.
- [119] H.-J. Wölk, B. Hoffmann. *Jahrestagung der Archäometrie und Denkmalpflege Wien 1997*;
- [120] H.-J. Wölk, B. Spandl, M. Hartl, G. Mestl, P. Behrens, H. Hartl, R. Schlögl. „Untersuchungen des Systems CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> im Temperaturbereich 800 °C - 1150 °C“. *Jahrestagung der Archäometrie und Denkmalpflege Dresden 2000*;
- [121] M. Hartl, B. Spandl, H.-J. Wölk, P. Behrens, H. Hartl, R. Schlögl. „XAFS-Investigation of CuO-Based Engobes - the System CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at Temperatures from 800 °C - 1150 °C“. *Hasylab Jahresbericht 2000*;
- [122] *Römpp Chemie Lexikon*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [123] Gebauer. *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim, 4th edition, 1972-1984.
- [124] F. Berti. *The Montelupo Ceramics*. Edizioni Electa, Milano, 1986.
- [125] J. Hamer, F. Hamer. *Lexikon der Keramik und Töpferei: Material, Technik, Geschichte*. August Verlag, Augsburg, 1990.
- [126] Gebauer. *Kunsthandwerkliche Keramik*. VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1982.
- [127] K.-H. Breuer, W. Eysel, R. Müller. *Z. Krist.* **1987**; 187: 15.
- [128] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Kupfer - Teil A*. Verlag Chemie, Berlin, 8th edition, 1932.
- [129] N. N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemie der Elemente*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1st edition, 1988.

- [130] U. Hofmann. *Angew. Chem.* **1968**; 18: 736.
- [131] G. Millot. *Spektrum der Wissenschaft* **1979**; 6: 65.
- [132] W. Hinz. *Silikate*. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1971.
- [133] A. R. West. *Grundlagen der Festkörperchemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992.
- [134] S. K. Misra, A. C. D. Chaklader. *J. Amer. Ceram. Soc* **1963**; 46: 509.
- [135] T. Tschida, R. Furuichi, T. Sukegawa, M. Furudate, T. Ishii. *Thermochimica Acta* **1984**; 78: 71.
- [136] H. Paulsson, E. Rosèn. *Z. anorg. allg. Chem.* **1973**; 401: 172.
- [137] W. Laqua. *Ber. Dt. Keram. Ges.* **1978**; 55: 174.
- [138] R. F. Cooley, J. S. Reed. *J. Amer. Ceram. Soc.* **1972**; 55: 395.
- [139] K. T. Jacob, C. B. Alcock. *J. Amer. Ceram. Soc* **1975**; 58: 192.
- [140] R. N. Attili, M. Uhrmacher, K. P. Lieb, L. Ziegeler. *Phys. Rev. B* **1996**; 53: 600.
- [141] N. Kosugi, T. Yokoyama, K. Asakura, H. Kuroda. *Chem. Phys.* **1984**; 91: 249.
- [142] B. Spandl. „Persönliche Mitteilung“.
- [143] J. A. Hedvall, G. Schiller. *Z. anorg. allg. Chem.* **1934**; 221: 97.
- [144] L-S. Kau, J. Spira-Solomon, J. E. Penner-Hahn, K. O. Hodgson, E. I. Solomon. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**; 109: 6433.
- [145] J. Zubieta, K. D. Karlin. *Copper-coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perspectives*. Adenine Press, New York, 1982.
- [146] H. Hartl, F. Mahdjour. *Angew. Chem.* **1981**; 93: 804.
- [147] H. Hartl, F. Mahdjour. *Z. Kristallogr.* **1981**; 156: 50.

