

Synthese von Zeosilen und ihre Anwendung zur selektiven Adsorption organischer Verbindungen

Dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Ralph Jäger

geboren am 12. Oktober 1970 in München

2002

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens

Korreferent: Prof. Dr. Werner Umland

Tag der mündlichen Prüfung: 05.02.2002

Inhaltsübersicht

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der selektiven Adsorption organischer Moleküle an Zeosilen, den rein silicatischen Endgliedern der Zeolithe. Die Zeosile Silicalit-1, Theta-1, ZSM-12, ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 wurden im Labormaßstab hergestellt und hauptsächlich durch Röntgenbeugungsmethoden charakterisiert. Anhand der definierten Porenabmessungen der kristallinen Materialien läßt sich eine Grenze ziehen, bis zu welcher Größe Gastmoleküle von einem bestimmten Zeosil adsorbiert werden können. Hat man ein Stoffgemisch aus kleinen und großen Molekülen vorliegen, so können die kleinen Moleküle selektiv an einem kleinporigen Adsorber abgetrennt und die großen Moleküle anschließend an einem großporigen Adsorber aufgenommen werden. Dieses gröbenselektive Trennverfahren wurde auf die äußerst komplexe Stoffklasse der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane angewandt, wo ein Stoffgemisch aus 210 Isomeren vorliegt. Mit den Zeosilen ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 gelingt eine vollständige Adsorption der Dioxine aus einem simulierten Abgasstrom und eine Auftrennung in verschiedene Größenklassen. Aufgrund der Toxizität dieser Verbindungsklasse wurden auch Proben mit höheren Beladungsgraden an Anthracen, 9-Methylantracen und 9,10-Dimethylantracen hergestellt, die als Modellsubstanzen die drei Größenklassen von Dioxinen repräsentieren. Hieran konnte durch thermogravimetrische Analyse der Beladungsgrad bestimmt und durch fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen Erkenntnisse über die Anordnung der Moleküle in den Kanälen der Zeosile gewonnen werden. Zur Beurteilung, bis zu welcher Größe Gastmoleküle von verschiedenen Zeosilen adsorbiert werden können, reichen die statischen (mittleren) Porenabmessungen nicht aus. Deshalb wurden für die verwendeten Zeosile die Gerüstynamik und für einige polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane die Moleküldynamik berechnet. Desweiteren sind Modellierungsmethoden auch geeignet, um das Trennverhalten von Zeolithen vorauszusagen. So wurden durch Rechnungen zum Diffusionsverhalten der Terpene Limonen und Carvon Erklärungen zum experimentellen Befund der schnelleren Adsorption von Limonen an dem Zeolithen ZSM-5 gefunden.

Schlagwörter: Zeosil, Adsorption, Dibenzo-*p*-dioxin, Anthracen, Trennverfahren

Abstract

The present work deals with the selective adsorption of organic molecules on zeosils, the pure silica end members of zeolites. The zeosils silicalite-1, theta-1, ZSM-12, ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 and UTD-1 were synthesized in laboratory scale and characterized mainly by X-ray diffraction methods. On the basis of the defined pore dimensions of the crystalline materials, a size limit can be set up to which guest molecules of a certain size can be adsorbed on a certain zeosil. In the case of a mixture of two substances consisting of small and large molecules, the small molecules can selectively be separated using a small pore adsorber, and, in a following step, the large molecules can be adsorbed on a large pore adsorber. This size-selective separation method was applied on the very complex class of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans, where the mixture contains 210 isomers. Using the zeosils ITQ-4, SSZ-24 and UTD-1 a complete adsorption of the dioxins from a simulated flue gas and a separation into different size classes is possible. Due to the toxicity of these compounds, samples with high loadings were prepared using anthracene, 9-methylanthracene and 9,10-dimethylanthracene as representatives for the three size classes of dioxins. The loading was determined by thermogravimetric analysis and the arrangement of the molecules in the channels of the zeosils was investigated by fluorescence spectroscopy. In order to decide up to which size guest molecules can be adsorbed by a certain zeosil, the static (mean) pore dimensions are not sufficient. Thus, for the zeosils used, the framework dynamics and for the some of the polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans the molecular dynamics were calculated. Molecular modeling methods are furthermore useful for predicting separation properties of zeolites. Calculation of the diffusion properties of the terpenes limonene and carvone gave an explanation of the faster adsorption of limonene to the zeolite ZSM-5, as found experimentally.

Keywords: zeosil, adsorption, dibenzo-*p*-dioxin, anthracene, separation methods

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsübersicht	I
Abstract	II
Danksagung	IX
Abkürzungsverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
2 Allgemeiner Teil	5
2.1 Poröse anorganische Festkörper	5
2.1.1 Einteilung der porösen anorganischen Festkörper nach Porengrößen . .	5
2.1.2 Porosile	5
2.1.3 Standardbildungsenthalpien	6
2.1.4 Strukturdirigierte Synthese	7
2.1.5 Struktur der verwendeten Zeosile	10
2.2 Dibenzo- <i>p</i> -dioxine und Dibenzofurane	16
2.2.1 Nomenklatur	16
2.2.2 Toxizität	18
2.2.3 Quellen	19
2.2.4 Bildung	20
2.2.5 Maßnahmen zur Verringerung der Emission	24
2.2.6 Physikalische Daten der PCDD/F	24
3 Experimenteller Teil	29
3.1 Synthese der strukturdirigierenden Agenzien	29
3.1.1 Synthese von N-Benzylchinuclidiniumhydroxid	29
3.1.2 Synthese von N(16)-Methylsparteiniumhydroxid	30

Inhaltsverzeichnis

3.1.3	Synthese von Decamethylcobaltoceniumhydroxid	31
3.2	Synthese der Zeosile	35
3.2.1	Synthese von Silicalit-1	35
3.2.2	Synthese von Theta-1	37
3.2.3	Synthese von ZSM-12	39
3.2.4	Synthese von ITQ-4	40
3.2.5	Synthese von SSZ-24	41
3.2.6	Synthese von CIT-5	44
3.2.7	Synthese von UTD-1	47
3.3	Beladung mit Anthracenen	51
3.4	Sorptionsversuche mit Dioxinen	54
3.4.1	Beladung	54
3.4.2	Analysenmethode	55
3.4.3	Aufarbeitung	55
3.4.4	Identifikation	57
3.4.5	Quantifizierung	57
3.4.6	Versuch 1: Beladung von UTD-1 mit 1,2,3,4-TCDD in einer Ampulle .	63
3.4.7	Versuch 2: Beladung von UTD-1 mit aus Flugasche freigesetzten Di- oxinen	64
3.4.8	Versuch 3: Beladung von Silicalit-1, ITQ-4 und UTD-1 mit aus Flug- asche freigesetzten Dioxinen	65
3.4.9	Versuche 4 bis 7: Beladung von ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen in Ampullen	67
3.4.10	Versuch 8: Beladung von CIT-5 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen	68
3.4.11	Versuch 9: Beladung von ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen	69
3.5	Modellierungsrechnungen	73
3.5.1	Gerüstdynamik von Zeosilen	75
3.5.2	Moleküldynamik von Dioxinen	76
3.5.3	Modellierungsrechnungen zur Adsorption von Limonen und Carvon an ZSM-5	77
3.5.4	Das Decamethylcobaltoceniumkation im UTD-1	81
3.6	Methoden und verwendete Geräte	82
3.6.1	Autoklaven	82

3.6.2	Umluftofen	82
3.6.3	GC/MS	82
3.6.4	Lichtmikroskopie	84
3.6.5	Rasterelektronenmikroskopie	85
3.6.6	Infrarot-Spektroskopie	85
3.6.7	Fluoreszenz-Spektroskopie	85
3.6.8	UV-Vis-Spektroskopie	86
3.6.9	Atomemissions-Spektroskopie	86
3.6.10	NMR-Spektroskopie	86
3.6.11	Stickstoffsorption	86
3.6.12	EXAFS/XANES-Spektroskopie	86
3.6.13	Röntgenbeugung	87
4	Ergebnisse und Diskussion	89
4.1	Charakterisierung der Zeosile	89
4.1.1	Silicalit-1	89
4.1.2	Theta-1	94
4.1.3	ZSM-12	95
4.1.4	ITQ-4	97
4.1.5	SSZ-24	101
4.1.6	CIT-5	106
4.1.7	UTD-1	111
4.2	Gerüstdynamik der Zeosile	128
4.2.1	Gerüstdynamik von ITQ-4	128
4.2.2	Gerüstdynamik von SSZ-24	133
4.2.3	Gerüstdynamik von CIT-5	135
4.2.4	Gerüstdynamik von UTD-1	141
4.3	Insertionsverbindungen von Anthracenen in Zeosilen	145
4.3.1	Untersuchungen zur Beladung von Zeosilen mit Anthracenen	146
4.3.2	Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen und Excimerbildung	152
4.3.3	Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen von Anthracen in Zeosilen	154
4.3.4	Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen von 9-Methylantracenen in Zeosilen	156
4.3.5	Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen von 9,10-Dimethylantracenen in UTD-1	158

Inhaltsverzeichnis

4.3.6	Übersicht	160
4.4	Dioxine	163
4.4.1	Größenbetrachtungen an PCDD/F	163
4.4.2	Versuch 1: Beladung von UTD-1 mit 1,2,3,4-TCDD in einer Ampulle	170
4.4.3	Versuch 2: Beladung von UTD-1 mit aus Flugasche freigesetzten Dioxinen	170
4.4.4	Versuch 3: Beladung von Silicalit-1, ITQ-4 und UTD-1 mit aus Flugasche freigesetzten Dioxinen	171
4.4.5	Versuche 4 bis 7: Beladung von ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen in Ampullen	175
4.4.6	Versuch 8: Beladung von CIT-5 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen	175
4.4.7	Versuch 9: Beladung von ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen	187
4.4.8	Übersicht	210
4.5	Terpene	211
4.5.1	Experimentelle Untersuchungen zur Adsorption von Limonen und Carvon an ZSM-5	212
4.5.2	Modellierungsrechnungen zur Adsorption von Limonen und Carvon an ZSM-5	213
5	Zusammenfassung und Ausblick	223
	Literaturverzeichnis	227
	Anhang	251
A.1	Meßergebnisse Dioxine	251
A.1.1	Versuch 2: Beladung von UTD-1 mit aus Flugasche freigesetzten Dioxinen	251
A.1.2	Versuch 3: Beladung von Silicalit-1, ITQ-4 und UTD-1 mit aus Flugasche freigesetzten Dioxinen	252
A.1.3	Versuche 4-7: Beladung von ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen in Ampullen	254
A.1.4	Versuch 8: Beladung von CIT-5 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen	255

A.1.5	Versuch 9: Beladung von ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen	261
A.2	Pulver-Röntgenbeugungsdaten	269
A.2.1	Silicalit-1, as-synthesized	269
A.2.2	Silicalit-1, calciniert	270
A.2.3	Theta-1, as-synthesized	272
A.2.4	Theta-1, calciniert	273
A.2.5	ZSM-12, as-synthesized	274
A.2.6	ZSM-12, calciniert	276
A.2.7	ITQ-4, as-synthesized	278
A.2.8	ITQ-4, calciniert	280
A.2.9	SSZ-24, hergestellt im Hydroxid-Medium, as-synthesized	281
A.2.10	SSZ-24, hergestellt im Hydroxid-Medium, calciniert	282
A.2.11	SSZ-24, hergestellt im Hydroxid-Medium, calciniert, verdoppelte Zell- parameter	283
A.2.12	SSZ-24, hergestellt im Fluoridmedium, as-synthesized	284
A.2.13	SSZ-24, hergestellt im Fluoridmedium, calciniert	286
A.2.14	SSZ-24, hergestellt im Fluoridmedium, calciniert, verdoppelte Zellpa- rameter	287
A.2.15	CIT-5, hergestellt im Hydroxid-Medium, as-synthesized	288
A.2.16	CIT-5, hergestellt im Hydroxid-Medium, calciniert	289
A.2.17	CIT-5, hergestellt im Fluorid-Medium, as-synthesized	291
A.2.18	CIT-5, hergestellt im Fluorid-Medium, calciniert	292
A.2.19	UTD-1, hergestellt im Hydroxidmedium, as-synthesized	293
A.2.20	UTD-1, hergestellt im Hydroxidmedium, calciniert, monoklin	296
A.2.21	UTD-1, hergestellt im Hydroxidmedium, calciniert, orthorhombisch	298
A.2.22	UTD-1, hergestellt im Fluoridmedium, as-synthesized	299
A.2.23	UTD-1, hergestellt im Fluoridmedium, calciniert, monoklin	302
A.2.24	UTD-1, hergestellt im Fluoridmedium, calciniert, orthorhombisch	304
A.3	Einkristall-Röntgenbeugung an as-synthesized UTD-1F	306

Inhaltsverzeichnis

Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Peter Behrens möchte ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis danken. Obwohl der Umzug von der LMU München an die Universität Hannover mit einem erheblichen Zeitaufwand verbunden war, war der Wechsel der Universität und damit auch der Stadt auf jeden Fall eine bereichernde Erfahrung. Ebenfalls bedanken will ich mich für die Ermöglichung zur häufigen Teilnahme an wissenschaftlichen Veranstaltungen, wobei man den Wert der Tagungen zur wissenschaftlichen Diskussion mit Kollegen mit jeder Veranstaltung mehr zu schätzen lernt. In diesem Zusammenhang konnte ich auch vom Perfektionismus von Prof. Dr. Peter Behrens profitieren, den er beim Erstellen von Dokumenten und Präsentationen aufbringt.

Bei Prof. Dr. Werner Urland bedanke ich mich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Bei Prof. Dr. Antonius Kettrup und Dr. Karl-Werner Schramm bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme im Institut für Ökologische Chemie an der GSF Neuherberg und zur Ermöglichung der Durchführung der Adsorptionsexperimente mit Dioxinen. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich bei Bernhard Henkelmann für die Durchführung der Messungen zur Dioxinanalytik und die unermüdliche Beantwortung meiner Fragen. Prof. Dr. Dieter Lenoir möchte ich für die viele Zeit danken, die er sich für zahlreiche Diskussionen über Themen zu Dioxinen genommen hat.

Prof. Dr. Cristoph Bräuchle, Dr. Fred-Walter Deeg und Christian Seebacher gebührt Dank für die Untersuchungen an Zeosil-Kristallen in Bezug auf ihre Tauglichkeit für die Insertion von Farbstoffen und die Einzelmolekülspektroskopie sowie Aufnahmen mit dem Konfokalmikroskop.

Dr. Edgar Hofer und seinen Mitarbeiterinnen aus der organischen Chemie danke ich für die Aufnahme der Lösungs-NMR-Spektren.

Thorsten Haase aus der analytischen Chemie danke ich für die Messung des Cobalt-Gehalts einiger Proben mittels Atomemissions-Spektroskopie.

Bei Prof. Dr. Michael Binnewies bedanke ich mich für die Zurverfügungstellung der Ther-

Danksagung

mogravimetrie und des Fluoreszenzspektrometers.

Bei Dr. Rudolf Wartchow bedanke ich mich für die röntgenographischen Messungen der UTD-1F-Kristalle und die intensiven Bemühungen bei der Verfeinerung der Daten.

Uwe Löhr und Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt danke ich für die Herstellung spezieller Geräte, ohne denen ein Teil der präparativen Arbeiten nicht möglich gewesen wäre.

Bei den Kolleginnen und Kollegen (und ehemaligen Kollegen) Stephan Altmaier, Songül Altunay, Petra Bärnreuther, Dr. Gert Balzer, Hans Bauer, Birgit Beiße, Dr. Hartmut Ehrhardt, Monika Hartl, Clemens Kühn, Ramona Nechifor, Olaf Oellrich, Vera Rulle, Dr. Gallus Schechner, Dr. Andreas Schneider und Carsten Tintemann bedanke ich mich für die Unterstützung bei sonstigen Messungen und Arbeiten und ansonsten für die schöne gemeinsame Zeit in Hannover.

Bei Jens Wiekhorst, der als studentische Hilfskraft in unserer Arbeitsgruppe angestellt war, bedanke ich mich für die zeitaufwendige Synthese einiger SDAs. Meinen Praktikantinnen und Praktikanten Gernot Höhne, Benjamin Oelze, Thomas Krüger, Sandra Krzewinski und Katharina Brandt danke ich für ihr gezeigtes Engagement.

Gerne erinnere ich mich auch an unseren Mittags-Cappuccino mit den ehemaligen Münchner Kollegen Dr. Andreas Glaue, Dr. Christian Haggemüller, Dr. Volker Hufnagel, Dr. Christian Panz und Dr. Bernhard Pillep in der Musikhochschule in München zurück.

Abkürzungsverzeichnis

A	Anthracen
AAD	1-Aminoadamantan
ASE	Accelerated Solvent Extraction
AFI	Strukturcode des AlPO-5 (poröses Aluminiumphosphat)
Å	Angström, 10^{-10} m
calc.	calciniert
CFE	Consistent Forcefield
CFI	Strukturcode des CIT-5
CIT-5	California Institute of Technology-5
COMPASS	Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies
cp	Cyclopentadienyl
CP	Cross Polarization
cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Tag
<i>d</i>	Abstand
<i>d</i> _{ber}	berechneter <i>d</i> -Wert
<i>d</i> _{eff}	effektiver Porendurchmesser
<i>d</i> _{exp}	experimentell ermittelter <i>d</i> -Wert
<i>d</i> _{pro}	projizierter Porendurchmesser
D	Debye
δ	chemische Verschiebung
DAH	1,6-Diaminohexan
DCDD	Dichlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
DCDF	Dichlordibenzofuran
DDR	Strukturcode des Deca-Dodecasil-3R

Abkürzungsverzeichnis

DEA	Diethylamin
DMA	9,10-Dimethylantracen
DON	Strukturcode des UTD-1F
E_A	Aktivierungsenergie
E_{WW}	Wechselwirkungsenergie
E_{pot}	potentielle Energie
E_{rel}	relative Energie
ESFF	Extensible Systematic Forcefield
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FT	Fourier-Transformierte
h_{eff}	effektive Höhe
HpCDD	Heptachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
HpCDF	Heptachlordibenzofuran
HPDEC	High Power Proton Decoupling
HxCDD	Hexachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
HxCDF	Hexachlordibenzofuran
I	Intensität
I_{rel}	relative Intensität
I-TEF	Internationale Toxizitätsäquivalentfaktoren
IFR	Strukturcode des ITQ-4
ITQ-4	Instituto de Tecnología Química-4
IR	Infrarot
λ	Wellenlänge
MA	9-Methylantracen
MAS	Magic-Angle Spinning
MCDD	Monochlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
MCDF	Monochlordibenzofuran
MFI	Strukturcode des ZSM-5 bzw. Silicalit-1 (Mobil Five)
MO	Molekülorbital
MTW	Strukturcode des ZSM-12
NBA	<i>n</i> -Butylamin
NMR	magnetische Kernresonanz
OCDD	Octachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
OCDF	Octachlordibenzofuran
p.a.	pro analysi

PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD	Polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine bzw. Pentachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane bzw. Pentachlordibenzofuran
PCE	Polychlorierte Diphenylether
PFA	Perfluoralkoxycopolymer
pract.	rein, $\approx 97\%$, Mindestgehalt 95%
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon [®])
puriss.	Reinheitsgrad für Analyse, $\approx 99\%$, Mindestgehalt 98%
purum	reinst, $\approx 98\%$, Mindestgehalt 96%
REM	Rasterelektronenmikroskop
SDA	strukturdirigierendes Agens
SSZ-24	Socal (Standard Oil of California) Synthetic Zeolite-24
<i>t</i>	Zeit
<i>T</i>	Temperatur
TCDD	Tetrachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
TCDF	Tetrachlordibenzofuran
TE	Toxizitätsäquivalent
THF	Tetrahydrofuran
TON	Strukturcode des Theta-1
TPABr	Tetrapropylammoniumbromid
TriCDD	Trichlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
TriCDF	Trichlordibenzofuran
UTD-1	University of Texas at Dallas-1
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure
XRD	X-Ray Diffraction
z.A.	zur Analyse
z.R.	zur Rückstandsanalyse
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5

Abkürzungsverzeichnis

1 Einleitung

Die Zeosile gehören zu einer, seit der ersten Synthese eines nicht natürlich vorkommenden Zeolithen von BARRER im Jahr 1948, ständig wachsenden Gruppe von anorganischen Materialien mit offenen Gerüsten.^[1] Diese Materialien basieren auf mehr als 25 verschiedenen Elementen des Periodensystems und bieten ein breites Spektrum an chemischen und physikalischen Eigenschaften. Am Aufbau der Gerüste sind Hauptgruppenelemente wie Silicium, Aluminium, Gallium, Indium und Zink sowie Übergangsmetalle wie Vanadium, Molybdän, Cobalt und Eisen in der Form von Oxiden, Sulfiden, Chloriden, Nitriden und Phosphaten beteiligt. Während tetraedrische Gerüststrukturen, wie die Alumophosphate, Zeolithe und Zeosile, aus eckenverknüpften $[TO_4]$ Tetraedern bestehen, enthalten die aus anderen Elementen gebildeten offenen Gerüststrukturen auch oktaedrische $[XO_6]$, fünffach koordinierte $[XO_5]$, pyramidale $[XO_4]$ oder dreifach koordinierte $[XO_3]$ Polyeder.^[2]

Klassische Zeolithe werden durch Hydrothermalsynthese aus stark basischen Alumosilicat-Gelen hergestellt, wobei hydratisierte Alkali- und Erdalkalimetalle als Strukturdirektoren wirken. Mit diesen Strukturdirektoren liegt eine relativ unspezifische Wirt-Gast-Wechselwirkung vor. Mit dem Einsatz organischer Moleküle und Kationen als strukturdirigierende Agentien lassen sich Keimbildung und Kristallwachstum der Zeolithe besser steuern. Jedoch bleibt die Synthese der in dieser Arbeit hergestellten Zeosile, selbst wenn Synthesevorschriften in der Literatur beschrieben sind, sehr aufwendig. Oft muß ausgehend von der vorliegenden Synthesevorschrift eine *scale-up*- bzw. *scale-down*-Optimierung durchgeführt und Syntheseparameter müssen für das Produkt je nach gewünschter Ausbeute, Kristallgröße oder Kristallinität angepaßt werden. Mit der Wahl einer geeigneten Silicatquelle, eines geeigneten Mineralisators und eines geeigneten strukturdirigierenden Agens stehen zusammen mit verschiedenen Zusammensetzungen dieser Komponenten in Bezug auf die eingesetzte Wassermenge eine Vielzahl von Syntheseparametern zur Auswahl. Zudem können Synthesetemperatur und Synthesezeit sowie eventuell die Zugabe von Impfkristallen oder die teilweise nötige Durchmischung während der Hydrothermalsynthese variiert werden.

Einleitung

Aufgrund der Anwendungsmöglichkeiten der Zeolithe als Ionenaustauscher, zur Adsorption und zur Katalyse kommt ihnen in der Gruppe der offenen Gerüste eine dominierende Rolle zu. CHEETHAM et al.^[2] geben eine Aufstellung wichtiger Anwendungen von Alumosilicaten.

- Als Ionenaustauscher werden hydratisierte Zeolithe in Waschmitteln, Wasserenthärtern, als Tierfutterzusatz (z.B. Sorption von Zearalenon an Crospovidon, Montmorillonit u.a.^[3]) und zur Entsorgung radioaktiver Abfälle (z.B. Cs und Sr mit Clinoptilolith) angewendet.
- Molekularsiebanwendungen mit dehydratisierten Zeolithen sind die Lufttrennung (Trennung von N₂ und O₂ mit Lithium-ausgetauschtem Zeolith X), als Trockenmittel, zur Schwefelentfernung aus natürlichen Gasen und zur Trennung von Fluorkohlenwasserstoffen.
- Die Katalyse mit dehydratisierten Zeolithen findet Einsatz beim katalytisches Cracken in der Petrochemie (Zeolith Y), bei der Xylolisomerisierung (H-ZSM-5), der Butenisomerisierung (H-FER), der Herstellung von Benzin aus Methanol (H-ZSM-5), der Herstellung von Hydrochinon aus Phenol (Titanosilicate) und „Denox“-Reaktionen (Cu-ZSM-5, Co-FER).

Da die Adsorption organischer Verbindungen einen wesentlichen Teil dieser Arbeit darstellt, sollen die Adsorptionseigenschaften kurz herausgegriffen und einige Beispiele aus der Literatur vorgestellt werden. Bei gezielter Anwendung ist ein Einsatz als Trennverfahren möglich.

MORRIS und HUDDERSMAN^[4] haben die Adsorption von Toluol und Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan) an Zeolith NaY aus Lösung untersucht. Als Lösemittel wurde das Triisopropylbenzol verwendet, das selbst zu groß ist, um in die Poren von Zeolith NaY (Porendurchmesser 7.4 Å) eindringen zu können. Die Wechselwirkung eines Moleküls innerhalb eines Zeolithen mit den Gerüstatomen ist um so stärker, je genauer das Sorbat in die Hohlräume des Zeolithen paßt. Man erhält eine stärkere Wechselwirkung für Lindan (4.9 Å × 6.9 Å × 7.9 Å), da sich für das kleinere Toluol (3.7 Å × 6.2 Å × 7.5 Å) mit einem größeren Abstand zwischen Molekül und Gerüst die Wechselwirkung stark verringert. Da der Zeolith NaY (wie alle Zeolithe mit hohem Aluminiumgehalt) sehr leicht Wasser aufnimmt, wurde für die Adsorptionsexperimente bereits der mit Wasser beladene Zeolith NaY eingesetzt. Von dem größeren und polareren Lindan wurden zwei Drittel des Wasser aus den Hohlräumen des Zeolithen verdrängt, während von Toluol nur die Hälfte des Wassers ersetzt wurde.

Als weiteres Beispiel sei die Trennung der Sterole β -Sitosterol (7.5 Å) und Campesterol (6.3 Å) von BEREZIN et al.^[5] an Zeolith NaY aus wäßriger Lösung genannt. Die beiden Sty-

role unterscheiden sich lediglich durch eine Methylgruppe in der Seitengruppe und sind durch andere Methoden nur äußerst schwierig zu trennen.

MUNSCH et al.^[6] geben Beispiele zur Adsorption und Trennung von Aminosäuren an verschiedenen Zeolithen. Aus wäßriger Lösung wurden Leucin und Phenylalanin getrennt. Zusätzlich zu den Wechselwirkungen der nicht-polaren Seitenketten der adsorbierten Aminosäuren treten elektrostatische Wechselwirkungen der positiv geladenen Ammoniumkopfgruppe mit der negativ geladenen Oberfläche des Zeolithen auf. Eine entscheidende Rolle kann die Wahl eines geeigneten pH-Werts spielen, da z.B. Glutaminsäure, die eine zweite Carboxylgruppe in der Seitenkette enthält, nur unter sauren Bedingungen adsorbiert wird.

In dieser Arbeit wurde die gröbenselektive Adsorption der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane an die Zeosile ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 untersucht. Wie später beschrieben wird, lassen sich die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane in drei Größenklassen einteilen, von denen, abhängig von den Porenabmessungen der Zeosile, nur bestimmte Isomere adsorbiert werden. Aufgrund der hohen Toxizität dieser Verbindungen sind die Experimente nur in einem speziell dafür ausgerüsteten Labor möglich. Zudem läßt sich der Beladungsgrad der Zeosile mit diesen Verbindungen nur in sehr niedrigen Konzentrationen erreichen. Daher wurden Anthracen, 9-Methylantracen und 9,10-Dimethylantracen, als Moleküle mit ähnlichen Abmessungen wie polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine der beschriebenen drei Größenklassen, zur Beladung der Zeosile in hohen Konzentrationen eingesetzt. Hieran konnte durch thermogravimetrische Analyse der Beladungsgrad bestimmt und durch fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen Erkenntnisse über die Anordnung der Moleküle in den Kanälen der Zeosile gewonnen werden.

Modellierungsmethoden können auf der Suche nach formselektiven Zeolithen für die katalytische Synthese organischer Moleküle helfen. Erste Einblicke in ein System erhält man durch die visuelle Darstellung mittels *molecular graphics*. Durch *molecular mechanics*-Rechnungen fanden HORSLEY et al.^[7] Mordenit als vielversprechenden Katalysator für die Isopropylierung von Naphthalin. Das gewünschte 2,6-Diisopropylnaphthalin besitzt eine kleinere Aktivierungsenergie für die Diffusion in den Kanälen des Zeolithen Mordenit als das 2,7-Diisopropylnaphthalin und im Experiment ergab sich für die katalytische Reaktion ein Produktverhältnis von 2.5 zugunsten des 2,6-Diisopropylnaphthalins. NAKAZAKI et al.^[8] simulierten das dynamische Verhalten von Benzol, Toluol, *o*-, *m*- und *p*-Xylol in ZSM-5. Für die größeren Isomere *m*- und *p*-Xylol ist Aktivierungsenergie für die Diffusion erheblich erhöht, wodurch sich die Xylolisomerisierung zum *p*-Xylol erklären läßt.

In dieser Arbeit wurde die Trennung der Terpene Limonen und Carvon an dem Zeolithen ZSM-5 durch Modellierungsmethoden untersucht, wobei für das Diffusionsverhalten

Einleitung

der beiden Terpene in den Kanälen von ZSM-5 die Aktivierungsenergie für die Diffusion eine entscheidende Rolle spielt. Die schnellere Beladung von ZSM-5 mit Limonen aus wässriger Lösung, wie sie experimentell von LATZA et al.^[9-12] gefunden wurde, kann als Trennverfahren für ein Stoffgemisch aus Limonen und Carvon genutzt werden.

Durch die definierte Anordnung von Gastmolekülen in den Poren der Zeotype kann man neue Materialien erhalten, die in dieser Form Eigenschaften aufweisen, die sonst für die Einzelverbindungen nicht beobachtet werden. Einen interessanten Effekt beobachteten MARLOW und CARO^[13,14] im Composit-Material von *p*-Nitroanilin in AlPO₄-5, einem Zeotyp mit Aluminiumphosphatgerüst. Das Composit-Material zeigt die nicht-lineare optische Eigenschaft der Frequenzverdopplung, die für Anwendungen in der Lasertechnik eine große Rolle spielt. Das reine *p*-Nitroanilin zeigt zwar eine starke Hyperpolarisierbarkeit, eine wichtige Voraussetzung für die Frequenzverdopplung, kann jedoch aufgrund seiner zentrosymmetrischen Kristallstruktur keinen makroskopischen Frequenzverdopplungseffekt erzeugen. Die Dipole der in die Kanäle von AlPO₄-5 insertierten *p*-Nitroanilin-Moleküle besitzen alle die gleiche Orientierung. Es zeigen immer die Nitro- und die Amino-Gruppe nachfolgender Moleküle aufeinander. Man beobachtet einen starken Frequenzverdopplungseffekt mit eindeutiger Abhängigkeit von der Orientierung des sechseckigen, stäbchenförmigen Kristalls, in dem alle Kanäle parallel zueinander und parallel zur Längsachse des Kristalls verlaufen.

Während das in dieser Arbeit untersuchte Anthracen als Reinstoff im kristallinen Zustand keine Excimere bildet, konnte die Excimeremission, für deren Auftreten zwei Anthracenmoleküle parallel übereinander liegen müssen, in den Kanälen des Zeosils UTD-1 nachgewiesen werden.

So werden bestimmt in der Zukunft weitere neue Anwendungen in den Bereichen magnetischer, optischer oder elektronischer Eigenschaften aus der Anordnung von Gastmolekülen in den hochgradig organisierten Porenstrukturen der Zeotype zu erwarten sein.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Poröse anorganische Festkörper

2.1.1 Einteilung der porösen anorganischen Festkörper nach Porengrößen

Poröse anorganische Feststoffe werden nach IUPAC anhand der Größe ihrer Poren in drei Kategorien eingeteilt:^[15,16]

- Makroporen mit Porengrößen zwischen 50 und 100 nm,
- Mesoporen mit Porengrößen zwischen 2 und 50 nm,
- Mikroporen mit Porengrößen unter 2 nm.

Poröse Gele und Gläser liegen aufgrund ihrer Porengröße im meso- bis makroporösen Bereich. Jedoch besitzen sie eine breite Porenweitenverteilung.^[17,18] Ebenfalls eine breite Porenweitenverteilung im mesoporösen Bereich besitzen die verstreuten Schichtsilicate (*pillared clays*), die durch eine Intercalation von oligomeren Kationen, wie z.B. dem Keggin-Ion $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ gebildet werden. Diese verstreuten Schichtsilicate besitzen zusätzlich Mikroporen mit relativ enger Porenweitenverteilung.^[19,20] Eine schmalere Porenweitenverteilung im mesoporösen Bereich besitzen die M41S-Materialien.^[21,22] Im mikroporösen Bereich findet man die amorphen mikroporösen Mischoxide mit etwas breiterer Porenweitenverteilung^[23,24] sowie die kristallinen Porolithe, Porosile und Poroalpos mit kristallographisch streng definierten Porenweiten.^[25]

2.1.2 Porosile

Die in dieser Arbeit verwendeten Porosile sollen näher beschrieben werden. Anhand der Porengröße wird eine weitere Unterteilung der Porosile in Zeosile und Clathrasile vorgenommen.^[26]

2 Allgemeiner Teil

Die Clathrasile besitzen eine käfigartige Porengeometrie, während die Zeosile eine kanalartige Porengeometrie besitzen. Die Verbindungsfenster zwischen den Hohlräumen der Clathrasile bestehen im allgemeinen maximal aus Sechser-Ring-Fenstern. Bei dieser Größe der Verbindungsfenster ist keine Sorption bzw. Desorption von organischen Molekülen möglich. Die Zugangsfenster zu den Poren der Zeosile bestehen per Definition mindestens aus Achter-Ring-Fenstern. Ab einem Achter-Ring-Fenster ist die Sorption bzw. Desorption kleiner Moleküle wie CO_2 und H_2O möglich.

Die Porosile (Zeosile) $\text{M}[\text{SiO}_2]$ können auch als rein silicatische Endglieder der Porolithen (Zeolithe) $\text{A}^{x+}[\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2]^{x-} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ beschrieben werden. Während im Alumosilicatgerüst der Porolithen die Ladung des Gerüsts durch Gegenionen (A^{x+}) ausgeglichen wird, erhält man für ein vollständig verknüpftes Siliciumdioxidgerüst keine resultierende Ladung. Als M sind in der Formel der Porosile neutrale Gastmoleküle dargestellt. Die Kationen in den Zeolithen können ausgetauscht werden, hieraus resultiert der Ionenaustausch als wichtige technische Anwendung der Zeolithe.^[27,28] Aufgrund ihres geladenen Gerüsts besitzen die Zeolithe hydrophile Eigenschaften. Die Adsorption polarer Moleküle ist stark begünstigt. Zwischen dem Zeolith und dem adsorbierten Molekül herrschen starke elektrostatische Wechselwirkungen. Aufgrund dieser Eigenschaften können Zeolithe als Trockenmittel eingesetzt werden.^[27,28] Durch das neutrale Gerüst der Zeosile ergeben sich hydrophobe Eigenschaften. Hier ist die Adsorption unpolarer Moleküle begünstigt. Zwischen Zeosil und adsorbiertem Molekül treten nur schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen auf. Diese Eigenschaften kann man sich zunutze machen, um unpolare Moleküle aus wäßriger Lösung zu adsorbieren, ohne den Wirt sofort vollständig mit dem polaren Lösemittel zu beladen. Eine wichtige technische Anwendung aufgrund der die Zeolithe eine weitaus größere Bedeutung als die Zeosile besitzen, ist die Katalyse an sauren Zentren, die den Zeosilen aufgrund ihrer vollständig verknüpften Siliciumdioxidstruktur vollständig fehlt. Andererseits weisen aber die Zeosile gerade wegen dieser vollständigen Verknüpfung im allgemeinen eine höhere thermische Stabilität als die Zeolithe auf. Beiden gemeinsam ist als wichtigster Punkt die große innere Oberfläche, an der alle beschriebenen Reaktionen wie Ionenaustausch, Adsorption und Katalyse, ablaufen. Die besonderen größenselektiven Eigenschaften dieser mikroporösen Verbindungen resultieren aus den exakt definierten Porenabmessungen dieser kristallinen Materialien.

2.1.3 Standardbildungsenthalpien

Die molaren Standardbildungsenthalpien einiger Zeolithe wurden von PETROVIC et al.^[29] durch Hochtemperatur-Kalorimetrie in Bleiborat bei 977 K bestimmt. Tabelle 2.1 zeigt die Standardbildungsenthalpien einiger Zeosile im Vergleich zu den dichten Phasen Quarz, Cristo-

balit und Tridymit. Der von PATARIN et al.^[30] durch Tieftemperatur-Kalorimetrie im sauren Medium erhaltene Wert für Silicalit-1 (ZSM-5) erscheint in Bezug auf Tridymit, Cristobalit und Quarz zu stark negativ.

Tabelle 2.1. Standardbildungsenthalpien einiger Zeosile im Vergleich zu Quarz, Cristobalit und Tridymit.

Modifikation	$\Delta H_f / \text{kJ mol}^{-1}$			
ZSM-12	$-902.0 \pm 1.3^{[29]}$			
Silicalit-1	$-902.5 \pm 1.3^{[29]}$	$-905.2 \pm 0.8^{[31]}$	$-908.5 \pm 1.7^{[30]}$	$-900.5 \pm 0.3^{\text{ber}[32]}$
SSZ-24	$-903.5 \pm 1.3^{[29]}$			
Tridymit	$-907.5^{[33]}$			
Cristobalit	$-907.9^{[34]}$			
Quarz	$-910.7 \pm 1.0^{[35]}$			

Die kleinen Unterschiede der Standardbildungsenthalpien der Zeosile im Vergleich zur bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilen Siliciumdioxidmodifikation, dem Quarz, lassen sich nicht einheitlich über die Dichte des Gerüsts, das molare Volumen oder die durchschnittlich auftretenden Si-O-Si-Winkel beschreiben. Jedoch führt im ZSM-12 das Auftreten von Si-O-Si-Winkeln von mehr als 140° zu einer energetischen Destabilisierung. Die in Tabelle 2.1 gezeigten Zeosile sind im Vergleich zum Quarz um ca. 7–9 kJ/mol destabilisiert und liegen (im Vergleich untereinander) in einem ähnlichen Bereich. Dies bedeutet für die Rolle des SDAs während der Synthese der Zeosile, daß es nicht nur die Struktur stabilisiert, sondern durch kinetische Kontrolle die Reaktion in eine bestimmte Richtung lenkt.^[29]

2.1.4 Strukturdirigierte Synthese

Unter hydrothermalen Bedingungen bei 200°C entstehen aus einer reinen Silicatlösung, die kein SDA enthält, dichte Phasen wie Keatit, Cristobalit und Quarz.^[36] Erst durch den Einsatz der SDAs ist es möglich, abweichend vom thermodynamischen Endprodukt, durch kinetische Kontrolle ein bestimmtes Produkt zu erhalten.

Oft bestimmt die Geometrie des SDAs die Dimensionalität des Zeosils. Kugelförmige SDAs bilden Clathrasile mit kugelförmigen Hohlräumen, deren Hohlraumvolumen von der Größe des SDAs abhängt. Linear aufgebaute SDAs bilden bevorzugt Zeosile mit einem eindimensionalen Kanalsystem, wobei der Durchmesser der Kette den Porendurchmesser des Kanals

2 Allgemeiner Teil

bestimmt. Schließlich führen SDAs mit verzweigter Struktur zu mehrdimensionalen Kanalsystemen, bei denen die Kanäle untereinander verbunden sind.^[37] Abweichend von diesen Regeln können aber z.B. die dreidimensionale Kanalstruktur des Silicalit auch mit dem linearen 1,6-Diaminohexan oder die eindimensionalen Kanäle des UTD-1 mit dem eher sphärischen Decamethylcobaltoceniumkation synthetisiert werden.

Früher wurden die SDAs auch als Template bezeichnet, dieser Begriff sollte jedoch nach DAVIS und LOBO^[38] vorsichtig verwendet werden. Hier wurde im Zusammenhang mit der strukturdirigierenden Synthese folgende Klassifizierung vorgeschlagen:

- Template wirken als molekulare Schablonen, zwischen Wirt und Templat besteht eine ein-eindeutige Beziehung. Ein bestimmtes Templat dirigiert nur eine einzige Gerüststruktur und diese wiederum wird nur durch dieses Templat dirigiert.
- Strukturdirigierende Agenzien sind entscheidend am Keimbildungsprozeß beteiligt und beeinflussen daher direkt die Produktbildung. In Abhängigkeit von den Synthesebedingungen können aber durchaus verschiedene Kristallstrukturen entstehen. Eine Kristallstruktur kann auch durch verschiedene strukturdirigierende Agenzien erhalten werden.
- Poren- und Lückenfüller wirken strukturstabilisierend und erhöhen die kinetische Stabilität der Wirtstruktur. Sie haben jedoch keinen entscheidenden Einfluß auf den Keimbildungsprozeß.

Als weitere Klasse können noch die Hilfsgase genannt werden. Diese werden in kleine Hohlräume der Gerüststrukturen eingebaut und haben nur einen geringen Einfluß auf die Stabilität der Produkte. Sie können zu einer kürzeren Reaktionszeit und zu einer höheren Kristallinität des Produkts führen.^[39]

Nach LIEBAU^[40] sollten die Template bzw. strukturdirigierenden Agenzien in Molekülgröße und -form möglichst genau zur gewünschten Porengröße passen. Sie sollten eine möglichst große Steifheit bzw. konformative Stabilität und eine hohe Polarisierbarkeit bzw. Basizität aufweisen. Sie müssen im Reaktionsmedium hinreichend löslich sein und unter den Reaktionsbedingungen eine ausreichende chemische Stabilität beweisen. Von DAVIS und LOBO^[38] wurde zu den Faktoren, die die Qualität des Templats bzw. strukturdirigierenden Agens beeinflussen, die geringe Fehlordnungstendenz ergänzt. Nach BEHRENS et al.^[41] verbessert sich die Güte eines Templats bzw. strukturdirigierenden Agens entscheidend durch Maximierung der N–H \cdots O–Si- und C–H \cdots O–Si-Kontakte sowie einer Minimierung der repulsiven Kontakte.

Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten SDAs und den damit hergestellten Zeosilen.

Tabelle 2.2. Verwendete SDAs der im Rahmen dieser Arbeiten synthetisierten Zeosile.

SDA	Zeosil
Tetrapropylammoniumkation	Silicalit-1
1,6-Diaminohexan	Theta-1
Diethylamin	
<i>n</i> -Butylamin	
N-Benzylchinuclidiniumkation	ITQ-4
4,4'-Trimethylen-dipiperidin	ZSM-12
N-Methylsparteiniumkation	SSZ-24, CIT-5
Decamethylcobaltoceniumkation	UTD-1

2 Allgemeiner Teil

2.1.5 Struktur der verwendeten Zeosile

In Tabelle 2.3 sind der Gerüsttyp (Drei-Buchstaben-Code nach der *International Zeolite Association* (IZA)), die Dimensionalität und die Ringgröße (Anzahl an Siliciumatomen) für die in dieser Arbeit hergestellten Zeosile angegeben.

Bei den in Tabelle 2.3 aufgelisteten Zeosilen treten eindimensionale Kanalsysteme und ein dreidimensionales Kanalsystem auf. Bei den eindimensionalen Kanalsystemen verlaufen lineare, parallel zueinander angeordnete Kanäle durch die Struktur. Beim dreidimensionalen Kanalsystem des Silicalit-1 treten zwei Sorten von Kanälen auf, die senkrecht zueinander verlaufen. Ein linearer und ein sinusoidaler Kanal sind miteinander zu einem dreidimensionalen Kanalsystem verknüpft. Abbildung 2.1 zeigt das dreidimensionale Kanalsystem von Silicalit-1 im Vergleich zu dem eindimensionalen Kanalsystem von ZSM-12.

Die Abbildungen 2.2 bis 2.5 zeigen jeweils einen Ausschnitt aus der Struktur von ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 mit Blickrichtung entlang des Kanals, einen Ausschnitt des Kanals in der Seitenansicht und die Pore, die das Zugangsfenster zu dem Kanal bildet.

Tabelle 2.3. Gerüsttyp, Dimensionalität und Ringgröße ausgewählter Zeosile.

Gerüsttyp	Dimensionalität	Ringgröße	Zeosil
MFI	$\left\{ \begin{array}{c} 3 \\ \infty \end{array} \right\}$	10er-Ring	Silicalit-1
TON	$\left\{ \begin{array}{c} 1 \\ \infty \end{array} \right\}$	10er-Ring	Theta-1
MTW	$\left\{ \begin{array}{c} 1 \\ \infty \end{array} \right\}$	12er-Ring	ZSM-12
IFR	$\left\{ \begin{array}{c} 1 \\ \infty \end{array} \right\}$	12er-Ring	ITQ-4
AFI	$\left\{ \begin{array}{c} 1 \\ \infty \end{array} \right\}$	12er-Ring	SSZ-24
CFI	$\left\{ \begin{array}{c} 1 \\ \infty \end{array} \right\}$	14er-Ring	CIT-5
DON	$\left\{ \begin{array}{c} 1 \\ \infty \end{array} \right\}$	14er-Ring	UTD-1F

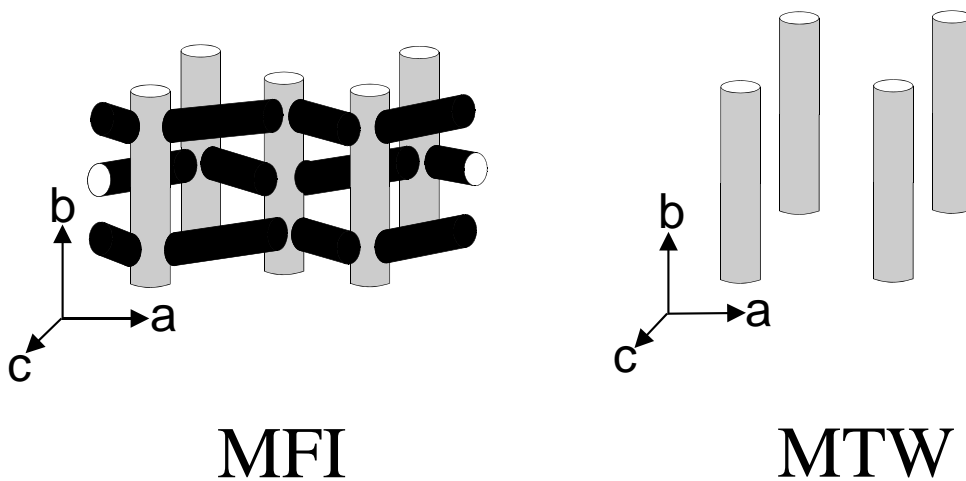


Abbildung 2.1. Dimensionalität von Silicalit-1 und ZSM-12.

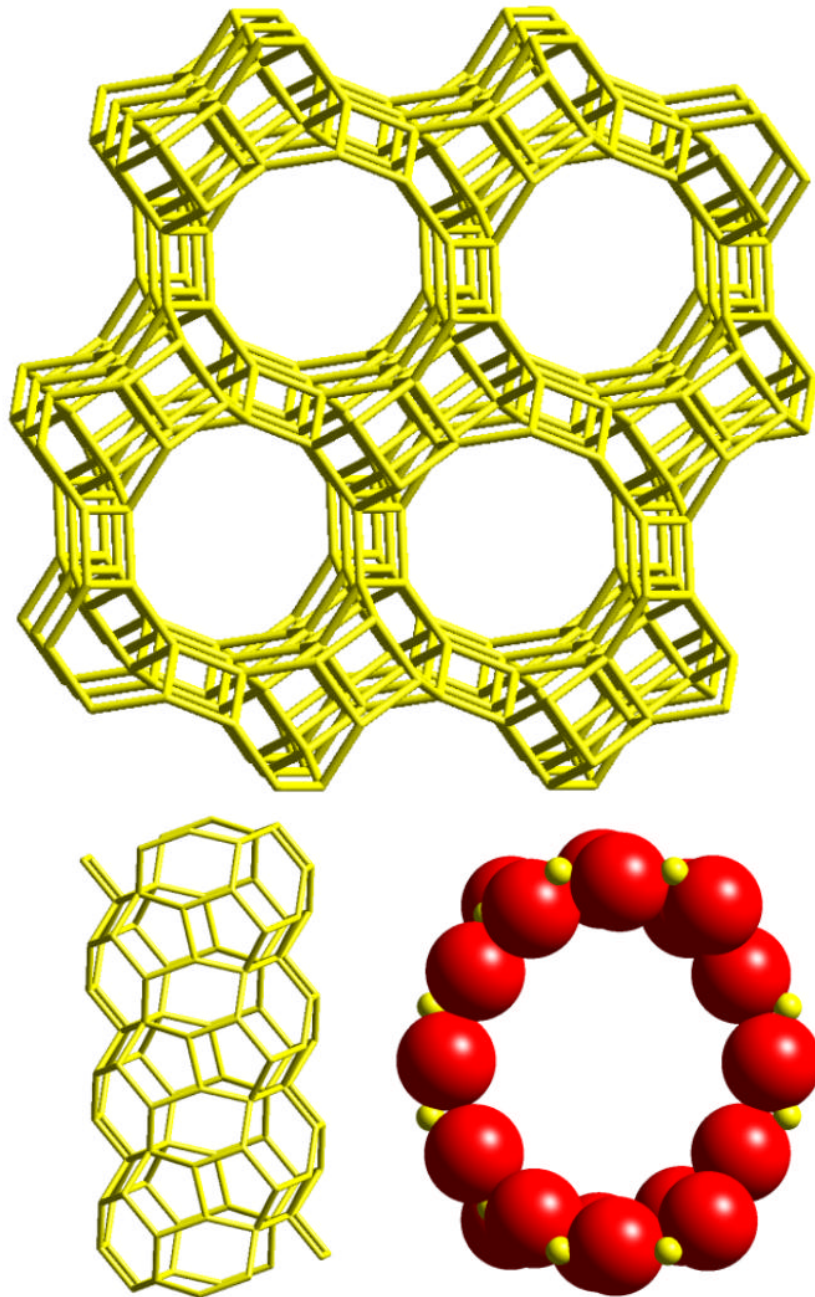


Abbildung 2.2. Struktur von ITQ-4: Gerüst, Kanal und Pore.

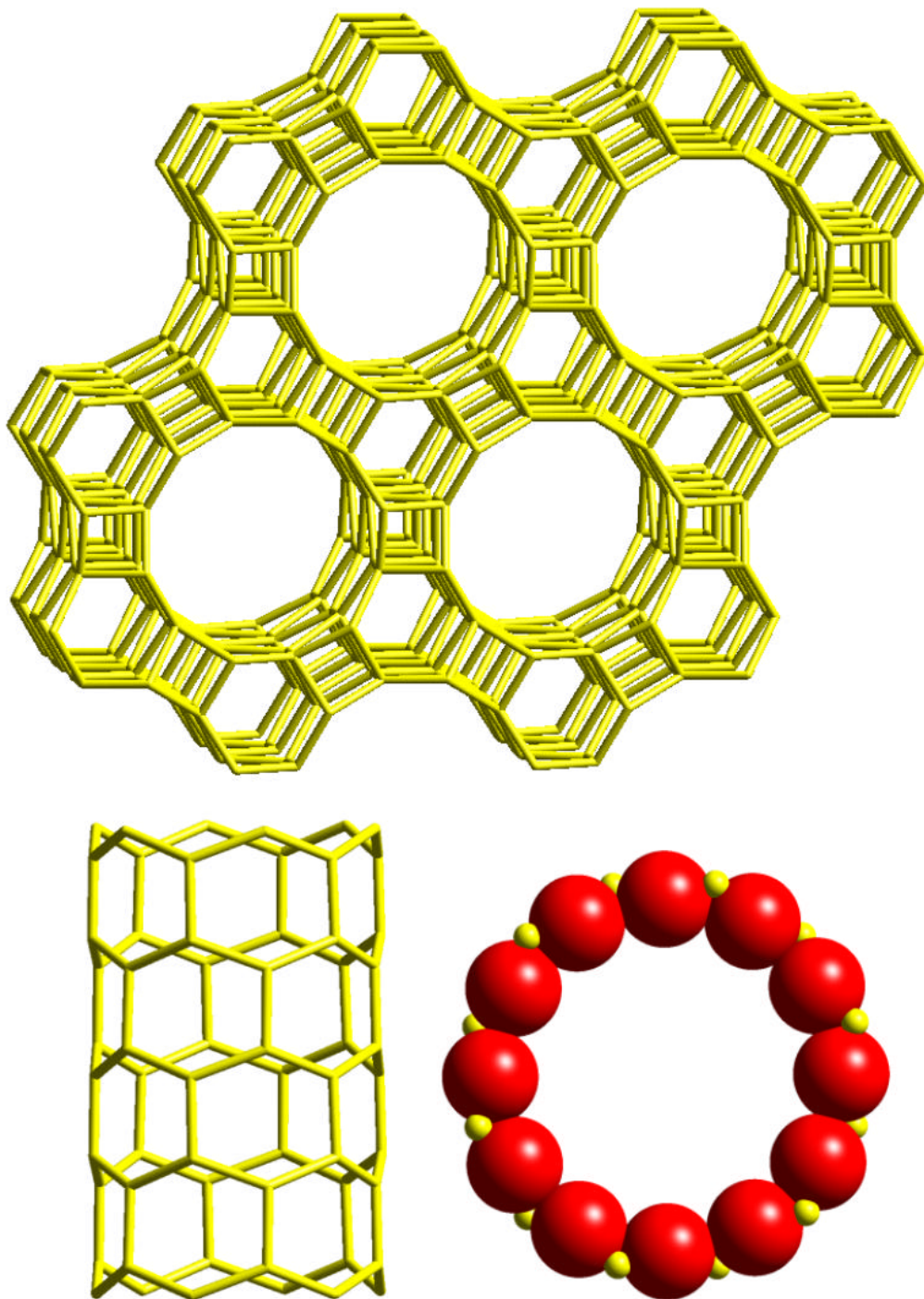


Abbildung 2.3. Struktur von SSZ-24: Gerüst, Kanal und Pore.

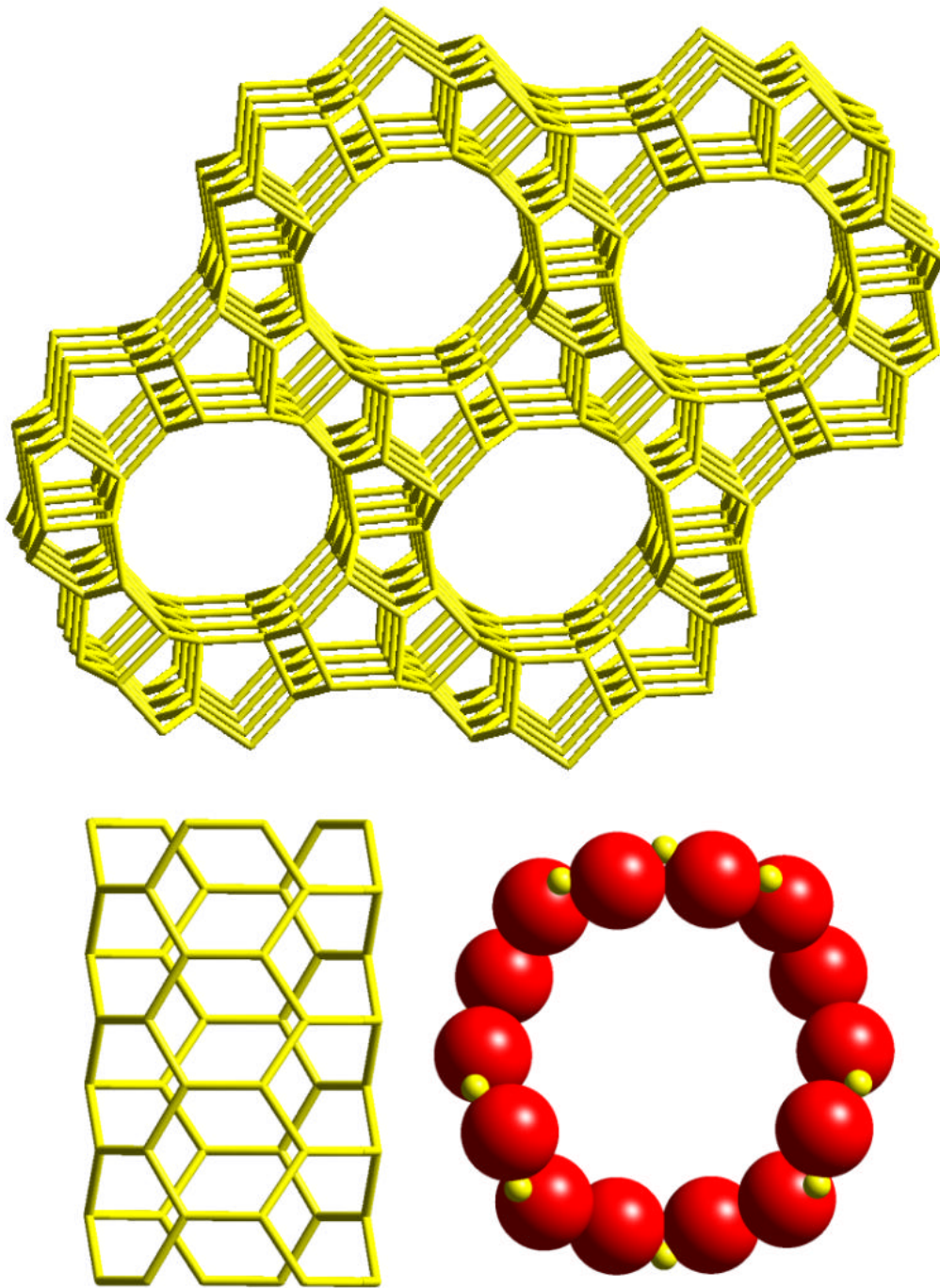


Abbildung 2.4. Struktur von CIT-5: Gerüst, Kanal und Pore.

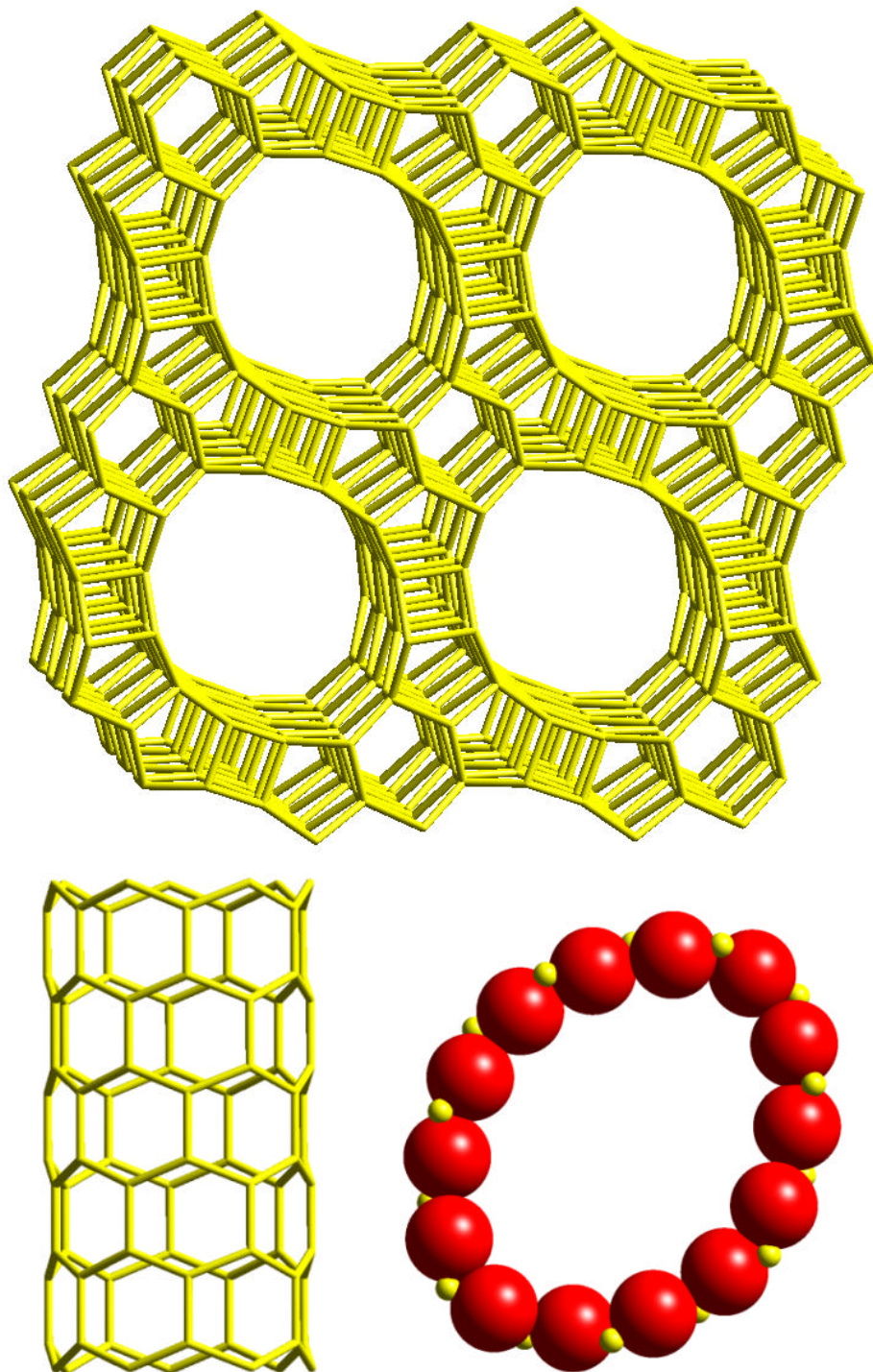


Abbildung 2.5. Struktur von UTD-1: Gerüst, Kanal und Pore.

2.2 Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane

2.2.1 Nomenklatur

Die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane werden häufig unter dem Trivialnamen Dioxine zusammengefaßt. Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) sind aufgrund ihrer Toxizität und Persistenz eine viel untersuchte Schadstoffklasse.^[42] Es handelt sich um insgesamt 210 Verbindungen. Abbildung 2.6 zeigt die chemische Struktur der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane. Aus Tabelle 2.4 ist die Zahl ihrer Isomere zu ersehen.^[43] Einen Überblick über die Chemie dieser Substanzklasse geben HUTZINGER et al.^[44]

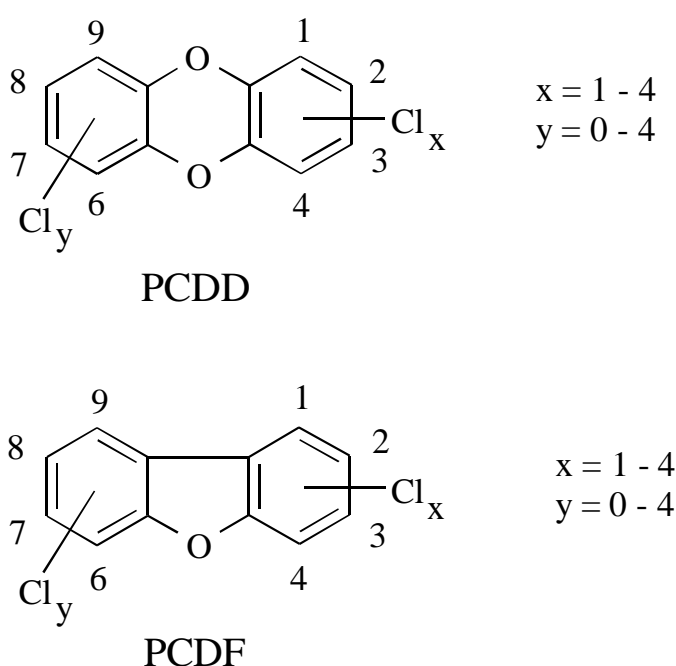


Abbildung 2.6. Struktur der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF).

Bei den polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und Dibenzofuranen handelt es sich um tricyclische, fast planare aromatische Ether. Aus Röntgenstrukturanalysen sind für verschiedene PCDD/F Strukturdaten für den kristallinen Zustand bekannt. Das unsubstituierte Dibenzo-*p*-dioxin wurde 1973 als planar identifiziert.^[45-47] Auch für das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin wurden 1972^[48] und für das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran 1978^[49] planare Strukturen ermittelt. So tritt z.B. in den Strukturen von 2,3,7,8-TCDD/F kein Nicht-Wasserstoffatom um mehr als 0.018 Å aus der Ebene des Kohlenstoffskeletts heraus. Jedoch treten bei den in den Po-

Tabelle 2.4. Anzahl der Kongenere der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane.

Chlorsubstituenten	Anzahl PCDDs	Anzahl PCDFs
Mono	2	4
Di	10	16
Tri	14	28
Tetra	22	38
Penta	14	28
Hexa	10	16
Hepta	2	4
Octa	1	1
Σ	75	135

sitionen 1, 4, 6 und 9 mit Chlor substituierten Kongeneren auch etwas größere Abweichungen von der Planarität auf.^[42] Besonders bei den Dibenzofuranen tritt durch die gleichzeitige Chlorierung an den Positionen 1 und 9 eine abstoßende Wechselwirkung auf. Durch diese Spannung liegen die Chloratome nicht mehr in einer Ebene und das Gerüst wird dadurch deformiert. In Abbildung 2.7 ist das Ergebnis einer Minimierung des OCDF mit dem Kraftfeld cff91 zu sehen (siehe den experimentellen Teil zu den Modellierungsrechnungen auf Seite 73). In der Seitenansicht ist ein deutliches Heraustreten der Chloratome aus der Ebene zu erkennen. Dies ist ein allgemeines Phänomen aromatischer Systeme, die durch die abstoßende Wechselwirkung von Substituenten verbogen werden können.^[50]

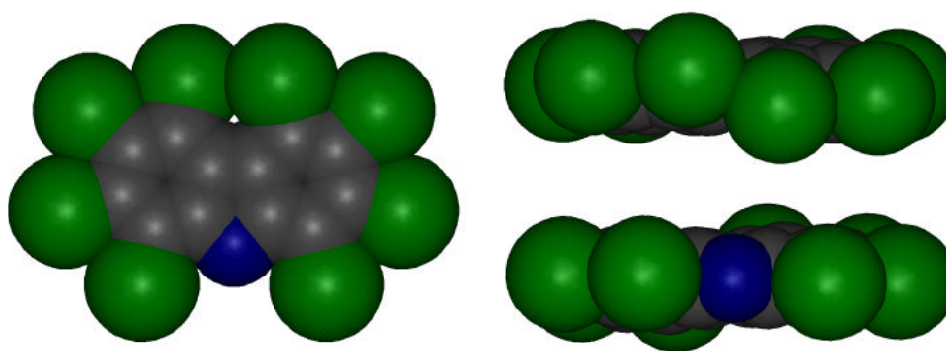


Abbildung 2.7. Abweichungen von der Planarität im OCDF.

Auch durch *ab initio* MO Rechnungen wurden die Molekülstrukturen einiger PCDD bestimmt.^[51] Für das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin wurde gezeigt, daß es sich um ein sehr

2 Allgemeiner Teil

flexibles Molekül in Bezug auf eine Schmetterlingsbewegung der beiden Phenylreste handelt. Das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin verbiegt sich leicht um den Diederwinkel, der von den beiden Ebenen, in denen jeweils die Phenylreste liegen, gebildet wird.^[52]

2.2.2 Toxizität

Die Substanzklasse der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine besteht aus 75 und die der Dibenzofurane aus 135 Einzelverbindungen. PCDD/F mit gleichem Chlorierungsgrad werden als Homologe bezeichnet, solche mit gleichem Chlorierungsgrad, aber unterschiedlicher Stellung der Chloratome zueinander, als Stellungs- oder Konfigurationsisomere. Die Isomere aller Homologengruppen einer Verbindungsklasse heißen Kongenere. Nur 17 der insgesamt 210 PCDD- und PCDF-Kongenere sind in besonderem Maße toxisch; es handelt sich jeweils um die mindestens an den Positionen 2, 3, 7 und 8 mit Chlor substituierten Verbindungen. Durch die Angabe von Toxizitätsäquivalenten lassen sich die Toxizitäten der einzelnen Kongenere vergleichen und es läßt sich eine Gesamttoxizität einer Mischung verschiedener Einzelverbindungen angeben. Als Bezugspunkt dient das 2,3,7,8-TCDD als giftigstes Isomer mit dem Toxizitätsäquivalent von 1, wobei die Toxizitätsäquivalentfaktoren der sonstigen 2,3,7,8-substituierten Isomeren auf der Affinität zum Ah-Rezeptor, einem als *aryl hydrocarbon receptor* bezeichneten Protein, basieren.^[53,54] Aus Tabelle 2.5 sind die Internationalen Toxizitätsäquivalentfaktoren (I-TEF) für einige Verbindungen mit verschiedenem Chlorierungsgrad zu entnehmen.^[55] Neuere Werte werden für PCDD (näher an 1) und für OCDD (näher an 0.0001) vorgeschlagen.^[56] Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) differenziert noch weiter in Toxizitätsäquivalentfaktoren für Mensch, Säugetier und Fisch.^[57]

An toxikologischen Effekten sind für das 2,3,7,8-TCDD aus Tierversuchen Chlorakne, kanzerogene Wirksamkeit, Tumorpromotion, Immunsuppression und Hormonstörungen bekannt.^[57-59] Der LD₅₀-Wert, der die Konzentration beschreibt, bei der die Hälfte der Versuchstiere sterben, liegt für das Meerschweinchen bei 0.6–2 µg/kg Körpergewicht.^[60] Das Meerschweinchen reagiert von allen Versuchstieren am empfindlichsten auf 2,3,7,8-TCDD. Für den Menschen ist kein LD₅₀-Wert bekannt, er wird für einen Erwachsenen auf 6 mg/kg Körpergewicht geschätzt.^[58]

Aufgrund der hohen Lipophilie der PCDD und PCDF reichern sich diese im Fettgewebe von Organismen an. Die Konzentration des 2,3,7,8-TCDD im Körperfett eines Menschen liegt im allgemeinen bei 1–10 ng/kg Körpergewicht.^[58] Aufgenommen werden PCDD und PCDF hauptsächlich über die Nahrung. Die Menge lag im Jahr 1996 für einen Erwachsenen bei 2–3 pg TE pro Tag und Kilogramm Körpergewicht.^[61] Aufgrund der chemischen Persistenz der

Tabelle 2.5. Internationale Toxizitätsäquivalentfaktoren (I-TEF) für einige PCDD- und PCDF-Isomere mit verschiedenem Chlorierungsgrad.

PCDD	I-TEF	PCDF	I-TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0.1
1,2,3,7,8-PCDD	0.5	1,2,3,7,8/1,2,3,4,8-PCDF	0.05
		2,3,4,7,8-PCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,4,7,8/1,2,3,4,7,9-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.001	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.001

PCDD/F beobachtet man eine hohe Bioakkumulation. Die Halbwertszeit von TCDD beträgt im menschlichen Körper 5–10 Jahre.^[60]

2.2.3 Quellen

PCDD/F werden, außer für analytische Zwecke, nicht gezielt hergestellt. Quellen für PCDD/F sind hauptsächlich unerwünschte Nebenreaktionen bei industriellen Prozessen und bei Verbrennungsprozessen. In Tabelle 2.6 sind verschiedene Eintragswege von PCDD/F in die Atmosphäre mit den geschätzten Eintragsmengen für die alten Bundesländer im Jahr 1996 aufgelistet.^[61–64]

Aber auch bei Unfällen wurden große Mengen an Dioxinen emittiert, wie z.B. bei der Betriebsstörung der Firma Icmesa in Seveso im Jahr 1976.^[60,61] Hier wurden ca. 2 kg 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin freigesetzt. In einem Rührkesselreaktor wurde durch die Hydrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol im basischen Medium das 2,4,5-Trichlorphenol hergestellt. Durch eine Überhitzung des Kessels lief dann die in Abbildung 2.8 gezeigte Folgereaktion zum 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin ab.

2 Allgemeiner Teil

Tabelle 2.6. Eintrag von PCDD/F in die Umwelt aus Primärquellen im Jahr 1996.

Quelle	Eintrag / g TE pro Jahr
Hausmüllverbrennung (berechnet für 0.1 ng TE pro m ³)	5
Sondermüllverbrennung (berechnet für 3 ng TE pro m ³)	14
Krankenhausmüllverbrennung	5
Metallrecycling-Verfahren	400
Stahlproduktion und Nichteisenmetallgewinnung	39
Hausbrand (Öl- und Kohlefeuerungen)	4 – 20
Kfz-Verkehr	11

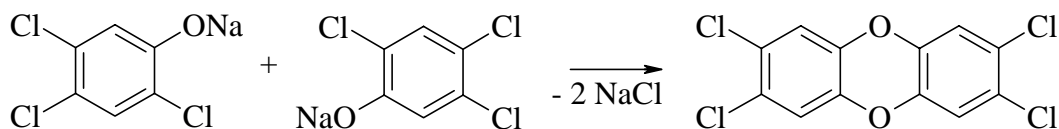


Abbildung 2.8. Unfall von Seveso: Reaktion vom 2,4,5-Trichlornatriumphenolat zum 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin.

2.2.4 Bildung

Für die bei Verbrennungsprozessen auftretende katalytische Bildung von PCDD/F existieren im wesentlichen zwei mögliche Bildungsmechanismen: In der *de-novo*-Theorie geht man von der Bildung aus elementarem Kohlenstoff aus, in der *Precursor*-Theorie hingegen von der Bildung aus chlorierten aromatischen Vorläuferverbindungen.^[61,65–74]

De-novo-Theorie

In der *de-novo*-Theorie wird von einer direkten Umwandlung von elementarem Kohlenstoff zu den PCDD/F ausgegangen. Aufgrund der bei Verbrennungsprozessen auftretenden hohen Temperaturen sollten organische Verbindungen (als auch bereits im Brennmaterial enthaltene Dioxine) fast vollständig zersetzt werden. Die Dioxinbildung findet erst in der Abkühlzone der Rauchgase bei 250–450 °C statt.^[65] Diese Bildung aus elementarem Kohlenstoff entspricht der *direkten de-novo*-Synthese, wie sie ursprünglich formuliert wurde. Es ist jedoch auch eine *indirekte de-novo*-Synthese möglich, bei der als Zwischenstufen chlorierte aromatische Verbindungen, wie z.B. Chlorphenole, auftreten.^[75] Mögliche Kohlenstoffquellen sind sowohl elementarer Kohlenstoff in unterschiedlichen Modifikationen als auch elementarer Kohlenstoff, der

verschiedene funktionelle Gruppen trägt. Als Kohlenstoffquellen wurden unter anderem Aktivkohle,^[76,77] Holzkohle,^[78] Ruß,^[79] nach der Extraktion auf Flugasche verbleibender Kohlenstoff,^[69] graphitierte Kohle,^[80] aus Zucker gewonnene Kohle^[79] und ¹³C-angereicherter Kohlenstoff^[81] untersucht.

Es wird angenommen, daß partikulärer Kohlenstoff in einer Gas-Fest- oder Fest-Fest-Reaktion PCDD/F bildet. Er reagiert mit Sauerstoff, Feuchtigkeit, anorganischen Chloriden und Cu(II)-Ionen als Katalysator bei Temperaturen zwischen 250 und 350 °C.^[79,82,83] Im partikulären Kohlenstoff bereits existierende aromatische Teilstrukturen können Ausgangsstoffe für die PCDD/F-Bildung sein.^[69,84] Abbildung 2.9 zeigt das Modell eines partikulären Kohlenstoffes, in dem schon Komponenten der PCDD/F vorhanden sind. Auf dem Weg der *direkten de-novo*-Synthese entstehen hieraus durch partielle Oxidation und Chlorierung PCDD/F.^[73] Auf dem indirekten Weg würden als Zwischenstufen chlorierte aliphatische und aromatische Verbindungen auftreten, aus denen dann die PCDD/F gebildet werden.

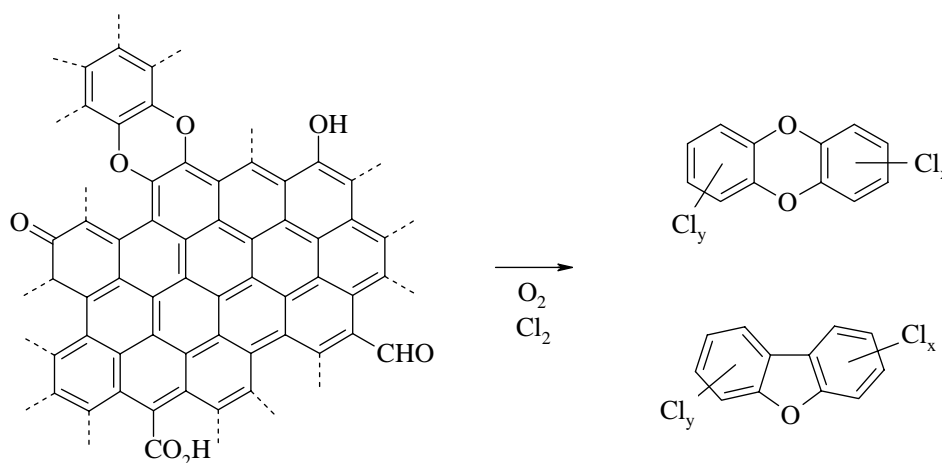


Abbildung 2.9. Modell eines partikulären Kohlenstoffes, aus dem nach der *direkten de-novo*-Synthese durch partielle Oxidation und Chlorierung PCDD/F entstehen.

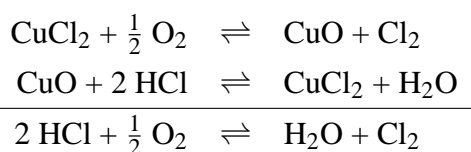
Precursor-Theorie

Es wurden verschiedene aliphatische und aromatische Vorläuferverbindungen identifiziert, aus denen PCDD/F gebildet werden können. Dies sind unter anderem Acetylen,^[85–87] 2,3-Dimethyl-1-buten,^[88] Propen,^[89] Benzol,^[90] Benzaldehyd,^[91] Benzoesäure,^[91] Phenol,^[92] Toluol,^[91] Chlorbenzole^[93,94] und Chlorphenole.^[66,71,93–97]

Das für die Chlorierung der Kohlenwasserstoffe benötigte Chlor kann während des Verbrennungsprozesses durch die Deacon-Reaktion entstehen. Hier wird Chlorwasserstoffgas in

2 Allgemeiner Teil

einer durch Kupfer(II)-oxid katalysierten Reaktion bei ca. 400 °C durch Sauerstoff zum Chlor oxidiert.^[98]



Das entstandene Chlor kann sowohl aliphatische als auch aromatische Kohlenwasserstoffe nach einem radikalischen Mechanismus chlorieren.

Gebildet werden die PCDD/F durch heterogene Katalyse auf der Oberfläche von Flugaschepartikeln bei Temperaturen zwischen 250–400 °C.^[66] Die Vorläuferverbindungen müssen nach dem Precursor-Mechanismus bereits vor dem Erreichen des kritischen Temperaturfensters von 250–350 °C, bei dem die PCDD/F-Bildung stattfindet, vorhanden sein.^[68] Katalytisch wirken können CuCl₂, FeCl₃, CuCl, CuO, CuSO₄, NiO oder Zn(NO₃)₂, wobei CuCl₂ der aktivste Katalysator ist.^[70]

In Abbildung 2.10 sind die Bildung von 2,3,7,8-TCDD aus 2,4,5-Trichlorphenol und die Bildung von 2,3,7,8-TCDF aus 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol und 2,4,5-Trichlorphenol gezeigt. Die Reaktionen werden durch nicht genau charakterisierte Kupferspezies, die in geringen Mengen auf den Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen vorkommen, katalysiert. Sie verlaufen wahrscheinlich nach einem Radikalmechanismus, in dem Phenyl- und/oder Phenoxy-Radikale auftreten.^[61]

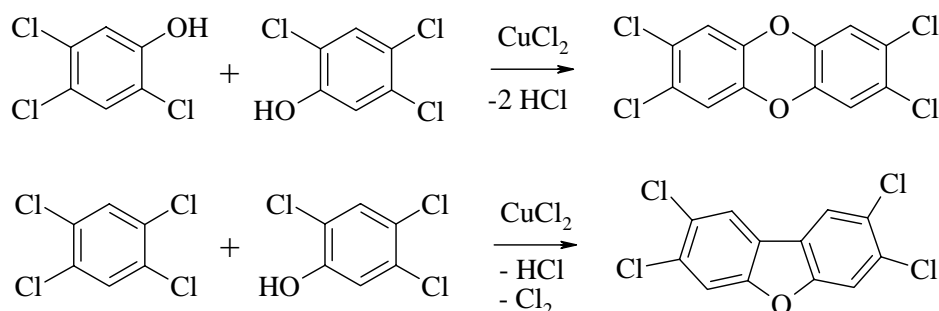


Abbildung 2.10. Bildung von 2,3,7,8-TCDD/F aus 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol und 2,4,5-Trichlorphenol.

In Abbildung 2.11 ist ein katalytischer Kreisprozeß zur Bildung von Hexachlorbenzol aus Dichloracetylen über kupfer-stabilisierte Chlorvinyl-Radikale beschrieben. Dies ist eine

Möglichkeit zur Bildung von Hexachlorbenzol aus Dichloracetylen. Es wurde nachgewiesen, daß Acetylen bereits vor der Kondensationsreaktion, die auf der Oberfläche von Flugasche durch CuCl_2 katalysiert wird, chloriert wird. Die Umwandlung der chlorierten Benzole zu den chlorierten Phenolen kann wiederum auf der Oberfläche von Flugasche mit CuO als Katalysator erfolgen.^[74,85-87]

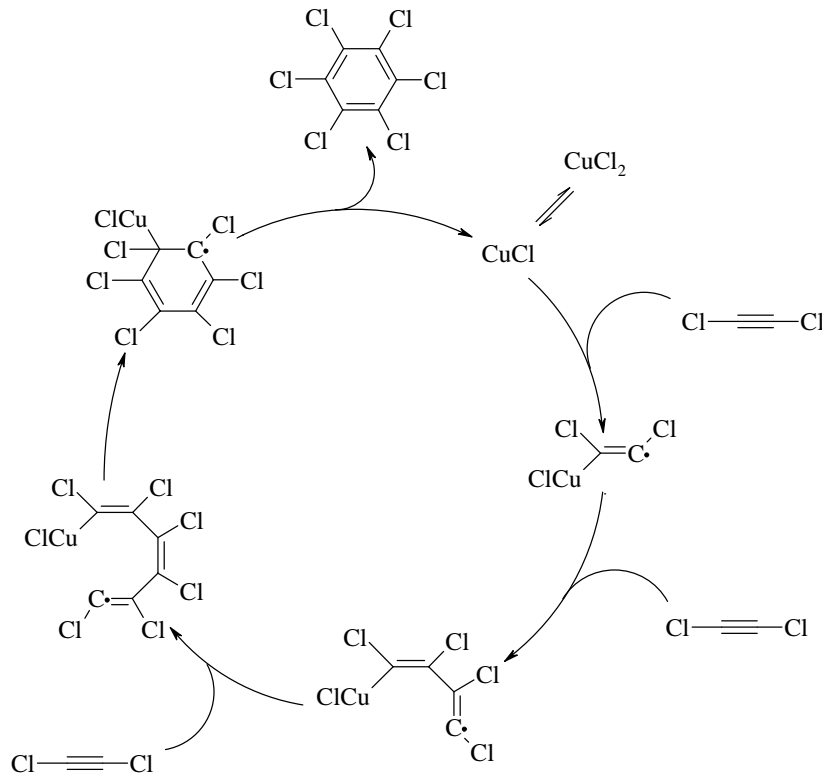


Abbildung 2.11. Katalytischer Kreisprozeß zur Bildung von Hexachlorbenzol aus Dichloracetylen über Kupfer-stabilisierte Chlorvinyl-Radikale.^[74,87]

Vergleich der *de-novo*- und der *Precursor*-Theorie

Um die Mengen an polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen zu vergleichen, die nach dem *de-novo*- und dem *Precursor*-Mechanismus entstehen, wurde als Vorläuferverbindung das $^{13}\text{C}_6$ -Pentachlorphenol und als ^{12}C -Kohlenstoffquelle Aktivkohle eingesetzt. Damit lassen sich die Mengen von dem durch den *Precursor*-Mechanismus gebildeten $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD und dem durch den *de-novo* Mechanismus gebildeten $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD vergleichen. Das gemischte $^{13}\text{C}_6^{12}\text{C}_6$ -PCDD wurde nicht nachgewiesen.^[68] Da je nach Reaktionsführung verschiedene Mengen an $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD und $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD entstanden sind, läßt sich sagen, daß wohl beide Reaktionsmechanismen zur Bildung von PCDD/F beitragen.

2.2.5 Maßnahmen zur Verringerung der Emission

Da sich gezeigt hat, daß sich in Müllverbrennungsanlagen allein durch Maßnahmen während der Feuerung und am darauffolgenden Staubabscheider keine ausreichende Dioxinminderung zur Einhaltung des geforderten Grenzwertes von 1 ng/m^3 verwirklichen läßt, werden in neuen Anlagen zusätzlich katalytische Verfahren und Adsorptionsreaktoren eingesetzt. Ein Teil der Dioxine kann an einem SCR-Katalysator (*Selective Catalytic Reduction*) oxidiert werden. Dieser besteht aus einem $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ -Trägermaterial und ist mit V_2O_5 dotiert.^[60] Als Adsorptionsmittel werden überwiegend Aktivkohlen eingesetzt, wobei man hier Nachteilen wie der Brandgefahr und der Bildung von *hot spots*, die zur unkontrollierten Desorption führen können, sowie der Versottungsgefahr und der Adsorption von Wasser begegnet. Außerdem sind Aktivkohlen prinzipiell nicht regenerierbar und es kann zu Problemen bei der Entsorgung der hochkontaminierten Adsorbermaterialien kommen.^[99] Aufgrund dieser Nachteile organischer Sorbentien wurden für die Sorption hydrophober Schadstoffe in der letzten Zeit anorganische Substanzen, wie verstreute Schichtsilicate (*pillared clays*)^[100] und Zeolithe,^[101–105] erprobt. Insbesondere wurde ein Augenmerk auf die Regenerationsmöglichkeit der Adsorbermaterialien gelegt. Um dem stark hydrophoben Charakter der Dioxine und ähnlicher Verbindungen gerecht zu werden, wurde im Bereich der Zeolithe eine stark dealuminierte Variante, der Wessalith DAY mit hydrophoben Sorptionseigenschaften, gewählt. Jedoch ist bekannt, daß postsynthetische Dealuminierungsprozesse bei diesem Material zusätzlich zu den vorhandenen Mikroporen auch zur Bildung von unerwünschten Mesoporen führen können. Hier könnte noch Potential in den Zeosilen, den rein silicatischen Endgliedern der alumosilicatischen Zeolithe, liegen. Zeosile bestehen aus reinem Siliciumdioxid; ihre kristallinen Strukturen enthalten definierte Hohlräume und sie sind thermisch hochstabil. Sie bevorzugen sehr stark unpolare hydrophobe Sorbate.

2.2.6 Physikalische Daten der PCDD/F

Die Dipolmomente der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine wurden von WEHRMEIER^[73] im Rahmen seiner Dissertation berechnet. Diese wurden mit einer semiempirischen Berechnungsmethode gewonnen. Es wurde im Programmpaket MOPAC die PM3-Methode (*Parametric Model 3*) verwendet, welche auf der MNDO-Methode (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) beruht. KOESTER und HITES^[106] haben die Dipolmomente für die tetra- bis octachlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane mit einer modifizierten Version des MNDO-Programms von DEWAR und THIEL^[107] berechnet. Die Dipolmomente der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine sind in Tabelle 2.7 und die der polychlorierten Dibenzofurane in Tabelle 2.8 aufgelistet. Vergleicht man in Tabelle 2.7 die Zahlenwerte von WEHRMEIER, die mit PM3 abgekürzt sind

mit denen von KOESTER und HITES, die mit MNDO abgekürzt sind, so stellt man fest, daß die Werte von KOESTER und HITES meistens mehr als das Doppelte betragen. Es sollen jedoch hier nicht die absoluten Dipolmomente untersucht werden, sondern nur relativ zueinander die Kongenere mit besonders niedrigem oder besonders hohem Dipolmoment ermittelt werden. Generell besitzen die symmetrisch aufgebauten Kongenere der PCDD ein geringes Dipolmoment. Die Dipolmomente der entsprechenden PCDF liegen aufgrund der geringeren Symmetrie der Dibenzofurane grundsätzlich höher.

Die van-der-Waals-Oberfläche der PCDD/F steigt mit zunehmendem Chlorierungsgrad an. Eine Zusammenfassung ist für die polychlorierten Dibenzofurane in Tabelle 2.9 gezeigt. Die Werte wurden von DUNN et al.^[108] nach der Methode von HERMANN^[109] mit einem von PEARLMAN^[110] bereitgestellten Programm berechnet. Die Wechselwirkungsenergie zwischen Sorbat und der Wand des Zeosils sollte prinzipiell mit zunehmender van-der-Waals-Oberfläche des Sorbats ansteigen. Die Differenz zwischen jeweils dem kleinsten und größten Homologen beträgt weniger als 3%, die zwischen dem kleinsten und dem größten Kongeneren immerhin 34%. In den Experimenten konnte jedoch keine Korrelation zwischen Adsorptionseigenschaften und Oberfläche festgestellt werden. Im Vergleich zu den Abmessungen, der Polarität und dem Dampfdruck spielt die Größe der Molekül-Oberfläche wahrscheinlich eine untergeordnete Rolle.

An weiteren physikalischen Daten sind die Schmelz- und Siedepunkte sowie die Sättigungsdampfdrücke bei 25 °C ausgewählter polychlorierter Dibenzo-*p*-dioxine in Tabelle 2.10 aufgelistet.^[111]

Tabelle 2.7. Berechnete Dipolmomente der PCDD.

Kongener	Dipolmoment / D		Kongener	Dipolmoment / D	
	PM3 ^[73]	MNDO ^[106]		PM3 ^[73]	MNDO ^[106]
2-MCDD	1.045		1237-TCDD	0.645	1.710
1-MCDD	0.735		1238-TCDD	1.074	2.668
13-DiCDD	1.122		1236-TCDD	1.355	3.095
23-DiCDD	1.572		1279-TCDD		2.724
27-DiCDD	0.021		1278-TCDD	1.030	2.467
28-DiCDD	0.870		1469-TCDD	0.085	0.024
14-DiCDD	0.425		1239-TCDD	1.710	4.121
17-DiCDD	0.762		1269-TCDD	0.986	2.414
18-DiCDD	1.330		1267-TCDD	0.047	0.023
16-DiCDD	0.103		1289-TCDD	1.718	4.220
12-DiCDD	1.350		12468-PCDD	0.411	0.218
19-DiCDD	1.328		12479-PCDD	0.418	1.229
137-TriCDD	0.310		12368-PCDD	0.510	1.409
138-TriCDD	0.658		12478-PCDD	0.453	1.093
136-TriCDD	0.976		12379-PCDD	0.751	2.211
124-TriCDD	1.164		12347-PCDD	0.799	1.999
237-TriCDD	0.756		12469-PCDD	0.722	1.685
139-TriCDD			12378-PCDD	0.437	1.248
147-TriCDD	0.652		12369-PCDD	1.179	2.875
123-TriCDD	1.645		12467-PCDD	0.601	1.458
178-TriCDD			12489-PCDD	1.056	2.687
127-TriCDD	0.489		12346-PCDD	1.473	3.545
128-TriCDD	1.321		12367-PCDD	0.710	1.698
146-TriCDD	0.674		12389-PCDD	1.387	3.557
126-TriCDD	0.786		123468-HxCDD	0.506	1.528
129-TriCDD	1.712		124679-HxCDD		0.030
1368-TCDD	0.118	0.023	124689-HxCDD		1.220
1379-TCDD	0.383	1.221	123679-HxCDD	0.433	1.183
1378-TCDD	0.492	1.323	123689-HxCDD	0.732	2.059
1247-TCDD	0.287	0.623	123478-HxCDD	0.060	0.335
1248-TCDD		1.607	123678-HxCDD		0.019
1369-TCDD	0.675	1.478	123469-HxCDD	1.118	2.796
1268-TCDD	0.673	1.489	123789-HxCDD	0.797	2.383
1478-TCDD	1.098	2.480	123467-HxCDD	1.005	2.557
2378-TCDD	0.021	0.021	1234679-HpCDD	0.476	1.337
1246-TCDD		2.178	1234678-HpCDD	0.378	1.136
1249-TCDD		2.922	OCDD	0.110	0.016
1234-TCDD	1.590	3.727			

Tabelle 2.8. Berechnete Dipolmomente der PCDF.

Kongener	Dipolmoment / D ^[106]	Kongener	Dipolmoment / D ^[106]
1234-TCDF	3.614	12369-PCDF	2.504
1236-TCDF	2.423	12378-PCDF	1.594
1237-TCDF	1.260	12379-PCDF	2.196
1238-TCDF	2.628	12389-PCDF	3.591
1239-TCDF	3.946	12467-PCDF	1.703
1246-TCDF	2.030	12468-PCDF	0.292
1247-TCDF	0.463	12469-PCDF	1.428
1248-TCDF	1.354	12478-PCDF	1.255
1249-TCDF	2.644	12479-PCDF	0.989
1267-TCDF	1.028	12489-PCDF	2.419
1268-TCDF	1.467	13467-PCDF	2.867
1269-TCDF	1.683	13468-PCDF	1.442
1278-TCDF	2.818	13469-PCDF	2.039
1279-TCDF	2.520	13478-PCDF	0.956
1289-TCDF	3.898	13479-PCDF	0.526
1346-TCDF	3.165	13489-PCDF	1.445
1347-TCDF	1.694	23467-PCDF	3.456
1348-TCDF	0.830	23468-PCDF	2.274
1349-TCDF	2.414	23469-PCDF	3.303
1367-TCDF	1.725	23478-PCDF	0.979
1368-TCDF	0.414	23479-PCDF	1.832
1369-TCDF	1.231	23489-PCDF	2.364
1378-TCDF	1.529	123467-HxCDF	2.239
1379-TCDF	1.074	123468-HxCDF	1.336
1467-TCDF	3.156	123469-HxCDF	2.787
1468-TCDF	1.958	123478-HxCDF	0.424
1469-TCDF	0.907	123478-HxCDF	1.654
1478-TCDF	2.518	123489-HxCDF	2.746
2346-TCDF	4.263	123678-HxCDF	0.688
2347-TCDF	2.660	123679-HxCDF	0.871
2348-TCDF	2.145	123689-HxCDF	1.944
2349-TCDF	3.724	123789-HxCDF	2.593
2367-TCDF	2.162	124678-HxCDF	1.607
2368-TCDF	1.098	124679-HxCDF	0.383
2378-TCDF	0.414	124689-HxCDF	0.858
2467-TCDF	2.971	134678-HxCDF	2.141
2468-TCDF	1.506	134679-HxCDF	1.478
3467-TCDF	4.430	234678-HxCDF	2.086
12346-PCDF	3.301	1234678-HpCDF	0.904
12347-PCDF	1.736	1234679-HpCDF	1.279
12348-PCDF	2.096	1234689-HpCDF	1.390
12349-PCDF	3.660	1234789-HpCDF	1.386
12367-PCDF	1.001	OCDF	0.115
12368-PCDF	0.996		

2 Allgemeiner Teil

Tabelle 2.9. Van-der-Waals-Oberflächen polychlorierter Dibenzofurane bezogen auf ein Molekül. Innerhalb der Homologengruppen sind die Spannweiten vom Molekül kleinster zum Molekül größter Oberfläche und die Differenzen Δ angegeben.

Kongener	van-der-Waals-Oberfläche / Å^2	Δ / %
MCDF	198.04–200.17	1.06
DCDF	211.84–216.62	2.22
TriCDF	226.58–232.82	2.68
TCDF	241.41–248.41	2.82
PCDF	256.18–263.38	2.73
HxCDF	270.93–277.65	2.42
HpCDF	285.99–289.57	1.24
OCDF	300.44	

Tabelle 2.10. Schmelzpunkte (T_{Smp}), Siedepunkte (T_{Sdp}) und Sättigungsdampfdrücke (p) ausgewählter Dibenzo-*p*-dioxine.

Kongener	T_{Smp} / °C	T_{Sdp} / °C	p (25 °C) / Pa
1-MCDD	104.5–105.5	296–315.5 ^{ber}	0.012
2-MCDD	87–90	298–316 ^{ber}	0.016–0.017
23-DCDD	163–164	358 ^{ber}	0.00039–0.0004
27-DCDD	201–210	374.5 ^{ber}	0.00012–0.00013
28-DCDD	150.5–151		0.00013–0.00014
124-TriCDD	128–129	375 ^{ber}	0.0001
1234-TCDD	189–190	419 ^{ber}	0.0001044–0.0000064
1237-TCDD	172–175	438.3 ^{ber}	0.000001–0.000007
1368-TCDD	219–219.5	438.3 ^{ber}	0.0000007–0.000537
2378-TCDD	305–325	421.2–446.5 ^{ber}	0.0000000933–0.000133
12347-PCDD	188–196	464.7 ^{ber}	0.000000088–0.000001
123478-HxCDD	259–275	487.7 ^{ber}	0.0000000051–0.00000396
OCDD	318–332	510	0.00000000011–0.000024

3 Experimenteller Teil

3.1 Synthese der strukturdirigierenden Agenzien

3.1.1 Synthese von N-Benzylchinuclidiniumhydroxid

Der systematische Name für das Chinuclidin (engl. Quinuclidine) lautet 1-Azabicyclo[2.2.2]-octan. Die Reaktionsgleichung für die Benzylierung von Chinuclidin ist in Abbildung 3.1 dargestellt.^[112]

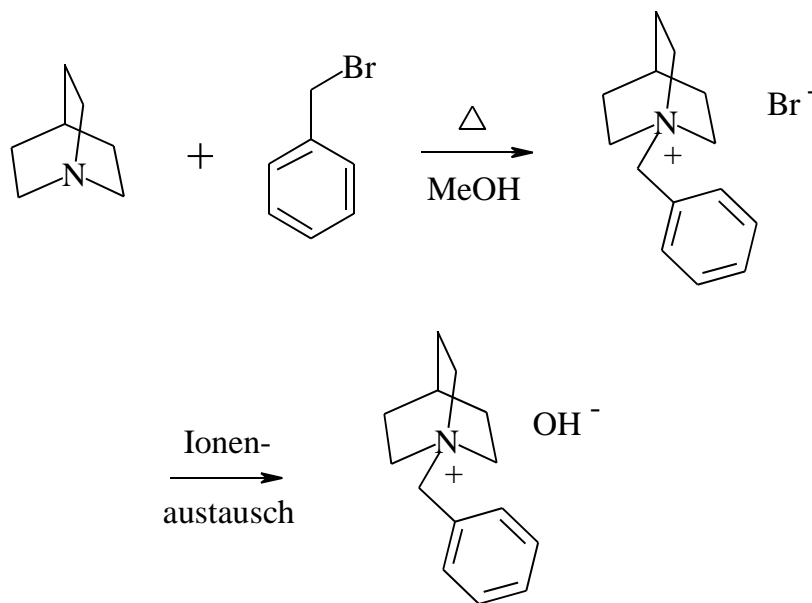


Abbildung 3.1. Synthese von N-Benzylchinuclidiniumhydroxid.

25.10 g (226 mmol) Chinuclidin werden in 250 mL Methanol gelöst. Hierzu werden langsam 26.7 mL (225 mmol) Benzylbromid getropft. Die klare Lösung wird für 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt, dann wird das Methanol abgezogen und man erhält einen farblosen Feststoff. Dieser wird fein zerteilt und mit Ether gewaschen. Man erhält 63.19 g (224 mmol)

3 Experimenteller Teil

N-Benzylchinuclidiniumbromid, das entspricht 99.5% der Theorie.

Zum Ionenaustausch werden 11.00 g N-Benzylchinuclidiniumbromid in 200 mL Wasser gelöst. An einer stark basischen Ionenaustauschersäule Lewatit M 500 KR in der Hydroxidform wird das Bromid gegen das Hydroxid getauscht. Die N-Benzylchinuclidiniumhydroxid-Lösung wird auf 20 mL eingengt und die Konzentration durch Titration mit 0.01 M HCl gegen Phenolphthalein bestimmt. Man hat eine 1.56 M Lösung vorliegen.

Verwendete Chemikalien:

-
- | | | |
|-------------------------|-------|--------------------|
| • Chinuclidin | Fluka | purum, $\geq 97\%$ |
| • Benzylbromid | Fluka | purum, $\geq 98\%$ |
| • Lewatit M 500 KR / OH | Bayer | |
-

3.1.2 Synthese von N(16)-Methylsparteiniumhydroxid

N(16)-Methylsparteiniumhydroxid wird durch die Methylierung von (-)-Sparteïn und anschließendem Ionenaustausch des N(16)-Methylsparteiniumiodids hergestellt. Der systematische Name für das (-)-Sparteïn ist Dodecahydro-7,14-methano-2H,6H-dipyrido[1,2-a:1',2'-e]diazocine. Die Reaktionsgleichung für die Synthese von N(16)-Methylsparteiniumhydroxid ist in Abbildung 3.2 gezeigt.^[113,114]

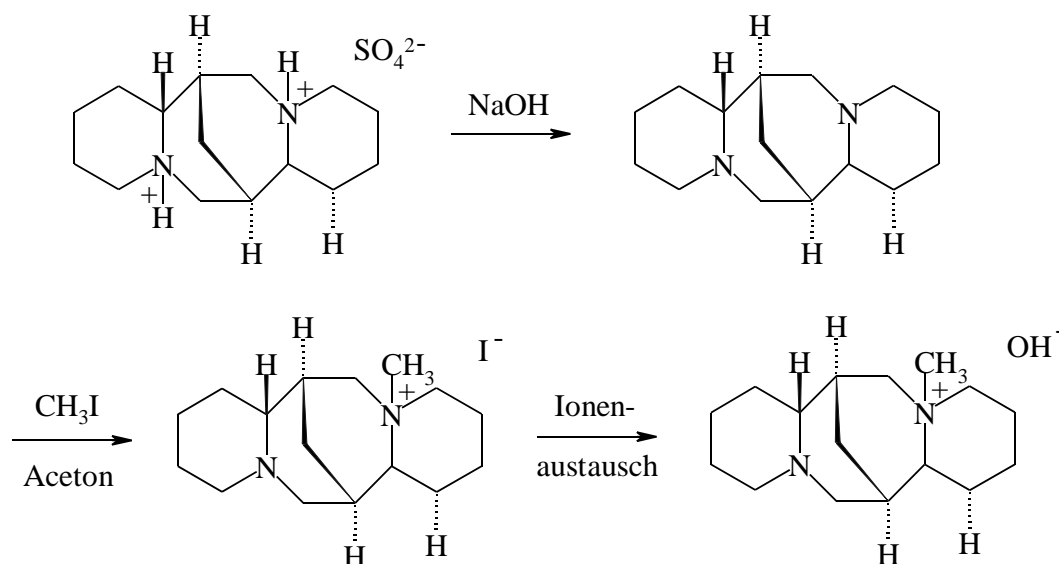


Abbildung 3.2. Synthese von N(16)-Methylsparteiniumhydroxid.

3.1 Synthese der strukturdirigierenden Agenzien

50 g (118 mmol) Sparteinsulfat-pentahydrat werden in 120 mL 3 M NaOH (360 mmol) eine Stunde gerührt. Das farblose Salz löst sich annähernd vollständig auf und es bilden sich zwei Phasen aus. Das entstandene Spartein wird dreimal mit je 70 mL Diethylether ausgeschüttelt. Es wird für 12 Stunden über KOH-Plätzchen getrocknet. Dann wird der Ether abgezogen. Die erhaltene farblose Flüssigkeit gibt man in 230 mL Aceton und tropft 29.5 mL (470 mmol) Iodmethan zu. Man rührt für 24 Stunden unter Lichtausschluß, saugt das ausgefallene Produkt ab und wäscht mit wenig Aceton. Man erhält 35.49 g (94 mmol) N(16)-Methylsparteiniumiodid, das entspricht 80% der Theorie. Ein Teil des Produkts, 20.14 g, wird in einer Mischung aus Aceton, Diethylether und wenig Methanol umkristallisiert, dadurch erhält man 15.19 g farbloses N(16)-Methylsparteiniumiodid.

Zum Ionenaustausch werden diese 15.19 g N(16)-Methylsparteiniumiodid in 200 mL Wasser gelöst. An einer stark basischen Ionenaustauschersäule Dowex[®] 1X8 in der Hydroxidform wird das Iodid gegen das Hydroxid getauscht. Die erhaltene N(16)-Methylsparteiniumhydroxid-Lösung wird auf 15.92 g eingengt, wobei eine ölige, schwach gelb gefärbte Lösung entsteht. Die Konzentration wird durch Titration mit 0.01 M HCl gegen Phenolphthalein bestimmt. Man hat eine Lösung mit einer Konzentration von 2.32 mmol/g vorliegen.

Verwendete Chemikalien:

• Sparteinsulfat-pentahydrat	Fluka	purum, $\geq 99\%$
• Natriumhydroxid	Merck	reinst, $>98\%$
• Iodmethan	Merck	$>99\%$
• DOWEX [®] 1X8	Serva	

3.1.3 Synthese von Decamethylcobaltoceniumhydroxid

Nach KÖLLE und KHOUZAMI^[115,116] gelingt die Herstellung des Decamethylcobaltocen durch die Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyl-Lithium in Tetrahydrofuran mit einem Ether-Addukt, wie z.B. Dibromo-(1,2-dimethoxyethan)cobalt. Nach einer Versuchsbeschreibung von ROBBINS et al.^[117] sollte die Synthese auch mit wasserfreiem Cobalt(II)chlorid funktionieren. Eine weitere Synthesemöglichkeit verläuft über einen elektrochemischen Weg.^[118] Eine Übersicht über die Chemie der Cobaltocene, Cobaltoceniumsalze und die anderer Cobalt-Sandwich-Verbindungen gibt SHEATS.^[119]

Es wird der erste Weg nach KÖLLE und KHOUZAMI^[115,116] gewählt. Die Reaktionsgleichungen für diese Synthese von Decamethylcobaltoceniumhydroxid sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Da diese Methode gut funktioniert, wird das gesamte für die Synthese von UTD-1

3 Experimenteller Teil

benötigte Decamethylcobaltoceniumhydroxid ausschließlich auf diesem Weg hergestellt. Einer von mehreren ähnlich durchgeführten Ansätzen ist stellvertretend für alle im folgenden genau beschrieben:

Zuerst wird das Dibromo-(1,2-dimethoxyethan)cobalt hergestellt. Da das grüne, wasserfreie Cobalt(II)bromid stark hygroskopisch ist und sich innerhalb weniger Minuten violett verfärben würde, wird mit Argon als Schutzgas gearbeitet. Es werden 50.61 g (231 mmol) Cobalt(II)bromid in 200 mL 1,2-Dimethoxyethan zuerst über Nacht bei Raumtemperatur und anschließend 2 Stunden unter Erhitzen bis zum Rückfluß gerührt. Man erhält eine tiefblaue Lösung über einem hellblauen Feststoff. Das überschüssige 1,2-Dimethoxyethan wird über eine Brücke bei Normaldruck abgezogen. Das Dibromo-(1,2-dimethoxyethan)cobalt wird im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute beträgt 71.15 g (230 mmol), das entspricht 99.6% der Theorie.

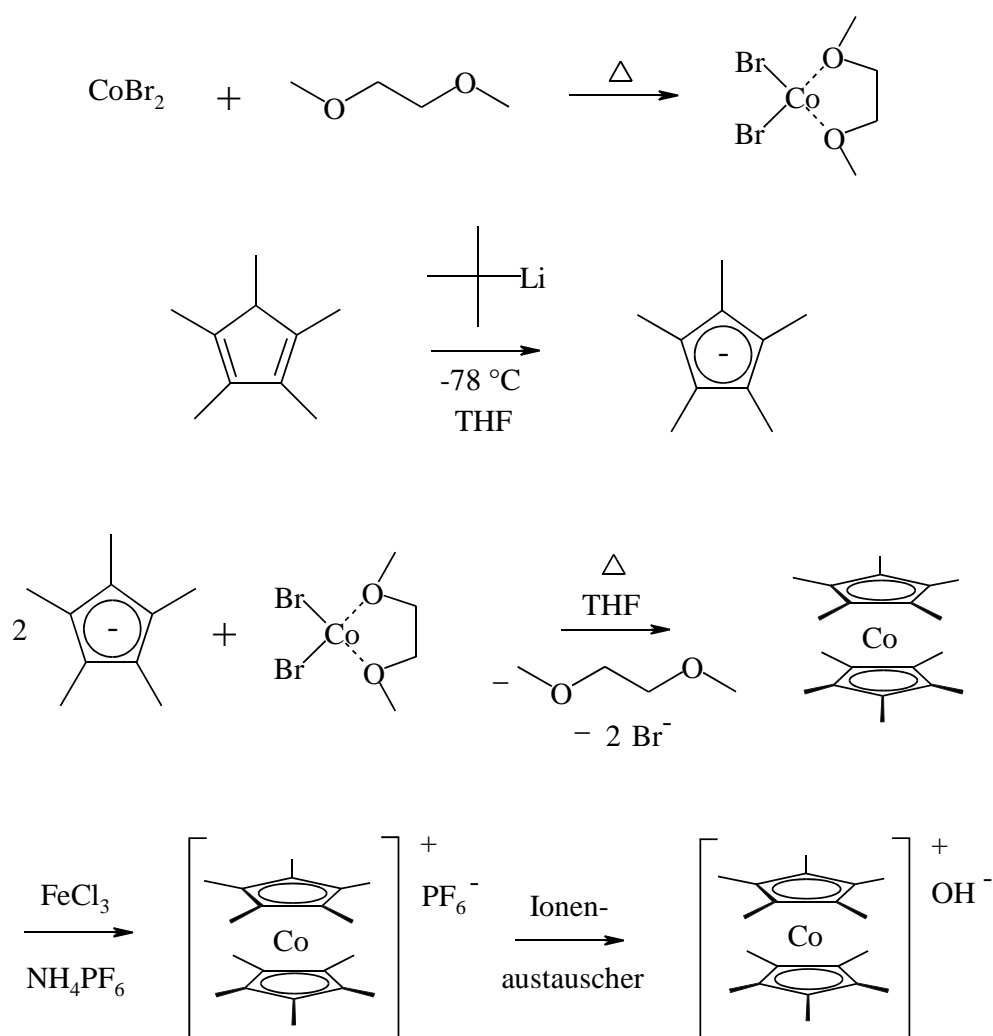


Abbildung 3.3. Synthese von Decamethylcobaltoceniumhydroxid.

3.1 Synthese der strukturdirigierenden Agenzien

In einem zweiten Reaktionsschritt wird das Pentamethylcyclopentadienylanion hergestellt. 20.00 g (147 mmol) Pentamethylcyclopentadien in 350 mL absolutem Tetrahydrofuran werden mit einer Kältemischung aus Trockeneis und Isopropanol auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter Argon werden jetzt langsam 100 mL einer 1.5 M Lösung von *tert*-Butyllithium (150 mmol) zugetropft. Die gelbe Farbe der Lösung vertieft sich beim Zutropfen des *tert*-Butyllithiums und es entsteht eine gelbe Suspension. Man läßt innerhalb von 2 Stunden auftauen, rührt noch 4 Stunden bei Raumtemperatur und erhält eine fast farblose Suspension.

Im dritten Reaktionsschritt werden 24.8 g (80 mmol) Dibromo-(1,2- dimethoxyethan)cobalt zu der Suspension von Pentamethylcyclopentadienyllithium in Tetrahydrofuran gegeben. Es entsteht sehr schnell eine dunkle, olivgrüne Lösung, die nach dem Erhitzen unter Rückfluß für 12 Stunden fast schwarz ist. Zur Oxidation des Decamethylcobaltocens werden 21.7 g Eisen-(III)chlorid-hexahydrat in 30 mL 2 M HCl zugegeben. Nachdem das Tetrahydrofuran über eine Destillationsbrücke unter erhöhter Temperatur im Vakuum abgezogen wurde, erhält man einen braunen Feststoff in schwarzer wässriger Lösung. Durch Zugabe von Wasser wird der Rückstand in Lösung gebracht und dreimal mit je 50 mL Ether extrahiert, um nichtionische Bestandteile abzutrennen. Die wäßrige Phase wird filtriert und durch Zugabe von 15.0 g (92.0 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat wird das in Wasser schwerlösliche Decamethylcobaltoceniumhexafluorophosphat ausgefällt. Man erhält 21.07 g (44.4 mmol) schmutzig gelbes Rohprodukt, das entspricht einer Ausbeute von 60% der Theorie.

Zur Abtrennung von Verunreinigungen wird das Rohprodukt in Aceton gelöst und durch Zugabe von wenig Wasser werden die schwerer löslichen Verunreinigungen ausgefällt und von der Lösung abgetrennt. Das Produkt wird durch weitere Zugabe von Wasser aus der Lösung ausgefällt und nach vollständigem Abziehen des Aceton abfiltriert. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt aus Aceton umkristallisiert. Man erhält ein gelbes Pulver.

9.0 g des Decamethylcobaltoceniumhexafluorophosphats werden in 500 mL eines Lösemittelgemischs aus den Volumenteilen 1 H₂O : 5 Methanol : 10 Aceton gelöst. 100 g des stark basischen Anionenaustauschers Lewatit MP500 werden in einer Austauschersäule mit 2 M Natronlauge in die Hydroxidform gebracht, mit Wasser pH-neutral gespült und schließlich mit dem gleichen Lösemittelgemisch, das zum Lösen des Decamethylcobaltoceniumhexafluorophosphats verwendet wurde, konditioniert. Die 500 mL der Decamethylcobaltoceniumhexafluorophosphat-Lösung werden langsam aufgegeben und nach beendeter Aufgabe wird noch solange das Lösemittelgemisch aufgegeben, bis das Produkt durch die Säule gelaufen ist. Das Produkt wird bis auf 100 mL eingengt, Wasser dazugegeben und bis auf unter 100 mL Lösung abgezogen. Durch Filtration erhält man eine klare orange Lösung. Diese wird in einem Meßkolben auf 100 mL aufgefüllt. 0.5 mL

3 Experimenteller Teil

der Lösung werden mit 0.01 M HCl gegen Phenolphthalein titriert. Man hat eine 0.136 M Decamethylcobaltoceniumhydroxid-Lösung vorliegen.

Verwendete Chemikalien:

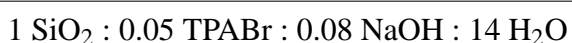
• Cobalt(II)bromid	Aldrich	99%
• 1,2-Dimethoxyethan	Aldrich	99+%
• Pentamethylcyclopentadien	Aldrich	95%
• <i>tert</i> -Butyllithium, 1.5 M, in Pentan	Fluka	pract.
• Eisen(III)chlorid-hexahydrat	Merck	99%
• Ammoniumhexafluorophosphat	Fluka	purum; $\geq 98\%$
• Lewatit MP500	Hoelzle & Chelius	
• Natriumhydroxid	Merck	reinst, $> 98\%$

3.2 Synthese der Zeosile

3.2.1 Synthese von Silicalit-1

Die all-silica Form des MFI, der Silicalit-1, wurde mit Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) als SDA sowohl im Hydroxid- als auch im Fluorid-Medium hergestellt.^[120–126]

Das molare Eduktverhältnis der Reaktionsmischung für die Synthese im Hydroxidmedium beträgt:



Es werden 43 mL 0.35 M Tetrapropylammoniumbromid-Lösung (15 mmol), 24.4 mL 1 M Natriumhydroxid-Lösung (24 mmol) und 10.6 mL H₂O (das sind insgesamt mit dem in der Tetrapropylammoniumbromid-Lösung und der Natriumhydroxid-Lösung enthaltenem Wasser 4.14 mol H₂O) vorgelegt. Dann werden 18 g (300 mmol) Cab-osil[®] M-5 eingerührt. Es entsteht eine zähflüssige Masse. Diese wird in den 200-mL-PTFE-Einsatz eines Autoklaven überführt, der Füllstand beträgt 40%. Nach dem Erwärmen auf 180 °C für 12 Tage wird das Produkt abfiltriert und mit H₂O und Aceton gewaschen. Man erhält 18.88 g rechteckige Kristalle, bei denen zwei gegenüberliegende Kanten abgeflacht sind. Die Abmessungen betragen ca. 45 μm × 40 μm.

Ein Ansatz mit dem gleichen molaren Eduktverhältnis, aber der doppelten Menge (Füllstand des 200-mL-Autoklaven 90%) wird für 13 Tage auf 180 °C erwärmt. Man erhält 36.27 g Kristalle mit einer Größe von ca. 30 μm × 25 μm.

Durch Calcinieren bei 600 °C für 3 Stunden erhält man ein farbloses Produkt. Der Gewichtsverlust beträgt 12%.

Das molare Eduktverhältnis der Reaktionsmischung für die Synthese im Fluoridmedium beträgt:



0.9 g (24 mmol) Ammoniumfluorid und 7 g (26 mmol) Tetrapropylammoniumbromid werden in 150 mL H₂O gelöst (das sind mit dem in der später hinzugefügten Flußsäure enthaltenen H₂O 8.36 mol). Durch Einrühren von 13.7 g (228 mmol) Cab-osil[®] M-5 entsteht ein zähflüssiges Gel. Durch die Zugabe von 1 mL (23 mmol) 40%-iger Flußsäure wird die Reaktionsmischung wieder geringfügig dünnflüssiger. Der pH-Wert beträgt 5–6. Die Reaktionsmischung

3 Experimenteller Teil

wird in einen 200 mL PTFE-Einsatz eines Autoklaven überführt (Füllstand 80–90%) und für 21 Tage auf 160 °C erwärmt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit H₂O und Aceton erhält man 14.09 g Produkt. Die sargdeckelförmigen Kristalle haben alle ungefähr die gleiche Größe von 75 µm × 25 µm.

Durch Calcinieren bei 600 °C für 4 Stunden erhält man ein farbloses Produkt, der Gewichtsverlust beträgt 12%.

Weitere Ansätze mit dem gleichen molaren Eduktverhältnis, aber geringerer Menge, wurden in einem 125-mL-Autoklaven (Füllstand 80–90%) für verschiedene Temperaturen und Synthesedauern durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1. Synthese von Silicalit-1 im Fluoridmedium.

Temperatur	Synthesedauer	Ausbeute	Abmessungen der Kristalle
175 °C	14 d	8.73 g	420 µm × 90 µm
175 °C	19 d	8.88 g	30 µm × 8 µm
180 °C	7 d	0.83 g	215 µm × 55 µm
180 °C	22 d	8.84 g	190 µm × 83 µm
180 °C	23 d	7.67 g	140 µm × 63 µm
180 °C	23 d	8.94 g	303 µm × 150 µm

Verwendete Chemikalien:

• Tetrapropylammoniumbromid	Fluka	purum, >98%
• Cab-osil [®] M-5	Fluka	200±25 m ² /g, H ₂ O≤3%
• Natriumhydroxid	Merck	reinst, >98%
• Fluorwasserstoffsäure 48%	Fluka	puriss. p.a.
• Ammoniumfluorid	Riedel-de Haën	reinst, >96%

3.2.2 Synthese von Theta-1

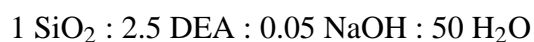
Die Synthese von Theta-1 erfolgt mit 1,6-Diaminohexan, Diethylamin oder *n*-Butylamin als strukturdirigierenden Agenzien.^[122,127,128]

Das molare Eduktverhältnis der Reaktionsmischung für die Synthese mit 1,6-Diaminohexan (DAH) beträgt:



8.59 g (74 mmol) 1,6-Diaminohexan werden in 12.5 mL H₂O aufgelöst. Die Lösung wird im Eisbad gekühlt und es werden 3.1 mL (71 mmol) 40%-ige Flußsäure zugegeben. Die immer noch basische Lösung wird mit 7 mL (84 mmol) konzentrierter Salzsäure auf pH 5 gebracht. Es wird noch einige Minuten gerührt und das Eisbad entfernt. Jetzt werden 4.25 g (71 mmol) Cab-osil[®] M-5 zugegeben, das sich bildende zähflüssige Gel homogenisiert und noch 0.15 g Impfkristalle (3.5% bezogen auf die eingesetzte Menge an SiO₂) zugegeben. Die Zugabe von Impfkristallen war bei dieser Synthese notwendig, da sonst keine Kristallisation einsetzt. Die Reaktionsmischung, die jetzt einen pH-Wert von 8–9 hat, wird in einen 50-mL-Edelstahlautoklaven mit PTFE-Einsatz überführt und für 15 Tage im Umluftofen auf 160 °C erwärmt. Die danach erhaltene komplett erstarrte Reaktionsmasse wird zur Reinigung zuerst in 150 mL H₂O und anschließend in 100 mL 1 M NaOH erhitzt. Hieraus erhält man ca. 1 g feine Nadeln. Die Calcination eines Teils dieser unzerkleinerten Nadeln bei 600 °C für 3 Stunden ergibt ein schwarzes Produkt. Durch weitere Calcination bei 800 °C für insgesamt 45 Stunden erhält man ein graues Produkt. Diese grauen Nadeln werden im Mörser verrieben und nochmals bei 800 °C für 5 Stunden calciniert, jedoch bleibt die Farbe grau.

Das molare Eduktverhältnis der Reaktionsmischung für die Synthese mit Diethylamin (DEA) beträgt:

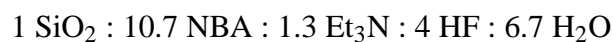


Aus 0.668 g (11 mmol) Cab-osil[®] M-5 und 10 mL 0.056 M NaOH (0.56 mmol NaOH, 554 mmol H₂O) wird eine Suspension hergestellt. Zu dieser werden 2.9 mL (28 mmol) Diethylamin gegeben und noch für 10 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf zwei 10-mL-Edelstahlautoklaven mit PTFE-Einsatz aufgeteilt. Ein Autoklav wird für 24 Tage auf 160 °C erwärmt. Hier erhält man 0.17 g kristallines Material mit nicht eindeutig identifizierbarem Habitus. Der andere Autoklav wird für 13 Tage auf 180 °C und anschließend für 11 Tage auf 160 °C erwärmt. Für die Synthesen mit Diethylamin als SDA werden nur

3 Experimenteller Teil

geringe Ausbeuten an Produkt gefunden. Dieses besteht außerdem zum Großteil aus einer dichten Phase.

Das molare Eduktverhältnis der Reaktionsmischung für die Synthese mit *n*-Butylamin (NBA) beträgt:



18.61 mL (188 mmol) *n*-Butylamin und 3.28 mL (23.5 mmol) Triethylamin werden vorgelegt. Hierzu werden vorsichtig 3.13 mL 40%-ige Flußsäure (70.7 mmol HF, 118 mmol H₂O) gegeben. Durch Zugabe von 1.06 g (17.6 mmol) Cab-osil[®] M-5 zu der Lösung mit pH 8 entsteht ein zähflüssiges Gel. Dieses wird in einen 50-mL-Edelstahlautoklaven mit PTFE-Einsatz überführt. Dieser ist damit zu ca. 50% gefüllt. Es wird im Umluftofen für 13 Tage auf 160 °C erhitzt. Das Produkt wird in 150 mL H₂O aufgeschlämmt und erhitzt und nach der Filtration mit H₂O und Aceton gewaschen. Man erhält 0.97 g Produktgemisch von verwachsenen Kristallbüscheln und amorphem Material. Die amorphen Bestandteile werden durch Erhitzen in 2 M NaOH aufgelöst. Man erhält 0.37 g hauptsächlich zu Büscheln verwachsene Nadeln.

Folgende weitere Synthesen mit den gleichen molaren Eduktverhältnissen wurden bei 160 °C durchgeführt:

- 10-mL-Autoklav, Füllstand 80%, 6 Tage, Ausbeute 0.14 g farblose Kristallbüschel.
- 50-mL-Autoklav, Füllstand 90%, 11 Tage, Ausbeute 1.91 g Kristallbüschel und amorphe Bestandteile.
- 125-mL-Autoklav, Füllstand 70%, 32 Tage, Ausbeute 2.07 g farblose Nadeln.

Durch Calcinieren der zerkleinerten Kristalle bei 800 °C für 2 Tage erhält man ein fast farbloses Produkt. Der Gewichtsverlust beträgt 8.8%.

Bei diesen Ansätzen zeigt sich die Empfindlichkeit der Systeme bei der Verwendung verschiedener Autoklavengrößen und auch durch Variation des Füllstandes. Hier ist, bei Anwendung in der Literatur beschriebener Synthesevorschriften, eine *scale-up*- bzw. *scale-down*-Optimierung notwendig.

Bezüglich der Qualität des erhaltenen Theta-1-Materials waren die Ansätze mit *n*-Butylamin, besonders in Hinblick auf die Calcinierbarkeit, am geeignetsten.

Verwendete Chemikalien:

• 1,6-Diaminohexan	Fluka	puriss.; $\geq 99\%$
• Diethylamin	Fluka	puriss. p.a., $\geq 99.5\%$
• <i>n</i> -Butylamin	Fluka	purum, $\geq 98\%$
• Flußsäure 40%	Fluka	
• Cab-osil [®] M-5	Fluka	$200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$; $\text{H}_2\text{O} \leq 3\%$
• Natriumhydroxid	Merck	reinst; $> 98\%$
• Triethylamin	Aldrich	99%

3.2.3 Synthese von ZSM-12

Die Synthese des ZSM-12 erfolgt mit 4,4'-Trimethyldipiperidin (1,3-Di-(4-piperidyl)propan) als SDA im Fluoridmedium.^[129–133] Das molare Eduktverhältnis der Reaktionsmischung beträgt:



6.18 g 4,4'-Trimethyldipiperidin werden in 28.5 mL Wasser durch die Zugabe von 1.27 mL 48%-iger HF gelöst. Als Silicatquelle werden hierzu 1.76 g Aerosil[®] 200 gegeben und für 22 Stunden gerührt. In dieser Zeit verdunsten 4.28 g Wasser und man erhält eine zähflüssige, stark basische Reaktionsmischung. Diese wird in den Tefloneinsatz eines 50-mL-Edelstahlautoklaven überführt, der für 49 Tage im Umluftofen auf 160 °C erhitzt wird. Nach dieser Zeit haben sich feine farblose Kristalle unter einer klaren überstehenden Lösung abgeschieden. Es wird der Feststoff abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und nach dem Trocknen bei 50 °C für 12 Stunden erhält man 1.686 g farblose Kristalle.

Durch Calcinieren der verriebenen Probe bei 700 °C für 5 Stunden erhält man bei einem Gewichtsverlust von 9.7% ein farbloses Produkt.

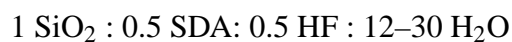
Verwendete Chemikalien:

• 4,4'-Trimethyldipiperidin	Aldrich	97%
• Aerosil [®] 200	Degussa	
• Fluorwasserstoffsäure 48%	Fluka	puriss. p.a.

3 Experimenteller Teil

3.2.4 Synthese von ITQ-4

Das molare Eduktverhältnis der Reaktionsmischung beträgt:



4.10 g (19.7 mmol) Tetraethoxysilan, 4.22 g 2.35 M N-Benzylchinuclidiniumhydroxid-Lösung (9.92 mmol) und 2.86 g H₂O (zuzüglich dem H₂O, das in der SDA-Lösung und der 48%-igen Flußsäure enthalten ist, abzüglich 39.4 mmol zur Hydrolyse von Tetraethoxysilan ergibt das 244 mmol) werden zusammengegeben und für 24 Stunden gerührt. Nach 5 Stunden setzt eine Trübung der zuvor klaren Reaktionsmischung ein. Nach den 24 Stunden sollte das Tetraethoxysilan vollständig hydrolysiert und das entstandene Ethanol abgedampft sein. Das Becherglas zeigt eine Gewichtsabnahme von 5.23 g, der Ethanolanteil beträgt rechnerisch 3.63 g. Die fehlenden 1.60 g H₂O werden wieder ergänzt. Nach der Zugabe von 0.41 g 48%-iger Flußsäure erstarrt die Reaktionsmischung schlagartig und man erhält nach dem Durchmischen mit dem Spatel eine zähe, fast feste Masse, die in den PTFE-Einsatz eines 10-mL-Edelstahlautoklaven überführt wird. Der Autoklav wird im Umluftofen für 13 Tage auf 150 °C erwärmt und dabei mit 65 Umdrehungen pro Minute über Kopf gedreht. Man erhält 1.33 g Produkt.

Calcinieren des fein zerkleinerten Materials bei 600 °C für 4 Stunden ergibt ein farbloses Produkt, bei einem Gewichtsverlust von 19%.

Ein Ansatz, der für 12 Tage bei 150 °C statisch im Umluftofen gestanden hatte, ist nach dieser Zeit noch nicht vollständig durchkristallisiert. Ein weiterer statisch gelagerter Ansatz ist bei einer Reaktionstemperatur von 175 °C nach 24 Tagen vollständig durchkristallisiert. Auch die Ansätze mit Rotation, bei einer Temperatur von 175 °C, waren erfolgreich. Bei einem Ansatz wird der Wassergehalt auf ein Verhältnis von 30 erhöht, auch hier ergibt sich bei einer Reaktionszeit von 13 Tagen bei 175 °C und Rotation das gewünschte Produkt, wobei die Handhabbarkeit der Reaktionsmischung aufgrund der geringeren Viskosität einfacher ist.

Verwendete Chemikalien:

• N-Benzylchinuclidiniumhydroxid	Synthese auf Seite 29	
• Tetraethoxysilan	Fluka	≥98%
• Fluorwasserstoffsäure 48%	Fluka	puriss. p.a.

3.2.5 *Synthese von SSZ-24*

Die Synthese von SSZ-24 erfolgte im Hydroxidmedium^[113,114,134,135] und im Fluoridmedium^[136] mit dem N-Methylsparteiniumkation als SDA.

Generell war die Synthese nur erfolgreich, wenn das Synthesegel während des Erhitzens durchmischt wurde. Die Autoklaven werden in einem speziell dafür umgerüsteten Umluftofen mit einer Geschwindigkeit von ca. 65 Umdrehungen pro Minute über Kopf gedreht. Bei einer statischen Lagerung der Autoklaven erhält man bei kurzer Reaktionszeit nur amorphes Produkt und bei langer Reaktionszeit eine dichte Phase.

Bei der Synthese im Hydroxidmedium wirkt das N-Methylsparteiniumhydroxid (MSOH) gleichzeitig als Base. Das molare Eduktverhältnis der Reaktionsmischung ist:



Es werden 5.368 g einer wäßrigen Lösung von N-Methylsparteiniumhydroxid mit einer Konzentration von 1.624 mmol/g und 15.329 g Ludox[®] AS-40 (40%-ige Suspension von kolloidalem Kieselgel in Wasser) zusammengegeben und für eine Stunde gerührt. Ein Drittel der Reaktionsmischung wird in den 10-mL-Tefloneinsatz eines Edelstahlautoklaven überführt und es werden 0.031 g Impfkristalle zugegeben. Der Autoklav wird für 10 Tage auf 175 °C erhitzt und mit 65 Umdrehungen pro Minute gedreht. Nach beendeter Reaktion wird der Autoklav mit Wasser abgeschreckt, das Produkt abfiltriert und mit Wasser und Aceton gewaschen. Man erhält 0.619 g Produkt.

Durch das Mischen von N-Methylsparteiniumhydroxid mit der gleichen molaren Menge an Flußsäure entstehen N-Methylsparteiniumfluorid (MSF) und Wasser. Das molare Eduktverhältnis der Reaktionsmischung für die Synthese im Fluoridmedium beträgt:



Eine Versuchsreihe wird mit der molaren Zusammensetzung 1 SiO₂ : 0.5 MSF : 10.5 H₂O angesetzt. Hierzu werden 12.506 g einer wäßrigen N-Methylsparteiniumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration von 2.15 mmol/g, 11.198 g Tetraethoxysilan und 10.853 g Wasser zusammen gegeben. Um auf das molare Wasserverhältnis von 10.5 zu kommen, wären eigentlich nur 5.700 g Wasser nötig gewesen. Da jedoch für 22 Stunden gerührt wird, um das bei der Hydrolyse von Tetraethoxyethan entstehende Ethanol abzdampfen, würde die Reaktionsmischung durch die ebenfalls auftretende Verdunstung von Wasser zu zähflüssig werden. Deshalb wird ein Teil des Wassers, das später sowieso wieder ergänzt worden wäre, schon zu Anfang

3 Experimenteller Teil

der Hydrolyse zugesetzt. Nach 22 Stunden Rühren ist ein Gewichtsverlust von 15.364 g zu verzeichnen. Hiervon stammen 9.905 g vom Ethanol, der Rest muß wieder an Wasser ergänzt werden. Abzüglich der 5.153 g des schon zu Anfang zuviel zugesetzten Wassers macht das noch 0.306 g. Zu der flüssigen Reaktionsmischung werden 1.125 g 48%-ige Flußsäure gegeben. Daraufhin verfestigt sich die Reaktionsmischung nach 30 Sekunden vollständig. Es wird auf vier 10 mL Tefloneinsätze aufgeteilt (Versuche AFI6 bis AFI9); für die Versuche AFI7 bis AFI9 werden noch verschiedene Mengen an Impfkristallen untergemischt. Die Autoklaven werden für 5 Tage im Umluftofen auf 175 °C erhitzt, wobei die ersten 3 Tage die Autoklaven mit 65 Umdrehungen pro Minute über Kopf gedreht und dann für 2 Tage statisch gelagert werden. Das feste Produkt wird in Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert und für 12 Stunden bei 50 °C getrocknet.

Die gesammelten Synthesedaten aller Versuche sind Tabelle 3.2 zu entnehmen. Alle Synthesen im Fluoridmedium wurden bei 175 °C durchgeführt. Die zugesetzte Menge an Impfkristallen ist von der Menge des in den Impfkristallen enthaltenen SiO₂ auf die Menge der Silicatquelle berechnet. Ebenso ist die Ausbeute auf die eingesetzte Menge an SiO₂ berechnet. Da im as-synthesized SSZ-24 auch noch das SDA enthalten ist, sind so auch Ausbeuten über 100% möglich. Für die Synthesezeit ist die Gesamtzeit angegeben und in Klammern ist aufgeführt, wieviele Tage davon die Autoklaven rotiert (rot) und wieviele Tage sie statisch (stat) gelagert wurden.

Die Calcination der Proben AFI7 bis AFI9 bei 650 °C für 7 Stunden ergibt einen Gewichtsverlust von 13.2 bis 13.4%. Die entstandenen Produkte sind farblos.

Verwendete Chemikalien:

• N(16)-Methylsparteiniumhydroxid	Synthese auf Seite 30	
• Ludox [®] AS-40	Aldrich	
• Tetraethoxysilan	Fluka	≥98%
• Fluorwasserstoffsäure 48%	Fluka	puriss. p.a.

Tabelle 3.2. Synthese von SSZ-24 im Fluoridmedium.

Molares Eduktverhältnis							
Ansatz	SiO ₂	MSF	H ₂ O	Impfkristalle ^{a)}	Synthesedauer	Ausbeute ^{b)}	Produkt
AFI1	1	0.5	14	-	5 d (2rot/3stat)	0.179 g (34%)	SSZ-24
AFI2	1	0.5	13.5	0.067g (4%)	5 d (2rot/3stat)	2.048 g (109%)	SSZ-24
AFI3	1	0.5	8	-	5 d (3rot/2stat)	1.059 g (109%)	CIT-5 + SSZ-24
AFI4	1	0.5	8	-	5 d (5rot)	1.029 g (104%)	CIT-5 + SSZ-24
AFI5	1	0.5	8	0.032 g (3%)	5 d (5rot)	1.072 g (117%)	SSZ-24
AFI6	1	0.5	10.5	-	5 d (3rot/2stat)	0.710 g (105%)	SSZ-24 + wenig CIT-5
AFI7	1	0.5	10.5	0.011 g (1%)	5 d (3rot/2stat)	1.074 g (108%)	SSZ-24
AFI8	1	0.5	10.5	0.019 g (2%)	5 d (3rot/2stat)	0.795 g (109%)	SSZ-24
AFI9	1	0.5	10.5	0.027 g (3%)	5 d (3rot/2stat)	0.924 g (112%)	SSZ-24
AFI10	1	0.5	13	-	5 d (3rot/2stat)	0.845 g (102%)	CIT-5 + SSZ-24
AFI11	1	0.5	13	0.039 g (2%)	5 d (3rot/2stat)	1.937 g (107%)	SSZ-24

a) Die zugesetzte Menge an Impfkristallen ist von der Menge des in den Impfkristallen enthaltenen SiO₂ auf die Menge der Silicatquelle berechnet.

b) Die Ausbeute ist auf die eingesetzte Menge an SiO₂ berechnet. Da im as-synthesized SSZ-24 auch noch das SDA enthalten ist, sind so auch Ausbeuten über 100% möglich.

3 Experimenteller Teil

3.2.6 Synthese von CIT-5

Auch die Synthese von CIT-5 erfolgt wie die Synthese von SSZ-24 mit dem N-Methylsparteiniumkation als SDA. Der hauptsächliche Unterschied besteht in einem differierenden Wassergehalt und dem Zusatz verschiedener Impfkristalle. Die Synthese wurde im Hydroxidmedium^[137–139] und im Fluoridmedium^[136] durchgeführt.

Generell ist die Synthese nur erfolgreich, wenn das Synthesegel während des Erhitzens durchmischt wird. Die Autoklaven werden in einem speziell dafür umgerüsteten Umluftofen mit einer Rotation von ca. 65 Umdrehungen pro Minute über Kopf gedreht. Bei einer statischen Lagerung der Autoklaven erhält man bei kurzer Reaktionszeit nur amorphes Produkt und bei langer Reaktionszeit eine dichte Phase.

Bei der Synthese im Hydroxidmedium wirkt das SDA N-Methylsparteiniumhydroxid (MSOH) gleichzeitig als Base. Das molare Eduktverhältnis der Reaktionsmischung ist:



Es werden 5.368 g einer wäßrigen Lösung von N-Methylsparteiniumhydroxid mit einer Konzentration von 1.624 mmol/g und 15.329 g Ludox[®] AS-40 (40%-ige Suspension von kolloidalem Kieselgel in Wasser) zusammengegeben und für eine Stunde gerührt. Ein Drittel der Reaktionsmischung wird in den 10-mL-Tefloneinsatz eines Edelstahlautoklaven überführt und es werden 0.031 g Impfkristalle zugegeben. Der Autoklav wird für 10 Tage auf 175 °C erhitzt und mit 65 Umdrehungen pro Minute gedreht. Nach beendeter Reaktion wird der Autoklav mit Wasser abgeschreckt, das Produkt abfiltriert und mit Wasser und Aceton gewaschen. Man erhält 0.634 g Produkt.

Nach dem Calcinieren bei 650 °C für 6 Stunden erhält man bei einem Gewichtsverlust von 12.6% den farblosen strukturdirektorfreien CIT-5.

Durch das Mischen von N-Methylsparteiniumhydroxid mit der gleichen molaren Menge an Flußsäure entstehen N-Methylsparteiniumfluorid (MSF) und Wasser. Das molare Eduktverhältnis der Reaktionsmischung für die Synthese im Fluoridmedium beträgt:



Eine Versuchsreihe wird mit der molaren Zusammensetzung 1 SiO₂ : 0.5 MSF : 19 H₂O angesetzt. Hierzu werden 10.844 g einer wäßrigen N-Methylsparteiniumhydroxid-Lösung mit der Konzentration von 2.56 mmol/g, 11.560 g Tetraethoxysilan und 17.017 g Wasser zusammengegeben. Um das bei der Hydrolyse von Tetraethoxyethan entstehende Ethanol abzdampfen,

wird die Reaktionsmischung 26 Stunden lang gerührt. Das Gewicht der Reaktionsmischung nimmt in dieser Zeit um 13.068 g ab. Davon sind, bei der Annahme der vollständigen Entfernung des Ethanol, 10.225 g Ethanol und 2.843 g Wasser. Das Wasser wird ergänzt, um wieder auf die molare Zusammensetzung von 19 zu kommen. Zu der flüssigen Reaktionsmischung werden 1.16 g 48%-ige Flußsäure gegeben. Daraufhin verfestigt sich die Reaktionsmischung innerhalb weniger Sekunden vollständig und wird mit dem Spatel homogenisiert. Es wird auf vier 10-mL-Tefloneinsätze aufgeteilt (Versuche CFI8 bis CFI11), die in den entsprechenden Autoklaven für 6 bis 7 Tage im Umluftofen auf 175 °C erhitzt werden. Anfangs werden alle Autoklaven mit 65 Umdrehungen pro Minute über Kopf gedreht und dann nach verschiedenen Zeiten statisch gelagert. Das feste Produkt wird in Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert und für 12 Stunden bei 50 °C getrocknet.

Die gesammelten Synthesedaten aller Versuche sind Tabelle 3.3 zu entnehmen. Alle Synthesen im Fluoridmedium wurden bei 175 °C durchgeführt. Die zugesetzte Menge an Impfkristallen ist von der Menge des in den Impfkristallen enthaltenen SiO₂ auf die Menge der Silicatquelle berechnet. Ebenso ist die Ausbeute auf die eingesetzte Menge an SiO₂ berechnet. Da im as-synthesized CIT-5 auch noch das SDA enthalten ist, sind so auch Ausbeuten über 100% möglich. Für die Synthesezeit ist die Gesamtzeit angegeben und in Klammern ist aufgeführt, wieviele Tage davon die Autoklaven rotiert (rot) und wieviele Tage sie statisch (stat) gelagert wurden.

Die Calcination der Proben CFI1, CFI5, CFI6 und CFI12 bei 650 °C für 4 bis 6 Stunden führt zu einem farblosen Produkt. Der Gewichtsverlust beträgt für CFI1, CFI6 und CFI12 12%.

Verwendete Chemikalien:

• N(16)-Methylsparteiniumhydroxid	Synthese auf Seite 30	
• Ludox [®] AS-40	Alrich	
• Tetraethoxysilan	Fluka	≥98%
• Fluorwasserstoffsäure 48%	Fluka	puriss. p.a.

Tabelle 3.3. Synthese von CIT-5 im Fluoridmedium.

Ansatz	Molares Eduktverhältnis			Impfkristalle ^{a)}	Synthesedauer	Ausbeute ^{b)}	Produkt
	SiO ₂	MSF	H ₂ O				
CFI1	1	0.5	13	-	4 d (4rot)	0.304 g (20%)	CIT-5
CFI2	1	0.5	5	-	4 d (4rot)	0.041 g (3%)	CIT-5
CFI3	1	0.5	13	0.044g (6.6%)	4 d (4rot)	0.086 g (14%)	CIT-5
CFI4	1	0.5	17.9	-	4 d (2rot/2stat)	0.916 g (107%)	CIT-5
CFI5	1	0.5	17.9	-	4 d (4rot)	nicht bestimmt	CIT-5
CFI6	1	0.5	19.5	-	4 d (3rot/1stat)	0.874 g (103%)	CIT-5
CFI7	1	0.5	19.5	-	4 d (4rot)	0.734 g (102%)	CIT-5
CFI8	1	0.5	19.5	-	6 d (3rot/3stat)	0.829 g (105%)	CIT-5
CFI9	1	0.5	19.5	-	7 d (3rot/4stat)	0.720 g (107%)	CIT-5
CFI10	1	0.5	19.5	-	6 d (4rot/2stat)	0.995 g (108%)	amorph + CIT-5
CFI11	1	0.5	19.5	-	7 d (4rot/3stat)	1.008 g (106%)	CIT-5
CFI12	1	0.5	13.5	-	5 d (2rot/3stat)	1.541 g (105%)	CIT-5
CFI13≡AFI3	1	0.5	8	-	5 d (3rot/2stat)	1.059 g (109%)	CIT-5 + SSZ-24
CFI14≡AFI4	1	0.5	8	-	5 d (5rot)	1.029 g (104%)	CIT-5 + SSZ-24
CFI15≡AFI6	1	0.5	10.5	-	5 d (3rot/2stat)	0.710 g (105%)	SSZ-24 + wenig CIT-5
CFI16≡AFI10	1	0.5	13	-	5 d (3rot/2stat)	0.845 g (102%)	CIT-5 + SSZ-24

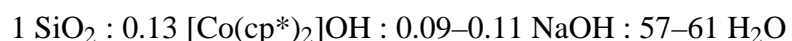
a) Die zugesetzte Menge an Impfkristallen ist von der Menge des in den Impfkristallen enthaltenen SiO₂ auf die Menge der Silicatquelle berechnet.

b) Die Ausbeute ist auf die eingesetzte Menge an SiO₂ berechnet. Da im as-synthesized SSZ-24 auch noch das SDA enthalten ist, sind so auch Ausbeuten über 100% möglich.

3.2.7 Synthese von UTD-1

Die Synthese von UTD-1 erfolgte im Hydroxidmedium^[140–144] und im Fluoridmedium (UTD-1F)^[145] mit dem Decamethylcobaltoceniumkation $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]^+$ als SDA.

Das molare Eduktverhältnis der Reaktionsmischung für die Synthese im Hydroxidmedium beträgt:



Die Reaktionszeit beträgt 3–20 Tage und die Reaktionstemperatur 150–180 °C. Bei zu langer Reaktionszeit und gleichzeitig zu hoher Reaktionstemperatur entstehen dichte Phasen. Als Silicatquellen werden Cab-osil[®] M-5, gefällte Kieselsäure extraleicht und Aerosil[®] 200 erfolgreich eingesetzt.

Für eine typische Zusammensetzung von 1 SiO₂ : 0.13 [Co(cp*)₂]OH : 0.09 NaOH : 57 H₂O werden zu einer Mischung aus 7.15 mL 0.136 M [Co(cp*)₂]OH-Lösung und 0.83 mL 0.81 M NaOH-Lösung 0.443 g Cab-osil[®] M-5 gegeben und für 1 Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung wird in den Tefloneinsatz eines 10-mL-Edelstahlautoklaven überführt (Füllstand 95%) und für 14 Tage im Umluftofen auf 150 °C erhitzt. Als Ausbeute erhält man 0.32 g hellgelben UTD-1.

Mit gefällter Kieselsäure extraleicht und mit Aerosil[®] 200 kommt man für den gleichen Ansatz zu dem gleichen Ergebnis.

Die Versuche mit Cab-osil[®] M-5 als eingesetzte Silicatquelle sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Es werden 10-, 50- und 125-mL-Autoklaven verwendet. Die in Prozent angegebene Ausbeute bezieht sich auf die eingesetzte Menge an SiO₂.

Eine Zugabe von Impfkristallen wirkt sich nicht positiv aus bzw. verschlechtert sogar die Ausbeute.

Auch ein Drehen des Autoklaven über Kopf mit 65 Umdrehungen pro Minute führt zu einer geringeren Ausbeute und schlechteren Qualität von UTD-1.

Der hellgelbe as-synthesized UTD-1 wird für 6 Stunden bei 550 °C calciniert. Der Gewichtsverlust schwankt hier bei den einzelnen Versuchen zwischen 8.9 und 10.5%. Man erhält ein hellgraues oder blaugraues Material, das noch Cobaltoxid enthält. Das Cobaltoxid wird mit 50 mL 12 M HCl je 0.3 g calciniertem UTD-1 für 4 Stunden bei Raumtemperatur und in einem zweiten Schritt mit 60 mL 7 M HCl je 0.3 g calciniertem UTD-1 für 12 Stunden bei 60–70 °C entfernt. Als Endprodukt erhält man ein farbloses Material.

3 Experimenteller Teil

Tabelle 3.4. Molare Eduktverhältnisse, Synthesebedingungen und Ausbeuten für die Synthese von UTD-1 im Hydroxidmedium.

molares Eduktverhältnis				Temperatur	Dauer	Ausbeute
SiO ₂	SDA	NaOH	H ₂ O			
1	0.13	0.1	58	180 °C	3 d	0.059 g (13.3%)
1	0.13	0.1	58	160 °C	14 d	0.384 g (86.7%)
1	0.13	0.1	58	180 °C	7 d	0.240 g (54.2%)
1	0.13	0.1	58	150 °C	7 d	0.136 g (30.7%)
1	0.13	0.1	58	170 °C	7 d	0.209 g (47.2%)
1	0.13	0.1	58	170 °C	7 d	0.371 g (83.7%)
1	0.13	0.1	57	160 °C	7 d	0.331 g (79.8%)
1	0.13	0.1	57	160 °C	12 d	0.336 g (81.0%)
1	0.13	0.1	57	150 °C	12 d	0.332 g (80.0%)
1	0.13	0.1	57	150 °C	12 d	0.350 g (84.3%)
1	0.13	0.1	58	150 °C	14 d	0.622 g (70.2%)
1	0.13	0.09	57	150 °C	14 d	0.320 g (72.2%)
1	0.13	0.11	57	150 °C	14 d	0.234 g (52.8%)
1	0.13	0.09	57	150 °C	14 d	0.622 g (75.3%)
1	0.13	0.09	57	150 °C	20 d	0.777 g (73.2%)
1	0.13	0.09	57	150 °C	11 d	0.393 g (86.9%)
1	0.13	0.09	57	150 °C	12 d	0.322 g (80.4%)
1	0.13	0.09	57	150 °C	12 d	0.370 g (80.4%)
1	0.13	0.09	57	150 °C	12 d	0.319 g (80.4%)
1	0.13	0.09	57	150 °C	19 d	1.632 g (90.6%)
1	0.13	0.09	57	150 °C	19 d	0.620 g (90.6%)
1	0.13	0.09	57	150 °C	19 d	0.782 g (90.6%)
1	0.13	0.09	61	150 °C	12 d	1.497 g (91.2%)
1	0.13	0.09	61	150 °C	13 d	1.463 g (89.1%)
1	0.13	0.09	60	150 °C	15 d	4.068 g (92.5%)

Das molare Eduktverhältnis der Reaktionsmischung für die Synthese im Fluoridmedium beträgt:



Eine typische molare Zusammensetzung ist 1 SiO₂ : 0.6 [Co(cp*)₂]F : 0.2 NH₄F : 53 H₂O. Hierzu werden 4.82 mL einer 0.87 molaren wäßrigen [Co(cp*)₂]OH-Lsg., 0.18 g 48%-ige Flußsäure, 0.05 g Ammoniumfluorid, 0.40 g Cab-osil[®] M-5 und 2.67 g H₂O zusammengegeben. Aufgrund der schlechten Dosierbarkeit von Flußsäure in geringen Mengen lag diese stets im leichten Überschuß vor. Es wird für 45 Minuten gerührt. In dieser Zeit verdunsten 0.07 g H₂O, so daß sich die molare Zusammensetzung an Wasser von 52.9 auf 52.3 erniedrigt. Der pH-Wert der dünnflüssigen Reaktionsmischung beträgt 7–8. Die Reaktionsmischung wird in den 10-mL-Tefloneinsatz eines Edelstahlautoklaven überführt und für 27 Tage auf 180 °C erhitzt. Die Ausbeute beträgt 0.198 g an feinen gelben, zu Büscheln verwachsenen Nadeln.

Die ganzen Nadeln werden bei 550 °C für 6 Stunden calciniert. Hier beobachtet man aber nur einen Gewichtsverlust von 4% und erhält ein dunkelgraues Material. Durch Zerkleinern der Kristalle und nochmaliges Calcinieren wird das Produkt geringfügig heller. Aber auch nach dem Extrahieren des Cobaltoxids mit 50 mL 12 M HCl je 0.3 g calciniertem UTD-1 für 4 Stunden bei RT und in einem zweiten Schritt mit 60 mL 7 M HCl je 0.3 g calciniertem UTD-1 für 12 Stunden bei 60–70 °C erhält man kein farbloses Material, sondern eine deutliche Graufärbung. Auch die Calcination bei 800 °C für 6 Stunden in reinem Sauerstoff und die anschließende Extraktion mit HCl bringt keine wesentliche Besserung.

Beim Zusatz von Impfkristallen entsteht bei einem weiteren Ansatz bei 190 °C mit einer Reaktionszeit von 26 Tagen eine dichte Phase. Ebenso führen eine zu lange Reaktionszeit oder eine zu hohe Synthesetemperatur zu einer dichten Phase. Ab 190 °C war bei längerer Reaktionszeit bereits eine Grünfärbung der Lösung zu erkennen, was auf eine Zersetzung des Decamethylcobaltoceniums hindeutet. Bei 200 °C entsteht nur noch eine dichte Phase. Der Zusatz von wesentlich mehr als einem molaren Verhältnis von 0.3 Ammoniumfluorid auf 1 SiO₂ wirkt sich ebenfalls negativ aus und bei einer molaren Zusammensetzung von 1 Ammoniumfluorid auf 1 SiO₂ entsteht bei den üblichen Synthesebedingungen ebenfalls eine dichte Phase.

Eine Übersicht über alle erfolgreichen Versuche im Fluoridmedium mit Cab-osil[®] M-5 als Silicatquelle gibt Tabelle 3.5.

Ein Ansatz zur Synthese großer Kristalle geht von der langsamen Auflösung kompakter Ausgangsmaterialien aus.^[146] Hier dient die Wand einer Quarzglasampulle als Silicatquelle und es wird keine weitere Silicatquelle zugesetzt. Die molare Zusammensetzung beträgt

3 Experimenteller Teil

Tabelle 3.5. Molare Eduktverhältnisse, Synthesebedingungen und Ausbeuten für die Synthese von UTD-1 im Fluoridmedium.

molares Eduktverhältnis				Temperatur	Dauer	Ausbeute
SiO ₂	SDA	NH ₄ F	H ₂ O			
1	0.64	0	51	190 °C	26 d	0.139 g (79.0%)
1	0.64	0.2	51	180 °C	27 d	0.271 g (68.6%)
1	0.61	0.2	53	180 °C	27 d	0.198 g (50.1%)
1	0.61	0.3	53	180 °C	27 d	0.202 g (51.1%)
1	0.61	0.1	53	180 °C	27 d	0.100 g (25.3%)
1	0.52	0.2	50	180 °C	29 d	0.348 g (96.9%)
1	0.52	0.2	50	150 °C	29 d	0.411 g (104%)

1 [Co(cp*)₂]F : 0.14 HF : 0.23 NH₄F : 50 H₂O. Es werden 4.82 mL einer 0.87 molaren wäßrigen [Co(cp*)₂]OH-Lsg., 0.104 g 48%-ige Flußsäure und 0.0185 g Ammoniumfluorid zusammengerührt und in einer Quarzglasampulle abgeschmolzen. Die Reaktionszeit beträgt 16 Monate bei einer Synthesetemperatur von 150 °C. An der Ampullenwand sind 0.055 g nadelförmige gelbe Kristalle gewachsen mit einer Länge bis zu 750 µm × 7 µm × 7 µm.

Verwendete Chemikalien:

• Decamethylcobaltoceniumhydroxid	Synthese auf Seite 31	
• Cab-osil [®] M-5	Fluka	200±25 m ² /g, H ₂ O ≤ 3%
• Aerosil [®] 200	Degussa	
• Natriumhydroxid	Merck	reinst, >98%
• Fluorwasserstoffsäure 48%	Fluka	puriss. p.a.
• Ammoniumfluorid	Riedel-de Haën	reinst, >96%

3.3 Beladung mit Anthracenen

Die Schmelzpunkte von Anthracen, 9-Methylantracen und 9,10-Dimethylantracen unterscheiden sich stark:

- Anthracen: 214–216 °C,
- 9-Methylantracen: 78–79 °C,
- 9,10-Dimethylantracen: 176–180 °C.

Die Reaktionstemperaturen bei der Beladung der Zeosile mit den entsprechenden Anthracenen aus der Gasphase wurden so gewählt, daß sie unterhalb der Schmelzpunkte der Anthracene liegen. Dabei wurden die Anthracene unten in eine Glasampulle eingebracht, die Zeosile in der Mitte der Ampulle. Hierbei wurden zwei verschiedene Varianten gewählt. Einmal wurde das Zeosil durch einen Glaswollstopfen in der Mitte der Ampulle gehalten, das andere Mal wurde das Zeosil in ein kleines Reagenzglas gefüllt und ein Glasstab als Abstandshalter verwendet. Abbildung 3.4 zeigt zwei dieser leeren Ampullen, die einen Außendurchmesser von 10 mm und eine Wandstärke von 1 mm besitzen. Nach dem Abschmelzen beträgt die Länge ca. 20 cm.



Abbildung 3.4. Ampullen mit Glaswollstopfen und Reagenzglas.

Die mit dem Zeosil und dem Anthracen gefüllten Ampullen wurden an der in Abbildung 3.5 gezeigten Abschmelzapparatur verschlossen. Die Ampulle wird an der Apparatur abdichtet, indem ein Gummi-O-Ring, der an der Ampulle anliegt, durch einen Schraubring in einen Konus gedrückt und dadurch an die Ampulle gepresst wird. Die Ampulle wird zuerst an einer Drehschieberpumpe evakuiert, zwischenzeitlich nochmal mit Argon als Schutzgas gespült und schließlich bei einem Druck von 10^{-2} mbar abgeschmolzen. Die Zeit der Beladung war bei diesen Versuchen eher unkritisch. Angestrebt war jeweils eine Zeit zwischen 2 und 3 Wochen, um eine einigermaßen vollständige Beladung zu erreichen. Bei den Versuchen mit 9-Methylantracen stellte sich die Reaktionstemperatur von 60 und 65 °C als zu niedrig heraus,

3 Experimenteller Teil

deshalb wurde diese während des Versuchs erhöht. Zur Beladung wurden die Ampullen liegend in die Mitte eines Röhrenofens eingebracht. Somit lag aufgrund des Temperaturprofils, das von der Mitte des Ofens nach außen hin abfällt, das Zeosil an der wärmsten Stelle des Ofens. Damit sollte verhindert werden, daß sich auf dem Zeosil durch Kondensation Anthracene abscheiden. Nach beendeter Beladung wurde der Ofen auf der Seite mit der Spitze der Ampulle geöffnet. Dadurch scheidet sich überschüssiges Anthracen an der Spitze der Ampulle ab.

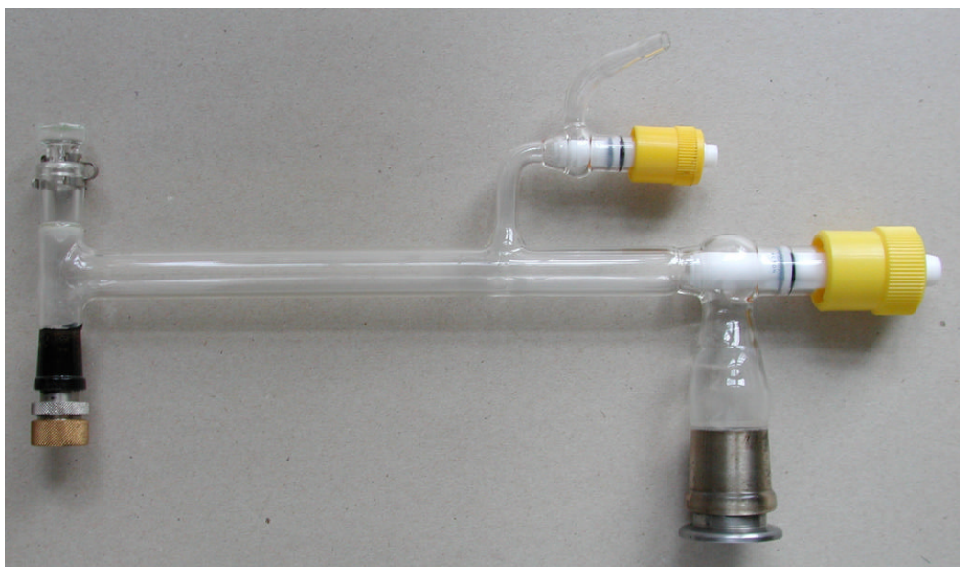


Abbildung 3.5. Abschmelzapparatur.