- [148] T. Takahashi, N. Wakabayashi, O. Yamamoto. *J. Electrochem. Soc.* **1976**; 123: 129.
- [149] T. Matsui, J. B. Wagner. *J. Elektrochem. Soc.* **1977**; 124: 937.
- [150] T. Matsui, J. B. Wagner. *J. Elektrochem. Soc.* **1977**; 124: 941.
- [151] H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi. *Angew. Chem.* **1994**; 106: 1929.
- [152] S. Jagner, G. Helgesson. *Adv. Inorg. Chem.* **1981**; 37: 1.
- [153] G. A. Bowmaker, L. D. Brockliss, R. Whiting. *Aus. J. Chem.* **1973**; 26: 29.
- [154] D. N. Waters, B. Basak. *J. Chem. Soc.* **1971**; A: 2733.
- [155] H. Hartl, I. Brüdgam. *Z. Naturforsch.* **1989**; 44b: 936.
- [156] H. Hartl, I. Brüdgam, F. Mahdjour-Hassan-Abadi. *Z. Naturforsch.* **1985**; 40b: 1032.
- [157] F. Mahdjour-Hassan-Abadi. *Darstellung und Untersuchung von Jodocupraten(I)*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 1984.
- [158] D. Adam, B. Herrschaft, H. Hartl. *Z. Naturforsch.* **1991**; 46b: 738.
- [159] B. Herrschaft. *Zur Strukturchemie von Jodocupraten(I)-eine Untersuchungsreihe mit heteroaromatischen Kationen*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 1992.
- [160] S. Sommer. *Synthese und Kristallstruktur von Iodo-d<sup>10</sup>-Metallaten(I) mit chiralen Kationen*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2000.
- [161] H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, J. Fuchs. *Angew. Chem.* **1984**; 23: 514.
- [162] H. Hartl, J. Fuchs. *Angew. Chem.* **1986**; 98: 550.
- [163] H. Hartl, I. Brüdgam, F. Mahdjour-Hassan-Abadi. *Z. Naturforsch.* **1982**; 38b: 57.
- [164] H. Hartl, I. Brüdgam, F. Mahdjour-Hassan-Abadi. *Z. Naturforsch.* **1983**; 38b: 57.
- [165] H. Huang, C. H. Liang, J. E. Penner-Hahn. *Angew. Chem.* **1998**; 110: 11.

- [166] S. B. Erenburg, N. V. Bausk, S. M. Zemskova, L. N. Mazalov. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **2000**; 448: 345.
- [167] V. Hufnagel. *Ausgewählte Übergangsmetall-Koordinationsverbindungen, Amine und trialkoxysilylfunktionalisierte Ammoniumverbindungen als strkturdirigierende Agenzien in der hydrothermalen Porosilsynthese*. Dissertation  
Ludwig-Maximilians-Universität München, Logos Verlag, Berlin, 2001.
- [168] C. Panz. *Synthesen mikrostrukturierter Verbindungen mit Metallkomplexen, metallorganischen Komplexen und organischen Farbstoffen als Gastkomponenten*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1999.
- [169] T. Wessels, C. Baerlocher, L. B. McCusker. *Science* **1999**; 284: 477.
- [170] T. Wessels, C. Baerlocher, L. B. McCusker, E. J. Creyghton. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**; 121: 6242.
- [171] A. Schneider. *Anwendung von Modellierungsmethoden zur Simulation von Wirt-Gast-Verbindungen auf Siliciumdioxidbasis*. Dissertation  
Ludwig-Maximilians-Universität München, Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld, 1997.
- [172] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt - Teil A*. Verlag Chemie, Berlin, 8th edition, 1932.
- [173] F. Pertlik. *Acta Cryst. C* **1983**; 42: 4.
- [174] H. Witte A. Weiss. *Kristallstruktur und chemische Bindung*. Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- [175] K. Toriumi, M. Ozima, M Akaogi, Y. Saito. *Acta Cryst. B* **1978**; 34: 1093.
- [176] J.-S. Kang, J. H. Kwak, Y. J. Shin, S. W. Han, K. H. Kim, B. I. Min. *Phys. Rev. B* **2000**; 61: 10682.
- [177] H. J. Orman, P.J. Wiseman. *Acta Cryst. C* **1984**; 40: 12.