Die Versuche, bei denen das Zeosil mit einem Glaswollstopfen in der Mitte fixiert war, zeigen farblich eine homogene Durchmischung, die für die mit dem gelblichen 9-Methylantracen und 9,10-Dimethylantracen beladenen Proben optisch sichtbar ist. Gründe, weshalb auf die Glaswolle verzichtet werden sollte, sind die teilweise Verunreinigung der Probe mit feinen Glaswollstückchen und die unvollständige Rückgewinnung des beladenen Zeosils aus der Ampulle, das teilweise an der Glaswolle und teilweise an der Ampullenwand haftet. Diese beiden Mängel konnten durch die Verwendung eines kleinen Reagenzglases verhindert werden. Allerdings war die Öffnung des Reagenzglases relativ klein und damit die Diffusion der Anthracene, besonders zu dem Teil des Zeosils, das unten im Reagenzglas lag, erschwert. Somit zeigten die Zeosile innerhalb der verwendeten Reaktionszeit farblich keine einheitliche Durchmischung und wurden für die Messungen homogenisiert. Tabelle 3.6 zeigt die Ansätze in der Variante mit Glaswollstopfen und Tabelle 3.7 mit der Verwendung eines Reagenzglases.

Tabelle 3.6. Beladung von Zeosilen mit Anthracenen in Ampullen mit Glaswollstopfen. Angegeben sind die eingesetzten Mengen an Zeosil und Gast, die Beladungstemperatur und -zeit und der Gewichtsverlust (Δm) beim Aufheizen auf 1000 °C.

Versuch	Zeosil	Gast	Temperatur	Zeit	Δm
I-A-1	ITQ-4 240 mg	A 21 mg	180 °C	22 d	7.4%
S-A-1	SSZ-24 76 mg	A 22 mg	180 °C	17 d	7.1%
C-A-1	CIT-5 76 mg	A 23 mg	180 °C	22 d	7.9%
U-A-1	UTD-1 148 mg	A 47 mg	180 °C	15 d	11.7%
I-MA-1	ITQ-4 83 mg	MA 11 mg	60–70 °C	21 d	2.6%
I-MA-1a	ITQ-4 125 mg	MA 24 mg	75 °C	17 d	2.2%
S-MA-1	SSZ-24 73 mg	MA 10 mg	60–70 °C	21 d	11.3%
C-MA-1	CIT-5 73 mg	MA 11 mg	60–70 °C	21 d	8.3%
U-MA-1	UTD-1 76 mg	MA 11 mg	60–70 °C	21 d	12.6%
I-DMA-1	ITQ-4 62 mg	DMA 10 mg	150 °C	22 d	1.3%
S-DMA-1	SSZ-24 88 mg	DMA 11 mg	150 °C	22 d	1.7%
C-DMA-1	CIT-5 68 mg	DMA 10 mg	150 °C	22 d	1.6%
U-DMA-1	UTD-1 67 mg	DMA 10 mg	150 °C	22 d	13.6%

Tabelle 3.7. Beladung von Zeosilen mit Anthracenen in Ampullen mit Reagensglas. Angegeben sind die eingesetzten Mengen an Zeosil und Gast, die Beladungstemperatur und -zeit und der Gewichtsverlust (Δm) beim Aufheizen auf 1000 °C.

Versuch	Zeosil	Gast	Temperatur	Zeit	Δm
I-A-2	ITQ-4 84 mg	A 41 mg	190 °C	14 d	13.3%
S-A-2	SSZ-24 81 mg	A 43 mg	190 °C	14 d	9.4%
C-A-2	CIT-5 57 mg	A 27 mg	190 °C	14 d	8.8%
U-A-2	UTD-1 76 mg	A 38 mg	190 °C	14 d	12.4%
U-A-3	UTD-1 74 mg	A 3 mg	190 °C	14 d	5.5%
I-MA-2	ITQ-4 64 mg	MA 21 mg	65–74 °C	42 d	9.7%
S-MA-2	SSZ-24 50 mg	MA 22 mg	65–74 °C	42 d	12.6%
C-MA-2	CIT-5 51 mg	MA 23 mg	65–74 °C	42 d	8.7%
U-MA-2	UTD-1 65 mg	MA 24 mg	65–74 °C	42 d	16.3%
I-DMA-2	ITQ-4 63 mg	DMA 19 mg	150 °C	15 d	2.0%
S-DMA-2	SSZ-24 61 mg	DMA 15 mg	150 °C	15 d	0.7%
C-DMA-2	CIT-5 56 mg	DMA 15 mg	150 °C	15 d	1.4%
U-DMA-2	UTD-1 67 mg	DMA 23 mg	150 °C	15 d	13.2%

3.4 Sorptionsversuche mit Dioxinen

3.4.1 Beladung

Die Beladung der Zeosile mit Dioxinen erfolgte über die Gasphase. Die Versuche wurden einerseits in evakuierten Glasampullen mit einem Innenvolumen von 10 cm³ durchgeführt. Diese waren mit Zeosilen und Dioxinen, die durch einen Glaswollstopfen räumlich voneinander getrennt waren, befüllt und wurden für mehrere Tage erhitzt (siehe hierzu auch die Verwendung von Ampullen bei der Beladung von Zeosilen mit Anthracenen auf Seite 51). Andererseits wurde das Zeosil in einem Glasrohr von Stickstoff als inertem Trägergas durchströmt, wobei zuvor die Dioxine in den Trägergasstrom freigesetzt wurden. Tabelle 3.8 gibt einen Überblick über die Beladung von Zeosilen mit Dioxinen in Glasampullen und Tabelle 3.9 über die Beladung von Zeosilen mit Dioxinen aus einem Trägergasstrom. Als Quellen wurden das 1,2,3,4-TCDD, eine Flugasche aus der Müllverbrennungsanlage München Süd und der wie bei den Versuchen 4 bis 7 auf Seite 67 beschriebene Extrakt dieser Flugasche eingesetzt.

Tabelle 3.8. Beladung von Zeosilen mit Dioxinen in Glasampullen.

Nr.	Quelle		Zeosil / g	Temperatur / °C	Zeit / d
1	1,2,3,4-TCDD	≤ 1 mg	UTD-1 0.23	250	21
4	Extrakt	0.5 mL	ITQ-4 0.26	200	7
5	Extrakt	0.5 mL	SSZ-24 0.16	200	7
6	Extrakt	0.5 mL	CIT-5 0.15	200	7
7	Extrakt	0.5 mL	UTD-1 0.24	200	7

Tabelle 3.9. Beladung von Zeosilen mit Dioxinen aus einem Trägergasstrom.

Nr.	Quelle		Zeosil I / g	Zeosil II / g	Zeosil III / g
2	Flugasche	0.79 g	UTD-1 0.31		
3	Flugasche	0.98 g	Silicalit-1 1.00	ITQ-4 0.50	UTD-1 0.44
8	Extrakt	0.5 mL	CIT-5 0.51	UTD-1 0.47	
9	Extrakt	0.5 mL	ITQ-4 0.53	SSZ-24 0.37	UTD-1 0.55

3.4.2 Analysenmethode

Die Bestimmung der PCDD/F erfolgte durch Verbindung der Isotopenverdünnungsmethode mit der Gaschromatographie und angekoppelter hochauflösender Massenspektrometrie.^[147,148] Bei der Isotopenverdünnungsmethode werden zur Quantifizierung der PCDD/F ¹³C-markierte Standards bereits vor der Extraktion bzw. dem Aufschluß zugesetzt. Die Standards durchlaufen also die gleiche Probenaufarbeitung wie die nativen PCDD/F. Falls zum Beispiel von einer Säule nicht vollständig eluiert wird oder beim Überführen Verluste auftreten, werden die Konzentrationen der nativen PCDD/F und die der Standards gleichermaßen verringert. Solche Fehler müssen später nicht berücksichtigt werden, da die Anfangskonzentration der Standards bekannt ist. Als interner Standard für den Versuch mit 1,2,3,4-TCDD wurde das ¹³C₆-1,2,3,4-TCDD mit einer Konzentration von 100 pg/μL verwendet. Als interne Standards für die di- und trichlorierten Verbindungen wurden das ¹³C₁₂-2,7-DCDD und das ¹³C₁₂-2,3,7-TriCDD mit einer Konzentration von je 100 pg/μL zugesetzt. Von den tetra- bis octachlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und Dibenzofuranen wurden 19 verschiedene 2,3,7,8-substituierte PCDD/F-Kongeneren in bestimmten Konzentrationen von 100–1000 pg/μL eingesetzt. Diese wurden in Form eines Mischstandards zugegeben. In Tabelle 3.10 sind exemplarisch die Konzentrationen für den verwendeten Mischstandard angegeben.

3.4.3 Aufarbeitung

Ohne eine Reinigung der Proben ist eine Messung nicht sinnvoll, da die enthaltenen Verunreinigungen eine Identifizierung und Quantifizierung der PCDD/F stören. Deshalb wird, angepaßt an die verschiedenen Proben, ein *clean-up*-Verfahren durchgeführt. Die Verunreinigungen werden adsorptionschromatographisch an folgenden Säulen abgetrennt:

Saure Säule

Zur Präparation dieser Sandwich-Säule werden 4 g aktives Kieselgel, 10 g mit 44% konzentrierter Schwefelsäure imprägniertes Kieselgel, 2 g aktives Kieselgel und Natriumsulfat von unten nach oben übereinandergeschichtet. Es wird die Probe in wenigen Tropfen Lösemittel aufgegeben und mit 245 mL *n*-Hexan eluiert. Durch die Reaktion mit Schwefelsäure werden organische Verbindungen oxidiert bzw. sulfoniert und am Kieselgel mit anderen polaren Verbindungen adsorbiert.

3 Experimenteller Teil

Tabelle 3.10. Zusammensetzung des verwendeten PCDD/F-Mischstandards.

¹³ C ₁₂ -Kongener	Konzentration in pg/μL
2,3,7,8-TCDD	89
1,2,3,7,8-PCDD	209
1,2,3,4,7,8-HxCDD	169
1,2,3,6,7,8-HxCDD	184
1,2,3,7,8,9-HxCDD	177
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	315
OCDD	703
2,3,7,8-TCDF	129
1,2,3,7,8/1,2,3,4,8-PCDF	34
2,3,4,7,8-PCDF	301
1,2,3,4,7,8/1,2,3,4,7,9-HxCDF	502
1,2,3,6,7,8-HxCDF	307
1,2,3,7,8,9-HxCDF	273
2,3,4,6,7,8-HxCDF	458
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	358
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	324
OCDF	936

Alox-Säule

25 g Aluminiumoxid werden mit *n*-Hexan in eine Säule eingeschlämmt und mit Natriumsulfat überschichtet. Die so präparierte Säule wird mit 50 mL *n*-Hexan gespült. Es wird die Probe in wenigen Tropfen Lösemittel aufgegeben und mit 200 mL einer Lösung aus 98% *n*-Hexan und 2% Dichlormethan eluiert. Diese Fraktion enthält chlorierte monocyclische Aromaten und PCBs und wird verworfen. Dann werden die PCDD/F mit 200 mL eines Gemischs aus 50% *n*-Hexan und 50% Dichlormethan eluiert.

Mini-Alox-Säule

Zur Chromatographie an Aluminiumoxid nach THIELEN und OLSON^[149] werden 5 g Alox mit *n*-Hexan in eine Säule eingeschlämmt und mit 5 g Natriumsulfat überschichtet. Die Probe wird in wenigen Tropfen Lösemittel aufgegeben und mit 40 mL einer Lösung aus 88%

n-Hexan und 12% Chloroform eluiert. Diese Fraktion wird verworfen. Dann werden mit 50 mL Dichlormethan die PCDD/F eluiert.

Nach dem *clean-up*-Verfahren wird das Lösemittel bis auf 200 µL abgezogen und die Probe in ein Meßvial zu einem Ausbeutestandard überführt. Der Ausbeutestandard besteht aus einer Lösung von 100 pg ¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDD pro µL Tetradecan oder Isooctan.

3.4.4 Identifikation

Identifiziert und quantifiziert werden die PCDD/F durch hochauflösende Massenspektrometrie, nachdem sie zuvor durch hochauflösende Gaschromatographie aufgetrennt wurden. Zur Empfindlichkeitssteigerung werden nur die zwei intensivsten Massenspuren für jede Isomeren-Gruppe vermessen. Für die Versuchsgruppe 9 sind auf Seite 188 bis 195 in den Abbildungen 4.76 Teil 1 bis 8 die Chromatogramme der intensivsten Massenspur der PCDD/F abgebildet.

Die Zuordnung der Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane erfolgte weitgehend entsprechend der Retentionszeiten von BALLSCHMITER und BACHER.^[42] Eine genauere Zuordnung der TriCDF geben NAKANO und WEBER.^[150] Weitere Informationen zur Zuordnung der niederchlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane findet man bei KORHONEN und MÄNTYKOSKI,^[151] ZOLLER und BALLSCHMITER,^[152] RIEHLE^[153] und SWEREV.^[154] Zusätzlich zur experimentellen Bestimmung ist eine Berechnung der Retentionszeiten möglich.^[108,155,156]

3.4.5 Quantifizierung

Der Gehalt der einzelnen Isomeren berechnet sich aus der Höhe des Probenpeaks (HP), Der Konzentration des Standards (KS), dem zugegebenen Volumen des Standards (VS) und der Höhe des Standardpeaks (HS):

$$\text{Gehalt} = \frac{\text{HP} \cdot \text{KS} \cdot \text{VS}}{\text{HS}}$$

Für die Auswertung der Proben- und Standardhöhe wird jeweils die maximale Intensität des Peaks verwendet. Es wird immer in Bezug auf den Standard der gleichen Homologengruppe berechnet. Für die monochlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und die mono-, di- und trichlorierten Dibenzofurane wurde kein Standard zugesetzt. Der Gehalt der MCDD wird bezogen auf das

3 Experimenteller Teil

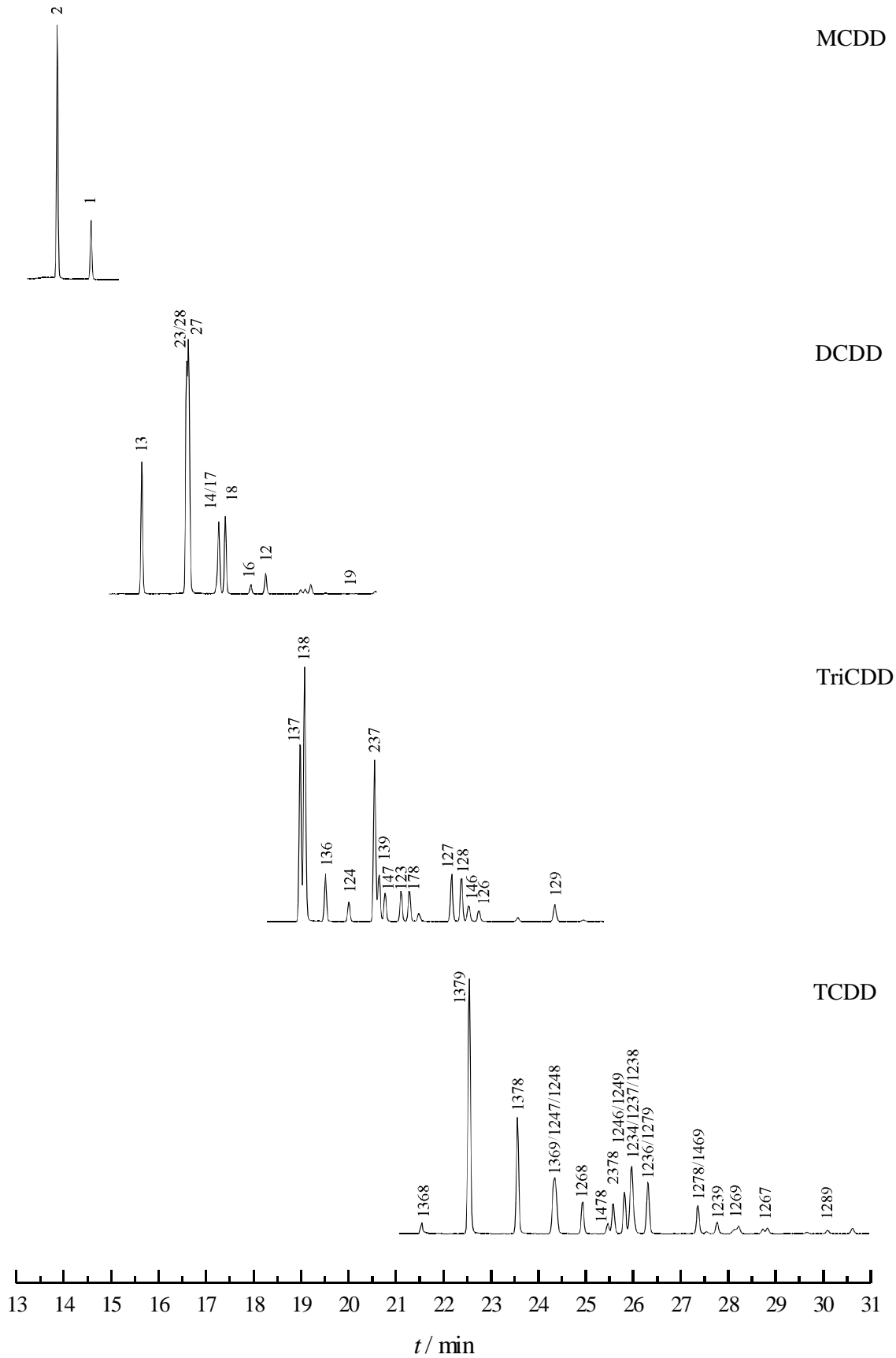


Abbildung 3.6. Zuordnung der mono- bis tetrachlorierten Dibenzo-*p*-dioxine.

3.4 Sorptionsversuche mit Dioxinen

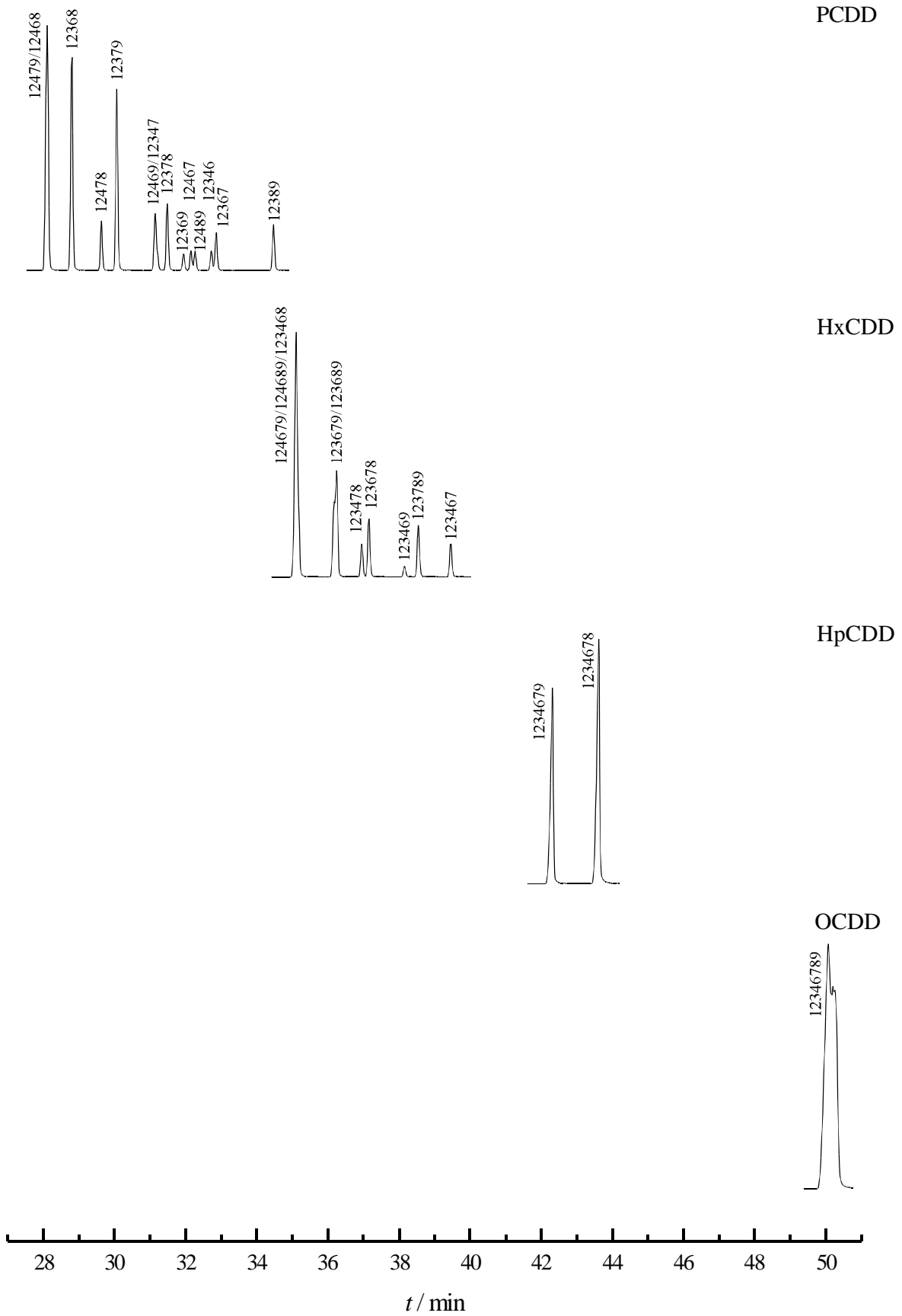


Abbildung 3.7. Zuordnung der penta- bis octachlorierten Dibenzo-*p*-dioxine.

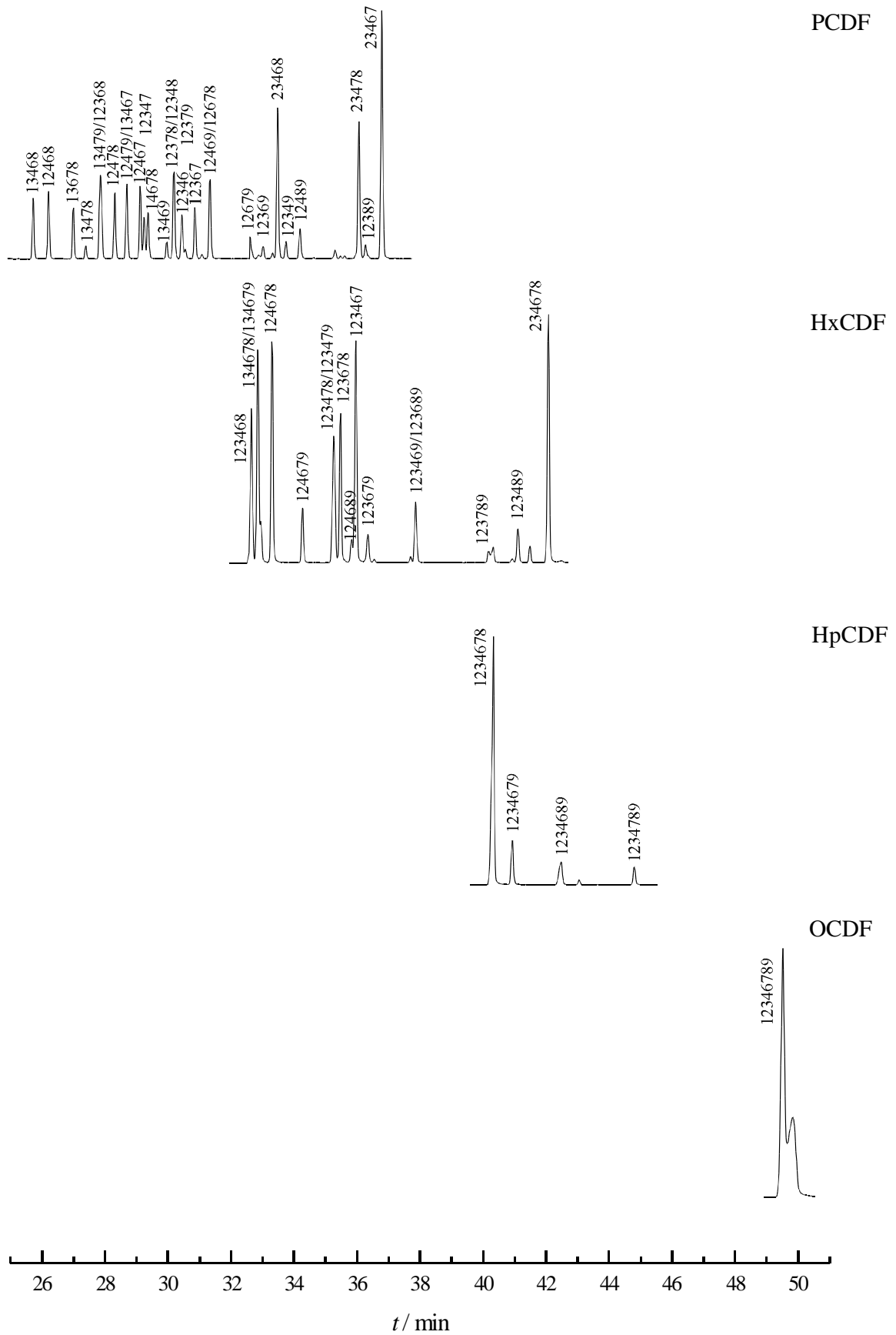


Abbildung 3.9. Zuordnung der penta- bis octachlorierten Dibenzofurane.

3 Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}_{12-2,7}\text{-DCDD}$ und die Gehalte von MCDF, DCDF und TriCDF werden bezogen auf das $^{13}\text{C}_{12-2,3,7,8}\text{-TCDF}$ berechnet.

Als Maß für die Qualität der Probenaufarbeitung und Analyse kann die Wiederfindung der internen Standards in Bezug auf den $^{13}\text{C}_{12}$ -Ausbeutestandard angegeben werden. Beträgt die Wiederfindung weniger als 50%, so muß der Analysenvorgang erneut durchgeführt werden. Für die Berechnung werden sowohl vom internen Standard (PCDD/F) als auch vom Ausbeutestandard (1,2,3,4-TCDD) jeweils die Peakhöhe des Standards (HS), die Konzentration des Standards (KS) und das Volumen des Standards (VS) in der Messung benötigt. Zusätzlich muß der Response-Faktor (R) als gerätespezifische Größe ermittelt werden.

$$\text{Wiederfindung} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\text{HS(PCDD/F)}}{\text{HS(1,2,3,4-TCDD)}} \cdot \frac{\text{KS(1,2,3,4-TCDD)}}{\text{KS(PCDD/F)}} \cdot \frac{\text{VS(1,2,3,4-TCDD)}}{\text{VS(PCDD/F)}}$$

Zur Bestimmung der Response-Faktoren wird eine 1:1-Mischung aus dem eingesetzten internen Mischstandard und dem 1,2,3,4-TCDD-Ausbeutestandard genauso am GC/MS analysiert wie die Proben. Aus dieser Messung wird das Verhältnis der Signalintensitäten der internen Standards zum Ausbeutestandard ermittelt, dies entspricht nun dem Response-Faktor, der auch für die Realprobe angenommen wird. Bei dieser Methode der Wiederfindungsbestimmung wird jedoch vorausgesetzt, daß die Bedingungen für beide Messungen exakt dieselben sind. Dies ist in der Praxis jedoch nicht zu erreichen, da sich in der Realprobe immer Matrixkomponenten befinden, die einen Einfluß auf die Signalverhältnisse der Peaks nehmen können. Wird z.B. zur gleichen Zeit wie der Ausbeutestandard eine größere Menge an Matrix eluiert, so reduziert sich die Signalintensität dieses Standards und man kann eigentlich keinen korrekten Vergleich mit der reinen Standardmessung mehr machen. In diesem Fall erhält man eine berechnete Wiederfindung von über 100%.

Jedoch nimmt die Wiederfindungsrate keinen Einfluß auf den berechneten Gehalt, da dieser nur vom Signal des nativen Isomers auf das Signal des markierten internen Standards bezogen wird, welcher sowohl die gleiche Probenaufarbeitung und Analytik durchlaufen hat wie das native PCDD/F als auch in der gleichen Matrix vorliegt. Von besonderer Wichtigkeit sind die Wiederfindungsraten bei der Entwicklung eines neuen Analyseverfahrens. Da jedoch hier ein etabliertes, validiertes Verfahren eingesetzt wurde, werden im Detail keine Wiederfindungsraten angegeben. Einige der Wiederfindungsraten lagen deutlich über 100%, was aber an den bereits oben beschriebenen Matrixeffekten liegen kann.

3.4.6 Versuch 1: Beladung von UTD-1 mit 1,2,3,4-TCDD in einer Ampulle

In einem Vorversuch wurden 0.227 g UTD-1 in einer Glasampulle mit ≤ 1 mg 1,2,3,4-TCDD im Röhrenofen bei 250 °C für 21 Tage beladen. (Die Versuchsdurchführung erfolgte wie bei der Beladung der Zeosile mit Anthracen, 9-Methylantracen und 9,10-Dimethylantracen in einer Ampulle mit Glaswollstopfen auf Seite 51.) Es sollte untersucht werden, ob sich das 1,2,3,4-TCDD durch Extraktion aus dem Zeosil entfernen läßt. Hierbei würde das Zeosil nicht zerstört werden und könnte für weitere Experimente wiederverwendet werden. 80.9 mg des mit 1,2,3,4-TCDD beladenen UTD-1 wurden an der ASE (Accelerated Solvent Extraction, ASE 200 von Dionex) in 2 Zyklen mit jeweils einer statischen Extraktionsphase von 10 Minuten mit Toluol bei einer Temperatur von 200 °C und einem Druck von 140 bar extrahiert. 20 μL $^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4-TCDD wurden als interner Standard vor der Extraktion mit auf die Probe gegeben, das entspricht absolut einer Menge von 2 ng $^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4-TCDD. Der Toluol-Extrakt wird bis auf wenige Tropfen eingengt und man erhält eine gelbe Lösung. Diese wird auf eine Mini-Alox-Säule nach Olson (5 g Alox, 5 g Na_2SO_4) aufgegeben. Zuerst wird mit 40 mL einer Lösung aus 88% *n*-Hexan und 12% Chloroform eluiert. Diese Fraktion wird verworfen. Die zweite Fraktion mit 50 mL Dichlormethan wird auf ungefähr 200 μL eingengt und zusammen mit 20 μL $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD-Ausbeutestandard in Tetradecan, das entspricht absolut einer Menge von 2 ng $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD, in ein Meßvial gegeben. Dieses wird auf 50 °C erwärmt und das Dichlormethan mit Stickstoff bis auf 100 μL abgeblasen.

Eine andere Möglichkeit zum Freisetzen des 1,2,3,4-TCDD ist ein Aufschluß mit Flußsäure, wobei das Zeosil zerstört wird. Dieser wurde in einem Stahlautoklaven mit PFA-Einsatz bei 70 °C durchgeführt. Hier war die Befürchtung, daß bei den harten Bedingungen möglicherweise das gesamte 1,2,3,4-TCDD zerstört würde. 91.9 mg des mit 1,2,3,4-TCDD beladenen UTD-1 wurden in den PFA-Einsatz eingewogen, 20 μL $^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4-TCDD als interner Standard und 3.42 g 40%-ige Flußsäure zugegeben. Dann wurde für 17 Stunden auf 70 °C erhitzt. Die saure Lösung wird mit 2.75 g NaOH in 20 mL H_2O neutralisiert. Bei der Neutralisation fällt ein farbloser Niederschlag von Silicat aus. Der PFA-Einsatz wird mit Toluol ausgespült und die gesamte Mischung für einen Tag mit 30 mL Toluol ausgerührt. Dann wird das Toluol im Scheidetrichter von der wäßrigen Phase abgetrennt, über Natriumsulfat filtriert und bis auf einige Tropfen eingengt. Die farblose Lösung wird auf eine Mini-Alox-Säule nach Olson (5 g Alox, 5 g Na_2SO_4) aufgegeben. Zuerst wird mit 40 mL einer Lösung aus 88% *n*-Hexan und 12% Chloroform eluiert. Diese Fraktion wird verworfen. Die zweite Fraktion mit 50 mL Dichlormethan wird auf ungefähr 200 μL eingengt und zusammen mit 20 μL $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD-Ausbeutestandard in ein Meßvial gegeben. Dieses wird für einige Zeit auf 50 °C erwärmt und das Dichlormethan mit Stickstoff abgeblasen. Hierbei fällt ein farbloser Niederschlag aus, der

3 Experimenteller Teil

durch Zugabe von 20 μL Dichlormethan wieder in Lösung gebracht wird.

3.4.7 Versuch 2: Beladung von UTD-1 mit aus Flugasche freigesetzten Dioxinen

Beladung aus dem Gasstrom

0.79 g Flugasche der Müllverbrennung München Süd (FAMS5 vom 18.7.91) wurden in einem Glasrohr im Röhrenofen für eine halbe Stunde auf 240 °C erhitzt und ein Stickstoffspülstrom von 5 L/h wurde darüber geleitet. Direkt am Ausgang des Röhrenofens strömte das Gas durch 0.31 g UTD-1. Der Durchbruch wurde in einer Waschflasche mit 75 mL Toluol aufgefangen.

Extraktion und *clean-up*-Verfahren der beladenen Probe

0.30 g der beladenen Probe wurde an der ASE (Accelerated Solvent Extraction, ASE 200 von Dionex) mit Toluol extrahiert. Es wurden 4 Zyklen mit einer statischen Extraktionsphase von 10 Minuten, einer Temperatur von 200 °C und einem Druck von 140 bar gefahren. Bereits vor der Extraktion wurden 20 μL interner $^{13}\text{C}_{12}$ -Mischstandard zugegeben, dies entspricht definierten Konzentrationen von Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und Octachlordibenzodioxin im Bereich von 2–20 ng. Das Toluol wird weitgehend abgezogen und man erhält einige Tropfen einer schwach gelben Lösung. Diese werden auf eine Säule aus 2 g SiO_2 , 5 g $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (44%) und 1 g SiO_2 gegeben und mit 125 mL *n*-Hexan eluiert. Das *n*-Hexan wird bis auf einen mL abgezogen und der Rest wird auf eine Säule mit 25 g Alox aufgegeben. Zuerst wird mit 200 mL einer Lösung aus 98% *n*-Hexan und 2% Dichlormethan eluiert. Diese Fraktion wird verworfen. Dann wird mit 200 mL eines Gemischs aus 50% *n*-Hexan und 50% Dichlormethan eluiert und das Lösemittel bis auf wenige Tropfen abgezogen. Diese werden auf eine Mini-Alox-Säule nach Olson (5 g Alox, 5 g Na_2SO_4) aufgegeben. Zuerst wird mit 40 mL einer Lösung aus 88% *n*-Hexan und 12% Chloroform eluiert. Diese Fraktion wird verworfen. Die zweite Fraktion mit 50 mL Dichlormethan wird auf ungefähr 200 μL eingeengt und zusammen mit 20 μL $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD-Ausbeutestandard in ein Meßvial gegeben. Dieses wird für einige Zeit auf 50 °C erwärmt und das Dichlormethan mit Stickstoff abgeblasen.

Aufschluß und *clean-up*-Verfahren der extrahierten Probe

Zu 0.30 g der bereits extrahierten Probe werden 10 μL $^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4-TCDD als interner Standard zugegeben. Hier wird nicht der $^{13}\text{C}_{12}$ -Mischstandard verwendet, da auch untersucht werden soll, ob während der Extraktion der Standard adsorbiert wird und dann erst durch den

Aufschluß wieder freigesetzt wird. Für den Aufschluß werden 5.64 g 40%-ige HF in den PFA-Einsatz gegeben und der Autoklav wird für 16 Stunden auf 70 °C erwärmt. Die Lösung wird mit NaOH neutralisiert und für einen Tag mit 50 mL Toluol ausgerührt. Dann wird das Toluol im Scheidetrichter von der wäßrigen Phase abgetrennt, über Natriumsulfat filtriert und bis auf einen mL eingengt. Die farblose Lösung wird auf eine Säule aus 2 g SiO₂, 5 g SiO₂/H₂SO₄ (44%) und 1 g SiO₂ gegeben und mit 125 mL *n*-Hexan eluiert. Das *n*-Hexan-Eluat wird bis auf einige Tropfen abgezogen. Diese werden auf eine Mini-Alox-Säule nach Olson (5 g Alox, 5 g Na₂SO₄) aufgegeben. Zuerst wird mit 40 mL einer Lösung aus 88% *n*-Hexan und 12% Chloroform eluiert. Diese Fraktion wird verworfen. Die zweite Fraktion mit 50 mL Dichlormethan wird auf ungefähr 200 µL eingengt und zusammen mit 10 µL ¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDD-Ausbeutestandard in ein Meßvial gegeben. Dieses wird für einige Zeit auf 50 °C erwärmt und das Dichlormethan mit Stickstoff abgeblasen.

clean-up-Verfahren des Durchdruchs

Zu den 75 mL Toluol aus der Waschflasche werden 20 µL interner ¹³C₁₂-Mischstandard zugegeben. Das Toluol wird weitgehend abgezogen und man erhält einige Tropfen einer farblosen Lösung. Diese werden auf eine Säule aus 2 g SiO₂, 5 g SiO₂/H₂SO₄ (44%) und 1 g SiO₂ gegeben und mit 125 mL *n*-Hexan eluiert. Das *n*-Hexan wird bis auf einen mL abgezogen und der Rest auf eine Säule mit 25 g Alox aufgegeben. Zuerst wird mit 200 mL einer Lösung aus 98% *n*-Hexan und 2% Dichlormethan eluiert. Diese Fraktion wird verworfen. Dann wird mit 200 mL eines Gemischs aus 50% *n*-Hexan und 50% Dichlormethan eluiert und das Lösemittel bis auf wenige Tropfen abgezogen. Diese werden auf eine Mini-Alox-Säule nach Olson (5 g Alox, 5 g Na₂SO₄) aufgegeben. Zuerst wird mit 40 mL einer Lösung aus 88% *n*-Hexan und 12% Chloroform eluiert. Diese Fraktion wird verworfen. Die zweite Fraktion mit 50 mL Dichlormethan wird auf ungefähr 200 µL eingengt und zusammen mit 20 µL ¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDD-Ausbeutestandard in ein Meßvial gegeben. Dieses wird für einige Zeit auf 50 °C erwärmt und das Dichlormethan mit Stickstoff abgeblasen.

3.4.8 Versuch 3: Beladung von Silicalit-1, ITQ-4 und UTD-1 mit aus Flugasche freigesetzten Dioxinen

0.98 g Flugasche der Müllverbrennung München Süd (FAMS5 vom 18.7.91) wurden in einem Glasrohr in der Mitte eines Röhrenofens für 35 Minuten auf 240 °C erhitzt und ein Stickstoffpülstrom von 13–14 mL/min darüber geleitet. Diese Temperatur wurde in einem Blindexperiment im Inneren des Glasrohres bestimmt, bei dem der Röhrenofen unten und oben

3 Experimenteller Teil

mit Glaswolle abgedichtet und auf 250 °C aufgeheizt wurde. Im oberen Drittel des Röhrenofens strömte das Gas durch die mit Glaswolle voneinander getrennten Schichten von 1.00 g Silicalit-1, 0.50 g ITQ-4 und 0.44 g UTD-1. Hier beträgt die Temperatur 220–235 °C. Die Füllhöhen der einzelnen Schichten betragen für die Flugasche ca. 2 cm und für die Zeosile jeweils ca. 1 cm. Der Durchbruch wurde in einer mit Toluol gefüllten Waschflasche aufgefangen. Eine Zeichnung der Versuchsanordnung, wie sie auch für weitere Experimente benutzt wurde, ist in Abbildung 3.10 zu sehen.

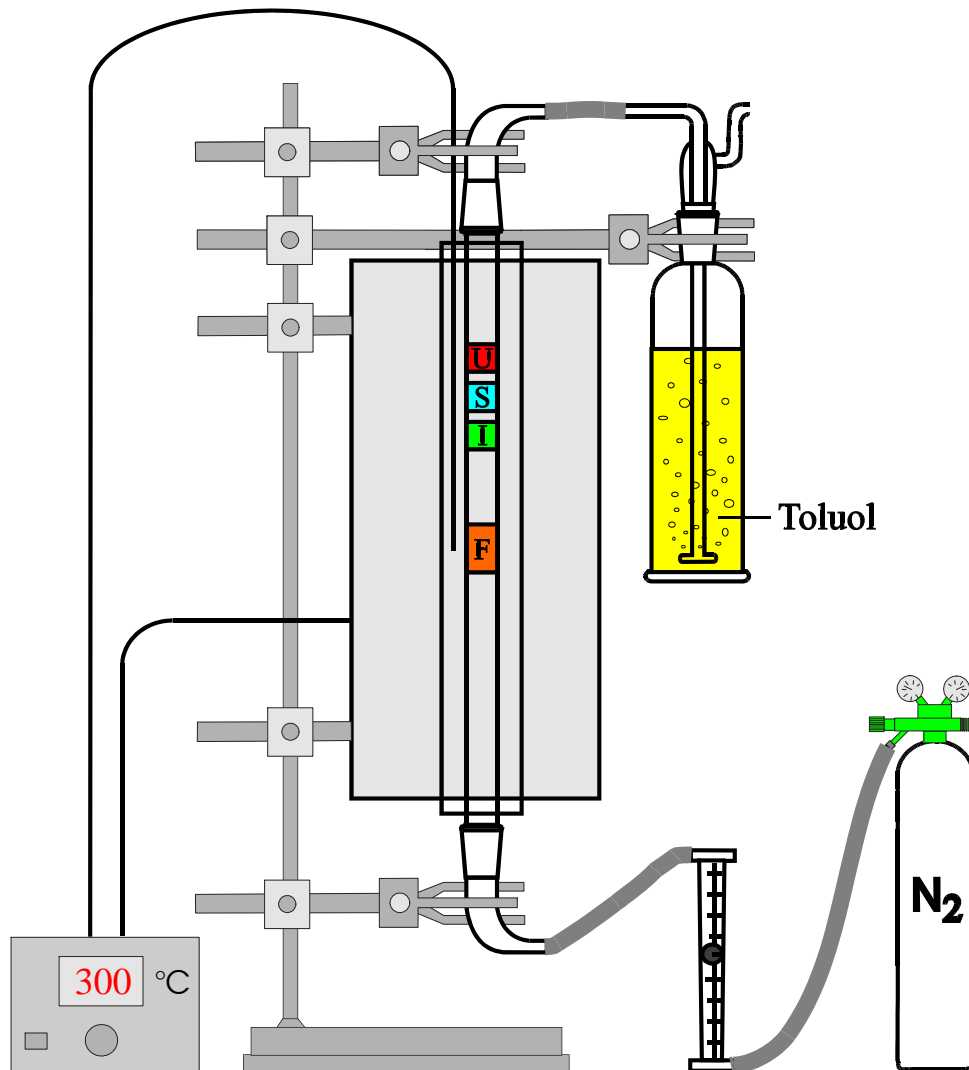


Abbildung 3.10. Versuchsanordnung zur Beladung von Zeosilen mit Dioxinen.

Die drei Zeosile wurden an der ASE in 4 Zyklen mit einer statischen Extraktionsphase von jeweils 10 Minuten mit Toluol bei einer Temperatur von 200 °C und einem Druck von 140 bar extrahiert. Vor der Extraktion wurden 20 µL interner 2,7/2,3,7-¹³C₁₂-Standard (100

pg/ μL) und 20 μL interner $^{13}\text{C}_{12}$ -Mischstandard (definierte Konzentrationen von Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und Octachlordibenzodioxin im Bereich von 100–1000 pg/ μL) auf die Zeosile gegeben. Das *clean-up*-Verfahren für die Extrakte ist identisch mit dem von Versuch 2 (Beladung von UTD-1 mit aus Flugasche freigesetzten Dioxinen).

Für den Aufschluß der bereits extrahierten Zeosile werden 10 μL interner 2,7/2,3,7- $^{13}\text{C}_{12}$ -Standard und 10 μL interner $^{13}\text{C}_{12}$ -Mischstandard mit in den PFA-Einsatz gegeben. Ansonsten erfolgen die Aufarbeitung und das *clean-up*-Verfahren analog zu Versuch 2 (Beladung von UTD-1 mit Dioxinen, die aus Flugasche freigesetzt werden).

Auch das *clean-up*-Verfahren des Durchbruchs erfolgt analog zu Versuch 2 (Beladung von UTD-1 mit Dioxinen, die aus Flugasche freigesetzt werden), nur daß hier zu Anfang 10 μL interner 2,7/2,3,7- $^{13}\text{C}_{12}$ -Standard und 10 μL interner $^{13}\text{C}_{12}$ -Mischstandard zugesetzt und am Ende auch nur 10 μL $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD-Ausbeutestandard verwendet wurden.

3.4.9 Versuche 4 bis 7: Beladung von ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen in Ampullen

20.03 g Flugasche der Müllverbrennungsanlage München Süd (FAMS5 vom 18.7.91) wurden an der ASE mit Toluol bei einer Temperatur von 200 °C und einem Druck von 140 bar extrahiert. Das Toluol wird bis auf ca. 1 mL abgezogen und der Extrakt auf eine Säule aus 4 g SiO_2 , 10 g $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (44%), 2 g SiO_2 und 40 g Na_2SO_4 gegeben und mit 245 mL *n*-Hexan eluiert. Das *n*-Hexan wird bis auf einen mL abgezogen und der Rest wird auf eine Säule mit 25 g Alox und 22 g Na_2SO_4 aufgegeben. Zuerst wird mit 200 mL einer Lösung aus 98% *n*-Hexan und 2% Dichlormethan eluiert. Diese Fraktion wird verworfen. Dann wird mit 200 mL eines Gemischs aus 50% *n*-Hexan und 50% Dichlormethan eluiert und das Lösemittel abgezogen. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und in einem Meßkolben auf 5 mL aufgefüllt. Zu 0.5 mL des Flugascheextrakts werden in einem Meßvial 10 μL 2,7/2,3,7- $^{13}\text{C}_{12}$ -Standard, 10 μL $^{13}\text{C}_{12}$ -Mischstandard und 10 μL $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD-Ausbeutestandard gegeben. Dieses wird für einige Zeit auf 50 °C erwärmt und das Dichlormethan mit Stickstoff abgeblasen.

Je 0.5 mL Flugascheextrakt werden in vier Glasampullen gefüllt und das Dichlormethan bei 40 °C mit Stickstoff abgeblasen. Dann wird jeweils in die Mitte einer Ampulle, getrennt durch einen Glaswollstopfen, eines der Zeosile eingefüllt. Dabei wurden 0.26 g ITQ-4, 0.16 g SSZ-24, 0.15 g CIT-5 und 0.24 g UTD-1 eingesetzt. Die Ampullen werden im Vakuum bei $2\text{--}4\cdot 10^{-2}$ mbar abgeschmolzen und für 7 Tage auf 200 °C erhitzt.

Die beladenen Proben werden in der ASE mit einem Lösemittelgemisch aus Aceton und *n*-Hexan bei einer Temperatur von 150 °C und einem Druck von 140 bar extrahiert. Es wurde

3 Experimenteller Teil

in 4 Zyklen extrahiert, davon zwei mit einer statischen Extraktionsphase von 10 Minuten und zwei mit 60 Minuten. Vor der Extraktion wurden je 10 μL interner 2,7/2,3,7- $^{13}\text{C}_{12}$ -Standard (100 $\text{pg}/\mu\text{L}$) und 10 μL interner $^{13}\text{C}_{12}$ -Mischstandard zu den Proben gegeben. Da der verwendete Flugascheextrakt bereits ein *clean-up*-Verfahren durchlaufen hatte und die Zeosile keine organischen Verbindungen enthalten, wurde versucht, die Proben direkt ohne weiteres *clean-up*-Verfahren zu messen und es wurden gleich je 10 μL $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD-Ausbeutestandard zugegeben. Es scheinen sich aber zu viele störende organische Verunreinigungen aus den Dichtungen und Schläuchen der ASE herausgelöst zu haben. Auch eine Kontamination der eingesetzten Zeosile im Spurenbereich mit organischen Verbindungen ist denkbar, die dann durch die ASE extrahiert werden. Deshalb wurden die Proben auf eine Mini-Alox-Säule nach Olson (5 g Alox, 5 g Na_2SO_4) aufgegeben. Zuerst wird mit 40 mL einer Lösung aus 88% *n*-Hexan und 12% Chloroform eluiert. Diese Fraktion wird verworfen. Die zweite Fraktion mit 50 mL Dichlormethan wird auf ungefähr 200 μL eingengt und zusammen mit 20 μL Tetradecan in ein Meßvial gegeben. Dieses wird für einige Zeit auf 50 °C erwärmt und das Dichlormethan mit Stickstoff abgeblasen

3.4.10 Versuch 8: Beladung von CIT-5 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen

0.5 mL des Flugascheextrakts wurden auf 1.15 g Kieselgel gegeben und diese Dioxinquelle wurde in der Mitte eines Glasrohres in der Mitte eines Röhrenofens platziert (Füllhöhe 2.5 cm). Im oberen Drittel des Glasrohres wurden 0.51 g CIT-5 (Füllhöhe 3.0 cm) und 0.47 g UTD-1 (Füllhöhe 1.3 cm) eingebracht. Eine Zeichnung der Versuchsanordnung, wie sie auch für weitere Experimente benutzt wurde, ist in Abbildung 3.10 zu sehen. Die Dioxinquelle wurde für 30 Minuten auf 240 °C aufgeheizt und mit einem Stickstoffpülstrom von ca. 12 mL/min durchströmt. Der Röhrenofen wurde unten mit Glaswolle isoliert. Die obere Isolierung war bis kurz unter die Probe geschoben. Für diese Anordnung ergab sich in einem Blindexperiment im Inneren des Glasrohres an der Stelle der Zeosile eine Temperatur von ca. 200 °C. Die vollständige Rückgewinnung des CIT-5 aus dem Glasrohr war nicht möglich, da diese Substanz sehr voluminös ist und elektrostatisch aufgeladen an der Glaswand haftete.

So wurden 0.27 g beladener CIT-5 und 0.36 g beladener UTD-1 als auch 0.91 g des als Träger verwendeten Kieselgels mit einer Mischung aus gleichen Teilen an Aceton und *n*-Hexan bei einer Temperatur von 150 °C und einem Druck von 140 bar extrahiert. Für die Zeosile wurde in vier Zyklen extrahiert, zwei mit einer statischen Extraktionsphase von 10 Minuten und zwei mit 60 Minuten, für das Kieselgel wurden nur zwei statische Extraktionsphasen mit

je 10 Minuten verwendet. Der Extrakt von CIT-5 und Kieselgel sowie der Durchbruch wurden eingengt und jeweils direkt in ein Meßvial zu 10 µL 2,7/2,3,7-¹³C₁₂-Standard, 10 µL ¹³C₁₂-Mischstandard und 10 µL ¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDD-Ausbeutestandard gegeben. Für UTD-1 wurden die ersten zwei und die zweiten zwei Extrakte in besonderen Gefäßen gesammelt und getrennt aufgearbeitet. Das Lösemittel wird bis auf einige Tropfen abgezogen und der Extrakt auf eine Säule aus 2 g SiO₂, 5 g SiO₂/H₂SO₄ (44%), 1 g SiO₂ und 10 g Na₂SO₄ gegeben und mit 125 mL *n*-Hexan eluiert. Das *n*-Hexan wird abgezogen und die Probe jeweils in ein Meßvial zu 10 µL 2,7/2,3,7-¹³C₁₂-Standard, 10 µL ¹³C₁₂-Mischstandard und 10 µL ¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDD-Ausbeutestandard gegeben.

0.26 g des bereits extrahierten CIT-5 und 0.34 des bereits extrahierten UTD-1 wurden mit Flußsäure bei 70 °C aufgeschlossen. Dann wurde neutralisiert, 10 µL 2,7/2,3,7-¹³C₁₂-Standard und 10 µL ¹³C₁₂-Mischstandard zugegeben und mit 60 mL Toluol über Nacht ausgerührt. Die Toluol-Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Toluol wurde abgezogen und die Proben jeweils in ein Meßvial zu 10 µL ¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDD-Ausbeutestandard gegeben.

3.4.11 Versuch 9: Beladung von ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen

0.5 mL des Flugascheextrakts wurden auf 1.15 g Kieselgel gegeben und diese Dioxinquelle wurde in der Mitte eines Glasrohres in der Mitte eines Röhrenofens plaziert (Füllhöhe 3.0 cm). Im oberen Drittel des Glasrohres wurden 0.53 g ITQ-4 (Füllhöhe 1.4 cm), 0.37 g SSZ-24 (Füllhöhe 1.7 cm) und 0.55 g UTD-1 (Füllhöhe 1.3 cm) eingebracht. Eine Zeichnung der Versuchsanordnung ist in Abbildung 3.10 zu sehen. Der Röhrenofen wurde für 30 Minuten auf 300 °C geheizt und mit einem Stickstoffspülstrom von ca. 12 mL/min durchströmt. Für diesen Versuch ist die gesamte Probenvorbereitung und -aufarbeitung in Abbildung 3.11 noch einmal schematisch dargestellt.

0.43 g beladener ITQ-4, 0.26 g beladener SSZ-24 und 0.53 g beladener UTD-1 als auch 1.03 g des als Träger verwendeten Kieselgels wurden an der ASE mit einer Mischung aus gleichen Teilen an Aceton und *n*-Hexan bei einer Temperatur von 150 °C und einem Druck von 140 bar extrahiert. Es wurde in vier Zyklen extrahiert, zwei mit einer statischen Extraktionsphase von 10 Minuten und zwei mit 60 Minuten. Vor der Extraktion wurden je 10 µL interner 2,7/2,3,7-¹³C₁₂-Standard und 10 µL interner ¹³C₁₂-Mischstandard zu den Proben gegeben. Da der verwendete Flugascheextrakt bereits ein *clean-up*-Verfahren durchlaufen hatte und die Zeosile keine organischen Verbindungen enthalten, wurde versucht, die Proben direkt

3 Experimenteller Teil

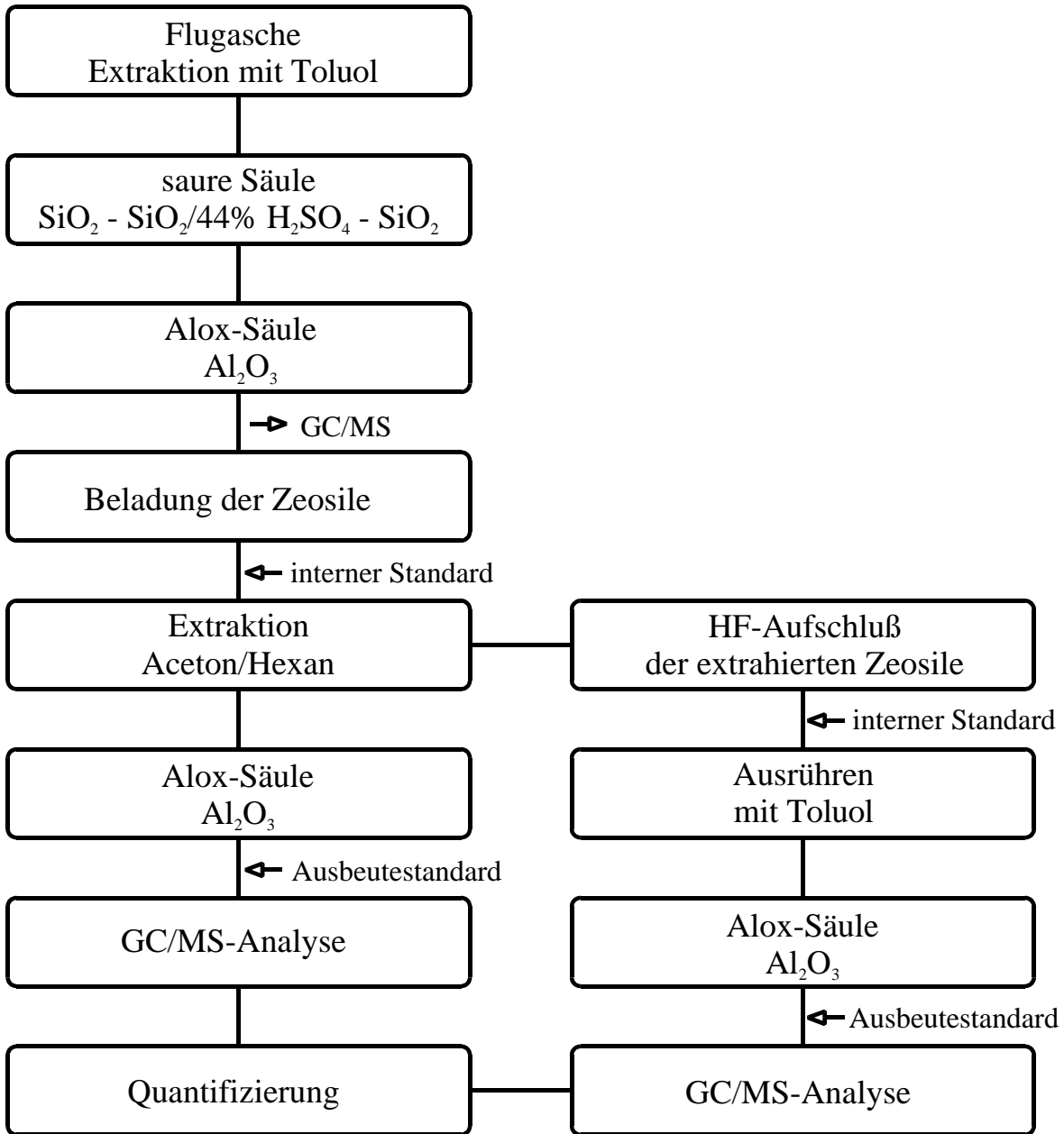


Abbildung 3.11. Probenvorbereitung und -aufarbeitung.

ohne weiteres *clean-up*-Verfahren zu messen, und es wurden gleich je 10 μL $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD-Ausbeutestandard zugegeben. Auch bei diesen Proben scheinen sich entweder zu viele störende organische Verunreinigungen aus den Dichtungen und Schläuchen der ASE herausgelöst zu haben oder die verwendeten Zeosile haben noch organische Verunreinigungen im Spurenbereich enthalten, so daß man keine vernünftige Messung erhält. Deshalb wurden die Proben auf eine Mini-Alox-Säule nach Olson (5 g Alox, 5 g Na_2SO_4) aufgegeben. Zuerst wird mit 40 mL einer Lösung aus 88% *n*-Hexan und 12% Chloroform eluiert. Diese Fraktion wird verworfen. Die zweite Fraktion mit 50 mL Dichlormethan wird auf ungefähr 200 μL eingeeengt und zusammen mit 20 μL Tetradecan in ein Meßvial gegeben. Dieses wird für einige Zeit auf 50 °C erwärmt und das Dichlormethan mit Stickstoff abgeblasen.

Zum Durchbruch werden 10 μL interner 2,7/2,3,7- $^{13}\text{C}_{12}$ -Standard und 10 μL interner $^{13}\text{C}_{12}$ -Mischstandard gegeben. Das Toluol wird bis auf wenige Tropfen abgezogen und auf eine Mini-Alox-Säule nach Olson (5 g Alox, 5 g Na_2SO_4) aufgegeben. Zuerst wird mit 40 mL einer Lösung aus 88% *n*-Hexan und 12% Chloroform eluiert. Diese Fraktion wird verworfen. Die zweite Fraktion mit 50 mL Dichlormethan wird auf ungefähr 200 μL eingeeengt und in ein Meßvial zu 10 μL $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD-Ausbeutestandard überführt. Dieses wird für einige Zeit auf 50 °C erwärmt und das Dichlormethan mit Stickstoff abgeblasen.

0.43 g des bereits extrahierten ITQ-4, 0.26 g des bereits extrahierten SSZ-24 und 0.53 g des bereits extrahierten UTD-1 wurden mit Flußsäure bei 70 °C aufgeschlossen. Dann wurde neutralisiert, 10 μL 2,7/2,3,7- $^{13}\text{C}_{12}$ -Standard und 10 μL $^{13}\text{C}_{12}$ -Mischstandard zugegeben und mit 80 mL Toluol über Nacht ausgerührt. Die Toluol-Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Toluol wurde bis auf einige Tropfen abgezogen und die Proben auf eine Mini-Alox-Säule nach Olson (5 g Alox, 5 g Na_2SO_4) aufgegeben. Zuerst wird mit 40 mL einer Lösung aus 88% *n*-Hexan und 12% Chloroform eluiert. Diese Fraktion wird verworfen. Die zweite Fraktion mit 50 mL Dichlormethan wird auf ungefähr 200 μL eingeeengt und in ein Meßvial zu 10 μL $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD-Ausbeutestandard überführt. Dieses wird für einige Zeit auf 50 °C erwärmt und das Dichlormethan mit Stickstoff abgeblasen.

3 Experimenteller Teil

Verwendete Chemikalien:

- ^{13}C -markierte Standards Promochem (Cambridge Isotope Laboratories, Woburn, Massachusetts, USA)
 - Toluol Promochem z.R.
 - *n*-Hexan Promochem z.R.
 - Chloroform Promochem z.R.
 - Dichlormethan Promochem z.R.
 - Flußsäure (40%)
 - Aceton Promochem z.R.
 - Alox ICN Biomedicals basisch, Super 1, für die Dioxin-Analyse
 - Kieselgel ICN Biomedicals 100–200 μm , aktiv, 60 Å
 - Schwefelsäure (95–97%) Merck z.A.
 - Natriumsulfat
-

3.5 Modellierungsrechnungen

Modellierungsrechnungen werden in dieser Arbeit für verschiedene Zwecke eingesetzt: Zur Bestimmung von Abmessungen organischer und metallorganischer Moleküle wurde die günstigste Geometrie durch Kraftfeldrechnungen ermittelt. Die Betrachtung dynamischer Abmessungen bei verschiedenen Temperaturen erfolgte für organische Moleküle durch Rechnungen zur Moleküldynamik und für die Zeosile durch Rechnungen zur Gerüstynamik. Schließlich wurde die Wechselwirkung organischer und metallorganischer Moleküle in den Kanälen der Zeosile untersucht. Verwendet wurden die Programme Insight II und Cerius² von Molecular Simulations Inc. (MSI) mit den Kraftfeldern CFF91, CFF91_CZEO, ESFF und COMPASS. Es handelt sich hierbei um Kraftfelder der zweiten Generation. Wie Kraftfelder der ersten Generation beinhalten sie Terme, die das System harmonisch beschreiben, jedoch zusätzlich noch anharmonische Terme und Kreuzterme. Die Terme, die in den Kraftfeldern CFF91, CFF91_CZEO und COMPASS berücksichtigt werden, sind in Abbildung 3.12 graphisch dargestellt. Das Kraftfeld ESFF enthält nur die einfachen Terme für Streckung, Winkel, Torsion, *out-of-plane*- und van-der-Waals-Wechselwirkung. Es gehört zu der Klasse der sogenannten *generic forcefields*, die ihre Potentialparameter selbständig entwickeln. Die so erzielte breite Anwendbarkeit auf alle Elemente wird jedoch mit einer systematischen Ungenauigkeit erkauft. Es handelt sich hier um ein reines Molekülmechanikkraftfeld. Die Ableitung des Kraftfeldes ESFF erfolgt sowohl aus Daten, die aus Dichtefunktionalrechnungen erhalten werden, als auch aus experimentellen Daten.^[158,159] Das Kraftfeld CFF91 wurde für die Modellierung organischer Moleküle entwickelt und für die Elemente H, C, N, O, S und P sowie Halogenatome und -ionen als auch für Alkalimetallkationen parametrisiert. Für kleine Moleküle ist es geeignet zur Vorhersage von Geometrien in der Gasphase, Schwingungsfrequenzen, Konformationsenergien, Torsionsbarrieren und Kristallstrukturen.^[160] Das Kraftfeld CFF91_CZEO ist eine Erweiterung des Kraftfeldes CFF91 und liefert für Zeolithe und Porosile gute Ergebnisse.^[161,162] Die Kraftfelder CFF91_CZEO und ESFF wurden von SCHNEIDER^[163] im Rahmen seiner Dissertation bezüglich ihrer Anwendbarkeit auf Siliciumdioxidgerüststrukturen und insbesondere auf die Struktursimulation von Wirt-Gast-Verbindungen validiert.

Beim Kraftfeld COMPASS (*Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies*) handelt es sich um ein *ab-initio*-Kraftfeld, da die meisten Parameter aus *ab-initio*-Daten abgeleitet wurden. Zusätzlich wurden die Parameter empirisch optimiert, um eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten zu erhalten. Es ist das erste *ab-initio*-Kraftfeld, das genaue und gleichzeitige Vorhersagen von Gasphaseneigenschaften und Eigenschaften kondensierter Phasen ermöglicht.^[157,164–168]

3 Experimenteller Teil

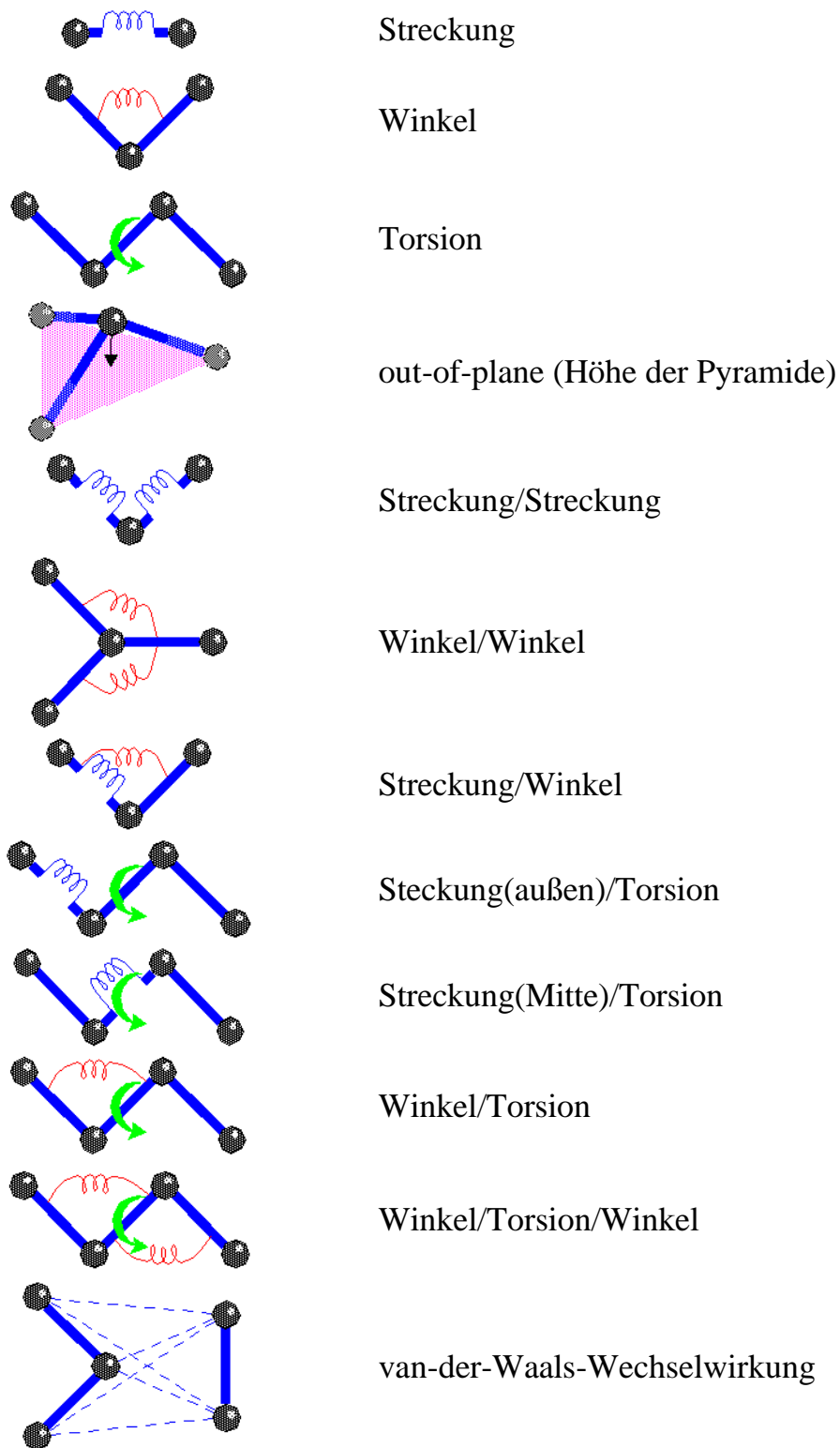


Abbildung 3.12. Graphische Darstellung der Terme des Kraftfelds CFF91 (aus MSI^[157]).

Für die Kraftfelder CFF91_CZEO und COMPASS wird zusätzlich für die Simulation silicatischer Verbindungen ein Drei-Teilchen-Term eingeführt. Damit ist für den O-Si-O-Winkel eine Abweichung vom Idealwert 109.5° nur mit einem höheren Energieaufwand möglich. Um der Polarisierbarkeit von Ionen Rechnung zu tragen, wird das Shell-Modell von DICK und OVERHAUSER^[169] angewendet. Dabei werden die Ionen in einen Kern mit positiver Ladung und eine masselose Schale (*shell*) mit negativer Ladung aufgeteilt. Durch Addition der beiden Ladungen erhält man die Formal- oder Partialladung des Ions. Kern und Schale werden über eine (harmonische) Feder mit definierten Kraftkonstanten miteinander verbunden.

Die potentielle Energie eines Systems kann durch die Summe der Valenz-, Kreuzterm- und nicht über Bindungen vermittelte Wechselwirkungen beschrieben werden. Die Energie der Valenzwechselwirkung setzt sich aus den Energien für die Bindungsstreckung, Bindungswinkel, Torsion um einen Diederwinkel und *out-of-plane*-Wechselwirkung zusammen. Kreuzterme beschreiben den Einfluß benachbarter Atome auf Bindungsstreckung, Bindungswinkel und Torsion. Als nicht über Bindungen vermittelte Wechselwirkungen werden van-der-Waals-Wechselwirkungen, elektrostatische Coulomb-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen bezeichnet.

Ziel der Energieminimierungsmethoden ist es, für den Energieausdruck, der die Potentialenergieoberfläche eines Modells in Abhängigkeit der Atomkoordinaten beschreibt, die globalen bzw. lokalen Minima aufzufinden. In der Literatur sind mehrere Algorithmen zum Auffinden von Minima beschrieben.^[170,171]

3.5.1 Gerüstdynamik von Zeosilen

Die Gerüstdynamik der Zeosile wurde mit dem Programm Cerius² von MSI mit dem Kraftfeld COMPASS für verschiedene Temperaturen berechnet.

Für ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 wurde jeweils ein geeigneter Ausschnitt aus dem Gerüst generiert und dieser als kristalline Überzelle in die Symmetrie *P1* umgewandelt. Als Potentiale wurde den Siliciumatomen *si4z* (Silicium in Zeolithen) und den Sauerstoffatomen *o2z* (Sauerstoff in Siloxanen und Zeolithen) zugewiesen. Zur Simulation der Dynamik wurden 100000 Schritte bei konstanter Teilchenzahl, konstantem Druck und konstanter Temperatur mit einer Relaxationszeit von 0.1 ps und einer Simulationszeit von 0.001 ps pro Schritt gerechnet. Zur Auswertung der Abstände jeweils zweier gegenüberliegender Sauerstoffatome wurden jeweils 100 Rechenschritte zusammengefaßt und die Häufigkeit des Auftretens eines Abstandes auf einer Längenskala aufgetragen. Bestimmt wurde der Abstand zunächst von Atomkern zu Atomkern, so daß zur Berechnung des effektiven freien Porendurchmessers noch zweimal der Ionenradius von Sauerstoff (1.40 \AA)^[172] abgezogen wurde.

3.5.2 Moleküldynamik von Dioxinen

Die Strukturen der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane wurden mit dem Kraftfeld CFF91 minimiert. Den Sauerstoffatomen wurde das Potential oc (sp^3 -hybridisierter Sauerstoff in Ether oder Acetalen), den Kohlenstoffatomen das Potential cp (sp^2 -hybridisierter aromatischer Kohlenstoff), den Wasserstoffatomen das Potential hc (an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff) und den Chloratomen das Potential cl (Chloratom) zugewiesen.

Die aus der Rechnung erhaltenen Bindungsabstände und Bindungswinkel für das 2,3,7,8-TCDD und 2,3,7,8-TCDF in der Gasphase werden in Tabelle 3.11 bzw. Tabelle 3.12 mit den Literaturwerten für den kristallinen Zustand verglichen. Bedingt durch den unterschiedlichen Aggregatzustand können sich hier kleine Abweichungen ergeben.

Tabelle 3.11. Bindungsabstände und Bindungswinkel von 2,3,7,8-TCDD aus der Minimierung mit dem Kraftfeld $cff91$ und der Kristallstruktur.^[42,48]

Bindungsabstände	Kraftfeldrechnung	Kristallstruktur
C–H	1.090	0.970–1.030
C–Cl	1.765	1.726–1.730
C–O	1.386	1.377–1.379
C=C	1.389–1.417	1.374–1.388

Bindungswinkel	Kraftfeldrechnung	Kristallstruktur
C–O–C (Ether-Brücke)	115.3	115.6–115.8
C–C–O (im Heterocyclus)	122.3	122.2
C–C–O (am Heterocyclus)	118.9	117.7
C–C–C (in Benzolringen)	118.8–122.2	119.5–120.2
C–C–H	118.6–119.2	118.8–121.2
C–C–Cl	119.7–121.3	118.9–121.2

Zur Simulation der Dynamik wurden 100000 Schritte bei konstanter Teilchenzahl, konstantem Druck und konstanter Temperatur mit einer Relaxationszeit von 1 ps und einer Simulationszeit von 0.001 ps pro Schritt bei 450 K gerechnet. Zur Auswertung der effektiven Höhe, die sich aus dem Abstand zwischen Atomkern Position 1 zu Atomkern Position 4 plus den entsprechenden effektiven Ionenradien zusammensetzt (1.20 Å für Wasserstoff und 1.81 Å für Chlor),^[172–174] wurden jeweils 100 Rechenschritte zusammengefaßt und die Häufigkeit des

Tabelle 3.12. Bindungsabstände und Bindungswinkel von 2,3,7,8-TCDF aus der Minimierung mit dem Kraftfeld cff91 und der Kristallstruktur.^[42,49]

Bindungsabstände	Kraftfeldrechnung	Kristallstruktur
C–H	1.086–1.088	0.970–1.030
C–Cl	1.765	1.725–1.732
C–O	1.387	1.385
C=C	1.368–1.425	1.366–1.404

Bindungswinkel	Kraftfeldrechnung	Kristallstruktur
C–O–C (Ether-Brücke)	120.2	105.7
C–C–O (im Heterocyclus)	113.4	111.3
C–C–O (am Heterocyclus)	126.5	124.4
C–C–C (in Benzolringen)	119.5–120.7	116.5–121.0
C–C–C (im Furanring)	105.5	105.8
C–C–H	119.6–120.9	118.5–120.8
C–C–Cl	118.8–121.1	118.5–120.8

Auftretens einer effektiven Höhe auf einer Längenskala aufgetragen.

3.5.3 Modellierungsrechnungen zur Adsorption von Limonen und Carvon an ZSM-5

Für die Modellierungsrechnungen zur Adsorption von Limonen und Carvon an ZSM-5 wurde das Programm Insight II von MSI mit den Modulen Builder, Solids-Builder, Discover, Solids-Docking und Solids-Diffusion mit dem Kraftfeld CFF91_CZEO verwendet. Im Fließschema in Abbildung 3.13 ist der schematische Ablauf einer Modellierungsrechnung nach dem Docking-Verfahren dargestellt.

Für die beiden Gäste (R)-(+)-Limonen und (S)-(+)-Carvon wurden im Programmmodul Builder die Strukturen aufgestellt, geeignete Potentiale für das Kraftfeld CFF91_CZEO zugewiesen und das Molekül im Programmmodul Discover minimiert. Abbildung 3.14 zeigt die Struktur von Carvon mit den den Atomen zugewiesenen Potentialen. Die Zuweisung der Potentiale für Limonen verläuft analog. Dabei wurden folgende Potentialtypen für die Gastmoleküle verwendet:

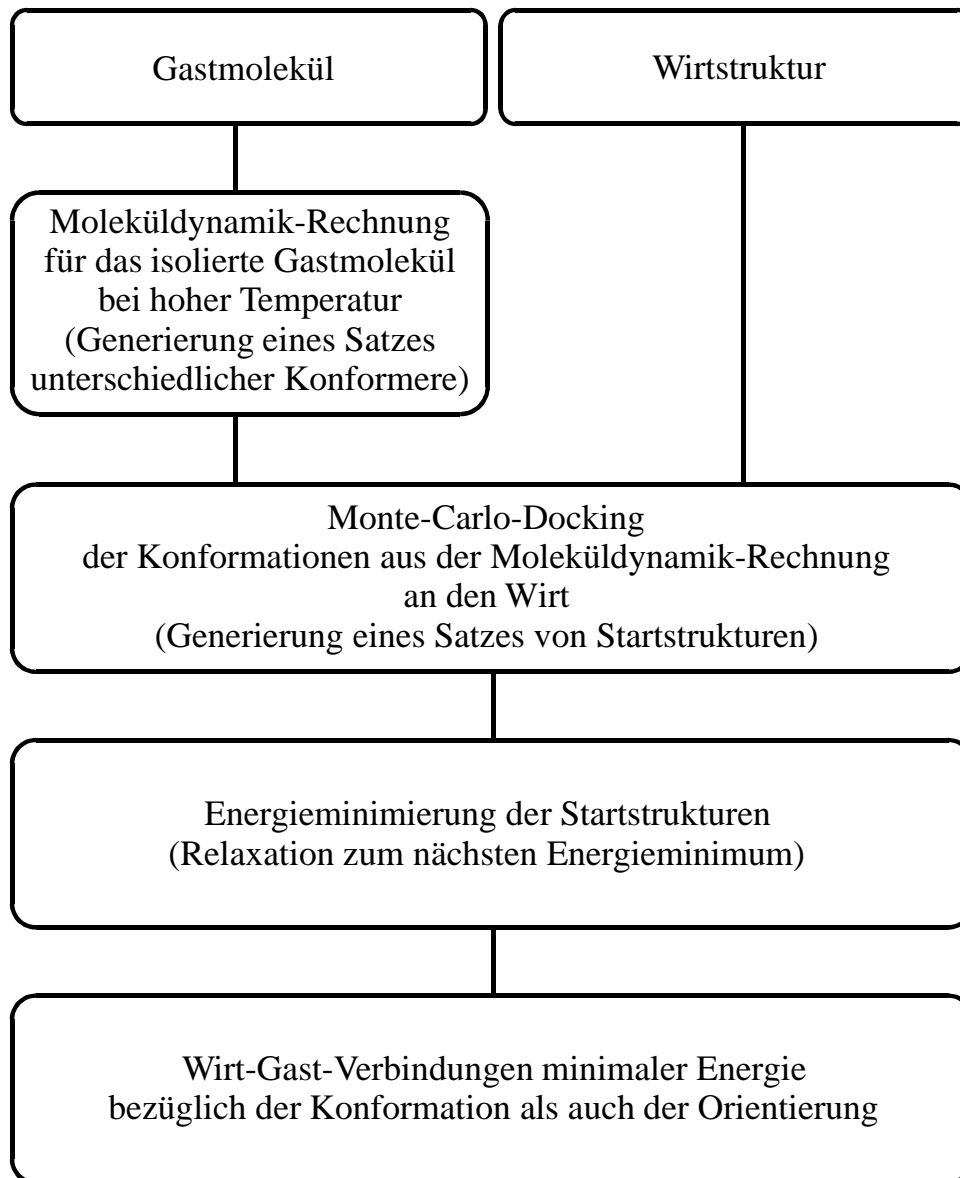


Abbildung 3.13. Schematischer Ablauf einer Modellierungsrechnung nach dem Docking-Verfahren (aus FREEMAN et al.^[175]).

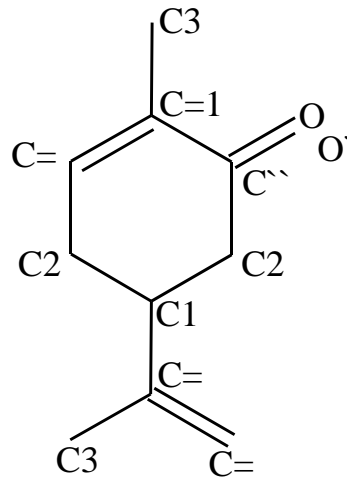


Abbildung 3.14. Zugewiesene Potentiale für Carvon im Kraftfeld CFF91_CZEO.

- hc Wasserstoff gebunden an Kohlenstoff
- c1 sp^3 -hybridisierter tertiärer Kohlenstoff
- c2 sp^3 -hybridisierter sekundärer Kohlenstoff
- c3 sp^3 -hybridisierter primärer Kohlenstoff
- c= nicht-aromatischer, endständiger, doppelt gebundener Kohlenstoff
- c=1 nicht-aromatischer, zum endständigen Kohlenstoff benachbarter, doppelt gebundener Kohlenstoff
- c'' Kohlenstoff in einer Carbonylgruppe
- o' Sauerstoff in einer Carbonylgruppe

Für den Wirt wird ein geeigneter Ausschnitt gewählt und die Enden mit Wasserstoff abgesättigt. Der für die Rechnungen verwendete Strukturausschnitt ist in Abbildung 3.15 gezeigt.

Zum Auffinden der globalen Minima wird das Monte-Carlo-Docking-Verfahren angewandt. Im Programmmodul Solids-Docking wird innerhalb des Kanals ein Quader generiert, in dem durch einen Zufallsgenerator die Gäste bezüglich ihres Schwerpunktes so verteilt werden, daß sie unterhalb bestimmter festgelegter Energiegrenzen liegen. Die Wirt-Gast-Energie wird im Programmmodul Discover minimiert und man erhält für die globalen Minima die Positionen der Gastmoleküle mit der dazugehörigen Energie.

Eine weitere Methode zum Auffinden der globalen Minima besteht im schrittweisen Ziehen des Gastmoleküls durch den Kanal. Hierbei wird mit jedem Schritt eine Startposition für die Rechnung erzeugt. Beim schrittweisen Ziehen des Gastes durch den Kanal wird der Gast jeweils vom Anfang bis zum Ende des Kanals in 639 Schritten zu je 0.1 Å gezogen und nach jedem

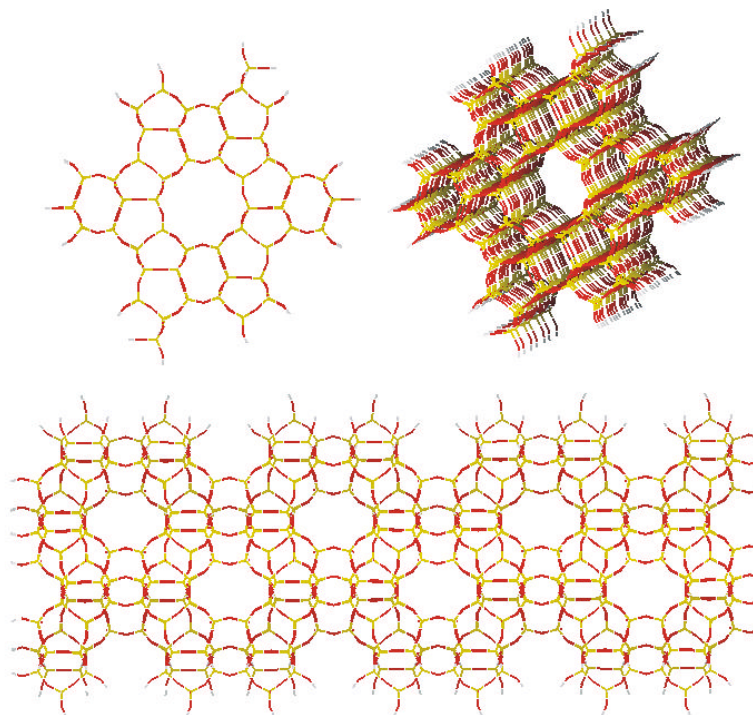


Abbildung 3.15. Verwendeter Strukturausschnitt von MFI.

Schritt wird die Energie minimiert. Die ersten Schritte des Gastes dienen der Kalibrierung der Energie und auch die letzten Schritte werden für die Auswertung nicht berücksichtigt, da der Gast hier schon das Ende des Kanals spürt.

Da beide Modellierungsmethoden die gleichen Positionen für die Gastmoleküle im globalen Minimum ergeben, konnte die Richtigkeit beider Methoden gegenseitig verifiziert werden.

Nachdem nun die genauen Positionen der globalen Minima bekannt sind, kann der Diffusionsweg des Gastes von einem Minimum zum nächsten berechnet werden. Hierzu wird der Gast in Schritten von 0.1 \AA vom einem Minimum zum nächsten Minimum bewegt. Hier stößt man auf eine Unzulänglichkeit des Programms, da der Gast sich nicht in z -Richtung fixieren läßt und sich somit während der Minimierung auch in z -Richtung bewegen kann. Abhilfe schafft hier ein Prozeß, bei dem in verschiedenen Rechenstufen jeweils ein Atom des Gastes fixiert wird. Dadurch kann sich der Gast nur minimal in z -Richtung bewegen, aber doch von der Wand des Wirts wegdrehen. So werden nacheinander die Atome C4, C1, C8 und C7 (siehe Abbildung 4.88 auf Seite 217, nicht ausgefüllte Punkte) bzw. in der umgekehrten Reihenfolge C7, C8, C1 und C4 (ausgefüllte Punkte) fixiert und jeweils die Energien der 200 Schritte minimiert. Die unterschiedlichen Reihenfolgen in der Fixierung wurden gewählt, da bei diesem provisorischen

Behelf der Fixierung in z -Richtung durch das Festhalten einzelner Atome Artefakte auftreten können, wie z. B. der Peak bei Schritt 140 für Limonen. Aus der Differenz zwischen Minimum und Maximum kann man mit dieser Methode näherungsweise eine Barriere berechnen, die der Gast auf seinem Weg von einem ins nächste Minimum überwinden muß und die man somit als Aktivierungsenergie der Diffusion auffassen kann.

3.5.4 Das Decamethylcobaltoceniumkation im UTD-1

Für das Decamethylcobaltoceniumkation werden dem Cobaltatom das Potential $CoO36o$, den Kohlenstoffatomen im Fünfring die Potentiale $c5p$, den endständigen Kohlenstoffatomen die Potentiale c und den Wasserstoffatomen die Potentiale h zugewiesen. Dem Cobaltatom wird die Formalladung $+3$ zugewiesen und jeweils einem der Ringkohlenstoffatome die Formalladung -1 , so daß sich für die Gesamtladung des Komplexes $+1$ ergibt. Für die Energieminimierung dieses geladenen metallorganischen Komplexes war das Kraftfeld ESFF geeignet. Für die möglichen Konformationen wurden die potentiellen Energien in 6° -Schritten für Drehwinkel von 0° (*eclipsed*) bis 36° (*staggered*) berechnet. In der Konformation des Decamethylcobaltoceniumkations mit der geringsten potentiellen Energie fand man eine Drehung der beiden Cyclopentadienylliganden gegeneinander um einen Winkel von 26.4° .

Zum Auffinden der Positionen für die globalen Minima des Decamethylcobaltoceniumkations im UTD-1 wird wie bei den Modellierungsrechnungen zur Adsorption von Limonen und Carvon an ZSM-5 das Monte-Carlo-Docking-Verfahren angewandt. Für den UTD-1 wird ein geeigneter Ausschnitt gewählt und die Enden mit Wasserstoff abgesättigt. Da die Anwendung von Solids-Docking zusammen mit dem Kraftfeld ESFF mit der Software Insight II programmtechnisch nicht möglich ist, wird zur Erzeugung der Startkonformationen zum Kraftfeld CVFF_AUG gewechselt, ohne aber die Zuweisung der Potentiale zu ändern. Im Programmmodul Solids-Docking wird innerhalb des Kanals ein Quader generiert, in dem durch einen Zufallsgenerator 2500 Decamethylcobaltoceniumkationen bezüglich ihres Schwerpunktes so verteilt werden, daß sie unterhalb bestimmter festgelegter Energiegrenzen liegen. Nachdem die Startkonformationen erzeugt sind wird zum Kraftfeld ESFF zurückgewechselt und die Wirt-Gast-Energie im Programmmodul Discover minimiert. Man findet im gewählten Strukturausschnitt von UTD-1 fünf globale Minima für mögliche Positionen der Decamethylcobaltoceniumkationen, die jedoch aufgrund des Platzbedarfs des Komplexes statistisch nur halbbesetzt sein können.

3.6 Methoden und verwendete Geräte

3.6.1 Autoklaven

Die 10-mL-Autoklaven wurden von der feinmechanischen Werkstatt im Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover angefertigt. Ältere Modelle der 10-mL-Autoklaven sowie eine Reihe von 50-mL-Autoklaven stammen noch von der feinmechanischen Werkstatt der Ludwig-Maximilians-Universität München. Als Material für die 10-mL-Autoklaven wurde V2A-Stahl (4305) verwendet, dieser enthält als Legierung 18% Chrom, 8% Nickel, 2% Mangan, 1% Silicium, 0.12% Kohlenstoff, 0.15–0.35% Schwefel und 0.045% Phosphor. Die Einsätze, die in den Edelmantel gesteckt werden, bestehen wahlweise aus Teflon oder PFA. PFA erwies sich hier aufgrund seiner geringeren Porosität gegenüber Teflon als sehr geeignetes Material. Das tatsächliche Fassungsvermögen beträgt für einen „10-mL-Autoklaven“ maximal 9 mL und für einen „50-mL-Autoklaven“ 35 mL Wasser. Bei einem Füllstand, der bis zu 90% zulässig ist, können so ca. 8 mL bzw. ca. 30 mL aufgenommen werden. In Abbildung 3.16 sind ein 10-mL-, ein 50-mL- und ein 125-mL-Autoklav gezeigt. Bei dem 125-mL-Autoklaven handelt es sich um ein kommerzielles Produkt, das von der Firma Parr unter der Bezeichnung 4748 als Säureaufschlußbombe angeboten wird. Hierfür sind eine zulässige Maximaltemperatur von 250 °C und ein Maximaldruck von 131 bar angegeben.

3.6.2 Umluftofen

Für die Solvothermalsynthesen, bei denen der Autoklav statisch gelagert wurde, wurde ein Labor-Umlufttrockenschrank, Modell UT6 von Heraeus, benutzt. Da nur geschlossene Systeme zur Verwendung kamen, wurde der Ofen auf Umluftbetrieb gestellt. Hier beträgt die räumliche Temperaturabweichung (nach DIN 12880 Teil 2 /11.'78) bei 70 °C \pm 1.0 °C, bei 150 °C \pm 3.0 °C und bei 250 °C \pm 6.0 °C.

Um den Autoklaveninhalt während der Synthese durchmischen zu können, wurde ein Labor-Umlufttrockenschrank mit einer Halterung zur Aufnahme von vier 10-mL-Autoklaven und einem Motor ausgerüstet, mit dem die Autoklaven mit einer Geschwindigkeit von 65 Umdrehungen pro Minute über Kopf gedreht werden. Abbildung 3.17 zeigt ein Detailfoto des Autoklavenhalters.

3.6.3 GC/MS

Zur isomerenspezifischen PCDD/F-Trennung wurde ein Gaschromatograph vom Typ Agilent 6890 von Hewlett Packard verwendet. Es wurde die Säule Rtx-2330 von Restek, mit einer



Abbildung 3.16. 10-mL-, 50-mL- und 125-mL-Edelstahlautoklaven (von links nach rechts).

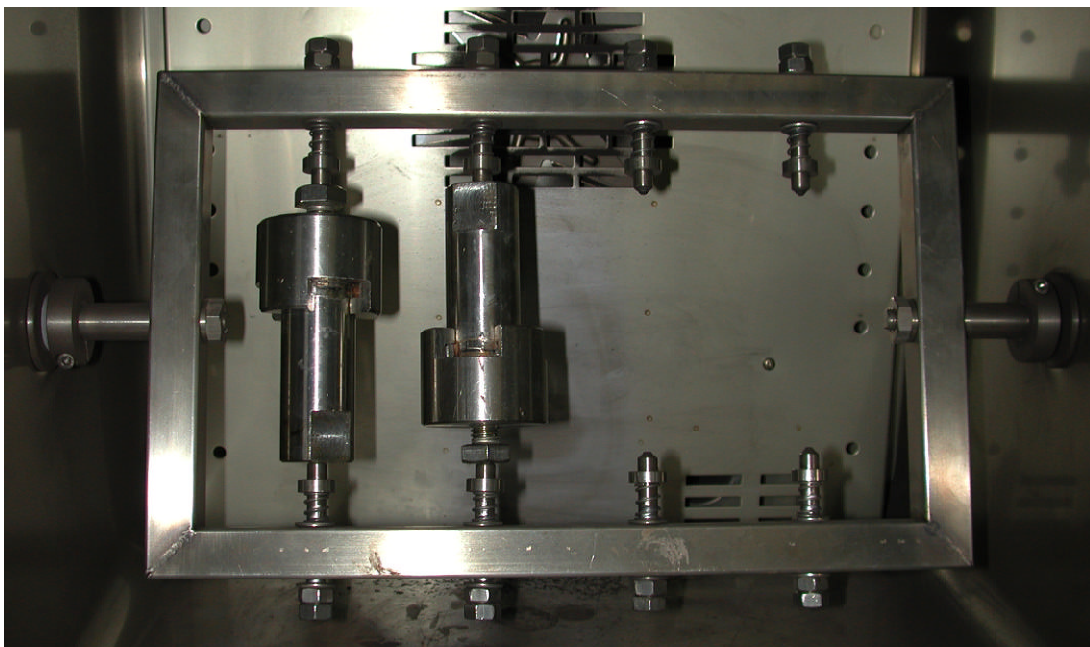


Abbildung 3.17. Autoklavenhalter.

3 Experimenteller Teil

Länge von 60 m, einem Innendurchmesser von 0.25 mm und einer Filmdicke von 0.1 μm eingesetzt. Es wurde ein Temperaturprogramm gefahren, bei dem zuerst eine Temperatur von 90 °C für 1.5 Minuten gehalten wurde. Dann wurde mit einer Aufheizrate von 25 °C/min auf 180 °C, anschließend mit einer Aufheizrate mit 2 °C/min weiter auf 260 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 15 Minuten gehalten. Als Trägergas wurde Helium, bei einem konstantem Fluß von 1.2 mL/min, verwendet. Als Injektor kam das Kaltaufgabesystem KAS 4 von Gerstel zum Einsatz, das von einem Autosampler A200S von CTC bedient wird. Injiziert wurde splitlos 1 μL der Probe. Das Temperaturprogramm des Injektors startet bei 120 °C und wird mit einer Aufheizrate von 12 °C/s auf 280 °C erhöht. Diese Temperatur wird für 5 Minuten gehalten. Die Temperatur der *Transferline* beträgt 260 °C.

Zur isomerenspezifischen PCDD/F-Detektion wird ein Massenspektrometer vom Typ MAT 95S von Finnigan verwendet. Die Ionisation erfolgt durch Stöße mit energiegeladenen Elektronen. Die Energie des Elektronenstoßes beträgt 65 eV. In der Ionenquelle herrscht eine Temperatur von 260 °C. Die Auflösung des Gerätes berechnet sich aus der Molekülmasse, bei der die jeweilige Massendifferenz gemessen wird, geteilt durch die Massendifferenz, die noch vom MS unterschieden werden kann und beträgt 10000. Detektiert wird im MID-Modus (*Multiple Ion Detection*), hier werden jeweils die zwei intensivsten Ionen des Molekülionenclusters der markierten und unmarkierten Isomere aufgezeichnet. Als Referenzsubstanz dienen FC-43-Molekülfragmente. Dieses Perfluortributylamin besitzt ein ganz bestimmtes Fragmentierungsmuster, von dem die Massen der Fragmente bis auf die vierte Stelle nach dem Komma bekannt sind. Das Perfluortributylamin strömt während der gesamten Messung durch einen separaten Einlaß ins MS. Während der MID-Messung werden zwei Massen des FC-43 in dem zu messenden Massenbereich definiert. Nach diesen sucht das MS und erstellt eine lineare Massenkalibrierung für diesen Bereich.

3.6.4 Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopische Untersuchungen wurden mit dem Polarisationsmikroskop Axiolab von Zeiss durchgeführt. Aufnahmen wurden auf handelsüblichem Kleinbildfilm mit der angebaute Kamera MC 80 von Zeiss gemacht. Als Lichtquelle diente eine Halogenlampe, wodurch ein leichter Blaustich resultierte, der nachträglich von den digitalisierten Bildern entfernt wurde. Mit dem eingesetzten Durchlichtstrahlengang erscheint das betrachtete Objekt stets gegen einen hellen Hintergrund. Der Kontrast der Abbildung hängt sowohl von der Absorption als auch von der Beugung des Objekts ab. Das Auftreten von Doppelbrechung von optisch anisotropen Kristallen kann durch die Polarisationsmikroskopie gezeigt werden. Hier werden zwei Polarisationsfilter in den Strahlengang eingebracht. Der Polarisator sitzt vor dem Objekt und

der Analysator hinter dem Objekt. Sind Polarisator und Analysator um 90° gegeneinander verdreht, stehen die Richtungen der Schwingungsebenen genau senkrecht zueinander. Durch diese Anordnung gelangt nun kein direktes Licht mehr durch den Analysator. Dreht ein optisch anisotroper Stoff die Schwingungsebene des linear polarisierten Lichts, dann kann es den Analysator passieren und erscheint als helles Objekt auf schwarzem Hintergrund.

3.6.5 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden mit dem Gerät Stereoscan 360 von Cambridge Instruments mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV aufgenommen, wobei die Bilderzeugung mit dem eingebauten Sekundärelektronendetektor erfolgt. Die Sekundärelektronenbilder wurden mit dem Programmpaket Link ISIS 3.2 von Oxford Instruments erzeugt. Zur Präparation der Zeosile auf den für das Gerät verwendeten tellerförmigen Probenträgern wurden die Probenträger dünn mit leitfähiger Graphitpaste bestrichen und, kurz bevor sich die Graphitpaste verfestigt, eine geringe Menge der Kristalle darauf gestreut. Eine weitere Behandlung, wie zum Beispiel die Bedampfung mit Kohlenstoff oder Gold, die üblicherweise zur Erhöhung der Leitfähigkeit angewandt wird, war bei den untersuchten Proben nicht notwendig.

3.6.6 Infrarot-Spektroskopie

Für die Aufnahme der IR-Spektren wurde ein FT-IR-Spektrometer IFS 25 von Bruker verwendet. Die Proben wurden als KBr-Presslinge gemessen, wobei ein leerer KBr-Pressling als Hintergrund gemessen und abgezogen wurde. CO_2 -Banden konnten während der Messung nicht ausgeschlossen werden, da kein Schutzgas zur Spülung des Probenraums zur Verfügung stand. Zur Auswertung der Spektren wurde mit dem Programm OPUS 3.0.1 eine Korrektur der Basislinie, eine Normierung und eine Glättung durchgeführt.

3.6.7 Fluoreszenz-Spektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden mit dem Lumineszenz Spektrometer LS 50 B von Perkin Elmer gemessen. Hierzu wurde eine feste Anregungswellenlänge eingestrahlt und die Emissionswellenlänge in einem Bereich von 350–650 nm gescannt. Zur Bestimmung des „Absorptionsmaximums“ (genauer gesagt der Wellenlänge, für die sich die maximale Fluoreszenzintensität ergibt) wurde zuvor die Anregungswellenlänge in einem Bereich von 220–420 nm durchgeföhren und bei einer festen Emissionswellenlänge detektiert.

3 Experimenteller Teil

3.6.8 UV-Vis-Spektroskopie

Zur Messung von UV-Vis-Spektren von Festkörpern wurden die Proben mit Bariumsulfat verrieben und in einen Probenhalter gestrichen. Gemessen wurde in diffuser Reflexion mit einem *praying-mantis*-Aufsatz an einem UV-Vis-NIR Spektrophotometer CARY 5E von VARIAN.

3.6.9 Atomemissions-Spektroskopie

ICP-OES wurde mit dem Gerät Spectroflame von Spectro gemessen. Dieses arbeitet mit einem *side on plasma*. Detektiert wurde die Co-Linie bei 228.616 nm mit einer Messzeit von 500 ms.

3.6.10 NMR-Spektroskopie

Lösungsspektren wurden mit einem FT-NMR-Spektrometer Bruker AVANCE 400 aufgenommen. Festkörper-NMR-Spektren wurden mit einem FT-NMR-Spektrometer Bruker MSL 200 aufgenommen, das mit einem Meßkopf für MAS-Messungen ausgestattet ist. Die Rotationsfrequenz betrug 3–5 kHz. Als Probenbehälter diente ein Röhrchen aus Zirkondioxid mit einem Außendurchmesser von 7 mm und einem Fassungsvermögen von 0.4 cm³.

3.6.11 Stickstoffsorption

Stickstoffadsorptionsmessungen wurden mit dem Gerät Autosorb 1 von Quantachrome durchgeführt. Vor der Messung wurden die Proben bei einer Temperatur von 100–200 °C ausgegast, bis ein konstantes Vakuum erreicht wurde. Gemessen wurde nur der untere p/p₀-Bereich, der zur Berechnung der BET-Oberfläche nötig ist.

3.6.12 EXAFS/XANES-Spektroskopie

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 Substanzen wurde für die Röntgenabsorptionsmessungen als PE-Presslinge präpariert. Die Energiekalibrierung erfolgte anhand einer simultan vermessenen Cobaltfolie. Die Spektren wurden mit dem Program WinXAS^[176] energiekalibriert, normiert und in den *k*-Raum transformiert. Es wurde im Bereich von 3–15 Å mit einer Bessel-Fensterfunktion fourier-transformiert und die mit *k*³ gewichteten Spektren mit theoretischen Phasen- und Amplitudenfunktionen angepaßt.^[177] In den graphischen Darstellungen werden in der Auswertung die nicht phasenkorrigierten Fouriertransformierten gezeigt.

Die Abstandsangaben \bar{R} in den Diagrammen sind damit um 0.3 Å bis 0.5 Å kleiner als die wahren Werte (zur Theorie von EXAFS und XANES siehe PILLEP,^[125] HARTL^[178] und BEHRENS^[179]).

3.6.13 Röntgenbeugung

Röntgenpulverdiffraktogramme derjenigen Proben, die kein Cobalt enthalten, wurden mit einem Diffraktometer vom Typ Stadi P von Stoe aufgenommen. Die Messung erfolgt hier in 2Θ -Transmissionsgeometrie, wobei die Probe in einem speziellen Probenträger zwischen zwei Kunststoffolien gehalten wird. Gemessen wird mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, die mit einem Nickelfilter und einem Ge(111)-Einkristall monochromatisiert ist. Die Intensitätserfassung erfolgt durch einen PSD-Detektor in einem Erfassungswinkel von 7° . Zur Auswertung der Daten wird das Programmpaket WinXPOW in der Version 1.08 von Stoe verwendet.

Aufgrund der Röntgenfluoreszenz von Cobalt mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung wurden Cobalt-haltige Proben auf einem Theta-Theta Pulverdiffraktometer von Stoe gemessen. Hier kann mit einem Szintillationszähler mit vorgeschaltetem Sekundärmonochromator gemessen werden, was eine energiedispersive Messung ermöglicht. Um nachträglich Reflexe zu entfernen, die durch $\text{CuK}\alpha_2$ -Strahlung verursacht wurden, wurde mit der Software WinXPOW von Stoe ein α_2 -stripping durchgeführt. Dabei wird die Rachinger-Korrektur für Daten, die nicht mit monochromatischer $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung gemessen wurden, angewendet.

Röntgenographische Einkristallstrukturuntersuchungen an UTD-1F wurden mit einem Diffraktometer vom Typ IPDS (*Imaging Plate Diffraction System*) von Stoe durchgeführt. Es wurde mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bei 300 K gemessen. Der Kristall war während der Messung so orientiert, daß keine $0k0$ Reflexe aufgenommen werden konnten. Aus weiteren Messungen mit anderen Kristallen zeigte sich, daß die $0k0$ Reflexe mit ungeradem k nicht beobachtet werden. Die Belichtungszeit betrug aufgrund des geringen Volumens des Kristalls 30 Minuten pro Aufnahme. Größere Kristalle stellten sich in weiteren Messungen als verzwilligt heraus. Die Reflexe hkl der Überstruktur mit ungeradem l , die durch die Verdopplung der c -Achse von 15 auf 30 Å resultieren, sind sehr schwach. Es treten hier nur acht Reflexe mit $I/\sigma(I) > 2$ und keine für $I/\sigma(I) > 3$ auf. Der eigentliche Grund für die Verdopplung der c -Achse liegt in der Notwendigkeit die Struktur geordnet beschreiben zu können, da sonst mit halbbesetzten Positionen für das Decamethylcobaltoceniumkation gearbeitet werden müßte. Zusätzlich zeigen auch die meisten Reflexe der Unterstruktur nur schwache Intensitäten. Man beobachtet nur für 9 % der gemessenen Reflexe ein $I/\sigma(I) > 2$. Die Verfeinerungs-Methode war *full-matrix least-squares on F^2* . Benutzt wurde die Programme SHELXS-86 zur Strukturlösung und SHELXL-93 zur Verfeinerung.

3 *Experimenteller Teil*

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Zeosile

4.1.1 Silicalit-1

Große Kristalle von Silicalit-1 wurden im Fluoridmedium hergestellt. Abbildung 4.1 zeigt einen 288 μm langen Kristall, der sich von seiner Morphologie als Quader mit an zwei Enden abgeschrägten, aufeinander zulaufenden Kanten beschreiben läßt.^[180] Das optisch anisotrope Verhalten zeigt sich in der polarisationsmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 4.2. Dieser Kristall war 428 μm lang und wurde einmal mit gekreuztem Polarisator und Analysator und einmal mit parallelem Polarisator und Analysator aufgenommen.

Die detemplatisierte Form wurde durch Calcination bei 600 °C erhalten. Hier können durch thermische Beanspruchung des Materials Defekte wie z.B. Risse auftreten. Diese Defekte wurden im Rahmen einer Kooperation mit der LMU München von SEEBACHER et al.^[181] durch die Anlagerung von Fluoreszenzfarbstoffen mit Hilfe der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie untersucht. Abbildung 4.3 zeigt links einen calcinierten und rechts einen as-synthesized Silicalit-1-Kristall, die in eine Lösung von 4-(4-Diethylaminostyryl)-1-methylpyridinium-iodid in Ethylenglycol getaucht wurden. Der Fluoreszenzfarbstoff, der im folgenden als „Stilben“ abgekürzt werden soll, ist zu groß, als daß er in die Poren des calcinierten Silicalit-1 eindringen könnte. So kann er nur an der äußeren Oberfläche des Kristalls und an von außen zugänglichen Defekten im Inneren des Kristalls, die eine hohe Reaktivität aufweisen, adsorbiert werden. Die Proben werden bei 442 nm angeregt und die Fluoreszenz hinter einem 470-nm-Langpaßfilter detektiert. SEEBACHER beobachtete für den as-synthesized-Kristall keine Fluoreszenz. In diesem treten also noch keine strukturellen Defekte auf. Für den calcinierten Kristall wurde jedoch Fluoreszenz beobachtet. Mit dem Konfokalmikroskop wurden verschiedene Schnitte durch den Kristall gemessen und ein dreidimensionales Bild rekonstruiert. Um die Lage des Kristalls zu verdeutlichen, wurden die Konturen mit weißen Linien nachgezeich-

4 Ergebnisse und Diskussion

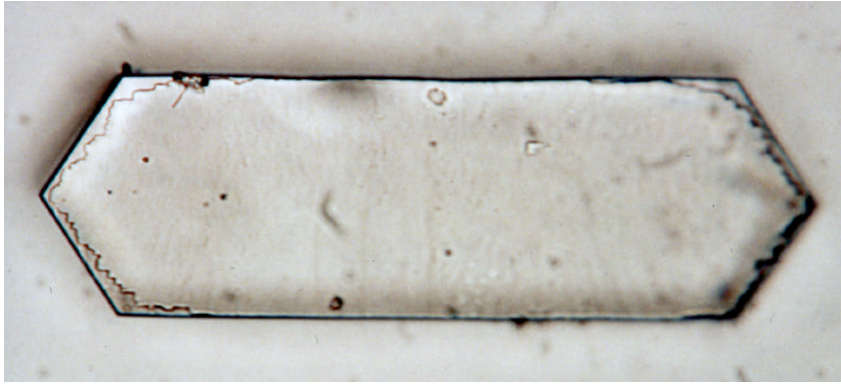


Abbildung 4.1. Lichtmikroskopische Aufnahme eines Silicalit-1 Kristalls.

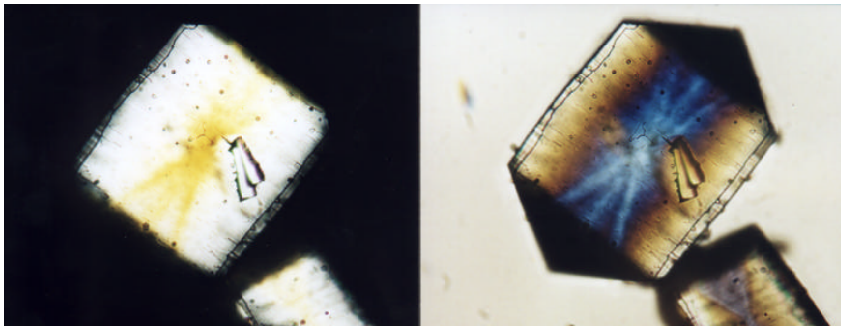


Abbildung 4.2. Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines Silicalit-1 Kristalls; links Polarisator und Analysator gekreuzt, rechts Polarisator und Analysator parallel.

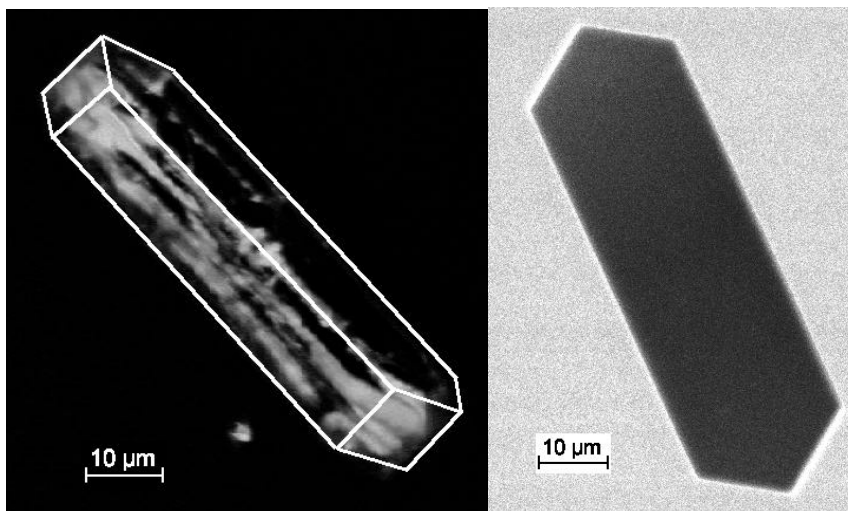


Abbildung 4.3. Fluoreszenzmessungen von Stilben in Silicalit-1, links calciniert, rechts as-synthesized (aus SEEBACHER et al.^[181]).

net. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich verschiedene Risse durch den Kristall ziehen und sich ein kompliziertes Netzwerk aus miteinander verbundenen Defekten bildet.

Silicalit-1 wurde durch die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen charakterisiert. In Abbildung 4.4 sind die Diffraktogramme von as-synthesized und calciniertem Silicalit-1 gezeigt. Tabelle 4.1 zeigt einen Vergleich der berechneten Zellparameter mit Literaturwerten für den as-synthesized und den calcinierten Silicalit-1.

Die Gitterparameter des orthorhombischen as-synthesized Silicalit-1 wurden in der Raumgruppe *Pnma* (No. 62) verfeinert. Die Gitterparameter des monoklinen calcinierten Silicalit-1 wurden in der Raumgruppe *P1 2₁/n 1* (No. 14) verfeinert. Die Ergebnisse sind jeweils in Tabelle 4.1a bzw. 4.1b angegeben. Die komplette Liste der Reflexe und deren Indizierung sind im Anhang auf Seite 269 für den as-synthesized Silicalit und auf Seite 270 für den calcinierten Silicalit-1 abgedruckt. Die Indizierung für den as-synthesized Silicalit-1 entspricht bis auf das Fehlen einiger Reflexe geringerer Intensität dem des simulierten Pulverdiffraktogramms.^[183] Im Diffraktogramm des calcinierten Silicalit-1 tritt ein Reflex bei $19.876^\circ 2\theta$ auf, für den es keinen entsprechenden Reflex in der Simulation gibt. Er wurde als $-3\ 3\ 1$ indiziert. Zehn weitere Reflexe wurden unterschiedlich indiziert, diese liegen bei $16.572^\circ 2\theta$, $23.343^\circ 2\theta$, $23.770^\circ 2\theta$, $28.456^\circ 2\theta$, $31.297^\circ 2\theta$, $32.807^\circ 2\theta$, $33.808^\circ 2\theta$, $46.529^\circ 2\theta$, $47.818^\circ 2\theta$ und $48.542^\circ 2\theta$.

Abbildung 4.5 zeigt die ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektren von as-synthesized und calciniertem Silicalit-1. Für die as-synthesized-Probe beobachtet man 5 Signale, eines davon als breite Schulter, im Bereich von -106 bis -119 ppm. Die Integration ergibt die in Tabelle 4.2a gezeigten Werte. Im Vergleich zu dieser Probe mit der Zusammensetzung 1 SiO_2 : 0.12 TPABr : 0.1 HF : 0.1 NH_4F : 37 H_2O erhält man mit einer von PATARINet al.^[185] hergestellten Probe mit der Zusammensetzung 1 SiO_2 : 0.125 TPABr : 0.0 HF : 0.5 NH_4F : 30 H_2O im ^{29}Si -CPMAS-NMR sieben Signale im Bereich von -108.2 bis -117.8 ppm. Die Signalintensitäten des orthorhombischen Materials betragen hier 1:1:2:3:3:1:1. Diese bessere Auflösung des Spektrums liegt zum einen an den Messbedingungen im höheren Feld und vor allem an der hohen Kristallinität der Probe. Für die hier gemessene Probe kann eine Linienverbreiterung auch durch eine Hydratation der Ammoniumfluoridspezies zustande kommen.

Für den calcinierten Silicalit-1 erhält man im ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektrum im wesentlichen ein breites Signal. Die Integration ergibt die in Tabelle 4.2b gezeigten Werte. Das Spektrum von PATARIN für die calcinierte Probe ist wesentlich besser aufgelöst, hier erkennt man 17 Linien, die zu 24 kristallographisch unterschiedlichen Positionen für Silicium der monoklinen Phase gehören.

4 Ergebnisse und Diskussion

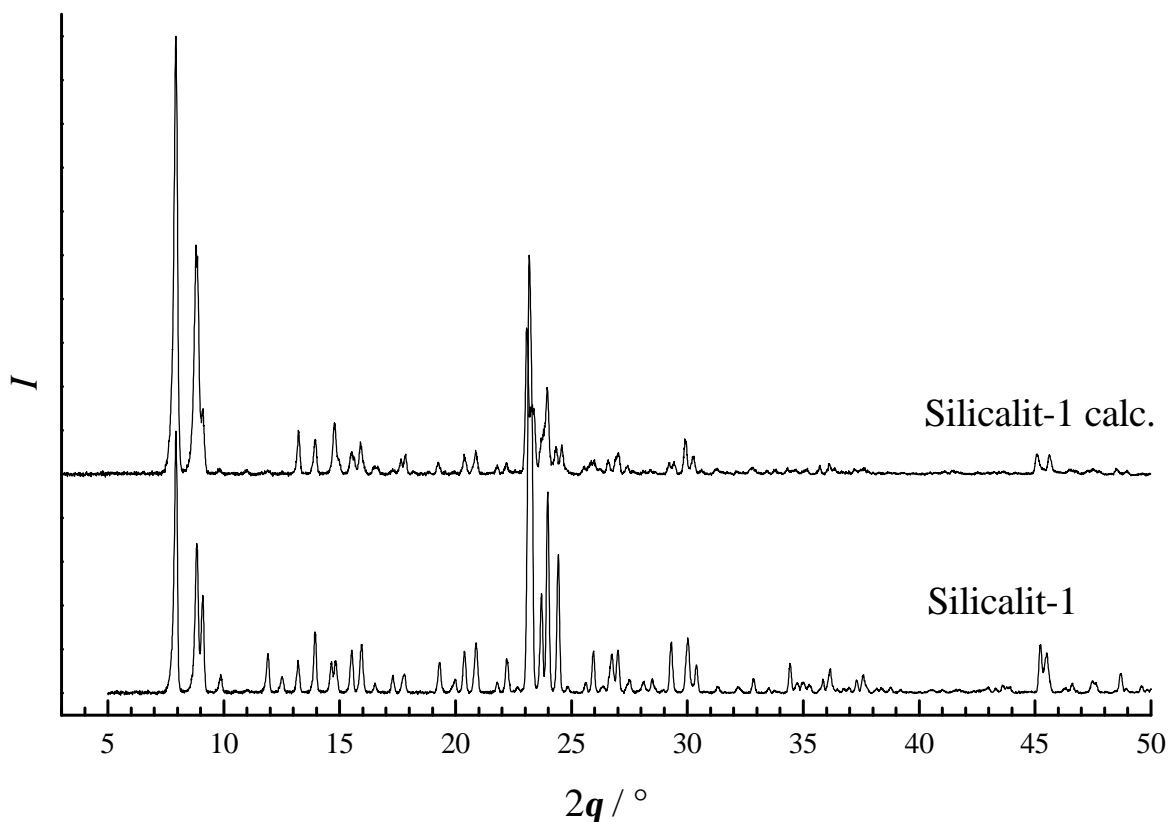


Abbildung 4.4. Diffraktogramme von as-synthesized (unten) und calciniertem Silicalit-1 (oben).

Tabelle 4.1. Gitterparameter von as-synthesized und calciniertem Silicalit-1.

	a) as-synthesized		b) calciniert		
	diese Arbeit	Literatur ^[182,183]	diese Arbeit	Literatur ^[183,184]	
$a / \text{Å}$	20.021	20.022	$a / \text{Å}$	19.875	19.879
$b / \text{Å}$	19.927	19.899	$b / \text{Å}$	20.088	20.107
$c / \text{Å}$	13.380	13.383	$c / \text{Å}$	13.383	13.369
$\alpha=\beta=\gamma / ^\circ$	90	90	$\alpha=\gamma / ^\circ$	90	90
			$\beta / ^\circ$	90.76	90.67

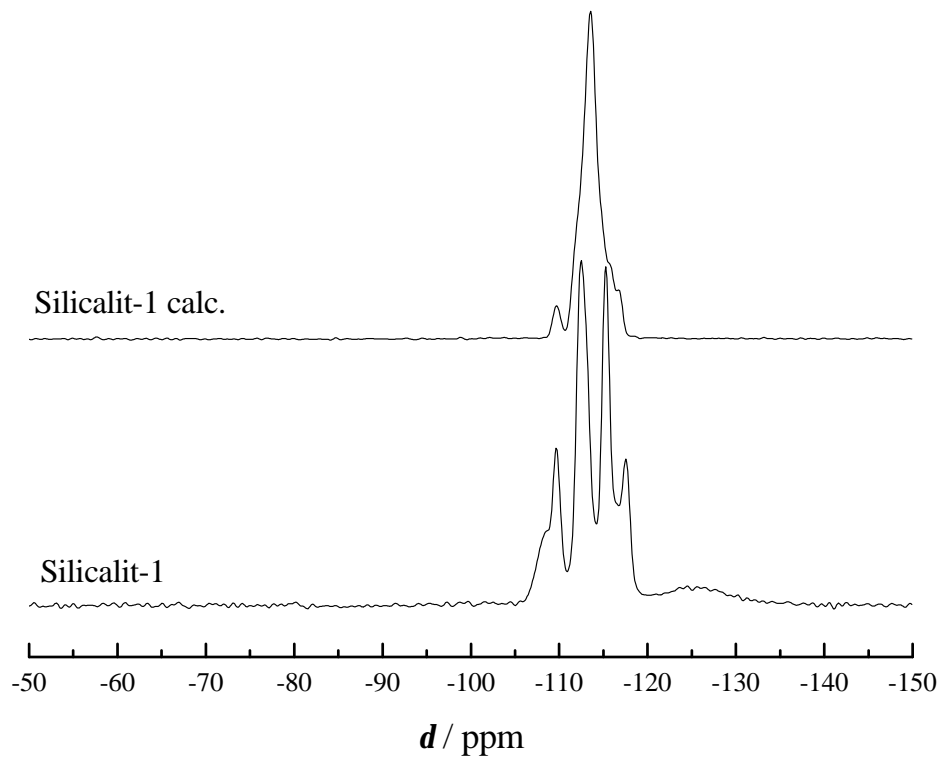


Abbildung 4.5. ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektren von as-synthesized (unten) und calciniertem Silicalit-1 (oben).

Tabelle 4.2. Integration der Signale von as-synthesized und calciniertem Silicalit-1 aus dem ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektrum.

a) as-synthesized		b) calciniert	
Position / ppm	Integral / %	Position / ppm	Integral / %
-108.1	8.8	-109.6	4.0
-109.7	11.4	-113.3	77.4
-112.6	38.8	-113.5	6.2
-115.2	25.5	-116.1	12.5
-117.2	15.6		

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1.2 Theta-1

Theta-1 wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. In Abbildung 4.6 sind die Pulverdiffraktogramme des as-synthesized und des calcinierten Theta-1 gezeigt. Im Diffraktogramm des calcinierten Theta-1 erhält man bei $21.8^\circ 2\theta$ einen zusätzlichen Reflex, der zu einer dichten Phase gehört. Es könnte sich um α -Cristobalit handeln, dessen intensivster Reflex bei $22.0^\circ 2\theta$ liegt. Diese dichte Phase ist durch die lange Calcination bei 800°C entstanden, die nötig war, um ein farbloses Produkt zu erhalten. Die Gitterparameter des orthorhombischen Theta-1 wurden in der Raumgruppe $Cmc2_1$ (No. 36) indiziert. Die Zellparameter sind für den as-synthesized Theta-1 in Tabelle 4.3a und für den calcinierten Theta-1 in Tabelle 4.3b angegeben. Die Listen der Reflexe mit zugehöriger Indizierung befinden sich für den as-synthesized Theta-1 im Anhang auf Seite 272 und für den calcinierten Theta-1 auf Seite 273.

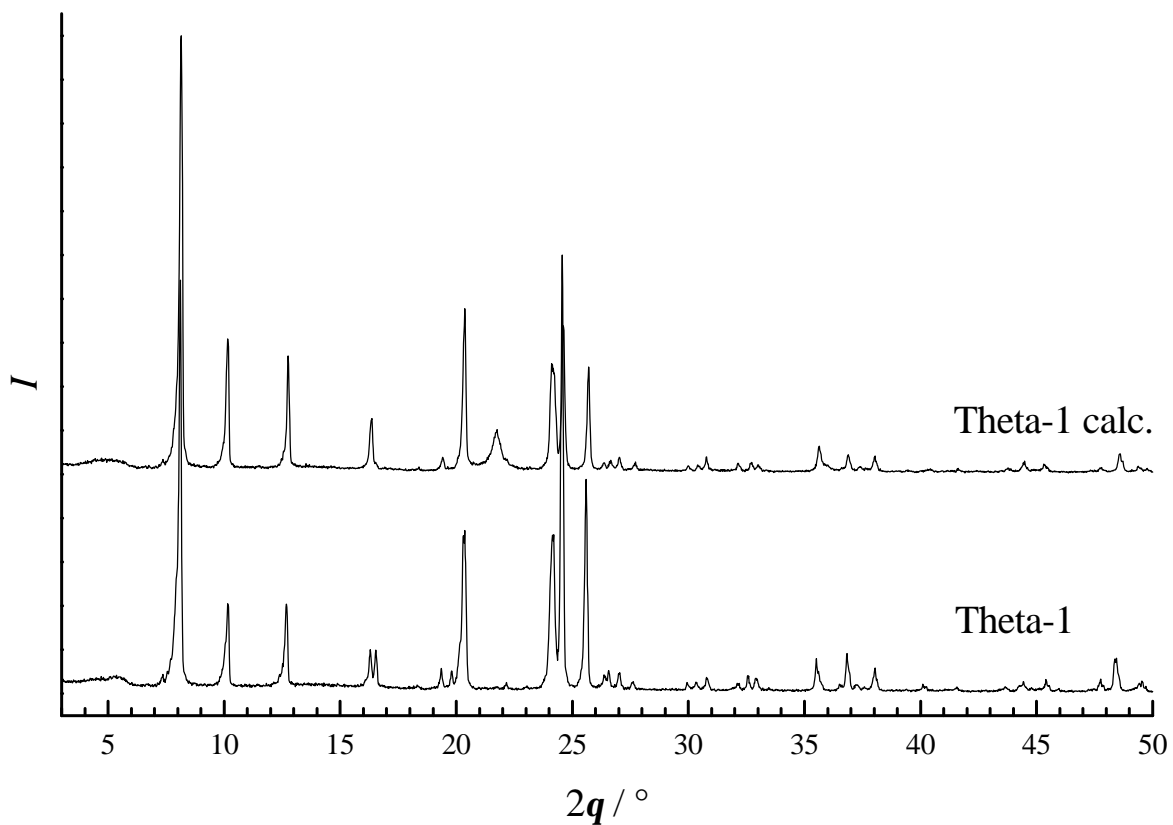


Abbildung 4.6. Diffraktogramme von as-synthesized (unten) und calciniertem Theta-1 (oben).

Tabelle 4.3. Gitterparameter von as-synthesized und calciniertem Theta-1.

a) as-synthesized			b) calciniert	
	diese Arbeit	Literatur ^[183,186]	diese Arbeit	
$a / \text{Å}$	13.880	13.859	$a / \text{Å}$	13.833
$b / \text{Å}$	17.335	17.420	$b / \text{Å}$	17.400
$c / \text{Å}$	5.039	5.038	$c / \text{Å}$	5.031
$\alpha=\beta=\gamma / ^\circ$	90	90	$\alpha=\beta=\gamma / ^\circ$	90

4.1.3 ZSM-12

ZSM-12 wurde durch die Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen charakterisiert. In Abbildung 4.7 sind die Pulverdiffraktogramme von dem as-synthesized und dem calciniertem ZSM-12 gezeigt.

Die Struktur des monoklinen calcinierten ZSM-12 wurde von LAPIERRE et al.^[187] 1985 in der Raumgruppe $C2/m$ gelöst. Die Zellparameter waren $a=24.88 \text{ Å}$, $b=5.02 \text{ Å}$ und $c=12.15 \text{ Å}$. FYFE et al.^[188] haben 1990 für den calcinierten ZSM-12 die Raumgruppe $C2/c$ mit einem im Vergleich zu LAPIERRE verdoppelten c -Wert vorgeschlagen. Dies erwies sich auch für den monoklinen as-synthesized ZSM-12 als günstiger. Die berechneten Zellparameter sind in Tabelle 4.4a und die Liste der Reflexe mit Indizierung im Anhang auf Seite 274 angegeben. Die Gitterparameter des monoklinen calcinierten ZSM-12 wurden in der Raumgruppe $C2/c$ (No. 15) verfeinert, die Ergebnisse und einen Vergleich mit Literaturwerten zeigt Tabelle 4.4b. Die komplette Liste der Reflexe und deren Indizierung für den calcinierten ZSM-12 sind im Anhang auf Seite 276 angegeben.

4 Ergebnisse und Diskussion

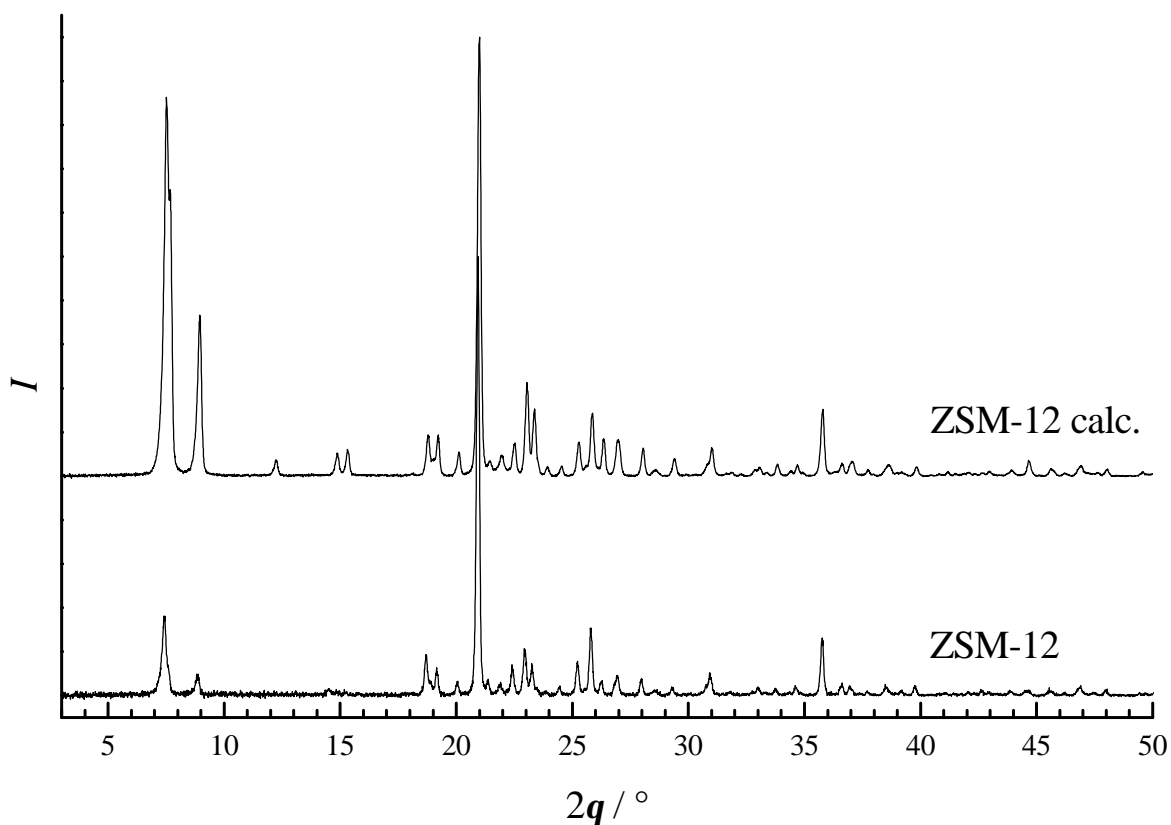


Abbildung 4.7. Diffraktogramme von as-synthesized (unten) und calciniertem ZSM-12 (oben).

Tabelle 4.4. Gitterparameter von as-synthesized und calciniertem ZSM-12.

a) as-synthesized		b) calciniert	
	diese Arbeit	diese Arbeit	Literatur ^[183,188]
$a / \text{Å}$	24.943	24.912	24.863
$b / \text{Å}$	5.014	5.017	5.012
$c / \text{Å}$	24.390	24.346	24.328
$\alpha = \gamma / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	107.70	107.73	107.72

4.1.4 ITQ-4

ITQ-4 wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Abbildung 4.8 zeigt die Pulverdiffraktogramme des as-synthesized und des calcinierten ITQ-4.

Die Gitterparameter des as-synthesized als auch die des calcinierten ITQ-4 wurden in der monoklinen Raumgruppe $I 1 2/m 1$ (No. 12) verfeinert. Die Ergebnisse und der Vergleich mit Literaturdaten sind für den as-synthesized ITQ-4 in Tabelle 4.5a und für den calcinierten ITQ-4 in Tabelle 4.5b aufgelistet. Durch die Calcination nimmt die Gitterkonstante in der kristallographischen c -Richtung ab, während sie in a - und b -Richtung zunimmt. Das Zellvolumen nimmt um 0.07% von 1872.5 auf 1871.1 Å³ ab. CAMBLOR et al.^[189] haben hier eine Kontraktion um 0.5% beobachtet. Häufig dehnt sich das Gerüst von Zeolithen durch das Entfernen des SDA durch Calcination aus. Hier scheint das SDA im as-synthesized Material sehr fest in den Hohlräumen zu sitzen, während durch die Calcination eine Relaxation des Gerüsts stattfindet. Beim Erhitzen der calcinierten Probe zeigt sich ein negativer thermischer Ausdehnungskoeffizient, wie das für viele mikroporöse Verbindungen beobachtet wird.^[190,191]

Die BET-Oberfläche der calcinierten Probe wurde durch Stickstoffadsorption bei 77 K zu 590 m²/g bestimmt. CAMBLOR et al.^[189] haben hier für die BET-Oberfläche 433 m²/g, für die Mikroporenfläche 415 m²/g und für das Mikroporenobervolumen 0.21 cm³/g ermittelt. Dieses hohe Mikroporenvolumen wird nur von dem reinem Silica Zeolith Beta mit 0.22 cm³/g übertroffen und kommt durch die Modulation der Kanäle im ITQ-4 und die damit auftretenden großen Hohlräume zustande. Im Vergleich kommt das ebenfalls eindimensionale 12er-Ring Zeosil SSZ-24 trotz größerer Abmessungen der Zugangsporen nur auf 0.12 cm³/g.^[192]

Durch ¹³C-NMR-Spektroskopie wurde untersucht, ob das SDA intakt in den ITQ-4 eingebaut wurde oder ob während der Synthese eine Zersetzung des SDA eingetreten ist und Zersetzungsprodukte mit eingebaut wurden. In Abbildung 4.9 sind das ¹³C-NMR-Spektrum von N-Benzylchinuclidiniumbromid in Deuteriochloroform und das ¹³C-MAS-NMR-Spektrum von as-synthesized ITQ-4 gezeigt. Trotz der stark verbreiterten Linien im Festkörperspektrum kann der intakte Einbau des SDA nachgewiesen werden.

Durch ²⁹Si-HPDEC-NMR-Spektroskopie wurde der Verknüpfungsgrad der Gerüsts untersucht. In Abbildung 4.10 sind die ²⁹Si-HPDEC-NMR-Spektren von dem as-synthesized und dem calcinierten ITQ-4 abgebildet. Das ausschließliche Auftreten von Q⁴-Signalen weist auf ein vollständig verknüpftes, defektfrei aufgebautes Siliciumdioxidgerüst hin. Die Integration der Signale ist für den as-synthesized ITQ-4 in Tabelle 4.6a und für den calcinierten ITQ-4 in Tabelle 4.6b gezeigt. Im calcinierten ITQ-4 zeigen die vier deutlich aufgelösten Signale vier verschiedene kristallographische Positionen. BARRETT et al.^[192] vergleichen die aus den chemischen Verschiebungen berechneten Si-O-Si-Winkel mit den kristallographischen Winkeln.

4 Ergebnisse und Diskussion

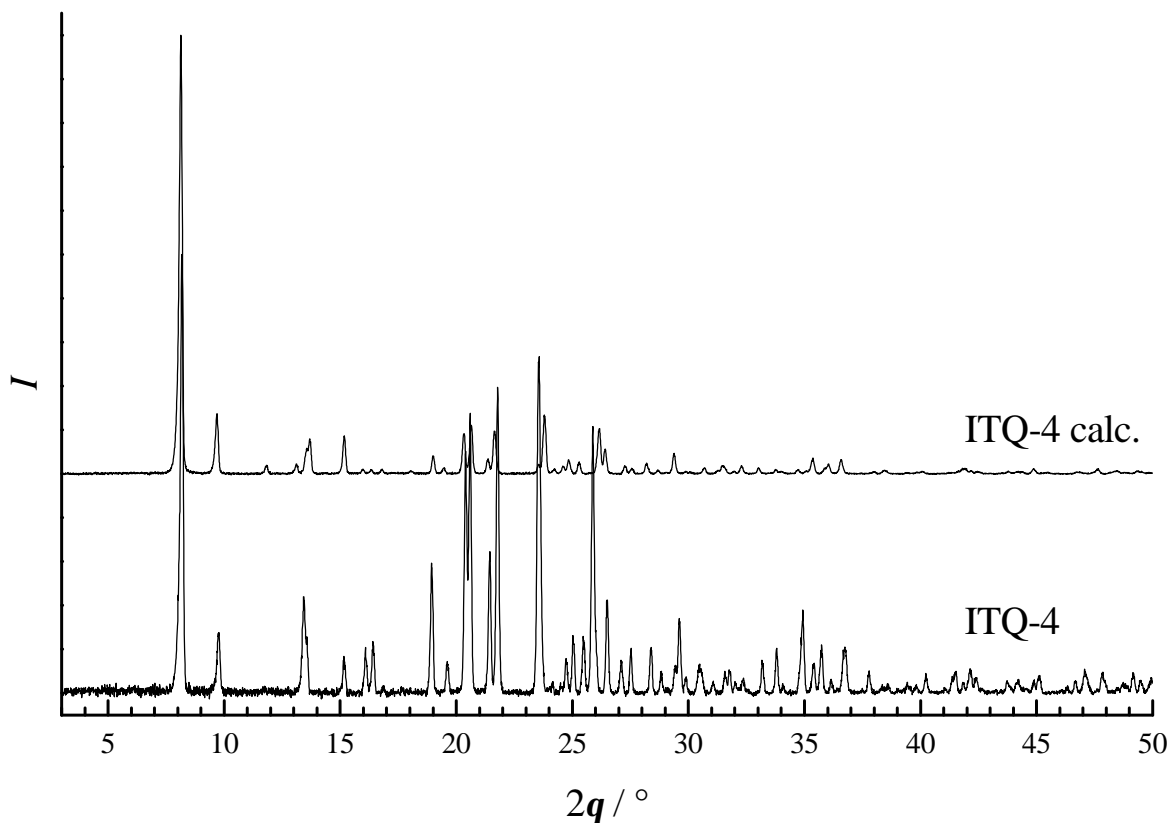


Abbildung 4.8. Diffraktogramme von as-synthesized (unten) und calciniertem ITQ-4 (oben).

Tabelle 4.5. Gitterparameter von as-synthesized und calciniertem ITQ-4.

	a) as-synthesized		b) calciniert		
	diese Arbeit	Literatur ^[189]	diese Arbeit	Literatur ^[183,192]	
$a / \text{\AA}$	18.496	18.599	$a / \text{\AA}$	18.622	18.652
$b / \text{\AA}$	13.424	13.401	$b / \text{\AA}$	13.474	13.49
$c / \text{\AA}$	7.698	7.701	$c / \text{\AA}$	7.622	7.631
$\alpha = \gamma / ^\circ$	90	90	$\alpha = \gamma / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	101.57	101.39	$\beta / ^\circ$	101.94	101.98

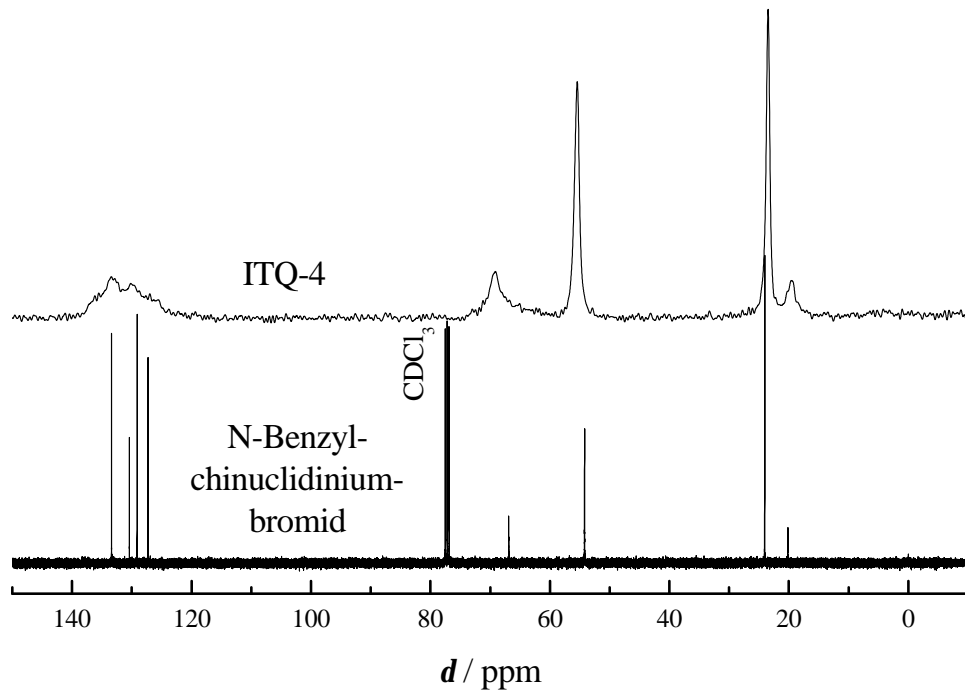


Abbildung 4.9. ^{13}C -NMR-Spektren von N-Benzylchinuclidiniumbromid (unten) und as-synthesized ITQ-4 (oben).

Mit den von ihnen gemessenen Werten erhält man für -107.97 ppm 142.5° , für -109.71 ppm 145.5° , für -110.86 ppm 147.5° und für -112.52 ppm 150.3° .

4 Ergebnisse und Diskussion

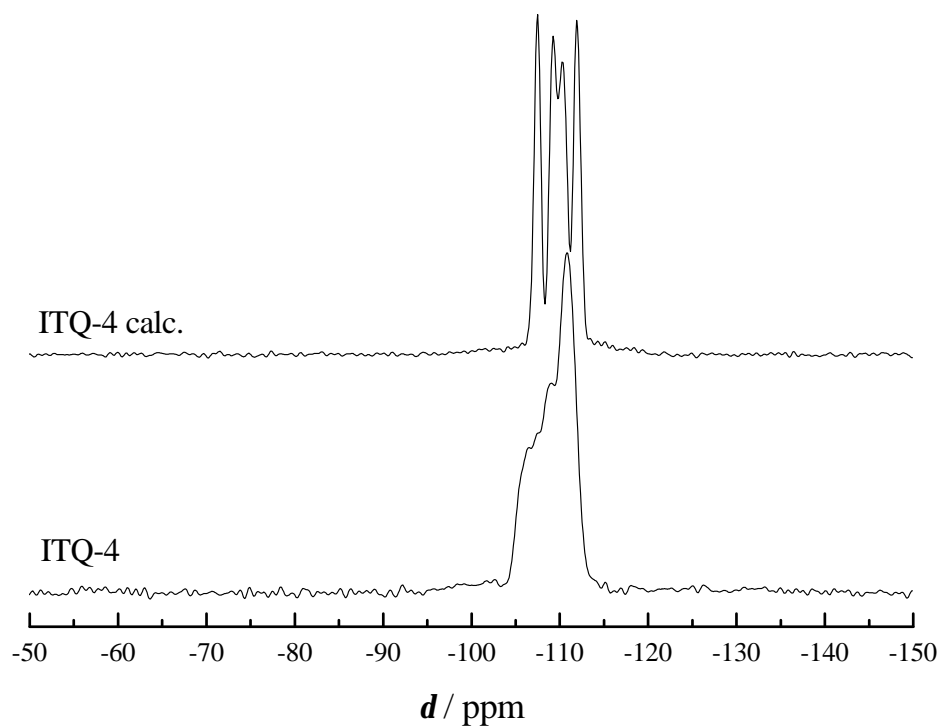


Abbildung 4.10. ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektren von as-synthesized (unten) und calciniertem (oben) ITQ-4.

Tabelle 4.6. Integration der Signale von as-synthesized und calciniertem ITQ-4 aus dem ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektrum.

a) as-synthesized		b) calciniert	
Position / ppm	Integral / %	Position / ppm	Integral / %
-106.5	30.7	-107.4	24.5
-108.7	18.8	-109.1	20.6
-110.8	50.5	-110.2	29.2
		-111.9	25.7

4.1.5 SSZ-24

SSZ-24 wurde sowohl im Hydroxid- als auch im Fluoridmedium mit dem N-Methylsparteiniumkation als SDA hergestellt. Die erste Synthese von SSZ-24 gelang ZONES et al.^[193,194] 1987 mit dem N,N,N-Trimethyl-1-adamantylammoniumion.^[195,196] Abbildung 4.11 zeigt jeweils die Pulverdiffraktogramme der im Hydroxid- und Fluoridmedium hergestellten as-synthesized und calcinierten Proben.

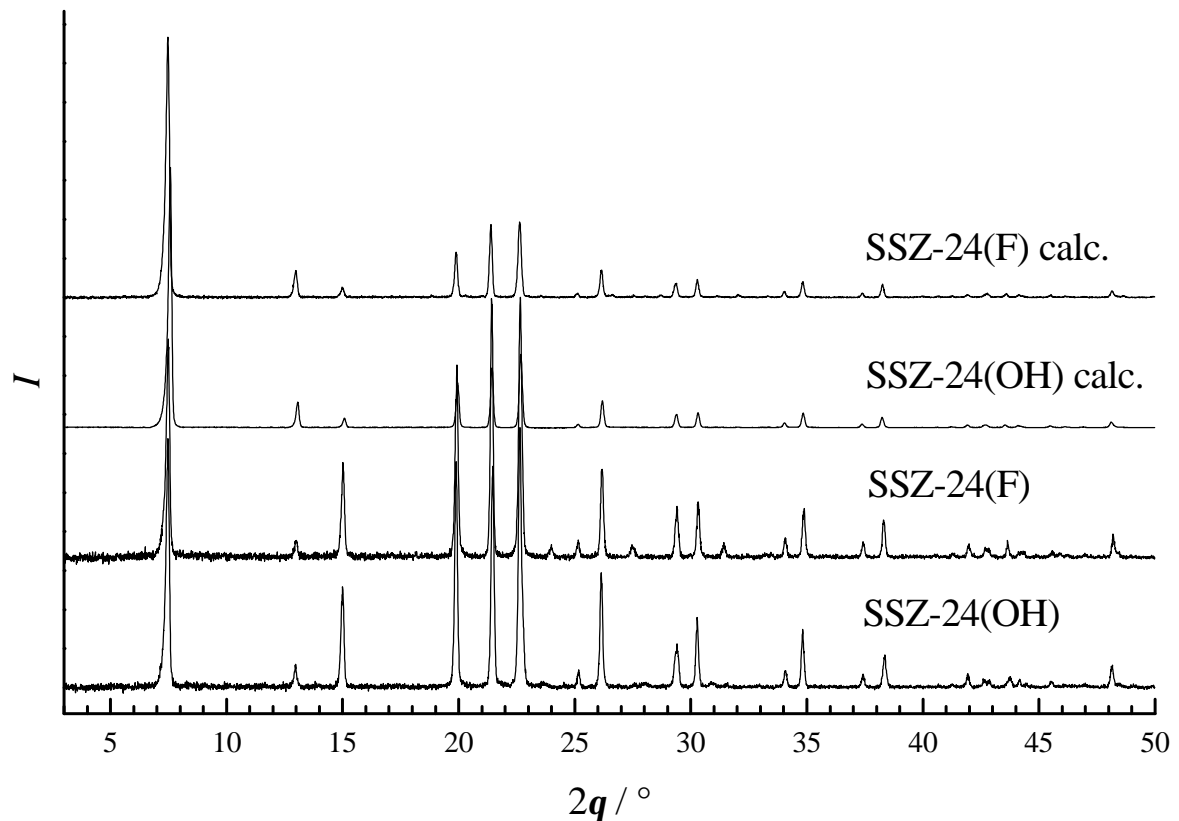


Abbildung 4.11. Diffraktogramme von as-synthesized und calciniertem SSZ-24, hergestellt im Hydroxid- und Fluoridmedium.

Die Gitterparameter des im Hydroxidmedium hergestellten hexagonalen as-synthesized SSZ-24 wurden in der Raumgruppe $P6/mcc$ (No. 192) verfeinert. Die Ergebnisse für die Zellparameter und deren Vergleich mit Literaturwerten zeigt Tabelle 4.7. SSZ-24 besitzt eine höhere Symmetrie als das ebenfalls den Strukturtyp AFI bildende $AlPO_4-5$ (Raumgruppe $P6cc$).^[195] Die komplette Liste der Reflexe und deren Indizierung sind im Anhang auf Seite 281 für den im Hydroxidmedium hergestellten, as-synthesized SSZ-24 angegeben. Die Indizierung entspricht der des simulierten Pulverdiffraktogramms^[183] für $AlPO_4-5$, jedoch ist die Reihenfolge der aufeinanderfolgenden Reflexe 5 1 0 mit 3 1 3 und 5 0 2 mit 1 0 4 vertauscht.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.7. Gitterparameter von as-synthesized SSZ-24, hergestellt im Hydroxid-Medium.

	diese Arbeit	Literatur ^[114]	Literatur ^[197]	Literatur ^[195]
$a=b / \text{Å}$	13.616	13.645	13.62	13.603
$c / \text{Å}$	8.268	8.283	8.29	8.277
$\alpha=\beta / ^\circ$	90	90	90	90
$\gamma / ^\circ$	120	120	120	120

Die Gitterparameter des im Hydroxidmedium hergestellten hexagonalen calcinierten SSZ-24 wurden in der Raumgruppe $P6/mcc$ (No. 192) verfeinert, die Ergebnisse und einen Vergleich mit Literaturwerten zeigt Tabelle 4.8. Die komplette Liste der Reflexe und deren Indizierung sind im Anhang auf Seite 282 für den im Hydroxidmedium hergestellten, calcinierten SSZ-24 angegeben. Im Vergleich mit der Indizierung des simulierten Pulverdiffraktogramms,^[183] die jedoch nur für die as-synthesized Probe angegeben ist, treten zusätzlich Reflexe, deren Intensitäten jedoch unter 1% liegen, bei $31.320 \text{ } ^\circ 2\Theta$, $33.061 \text{ } ^\circ 2\Theta$, $39.698 \text{ } ^\circ 2\Theta$, $42.730 \text{ } ^\circ 2\Theta$ und $44.239 \text{ } ^\circ 2\Theta$ auf. Eine Indizierung der intensivsten Reflexe der calcinierten Probe findet sich bei VAN NORDSTRAND et al.^[194] Weitere 11 Reflexe mit einer Intensität von ca. 0.1% konnten in dieser Zelle nicht verfeinert werden. Diese besitzen die doppelten d -Werte anderer Reflexe, was eine Überstruktur vermuten läßt. Verfeinert man die Daten in einer in alle Richtungen doppelten Zelle, so werden diese Reflexe mit indiziert. Die komplette Liste ist im Anhang auf Seite 283 zu sehen. Die Zellparameter sind dabei $a=27.19 \text{ Å}$ und $c=16.57 \text{ Å}$.

Tabelle 4.8. Gitterparameter von calciniertem SSZ-24, hergestellt im Hydroxid-Medium.

	diese Arbeit	Literatur ^[114]	Literatur ^[197]	Literatur ^[195]
$a=b / \text{Å}$	13.626	13.665	13.64	13.671
$c / \text{Å}$	8.308	8.322	8.32	8.328
$\alpha=\beta / ^\circ$	90	90	90	90
$\gamma / ^\circ$	120	120	120	120

Die Gitterparameter des im Fluoridmedium hergestellten as-synthesized SSZ-24 wurden in der weniger symmetrischen Raumgruppe $P6$ (No. 168) verfeinert, wobei auch hier nicht alle Reflexe indiziert werden konnten. Die Zellparameter für den im Fluoridmedium hergestellten as-synthesized SSZ-24 sind $a=13.59 \text{ Å}$ und $c=8.27 \text{ Å}$. Die Liste der Reflexe und deren Indizie-

nung sind im Anhang auf Seite 284 angegeben. Zwei Reflexe bei $24.029^\circ 2\theta$ und $27.521^\circ 2\theta$ konnten nicht indiziert werden.

Die Zellparameter für den im Fluoridmedium hergestellten calcinierten SSZ-24 sind $a=13.62 \text{ \AA}$ und $c=8.27 \text{ \AA}$. Die Liste der Reflexe und deren Indizierung sind im Anhang auf Seite 286 angegeben. Aus dieser Liste sind auch die sieben Reflexe zu ersehen, die nicht indizierbar waren. Deren Intensitäten liegen unter 1%. Wie für den im Hydroxidmedium hergestellten calcinierten SSZ-24 könnte man auch hier eine Überstruktur vermuten. Werden die Zellparameter in a - und b -Richtung verdoppelt, verbleibt nur noch ein nicht indizierbarer Reflex bei $28.149^\circ 2\theta$. Die Zellparameter für diese große Zelle sind $a=27.04 \text{ \AA}$ und $c=8.28 \text{ \AA}$. Die Liste der Reflexe und deren Indizierung sind im Anhang auf Seite 287 angegeben.

Im Vergleich der ^{13}C -MAS-NMR-Spektren der as-synthesized Proben von SSZ-24 mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum des N(16)-Methylsparteiniumiodid kann gezeigt werden, daß sowohl bei der Synthese im Hydroxidmedium als auch im Fluoridmedium das SDA nicht zersetzt und intakt in SSZ-24 eingebaut wird. Abbildung 4.12 zeigt die ^{13}C -MAS-NMR-Spektren von as-synthesized SSZ-24, der im Hydroxid- und Fluoridmedium hergestellt wurde und das ^{13}C -NMR-Spektrum des N(16)-Methylsparteiniumiodid in Deuteriochloroform. Das Auftreten von stark verbreiterten Signalen für das im SSZ-24 eingebaute N(16)-Methylsparteiniumion deutet auf eine starre Fixierung des SDA im Kanal des Zeosils hin.^[114]

Durch ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektroskopie wird das Q^3/Q^4 -Verhältnis der Proben bestimmt. Abbildung 4.13 zeigt die ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektren jeweils der as-synthesized und calcinierten Proben von SSZ-24, die im Hydroxid- und Fluoridmedium hergestellt wurden. Für den im Hydroxidmedium hergestellten SSZ-24 zeigt Tabelle 4.9a die Integration für die as-synthesized Probe und Tabelle 4.9b die Integration für die calcinierte Probe. Für den im Fluoridmedium hergestellten SSZ-24 gibt Tabelle 4.10a die Werte der integrierten Flächen für die as-synthesized Probe und Tabelle 4.10b jene für die calcinierte Probe wieder.

Tabelle 4.9. Integration der Signale aus dem ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektrum von as-synthesized und calciniertem SSZ-24, hergestellt im Hydroxidmedium.

a) as-synthesized		b) calciniert	
Position / ppm	Integral / %	Position / ppm	Integral / %
-102.6	9.6	-103.1	5.8
-111.4	90.4	-111.8	94.2

Im as-synthesized SSZ-24 enthält das Gerüst für die im Hydroxidmedium hergestellte Probe 9.6% und für die im Fluoridmedium hergestellte Probe 17.1% dreifach vernetzte Siliciu-

4 Ergebnisse und Diskussion

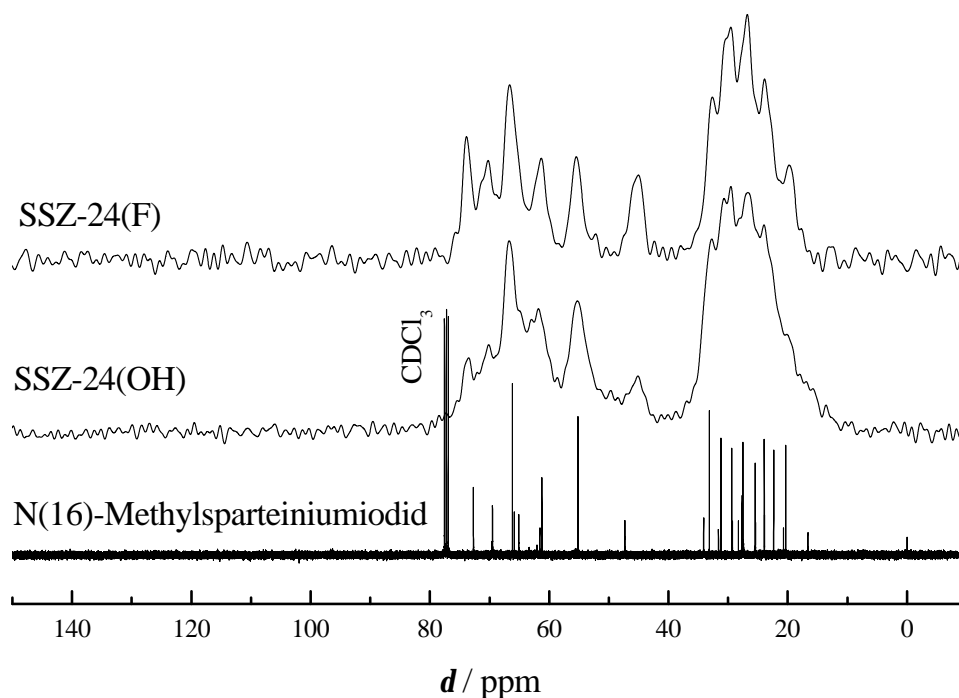


Abbildung 4.12. ^{13}C -NMR-Spektren von as-synthesized SSZ-24, hergestellt im Hydroxid- und Fluoridmedium, im Vergleich zum N(16)-Methylsparteiniumiodid in Lösung.

matome. LOBO und DAVIS^[114] schlagen vor, daß durch diese Defekte die Ladung des SDAs ausgeglichen wird. Dies erscheint als plausibel, da im calcinierten SSZ-24 für die im Hydroxidmedium hergestellte Probe die Zahl der dreifach vernetzten Siliciumatome auf 5.8% abnimmt und für die im Fluoridmedium hergestellte Probe ausschließlich vierfach vernetzte Siliciumatome vorkommen, da hier die Ladung auch durch Fluoridionen ausgeglichen werden kann.

Durch Stickstoffadsorption bei 77 K wurde die BET-Oberfläche einer calcinierten, im Fluoridmedium hergestellten Probe zu $432 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt.

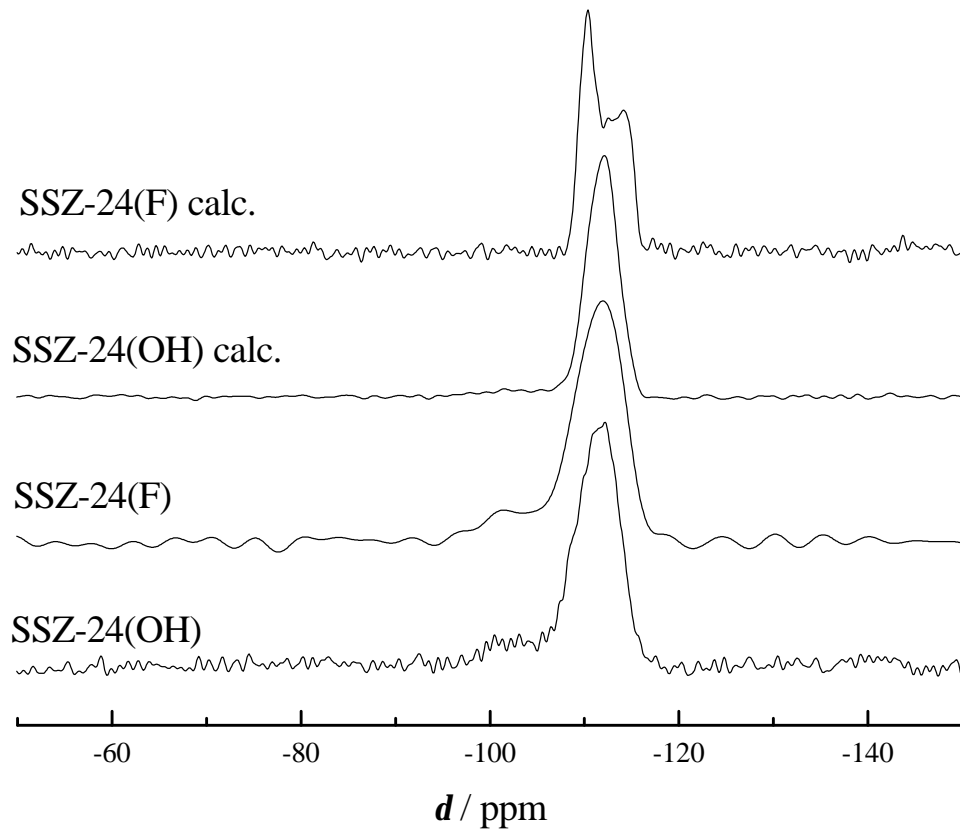


Abbildung 4.13. ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektren von as-synthesized und calciniertem SSZ-24, hergestellt im Hydroxid- und Fluoridmedium.

Tabelle 4.10. Integration der Signale aus dem ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektrum von as-synthesized und calciniertem SSZ-24, hergestellt im Fluoridmedium.

a) as-synthesized		b) calciniert	
Position / ppm	Integral / %	Position / ppm	Integral / %
-102.8	17.1	-110.2	46.0
-111.6	82.9	-112.4	27.8
		-114.3	26.2

4.1.6 CIT-5

CIT-5 wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Abbildung 4.14 zeigt jeweils Pulverdiffraktogramme von dem as-synthesized und dem calciniertem CIT-5, der im Hydroxid- bzw. Fluoridmedium hergestellt wurde. Die Tabellen 4.11 und 4.12 beinhalten die berechneten Zellparameter im Vergleich mit Literaturwerten.