- [178] S. G. Kang, S. Y. Kang, K. S. Ryu, S. H. Chang. *Solid State Ionics* **1999**; 120: 155.
- [179] M. Tabuchi, K. Ado, H. Kobayashi, H. Sakaebe, H. Kageyama, C. Masquelier, M. Yonemura, A. Hirano, R. Kanno. *J. Mater. Chem.* **1999**; 9: 199.
- [180] T. Jiang, D. E. Ellis. *J. Mater. Res.* **1996**; 11: 2242.
- [181] P. Behrens, J. Felsche, W. Niemann. *Catal. Today* **1991**; 8: 479.
- [182] F. Béland, A.-R. Badiel, M. Rønning, D. Nicholson, L. Bonneviot. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**; 1: 605.
- [183] J.-H. Choy, H. Jung, J.-B. Yoon. *J. Synchrotron Rad.* **2001**; 8: 599.
- [184] L. Galois, L. Cormier, G. Calas, V. Briois. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**; 293-295: 105.
- [185] A. Jentys, A. Lugstein, H. Vinek. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**; 93: 4091.
- [186] A. Moen, D. G. Nicholson, M. Rønning, G. M. Lamb, J.-F. Lee, H. Emerich. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**; 93: 4071.
- [187] K. Tsukimura, S. Sasaki. *Phys. Chem. Minerals* **2000**; 27: 234.
- [188] A. I. Sazonov, A. Yu. Kuz'min, Yu. Ya. Purans, S. V. Stefanovskii. *Translated from Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii* **1991**; 55: 295.
- [189] G. J. Kruger, E. C. Reynhardt. *Acta Cryst. B* **1965**; 34: 915.
- [190] F. Soetebier. *Dissertation*. In Vorbereitung, Universität Hannover.
- [191] C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus. *Chem. Eng. Technol.* **2000**; 23: 324.
- [192] S. Qiu, R. Ohnishi, M. Ichikawa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**; page 1425.
- [193] T. M. Salama, T. Shido, R. Ohnishi, M. Ichikawa. *J. Phys. Chem.* **1996**; 100: 3688.





# A Gas-haltige Clathrasile

## A1 Röntgenpulverbeugungsdaten von Kr-DOH

Symmetrie : hexagonal  
 Raumgruppe:  $P6/mmm$   
 Gitterkonstanten:  $a = 13.801(4) \text{ \AA}$   $c=11.211(3) \text{ \AA}$

H	K	L	d[obs]	d[calc]	Int.[obs]	H	K	L	d[obs]	d[calc]	Int.[obs]
1	0	0	11.9794	11.9519	40.1	1	1	4	2.5940	2.5968	0.3
1	1	0	6.9041	6.9004	4.3	4	1	1	2.5386	2.5403	1.4
0	0	2	5.6078	5.6057	1.0	2	0	4		2.5376	
2	0	1	5.2743	5.2736	46.1	3	1	3	2.4794	2.4799	0.8
1	0	2	5.0753	5.0752	11.5	3	2	2	2.4626	2.4631	6.5
2	1	0	4.5178	4.5174	14.6	5	0	0	2.3904	2.3904	7.0
1	1	2	4.3497	4.3510	3.5	4	1	2	2.3640	2.3647	1.0
			4.2599*		4.7	5	0	1	2.3380	2.3378	4.6
2	1	1	4.1900	4.1901	23.6	3	3	0	2.2995	2.3001	9.0
2	0	2	4.0886	4.0885	12.9	3	3	1	2.2532	2.2532	1.0
3	0	0	3.9842	3.9840	28.6	3	2	3	2.2118	2.2107	1.4
3	0	1	3.7537	3.7540	95.7	5	0	2	2.1993	2.1988	1.2
1	0	3	3.5689	3.5669	2.3	4	0	4	2.0454	2.0442	1.7
2	1	2	3.5177	3.5174	63.4	6	0	0	1.9922	1.9920	4.0
2	2	0	3.4503	3.4502	100.0	3	2	4	1.9596	1.9600	5.3
2	2	1	3.2939	3.2976	51.1	3	3	3		1.9589	
2	0	3	3.1688	3.1686	26.9	4	2	3	1.9333	1.9331	7.6
2	2	2	2.9386	2.9383	7.7	5	2	1	1.8865	1.8865	3.9
4	0	1	2.8853	2.8872	7.5	6	0	2	1.8773	1.8770	10.5
3	2	0	2.7426	2.7420	0.9	0	0	6	1.8694	1.8686	1.6
3	0	3	2.7243	2.7256	1.1	3	1	5	1.8564	1.8573	1.4
3	2	1	2.6645	2.6635	1.1						

(\*) :Cristobalit.

(\*\*):Mehrfachzuordnung möglich.

## A2 Röntgenpulverbeugungsdaten von Xe-DOH

Symmetrie : hexagonal  
 Raumgruppe:  $P6/mmm$   
 Gitterkonstanten:  $a = 13.833(5) \text{ \AA}$   $c = 11.250(4) \text{ \AA}$

H	K	L	d[obs]	d[calc]	Int.[obs]	H	K	L	d[obs]	d[calc]	Int.[obs]
1	0	0	12.0074	11.9795	48.8	2	2	3		2.5423	
0	0	1	11.2709	11.2504	3.4	3	1	3	2.4877	2.4869	2.1
2	0	0	5.9883	5.9898	2.4	3	2	2	2.4699	2.4693	5.2
1	1	1	5.8893	5.8920	3.4	5	0	0	2.3955	2.3959	4.5
2	0	1	5.2861	5.2871	19.5	4	1	2	2.3713	2.3707	1.2
1	0	2	5.0904	5.0918	7.9	5	0	1	2.3430	2.3434	4.8
2	1	0	4.5354	4.5278	5.1	4	0	3		2.3402	
1	1	2	4.3629	4.3641	4.3	3	3	0	2.3042	2.3055	7.5
2	1	1	4.1974	4.2004	23.4	4	2	0	2.2616	2.2639	3.5
2	0	2	4.1146	4.0940	91.3	4	2	1	2.2181	2.2194	4.1
3	0	0	3.9921	3.9932	20.1	3	2	3		2.2167	
3	0	1	3.7622	3.7632	100.0	5	0	2	2.2044	2.2043	3.2
			3.7071**		14.7	2	2	4	2.1813	2.1820	2.5
1	0	3	3.5784	3.5789	2.5	4	1	3	2.1440	2.1445	2.8
2	1	2	3.5268	3.5272	84.1	4	2	2	2.1022	2.1002	3.3
2	2	0	3.4576	3.4582	95.1	4	0	4	2.0503	2.0502	3.3
3	1	0	3.3213	3.3225	66.0	5	1	2	2.0101	2.0096	2.1
1	1	3	3.2992	3.2967	65.7	6	0	0	1.9963	1.9966	6.8
3	0	2	3.2553	3.2562	2.5	6	0	1	1.9641	1.9659	10.2
2	0	3	3.1784	3.1786	45.4	3	2	4		1.9657	
2	2	2	2.9461	2.9460	18.3	3	3	3		1.9640	
4	0	1	2.8927	2.8941	14.2	4	3	1	1.9381	1.9399	15.4
0	0	4	2.8113	2.8126	2.2	4	2	3	1.9248	1.9381	1.1
3	0	3	2.7338	2.7336	3.0	5	2	1	1.8909	1.8910	6.0
3	2	1	2.6696	2.6698	1.3	6	0	2	1.8813	1.8816	15.1
4	1	1	2.5457	2.5463	3.2	4	3	2	1.8604	1.8588	2.0
2	0	4		2.5459		6	1	0	1.8266	1.8269	4.4

(\*) :Cristobalit.

(\*\*):Mehrfachzuordnung möglich.

## A1 Röntgenpulverbeugungsdaten von CO<sub>2</sub>-DOH

Symmetrie : hexagonal  
 Raumgruppe: *P6/mmm*  
 Gitterkonstanten:  $a = 13.876(3) \text{ \AA}$   $c = 11.2637(17) \text{ \AA}$