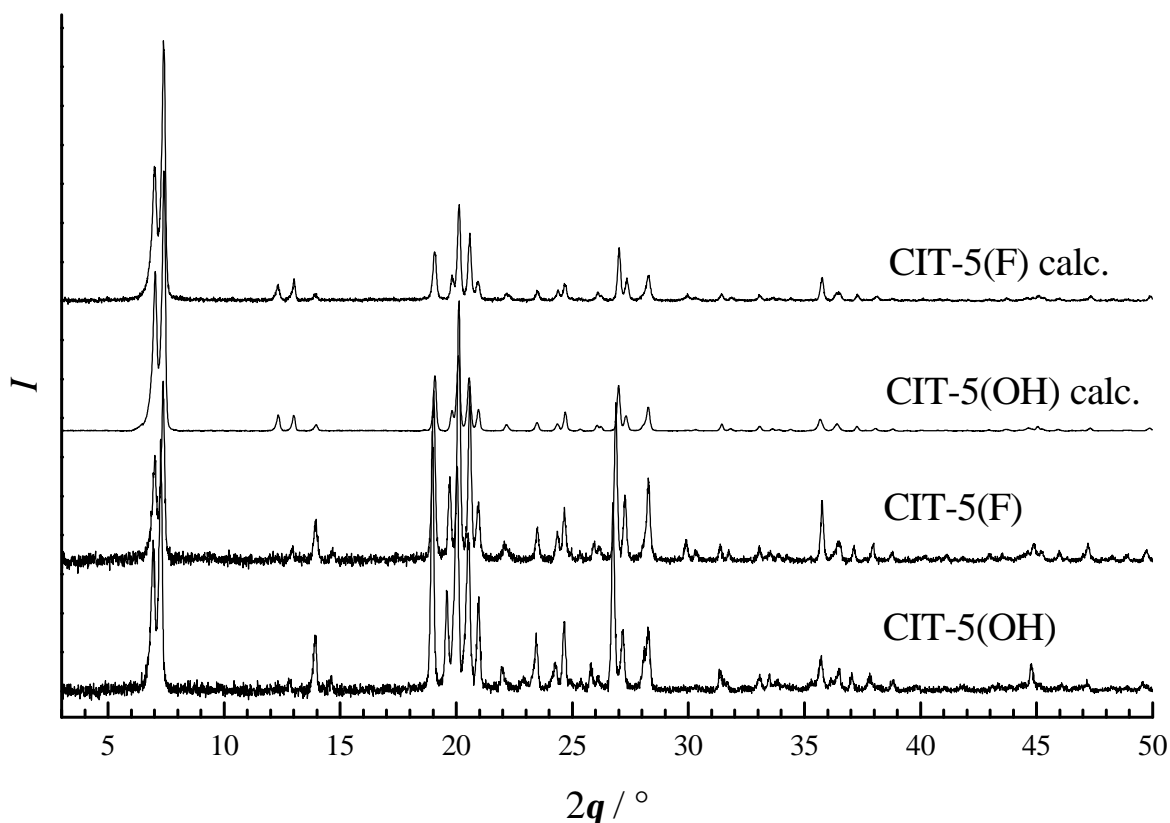


Abbildung 4.14. Diffraktogramme von as-synthesized und calciniertem CIT-5, hergestellt im Hydroxid- und Fluoridmedium.

Die Gitterparameter des orthorhombischen, im Hydroxidmedium hergestellten as-synthesized CIT-5 wurden in der Raumgruppe *Imma* (No. 74) und die Gitterparameter des orthorhombischen, im Hydroxidmedium hergestellten calcinierten CIT-5 in der Raumgruppe *Pmn2₁* (No. 31) verfeinert. Die Ergebnisse sind jeweils in Tabelle 4.11a bzw. 4.11b angegeben.

Die Gitterparameter des orthorhombischen, im Fluoridmedium hergestellten as-synthesized CIT-5 wurden in der Raumgruppe *Imma* (No. 74) und die Gitterparameter des ebenfalls orthorhombischen, im Fluoridmedium hergestellten calcinierten CIT-5 in der Raumgruppe *Im2a* (No. 46) verfeinert. Die Ergebnisse sind jeweils in Tabelle 4.12a bzw. 4.12b gezeigt.

Tabelle 4.11. Gitterparameter von as-synthesized und calciniertem CIT-5, hergestellt im Hydroxid-Medium.

a) as-synthesized			b) calciniert		
	diese Arbeit	Literatur ^[137,183]		diese Arbeit	Literatur ^[138]
$a / \text{Å}$	13.797	13.695	$a / \text{Å}$	13.722	13.674
$b / \text{Å}$	5.027	5.021	$b / \text{Å}$	5.043	5.022
$c / \text{Å}$	25.397	25.497	$c / \text{Å}$	25.544	25.488
$\alpha=\beta=\gamma / ^\circ$	90	90	$\alpha=\beta=\gamma / ^\circ$	90	90

Tabelle 4.12. Gitterparameter von as-synthesized und calciniertem CIT-5, hergestellt im Fluorid-Medium.

a) as-synthesized		b) calciniert		
	diese Arbeit		diese Arbeit	Literatur ^[136]
$a / \text{Å}$	13.775	$a / \text{Å}$	13.700	13.685
$b / \text{Å}$	5.029	$b / \text{Å}$	5.030	5.024
$c / \text{Å}$	25.540	$c / \text{Å}$	25.559	25.523
$\alpha=\beta=\gamma / ^\circ$	90	$\alpha=\beta=\gamma / ^\circ$	90	90

Die calcinierten Proben zeigen beim Erhitzen einen positiven Ausdehnungskoeffizienten, was für mikroporöse Verbindungen eher eine Ausnahme darstellt. LIGHTFOOT et al.^[191] beschreiben eine speziell in der Richtung des eindimensionalen Kanals (b -Achse) große Expansion beim Erwärmen mit dem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_b=28.2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Wie auch für den SSZ-24 zeigt ein Vergleich der ^{13}C -MAS-NMR-Spektren der as-synthesized Proben von CIT-5 mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum des N(16)-Methylsparteiniumiodid, daß sowohl bei der Synthese im Hydroxidmedium als auch im Fluoridmedium das SDA nicht zersetzt und daher intakt in den CIT-5 eingebaut wird. Abbildung 4.15 zeigt die ^{13}C -MAS-NMR-Spektren von as-synthesized CIT-5, der im Hydroxid- und Fluoridmedium hergestellt wurde und das ^{13}C -NMR-Spektrum des N(16)-Methylsparteiniumiodid in Deuteriochloroform.

Durch ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektroskopie wird das Q^3/Q^4 -Verhältnis der Proben bestimmt. Abbildung 4.16 zeigt die ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektren jeweils der as-synthesized und calci-

4 Ergebnisse und Diskussion

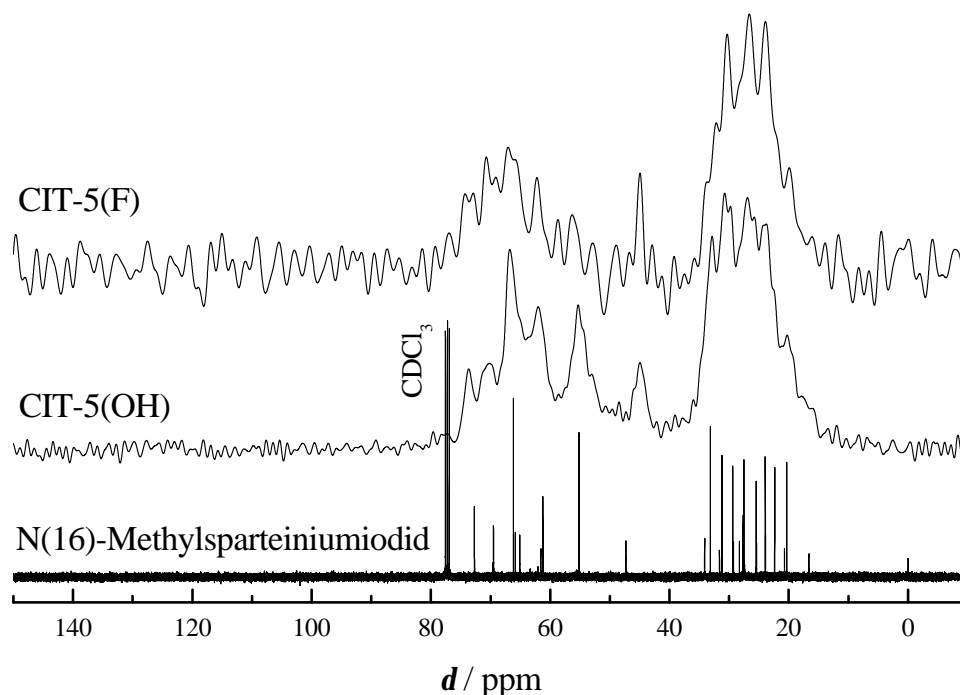


Abbildung 4.15. ^{13}C -NMR-Spektren von as-synthesized CIT-5, hergestellt im Hydroxid- und Fluoridmedium, im Vergleich zum N(16)-Methylsparteiniumiodid in Lösung.

nierten Proben von CIT-5, die im Hydroxid- und Fluoridmedium hergestellt wurden. Für den im Hydroxidmedium hergestellten CIT-5 zeigt Tabelle 4.13a die Integration für die as-synthesized Probe und Tabelle 4.13b die Integration für die calcinierte Probe. Für den im Fluoridmedium hergestellten SSZ-24 gibt Tabelle 4.14a die Integration für die as-synthesized Probe und Tabelle 4.14b die Integration für die calcinierte Probe wieder. Im as-synthesized CIT-5 enthält das Gerüst der im Hydroxidmedium hergestellten Probe 9.8% und der im Fluoridmedium hergestellten Probe 8.9% dreifach vernetzte Siliciumatome (Q^3). BARRETT et al.^[136] geben für die Zusammensetzung der Elementarzelle der as-synthesized Proben für den im Hydroxidmedium hergestellten CIT-5 $[(\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_2)_{0.92}][\text{Si}_{32}\text{O}_{63.08}(\text{OH})_{0.92}]$ und für den im Fluoridmedium hergestellten CIT-5 $[(\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_2)_{0.93}\text{F}_{0.77}][\text{Si}_{32}\text{O}_{63.84}(\text{OH})_{0.16}]$ an. Die 9.8% dreifach vernetzte Siliciumatome der im Hydroxidmedium hergestellten Probe entsprechen 3.1 Silanolgruppen pro Elementarzelle. Dies entspricht der 3.4-fachen Menge des enthaltenen kationischen SDAs und legt nahe, daß die dreifach vernetzten Siliciumatome in Anordnungen auftreten, bei denen eine $\text{Si}-\text{O}^-$ -Gruppe von mehreren $\text{HO}-\text{Si}$ -Gruppen umgeben ist. Der Ursprung des Signals bei -105.8 ppm der im Hydroxidmedium hergestellten as-synthesized Probe konnte wie das von BARRETT gefundene Signal bei -106.3 ppm der im Hydroxidmedium hergestellten calcinierten Probe nicht geklärt werden.

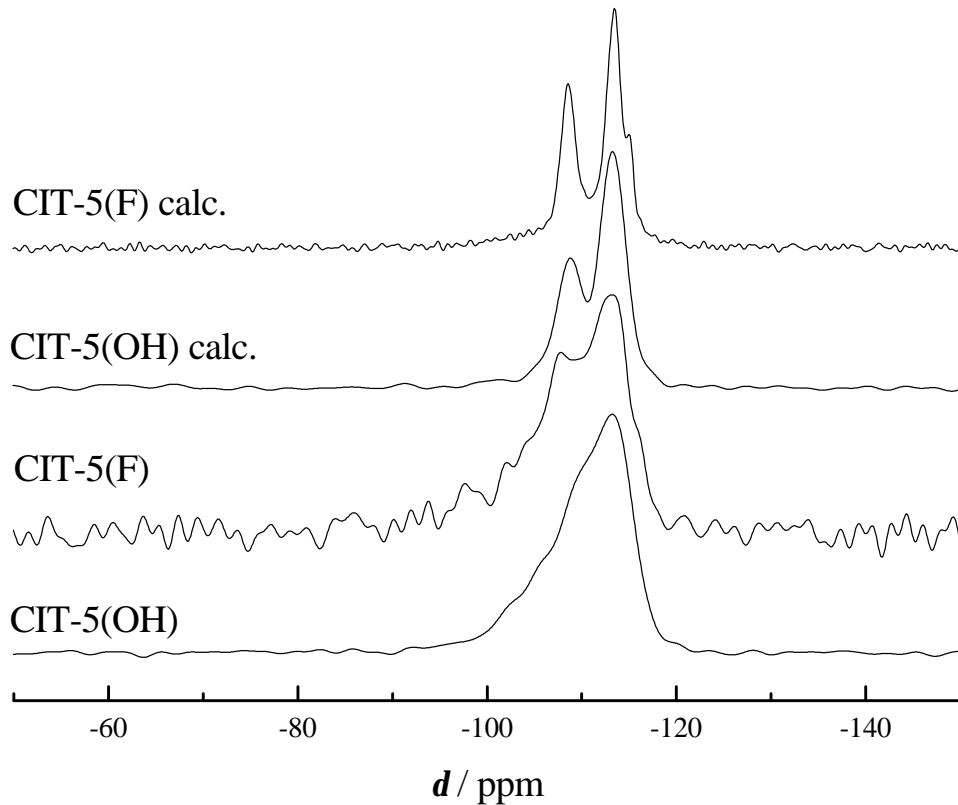


Abbildung 4.16. ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektren von as-synthesized und calciniertem CIT-5, hergestellt im Hydroxid- und Fluoridmedium.

Der hohe Anteil an Q^3 in der im Fluoridmedium hergestellten Probe stimmt nicht mit der Überlegung überein, daß die Ladung des kationischen SDAs hier mit Fluoridionen ausgeglichen wird. Die im Fluoridmedium hergestellte Probe sollte nur wenige Defekte in der Verknüpfung enthalten.

Für den calcinierten CIT-5 werden sowohl für die im Hydroxidmedium als auch für die im Fluoridmedium hergestellte Probe ausschließlich vierfach vernetzte Siliciumatome gefunden. Die geringere Auflösung und die breiteren Signale für die im Hydroxidmedium hergestellte Probe kommen nach BARRETT et al.^[136] durch eine kleine Menge an Defekten in der Verknüpfung zustande. Das entsprechende Signal bei -101.5 ppm konnte hier jedoch nicht quantifiziert werden. Auch von YOSHIKAWA et al.^[138] wurden für den calcinierten, im Hydroxidmedium hergestellten CIT-5 nur Q^4 -Signale gemessen (-107.8 ppm (11.4%), -108.3 ppm (25.7%), -112.9 ppm (26.7%), -113.2 ppm (25.9%) und -114.9 ppm (10.3%)).

Durch Stickstoffadsorption bei 77 K wurde die BET-Oberfläche von calcinierten, im Fluoridmedium hergestellten Proben bestimmt. Man erhielt für drei verschiedene Proben eine BET-Oberfläche von 331 m^2/g , 401 m^2/g bzw. 498 m^2/g . Es kann jedoch nicht beurteilt werden,

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.13. Integration der Signale aus dem ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektrum von as-synthesized und calciniertem CIT-5, hergestellt im Hydroxidmedium.

a) as-synthesized		b) calciniert	
Position / ppm	Integral / %	Position / ppm	Integral / %
-102.1	9.8	-108.8	42.4
-105.8	12.3	-113.4	57.6
-110.0	37.7		
-113.8	40.2		

Tabelle 4.14. Integration der Signale aus dem ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektrum von as-synthesized und calciniertem CIT-5, hergestellt im Fluoridmedium.

a) as-synthesized		b) calciniert	
Position / ppm	Integral / %	Position / ppm	Integral / %
-98.2	8.9	-108.5	35.1
-107.4	48.3	-110.9	7.7
-113.2	42.9	-113.3	47.9
		-115.2	9.1

ob die BET-Oberfläche der Proben wirklich derart differiert oder ob der Meßfehler bei der Bestimmung der BET-Oberfläche für Mikroporen durch Stickstoffadsorption so groß ist. Für die Bestimmung von Adsorptionsisothermen von mikroporösen Verbindungen mit Porendurchmessern $< 10 \text{ \AA}$ wäre die Adsorption von Argon geeigneter, da sich hier im Bereich von kleinen p/p_0 -Werten eine langsamere Beladung und damit eine höhere Messgenauigkeit für diesen für die Berechnung der BET-Oberfläche benötigten Bereich ergibt.

Das berechnete geometrische Volumen der Hohlräume im CIT-5 beträgt $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ und wurde von YOSHIKAWA et al.^[138] durch Physisorption von Argon zu $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$ bestimmt.

4.1.7 UTD-1

Für den im Hydroxidmedium hergestellten UTD-1 erhielt man ein hellgelbes kristallines Pulver mit einer Partikelgröße bis zu 50 µm. Abbildung 4.17 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme und die REM-Aufnahme von ca. 50 µm großen, kugelförmigen Partikeln.

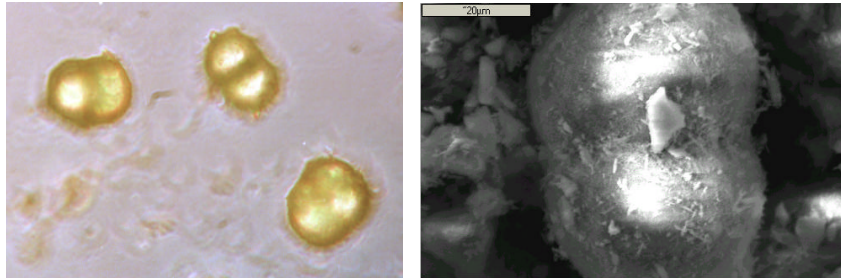


Abbildung 4.17. Lichtmikroskopische (links) und REM-Aufnahme (rechts) von im Hydroxidmedium hergestellten UTD-1.

Aus der Synthese von UTD-1 im Fluoridmedium erhielt man gelbe nadelförmige Kristalle, die oft zu Büscheln verwachsen sind. Abbildung 4.18 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme und die REM-Aufnahme eines ca. 300 µm langen Büschels.

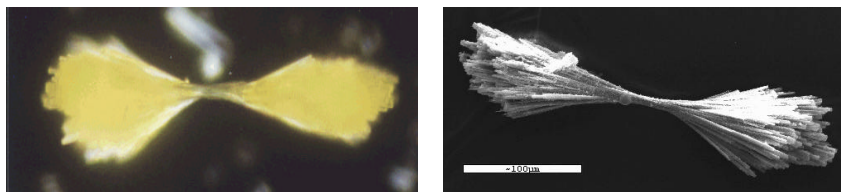


Abbildung 4.18. Lichtmikroskopische (links) und REM-Aufnahme (rechts) von im Fluoridmedium hergestellten UTD-1.

Größere einzelne Nadeln erhielt man durch extrem langsames Kristallwachstum. Der in Abbildung 4.19 gezeigte Kristall mit Abmessungen von 410 µm × 35 µm wurde polarisationsmikroskopisch untersucht. Durch Drehen der Ebene des linear polarisierten Lichts erhält man einmal einen gelben und einmal einen farblosen Farbeindruck des Kristalls. Da die Decamethylcobaltoceniumkationen mit ihrer fünfzähligen Achse parallel zur Kanalachse liegen, kann der Komplex nur durch linear polarisiertes Licht mit der entsprechenden Schwingungsebene angeregt werden.

Im UV/Vis-Spektrum zeigt sich durch die Verschiebung der Absorptionsbande eine Wechselwirkung des Decamethylcobaltoceniumkations mit der Wand des Zeosils an. In Abbildung 4.20 sind die UV/Vis-Spektren von Decamethylcobaltoceniumhexafluorophosphat und

4 Ergebnisse und Diskussion

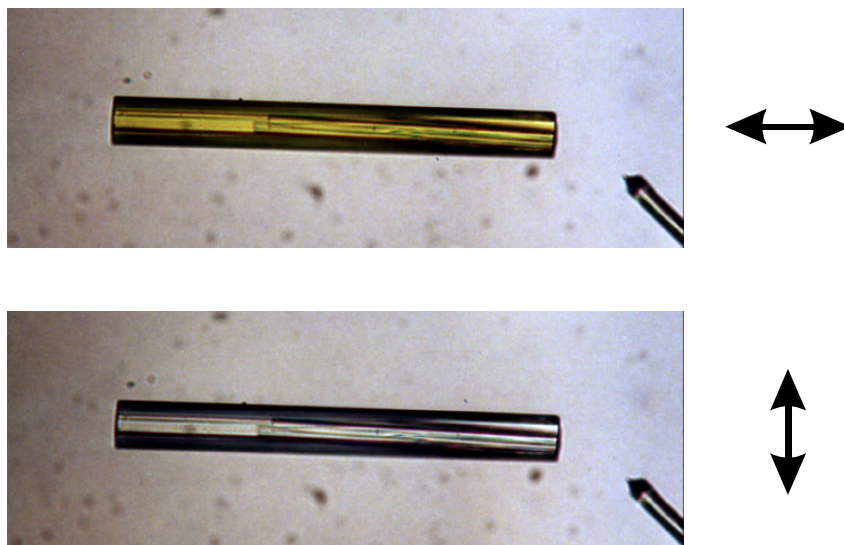


Abbildung 4.19. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen an UTD-1 für unterschiedliche Schwingungsebenen des linear polarisierten Lichts.

as-synthesized UTD-1(OH) gezeigt. Das Maximum der Absorption von freiem Decamethylcobaltoceniumhexafluorophosphat bei 294 nm ist im UTD-1(OH) um 14 nm auf 308 nm rotverschoben.

In den IR-Spektren der as-synthesized Proben beobachtet man Banden des eingebauten Decamethylcobaltoceniumkations für C-H-Valenz- und -Deformationsschwingungen. In den calcinierten Proben, in denen der organische Teil des SDA thermisch zerstört wurde, beobachtet man diese Schwingungen wie erwartet nicht mehr. Abbildung 4.21 zeigt die IR-Spektren von as-synthesized sowie calciniertem und anschließend extrahiertem UTD-1, der jeweils im Hydroxid- und Fluoridmedium hergestellt wurde. Für den as-synthesized UTD-1(OH) wird eine Bande für die C-H-Valenzschwingung der Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienylliganden bei 2917 cm^{-1} beobachtet. Für den as-synthesized UTD-1F liegt diese Bande bei 2915 cm^{-1} und im Vergleich dazu im freien Decamethylcobaltoceniumhexafluorophosphats bei 2920 cm^{-1} . Zur besseren Erkennbarkeit ist im Bereich von $3100\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ die Transmission in einer zweiten Auftragung um den Faktor zehn vergrößert. Bei 1483 cm^{-1} beobachtet man für die as-synthesized Proben eine Bande für die C-H Deformationsschwingungen. Im freien Decamethylcobaltoceniumkomplex beobachtet man nach Literaturangaben diese Bande bei 1476 cm^{-1} .

Typisch für kristalline Silicate sind Banden, die für die asymmetrische Si-O Streckschwingung beobachtet werden. Diese liegen für den as-synthesized UTD-1(OH) bei 1230 und 1094 cm^{-1} und für den as-synthesized UTD-1F bei 1228 und 1092 cm^{-1} (Lit.: 1237 und 1092

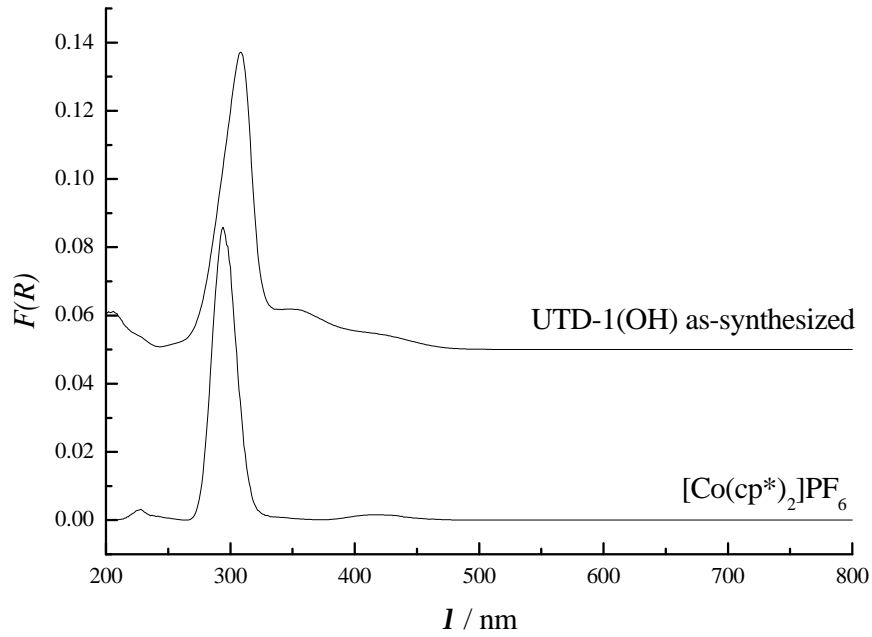


Abbildung 4.20. UV/Vis-Spektren von Decamethylcobaltoceniumhexafluorophosphat (unten) und as-synthesized UTD-1(OH) (oben).

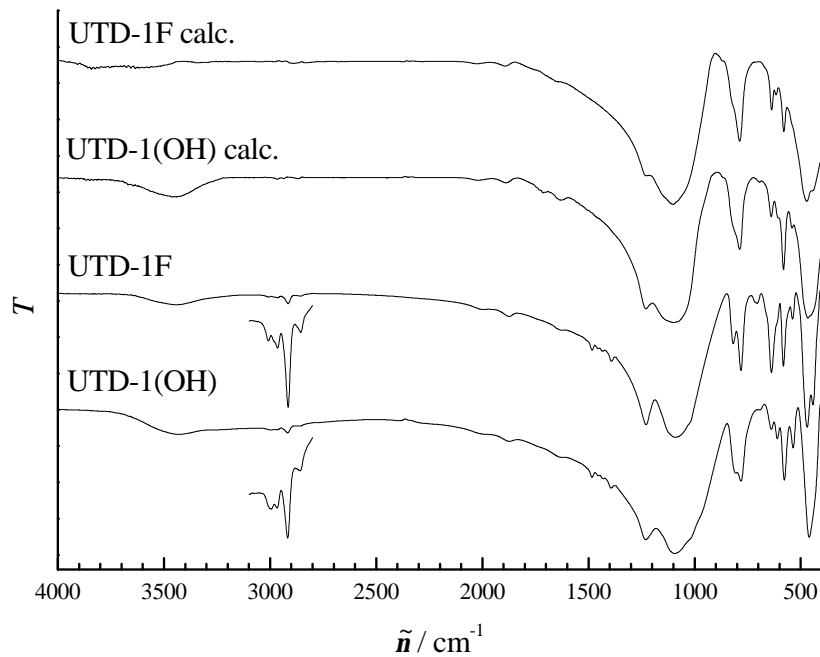


Abbildung 4.21. Infrarotspektren von as-synthesized und calciniertem UTD-1, hergestellt im Hydroxid- und Fluoridmedium. Zur besseren Erkennbarkeit ist im Bereich von 3100–2700 cm^{-1} für die as-synthesized Proben die Transmission in einer zweiten Auftragung um den Faktor zehn vergrößert.

4 Ergebnisse und Diskussion

cm^{-1}). Für die kleinere der beiden Banden ergibt sich durch die Calcination keine signifikante Verschiebung, sie wird nur kleiner. Die jeweils größeren der beiden Banden erfahren eine geringe Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Die Lagen der Banden sind 1229 und 1098 cm^{-1} für den calcinierten UTD-1(OH) sowie 1228 und 1101 cm^{-1} für den calcinierten UTD-1F.

Gerüstschwingungen von Zeolithen können allgemein in folgende Bereiche eingeteilt werden:^[198,199]

1250–950 cm^{-1}	asymmetrische Streckschwingungen
820–650 cm^{-1}	symmetrische Streckschwingungen
650–500 cm^{-1}	Doppelringschwingungen
500–420 cm^{-1}	T-O-T und O-T-O Biegeschwingungen
420–300 cm^{-1}	Porenöffnungsschwingungen
300–200 cm^{-1}	Gerüstschwingungen der Sauerstoffatome

Symmetrische Streckschwingungen beobachtet man für UTD-1(OH) bei 806, 782 und 638 cm^{-1} und für UTD-1F bei 819, 782 und 638 cm^{-1} (Lit.: 812, 787 und 642 cm^{-1}). Struktursensitive Schwingungen zeigen sich für UTD-1(OH) bei 610, 578 und 536 cm^{-1} und für UTD-1F bei 610 als Schulter, 581 und 539 cm^{-1} (Lit.: 612, 582 und 537 cm^{-1}). Aufgrund der höheren Kristallinität der im Fluoridmedium hergestellten Probe können im Vergleich zu der einzelnen Bande des as-synthesized UTD-1(OH) bei 461 cm^{-1} beim as-synthesized UTD-1F zwei Banden bei 470 und 441 cm^{-1} identifiziert werden.^[142,198–201] Dieser Bande werden Si-O-Si- und O-Si-O-Biegeschwingungen zugeordnet. Auch bei den calcinierten Proben ist eine Aufspaltung dieser Bande für die im Fluoridmedium hergestellte Probe zu erkennen, der Effekt ist hier jedoch weniger stark ausgeprägt als bei den as-synthesized Proben. Dies könnte auf einen Heilungsprozess von Defektstellen während der Calcination zurückzuführen sein.

Durch EXAFS-Messungen wurden von HARTL et al.^[178,202] der intakte Einbau des Decamethylcobaltoceniumkations in den UTD-1 bestätigt. Abbildung 4.22 zeigt die fouriertransformierten CoK-EXAFS-Spektren von as-synthesized UTD-1(OH) und dem Decamethylcobaltoceniumhexafluorophosphat. Die Fouriertransformierten von as-synthesized UTD-1(OH) und dem $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]\text{PF}_6$ wurden mit theoretischen Phasen- und Amplitudenfunktionen angepaßt. Die ermittelten Abstände und Koordinationszahlen stimmten für die Proben innerhalb der Fehlergrenzen überein.^[178,202]

Die normierten XANES-Spektren von as-synthesized UTD-1(OH), $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]\text{PF}_6$, calciniertem UTD-1(OH), calciniertem UTD-1F und CoO als Referenzsubstanz sind in Abbildung 4.23 gezeigt. Die hier gemessenen calcinierten Proben von UTD-1 wurden noch nicht extra-

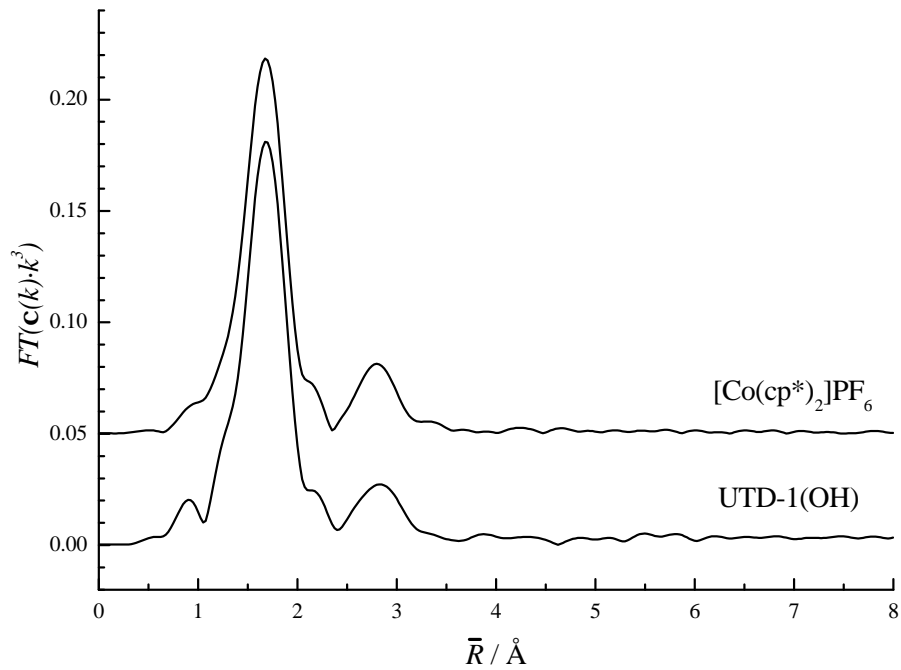


Abbildung 4.22. EXAFS-Messungen an as-synthesized UTD-1(OH) und dem freien $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]\text{PF}_6$.^[178,202]

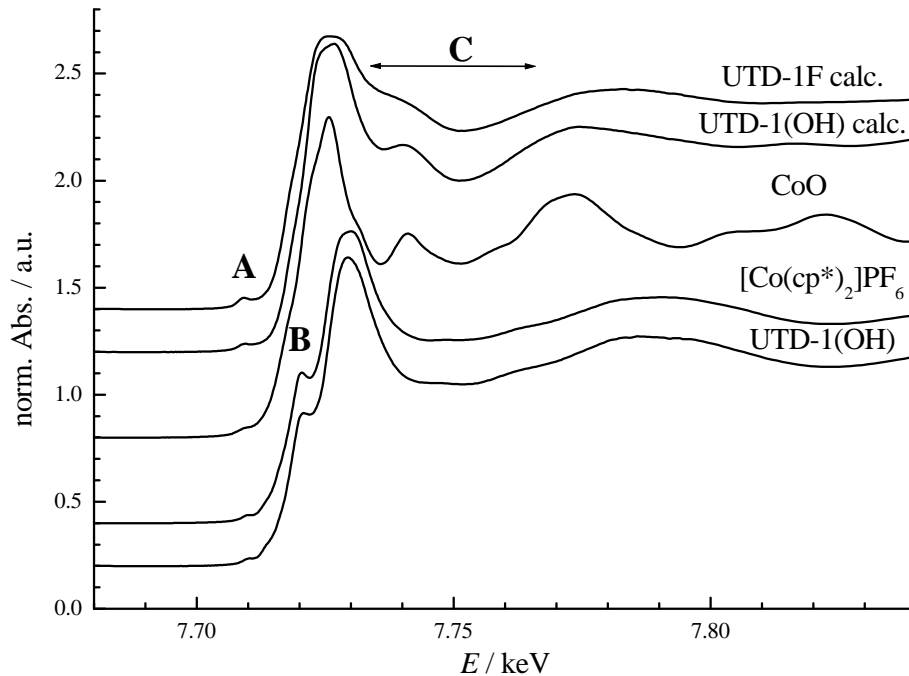


Abbildung 4.23. XANES-Messungen an as-synthesized UTD-1(OH) und $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]\text{PF}_6$ und calciniertem UTD-1(OH) und UTD-1F mit CoO als Referenzsubstanz.^[178,202]

4 Ergebnisse und Diskussion

hiert, es sind also nach der Zerstörung des Komplexes entstandene Cobaltverbindungen noch enthalten. Der Vorkantenpeak **A** bei 7.710 keV entsteht durch den dipolverbotenen $1s \rightarrow 3d$ Übergang. Die Intensität des Übergangs ist umso größer, je mehr die erste Koordinationsschale um das absorbierende Cobaltatom von der Inversionssymmetrie abweicht. Signal **A** ist folglich für den as-synthesized UTD-1(OH) und für $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]\text{PF}_6$ recht klein. Die Schulter **B** in den Spektren von dem as-synthesized UTD-1(OH) und für $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]\text{PF}_6$ vor der Absorptionskante entstehen durch den Übergang $1s \rightarrow 4p$. Im Bereich der Mehrfachstreuungen **C** ergeben sich in den calcinierten Proben von UTD-1(OH) und UTD-1F Unterschiede. Der calcinierte UTD-1(OH) zeigt eine Ähnlichkeit mit dem Spektrum des oktaedrisch koordinierten Co^{2+} im Cobalt(II)oxid. Dagegen weist der etwas intensivere Vorkantenpeak **A** für den calcinierten UTD-1F im Vergleich mit dem UTD-1(OH) auf einen höheren Anteil von tetraedrisch koordiniertem Cobalt hin. Sowohl im calcinierten UTD-1(OH) als auch im calcinierten UTD-1F liegt Cobalt (überwiegend) in der Oxidationsstufe +II vor, während im as-synthesized UTD-1(OH) sowie im $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]\text{PF}_6$ Cobalt in der Oxidationsstufe +III vorliegt.

Alle Proben von UTD-1 wurden durch Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. In Abbildung 4.24 sind die Pulverdiffraktogramme des as-synthesized sowie des calcinierten und anschließend extrahierten UTD-1, hergestellt im Hydroxid- und Fluoridmedium, gezeigt.

Die Gitterparameter des monoklinen as-synthesized UTD-1(OH) wurden in der Raumgruppe $P2_1$ (No. 4) verfeinert. Hierbei erhielt man die Zellparameter $a=14.67 \text{ \AA}$, $b=8.39 \text{ \AA}$, $c=30.27 \text{ \AA}$ und $\beta=101.96^\circ$. Die Liste der Reflexe mit Indizierungsmöglichkeiten ist im Anhang auf Seite 293 gezeigt.

Die Gitterparameter des monoklinen calcinierten und anschließend extrahierten UTD-1(OH) wurden ebenfalls in der Raumgruppe $P2_1$ (No. 4) verfeinert. Hierbei erhielt man die Zellparameter $a=14.73 \text{ \AA}$, $b=8.28 \text{ \AA}$, $c=30.3 \text{ \AA}$ und $\beta=103.1^\circ$. Die Liste der Reflexe ist mit Indizierungsmöglichkeiten im Anhang auf Seite 296 gezeigt. Lediglich der Reflex bei $9.249^\circ 2\theta$ konnte nicht indiziert werden. Das Gerüst kann auch als leicht verzerrt orthorhombisch beschrieben werden.^[145] Für die Aufstellung $Bmmb$ (No. 63), bei LOBO et al.^[203] als Polymorph C beschrieben, erhält man die Zellparameter $a=18.95 \text{ \AA}$, $b=8.40 \text{ \AA}$ und $c=23.02 \text{ \AA}$. Die Liste der Reflexe ist mit Indizierungsmöglichkeiten im Anhang auf Seite 298 gezeigt.

Die Gitterparameter des monoklinen as-synthesized UTD-1F sind sowohl in der Raumgruppe Pc (No. 7)^[145,183] als auch in der Raumgruppe $P2_1$ (No. 4) verfeinerbar. Die Zellparameter sind in Tabelle 4.15 angegeben. Die Indizierung in der Raumgruppe Pc ist im Anhang auf Seite 299 zu finden. Unterschiede ergeben sich im Vergleich zu dem simulierten Pulverdiffraktogramm^[183] in der Indizierung des Reflexes bei $22.253^\circ 2\theta$ und dem zusätzlichen Auftreten von Reflexen bei $43.258^\circ 2\theta$, $44.840^\circ 2\theta$, $46.473^\circ 2\theta$, $48.556^\circ 2\theta$ und $49.201^\circ 2\theta$.

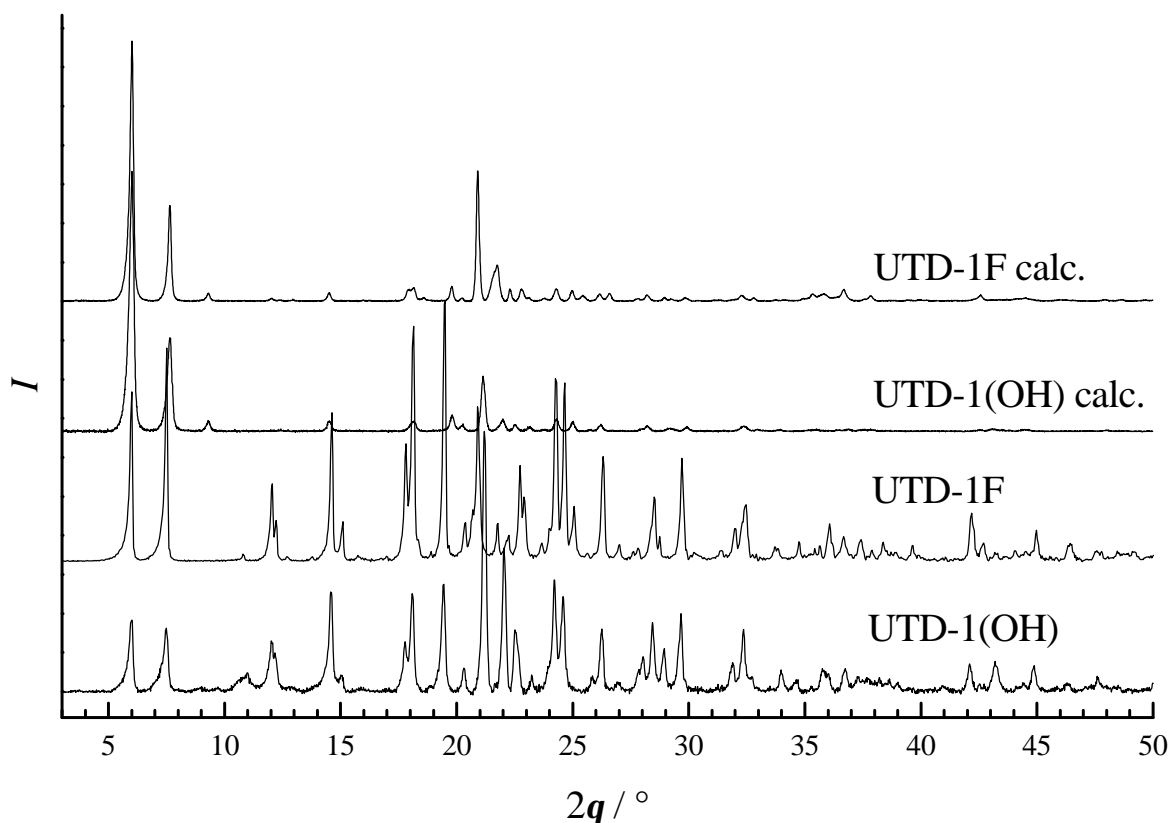


Abbildung 4.24. Diffraktogramme von as-synthesized und calciniertem UTD-1, hergestellt im Hydroxid- und Fluoridmedium.

Wie beim calcinierten UTD-1(OH) kann auch beim calcinierten und anschließend extrahierten UTD-1F das Gerüst monoklin oder orthorhombisch beschrieben werden. Für die Raumgruppe $P2_1$ (No. 4) erhält man die Zellparameter $a=15.22 \text{ \AA}$, $b=8.38 \text{ \AA}$, $c=29.66 \text{ \AA}$ und $\beta=102.27^\circ$. Die Liste der Reflexe mit Indizierungsmöglichkeiten ist im Anhang auf Seite 302 gezeigt. Für die Aufstellung $Bmmb$ (No. 63) erhält man die Zellparameter $a=18.91 \text{ \AA}$, $b=8.49 \text{ \AA}$ und $c=23.02 \text{ \AA}$. Die Liste der Reflexe mit Indizierungsmöglichkeiten ist im Anhang auf Seite 304 gezeigt.

Eine Einkristallstruktur-Bestimmung wurde an einer $0.75 \times 0.007 \times 0.007 \text{ mm}$ großen, gelben UTD-1F Nadel durchgeführt. Aufgrund des kleinen Volumens des Kristalls war es nicht möglich, genügend Reflexe zu messen, um alle Koordinaten und Temperaturfaktoren unabhängig voneinander zu verfeinern. So wurden die Temperaturfaktoren gruppenweise verfeinert, wobei Wasserstoff an Kohlenstoff gekoppelt war. Für die Si-O-Abstände wurden *Restraints* auf $1.61 \pm 0.02 \text{ \AA}$ gesetzt. Startwerte für die Verfeinerung waren die Koordinaten von WESSELS et al.^[145] unter Berücksichtigung des Wechsels der Raumgruppe Pc zu $P2_1$. Die Zell-

Tabelle 4.15. Gitterparameter von as-synthesized UTD-1F.

	$P2_1$	Pc	Literatur Pc ^[145,183]
$a / \text{Å}$	14.950	14.968	14.970
$b / \text{Å}$	8.463	8.474	8.476
$c / \text{Å}$	30.020	30.008	30.028
$\alpha=\gamma / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	102.62	102.68	102.65

parameter für die Raumgruppe $P2_1$ sind $a=14.973 \text{ Å}$, $b=8.470 \text{ Å}$, $c=30.00 \text{ Å}$ and $\beta=102.66 \text{ Å}$. Für die Verfeinerung in der Raumgruppe $P2_1$ ergab sich $R_w(F^2)_{\text{alle}}=0.141$, während unter ähnlichen Bedingungen für die Raumgruppe Pc $R_w(F^2)_{\text{alle}}=0.166$ erhalten wird. In Abbildung 4.25 ist die aus der Strukturverfeinerung in der Raumgruppe $P2_1$ erhaltene Zelle gezeigt. In Abbildung 4.26 ist ein Strukturausschnitt des Kanals gezeigt, in dem zwei Decamethylcobaltoceniumkationen sitzen. Zum Vergleich sind in Abbildung 4.27 die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse und der Rietveldverfeinerung übereinandergelegt. Für das SiO_2 -Gerüst ergeben sich geringe Abweichungen. Stärker unterscheidet sich die Orientierung der Pentamethylcyclopentadienylliganden des SDAs.

Der kürzeste Abstand der Kohlenstoffatome der zehn Methylgruppen des Decamethylcobaltoceniumkations zu den Sauerstoffatomen der Wand des Kanals von UTD-1F beträgt für die Einkristallstruktur $3.09\text{--}3.82 \text{ Å}$ und für die Rietveldverfeinerung von WESSELS et al.^[145] $2.93\text{--}3.87 \text{ Å}$, gemessen von Atomkern zu Atomkern. In Abbildung 4.28 ist für Strukturausschnitte aus der Einkristallstrukturanalyse und der Rietveldverfeinerung jeweils der kürzeste Abstand der äußeren Kohlenstoffatome zu den Sauerstoffatomen der Wand des Kanals von UTD-1 eingezeichnet.

Für das Decamethylcobaltoceniumkation sind durch Drehen der Pentamethylcyclopentadienylliganden verschiedene Konformationen möglich. Bei einem Drehwinkel von 0° liegt die verdeckte (*eclipsed*) Konformation vor. In der gestaffelten (*staggered*) Konformation beträgt der Drehwinkel 36° . Der aus der Rietveldverfeinerung erhaltene Drehwinkel beträgt für das Decamethylcobaltoceniumkation 13.1° , der aus der Einkristallstrukturanalyse ermittelte Wert ist 19.0° . Durch Minimierung der potentiellen Energie des freien Decamethylcobaltoceniumkations mit dem Kraftfeld ESFF erhält man für die günstigste Konformation einen Drehwinkel von 26.4° (siehe hierzu den experimentellen Teil zu den Modellierungsrechnungen auf Seite 73). In Abbildung 4.29 sind die potentiellen Energien für verschiedene Konformationen des

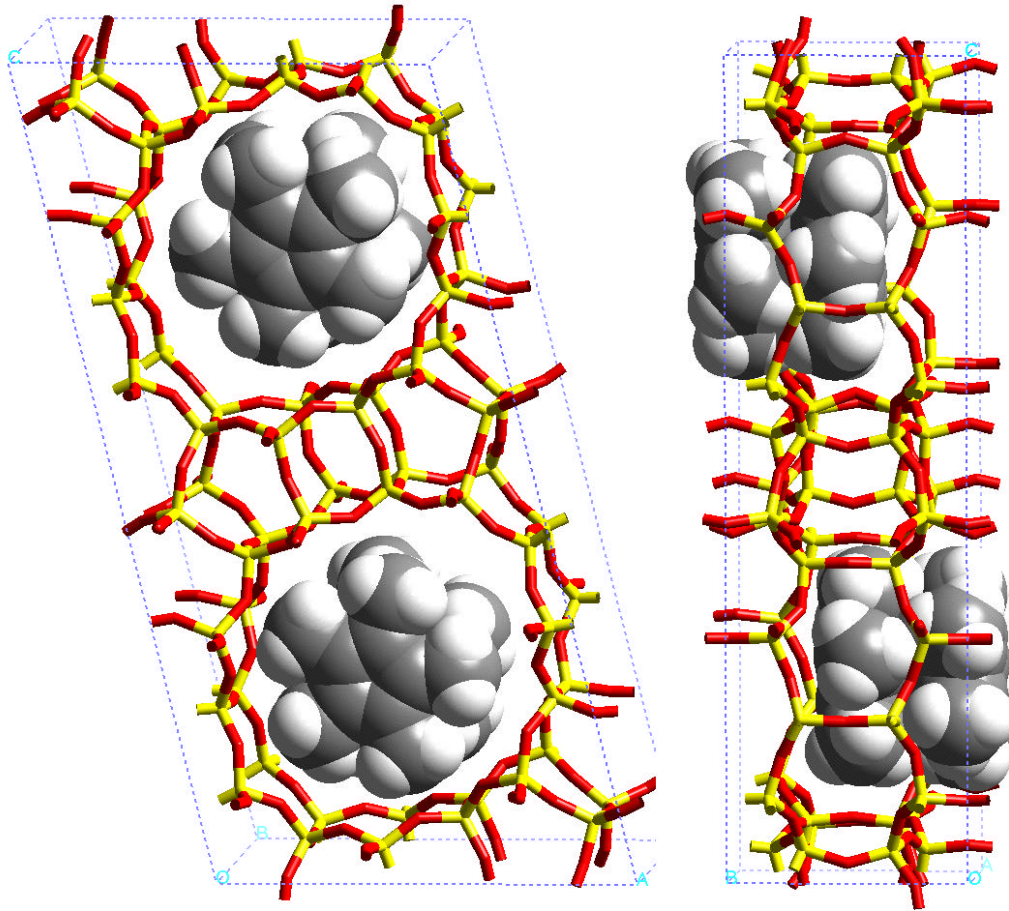


Abbildung 4.25. Elementarzelle für UTD-1F aus der Strukturverfeinerung in der Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang des Kanals (links) und Seitenansicht des horizontal verlaufenden Kanals (rechts).

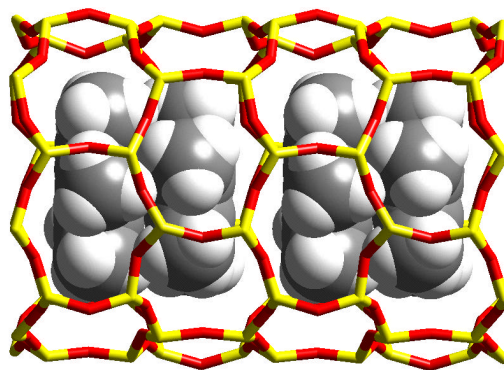


Abbildung 4.26. Strukturausschnitt des Kanals von UTD-1 mit der nächstmöglichen Aufeinanderfolge von zwei Decamethylcobaltoceniumkationen.

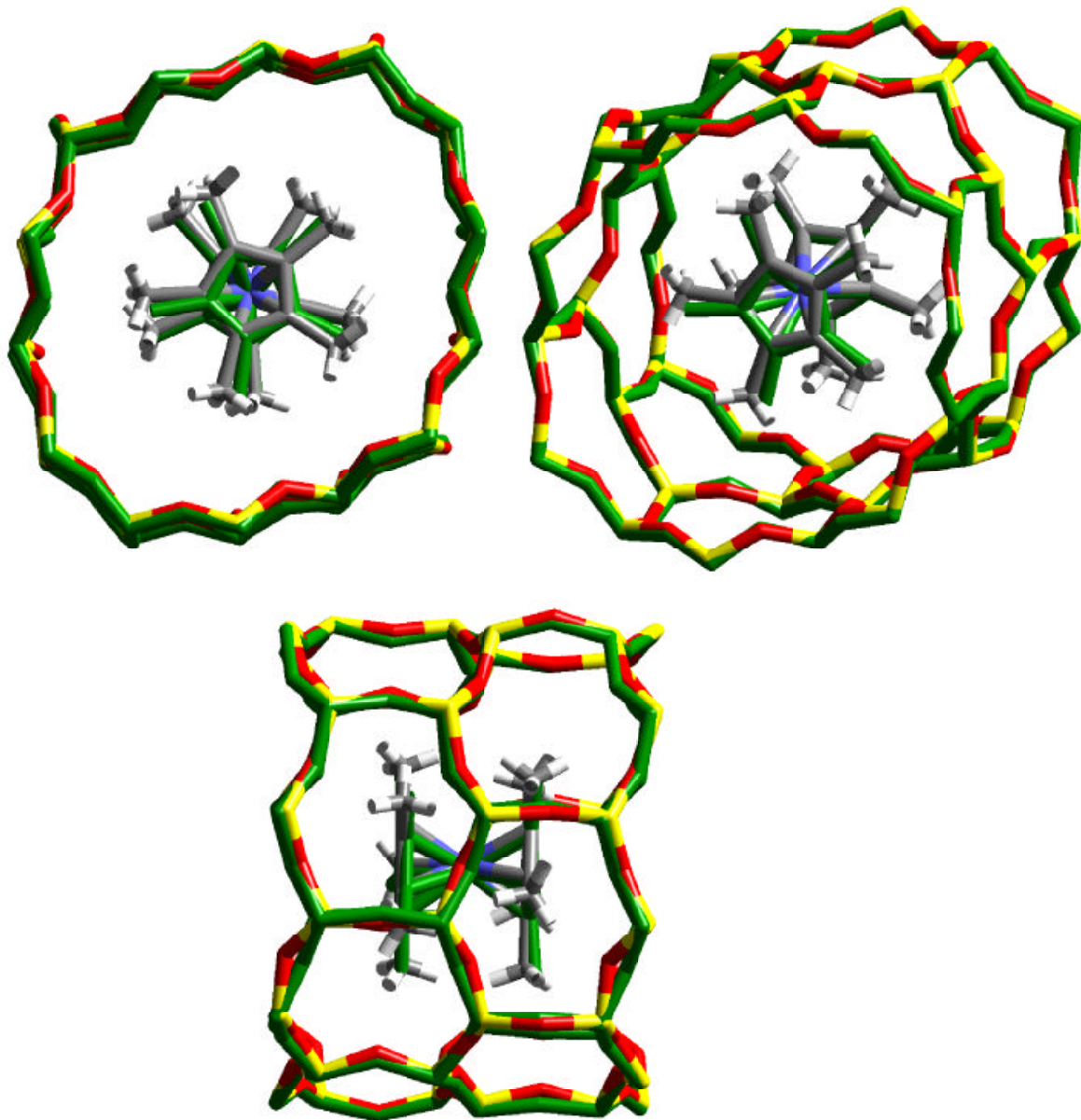


Abbildung 4.27. Vergleich der Strukturen für UTD-1F, die aus der Rietveldverfeinerung von WESSELS et al.^[145] (grün) und der Einkristallstrukturanalyse erhalten wurden.

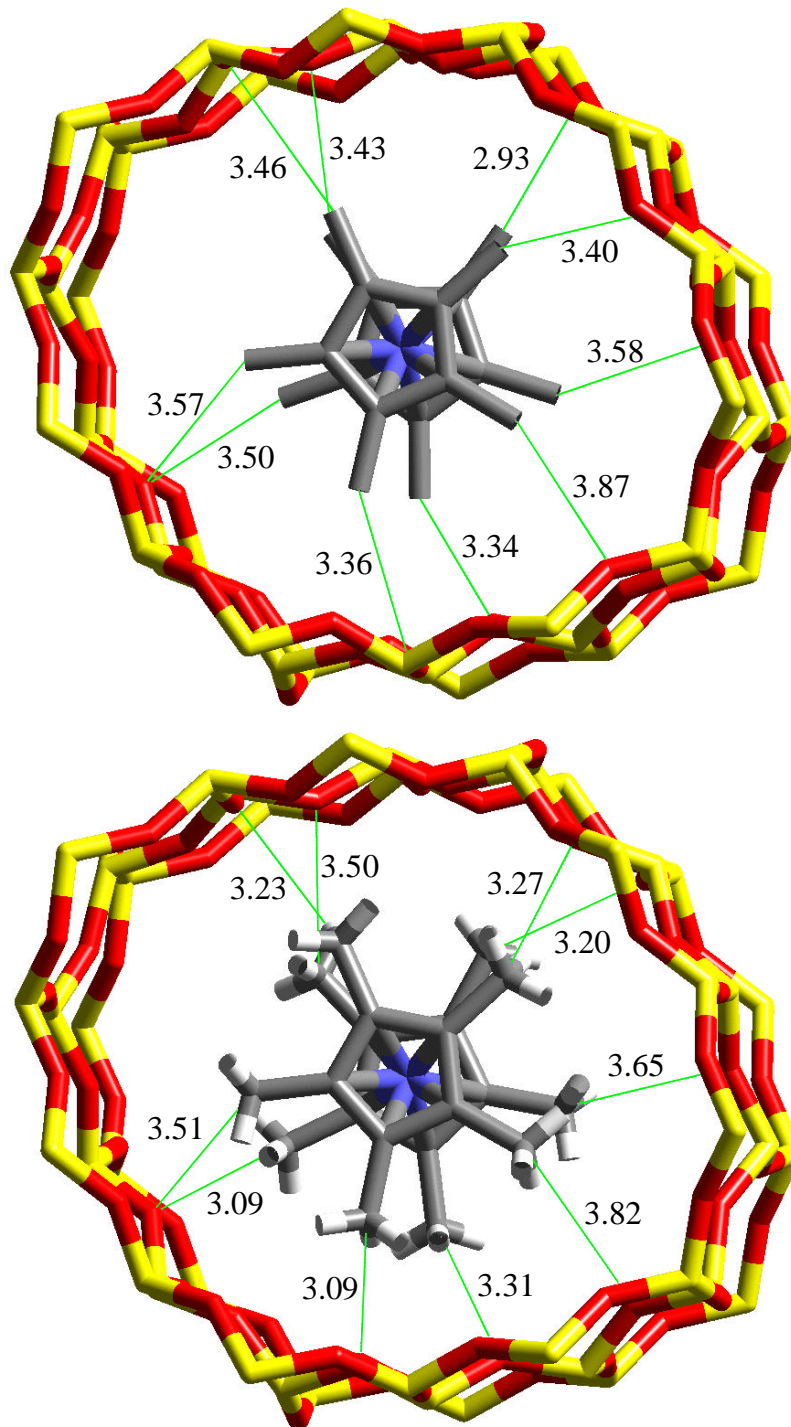


Abbildung 4.28. Darstellung der kürzesten Abstände der Kohlenstoffatome der zehn Methylgruppen des Decamethylcobaltoceniumkations zu den Sauerstoffatomen der Wand des Kanals von UTD-1F aus der Rietveldverfeinerung von WESSELS et al.^[145] (oben) und der Einkristallstrukturanalyse (unten).

4 Ergebnisse und Diskussion

Decamethylcobaltoceniumkations aufgetragen. Die verdeckte Konformation ist aufgrund sterischer Wechselwirkung zweier Methylgruppen ungünstig. Energetisch günstige Konformationen liegen für einen Drehwinkel von ca. 24 bis 36° vor. Das Kalottenmodell für die berechnete

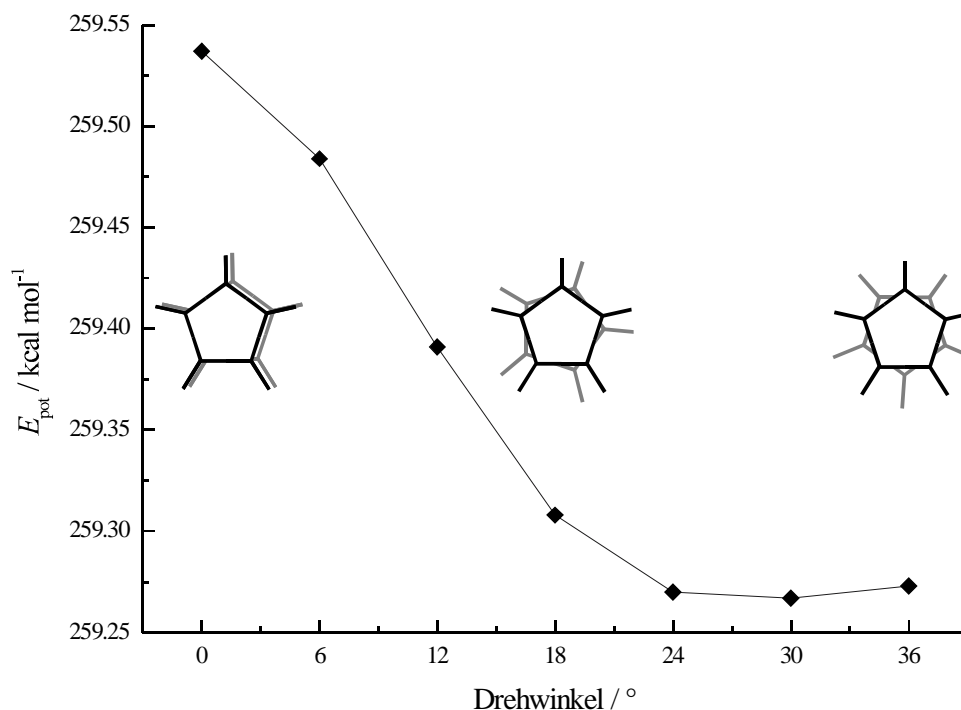


Abbildung 4.29. Berechnete potentielle Energie für verschiedene Konformationen des Decamethylcobaltoceniumkations.

energetisch günstigste Konformation ist in Abbildung 4.30 gezeigt. Für die minimierte Struktur erhält man ein Bild, bei dem jeweils zwei Wasserstoffatome einer Methylgruppe der Pentamethylcyclopentadienylliganden nach innen gedreht sind. Der Drehwinkel der minimierten Konformation ergibt sich sozusagen durch eine „Verzahnung“ der Wasserstoffatome. Aus der Einkristallstrukturanalyse in Abbildung 4.25 erhält man ein Bild, bei dem jeweils nur ein Wasserstoffatom einer Methylgruppe nach innen auf die Lücke zwischen zwei Wasserstoffatomen der gegenüberliegenden Methylgruppe zeigt.

Aus der Minimierungsrechnung des Decamethylcobaltoceniumkations in dem in Abbildung 4.31 gezeigten Strukturausschnitt ergeben sich fünf mögliche Positionen für das SDA. Diese Positionen können aus sterischen Gründen statistisch jeweils nur halb besetzt sein. Im oberen Strukturausschnitt in Abbildung 4.31 sind zwei und im unteren die anderen drei Decamethylcobaltoceniumkationen der fünf möglichen Positionen eingezeichnet.

Der Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Decamethylcobaltoceniumchlorid in

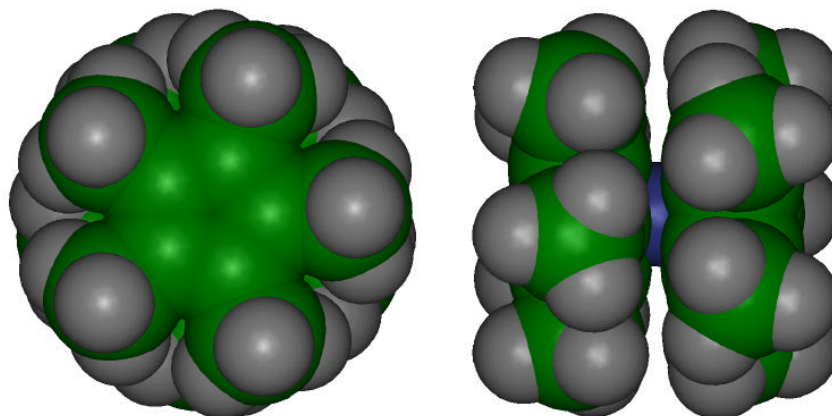


Abbildung 4.30. Günstigste berechnete Konformation des freien Decamethylcobaltoceniumkations, dargestellt als Kalottenmodell in der Front- und Seitenansicht.

Lösung mit den ^1H -MAS- und ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren des as-synthesized UTD-1 beweist einen intakten Einbau des SDAs in die Poren und eine ausreichende Stabilität des SDAs unter den gewählten Synthesebedingungen. Abbildung 4.32 zeigt das ^1H - und Abbildung 4.33 das ^{13}C -NMR-Lösungsspektrum von $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]\text{Cl}$ in D_2O mit 3-(Trimethylsilyl)propionsäure (TSO) als Standard verglichen mit den ^1H -MAS- und ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren von im Hydroxid- und Fluoridmedium hergestelltem UTD-1. Zusätzlich wurde $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]\text{PF}_6$ mit ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Literaturwerte für die Verschiebung des Decamethylcobaltoceniumhexafluorophosphats in Aceton betragen im ^1H -NMR-Spektrum 1.74 ppm und im ^{13}C -NMR-Spektrum 7.88 ppm und 94.88 ppm.^[204] Im ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 4.32 ist für den Bereich von 7–14 ppm die Signalstärke in einer zweiten Auftragung um den Faktor zehn vergrößert. Das Signal bei 10.4 ppm, das nur im UTD-1(OH) und nicht im UTD-1F gefunden wird, wird $\text{Si}-\text{O}^- \cdots \text{HO}-\text{Si}$ -Defektstellen zugeordnet.^[203] SHANTZ et al.^[133] haben für den as-synthesized all-silica ZSM-12 durch zweidimensionale Doppelquanten und Tripelquanten ^1H -MAS-NMR-Experimente herausgefunden, daß ein $\text{Si}-\text{O}^-$ von drei $\text{HO}-\text{Si}$ umgeben ist. Dies könnte für den UTD-1(OH) ähnlich sein. Kein Signal im Bereich um 10 ppm für den UTD-1F deutet auf weniger Defektstellen für dieses im Fluoridmedium hergestellte Material hin.

Durch ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektroskopie wurde das Q^3/Q^4 -Verhältnis bestimmt. Abbildung 4.34 zeigt die ^{29}Si -HPDEC-Spektren für den as-synthesized und den calcinierten UTD-1, hergestellt sowohl im Hydroxid- als auch im Fluoridmedium. Die Tabellen 4.16a und 4.16b zeigen die Integration für den as-synthesized bzw. den calcinierten UTD-1(OH), die Tabellen 4.17a und 4.17b für den as-synthesized bzw. den calcinierten UTD-1F. Im as-synthesized UTD-1(OH)

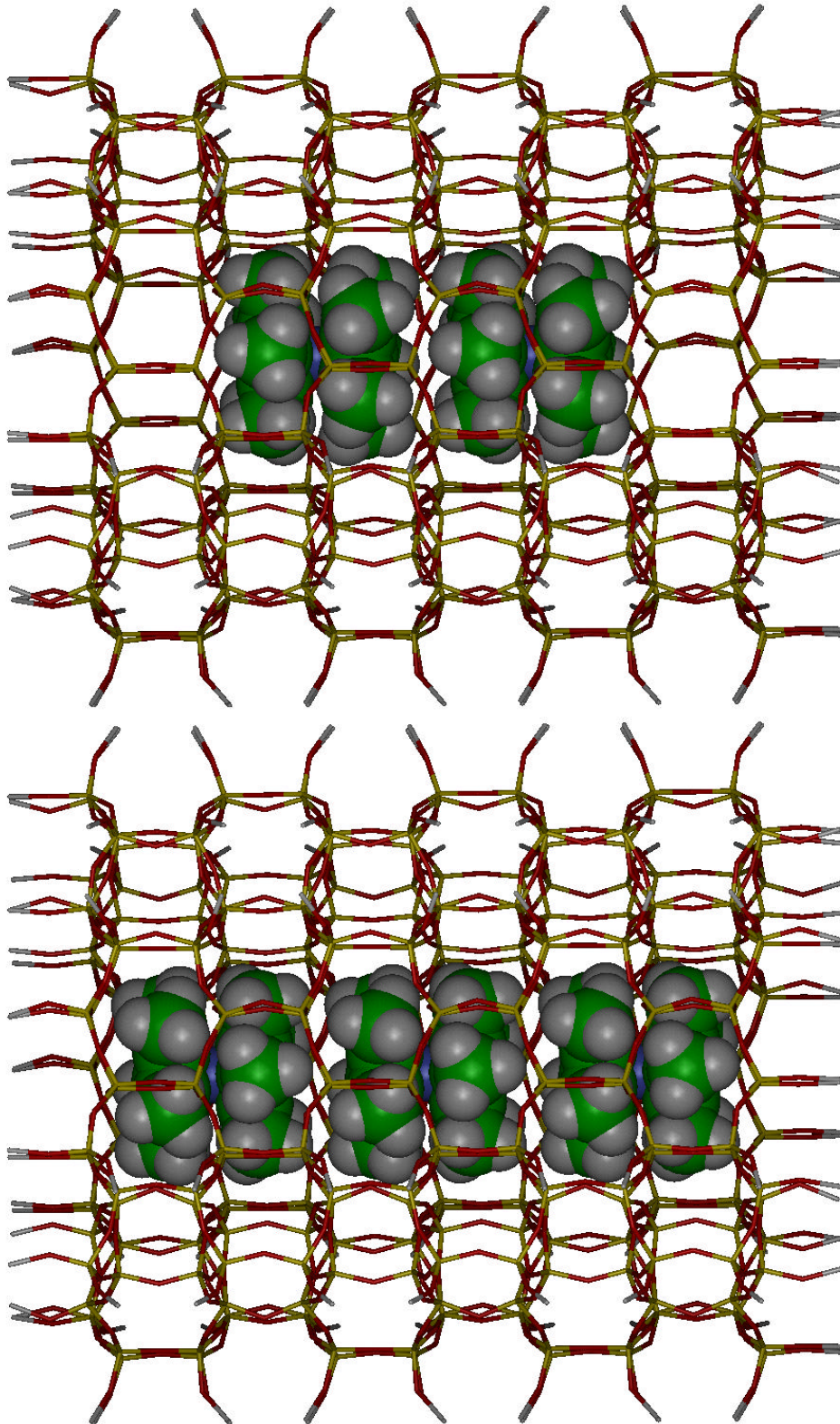


Abbildung 4.31. Darstellung der fünf möglichen Positionen für das Decamethylcobaltoceniumkation im für die Modellierung gewählten Strukturausschnitt.

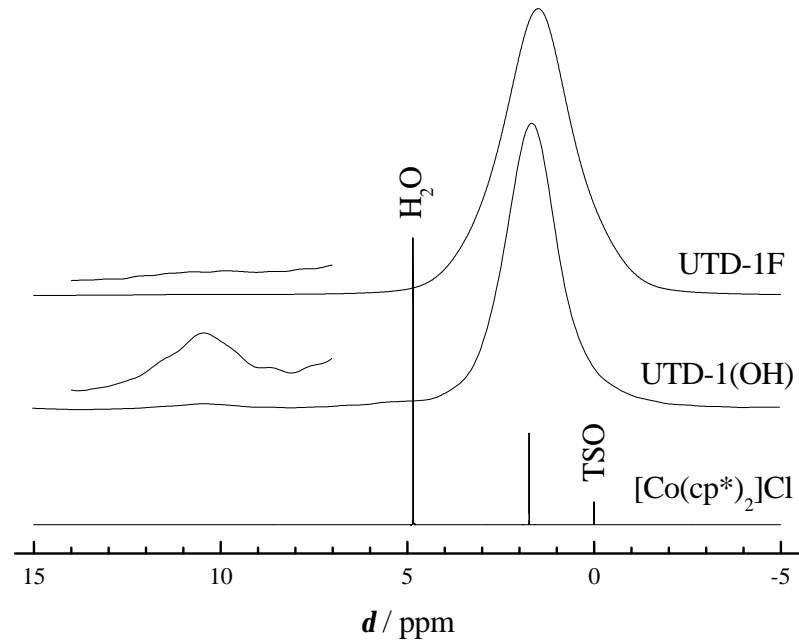


Abbildung 4.32. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Decamethylcobaltoceniumchlorid und as-synthesized UTD-1, hergestellt im Hydroxid- und Fluoridmedium. Zur besseren Erkennbarkeit ist im Bereich von 7–14 ppm die Signalstärke für UTD-1(OH) und UTD-1F in einer zweiten Auftragung um den Faktor zehn vergrößert.

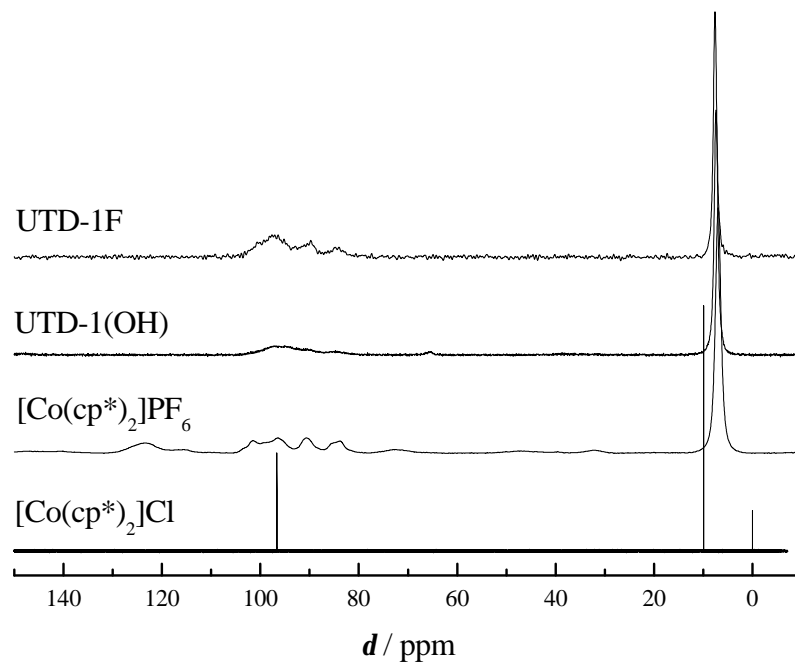


Abbildung 4.33. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von Decamethylcobaltocenium als Chlorid- und Hexafluorophosphatsalz und as-synthesized UTD-1, hergestellt im Hydroxid- und Fluoridmedium.

4 Ergebnisse und Diskussion

sind 18.3% dreifach verknüpfte Siliciumatome vorhanden (-101.8 ppm). Für den as-synthesized UTD-1F erhält man mit -105.6 ppm eine ungewöhnliche Verschiebung, die zwischen der für Q³ und Q⁴ liegt. Diese würde für ein dreifach an Silicium und einfach an Aluminium gebundenes Siliciumatom passen,^[205] jedoch ist ein Aluminiumgehalt in dieser Größenordnung ausgeschlossen. In der calcinierten Probe von UTD-1F sind keine Q³-Signale zu erkennen, während der calcinierte UTD-1(OH) noch 4.8% dreifach verknüpfte Siliciumatome enthält (-102.0 ppm).

WESSELS et al.^[145] geben für den as-synthesized UTD-1F die idealisierte chemische Formel $[\text{Si}_{64}\text{O}_{128}] \cdot 2 [\text{Co}(\text{cp}^*)_2]\text{F}_{0.75}(\text{OH})_{0.25}$, ermittelt aus der Elementaranalyse von 39.705% Si, 2.675% Co, 10.15% C und 0.63% F, an. Zum Ladungsausgleich werden pro Elementarzelle 0.5 Si-O⁻-Gruppen benötigt, dies entspricht 0.8% Q³. Eventuell ist diese Menge zu gering, als daß sie im ²⁹Si-HPDEC-NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte. Im ¹H-NMR-Spektrum wurden keine Protonen aus Silanolgruppen gefunden, was gegen ein Auftreten von Si-O⁻ ··· HO-Si-Defektstellen spricht. Jedoch könnte auch hier die Empfindlichkeit der Messung zu gering gewesen sein.

Die idealisierte chemische Formel für den UTD-1(OH) entspräche $[\text{Si}_{64}\text{O}_{128}] \cdot 2 [\text{Co}(\text{cp}^*)_2]\text{OH}$. Hier werden pro Elementarzelle 2 Si-O⁻-Gruppen zum Ladungsausgleich benötigt. Im ¹H-NMR-Spektrum wurde für den as-synthesized UTD-1(OH) das Signal bei 10.4 ppm Si-O⁻ ··· HO-Si-Defektstellen zugeordnet, wobei eine Si-O⁻-Gruppe von drei Si-OH-Gruppen umgeben ist. Damit sind 12.5% der Q³-Siliciumatome für den Ladungsausgleich betätigt. Insgesamt wurden 18.3% Q³-Siliciumatome gefunden, es verbleiben also 5.8% Q³-Siliciumatome, die sonstigen Defektstellen zugeordnet werden können. Vielleicht können gerade diese sonstigen Defektstellen auch durch Calcination nicht ausgeheilt werden, da für den calcinierten UTD-1(OH) immer noch 4.8% Q³-Siliciumatome enthalten sind.

Tabelle 4.16. Integration der Signale aus dem ²⁹Si-HPDEC-NMR-Spektrum von as-synthesized und calciniertem UTD-1, hergestellt im Hydroxidmedium.

a) as-synthesized		b) calciniert	
Position / ppm	Integral / %	Position / ppm	Integral / %
-101.8	18.3	-102.0	4.8
-110.7	69.1	-107.1	5.2
-115.9	12.6	-111.5	90.0

Eine Auffälligkeit ergibt sich für die BET-Oberflächen der calcinierten Proben. Nach der Calcination und anschließendem Auswaschen von Cobaltverbindungen mit Salzsäure ergeben

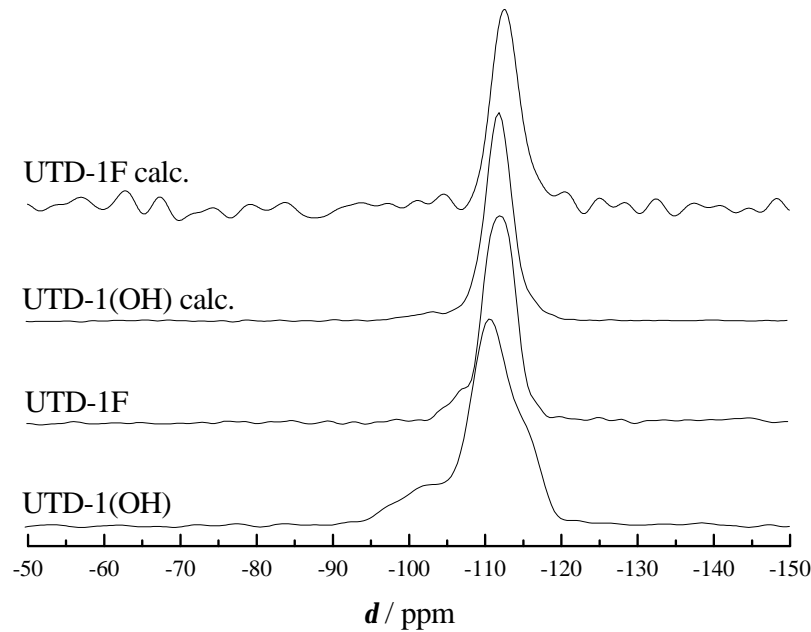


Abbildung 4.34. ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektren von as-synthesized und calciniertem UTD-1, hergestellt im Hydroxid- und Fluoridmedium.

Tabelle 4.17. Integration der Signale aus dem ^{29}Si -HPDEC-NMR-Spektrum von as-synthesized und calciniertem UTD-1, hergestellt im Fluoridmedium.

a) as-synthesized		b) calciniert	
Position / ppm	Integral / %	Position / ppm	Integral / %
-105.6	6.5	-112.6	100.0
-111.6	93.5		

sich für UTD-1(OH) aus Stickstoffadsorptionsmessungen bei 77 K BET-Oberflächen zwischen 419 und 463 m^2/g . FREYHARDT et al.^[141] geben für den UTD-1(OH) ein durch Stickstoffadsorption ermitteltes Mikroporenvolumen von 0.13 cm^3/g an, das aus geometrischen Überlegungen berechnete Mikroporenvolumen würde 0.15 cm^3/g betragen. Dagegen erhält man für den UTD-1F nur eine BET-Oberfläche von 0.2–3 m^2/g . Hier scheint während der Calcination eine Reaktion zwischen der Wand des Zeosils mit Fluorid und Cobalt aufzutreten, deren Produkt den Kanal blockiert und damit von außen unzugänglich macht. XANES- und EXAFS-Untersuchungen von HARTL et al.^[178,202] deuten darauf hin, daß es sich hierbei um ein Cobalt-silicat handeln könnte.