H	K	L	d[obs]	d[calc]	Int.[obs]	H	K	L	d[obs]	d[calc]	Int.[obs]
1	0	0	12.0293	12.0089	7.5	1	1	4	2.6079	2.6090	0.9
1	1	0	6.9374	6.9333	3.6	4	1	1	2.5963	2.5530	0.6
1	1	1	5.9052	5.9044	5.0	2	0	4	2.5495	2.5495	5.0
0	0	2	5.6303	5.6319	5.2	3	1	3	2.4922	2.4916	1.3
2	0	1	5.2995	5.2986	100.0	3	2	2	2.4749	2.4748	14.6
1	0	2	5.0991	5.0990	31.9	5	0	0	2.4014	2.4018	10.3
2	1	0	4.5394	4.5389	22.8	2	1	4	2.3914	2.3928	2.0
1	1	2	4.3711	4.3714	2.8	5	0	1	2.3477	2.3490	4.4
2	1	1	4.2107	4.2100	18.3	3	3	0	2.3123	2.3111	5.1
2	0	2	4.1075	4.1077	9.2	3	0	4	2.3038	2.3031	4.2
3	0	0	4.0033	4.0030	19.0	4	2	1	2.2234	2.2248	4.6
3	0	1	3.7710	3.7718	51.3	3	1	4	2.1534**		0.8
1	0	3	3.5823	3.5835	2.6	1	1	5	2.1434	2.1425	0.5
2	1	2	3.5339	3.5340	70.7	4	0	4	2.0540	2.0539	1.4
2	2	0	3.4671	3.4667	39.2	2	1	5	2.0189	2.0179	1.1
3	1	0	3.3288	3.3307	40.5	6	0	0	2.0018	2.0015	0.8
1	1	3	3.3038	3.3016	50.8	4	3	0	1.9743	1.9742	0.9
3	0	2	3.2627	3.2628	1.3	3	2	4	1.9687	1.9693	3.1
2	0	3	3.1832	3.1834	22.0	3	3	3		1.9681	
4	0	0	3.0026	3.0022	1.0	3	0	5	1.9629	1.9632	3.7
2	1	3	2.8934	2.8931	5.6	4	2	3	1.9424	1.9422	4.1
3	1	2	2.8666	2.8668	3.9	4	1	4	1.9183	1.9184	1.4
0	0	4	2.8146	2.8159	0.7	5	2	1	1.8955	1.8955	0.8
3	2	0	2.7547	2.7550	3.9	6	0	2	1.8861	1.8859	4.7
1	0	4	2.7411	2.7416	5.0	0	0	6	1.8767	1.8773	2.6
3	2	1	2.6760	2.6761	0.6	3	1	5	1.8666	1.8660	1.7
4	0	2	2.6493	2.6493	1.2						

(\*) :Cristobalit.

(\*\*):Mehrfachzuordnung möglich.



# Liste der Veröffentlichungen

unterteilt in Originalarbeiten, Berichte, Vorträge und Posterbeiträge

## a) Originalarbeiten

P. Behrens, **M. Hartl**, G. Wirnsberger, A. Popitsch, B. Pillep  
*Insertion compounds of metal halides with porosils: „Structured Gases“*  
Stud. Surf. Sci. Catal. 135 (2001).

M. Hermes, M. Lovric, **M. Hartl**, U. Retter, F. Scholz  
*On the Electrochemically Driven Formation of Bilayered Systems of Solid Prussian-Blue-Type Metal Hexacyanoferrates: A Model for Prussian Blue/Cadmium Hexacyanoferrate Supported by Finite Difference Simulations*  
J. Electroanal. Chem. 501 (2001): 193-204.

## b) Vorträge

**M. Hartl**, B. Pillep, M. Kämper, P. Behrens  
*Edelgase in kleinen Käfigen*  
Hirschegg-Festkörperseminar in Hirschegg, Österreich (2000).

**M. Hartl**, P. Behrens  
*Host-Guest Interaction in microporous SiO<sub>2</sub>*  
Chemistry Department, Argonne National Laboratory in Argonne, USA (2002).

## c) Berichte

B. Pillep, **M. Hartl**, P. Behrens

*Anharmonic Interatomic Potential of Br<sub>2</sub> Inserted into SiO<sub>2</sub> Host Frameworks Studied by BrK-Edge EXAFS*

HASYLAB Jahresbericht (1998): 775-776.

**M. Hartl**, J. Bauer, P. Behrens

*XAFS Spectroscopic Investigation of Layered Double Hydroxides of the Hydrocalumite Type*

HASYLAB Jahresbericht (1998): 841-842.

**M. Hartl**, B. Pillep, M. Kämper, P. Behrens

*XAFS Spectroscopic Investigation of Xenon and Krypton as Guest in the Cages of Clathrasils and Hexacyanoplatينات*

HASYLAB Jahresbericht (1998): 843-844.

**M. Hartl**, R. Jäger, P. Behrens

*XAFS Spectroscopic Investigations of AuCl<sub>3</sub> Inserted into a Zeosile (UTD-1)*

HASYLAB Jahresbericht (1999): 861-862.

**M. Hartl**, J. Bauer, P. Behrens

*XAFS Investigation on Layered Double Hydroxides of the Hydrocalumite Type [Ca<sub>4</sub>M<sub>2</sub><sup>III</sup>(OH)<sub>12</sub>][2 A<sup>-</sup> · H<sub>2</sub>O], M: Al, Ga*

HASYLAB Jahresbericht (1999): 823-824.

**M. Hartl**, S. Sommer, H. Hartl, P. Behrens

*CuK-XAFS on Iodocuprates(I) in CH<sub>3</sub>CN solution*

HASYLAB Jahresbericht (2000): 763-764.

**M. Hartl**, J. Bauer, P. Behrens

*XAFS Investigation on Layered Double Hydroxides of the Hydrocalumite Type [Cd<sub>4</sub>M<sub>2</sub><sup>III</sup>(OH)<sub>12</sub>][2 A<sup>-</sup> · H<sub>2</sub>O], M: Al, Ga, Cr*

HASYLAB Jahresbericht (2000): 831-832.

**M. Hartl**, B. Spandl, H.-J. Wölk, P. Behrens, H. Hartl, R. Schlögl  
*XAFS-Investigation of CuO-based engobes- the system CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at temperatures from 850 °C - 1150 °C*  
HASYLAB Jahresbericht (**2000**): 833-834.

**M. Hartl**, R. Jäger, V. Hufnagel, P. Behrens  
*XAFS Investigations of two Co complexes in microporous SiO<sub>2</sub>*  
HASYLAB Jahresbericht (**2000**): 809-810.

**M. Hartl**, B. Spandl, H.-J. Wölk, R. Schlögl, H. Hartl, P. Behrens  
*Quantitative evaluation of XANES Spectra of the system CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at temperatures from 850 °C - 1150 °C using a principal component analysis algorithm and linear combination analysis*  
HASYLAB Jahresbericht (**2000**): 785-786.

#### d) Poster

**M. Hartl**, C. Panz, G. Wirnsberger, P. Behrens  
*New Ways to Build Light-emitting Materials Based on Crystalline Structures with Cavities*  
Treffen des DFG Schwerpunktprogramms „Nanostrukturierte Wirt-Gast-Systeme“ in Bonn (**1998**).

P. Behrens, C. Haggmüller, **M. Hartl**, J. Dore  
*Deeply Supercooled Water Does Not Exhibit a Singularity in its Heat Capacity - A Journey Into No Man's Land*  
International Bunsen Discussion Meeting „Metastable Water “(**1999**).

**M. Hartl**, C. Panz, B. Pillep, P. Behrens  
*Luminescent Materials Based on Microporous Composites*  
Treffen des DFG Schwerpunktprogramms „Nanostrukturierte Wirt-Gast-Systeme“ in Bonn (**1999**).

**M. Hartl**, B. Pillep, M. Kämper, P. Behrens

*Xenon as Guest in the Cages of Clathrasils and Hexacyanoplatinates*

11. Deutsche Zeolith Tagung in Stuttgart (**1999**), Book of Abstracts.

**M. Hartl**, B. Pillep, M. Kämper, P. Behrens

*XAFS spectroscopic Investigation of Xenon and Krypton as Guests in the Cages of Clathrasils and Hexacyanoplatinates*

HASYLAB User meeting DESY/Hamburg (**1999**).

C. Kühn, O. Oellrich, **M. Hartl**, P. Behrens

*New Materials Based on Microporous Composites*

Treffen des DFG Schwerpunktprogramms „Nanostrukturierte Wirt-Gast-Systeme“ in Bonn (**2000**).