4.2 Gerüstdynamik der Zeosile

Mit dem Kraftfeld COMPASS wurde die Gerüstdynamik der Zeosile ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 für verschiedene Temperaturen berechnet (siehe hierzu den Experimentellen Teil zur Gerüstdynamik von Zeosilen auf Seite 75). Betrachtet werden sollen die effektiven Porendurchmesser (d_{eff}) der Zugangsfenster zu den Kanälen der Zeosile. Hierzu wird der Abstand zweier gegenüberliegender Sauerstoffatome gemessen und zweimal der Ionenradius von Sauerstoff (1.40 \AA)^[172] substrahiert. Aus der Dynamikrechnung erhält man eine Verteilung für die effektiven Porendurchmesser. In den Diagrammen sind die Häufigkeiten aufgetragen, mit der verschieden große effektive Porendurchmesser auftreten. Die Form der Verteilung der effektiven Porendurchmesser entspricht einer Gauss'schen Glockenkurve. Für diese gilt folgende Gleichung:

$$y = y_0 + \frac{A}{\omega \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-\frac{2(x-x_0)^2}{\omega^2}}$$

y_0 : Verschiebung der Grundlinie.

A : Fläche zwischen Kurve und Grundlinie.

x_0 : Peakzentrum.

ω : 2σ .

Die Funktion hat Wendepunkte bei $-\sigma$ und $+\sigma$.

σ entspricht der Standardabweichung.

Die Größe von ω entspricht ≈ 0.849 der Peakbreite bei halber Höhe (Halbwertsbreite).

4.2.1 Gerüstdynamik von ITQ-4

Für das Zugangsfenster zu dem Kanal von ITQ-4 sind in Abbildung 4.35 verschiedene Ansichten gezeichnet. Im linken Bild schaut man von der Seite auf den Kanal bzw. die Pore. Diese Konstruktion besteht im Grunde genommen aus zwei entlang des Kanals aufeinanderfolgenden Hohlräumen, die jeweils 6 Sauerstoffatome und 8 Siliciumatome gemeinsam haben. Warum man diese Konstruktion benötigt, wird aus dem rechten Bild deutlich, in dem man durch die Pore schaut. Betrachtet man im unteren Teil der Pore den vorne liegenden Ring, so begrenzt das Sauerstoffatom links unten den Zugang zum Kanal des ITQ-4, während das Sauerstoffatom rechts unten im vorne liegenden Ring keine Rolle spielt, da hier das Sauerstoffatom rechts unten im hinten liegenden Ring den Zugang zum Kanal begrenzt. Im oberen Teil der Pore verhält sich das genauso, nur zentrosymmetrisch zum unteren Teil, bezogen auf die Porenmitte.

Abbildung 4.36 zeigt die Verteilung der effektiven Porendurchmesser von ITQ-4 bei 298

und 573 K. Es wurden alle effektiven Porendurchmesser der, bezogen auf die Porenmitte, einander gegenüberliegenden relevanten Sauerstoffatome zu einer Häufigkeitsverteilung zusammengefügt. Durch die stärker ausgeprägte Bewegung der Gerüstatome bei 573 K ist hier die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten kleinerer und größerer effektiver Porendurchmesser größer.

In Abbildung 4.37 sind die relevanten Sauerstoffatome farblich gekennzeichnet und in den Abbildungen 4.38 und 4.39 sind die Verteilungen der effektiven Porendurchmesser zwischen diesen Sauerstoffatomen in den gleichen Farben aufgetragen. Man beobachtet eine Zunahme der Halbwertsbreite für die Rechnung der Gerüstdynamik bei 573 K in Abbildung 4.39 im Vergleich zur Rechnung der Gerüstdynamik bei 298 K in Abbildung 4.38. Daten zu den Peakmaxima, also den am häufigsten auftretenden effektiven Porendurchmessern und den Halbwertsbreiten sind in Tabelle 4.18 aufgelistet.

Tabelle 4.18. Wahrscheinlichste effektive Porendurchmesser (d_{eff}) und Halbwertsbreiten (h) aus der bei 298 und 573 K berechneten Gerüstdynamik von ITQ-4.

Farbcode	298 K		573 K	
	$d_{\text{eff}} / \text{Å}$	$h / \text{Å}$	$d_{\text{eff}} / \text{Å}$	$h / \text{Å}$
orange	6.40	0.33	6.36	0.50
blau	6.40	0.35	6.37	0.49
rot	6.43	0.30	6.38	0.42
grün	7.03	0.35	6.99	0.51
magenta	7.03	0.34	7.01	0.51

Der zwischen zwei gegenüberliegenden Sauerstoffatomen gemessene effektive Porendurchmesser liegt allerdings meistens nicht senkrecht zur Kanalachse. Schaut man von vorne durch einen Kanal und wollte sich geradlinig hindurchbewegen, so würde sich der zur Verfügung stehende Platz weiter dadurch verringern, daß die Fenster hierin nicht senkrecht zur Kanalachse liegen, sondern in bestimmten Winkeln α orientiert sind. Tabelle 4.19 gibt diese Winkel wieder. Aus den effektiven Porendurchmessern wird der projizierte Durchmesser (d_{pro}) des Kanals berechnet, den man aus einer Projektion des Kanals entlang der Kanalrichtung erhalten würde.

Da sich Gastmoleküle während der Beladung der Zeosile nicht geradlinig durch den Kanal bewegen müssen, wird dieser projizierte Durchmesser keine große Rolle spielen, es sei denn die Gastmoleküle würden durch die übrige Wand des Kanals derart behindert, daß sie nicht in zur „Fensterfläche“ senkrechter Orientierung durch die Pore schlüpfen könnten.

4 Ergebnisse und Diskussion

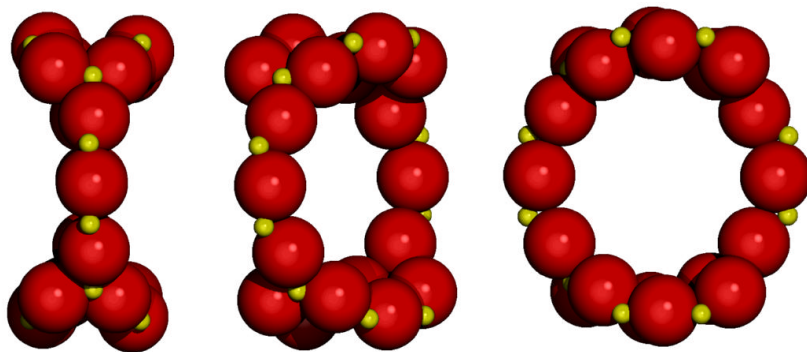


Abbildung 4.35. Verschiedene Ansichten der Pore von ITQ-4.

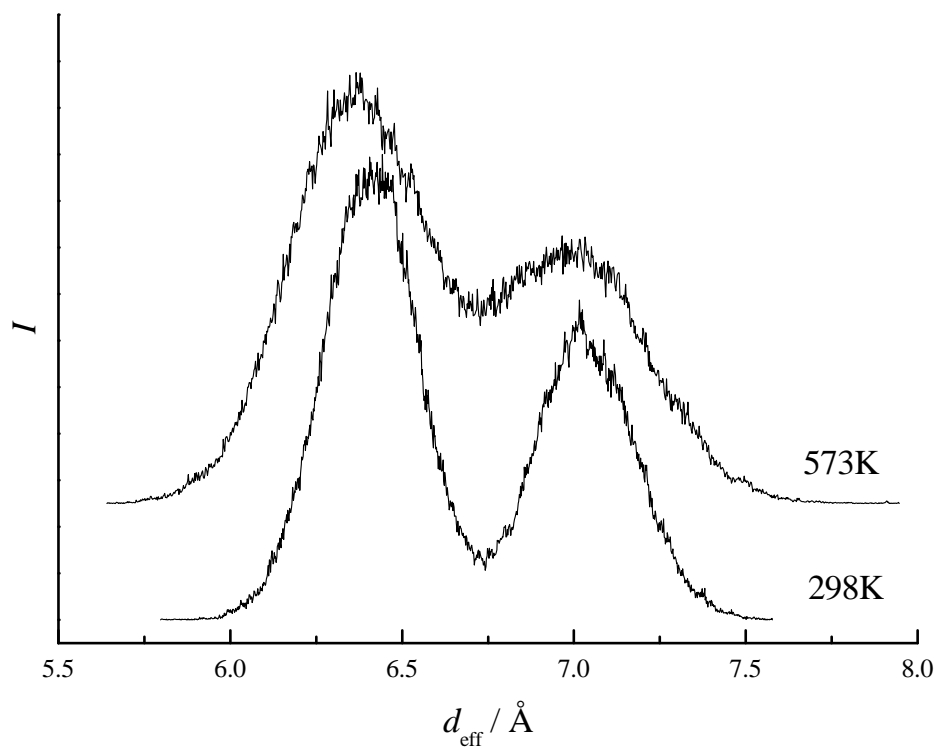


Abbildung 4.36. Gesamtverteilung der effektiven Porendurchmesser aus der Simulation der Gerüstdynamik von ITQ-4 bei 298 und 573 K.

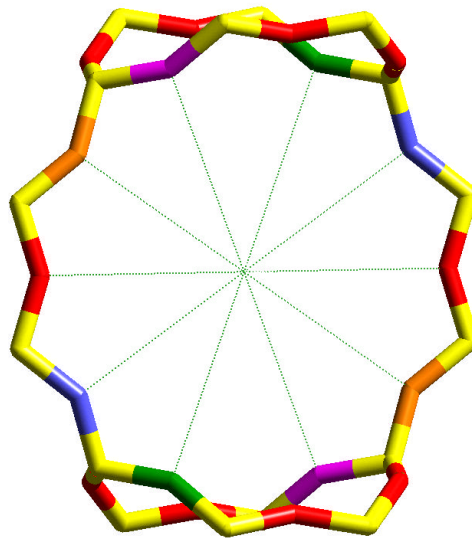


Abbildung 4.37. Pore von ITQ-4 mit farblicher Kennzeichnung der gegenüberliegenden Sauerstoffatome.

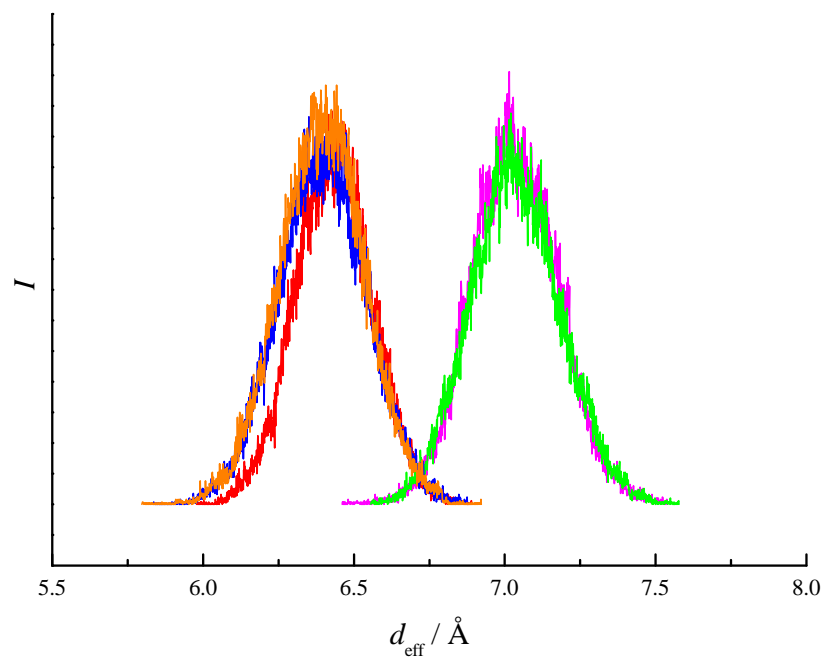


Abbildung 4.38. Verteilung einzelner effektiver Porendurchmesser aus der Simulation der Gerüstynamik von ITQ-4 bei 298 K.

4 Ergebnisse und Diskussion

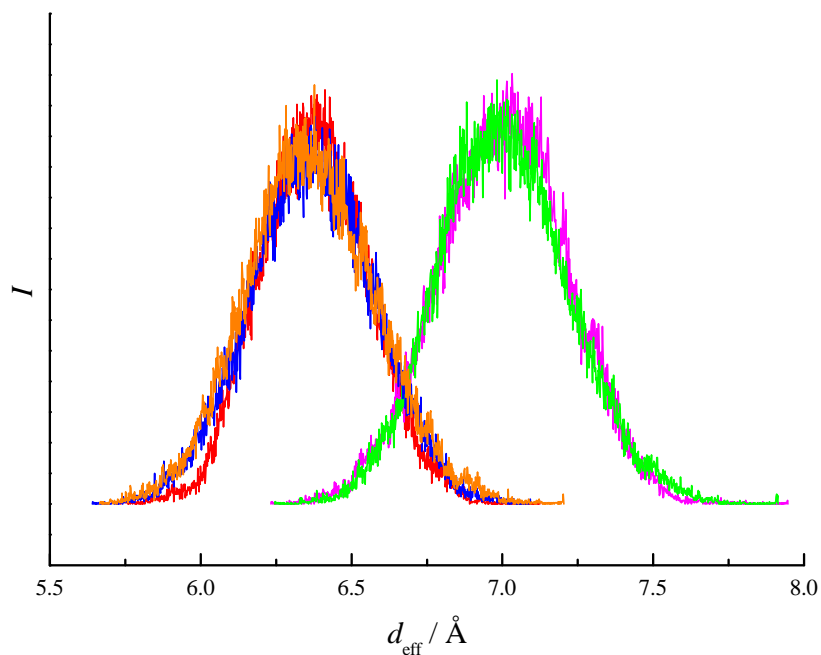


Abbildung 4.39. Verteilung einzelner effektiver Porendurchmesser aus der Simulation der Gerüstdynamik von ITQ-4 bei 573 K.

Tabelle 4.19. Berechnung der projizierten Durchmesser ($d_{\text{pro}} = d_{\text{eff}} \cdot \sin \alpha$) für die Simulation der Gerüstdynamik von ITQ-4 bei 298 und 573 K.

Farbcode	$\alpha / ^\circ$	298 K		573 K	
		$d_{\text{eff}} / \text{Å}$	$d_{\text{pro}} / \text{Å}$	$d_{\text{eff}} / \text{Å}$	$d_{\text{pro}} / \text{Å}$
orange	68.2	6.40	5.94	6.36	5.91
blau	68.2	6.40	5.94	6.37	5.91
rot	65.5	6.43	5.85	6.38	5.81
grün	69.0	7.03	6.56	6.99	6.53
magenta	69.0	7.03	6.56	7.01	6.54

4.2.2 Gerüstdynamik von SSZ-24

In Abbildung 4.40 ist die symmetrische Pore von SSZ-24 in verschiedenen Ansichten gezeigt. Diese Pore liegt genau senkrecht zur Kanalachse. Dadurch, daß die Abstände aller gegenüberliegenden Sauerstoffatome gleich sind, erhält man auch für die Berechnung der dynamischen effektiven Porendurchmesser identische Werte. Abbildung 4.41 zeigt die Summe der Verteilung aller effektiven Porenradien für die Simulation der Gerüstdynamik bei 298 und 573 K. Für die Verteilung der effektiven Porendurchmesser bei 573 K beobachtet man eine Zunahme der Halbwertsbreite von 0.47 Å auf 0.62 Å. Das Peakzentrum, also der effektive Porendurchmesser, der mit der höchsten Wahrscheinlichkeit auftritt und zugleich auch den statischen Abmessungen entspricht, bleibt für beide Temperaturen bei 7.33 Å.

4 Ergebnisse und Diskussion

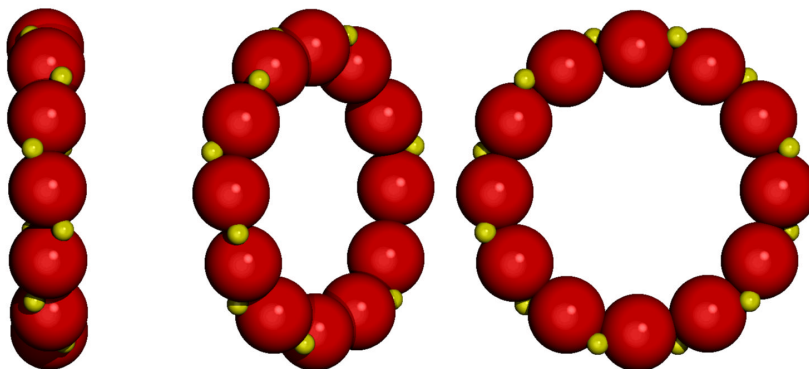


Abbildung 4.40. Verschiedene Ansichten der Pore von SSZ-24.

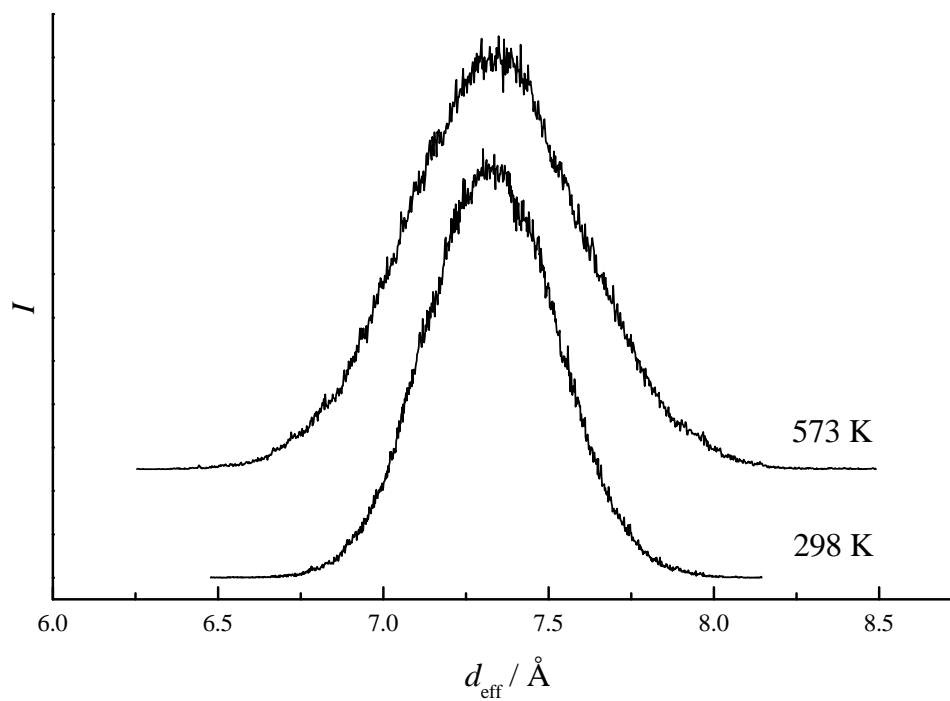


Abbildung 4.41. Gesamtverteilung der effektiven Porendurchmesser aus der Simulation der Gerüstynamik von SSZ-24 bei 298 und 573 K.

4.2.3 Gerüstdynamik von CIT-5

Obwohl es sich bei CIT-5 um ein 14-er-Ring-Zeosil handelt, besitzt es kaum größere Porenabmessungen als das 12-er-Ring-Zeosil SSZ-24. Der Grund liegt in der Geometrie der Pore, die in Abbildung 4.42 in verschiedenen Ansichten gezeigt ist. In der Seitenansicht auf der linken Seite erkennt man die S-förmige Gestalt der Pore.

In Abbildung 4.43 ist die Verteilung der Summe aller effektiver Porendurchmesser für die Simulation der Gerüstdynamik von CIT-5 bei 298, 450 und 573 K aufgetragen. Die zusätzliche Rechnung bei 450 K wurde durchgeführt, da man für die ovale Pore von CIT-5 bei 298 K den Effekt beobachtet, daß sie sich bei höheren Temperaturen einer runden Form annähert. Das dynamische Verhalten bei 450 K paßt zwischen die bei 298 K und 573 K erhaltenen Beobachtungen. In ihrem Verlauf ähnelt die Verteilung für die Simulation der Gerüstdynamik bei 450 K bereits eher den Werten für die Rechnung bei 573 K. So verschiebt sich der wahrscheinlichste effektive Porendurchmesser mit steigender Temperatur zu größeren effektiven Porendurchmessern, wobei allerdings die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten größerer effektiver Porendurchmesser als 8.5 Å abnimmt.

In Abbildung 4.44 sind die in der Pore gegenüberliegenden Sauerstoffatome farblich gekennzeichnet und die einzelnen Verteilungen für die effektiven Porendurchmesser sind in den Abbildungen 4.45 bis 4.47 aufgetragen. Deutliche Unterschiede zeigen sich beim Übergang von 298 K in Abbildung 4.45 zu 450 K in Abbildung 4.46 sowie 573 K in Abbildung 4.47. Während der Abstand zwischen den magentafarbenen Sauerstoffatomen erheblich abnimmt, nimmt der zwischen den rot gezeichneten Sauerstoffatomen entscheidend zu. Damit nähern sich die zuvor größten und kleinsten Abstände einander an und die Geometrie ändert sich von ihrer ursprünglich ovalen Form in eine kreisförmige Form. Diese Änderung der Porengeometrie ist in Abbildung 4.48 graphisch dargestellt. Gezeigt wird ein Strukturausschnitt von CIT-5, für den in der berechneten Gerüstdynamik jeweils bei 298 K und 573 K wahrscheinlichsten Abstand zwischen den beiden magenta gefärbten Sauerstoffatomen. Um das „Atmen“ der Pore von CIT-5 bei 598 K deutlich zu machen, zeigt Abbildung 4.49 einen Strukturausschnitt aus der Rechnung der Gerüstdynamik mit jeweils dem kleinsten und größten auftretenden Abstand zwischen den beiden magenta gefärbten Sauerstoffatomen.

Wie auch beim ITQ-4 wird der Winkel, den die Pore zur Kanalachse einnimmt, zur Berechnung des freien Durchmessers der Projektion mit einbezogen. Hiermit ergeben sich die in Tabelle 4.21 aufgeführten Werte.

4 Ergebnisse und Diskussion

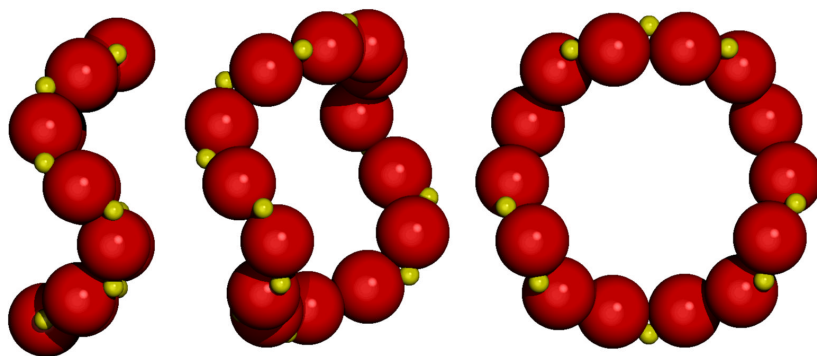


Abbildung 4.42. Verschiedene Ansichten der Pore von CIT-5.

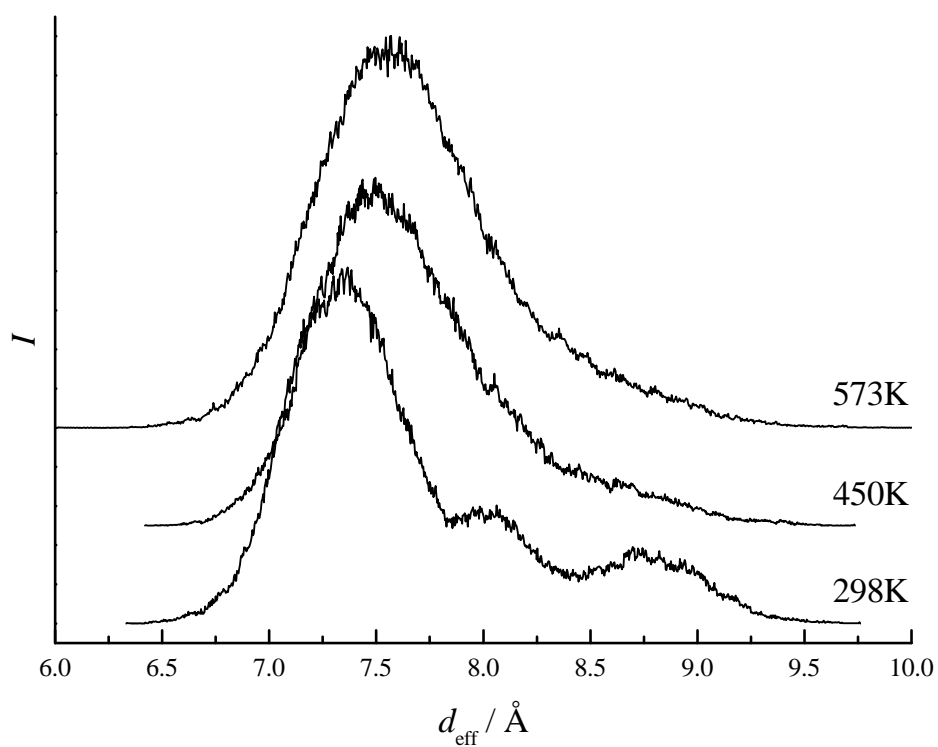


Abbildung 4.43. Gesamtverteilung der effektiven Porendurchmesser aus der Simulation der Gerüstdynamik von CIT-5 bei 298, 450 und 573 K.

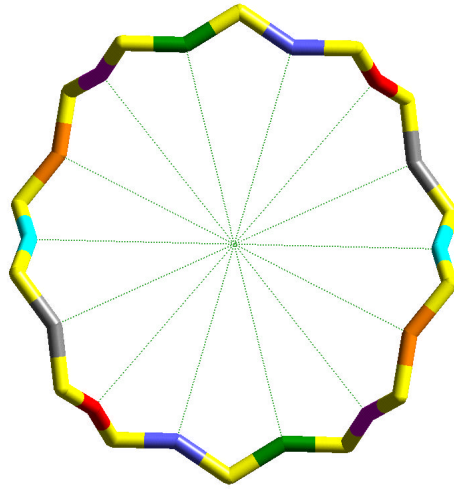


Abbildung 4.44. Pore von CIT-5 mit farblicher Kennzeichnung der gegenüberliegenden Sauerstoffatome.

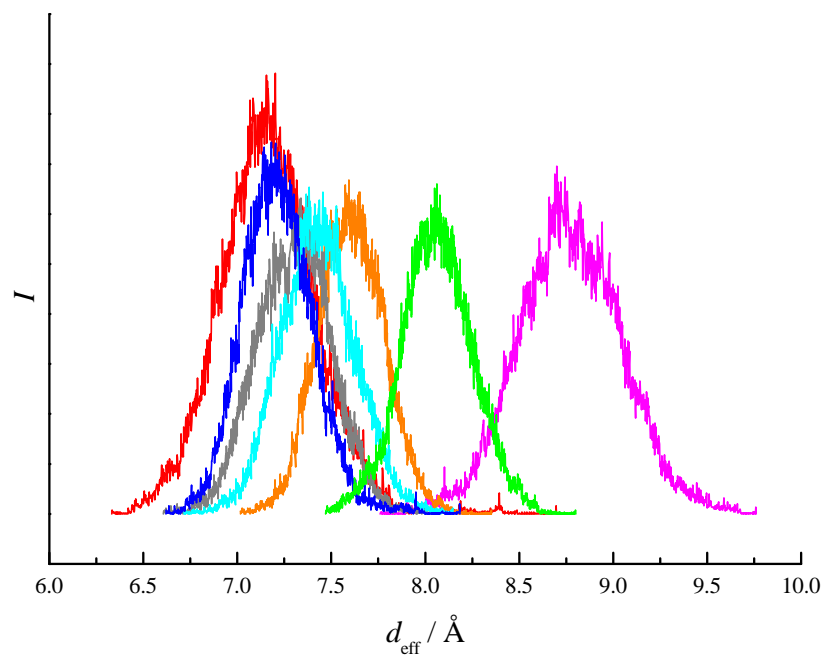


Abbildung 4.45. Verteilung einzelner effektiver Porendurchmesser aus der Simulation der Gerüstdynamik von CIT-5 bei 298 K.

4 Ergebnisse und Diskussion

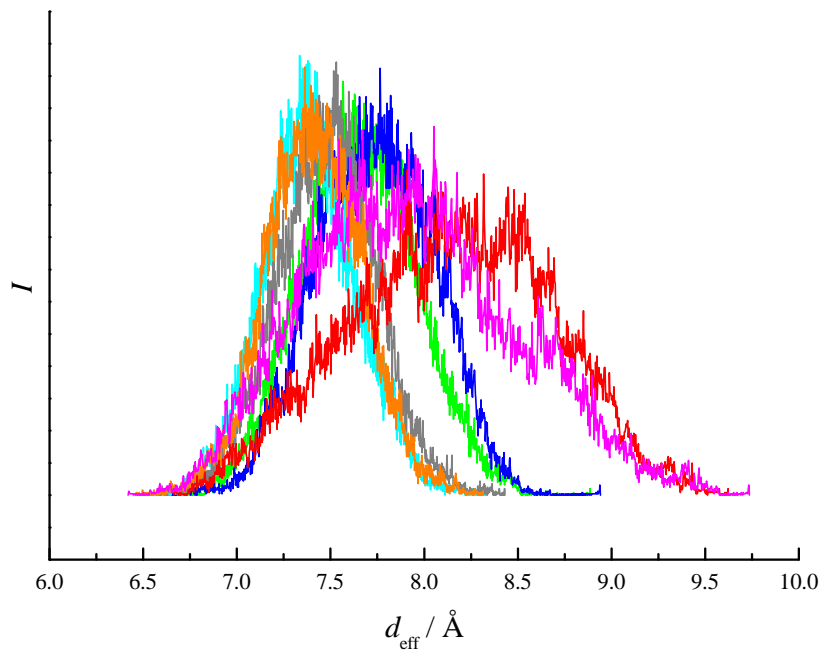


Abbildung 4.46. Verteilung einzelner effektiver Porendurchmesser aus der Simulation der Gerüstynamik von CIT-5 bei 450 K.

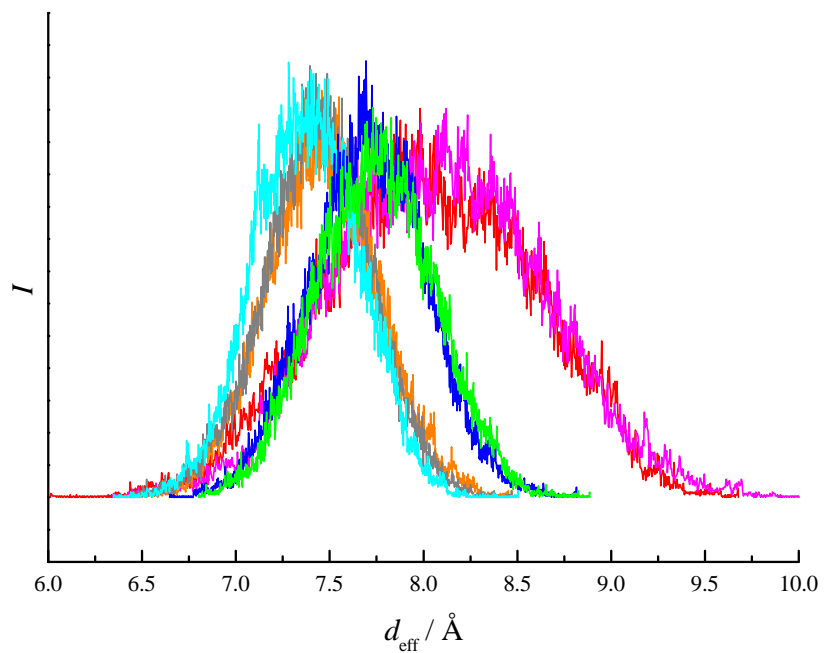


Abbildung 4.47. Verteilung einzelner effektiver Porendurchmesser aus der Simulation der Gerüstynamik von CIT-5 bei 573 K.

Tabelle 4.20. Wahrscheinlichste effektive Porendurchmesser (d_{eff}) und Halbwertsbreiten (h) aus der bei 298, 450 und 573 K berechneten Gerüstdynamik von CIT-5.

Farbcode	298 K		450 K		573 K	
	$d_{\text{eff}} / \text{Å}$	$h / \text{Å}$	$d_{\text{eff}} / \text{Å}$	$h / \text{Å}$	$d_{\text{eff}} / \text{Å}$	$h / \text{Å}$
rot	7.16	0.56	8.16	1.51	8.03	1.44
blau	7.20	0.42	7.74	0.81	7.71	0.74
grau	7.31	0.48	7.49	0.61	7.44	0.65
cyan	7.43	0.46	7.38	0.57	7.38	0.68
orange	7.60	0.42	7.41	0.60	7.46	0.69
grün	8.06	0.43	7.65	0.75	7.74	0.77
magenta	8.77	0.64	7.88	1.39	8.07	1.37

Tabelle 4.21. Berechnung der projizierten Durchmesser ($d_{\text{pro}} = d_{\text{eff}} \cdot \sin \alpha$) für die Simulation der Gerüstdynamik von CIT-5 bei 298 und 573 K.

Farbcode	$\alpha / ^\circ$	298 K		450 K		573 K	
		$d_{\text{eff}} / \text{Å}$	$d_{\text{pro}} / \text{Å}$	$d_{\text{eff}} / \text{Å}$	$d_{\text{pro}} / \text{Å}$	$d_{\text{eff}} / \text{Å}$	$d_{\text{pro}} / \text{Å}$
rot	89.9	7.16	7.16	8.16	8.16	8.03	8.03
blau	75.8	7.20	6.98	7.74	7.50	7.71	7.47
grau	75.2	7.31	7.07	7.49	7.24	7.44	7.19
cyan	90.0	7.43	7.43	7.38	7.38	7.38	7.38
orange	75.2	7.60	7.35	7.41	7.16	7.46	7.21
grün	75.8	8.06	7.81	7.65	7.42	7.74	7.50
magenta	89.9	8.77	8.77	7.88	7.88	8.07	8.07

4 Ergebnisse und Diskussion

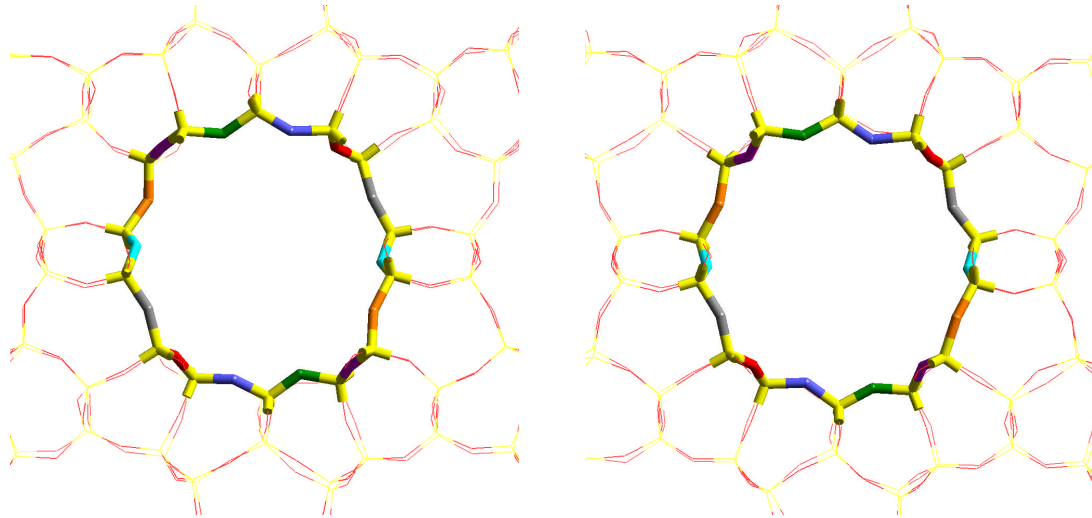


Abbildung 4.48. Strukturausschnitt von CIT-5 für den in der berechneten Gerüstdynamik bei 298 K (links) und 573 K (rechts) wahrscheinlichsten Abstand zwischen den beiden magenta gefärbten Sauerstoffatomen.

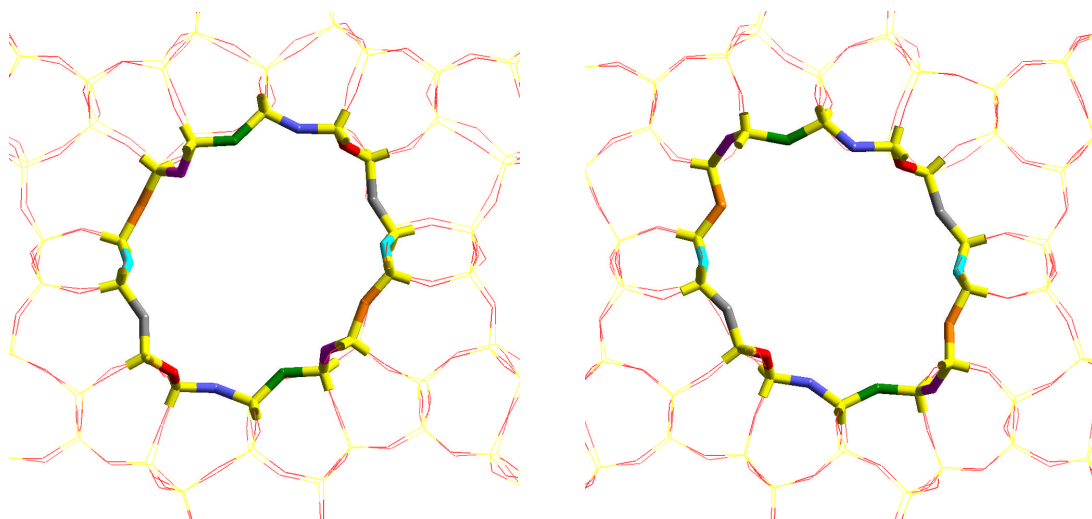


Abbildung 4.49. Strukturausschnitt von CIT-5 für den in der bei 573 K berechneten Gerüstdynamik kleinsten (links) und größten (rechts) auftretenden Abstand zwischen den beiden magenta gefärbten Sauerstoffatomen.

4.2.4 Gerüstdynamik von UTD-1

Beim UTD-1 sind die Baueinheiten in der 14er-Ring-Pore weiter als im CIT-5 expandiert und man erhält im Vergleich zu der gestauchten 14er-Ring-Pore des CIT-5 größere Abmessungen. Abbildung 4.50 zeigt die Pore von UTD-1 in verschiedenen Ansichten.

Abbildung 4.51 zeigt die Gesamtverteilung der effektiven Porendurchmesser von UTD-1 für die bei 298 und 573 K berechneten Gerüstdynamiken. Ähnlich wie beim CIT-5 zeigt sich auch hier eine Änderung der ovalen Geometrie zu einer runderen Form. Jedoch ist der Effekt hier wesentlich geringer ausgeprägt. Ansonsten erhält man aufgrund der höheren Bewegung der Gerüstatome bei höherer Temperatur eine breitere Verteilung für den effektiven Porendurchmesser.

In Abbildung 4.52 sind die in der Pore gegenüberliegenden Sauerstoffatome farblich gekennzeichnet. Die einzelnen effektiven Porendurchmesser sind in Abbildung 4.53 für die Rechnung der Gerüstdynamik bei 298 K und in Abbildung 4.54 für die Rechnung der Gerüstdynamik bei 573 K aufgetragen. Für die einzelnen effektiven Porendurchmesser beobachtet man im wesentlichen eine Zunahme der Halbwertsbreite bei der höheren Temperatur. Zahlenwerte für die wahrscheinlichsten effektiven Porendurchmesser und Halbwertsbreiten aus der bei 298 und 573 K berechneten Gerüstdynamik von UTD-1 sind in Tabelle 4.22 angegeben.

Tabelle 4.22. Wahrscheinlichste effektive Porendurchmesser (d_{eff}) und Halbwertsbreiten (h) aus der bei 298 und 573 K berechneten Gerüstdynamik von UTD-1.

Farbcode	298 K		573 K	
	$d_{\text{eff}} / \text{Å}$	$h / \text{Å}$	$d_{\text{eff}} / \text{Å}$	$h / \text{Å}$
orange	7.77	0.61	7.84	0.78
magenta	7.79	0.48	7.81	0.72
cyan	8.34	0.46	8.35	0.66
grün	8.34	0.38	8.37	0.54
blau	9.58	0.67	9.67	0.85
grau	9.73	0.68	9.63	0.79
rot	10.67	0.56	10.57	0.75

Wie auch bereits für den ITQ-4 und den CIT-5 wird der Winkel α , den die Pore zur Kanalachse einnimmt, zur Berechnung des freien Durchmessers der Projektion mit einbezogen. Hiermit ergeben sich die folgenden Werte in Tabelle 4.23. Allerdings ergeben sich hierbei für UTD-1 kaum signifikante Veränderungen, da die Pore fast senkrecht zur Kanalachse liegt.

4 Ergebnisse und Diskussion

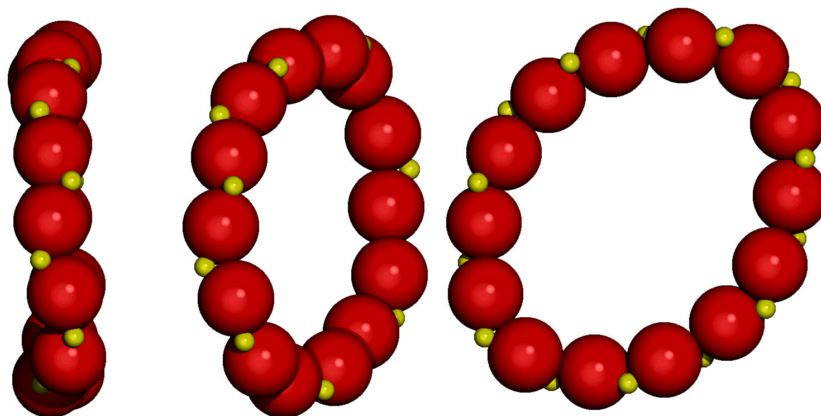


Abbildung 4.50. Verschiedene Ansichten der Pore von UTD-1.

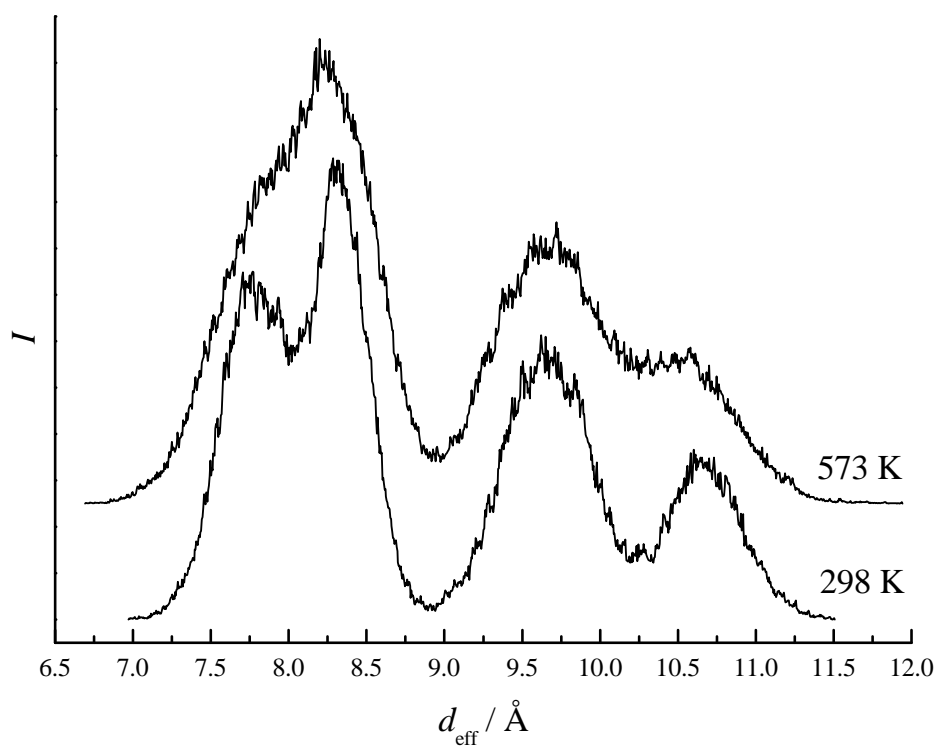


Abbildung 4.51. Gesamtverteilung der effektiven Porendurchmesser aus der Simulation der Gerüstdynamik von UTD-1 bei 298 und 573 K.

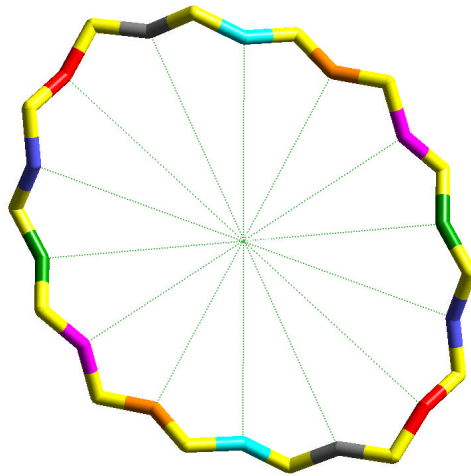


Abbildung 4.52. Pore von UTD-1 mit farblicher Kennzeichnung der gegenüberliegenden Sauerstoffatome.

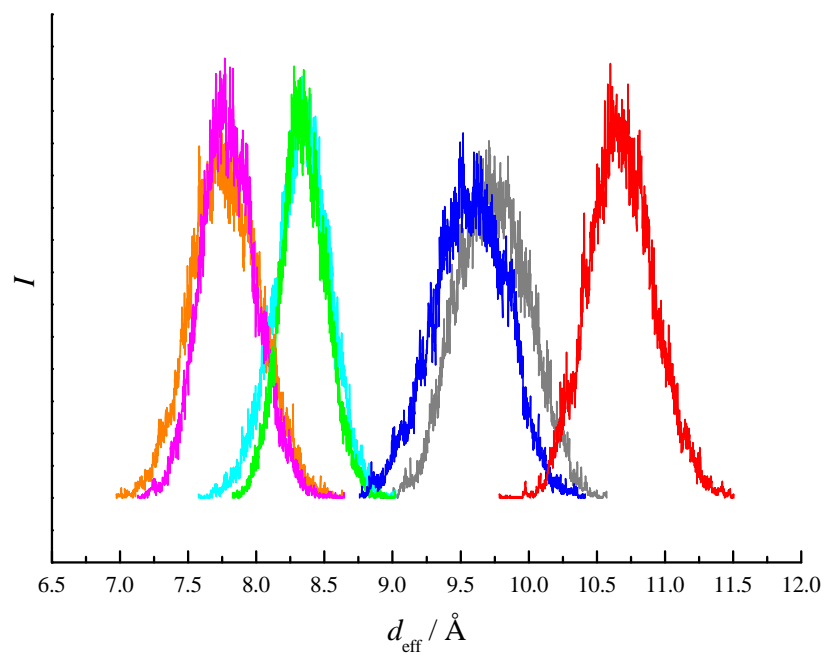


Abbildung 4.53. Verteilung einzelner effektiver Porendurchmesser aus der Simulation der Gerüstdynamik von UTD-1 bei 298 K.

4 Ergebnisse und Diskussion

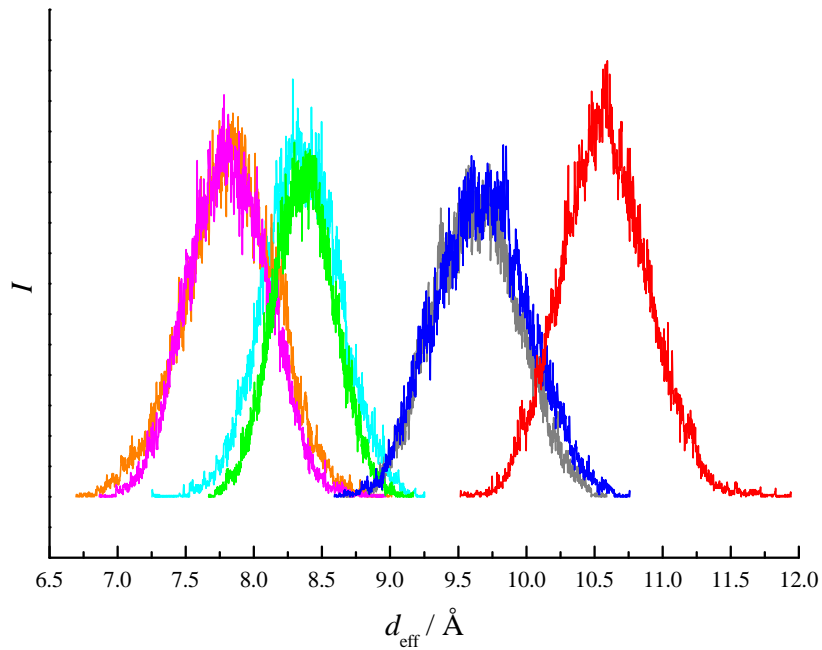


Abbildung 4.54. Verteilung einzelner effektiver Porendurchmesser aus der Simulation der Gerüstynamik von UTD-1 bei 573 K.

Tabelle 4.23. Berechnung der projizierten Durchmesser ($d_{\text{pro}} = d_{\text{eff}} \cdot \sin \alpha$) für die Simulation der Gerüstynamik von UTD-1 bei 298 und 573 K.

Farbcode	$\alpha / ^\circ$	298 K		573 K	
		$d_{\text{eff}} / \text{Å}$	$d_{\text{pro}} / \text{Å}$	$d_{\text{eff}} / \text{Å}$	$d_{\text{pro}} / \text{Å}$
orange	87.6	7.77	7.76	7.84	7.83
magenta	88.8	7.79	7.79	7.81	7.81
cyan	90.0	8.34	8.34	8.35	8.35
grün	88.3	8.34	8.34	8.37	8.37
blau	87.2	9.58	9.57	9.67	9.66
grau	88.1	9.73	9.72	9.63	9.62
rot	87.0	10.67	10.66	10.57	10.56

4.3 Insertionsverbindungen von Anthracenen in Zeosilen

Anthracen, 9-Methylantracen und 9,10-Dimethylantracen wurden in verschiedene Zeosile eingelagert. Die Beladung der Zeosile sollte eine Korrelation zwischen der Größe der Anthracene und den Porendurchmessern der Zeosile zeigen. Darüber hinaus können fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen Aufschluß über die Lage der Anthracene in den Kanälen der Zeosile geben. Die Strukturen, die Kalottenmodelle und die Abmessungen von Anthracen, 9-Methylantracen und 9,10-Dimethylantracen sind in Abbildung 4.55 gezeigt.

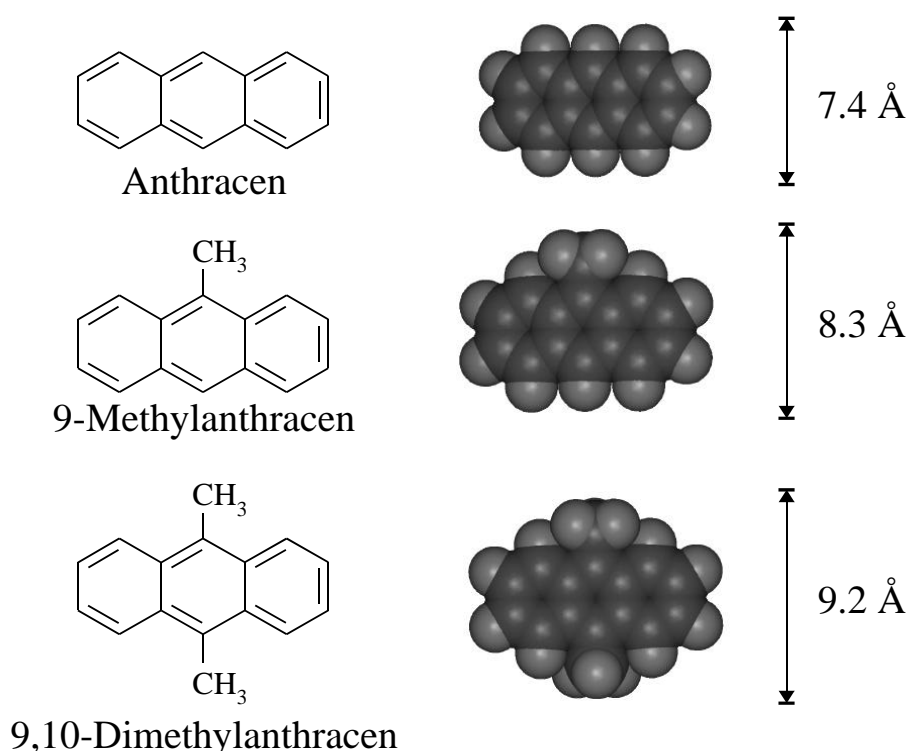


Abbildung 4.55. Strukturen, Kalottenmodelle und Abmessungen von Anthracen, 9-Methylantracen und 9,10-Dimethylantracen.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wird die größen selektive Adsorption von polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und Dibenzofuranen untersucht. Aufgrund der Giftigkeit dieser Verbindungen wurde bei jenen Versuchen mit sehr geringen Konzentrationen gearbeitet und die Untersuchung dieser Proben war außerhalb eines speziellen Dioxinlabors nicht möglich. Die Anthracene dienen als Größenmodelle für die Dibenzo-*p*-dioxine. Mit ihnen lassen sich auch hoch beladene Insertionsverbindungen herstellen. Dabei entspricht der Platzbedarf einer Methylgruppe ungefähr dem eines Chloratoms. Die gesamte Gruppe der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine kann in drei Größenbereiche von 7.4, 8.6 und 9.9 Å eingeteilt werden (siehe hierzu Seite 163).

4 Ergebnisse und Diskussion

Stellvertretend für diese drei Gruppen werden das Anthracen, das 9-Methylanthracen und das 9,10-Dimethylanthracen eingesetzt.

Die im folgenden beschriebenen Versuchsreihen 1 und 2 unterscheiden sich durch die unterschiedliche Trennung von Gast (Anthracen, 9-Methylanthracen oder 9,10-Dimethylanthracen) und Wirt (ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 oder UTD-1) während der Beladung in der Ampulle. In Versuchsreihe 1 waren Gast und Wirt durch einen Glaswollstopfen getrennt. In Versuchsreihe 2 war der Wirt in einem kleinen Gefäß innerhalb der Ampulle untergebracht. Wesentliche Änderungen des in der Versuchsreihe 2 verwendeten Verfahrens betrafen des weiteren die höhere Temperatur während der Beladung mit Anthracen und 9-Methylanthracen und eine doppelt so lange Reaktionszeit für die Beladung mit 9-Methylanthracen. Die genauen Beladungsbedingungen finden sich im experimentellen Teil auf Seite 53 in Tabelle 3.6 für Versuchsreihe 1 und Tabelle 3.7 für Versuchsreihe 2.

4.3.1 Untersuchungen zur Beladung von Zeosilen mit Anthracenen

Die mit Anthracen, 9-Methylanthracen und 9,10-Dimethylanthracen beladenen Proben von ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 wurden thermogravimetrisch untersucht. Abbildung 4.56 zeigt den Gewichtsverlust an Anthracen beim Aufheizen der Proben von 100 bis 800 °C mit 10 K/min in normaler Atmosphäre. Wie erwartet wurde das von der Größe her in alle Zeosile passende Anthracen auch von allen verwendeten Zeosilen adsorbiert. Der Unterschied zwischen Versuchsreihe 1 und Versuchsreihe 2 in Abbildung 4.56 liegt in der um 10 °C höheren Beladungstemperatur von Versuchsreihe 2. Aufgrund der durch die höhere Temperatur beschleunigten Diffusion und der Steigerung des Dampfdrucks erreicht man eine schnellere Beladung der Zeosile und man erhält für alle Zeosile aus Versuchsreihe 2 einen höheren Beladungsgrad. Besonders groß fällt dieser Unterschied für den Wirt ITQ-4 aus, bei dem sich die Beladung mehr als verdoppelt. Vergleicht man die durch Stickstoffadsorption ermittelten BET-Oberflächen der gastfreien Zeosile in Tabelle 4.24, so stellt man für ITQ-4 eine Korrelation der größten Oberfläche mit der größten Menge an adsorbiertem Anthracen fest. Dies wäre im Bereich einer nahezu vollständigen Beladung plausibel.

Bei Betrachtung der Kurvenverläufe fällt auf, daß die Gewichtsabnahme, die für alle Proben ungefähr bei der gleichen Temperatur einsetzt, für ITQ-4 relativ schnell beendet ist, während sich für die übrigen Zeosile ein stufenförmiger Verlauf abzeichnet. Die verzögerte Gewichtsabnahme ließe sich mit einer teilweisen Verkokung von Anthracen erklären, das dann erst bei höheren Temperaturen vollständig oxidativ abgebaut wird.

Aufgrund der Abmessungen von 9-Methylanthracen sollte dieses nur in die Kanäle von SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 hineinpassen, aber nicht mehr durch die Porenöffnung von ITQ-4.

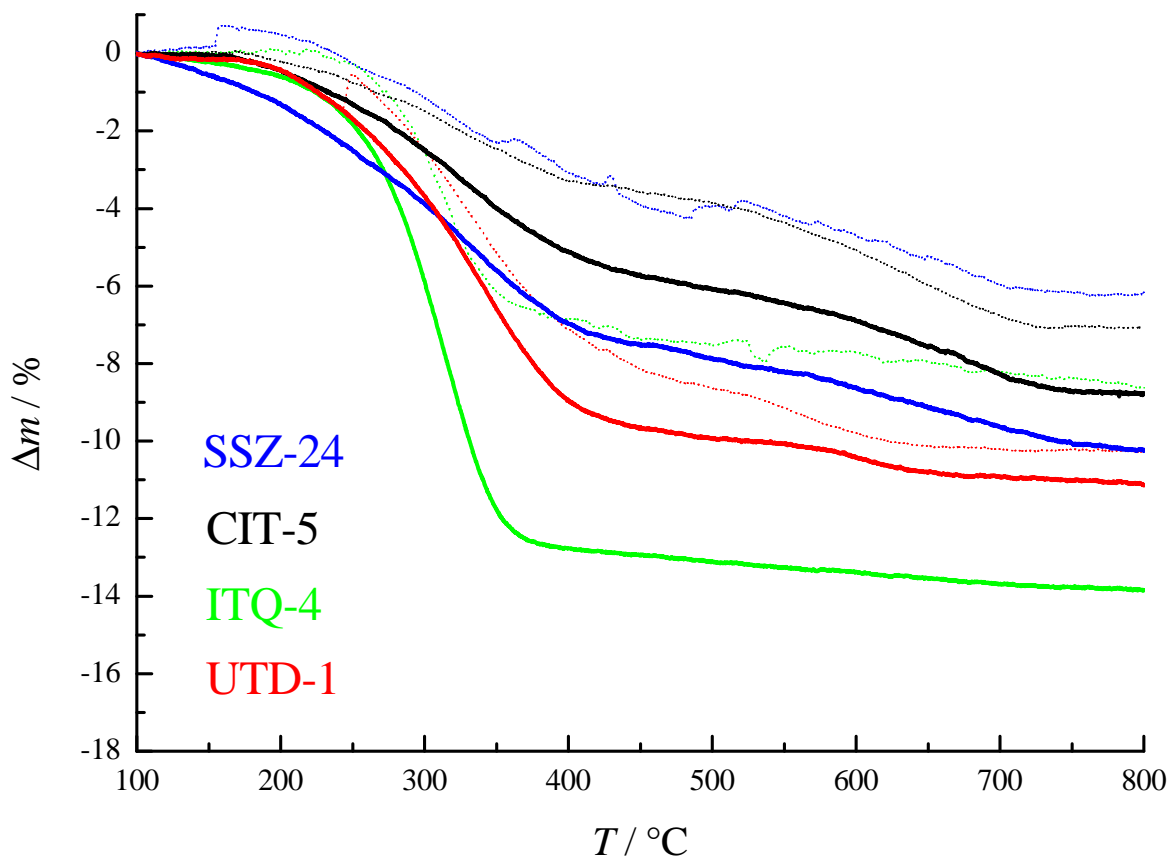


Abbildung 4.56. Thermogravimetrische Analyse der Insertionsverbindungen des Anthracens; Versuchsreihe 1: dünne Linien, Versuchsreihe 2: dicke Linien.

Tabelle 4.24. Spezifische Oberflächen der gastfreien Zeosile.

Zeosil	spezifische Oberfläche in m^2/g
ITQ-4	590
SSZ-24	432
CIT-5	401
UTD-1	463

4 Ergebnisse und Diskussion

Genau dieses Bild erhält man für Versuchsreihe 1 bei einer Beladungstemperatur von 70 °C in Abbildung 4.57. Mit einer nur geringfügig höheren Beladungstemperatur von 75 °C und einer längeren Beladungszeit in Versuchsreihe 2 erhält man jedoch auch für ITQ-4 eine gewisse Beladung. Dieses Ergebnis wurde durch einen weiteren Versuch verifiziert, in dem die Beladung in einer Glasampulle mit Glaswollstopfen, wie in Versuchsreihe 1, jedoch bei 75°C, durchgeführt wurde. Aufgrund der im Vergleich zu Versuchsreihe 2 kürzeren Beladungszeit liegt der Gehalt an 9-Methylantracens hier zwischen dem der anderen beiden Messungen. Auch der Beladungsgrad von UTD-1 nimmt in Versuchsreihe 2 noch zu. Dies belegt die noch nicht vollständige Beladung in Versuchsreihe 1.

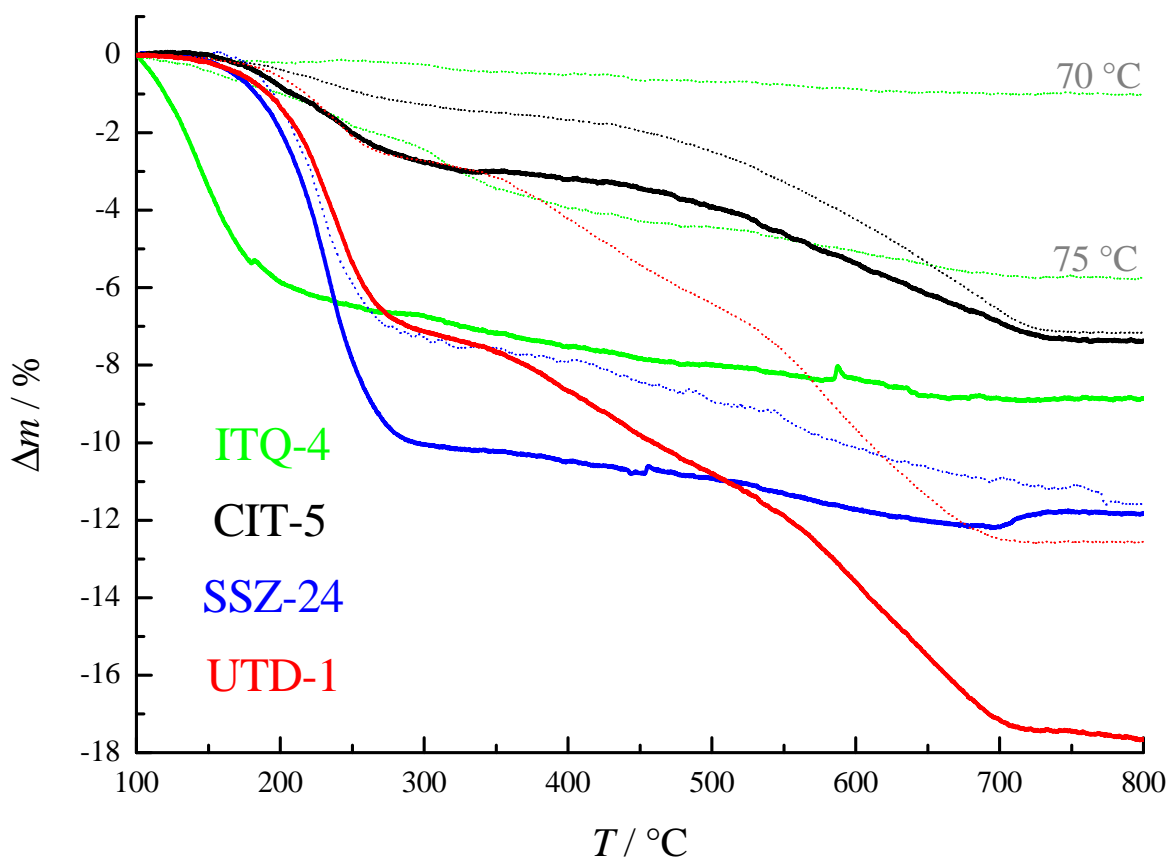


Abbildung 4.57. Thermogravimetrische Analyse der Insertionsverbindungen des 9-Methylantracens; Versuchsreihe 1: dünne Linien, Versuchsreihe 2: dicke Linien.

Auffällig ist der Kurvenverlauf für die Gewichtsabnahme in ITQ-4. Hier setzt die Gewichtsabnahme im Vergleich zu den übrigen Proben wesentlich früher ein. Man könnte vermuten, daß eine Adsorption an der äußeren Oberfläche oder an Defektstellen zu einer wesentlich schnelleren Desorption führen wird. Gegen eine ausschließliche Beladung der äußeren Oberfläche

spricht jedoch der hohe Beladungsgrad der Probe.

Für die Beladung der Zeosile mit 9,10-Dimethylantracen kommt man für Versuchsreihe 1 und 2 zu dem gleichen Ergebnis. Deshalb wird in Abbildung 4.58 nur die thermogravimetrische Analyse von Versuchsreihe 2 abgedruckt. Aufgrund der Größe von 9,10-Dimethylantracen ist nur noch eine Adsorption in den Poren von UTD-1 möglich. Für ITQ-4, SSZ-24 und CIT-5 erhält man keine Beladung.

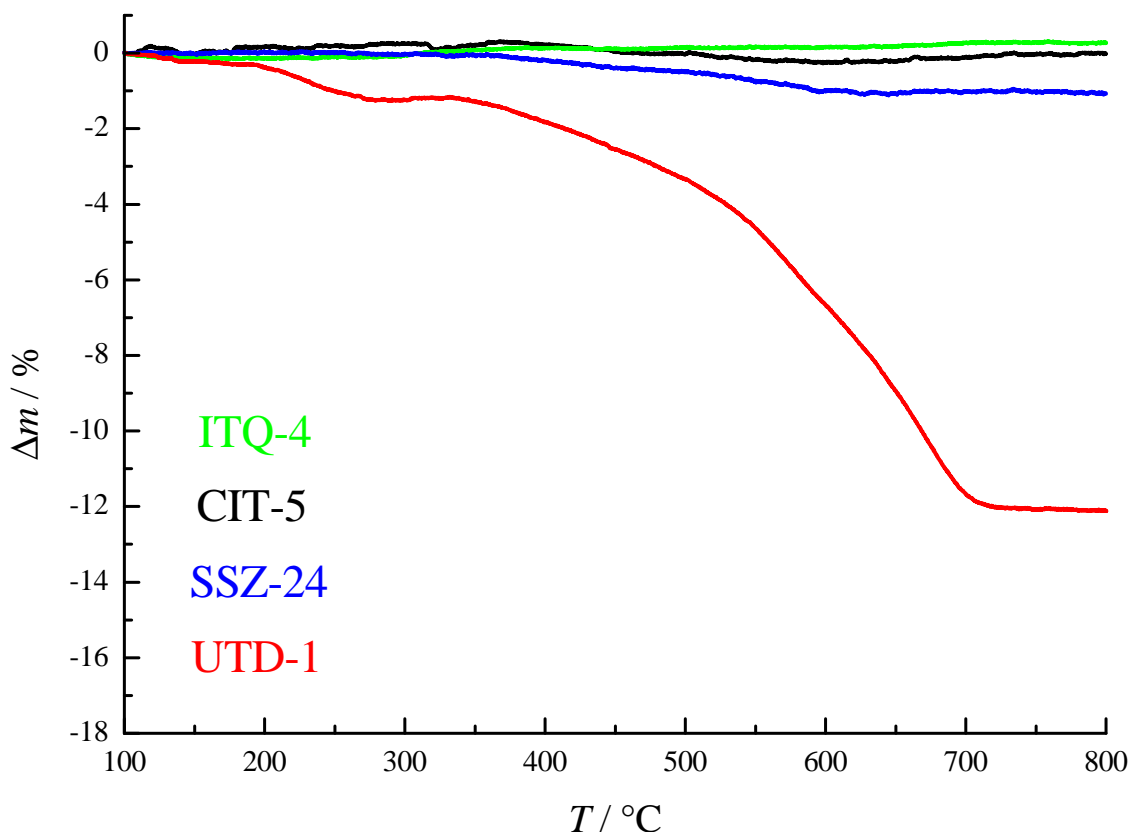


Abbildung 4.58. Thermogravimetrische Analyse der Insertionsverbindungen des 9,10-Dimethylantracens; Versuchsreihe 2.

Die theoretisch maximale Beladung der Zeosile mit Anthracen wurde abgeschätzt, indem berechnet wurde, wieviele Moleküle Anthracen (A) pro Elementarzelle (EZ) des jeweiligen Zeosils Platz finden. Hierzu wurde die Länge des Kanals in der Elementarzelle durch die Länge des Anthracenmoleküls (11,5 Å) geteilt. Dieser Wert wurde für ITQ-4 und CIT-5 verdoppelt, da hier zwei Kanäle in der Elementarzelle liegen und für UTD-1 vervierfacht, da hier zwei Kanäle in der Elementarzelle liegen und die Kanäle groß genug sind, so daß sich zwei Anthracenmoleküle nebeneinander anordnen können (siehe Dianthracen in der Pore von UTD-1 in

4 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 4.65). Als Ergebnis ist in Tabelle 4.25 für die verschiedenen Zeosile die theoretisch maximale Beladung mit Anthracen in Massenprozent angegeben. Da sich 9-Methylantracen und 9,10-Dimethylantracen in ihrer Länge nicht vom Anthracen unterscheiden, gilt die theoretisch maximale Beladung auch für diese, insofern sie aufgrund ihrer größeren Höhe in den Kanälen der Zeosile Platz finden.

Tabelle 4.25. Abschätzung der theoretischen maximalen Beladung der Zeosile mit Anthracen (A). Über die maximale Anzahl an Anthracenmolekülen pro Elementarzelle (EZ) wurde die theoretisch maximale Masse an Anthracen pro Elementarzelle in Prozent berechnet.

Zeosil	EZ	Länge Kanal / Å	A / EZ	$m(A)$ / %
ITQ-4	Si ₃₂ O ₆₄	7.631	1.327	12.3
SSZ-24	Si ₂₄ O ₄₈	8.484	0.738	9.1
CIT-5	Si ₃₂ O ₆₄	5.022	0.873	8.1
UTD-1	Si ₆₄ O ₁₂₈	8.476	2.948	13.7

Für den Beladungsgrad werden teilweise genauere Werte durch den gemessenen Gewichtsverlust für die Calcination der Probe bei 1000 °C als durch thermogravimetrische Analyse erhalten, denn hier treten Fehler durch eine Drift während der Messung sowie bei der Auswertung wegen der Auftriebskorrektur auf. In Abbildung 4.59 sind die Gewichtsverluste der Proben für die Calcination bei 1000 °C aufgetragen. Die Bezeichnung der Proben erfolgt nach dem Schema Wirt-Gast-Versuchsreihe mit den Wirten ITQ-4 (I), SSZ-24 (S), CIT-5 (C) und UTD-1 (U), den Gästen Anthracen (A), 9-Methylantracen (MA) und 9,10-Dimethylantracen (DMA) und den Versuchsreihen 1 und 2. Theoretisch kann dieser Gesamtgewichtsverlust noch etwas höher als bei den bis 800 °C dargestellten thermogravimetrischen Analysen sein, falls im Bereich von 800–1000 °C noch eine weitere Gewichtsabnahme auftritt. Für ITQ-4 wurde der theoretisch höchstmögliche Beladungsgrad eventuell als zu niedrig berechnet, da sich in dem Kanal von ITQ-4 nach den relativ kleinen Zugangsfenstern größere Hohlräume befinden, in denen sich durch eine zur Kanalrichtung schräge Orientierung mehr Anthracenmoleküle anordnen könnten. Für die Beladung von ITQ-4 mit Anthracen in Versuchsreihe 2 liegt der Gewichtsverlust für die Calcination bei 1000 °C mit 13.3% bereits über dem theoretisch maximalen Beladungsgrad von 12.3%. Auch für die Beladung von SSZ-24 und CIT-5 mit Anthracen in Versuchsreihe 2 liegt der Gewichtsverlust für die Calcination bei 1000 °C geringfügig über dem theoretisch maximalen Beladungsgrad und für UTD-1 (U-A-2) geringfügig darunter. Im Rahmen der Meßgenauigkeit und der Genauigkeit des Modells zur theoretisch maximalen Beladung erreicht man

4.3 Insertionsverbindungen von Anthracenen in Zeosilen

für Versuchsreihe 2 einen Beladungsgrad, der im Bereich der Vollbeladung liegt.

Die Probe U-A-3 zeigt mit einem Gewichtsverlust von 5.5% bei der Calcination bei 1000 °C einen deutlich geringeren Beladungsgrad, wobei die Menge an enthaltenem Anthracen aufgrund der im Experiment eingesetzten Menge an Anthracen theoretisch maximal 4% betragen sollte.

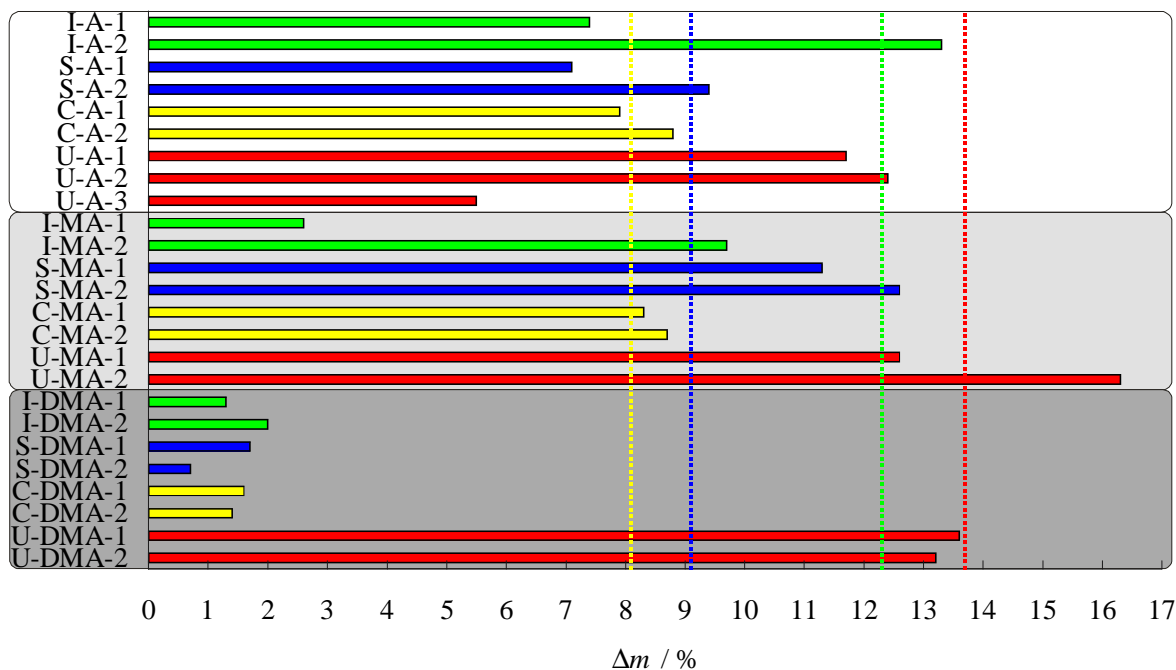


Abbildung 4.59. Gewichtsverlust bei der Calcination der mit Anthracenen beladenen Zeosile. Die Bezeichnung der Proben erfolgt nach dem Schema Wirt-Gast-Versuchsreihe mit den Wirten ITQ-4 (I), SSZ-24 (S), CIT-5 (C) und UTD-1 (U), den Gästen Anthracen (A), 9-Methylantracen (MA) und 9,10-Dimethylantracen (DMA) und den Versuchsreihen 1 und 2. Die theoretisch maximale Beladung der Zeosile ist für ITQ-4 (grün), SSZ-24 (blau), CIT-5 (gelb) und UTD-1 (rot) als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Für die Beladung mit 9-Methylantracen in Versuchsreihe 2 erreicht man für ITQ-4 keine vollständige Beladung mehr. Die bei höheren Temperaturen beladene Versuchsreihe 2 zeigt hier in der Regel höhere Beladungsgrade, wobei die Unterschiede für ITQ-4 besonders deutlich ausfallen. Bei einer geringen Beladungstemperatur (I-MA-1) wird erst wenig 9-Methylantracen an ITQ-4 adsorbiert. Entweder bei einer höheren Beladungstemperatur oder gleichzeitig einer längeren Reaktionszeit (I-MA-2) erhält man eine höhere Beladung. Hier scheint man gerade an einer Grenze angelangt zu sein, bei der die Diffusion der Moleküle in den Kanälen nur noch langsam stattfindet, durch geeignete Reaktionsführung aber doch noch eine Beladung auftritt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Vergleich zur Beladung mit Anthracen liegt sie bei ca. 70%. Für CIT-5 erreicht man prozentual die gleiche Beladung wie zuvor mit Anthracen. Aber für SSZ-24 und UTD-1 liegt der für die Calcination bei 1000 °C bestimmte Gewichtsverlust deutlich über der theoretisch maximalen Beladung. Es soll jedoch auch wie bei der Beladung mit Anthracen im Rahmen der Meßgenauigkeit und der Genauigkeit des Modells zur theoretisch maximalen Beladung von einer Vollbeladung für Versuchsreihe 2 ausgegangen werden.

Für die Beladung mit 9,10-Dimethylantracen erreicht man nur für UTD-1 die theoretisch maximale Beladung. Aufgrund der Abmessungen wird 9,10-Dimethylantracen nur in geringem Maße an ITQ-4, SSZ-24 und CIT-5 adsorbiert und wird dort wohl auch eher an der äußeren Oberfläche als im Inneren adsorbiert sein.

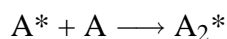
4.3.2 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen und Excimerbildung

Zur Adsorption aromatischer Verbindungen an Zeolithen sind zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, so z.B. zur Adsorption von Benzol^[206–209] und Pyren.^[210–212] RAMAMURTHY et al.^[213–217] haben ausführlich die photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften aromatischer Moleküle innerhalb der Käfige von Zeolith X und Y untersucht. Aufgrund der verschiedenen Ionenradien der in Zeolith X und Y eingebauten Kationen verändert sich sowohl das freie Volumen innerhalb der Superkäfige als auch das elektrische Feld. Eine Wechselwirkung der π -Elektronen von adsorbiertem Anthracen zusammen mit Natriumkationen in Zeolith X und Y wurde mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie untersucht.^[218] An dem in Zeolith X und Y adsorbierten Anthracen läßt sich auch eine Excimeremission beobachten.^[218–220]

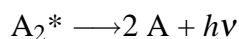
Ein Komplex zwischen einem angeregten Molekül und einem Molekül im Grundzustand wird als Excimer bezeichnet.^[221] Über eine solche Komplexbildung in Lösung zwischen angeregten aromatischen Kohlenwasserstoffen und solchen im Grundzustand wurde zuerst 1954 berichtet.^[222] Die meisten aromatischen Verbindungen bilden in Lösung Excimere aus.^[223,224] Die Excimeremission von Anthracen^[225–227] und substituierten Anthracenen^[225] wurde in Lösung fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Jedoch ist die Excimerfluoreszenz von Anthracen in Lösung bei Raumtemperatur sehr schwach. Beobachtet wurde hingegen die Excimerfluoreszenz von Anthracen in Mikrokristallen bei niedrigen Temperaturen, in durch hohe Drücke deformierten Kristallen bei Raumtemperatur und in erstarrten Lösungen von Sandwich-Dimeren, die durch die Photolyse von Dianthracen bei niedrigen Temperaturen hergestellt wurden.^[228]

4.3 Insertionsverbindungen von Anthracenen in Zeosilen

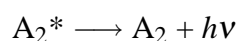
Der Bildungsmechanismus eines Excimers wird durch folgende Gleichung beschrieben:



Die Excimeremission erhält man durch den Zerfall des angeregten Dimeren in zwei Moleküle im Grundzustand:



Für Anthracen ist die Wechselwirkung im Excimer stark genug, so daß sich ein Photodimer bilden kann:



Das Photodimer von Anthracen ist in Abbildung 4.60 gezeigt.^[229,230] Es wird durch ein Paar kovalenter σ -Bindungen gebildet. Dadurch verlieren die mittleren Ringe ihre Aromatizität und die äußeren Ringe werden durch elektrostatische Abstoßung aus ihrer ursprünglichen Ebene herausgedrängt. Der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand in den neuen σ -Bindungen beträgt ca. 1.6 Å.^[228]

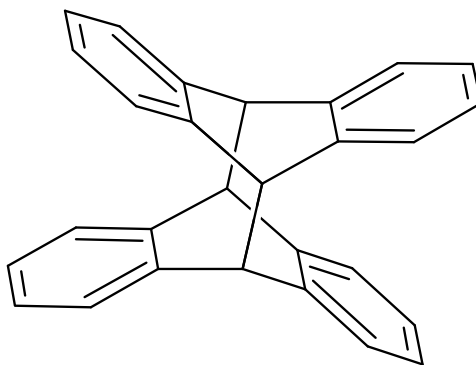
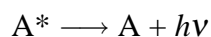


Abbildung 4.60. Photodimer von Anthracen.