**M. Hartl**, B. Pillep, P. Behrens

*Noble gases as guest in clathrasils*

12. Deutsche Zeolith Tagung in München (**2000**), Book of Abstracts.

**M. Hartl**, J. Bauer, P. Behrens

*XAFS Investigations on Layered Double Hydroxides of the Hydrocalumite Type*

HASYLAB User Meeting DESY/Hamburg (**2000**).

H.-J. Wölk, B. Spandl, **M. Hartl**, G. Mestl, P. Behrens, H. Hartl, R. Schlögl

*Investigation of the system  $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  at temperatures from 850 °C - 1150 °C*

Jahrestagung der Archäologie und Denkmalpflege in Dresden (**2000**).

A. Basch, A. Popitsch, P. Knoll, **M. Hartl**, P. Behrens

*Iodine as structural probe for the inner surface of a zeolite*

Steirische Chemietage in Innsbruck (**2000**).

**M. Hartl**, B. Pillep, P. Behrens

*Noble gases as guest in clathrasils*

10. Treffen der Fachgruppe für Festkörperchemie und Materialforschung der GDCh in Münster (**2000**).



**M. Hartl**, B. Spandl, H.-J. Wölk, R. Schlögl, H. Hartl, P. Behrens  
*XAFS-Investigation of CuO-based engobes- the system CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at temperatures from 850 °C - 1150 °C CuO-type engobes*  
HASYLAB User Meeting DESY/Hamburg (**2001**).

A. Basch, A. Popitsch, P. Knoll, **M. Hartl**, P. Behrens  
*Characterization of Iodine Loaded Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> Exchanged Zeolite A*  
13. Deutsche Zeolith Tagung in Erlangen (**2001**), Book of Abstracts.

**M. Hartl**, C. Schmidt, E. Löffler, P. Behrens, W. Grünert  
*Chemical vapour deposition of indium halides into siliceous and aluminosilicate MFI structures*  
13. Deutsche Zeolith-Tagung in Erlangen (**2001**), Book of Abstracts.

**M. Hartl**, C. Schmidt, E. Löffler, P. Behrens, W. Grünert  
*Synthesis and characterization of insertion compounds of indium halides into siliceous and aluminosilicate MFI structures*  
13. International Zeolite Conference in Montpellier, Frankreich (**2001**), Book of Abstracts (Recent Research Reports).

**M. Hartl**, R. Jäger, P. Behrens  
*XANES- and EXAFS-investigations on zeolite-type materials prepared using complexes as structure directing agents*  
14. Deutsche Zeolith-Tagung in Frankfurt am Main (**2002**), Book of Abstracts.



---

**Name** Monika Andrea Hartl  
**geboren am** 26. Februar 1973  
**geboren in** Berlin  
**Eltern** Prof. Dr. Hans Hartl  
Dr. Erna Hartl, geborene Eiselt

**1979–1983** Grundschule St. Ludwig Berlin  
**1983–1992** Gymnasium Canisius Kolleg Berlin  
**1989–1990** Liberty Christian School Pensacola, Florida (USA)  
**1990** High School Diploma  
**1992** Abitur

**10/1992-09/1997** Studium der Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin  
**10/1994** Vordiplomprüfung im Fach Chemie  
**06/1995–09/1995** Praktikum Schering AG Berlin, Abteilung für Qualitätssicherung  
**1997** Diplomarbeit (Prof. Dr. F. Scholz und Prof. Dr. R. Stöber)  
Institut für Anorganische Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin  
Institut für Physikalische Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin  
*„Mischfällung und Ionenaustausch am Eisen(III)-cadmium-hexacyanoferrat(II)-System“*

**1997** Hauptdiplomprüfung im Fach Chemie  
**01/1998** Beginn der Promotion

**01/1997-09/1997** Wissenschaftliche Hilfskraft  
am Institut für Physikalische Chemie der Humboldt-Universität Berlin  
**01/1998-03/1998** Wissenschaftliche Mitarbeiterin  
am Institut für Anorganische Chemie der LMU München  
**seit 04/1998** Wissenschaftliche Mitarbeiterin  
am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

---



### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt, sämtliche Hilfsmittel angegeben und alle aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Inhalte als solche kenntlich gemacht zu haben.

Hannover am 28. April 2002

Monika Hartl