Die Excimeremission, die als strukturlose Bande auftritt, wird bei längeren Wellenlängen als die strukturierte Fluoreszenz des Monomers beobachtet:



4.3.3 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen von Anthracen in Zeosilen

In Abbildung 4.61 sind die Fluoreszenzspektren der Insertionsverbindungen von Anthracen in ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 sowie die von festem und gelöstem Anthracen zu sehen. Das in Aceton gelöste Anthracen wurde bei 346 nm, das feste Anthracen bei 360 nm und das in die Zeosile insertierte Anthracen bei 355 nm angeregt. Für das in Aceton gelöste Anthracen erhält man Maxima der Fluoreszenz bei 383, 399, 423 und 448 nm.

Das in ITQ-4, SSZ-24 und CIT-5 insertierte Anthracen verhält sich wie in Lösung. Dabei ist die Strukturierung der Banden nicht ganz so ausgeprägt wie bei dem in Aceton gelösten Anthracen und die Maxima der Banden sind um wenige nm verschoben, was durch die unterschiedliche Wechselwirkung mit der Wand der Zeosile zustande kommt. In den Kanälen der Zeosile ITQ-4, SSZ-24 und CIT-5 liegen also, wie in Lösung, einzelne, isolierte Anthracen-Moleküle vor.

Durch die intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Anthracen-Molekülen im kristallinen Zustand ist hier das Emissionsspektrum um ca. 25 nm rotverschoben. Anthracenkristalle sind aufgrund ihrer Kristallstruktur nicht in der Lage, Excimere zu bilden, da ein großer Neigungswinkel der Molekülebenen zur Symmetrieebene des Kristalls eine Überlappung der π -Orbitale benachbarter paralleler Moleküle behindert. Eine schematische Darstellung der Kristallstruktur findet sich in Abbildung 4.62.^[231–233]

Die Emission des in UTD-1 insertierten Anthracens (hoch beladene Probe) ist zu längeren Wellenlängen hin verschoben. Hier erhält man eine breite strukturlose Bande mit einem Maximum bei 467 nm, was auf eine Excimerbildung hindeutet. Zum Vergleich liegt der Peak der von Anthracen in Zeolith Y gebildeten Excimeremission mit einer Anregungswellenlänge von 340 nm bei ca. 490 nm.^[220] Die Excimeremission von Anthracen in Lösung wird bei ca. 540 nm beobachtet.^[226,227] In den Kanälen von UTD-1 ist demzufolge genügend Platz vorhanden, daß sich zwei Anthracen-Moleküle parallel zueinander orientieren und ein Photodimer bilden können.

Während man bei der hohen Beladung von UTD-1 mit Anthracen durch Bildung eines angeregten Dimers eine Excimeremission beobachtet, erhält man für einen niedrigen Beladungsgrad von Anthracen in UTD-1 ein Fluoreszenzspektrum, in dem man sowohl die Emission einzelner Anthracenmoleküle als auch die Excimeremission angeregter Dimere beobachtet. Es liegen also sowohl einzelne, isolierte Anthracen-Moleküle als auch parallel zueinander orientierte Anthracenmoleküle nebeneinander vor. Bei niedrigen Beladungsgraden und theoretisch auch bis zu einer 50%-igen Beladung wäre eine Hintereinanderreihung der Anthracenmoleküle

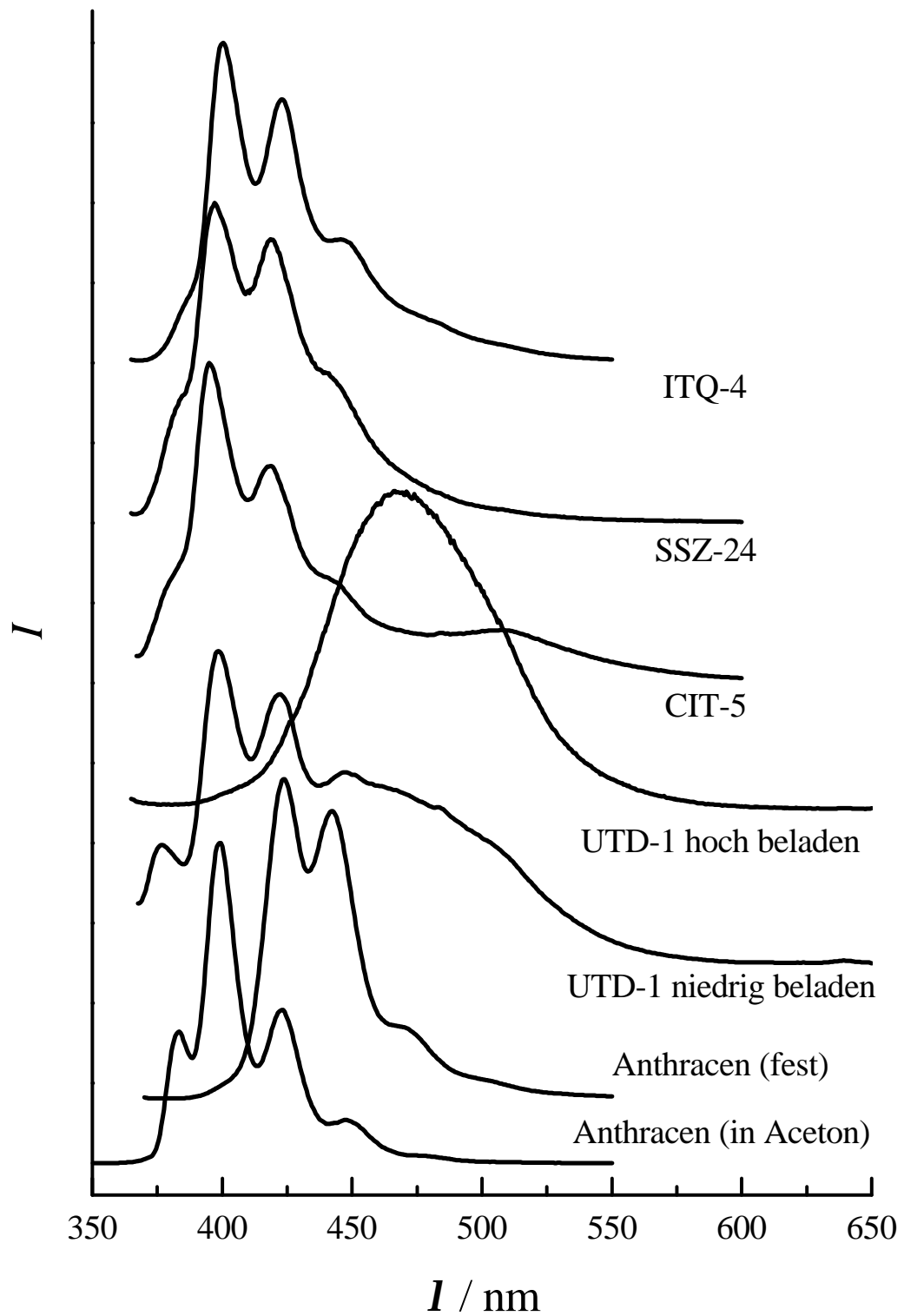


Abbildung 4.61. Fluoreszenzspektren der Insertionsverbindungen mit Anthracen.

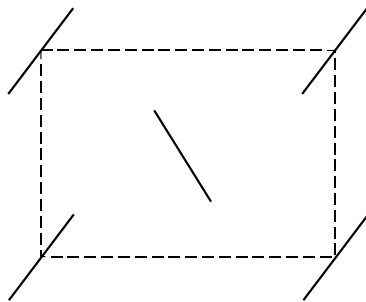


Abbildung 4.62. Schematische Kristallstruktur von Anthracen.

in den Kanälen von UTD-1 möglich, ohne daß sich aus Mangel an Adsorptionsplätzen zwei Anthracenmoleküle parallel zueinander orientieren müßten. Daß jedoch auch schon bei einem geringen Beladungsgrad die Excimeremission angeregter Dimere beobachtet wird, legt für den Mechanismus der Beladung nahe, daß bereits von Anfang an ein gewisser Teil der Anthracenmoleküle paarweise, parallel zueinander orientiert, eingelagert wird.

Sortiert man die Emissionsmaxima der Fluoreszenz für die Monomeren nach fallender Energie, so erhält man folgende Reihe: CIT-5 (395 nm), SSZ-24 (397 nm), niedrig beladener UTD-1 (398.5 nm), Anthracen in Aceton (399 nm), ITQ-4 (400.5 nm), festes Anthracen (424 nm). Dies könnte nahelegen, daß die Wechselwirkung von Anthracen mit der Wand des Zeosils in der Reihe von CIT-5 über SSZ-24 zum ITQ-4 mit abnehmendem Porendurchmesser der Zeosile zunimmt. Jedoch liegen UTD-1 und in Aceton gelöstes Anthracen mit ihren Emissionsmaxima gerade zwischen SSZ-24 und ITQ-4 und passen damit nicht in dieses Bild, das somit wohl zu einfach ist.

4.3.4 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen von 9-Methylantracen in Zeosilen

Die Fluoreszenzspektren der Insertionsverbindungen von 9-Methylantracen in ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 sowie die von festem und gelöstem 9-Methylantracen sind in Abbildung 4.63 gezeigt.

Das in Aceton gelöste 9-Methylantracen wurde bei 347 nm, das feste 9-Methylantracen bei 298 nm und das in die Zeosile insertierte 9-Methylantracen je nach Zeosil bei 330-333 nm angeregt.

Das in Aceton gelöste 9-Methylantracen zeigt Maxima der Fluoreszenz bei 394, 411 und 436 nm und eine Schulter bei 463 nm. Das in ITQ-4, SSZ-24 und CIT-5 insertierte 9-Methylantracen erfährt eine leichte Rotverschiebung, wobei die Strukturierung der Ban-

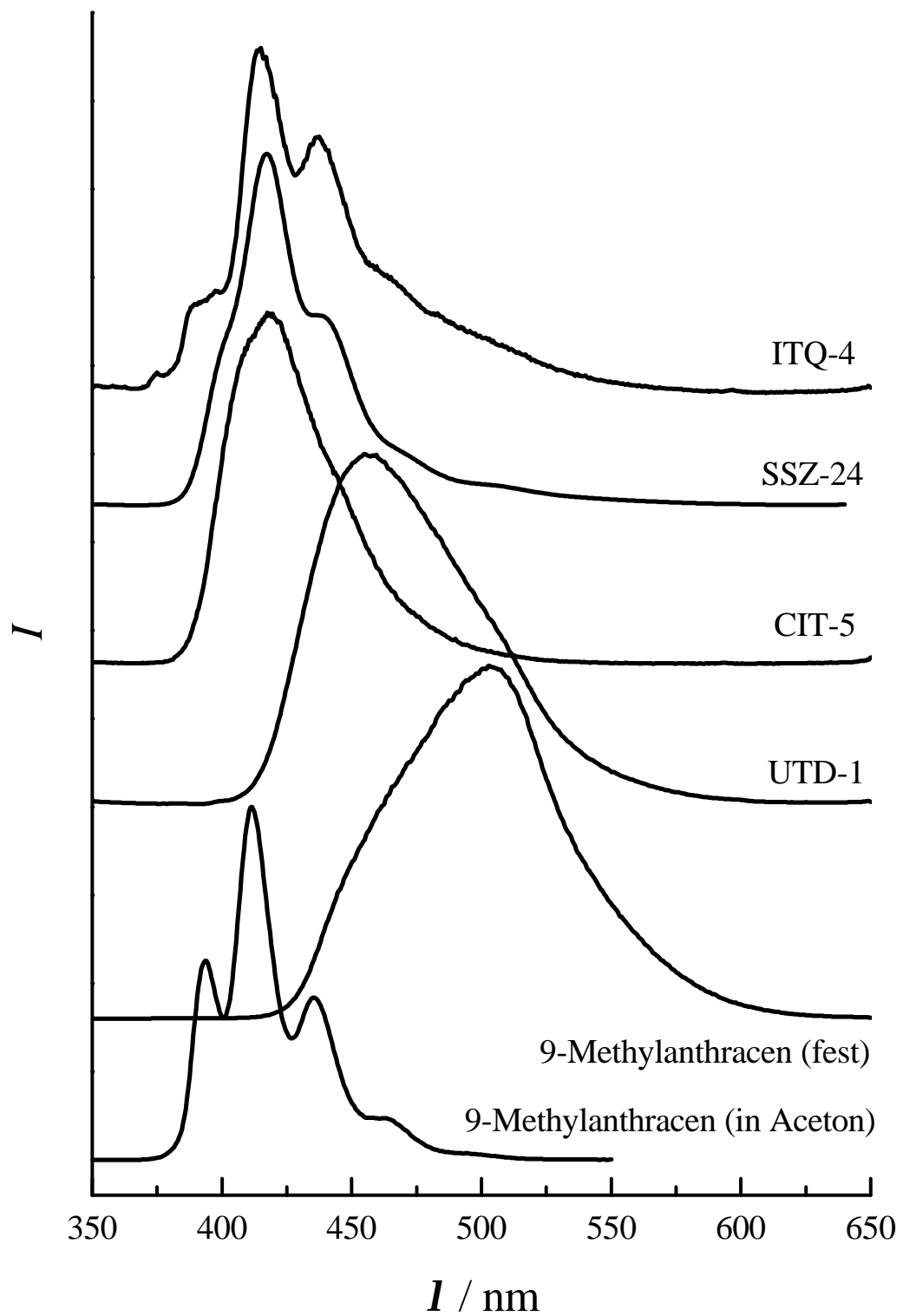


Abbildung 4.63. Fluoreszenzspektren der Insertionsverbindungen mit 9-Methylantracen.

4 Ergebnisse und Diskussion

de vom ITQ-4 zum CIT-5 abnimmt. Beim CIT-5 ist nur noch ein einziger Peak mit einem Maximum von 418 nm zu beobachten. Für das feste 9-Methylantracen und das in UTD-1 insertierte 9-Methylantracen erhält man zwei stärker rotverschobene, unstrukturierte Banden, was auf eine Excimeremission hindeutet. Auffällig ist hier, daß das Maximum von festem 9-Methylantracen mit 503 nm noch weiter rotverschoben ist als jenes, das von dem in UTD-1 insertierten 9-Methylantracen (455 nm) stammt.

Durch das Einführen einer Methylgruppe in die 9-Position ist die Annäherung zweier 9-Methylantracenmoleküle sterisch gehindert. Trotzdem tritt auch Photodimerisierung auf, jedoch weniger leicht als bei Anthracen.^[228]

Sortiert man die Emissionsmaxima der Fluoreszenz für die Monomeren nach fallender Energie und somit nach zunehmender Wechselwirkung entweder der 9-Methylantracenmoleküle untereinander oder mit der Wand der Zeosile, so erhält man folgende Reihe: 9-Methylantracen in Aceton (411.5 nm), ITQ-4 (415 nm), SSZ-24 (417.5 nm), CIT-5 (417.5 nm). Anders als bei den Insertionsverbindungen mit Anthracen sind bei den Insertionsverbindungen von 9-Methylantracen in SSZ-24 und CIT-5 die Emissionsmaxima der Fluoreszenz stärker rotverschoben als die von 9-Methylantracen in ITQ-4. Es läßt sich also doch keine simple Korrelation der Wechselwirkung der Gastmoleküle mit dem Porendurchmesser der Wirte feststellen.

4.3.5 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen von 9,10-Dimethylantracen in UTD-1

Abbildung 4.64 zeigt die Fluoreszenzspektren von dem in UTD-1 insertierten 9,10-Dimethylantracen und von festem und in Aceton gelöstem 9,10-Dimethylantracen. Das in Aceton gelöste 9,10-Dimethylantracen wurde bei 357 nm, das feste 9,10-Dimethylantracen bei 299 nm und das in UTD-1 insertierte 9,10-Dimethylantracen bei 334 nm angeregt.

Das in Aceton gelöste 9,10-Dimethylantracen zeigt Maxima der Fluoreszenz bei 406, 426 und 451 nm sowie eine Schulter bei 484 nm. Das Maximum der Emission sowohl von festem 9,10-Dimethylantracen als auch von dem in UTD-1 insertiertem 9,10-Dimethylantracen liegt bei 458 nm. Während die Bande von dem in UTD-1 insertiertem 9,10-Dimethylantracen völlig strukturlos ist, zeigt die Bande von festem 9,10-Dimethylantracen noch zwei Schultern. 9,10-Dimethylantracen bildet ein Excimer, aber kein Photodimer.^[230] Hier ist die sterische Hinderung durch die in 9- und 10-Position eingeführten Methylgruppen so stark, daß zwar keine Photodimerisierung mehr möglich ist, jedoch noch eine Excimerbildung. Mit noch größeren Substituenten würde schließlich auch keine Excimerbildung mehr beobachtet werden.^[228]

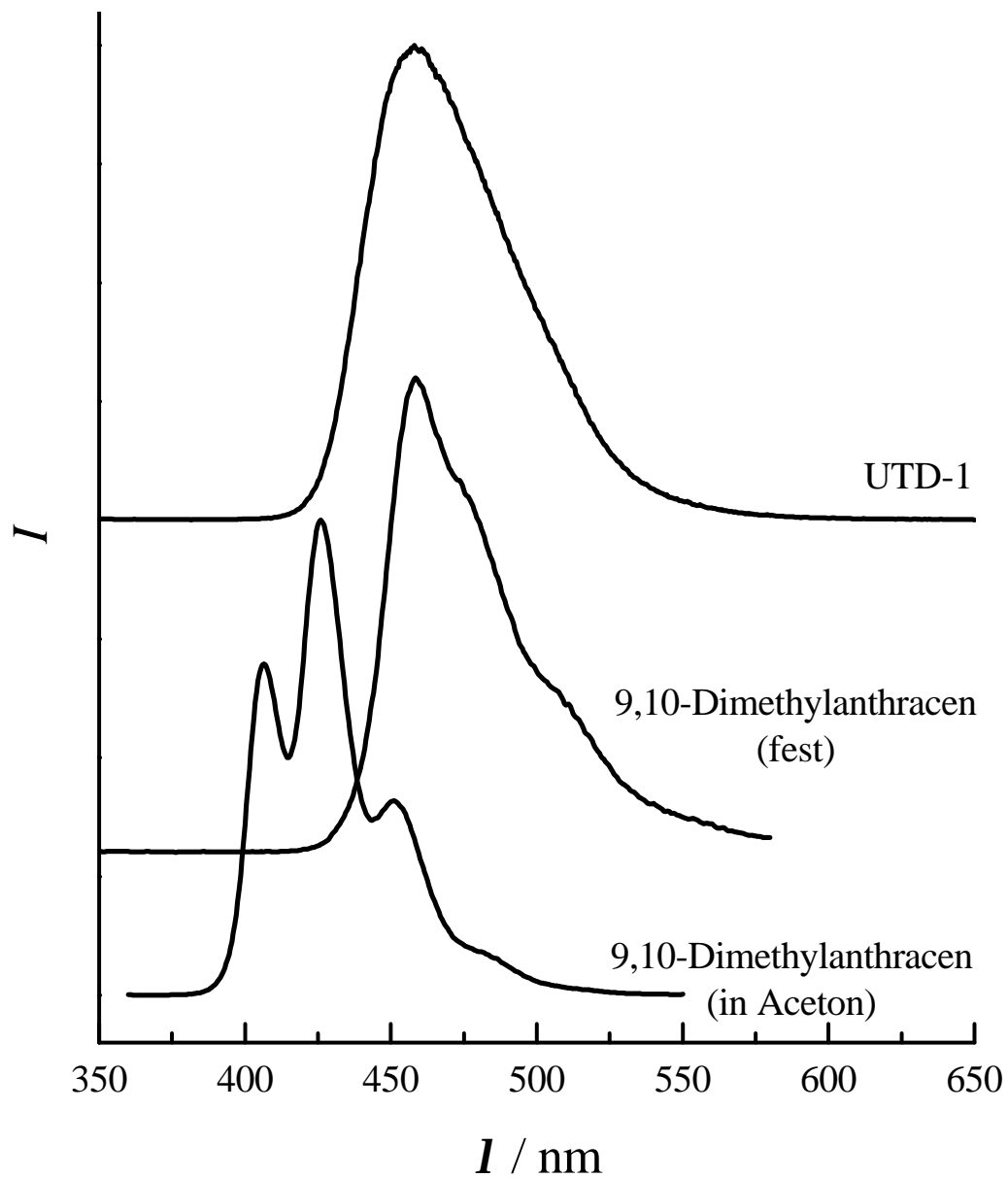


Abbildung 4.64. Fluoreszenzspektren der Insertionsverbindungen mit 9,10-Dimethylantracen.

4.3.6 Übersicht

Lediglich die Hohlräume in UTD-1 sind groß genug, daß sich je zwei Moleküle Anthracen, 9-Methylantracen oder 9,10-Dimethylantracen parallel zueinander ausrichten können und ein Excimer bilden. Abbildung 4.65 zeigt das Kalottenmodell von Dianthracen und eine schematische Darstellung von Dianthracen in der Pore von UTD-1. Die Abmessungen von Dianthracen betragen $11.0 \times 7.9 \times 7.4 \text{ \AA}$ (Länge \times Höhe \times Breite). Damit erhält man die platzsparendste Anordnung mit der langen Seite von Dianthracen entlang des Kanals von UTD-1 indem die abgewinkelten aromatischen Ringe in der ovalen Pore von UTD-1 in die Richtung, in der sie mehr Platz finden, zeigen.

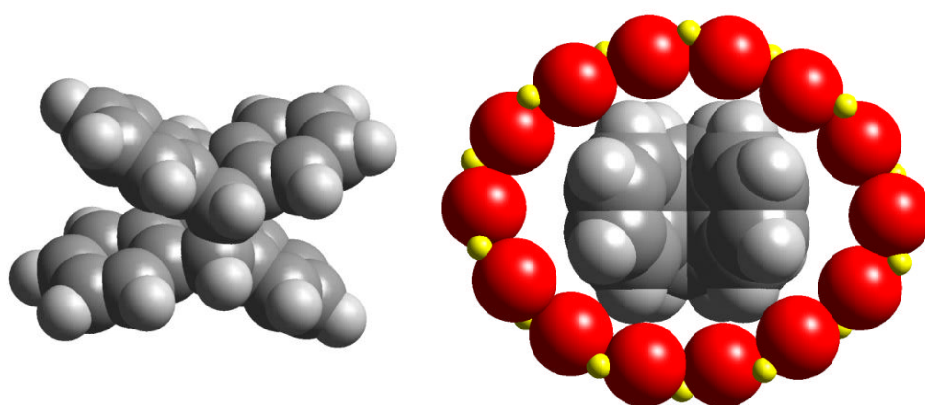


Abbildung 4.65. Kalottenmodell von Dianthracen (links) und schematische Darstellung von Dianthracen in der Pore von UTD-1 (rechts).

Vergleicht man die statischen Abmessungen der Anthracene mit den dynamischen Abmessungen der Poren der Zeosile, die man durch Rechnungen zur Gerüstynamik erhält (siehe hierzu das Kapitel Gerüstynamik der Zeosile ab Seite 128), so kann man aus Abbildung 4.66 ersehen, daß ITQ-4 und SSZ-24 aufgrund ihrer Größe eigentlich nur in der Lage sein sollten, Anthracen in ihren Poren zu adsorbieren. Experimente haben jedoch gezeigt, daß 9-Methylantracen auch an SSZ-24 und unter bestimmten Bedingungen ebenfalls an ITQ-4 adsorbiert wird. Was in dieser Grafik nicht mit berücksichtigt wurde, ist die Moleküldynamik der Anthracene. Diese liegt jedoch nur im Bereich von $\pm 0.1 \text{ \AA}$ und sollte damit keine wesentliche Rolle spielen. Entscheidender könnte sein, daß sowohl für das Siliciumdioxidgerüst als auch für das Gastmolekül nur für einen kurzen Moment eine Deformation eintreten müßte, um eine Engstelle im Kanal des Zeosils zu überwinden und so weiter in den Kanal einzudringen. Denn die Porenabmessungen der Zeosile sind jeweils für die engste Stelle, also sozusagen den „Flaschenhals“ des Kanals, angegeben. Desweiteren handelt es sich bei den Gastmolekülen nicht

4.3 Insertionsverbindungen von Anthracenen in Zeosilen

um starre Gebilde, so daß sie Wege finden könnten, sich durch Engstellen zu „schlängeln“.

CIT-5 ist aufgrund seiner Größe zur Adsorption von Anthracen und 9-Methylantracen geeignet. Gemäß den dynamischen Abmessungen wäre eventuell auch eine Adsorption von 9,10-Dimethylantracen möglich. Diese wurde jedoch experimentell nicht gefunden. Vielleicht ließe sich eine Adsorption von 9,10-Dimethylantracen an CIT-5 durch eine wesentliche Verlängerung der Reaktionszeit erreichen.

An UTD-1 ist aufgrund seiner großen Porenabmessungen schließlich problemlos die Adsorption von Anthracen, 9-Methylantracen und 9,10-Dimethylantracen möglich. Abschließend gibt Tabelle 4.26 eine Übersicht, welches der Anthracen-Derivate an welches Zeosil adsorbiert wurde und bei welchem eine Excimer-Emission festgestellt wurde. Die Adsorption von 9-Methylantracen an ITQ-4 ist eingeklammert, da diese nur bei bestimmten Reaktionsbedingungen erreicht wird.

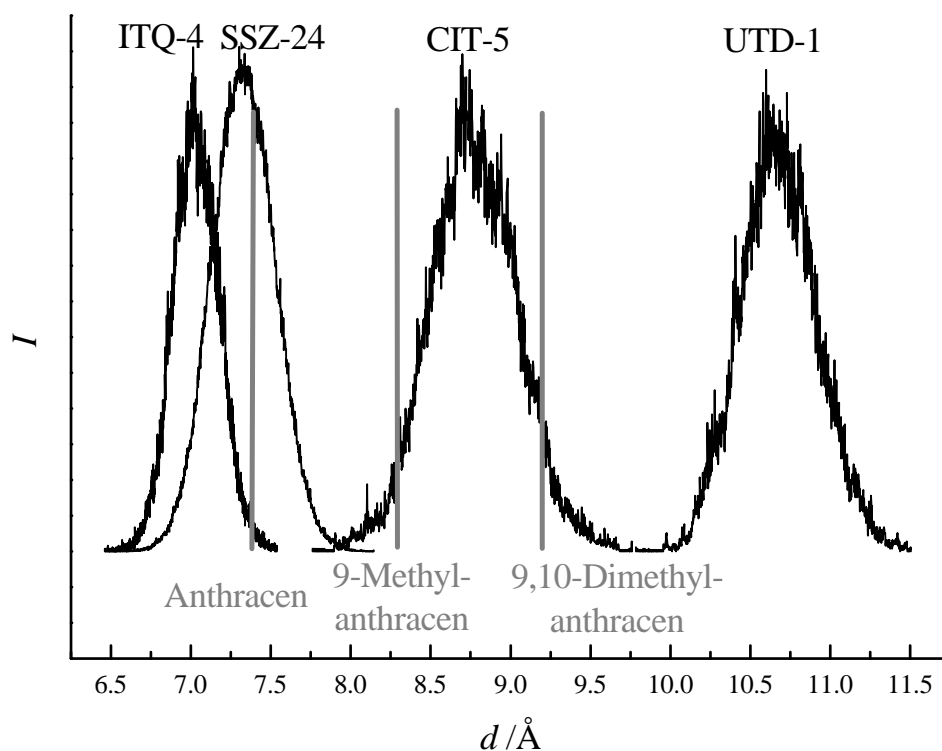


Abbildung 4.66. Vergleich der statischen Abmessungen der Anthracene mit der Gerüstdynamik der Zeosile bei 298 K.

Tabelle 4.26. Übersicht zur Einlagerung und zur Excimerbildung von Anthracenen in Zeosilen.

	ITQ-4	SSZ-24	CIT-5	UTD-1
Anthracen	✓	✓	✓	✓
Excimer Anthracen				✓
9-Methylantracen	(✓)	✓	✓	✓
Excimer 9-Methylantracen				✓
9,10-Dimethylantracen				✓
Excimer 9,10-Dimethylantracen				✓

4.4 Dioxine

4.4.1 Größenbetrachtungen an PCDD/F

Zur Bestimmung der Größe der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine sind in Abbildung 4.67 die verschiedenen Chlorierungsmöglichkeiten an den Positionen 1,2,3 und 4 durchgespielt und die effektive Höhe zwischen Atomposition 1 zu Atomposition 4 eingetragen. Die effektive Höhe setzt sich aus dem Abstand zwischen Atomkern Position 1 zu Atomkern Position 4 plus den entsprechenden effektiven Ionenradien zusammen (1.20 Å für Wasserstoff und 1.81 Å für Chlor).^[172–174]

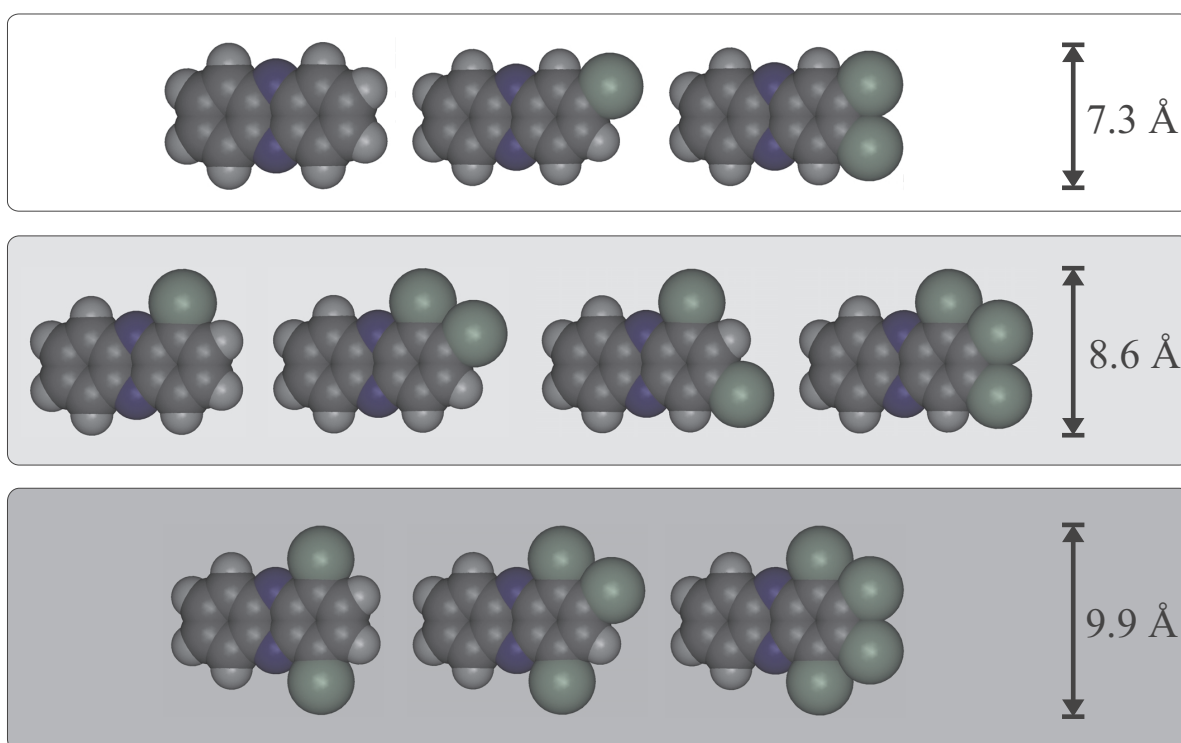


Abbildung 4.67. Einteilung der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine in drei Größengruppen.

Die effektive Höhe spielt eine wesentliche Rolle beim Vergleich der Abmessungen der Dioxine mit den Abmessungen der Poren der Zeosile. Entsprechende Substitutionen an den Positionen 6,7,8,9 ergeben für die effektive Höhe die gleichen Werte. Da die Dioxinmoleküle der Länge nach in den Kanälen der Zeosile stecken, spielt ihre Länge, die mit 11.5–13.8 Å klein im Vergleich zur Ausdehnung des Kanals ist, keine entscheidende Rolle. Die Dicke der annähernd planaren polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine entspricht dem doppelten Ionenradius eines Chloratoms, also 3.6 Å, und spielt bei der weiteren Betrachtung ebenfalls keine entscheidende Rolle.

4 Ergebnisse und Diskussion

Somit ergeben sich für die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine, bezogen auf die Höhe der Moleküle, drei Größenklassen, mit ca. 7.3 Å für die Gruppe der kleinen Moleküle, ca. 8.6 Å für die Gruppe der mittelgroßen Moleküle und ca. 9.9 Å für die Gruppe der großen Moleküle. Zur Kennzeichnung der drei Größenklassen sind auch im folgenden die Gruppe der mittelgroßen Moleküle hellgrau und die Gruppe der großen Moleküle dunkelgrau hinterlegt, während der Hintergrund für die Gruppe der kleinen Moleküle farblos bleibt.

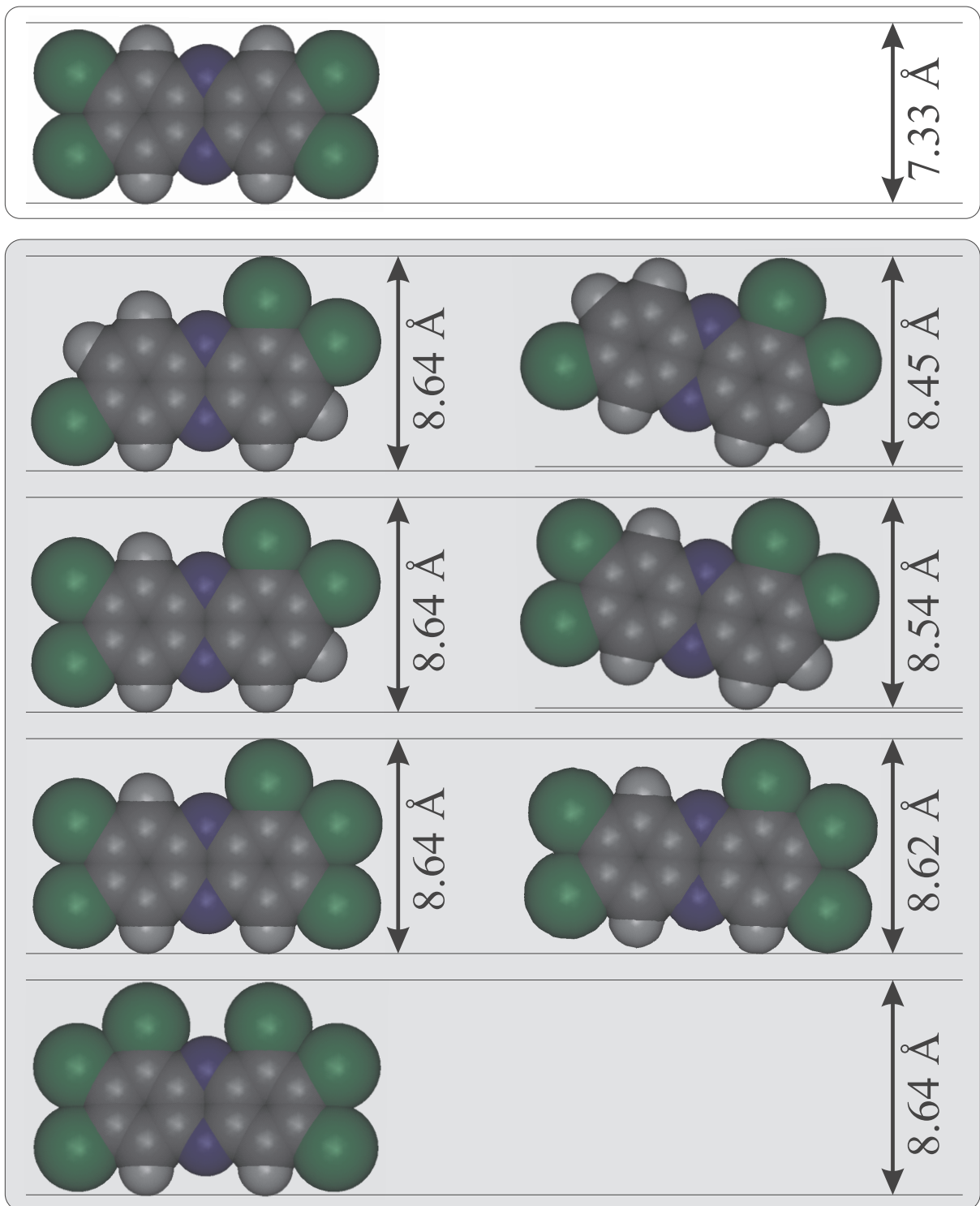
Bei bestimmten Chlorierungsmustern kommt man durch Verkippen des gesamten Moleküls noch zu einer platzsparenderen Anordnung. Einen Überblick geben hierzu die Abbildungen 4.68 Teil 1 und 2.

In der Gruppe der kleinen Moleküle besitzen 2-MCDD, 2,3-DCDD, 2,7-DCDD, 2,8-DCDD, 2,3,7-TriCDD und 2,3,7,8-TCDD alle die gleiche effektive Höhe von 7.33 Å.

In der Gruppe der mittelgroßen Moleküle, bei der mindestens die Position 4 oder 6 mit Wasserstoff besetzt ist, reicht die Höhe von 8.45 bis 8.64 Å. Durch Drehen des 1,2,3,7,8-PCDD um 5.3° verringert sich die Höhe von 8.64 Å um 0.2% auf 8.62 Å; dies gilt ebenso für das 1,3-DCDD, 1,2,3-TriCDD, 1,3,7-TriCDD, 1,3,8-TriCDD, 1,2,3,7-TCDD und das 1,2,3,8-TCDD. Das Chloratom auf Position 3 verhindert hier einen größeren Drehwinkel. Beim 1,2,7,8-TCDD sitzt an dieser Position ein Wasserstoffatom. Durch Drehen des 1,2,7,8-TCDD um 12.0° verringert sich die Höhe um 1.2% auf 8.54 Å. Entscheidend ist hier die Chlorierung in den Positionen 1 und 8, wie sie auch bei den Isomeren 1,8-DCDD, 1,2,8-TriCDD und 1,7,8-TriCDD auftritt. Den größten Drehwinkel von 15.6° erhält man beim 1,2,7-TriCDD, wie auch beim 1-MCDD, 1,2-DCDD und 1,7-DCDD. Hier verringert sich die Höhe um 2.2% auf 8.45 Å.

In der Gruppe der großen Moleküle besitzt das OCDD eine Höhe von 9.95 Å, ebenso wie alle anderen Isomere, die an den Positionen 1,4,6 und 9 chloriert sind. Ist die Position 9 nicht chloriert, so kommt man beim Drehen des 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD um 11.4° zu einer um 1.2% verringerten Höhe von 9.83 Å. Sind die Positionen 8 und 9 nicht chloriert, so kommt man beim Drehen des 1,2,3,4,6,7-HxCDD um 15.2° zu einer um 2.2% verringerten Höhe von 9.73 Å.

Zusätzlich zu diesen geometrischen Überlegungen wurde für einige Kongenere die Moleküldynamik berechnet (siehe den experimentellen Teil zu den Modellierungsrechnungen auf Seite 73). In den Abbildungen 4.69 und 4.70 sind die Ergebnisse von bei 573 K durchgeführten Moleküldynamik-Rechnungen ausgewählter dichlorierter Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane als Vertreter der drei verschiedenen Größenklassen aufgetragen. Für die DCDD wurde der Abstand zwischen Atomkern Position 1 zu Atomkern Position 4 gemessen und jeweils der entsprechende Ionenradius hinzu addiert. Für das 2,3-DCDF wurde der Abstand vom Chloratom an Position 2 zum Wasserstoffatom an Position 4 gemessen. Für die Dibenzofurane entspricht dieser Abstand aber nicht der effektiven Höhe des Moleküls, da durch einen Winkel in den Di-

Abbildung 4.68. Teil 1: Abmessungen der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine.

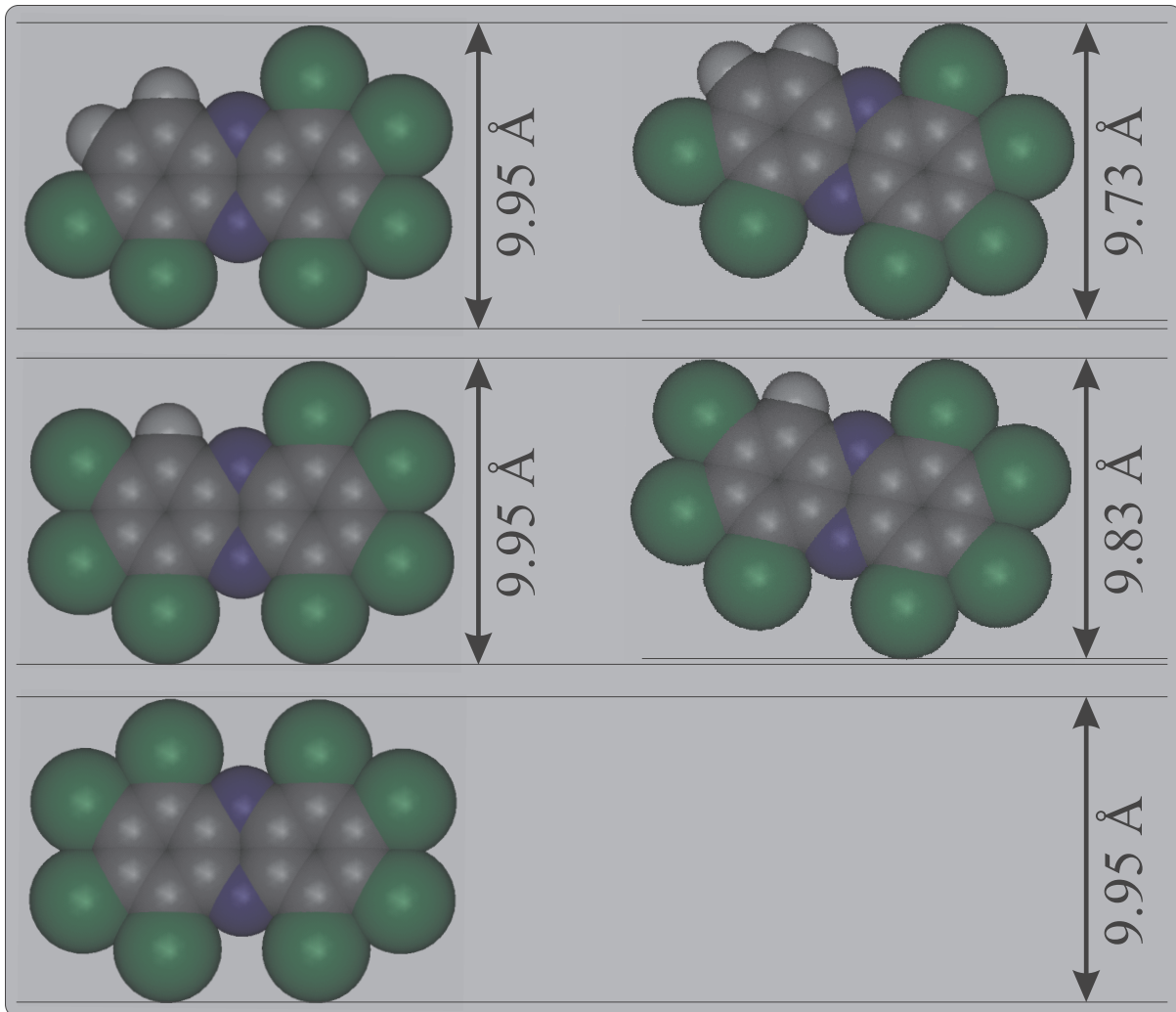


Abbildung 4.68. Teil 2: Abmessungen der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine.

benzofuranen die Achse, die durch die Atome 2 und 4 läuft, um einen Winkel von 18° gegen die Längsachse des Moleküls geneigt ist (siehe hierzu das Kalottenmodell in Abbildung 4.70). Ähnlich verhält sich dies für das 1,2-DCDF und 1,4-DCDF, hier wird der Abstand zwischen dem Atom an Position 1 und dem Atom an Position 4 gemessen. Die Achse, die durch die Atome 1 und 4 läuft, ist um 15° gegenüber der Längsachse des Moleküls geneigt. Mit diesen Winkeln läßt sich mit Hilfe der Cosinusfunktion und des Abstandes die effektive Höhe dieser Isomeren berechnen.

Als Ergebnis der Moleküldynamik erhält man eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für verschiedene mögliche Höhen der Moleküle, die die Form einer Gauss'schen Glockenkurve hat. Die Lage des Peakzentrums mit der entsprechenden Halbwertsbreite sind in Tabelle 4.27 für die berechneten DCDD/F aufgetragen. Die am häufigsten auftretende Höhe entspricht der statischen Höhe des Moleküls. Dieser Dynamikbereich, in dem die verschiedenen Höhen mit gewisser Wahrscheinlichkeit vorkommen, umfaßt je nach Isomer zwischen 0.3 und 0.4 Å. So könnte z.B. das 2,3-DCDD, eine genügend lange Verweilzeit im Zeosilkanal vorausgesetzt, aufgrund der Moleküldynamik bei 573 K eine um 0.2 Å kleinere Öffnung passieren, als man das aufgrund der statischen Abmessungen vermuten würde.

Tabelle 4.27. Ergebnisse der moleküldynamischen Rechnungen an den PCDD/F.

Kongener	Peakzentrum /Å	Halbwertsbreite /Å
2,3-DCDD	7.34	0.20
1,2-DCDD	8.65	0.19
1,4-DCDD	9.94	0.17
2,3-DCDF	7.72	0.18
1,2-DCDF	8.51	0.19
1,4-DCDF	9.74	0.17

Die Einteilung in die drei Größenklassen soll beibehalten werden. Unter Berücksichtigung der kleineren effektiven Höhe, die durch das Drehen einiger Kongenere (und damit einer platzsparenderen Anordnung) erreicht wird, und der moleküldynamischen Berechnungen kann man nun für jede Größenklasse einen Bereich angeben, der alle Kongenere dieser Größenklasse beinhaltet. Dieser ist für die Gruppe der kleinen Dibenzo-*p*-dioxine 7.1–7.5 Å, für die Gruppe mittelgroßer Dibenzo-*p*-dioxine 8.3–8.8 Å und für die Gruppe großer Dibenzo-*p*-dioxine 9.6–10.1 Å. Für die polychlorierten Dibenzofurane wurden vergleichbare Überlegungen angestellt. Hier erhält man für die Gruppe der kleinen Dibenzofurane 7.4–7.9 Å, für die

4 Ergebnisse und Diskussion

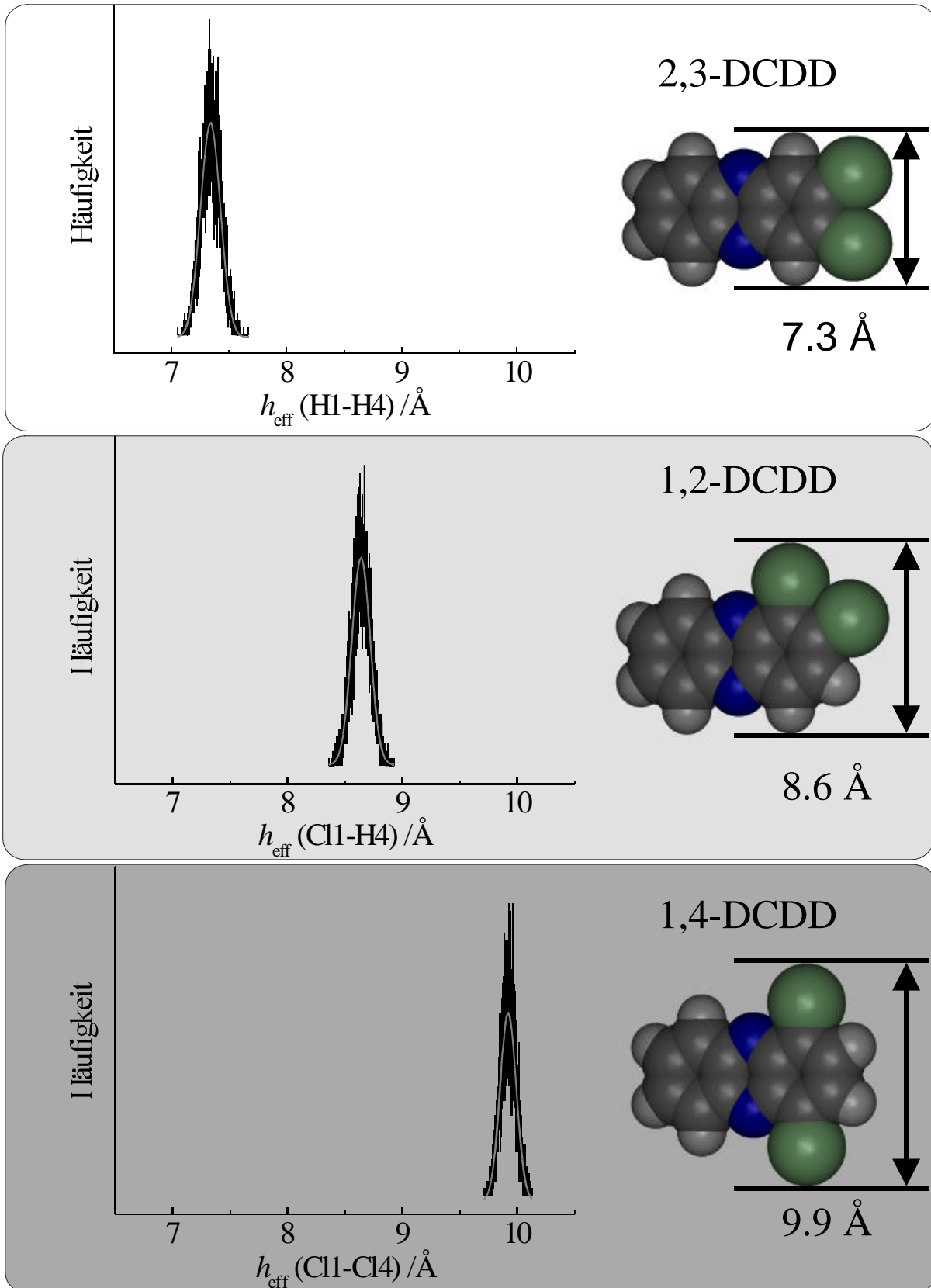


Abbildung 4.69. Ergebnisse der moleküldynamischen Rechnungen an PCDD.

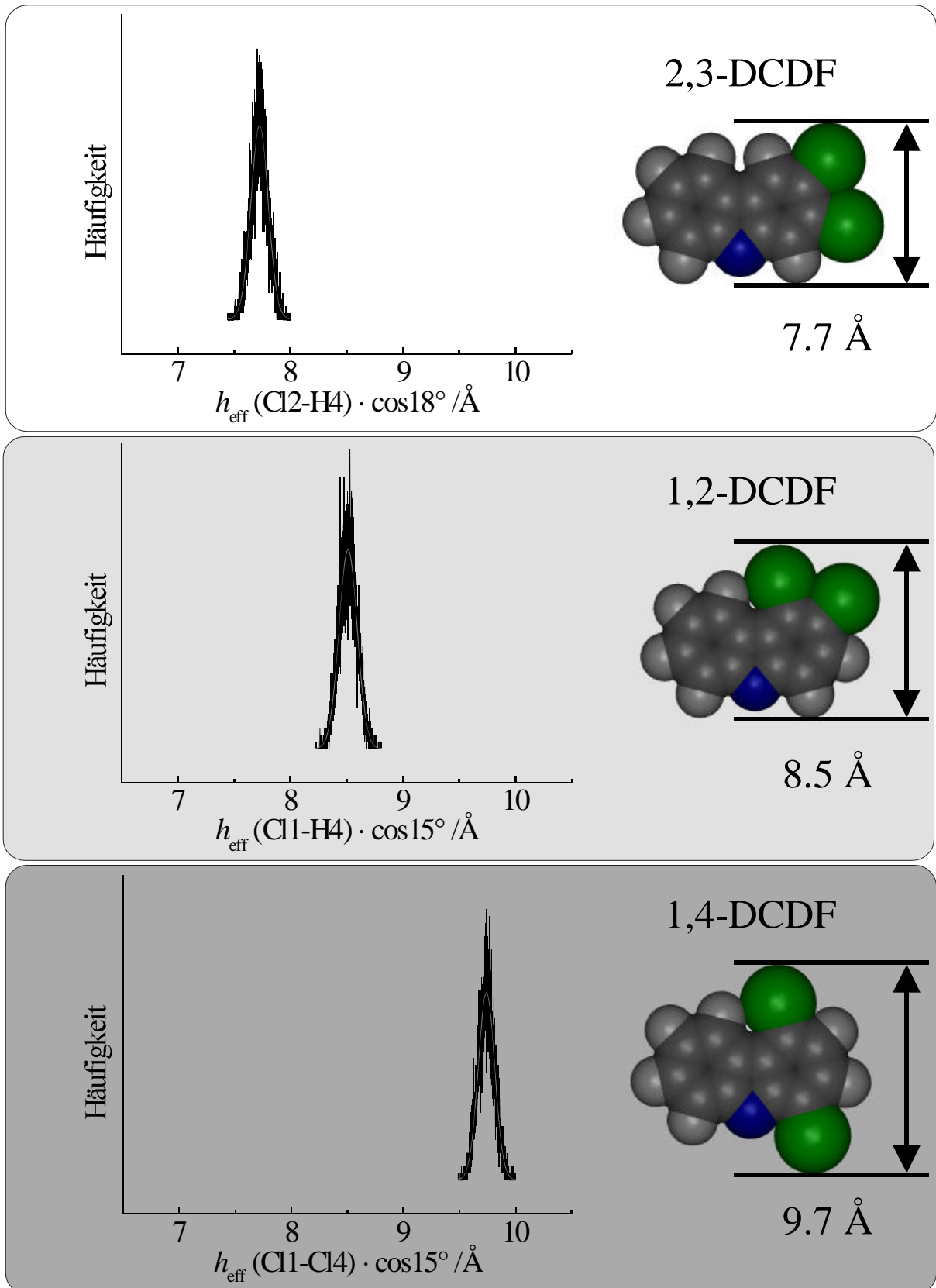


Abbildung 4.70. Ergebnisse der moleküldynamischen Rechnungen an PCDF.

4 Ergebnisse und Diskussion

Gruppe mittelgroßer Dibenzofurane 8.4–8.7 Å und für die Gruppe großer Dibenzofurane 9.1–9.9 Å.

Im folgenden soll nun die Adsorption polychlorierter Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane an Zeosilen mit verschiedenen Porenabmessungen untersucht werden. Bieten die Poren der Zeosile ausreichend Platz, ist eine Adsorption aller Größenklassen von PCDD/F möglich. Falls die Moleküle aber zu groß sind, um die Poren des eingesetzten Zeosils passieren zu können, werden nicht alle Größenklassen adsorbiert.

4.4.2 Versuch 1: Beladung von UTD-1 mit 1,2,3,4-TCDD in einer Ampulle

Es hat sich gezeigt, daß sowohl die Extraktion als auch der Aufschluß geeignet sind, um das 1,2,3,4-TCDD für den weiteren *clean-up* in Lösung zu bringen. Jedoch lagen die Konzentrationen der mit 1,2,3,4-TCDD beladenen Probe um 5 Zehnerpotenzen höher als die des zugesetzten internen Standards, weshalb eine Quantifizierung nicht möglich war. Wesentliche Ergebnisse dieser Vorversuche sind also, daß das 1,2,3,4-TCDD an UTD-1 adsorbiert wird und daß es sowohl durch Extraktion als auch durch einen Aufschluß der Probe in Lösung gebracht werden kann.

4.4.3 Versuch 2: Beladung von UTD-1 mit aus Flugasche freigesetzten Dioxinen

Im zweiten Versuch wurde untersucht, ob alle Isomere, die durch thermische Desorption aus Flugasche freigesetzt wurden, an UTD-1 adsorbiert werden und wie sich das Isomerengemisch bei der Extraktion und beim Aufschluß von UTD-1 verhält.

Zusätzlich zu den tetra- bis octachlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen wurden für die extrahierte Probe und für das nach deren Aufschluß erhaltene Gemisch auch die mono-, di- und trichlorierten Dibenzo-*p*-dioxine gemessen. Da jedoch für die mono-, di- und trichlorierten Dioxine keine Standards zugesetzt und diese Werte auf $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD bezogen wurden, sind diese Zahlen aufgrund der nicht berücksichtigten, unterschiedlichen Response-Faktoren mit einem größeren Fehler behaftet.

In der aufgeschlossenen Probe wurden keine Bestandteile des $^{13}\text{C}_{12}$ -Mischstandard gefunden. Es wurde also während der Extraktion nichts von dem Standard adsorbiert. Da der interne $^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4-TCDD-Standard nicht mitgemessen wurde, wurden hier für die Auswertung die Standardhöhen des Mischstandards in der extrahierten Probe verwendet und bezogen auf den

Ausbeutestandard der aufgeschlossenen Probe angeglichen. Da sich jedoch der *clean-up* der beiden Proben unterschieden hat, ist auch hier mit einem größeren Fehler zu rechnen.

Bei dem Versuch ergaben sich außerdem Probleme mit zu hohen Werten von 1,2,3,4-TCDD, insbesondere im Aufschluß der Probe. Diese rühren noch von Verschleppungen aus den Vorversuchen her. Besonders an der Wand des PFA-Einsatzes des Autoklaven, der für den Aufschluß verwendet wurde, hatte sich aus Vorversuchen eine große Menge des 1,2,3,4-TCDD festgesetzt, die auch durch mehrfaches Reinigen des Einsatzes nicht vollständig entfernt werden konnte und mit in die Probe abgegeben wurde. In Abbildung 4.71 sind die Gehalte der extrahierten Probe und für das nach dem anschließenden Aufschluß der extrahierten Probe erhaltene Gemisch für die mono- bis tetrachlorierten Dibenzo-*p*-dioxine als Balkendiagramme dargestellt. Der komplette Datensatz ist in Tabelle A.2 im Anhang auf Seite 251 angegeben.

Offensichtlich ist während des Aufschlusses eine Dechlorierung eingetreten, denn die Werte für das 1,2,3- und 1,2,4-TriCDD und auch die entsprechenden mono- und dichlorierten Dibenzo-*p*-dioxine sind auffallend hoch. Nimmt man an, daß das 1,2,3-TriCDD und das 1,2,4-TriCDD ausschließlich durch Dechlorierung entstanden sind, dann wurden 3.0% des 1,2,3,4-TCDD zum 1,2,3-TriCDD und 2.2% des 1,2,3,4-TCDD zum 1,2,4-TriCDD dechloriert. In diesem Fehlerbereich werden auch künftige Messungen für den Aufschluß liegen, da durch Dechlorierung höherchlorierter PCDD der Gehalt niederchlorierter PCDD künstlich erhöht wird.

Die Summe der tetra- und höherchlorierten Dioxine der aufgeschlossenen Probe (1,2,3,4-TCDD ausgenommen) beträgt 13% des Gehaltes der extrahierten Probe. Es konnte also doch eine erhebliche Menge nicht extrahiert werden. Hier sollte in weiteren Experimenten gezeigt werden, ob alle Kongenere das gleiche Verhalten zeigen, oder ob nur bestimmte Kongenere schlechter extrahiert werden können.

Die Werte des Durchbruchs betragen weniger als 5% der extrahierten Probe. Dies zeigt, daß UTD-1 gut als Adsorber geeignet ist.

4.4.4 Versuch 3: Beladung von Silicalit-1, ITQ-4 und UTD-1 mit aus Flugasche freigesetzten Dioxinen

In diesem Versuch sollte überprüft werden, inwieweit die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane an der äußeren Oberfläche der Zeosile adsorbiert werden. Hierzu wurde als erste Adsorptionsstufe der Silicalit-1 eingesetzt, dessen Poren zu klein sind, um die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane im Inneren zu adsorbieren. Falls jetzt also eine Adsorption an der äußeren Oberfläche stattfindet, sollte eine Beladung mit allen Kongeneren entweder ausschließlich am Silicalit-1 oder, falls hier die Aufnahmekapazität nicht ausreicht,

4 Ergebnisse und Diskussion

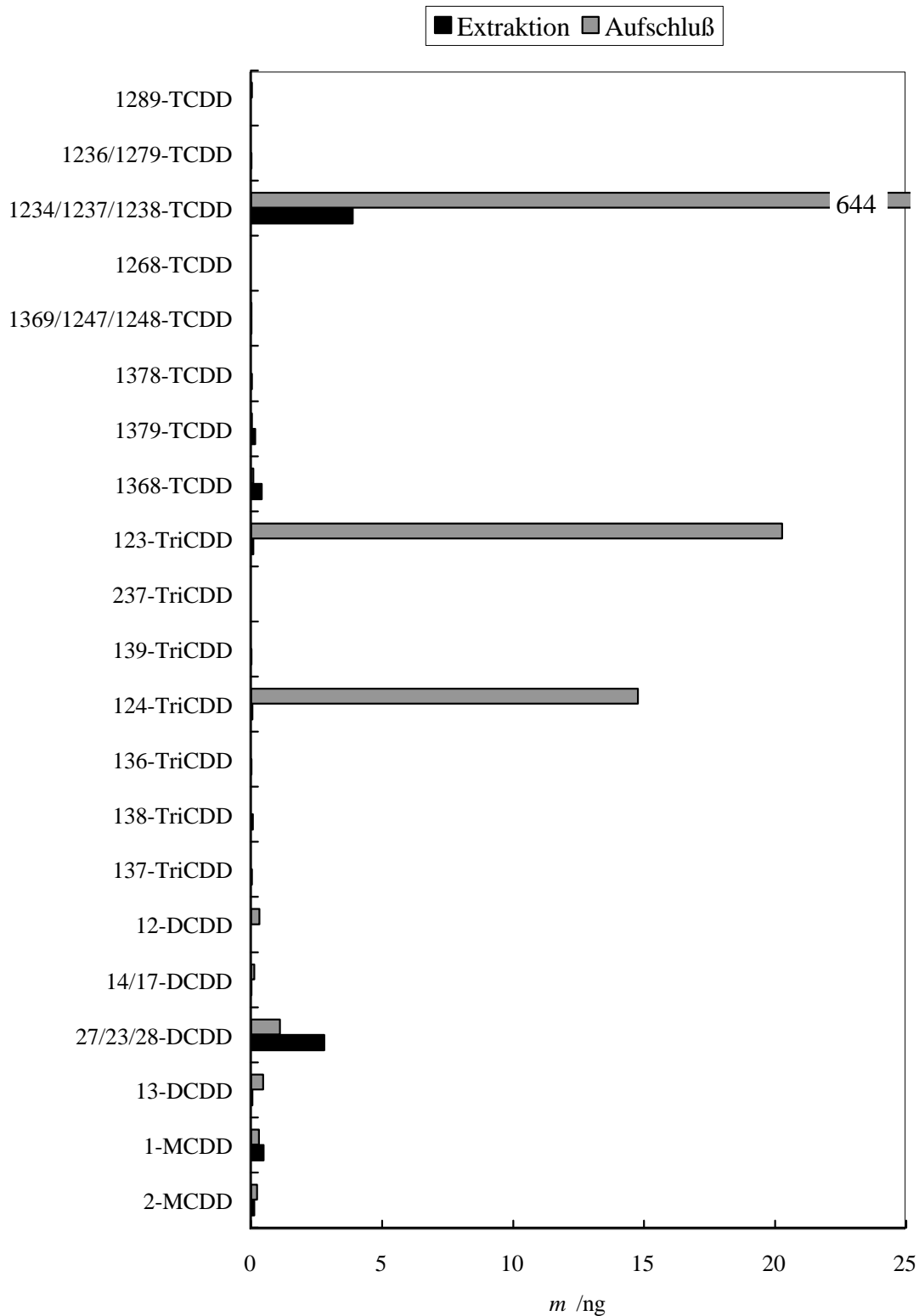


Abbildung 4.71. Versuch 2: Gehalte an mono- bis tetrachlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen der extrahierten und der aufgeschlossenen Probe von UTD-1. Zur besseren Erkennbarkeit der kleineren Werte sind alle Balken bei einer Masse von 25 ng abgeschnitten. Für die über diesen Wert hinausgehenden Balken sind die Mengen am rechten Rand des Balkens als Zahl angegeben.

mit abnehmender Konzentration zu den oberen Stufen hin, stattfinden. In Abbildung 4.72 sind die Gehalte der Extrakte von Silicalit-1, ITQ-4 und UTD-1 als Balkendiagramm dargestellt. Die Zahlenwerte finden sich in Tabelle A.3 im Anhang auf Seite 253. Bis auf die hexa- bis octachlorierten Dibenzo-*p*-dioxine ist keine wesentliche Adsorption an Silicalit-1 und ITQ-4 zu beobachten. Diese Beladung mit den höherchlorierten Verbindungen liegt an deren Schwerflüchtigkeit. Aufgrund ihrer niedrigen Dampfdrücke und hohen Siedepunkte kondensieren HpCDD und OCDD bereits an der ersten Stufe.

Es kann hiermit also gezeigt werden, daß die Adsorption im wesentlichen an der inneren Oberfläche der Zeosile stattfindet. Nicht auszuschließen ist jedoch die Adsorption an Defektstellen, die z.B. durch die Calcination der Zeosile in Form von kleinen Rissen entstanden sein können.^[181] Auch wenn nur wenige dieser Defektstellen vorhanden sind, könnte dies angesichts der geringen Beladungsmenge mit den polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und Dibenzofuranen eine Rolle spielen.

Als allgemeiner Nachteil jener Versuche, bei denen die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane direkt durch Erhitzen von Flugasche freigesetzt wurden, erwies sich die relativ geringe Beladung der Zeosile. Dies wirkt sich negativ auf die Meßgenauigkeit aus, besonders für die Kongenere, die ohnehin nur in geringeren Mengen vorkommen. Daß nur geringe Mengen an Dioxinen von der verwendeten Flugasche (Elektrofilterstaub der Müllverbrennungsanlage München Süd vom 18.7.91) desorbiert werden konnten, liegt zum einen daran, daß diese Flugasche stark carbonathaltig ist und daher zur vollständigen Freisetzung der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane ein Aufschluß nötig ist. Zum anderen wirkt die Flugasche als aktiver Katalysator bei der Zersetzung der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane. Aufgrund dessen kann die Desorptionstemperatur nicht beliebig hoch gewählt werden, weil ab 300 °C bereits eine deutliche Dechlorierung der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane einsetzt. Um nun für die folgenden Versuche zu einer einheitlich höheren Beladung zu kommen, wurde die Flugasche nicht mehr direkt zur Desorption der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane eingesetzt, sondern es wurde zunächst eine größere Menge Flugasche extrahiert. Dieser Extrakt durchlief den üblichen *clean-up* und man erhielt somit eine Mischung aus polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und Dibenzofuranen in Dichlormethan, deren genaue Konzentration bestimmt wurde. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, daß jetzt zur Beladung der Proben nur die reinen polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane eingesetzt werden. Sonstigen Verunreinigungen, die mit aus der Flugasche desorbiert werden, gelangen nicht mit auf die Proben. Es vereinfacht sich hierdurch der weitere *clean-up* der beladenen Proben.

4 Ergebnisse und Diskussion

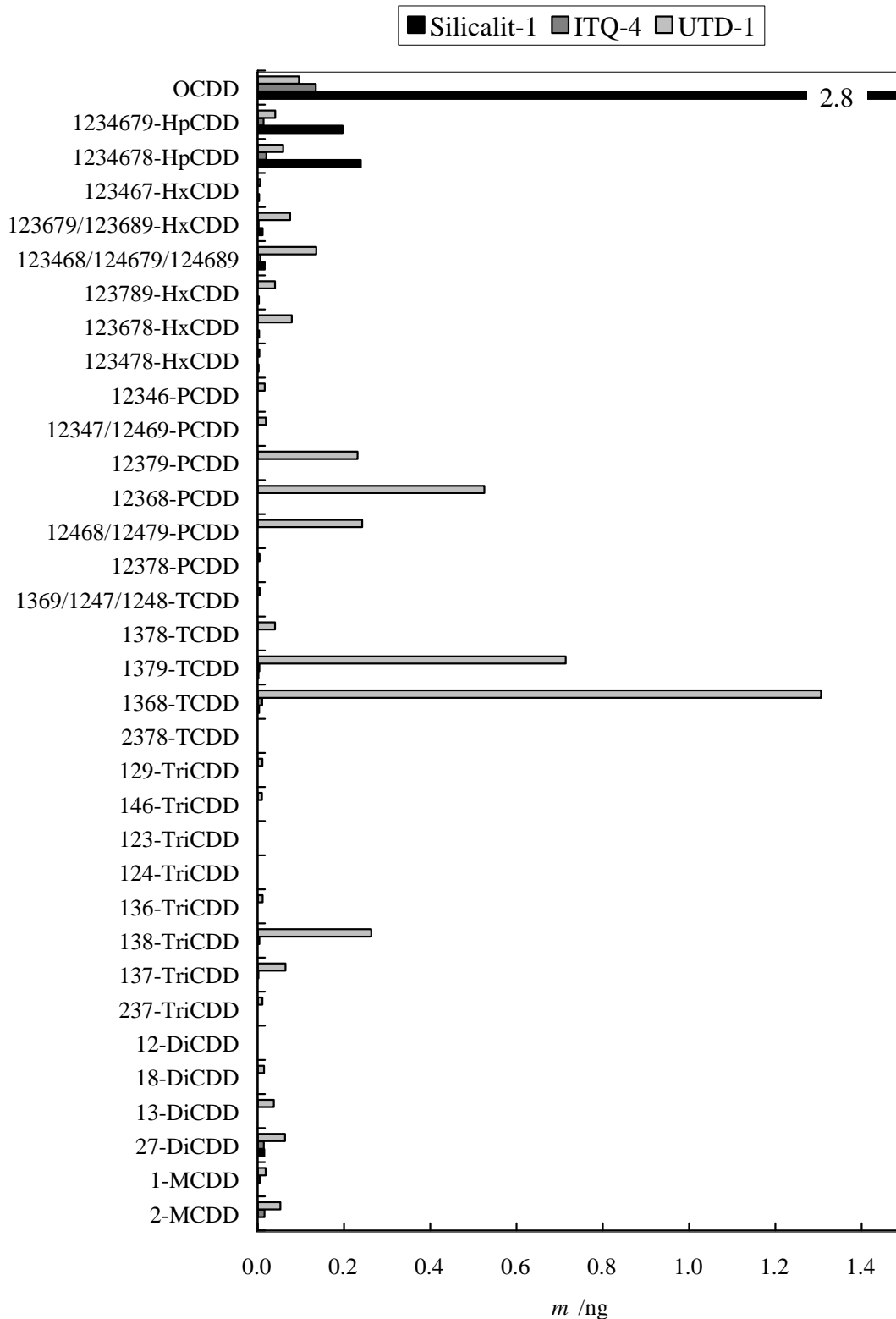


Abbildung 4.72. Versuch 3: Gehalte der extrahierten Proben von Silicalit-1, ITQ-4 und UTD-1. Zur besseren Erkennbarkeit der kleineren Werte sind alle Balken bei einer Masse von 1.4 ng abgeschnitten. Für die über diesen Wert hinausgehenden Balken sind die Mengen am rechten Rand des Balkens als Zahl angegeben.

4.4.5 Versuche 4 bis 7: Beladung von ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen in Ampullen

Bei den in den Abbildungen 4.73 Teil 1 und 2 angegebenen Gehalten für die in Ampullen durchgeführte Beladung ist keine Selektivität für die Adsorption zu erkennen. Die Zeosile wurden jeweils einzeln mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen beladen. Die Zahlenwerte sind in Tabelle A.4 im Anhang auf Seite 254 aufgeführt. Speziell von den niederchlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen ist eine tendenziell größere Menge an UTD-1 adsorbiert worden, während man für HpCDD und OCDD bei den anderen Zeosilen eine größere Beladung erhält. Da eine Beladung der kleinen Poren, also der inneren Oberfläche, von ITQ-4 und SSZ-24 mit den aufgrund ihrer Abmessungen zu großen PCDD aus der Gruppe großer Moleküle unwahrscheinlich ist, hat hier wohl eine Adsorption an der äußeren Oberfläche oder an Defektstellen stattgefunden. Die langen Beladungszeiten in den Ampullen können hier eine Rolle gespielt haben oder, was wahrscheinlicher ist, die PCDD sind erst beim Abkühlen der Ampulle an der äußeren Oberfläche adsorbiert worden. Im Gegensatz hierzu erkalten bei den Versuchen in der Strömungsapparatur (siehe hierzu den Aufbau in Abbildung 3.10 auf Seite 66) die Zeosile im Dioxin-freien Stickstoffstrom.

4.4.6 Versuch 8: Beladung von CIT-5 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen

In diesem Versuch sollte untersucht werden, welche Isomere von CIT-5 adsorbiert werden. Dieses Zeosil besitzt nach UTD-1 von den hier verwendeten Zeosilen die größten Porenzugänge. Aus der Gerüstdynamikrechnung bei 573 K ergibt sich für den maximalen effektiven Porendurchmesser von CIT-5 ein Wert von ca. 9.5 Å. Man erwartet theoretisch die Adsorption der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und -furane aus den Gruppen kleiner und mittelgroßer Moleküle sowie einen Teil der polychlorierten Dibenzofurane aus der Gruppe großer Moleküle (Größenbereich 9.1–9.9 Å) an CIT-5.

Es wurden CIT-5 und UTD-1 nacheinander mit dem die PCDD/F enthaltenden Trägergasstrom durchströmt. In den Abbildungen 4.74 Teil 1 bis 3 und 4.4.6 Teil 1 bis 3 sind die Gehalte von CIT-5, UTD-1 und der Quelle aufgetragen. Bei dieser Auftragung wurden die Gehalte der Extraktion und für das nach dem Aufschluß der extrahierten Probe erhaltene Gemisch von CIT-5 addiert. Für UTD-1 waren keine Gehalte für das nach dem Aufschluß der extrahierten Probe erhaltene Gemisch nachweisbar, daher sind nur die Werte für die extrahierte Probe angegeben. Die als Quelle bezeichnete Menge an PCDD/F berechnet sich aus der bekannten Menge an eingesetzten PCDD/F abzüglich des nicht vom Träger desorbierten Anteils. Die komplet-

4 Ergebnisse und Diskussion

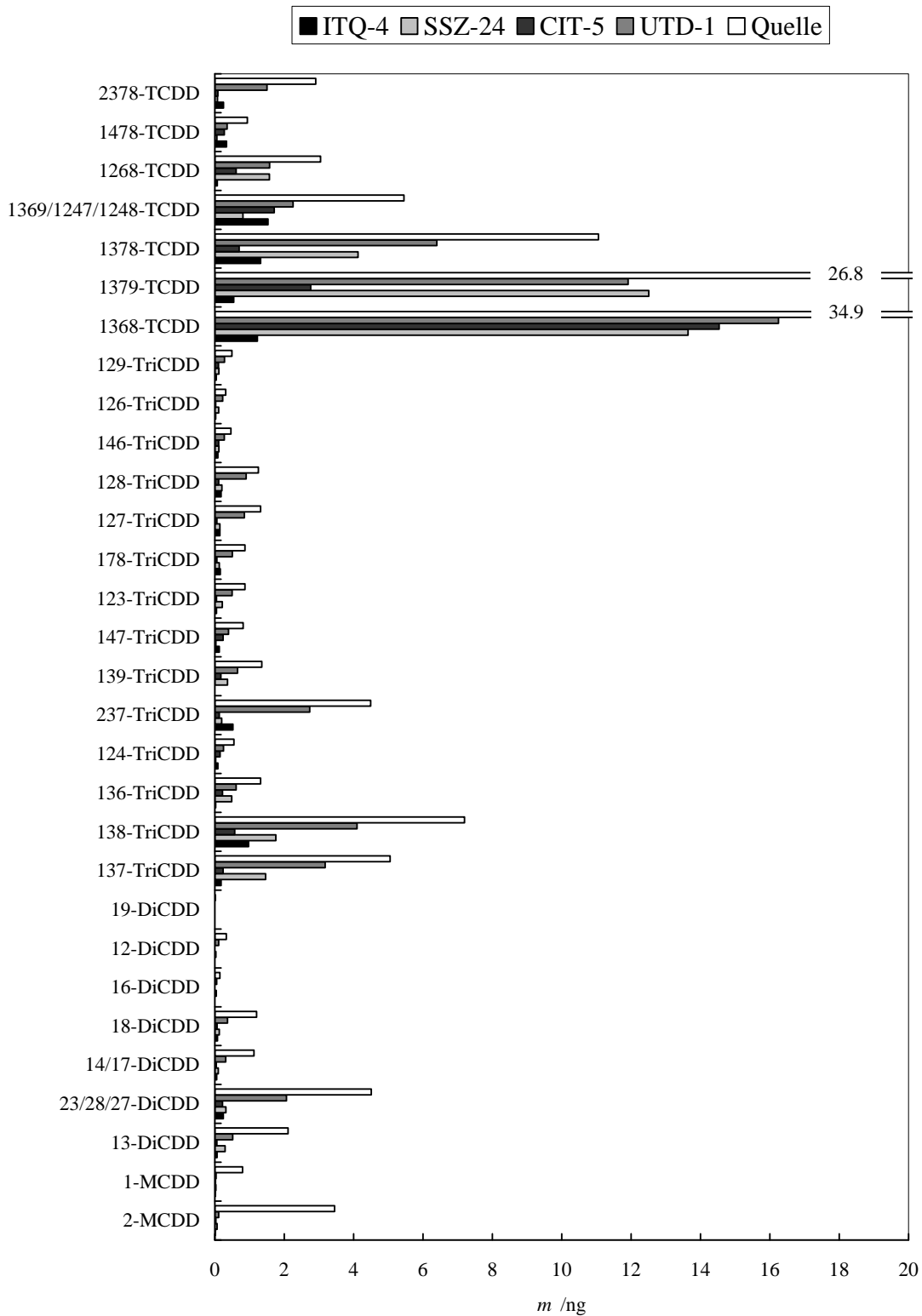


Abbildung 4.73. Versuche 4 bis 7, Teil 1: Gehalte der extrahierten Proben von ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 im Vergleich zur Quelle. Zur besseren Erkennbarkeit der kleineren Werte der Zeosile sind alle Balken bei einer Masse von 20 ng abgeschnitten. Für die über diesen Wert hinausgehenden Balken der Quelle sind die Mengen am rechten Rand des Balkens als Zahl angegeben.

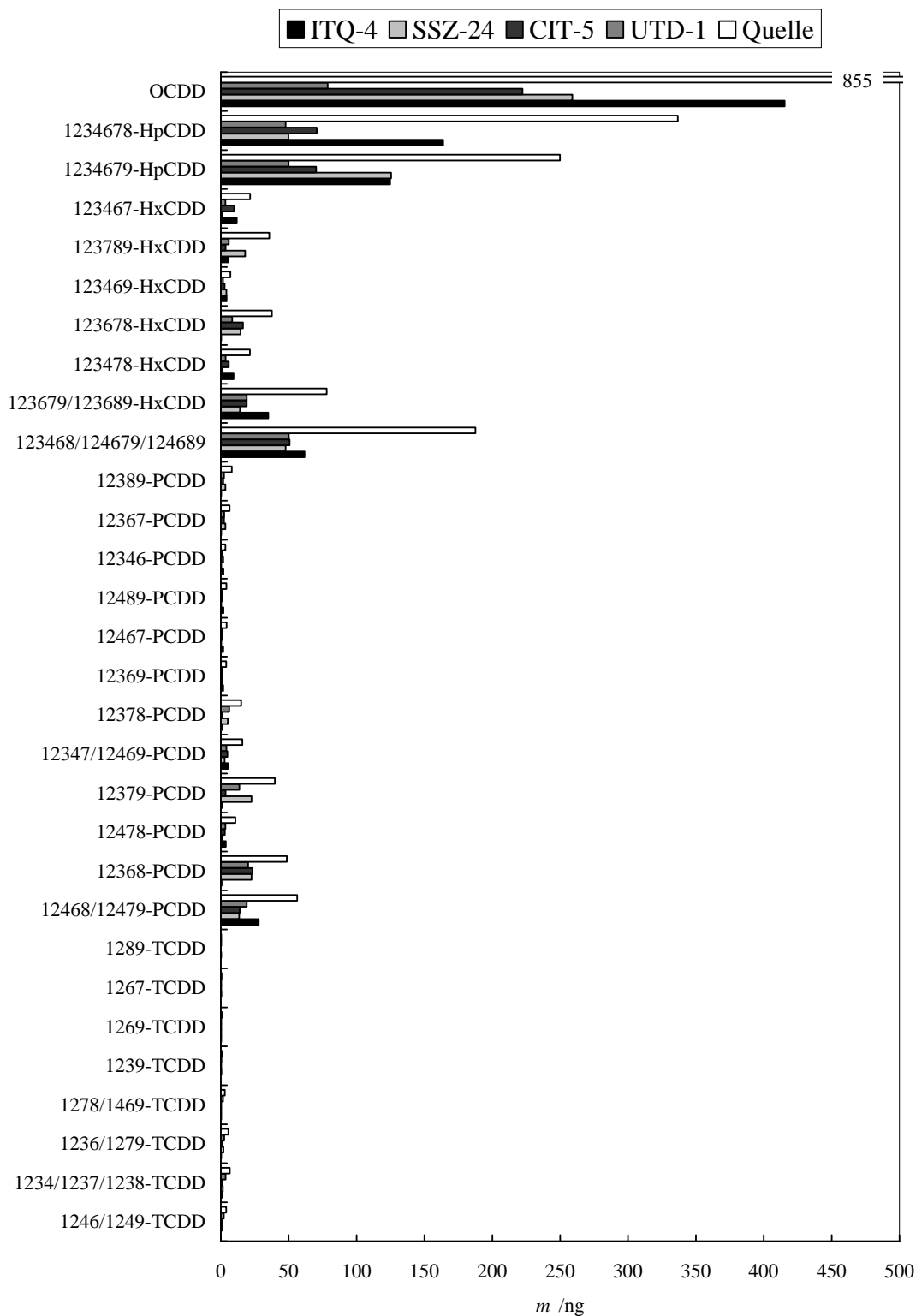


Abbildung 4.73. Versuche 4 bis 7, Teil 2: Gehalte der extrahierten Proben von ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 im Vergleich zur Quelle. Zur besseren Erkennbarkeit der kleineren Werte der Zeosile sind alle Balken bei einer Masse von 500 ng abgeschnitten. Für die über diesen Wert hinausgehenden Balken der Quelle sind die Mengen am rechten Rand des Balkens als Zahl angegeben.

4 Ergebnisse und Diskussion

ten Einzelwerte sind in Tabelle A.5 im Anhang auf Seite 256 abgedruckt. Daß die Gehalte der Quelle alle wesentlich höher liegen als die für den adsorbierten Anteil, liegt daran, daß vom CIT-5 nach Versuchsende verhältnismäßig wenig Material aus dem Glasrohr entnommen werden konnte. Denn CIT-5 haftete stark an der Glaswand, da es im Vergleich zu den anderen verwendeten Zeosilen ein sehr voluminöses Pulver bildet und sich elektrostatisch auflädt. Diese Verluste wurden zwar bei der Berechnung der Gehalte berücksichtigt, jedoch setzt dies eine gleichmäßige Beladung voraus, die in der Realität bestimmt nicht vorliegt. So kann die unterste Schicht, die teilweise an dem Glaswollstopfen haftete und damit verlorenging, die höchste Beladung enthalten haben.

Wie man den Abbildungen entnehmen kann, wurde fast die gesamte Menge an PCDD/F bereits an CIT-5 adsorbiert, nur ein geringer Teil ist zum als zweite Adsorptionsstufe verwendeten UTD-1 durchgebrochen. In Tabelle 4.28 sind diejenigen Isomere aufgelistet, von denen mehr als 1% nicht an CIT-5, sondern erst an UTD-1 adsorbiert wurden. Insgesamt wurden nur 0.1% der PCDD und 1.1% der PCDF nicht an CIT-5, sondern erst an UTD-1 adsorbiert. Bei den PCDF wurde mit dem 1,4,6,8-TCDF nur $\frac{1}{10}$ der an den UTD-1 adsorbierten Menge bereits an CIT-5 adsorbiert. Das Substitutionsmuster des 1,4,6,8-TCDF entspricht dem des 1,3,6,9-TCDD, nur wird das Dioxin aufgrund seiner Symmetrie nach der Nomenklatur anders benannt. Das 1,3,6,9-TCDD ist das Isomer unter den PCDD, für das als Summe von 1,3,6,9/1,2,4,7/1,2,4,8-TCDD eine Menge von 4.6% zum UTD-1 durchgebrochen ist. Nur aufgrund der Größe kann dieser Effekt nicht erklärt werden, da er für das größere 1,4,6,9-TCDD/F nicht auftritt. Betrachtet man die Dipolmomente der PCDD/F in den Tabellen 2.7 und 2.8 auf den Seiten 26 und 27, so hat das 1,4,6,9-TCDF mit 0.907 D ein nur halb so großes Dipolmoment wie das 1,4,6,8-TCDF mit 1.958 D. Als Gemeinsamkeit der nicht adsorbierten Verbindungen ist das Substitutionsmuster 1,4,6 zu erkennen. Bei hexa- bis octachlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und Dibenzofuranen ist es schwierig zu beurteilen, ob diese tatsächlich im Inneren des CIT-5 adsorbiert wurden oder ob sie, wie bereits in Versuch 3 für Silicalit-1 beschrieben, aufgrund ihrer Schwerflüchtigkeit bereits an der ersten Stelle in der Versuchsanordnung kondensiert sind. Um diesen Effekt zu verkleinern, wurde die Temperatur, gemessen in der Ofenmitte, im folgenden Versuch 9 von 240 °C auf 300 °C erhöht, womit sich auch die Temperatur an den Adsorptionsstufen erhöhte womit einer Kondensation der höherchlorierten PCDD/F mit ihren hohen Siedepunkten entgegengewirkt wird.

Weitere Auffälligkeiten ergaben sich bei der Extraktion von CIT-5. Hier stellten sich speziell einige Isomere als schlecht extrahierbar heraus.

Der Anteil an mono- bis octachlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen der aufgeschlossenen Probe beträgt 16.0%. Diese 16.0% waren also mit der verwendeten Extraktionsmethode nicht extra-

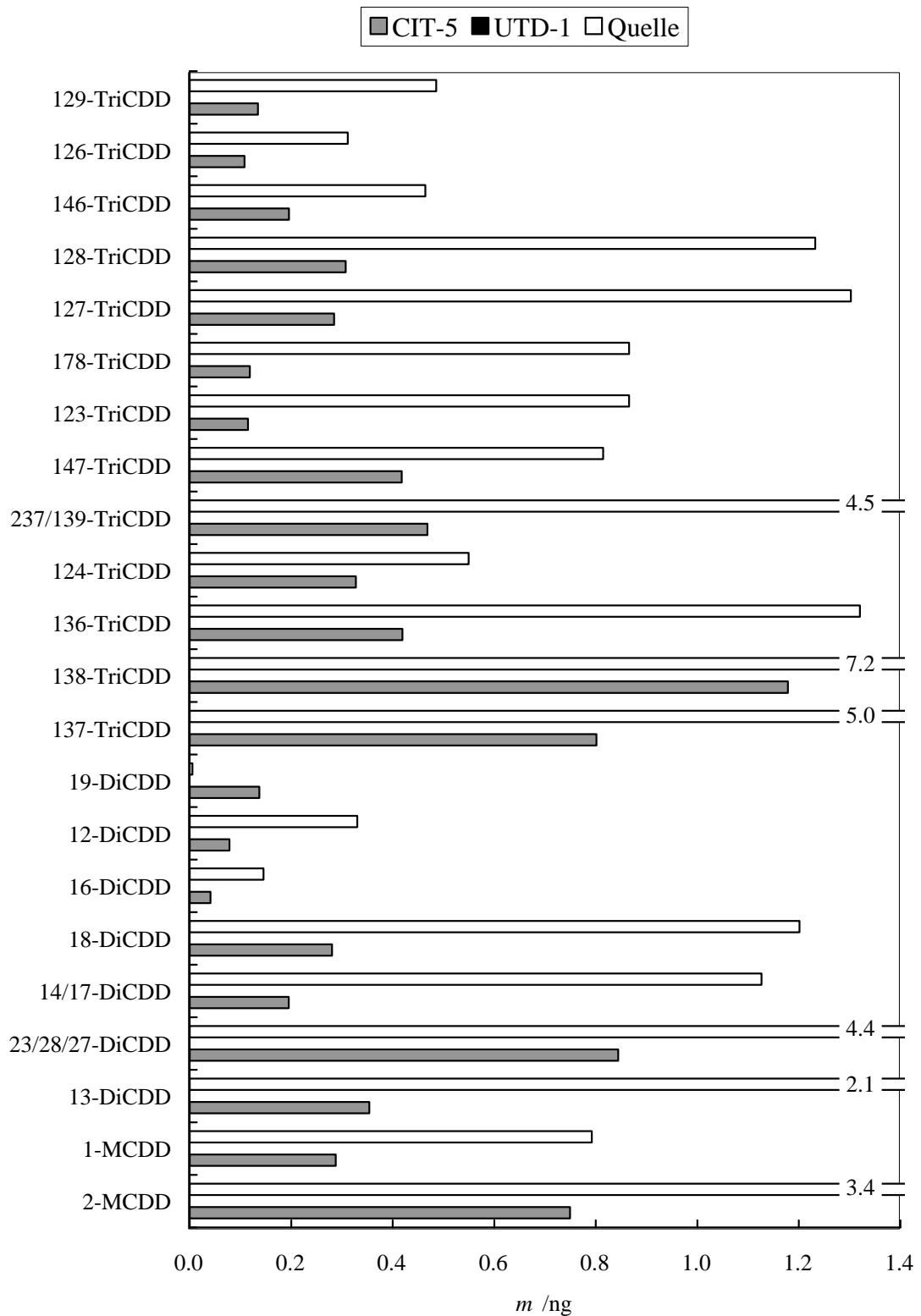


Abbildung 4.74. Versuch 8, PCDD Teil 1: Gehalte an M-TriCDD von CIT-5 und UTD-1 im Vergleich zur Quelle. Zur übersichtlicheren Darstellung der Gehalte der Zeosile wurden die Balken der Quelle teilweise auf der rechten Seite abgeschnitten und dafür mit dem Zahlenwert für den korrekten Gehalt versehen.

4 Ergebnisse und Diskussion

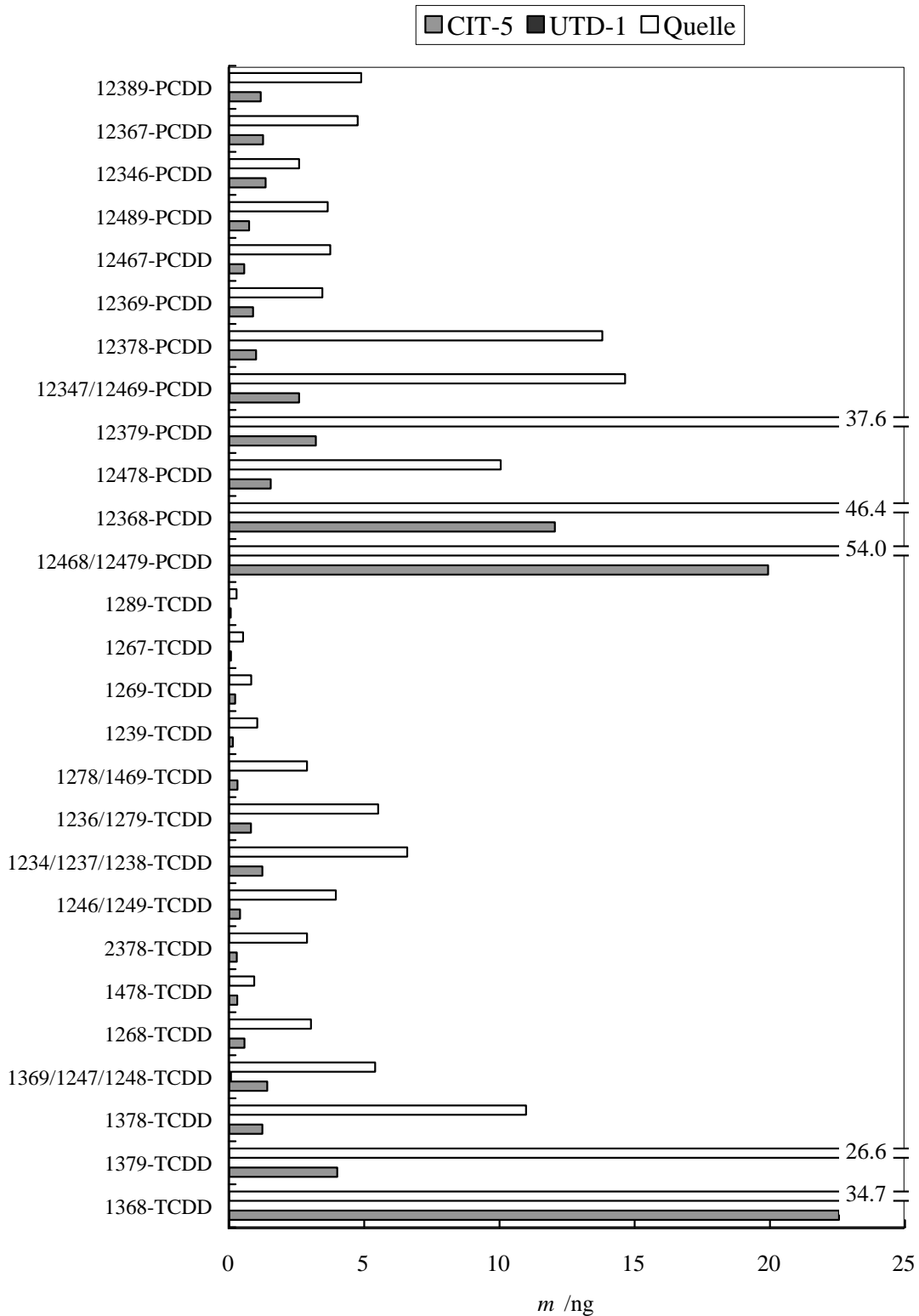


Abbildung 4.74. Versuch 8, PCDD Teil 2: Gehalte an T-PCDD von CIT-5 und UTD-1 im Vergleich zur Quelle. Zur übersichtlicheren Darstellung der Gehalte der Zeosile wurden die Balken der Quelle teilweise auf der rechten Seite abgeschnitten und dafür mit dem Zahlenwert für den korrekten Gehalt versehen.

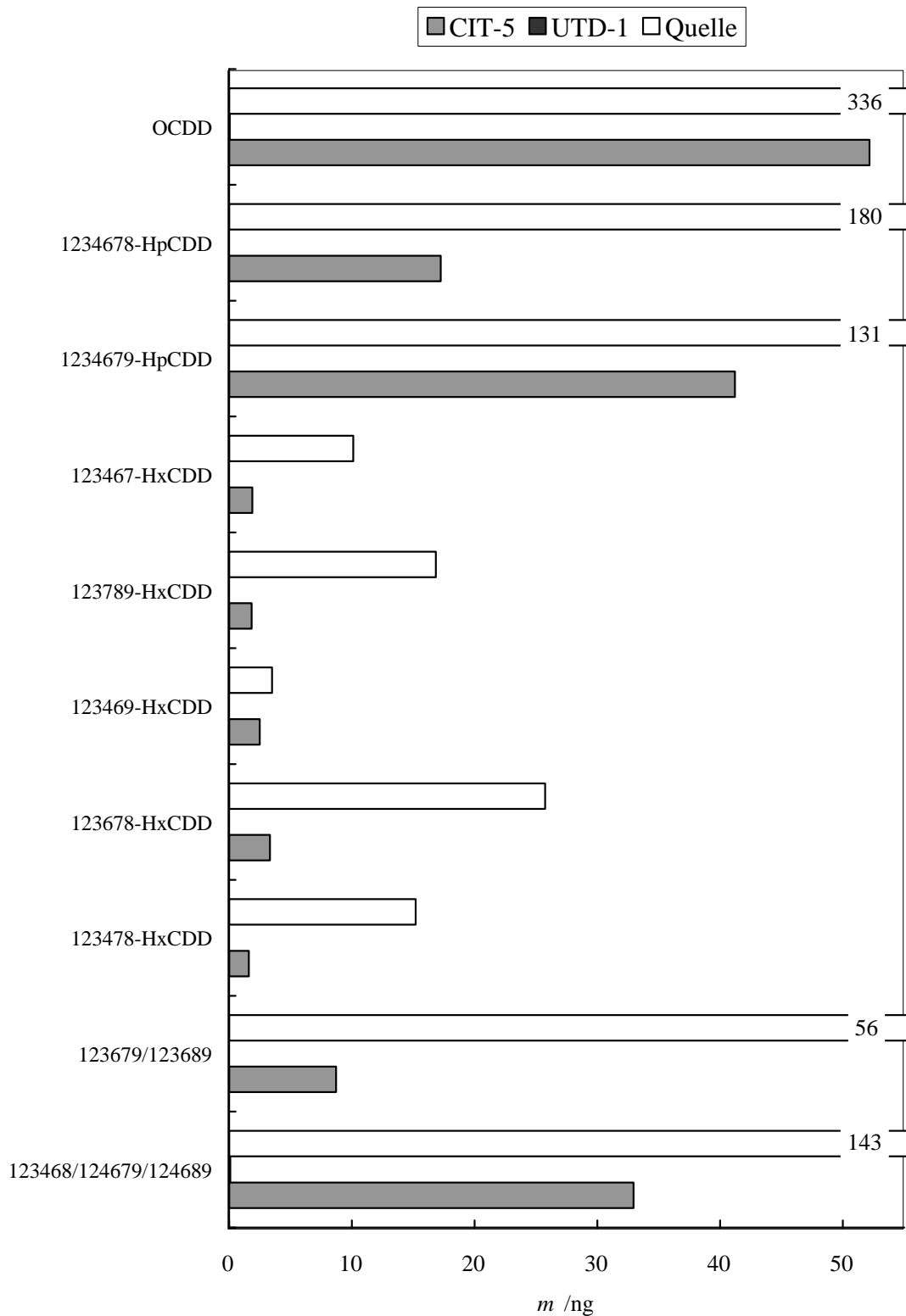


Abbildung 4.74. Versuch 8, PCDD Teil 3: Gehalte an Hx-OCDD von CIT-5 und UTD-1 im Vergleich zur Quelle. Zur übersichtlicheren Darstellung der Gehalte der Zeosile wurden die Balken der Quelle teilweise auf der rechten Seite abgeschnitten und dafür mit dem Zahlenwert für den korrekten Gehalt versehen.

4 Ergebnisse und Diskussion

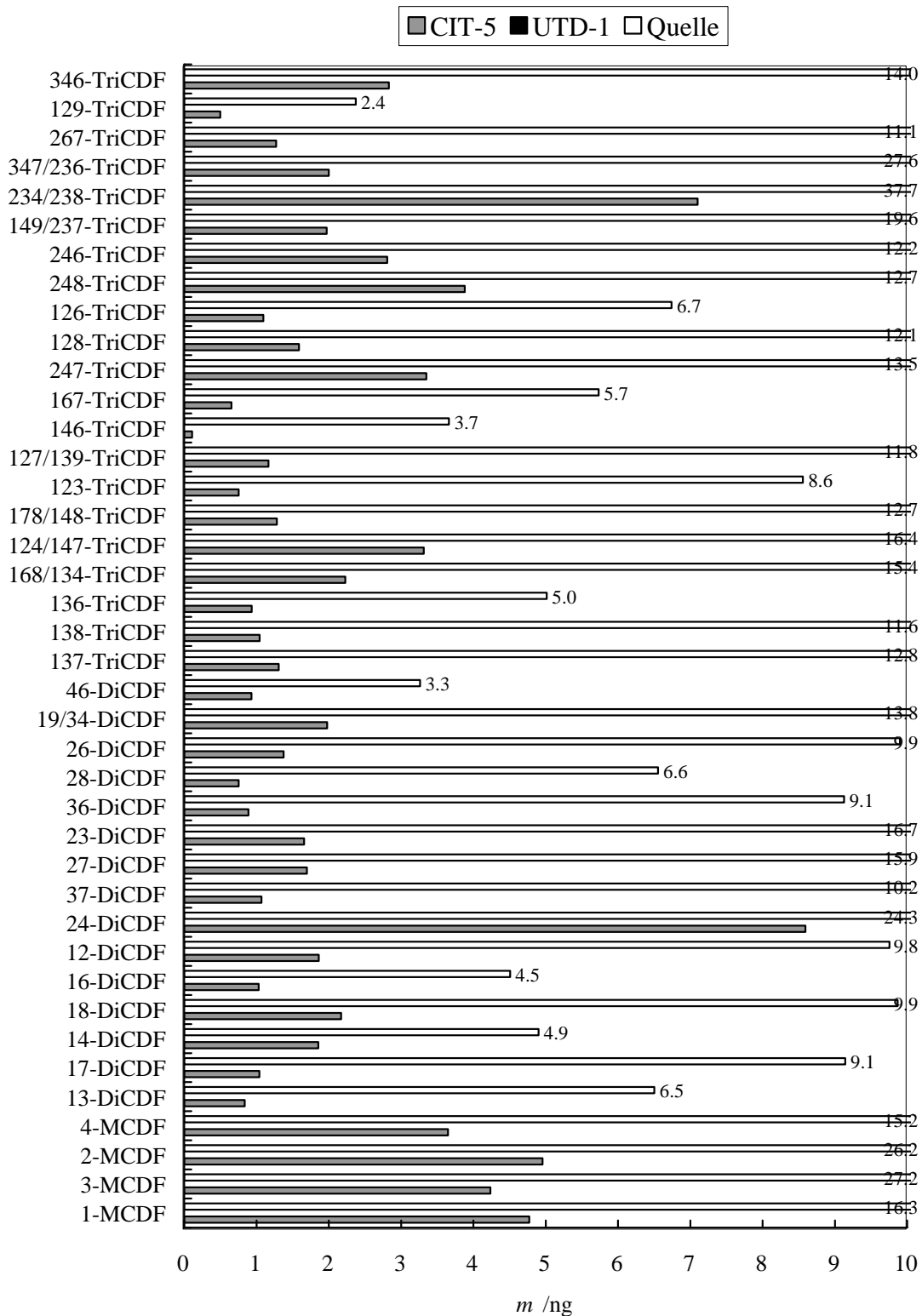


Abbildung 4.75. Versuch 8, PCDF Teil 1: Gehalte an M-TriCDF von CIT-5 und UTD-1 im Vergleich zur Quelle. Zur übersichtlicheren Darstellung der Gehalte der Zeosile wurden die Balken der Quelle teilweise auf der rechten Seite abgeschnitten und dafür mit dem Zahlenwert für den korrekten Gehalt versehen.

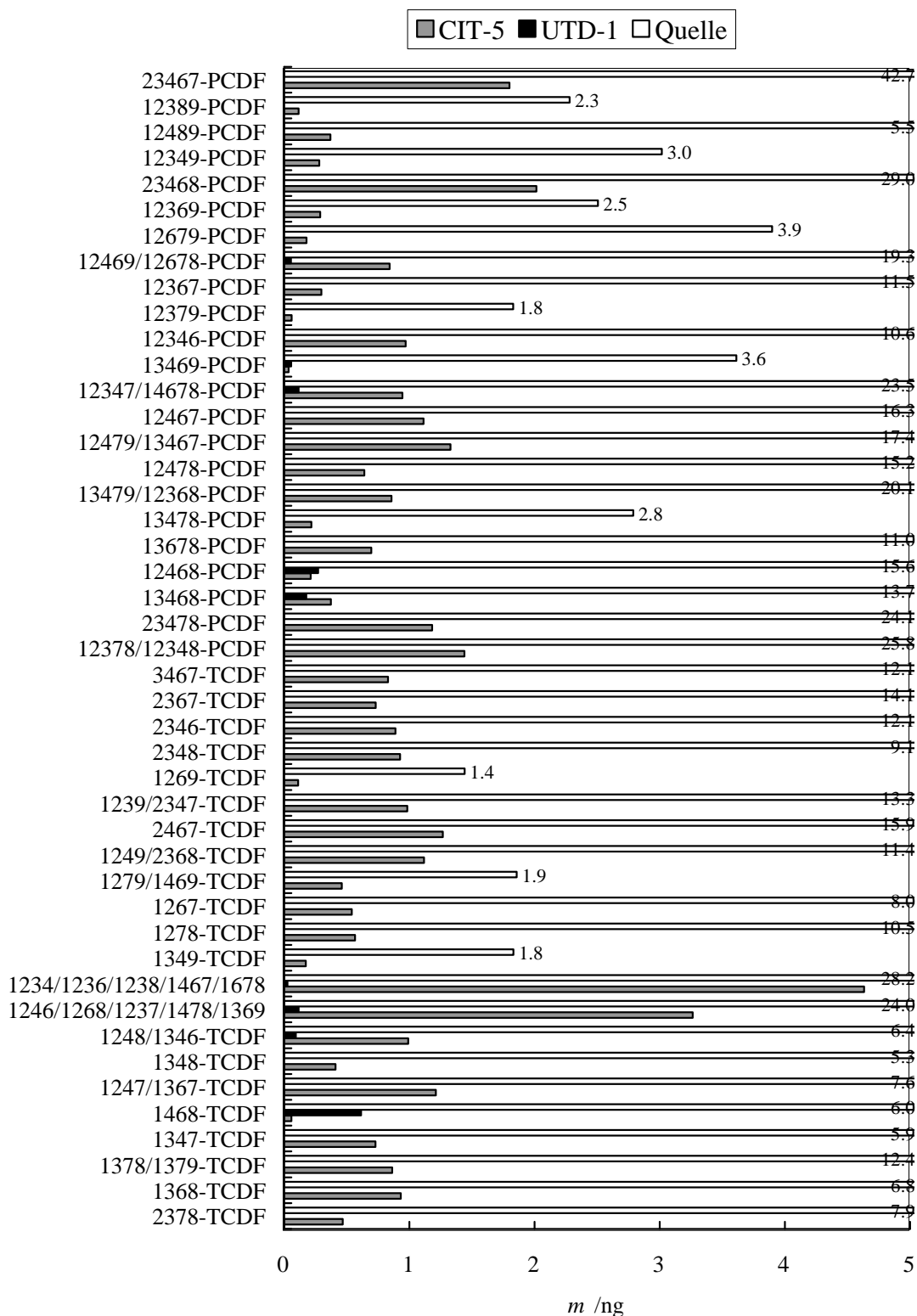


Abbildung 4.75. Versuch 8, PCDF Teil 2: Gehalte an T-PCDF von CIT-5 und UTD-1 im Vergleich zur Quelle. Zur übersichtlicheren Darstellung der Gehalte der Zeosile wurden die Balken der Quelle teilweise auf der rechten Seite abgeschnitten und dafür mit dem Zahlenwert für den korrekten Gehalt versehen.

4 Ergebnisse und Diskussion

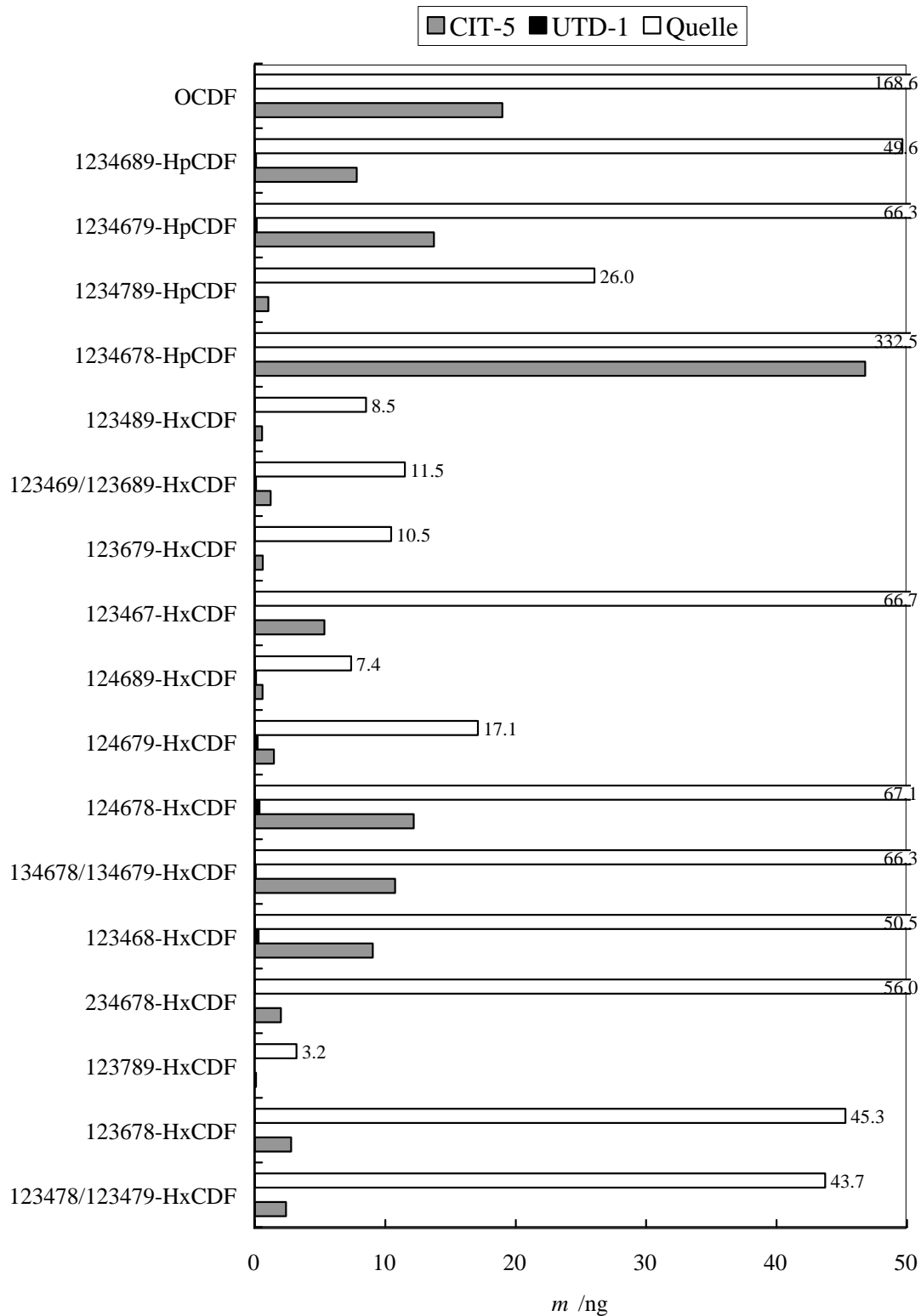


Abbildung 4.75. Versuch 8, PCDF Teil 3: Gehalte an Hx-OCDF von CIT-5 und UTD-1 im Vergleich zur Quelle. Zur übersichtlicheren Darstellung der Gehalte der Zeosile wurden die Balken der Quelle teilweise auf der rechten Seite abgeschnitten und dafür mit dem Zahlenwert für den korrekten Gehalt versehen.

Tabelle 4.28. Isomere, von denen mehr als 1% nicht an CIT-5, sondern erst am UTD-1 als darauffolgender Stufe adsorbiert wurden.

Kongener	nicht adsorbiert / %
1369/1247/1248-TCDD	4.6
1246/1249-TCDD	3.4
1278/1469-TCDD	2.9
12347/12469-PCDD	1.4
1468-TCDF	91.3
1248/1346-TCDF	8.5
1246/1268/1237/1478/1369-TCDF	3.4
13468-PCDF	32.1
12468-PCDF	56.3
12347/14678-PCDF	10.9
13469-PCDF	61.5
12469/12678-PCDF	6.0
123468-HxCDF	3.0
124678-HxCDF	2.8
124679-HxCDF	12.8
124689-HxCDF	12.2
123469/123689-HxCDF	7.1
1234679-HpCDF	1.1
1234689-HpCDF	1.2

hierbar. Ein Großteil der nicht extrahierbaren Dibenzo-*p*-dioxine entfällt auf die hepta- und octachlorierten Dibenzo-*p*-dioxine. Teilt man die gesamten Dibenzo-*p*-dioxine in zwei Bereiche auf, so wurden von den mono- bis hexachlorierten Dibenzo-*p*-dioxine 10.9% und von den hepta- und octachlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen 22.5% nicht extrahiert.

Für die Summe der mono- bis octachlorierten Dibenzofurane waren 8.8% nicht extrahierbar. Mengenmäßig entfällt auch hier ein größerer Anteil auf die höherchlorierten Dibenzofurane, von den mono- bis hexachlorierten Dibenzofuranen wurden 7.4% und von den hepta- und octachlorierten Dibenzofuranen 11.7% nicht extrahiert. Tabelle 4.29 gibt eine Liste aller Kongeneren wieder, die zu mehr als 10% nicht extrahiert wurden.

Bei einem Vergleich der in verhältnismäßig geringer Menge an CIT-5 adsorbierten Isomere mit denen, die sich schlecht aus CIT-5 extrahieren ließen, fallen 1,2,3,4,7/1,2,4,6,9-PCDD, 1,4,6,8-TCDF, 1,3,4,6,8-PCDF, 1,2,4,6,8-PCDF, 1,2,3,4,7/1,4,6,7,8-PCDF, 1,2,4,6,9/1,2,6,7,8-PCDF und 1,2,4,6,7,8-HxCDF in beide Gruppen. Gemeinsam ist all diesen Kongeneren wieder

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.29. Isomere, von denen mehr als 10% nicht aus CIT-5 extrahierbar waren.

Kongener	nicht extrahiert / %
2-MCDD	16.4
23/28/27-DiCDD	11.3
12468/12479-PCDD	14.1
12478-PCDD	16.1
12347/12469-PCDD	11.1
12369-PCDD	19.1
12467-PCDD	15.4
12489-PCDD	15.2
123468/124679/124689-HxCDD	17.1
123679/123689-HxCDD	23.3
123478-HxCDD	21.4
123467-HxCDD	15.5
1234679-HpCDD	15.8
1234678-HpCDD	33.4
OCDD	24.2
146-TriCDF	20.2
1468-TCDF	21.3
1349-TCDF	12.4
1279/1469-TCDF	11.4
13468-PCDF	35.5
12468-PCDF	25.6
13678-PCDF	13.9
13478-PCDF	29.5
13479/12368-PCDF	18.5
12478-PCDF	26.1
12479/13467-PCDF	25.8
12467-PCDF	28.0
12347/14678-PCDF	18.8
12346-PCDF	29.5
12379-PCDF	11.7
12367-PCDF	11.5
12469/12678-PCDF	13.1
12679-PCDF	18.8
12369-PCDF	13.1
23468-PCDF	13.1
12349-PCDF	17.4
12489-PCDF	21.2
23467-PCDF	10.4
123478/123479-HxCDF	15.7
234678-HxCDF	21.7
134678/134679-HxCDF	16.4
124678-HxCDF	10.3
123467-HxCDF	19.5
123679-HxCDF	20.2
123489-HxCDF	17.6
1234678-HpCDF	17.3
1234789-HpCDF	24.0

das Substitutionsmuster 1,4,6. Eventuell ist die Diffusion dieser Kongenere in den Kanälen von CIT-5 derart langsam, daß die Verweilzeit während der Beladung nicht ausgereicht hat, um alle Kongenere vollständig zu adsorbieren, während bei der Extraktion wiederum die Desorption zu langsam war, um alle vollständig zu entfernen.

Für diese Spezialfälle sollte eine Korrelation mit dem Dipolmoment der Verbindungen untersucht werden. Man könnte bei der Extraktion vermuten, daß diejenigen Kongenere mit einem besonders hohen Dipolmoment schlechter extrahiert werden, da für diese die Wechselwirkungsenergie mit der Wand des Kanals größer ist. Andererseits könnten diejenigen Kongenere mit einem besonders niedrigen Dipolmoment aufgrund der geringeren Wechselwirkungsenergie schlechter adsorbiert werden. Die Dipolmomente der PCDD/F sind in den Tabellen 2.7 und 2.8 auf den Seiten 26 und 27 angegeben. Es wurden jedoch weder für die in verhältnismäßig geringer Menge an CIT-5 adsorbierten Kongenere noch für die schlecht aus CIT-5 extrahierbaren Kongenere eine Korrelation mit den Dipolmomenten festgestellt.

4.4.7 Versuch 9: Beladung von ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen

In diesem Versuch wurden ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 nacheinander mit dem die PCDD/F enthaltenden Trägergasstrom durchströmt. In den Abbildungen 4.76 Teil 1 bis 8 sind die Chromatogramme der mono- bis octachlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane der extrahierten Proben von ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 gezeigt. Abgebildet ist jeweils die intensivere der beiden gemessenen Massenspuren. Die verschiedenen Massen kommen hauptsächlich durch das Chlor zustande, das mit einer natürlichen Häufigkeit von 75.5% als ^{35}Cl und zu 24.4% als ^{37}Cl vorliegt.

In den Abbildungen 4.77 Teil 1 bis 3 und den Abbildungen 4.78 Teil 1 bis 3 sind die berechneten Gehalte von ITQ-4, SSZ-24, UTD-1 und der freigesetzten PCDD/F als Balkendiagramme aufgetragen. Die Zahlenwerte sind in Tabelle A.7 im Anhang auf Seite 265 angegeben. Für die Zeosile wurden die Gehalte der Extraktion und für das nach dem Aufschluß der extrahierten Probe erhaltene Gemisch pro aufgetragenem Balken addiert. Die als Quelle bezeichnete Menge an PCDD/F berechnet sich aus der bekannten Menge an eingesetzten PCDD/F abzüglich dem nicht vom Träger desorbierten Anteil. Ein Aufschluß war unbedingt erforderlich, da von ITQ-4 33% der PCDD und 28% der PCDF, von SSZ-24 22% der PCDD und 13% der PCDF und von UTD-1 1% der PCDD und 1% der PCDF nicht extrahierbar waren. Die Werte der einzelnen nicht extrahierten Kongenere sind in Tabelle A.6 im Anhang auf Seite 261 aufgelistet. Generell beobachtet man bei der Extraktion den Trend, daß zu kleineren Poren hin immer weniger

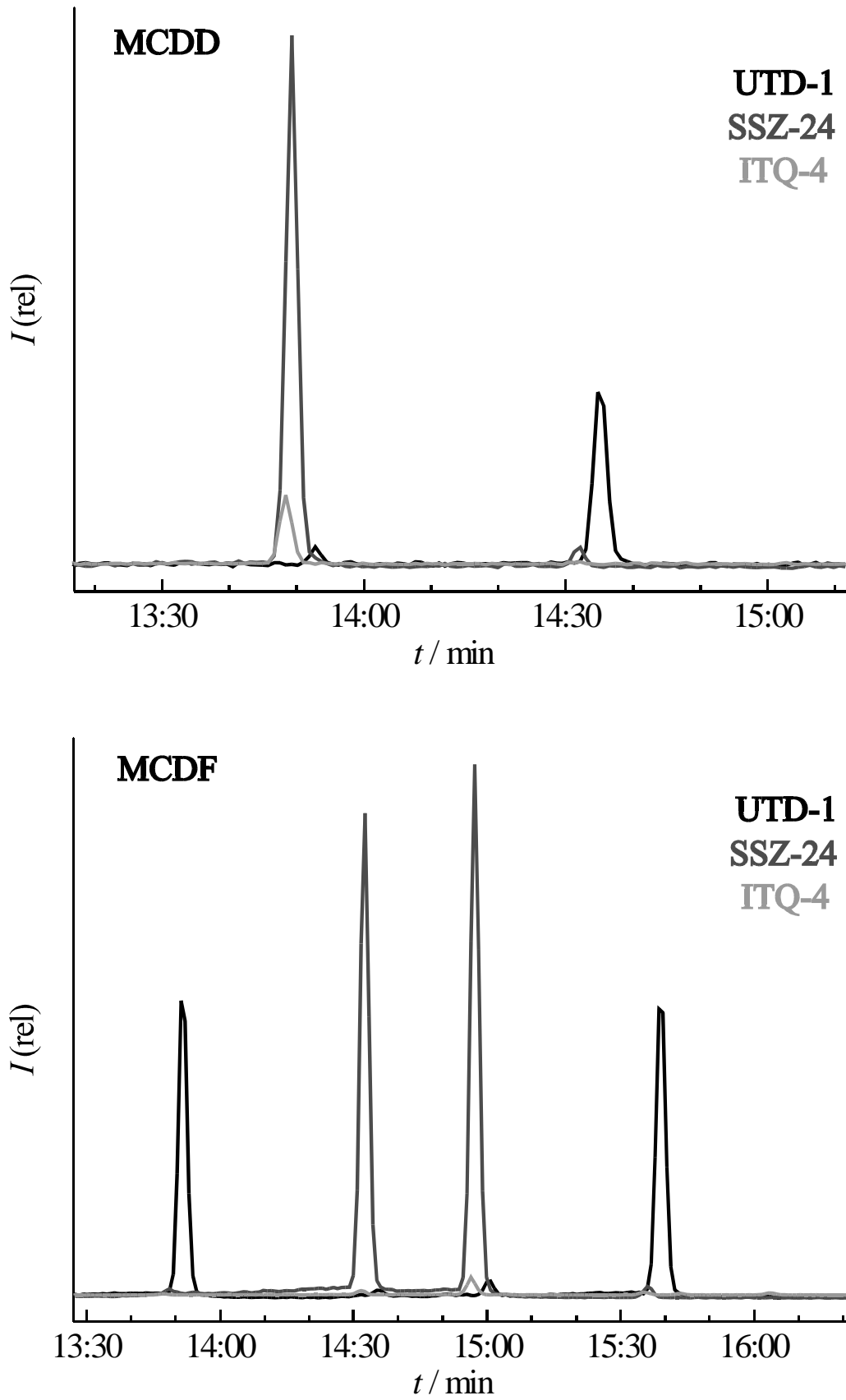


Abbildung 4.76. Versuch 9 Teil 1, MCDD/F: Gaschromatogramme der extrahierten Proben.

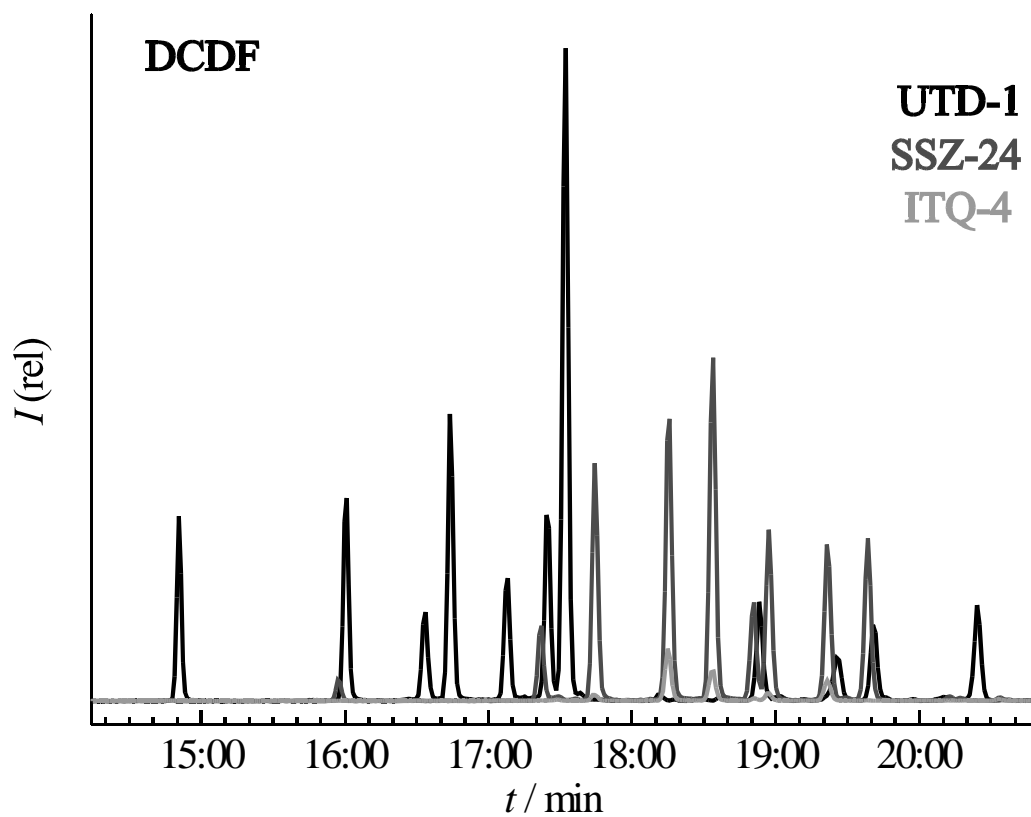
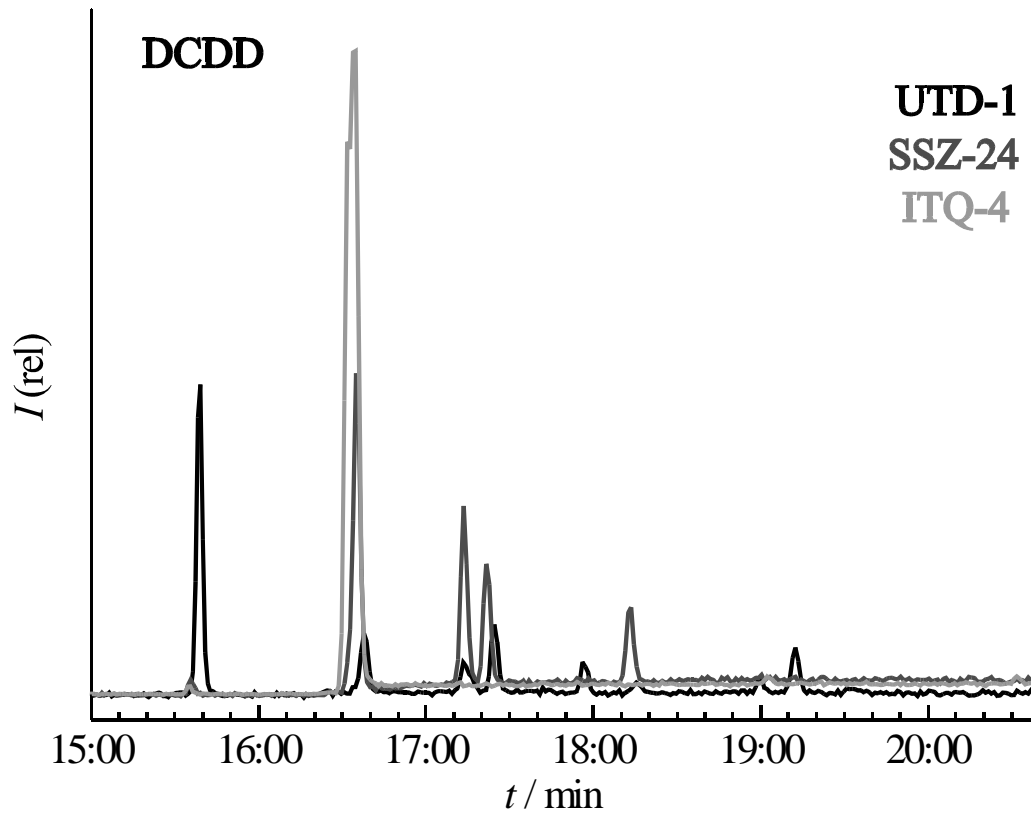


Abbildung 4.76. Versuch 9 Teil 2, DCDD/F: Gaschromatogramme der extrahierten Proben.

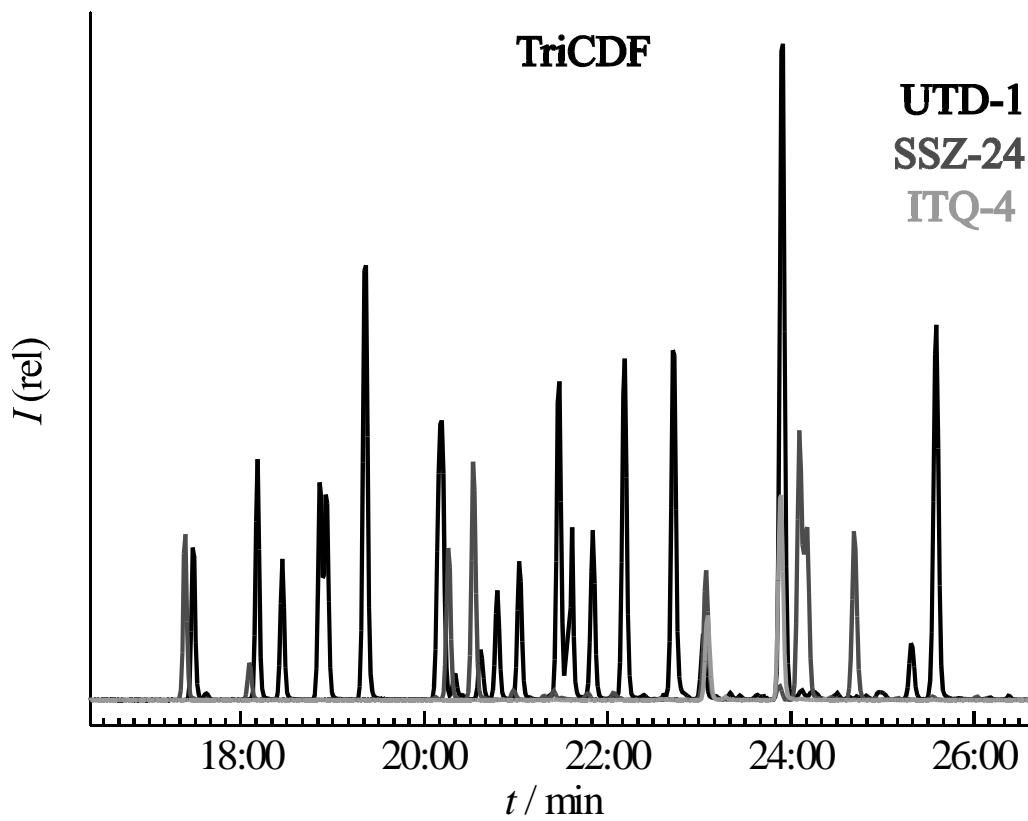
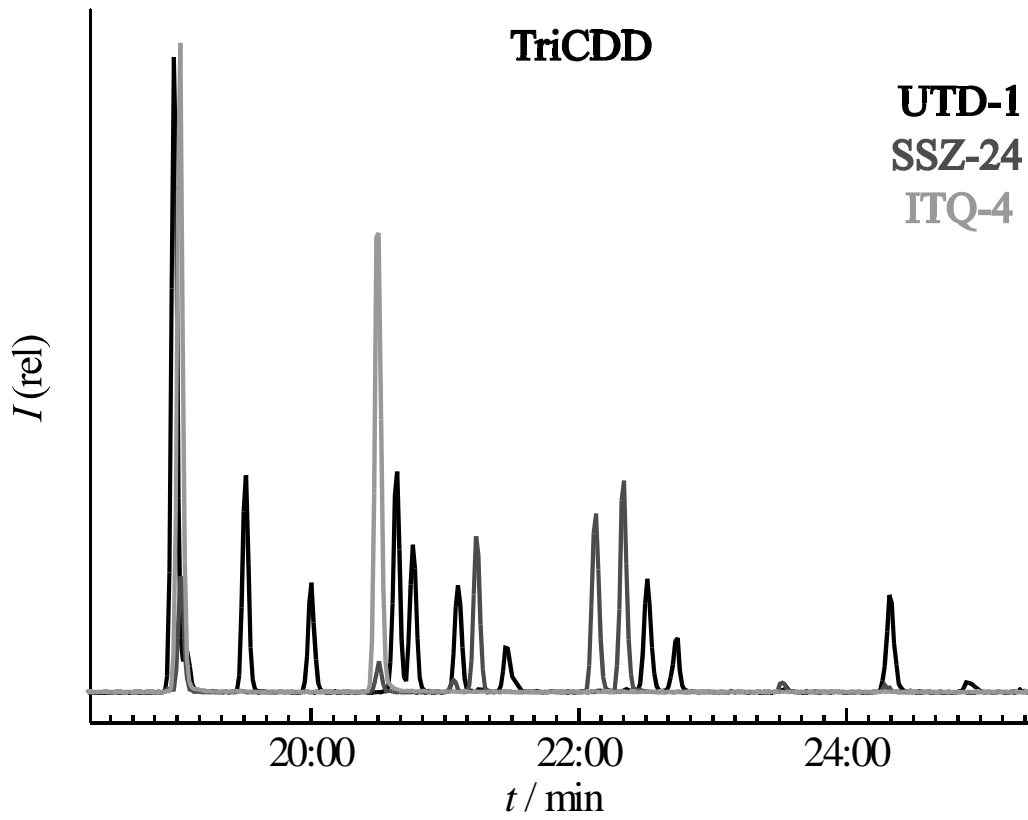


Abbildung 4.76. Versuch 9 Teil 3, TriCDD/F: Gaschromatogramme der extrahierten Proben.

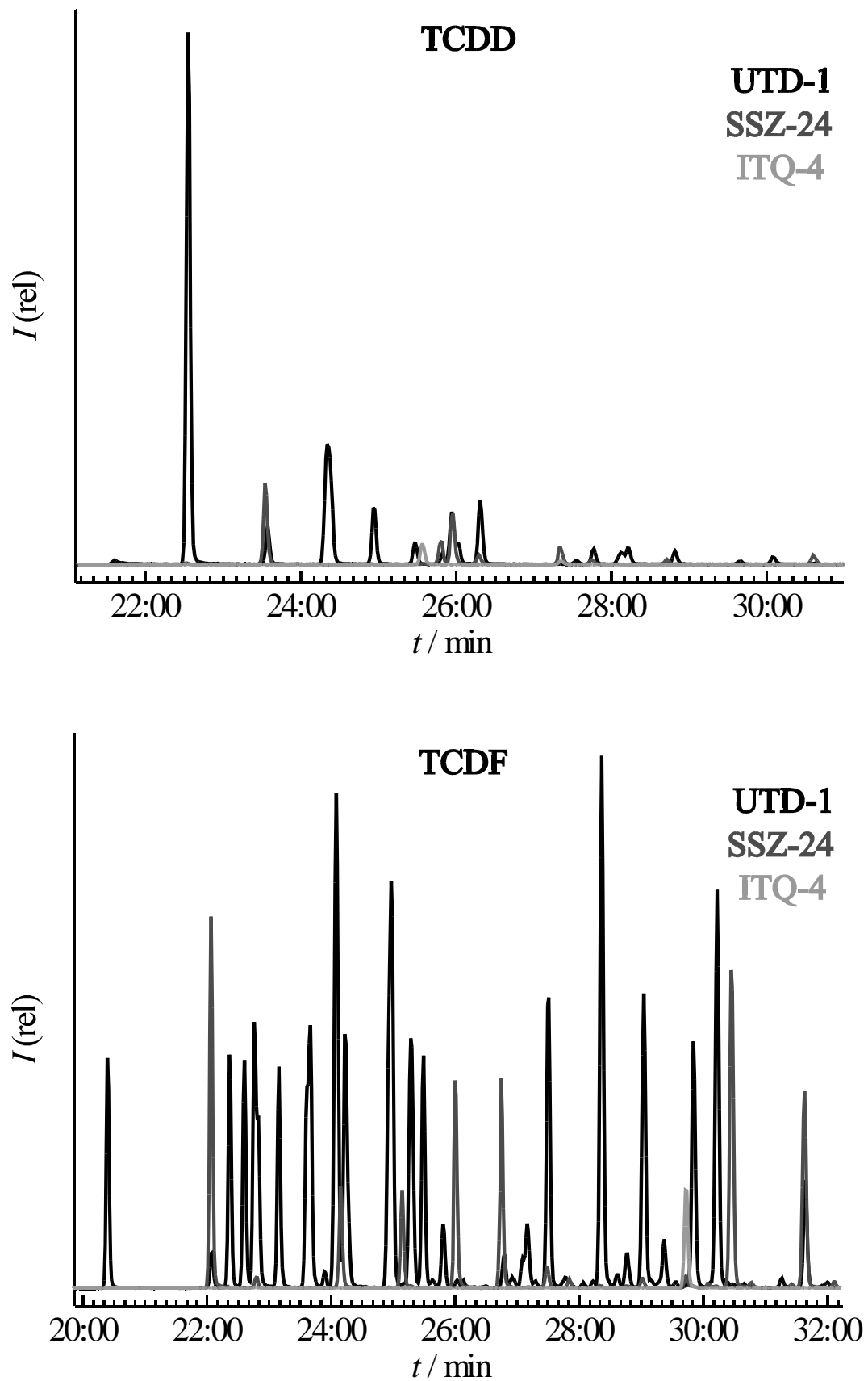


Abbildung 4.76. Versuch 9 Teil 4, TCDD/F: Gaschromatogramme der extrahierten Proben.

4 Ergebnisse und Diskussion

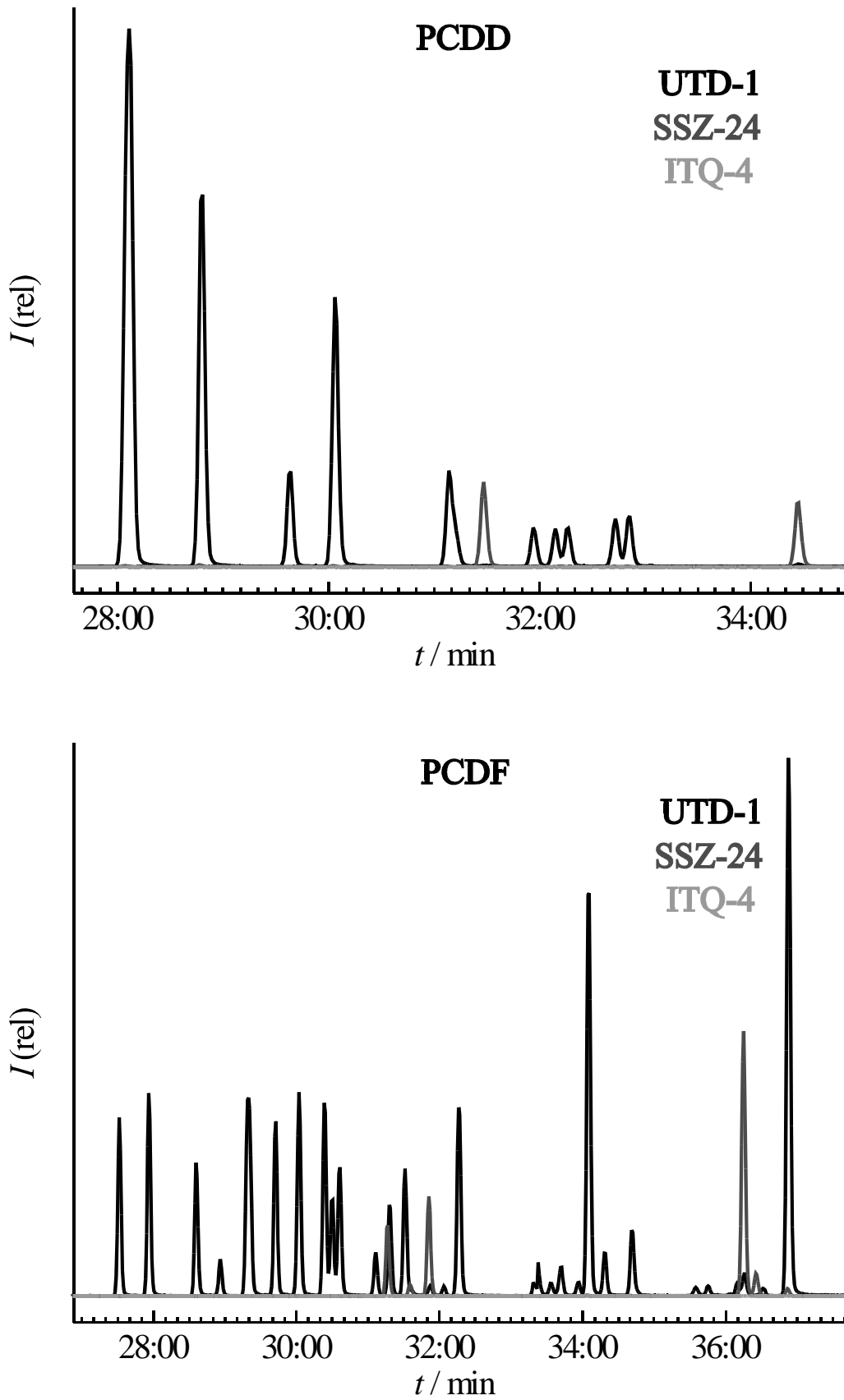


Abbildung 4.76. Versuch 9 Teil 5, PCDD/F: Gaschromatogramme der extrahierten Proben.

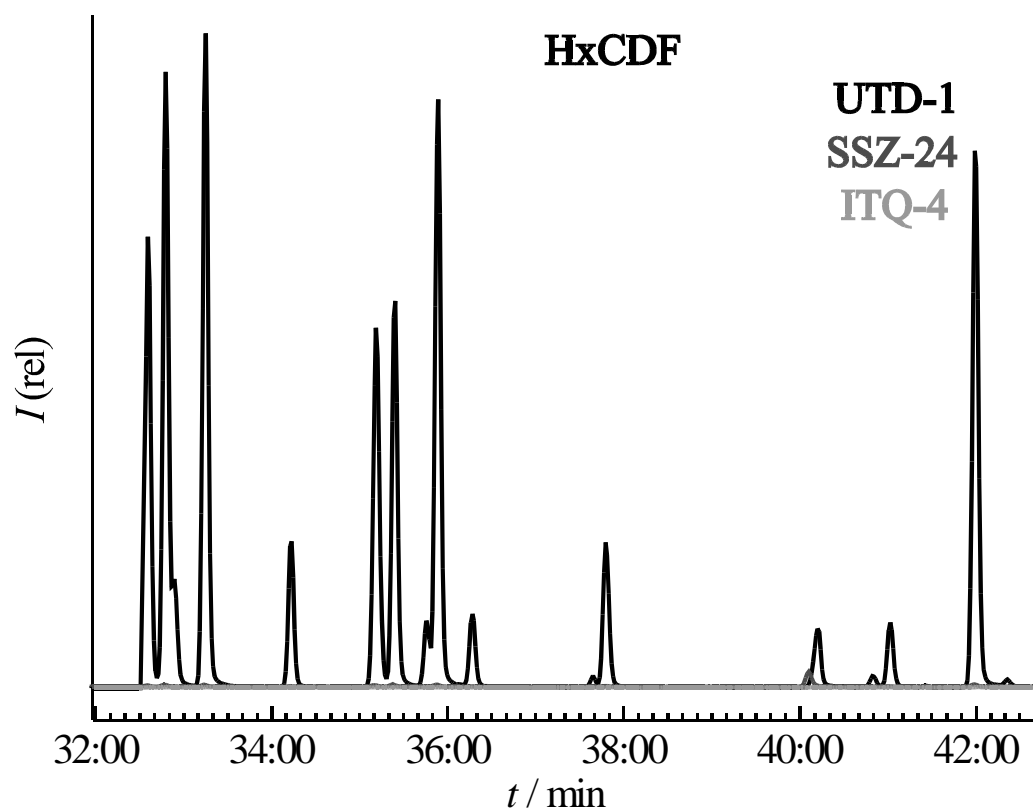
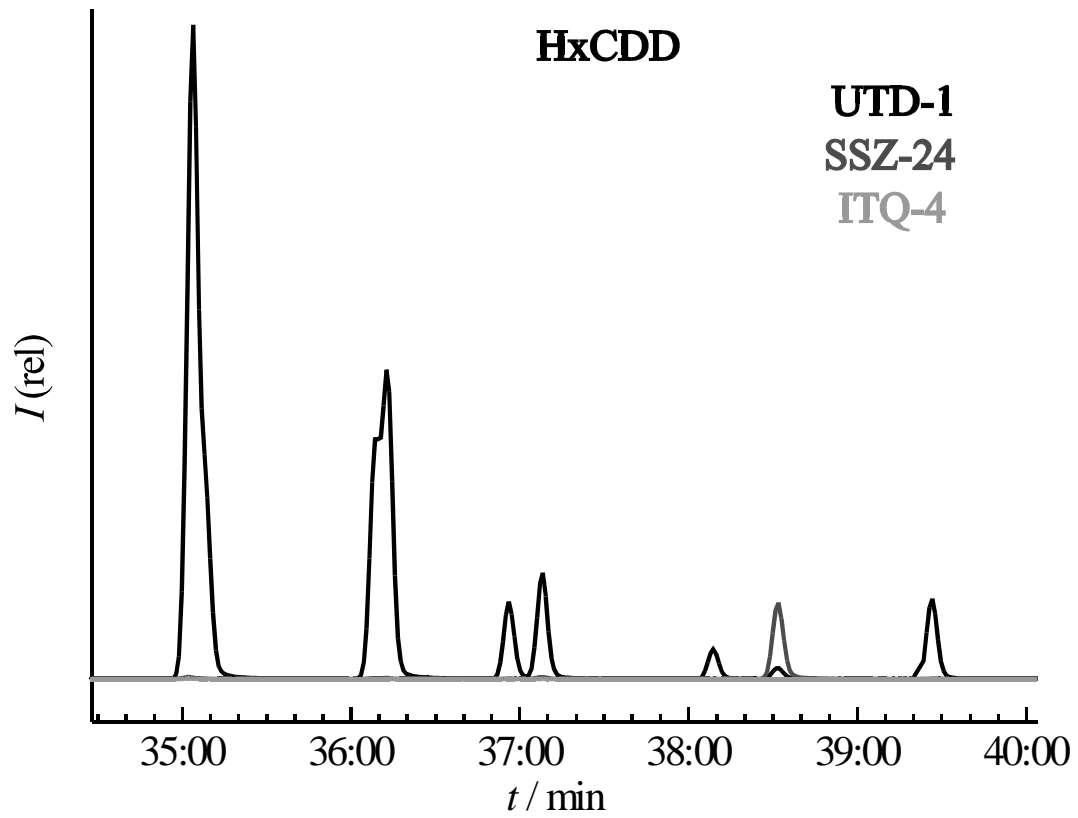


Abbildung 4.76. Versuch 9 Teil 6, HxCDD/F: Gaschromatogramme der extrahierten Proben.

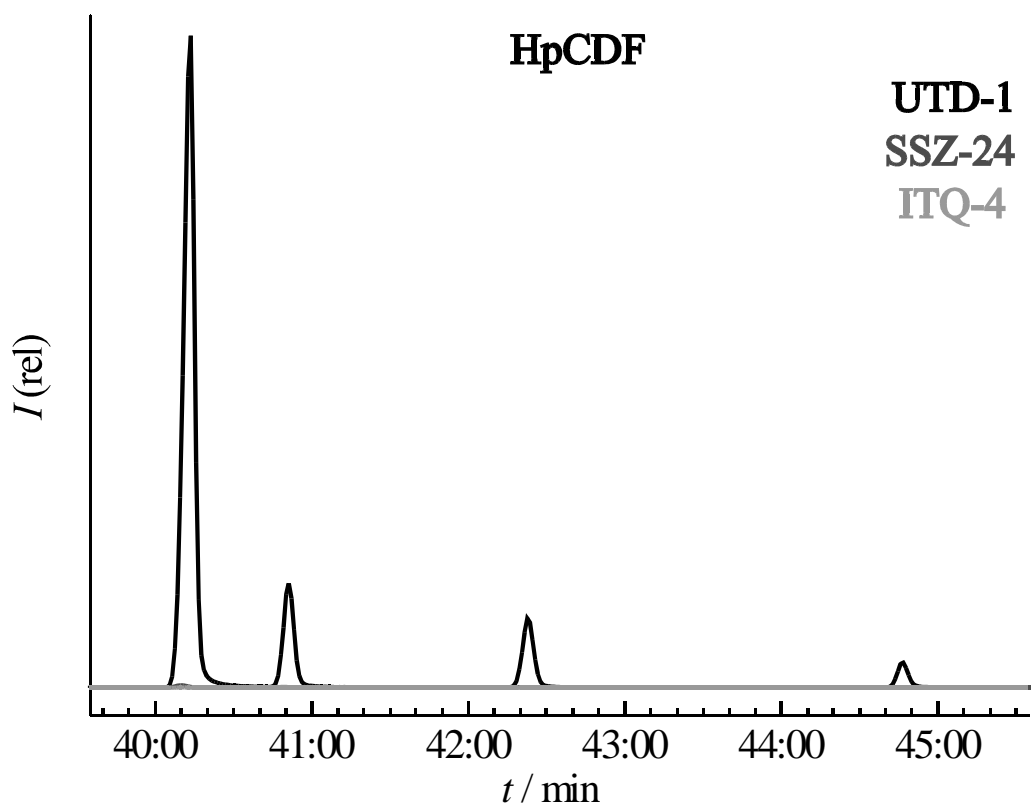
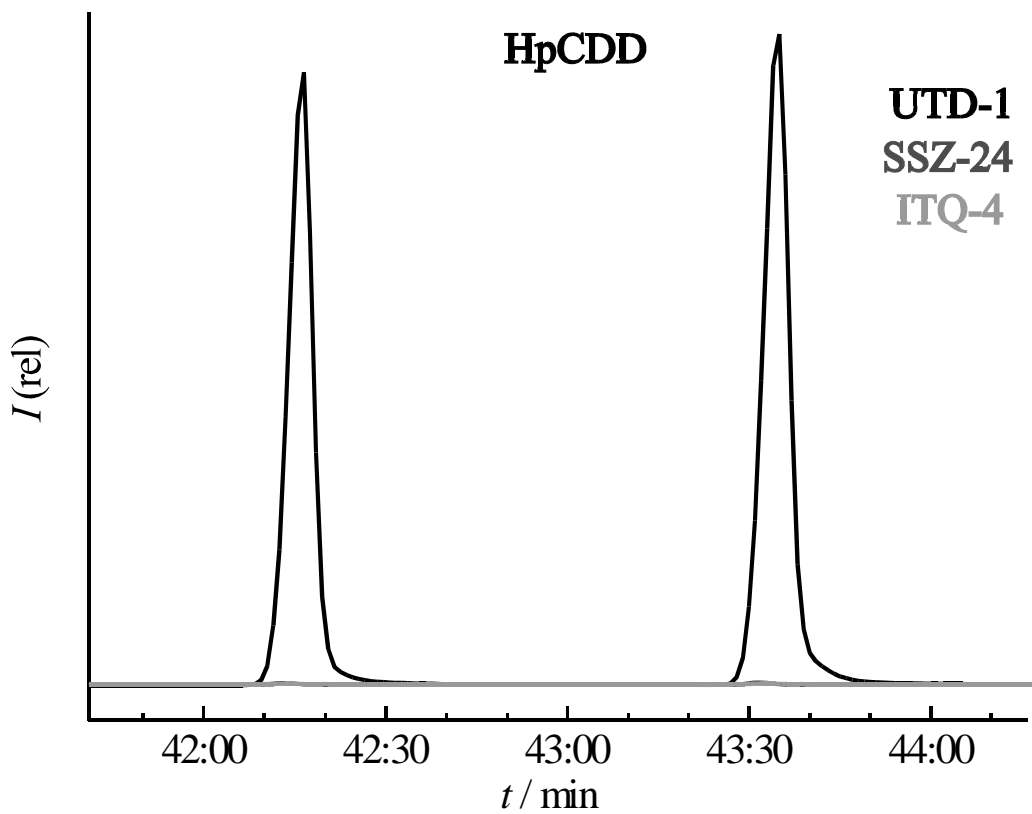


Abbildung 4.76. Versuch 9 Teil 7, HpCDD/F: Gaschromatogramme der extrahierten Proben.

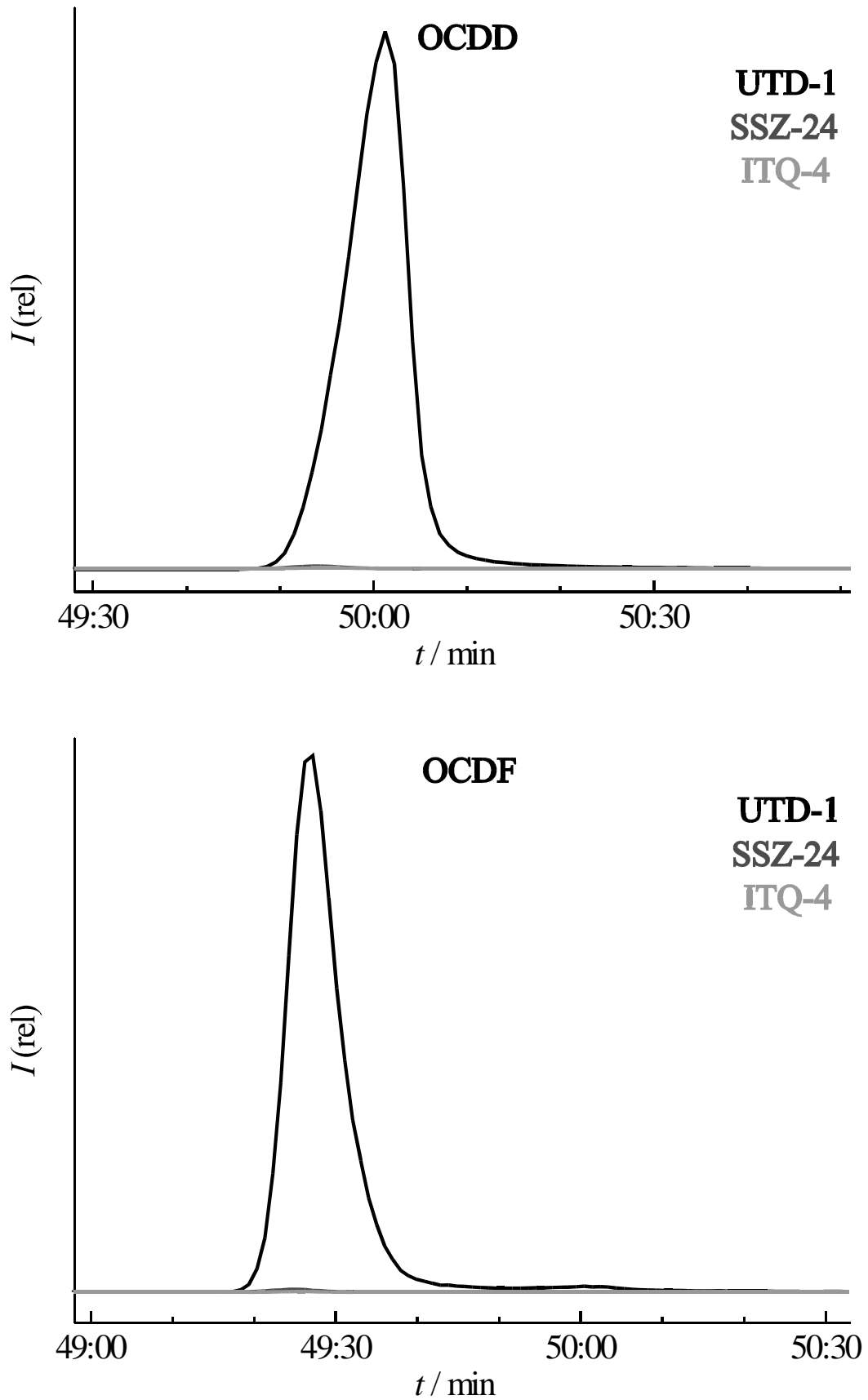


Abbildung 4.76. Versuch 9 Teil 8, OCDD/F: Gaschromatogramme der extrahierten Proben.

4 Ergebnisse und Diskussion

Sorbat extrahierbar ist.

In Abbildung 4.79 sind im Vergleich die Moleküldynamik der PCDD/F und die Gerüstdynamik der Zeosile bei 598 K aufgetragen. Die Gruppe der kleinen Dibenzo-*p*-dioxine, zu der das 2-MCDD, 2,3-DCDD, 2,7-DCDD, 2,8-DCDD, 2,3,7-TriCDD und 2,3,7,8-TCDD gehören, können aufgrund ihrer Abmessungen in ITQ-4 adsorbiert werden. Dies zeigt sich auch im Experiment und ist aus den Abbildungen 4.77 Teil 1 und 2 zu ersehen. Aufgrund des hohen Dampfdrucks der mono- und dichlorierten Verbindungen beobachtet man beim 2-MCDD und 2,3/2,8/2,7-DCDD einen Durchbruch zum SSZ-24. Die Vakuumdampfdrücke sowie die Schmelz- und Siedepunkte ausgewählter PCDD sind in Tabelle 2.10 auf Seite 28 angegeben. Die Beladungstemperatur liegt für alle Kongenere unter dem Siedepunkt, für einige Kongenere jedoch bereits über dem Schmelzpunkt. Inwieweit das eine Rolle spielt, kann nicht beurteilt werden, zumal nicht für alle Isomere physikalische Daten bekannt sind. Entgegen den Berechnungen zur Gerüstdynamik (maximaler effektiver Porendurchmesser für ITQ-4 bei 573 K ca. 7.5 Å) und Moleküldynamik (Größenbereich aller PCDF aus der Gruppe kleiner Moleküle 7.4–7.9 Å) erhält man trotz der theoretisch zu großen Abmessungen eine Beladung von ITQ-4 mit allen Kongeneren der PCDF aus der Gruppe kleiner Moleküle. In den Abbildungen 4.78 Teil 1 und 2 findet man für diese Gruppe eine Beladung von ITQ-4 mit 3-MCDF, 2-MCDF, 3,7-DCDF, 2,7-DCDF, 2,3-DCDF, 2,8-DCDF, 2,3,7-TriCDF, 2,3,8-TriCDF und 2,3,7,8-TCDF. Hier sind entweder die tatsächlichen Abmessungen der Zeosile im Vergleich zu den berechneten Abmessungen geringfügig größer oder die der PCDD/F entsprechend kleiner. Es ist auch eine kurzzeitige Deformation der PCDD/F beim Passieren von Engstellen im Kanal der Zeosile denkbar. Besonders der Kanal des ITQ-4 enthält nach dem engen Zugang relativ große Hohlräume. Gut zu erkennen ist dies in der Seitenansicht des Kanals in Abbildung 2.2 auf Seite 12. Ein weiterer Grund, weshalb geringfügig größere Sorbate durch die Poren der Zeosile passen können, ist die Geometrie der Poren. Für die Abmessungen der Poren wird der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Sauerstoffatomkernen gemessen und zwei mal der Ionenradius von Sauerstoff hinzugezählt. Sind alle Abstände gleich, wie das z.B. im SSZ-24 der Fall ist, benutzt man als Modell eine kreisförmige Pore. Betrachtet man die Adsorption eines Moleküls mit kugelförmiger Gestalt, so kann man die Abmessungen der Pore gut mit dem Durchmesser des Moleküls vergleichen. Im Fall der Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane liegen aufgrund ihrer Planarität aber verhältnismäßig flache Moleküle vor. Diese können sich, wie in Abbildung 4.80 auf Seite 205 gezeigt, platzsparender anordnen, indem in der Pore des Zeosils die Seiten des Sorbats nicht auf die Sauerstoffatome, sondern auf die Siliciumatome zeigen und damit die Lücken zwischen zwei Sauerstoffatomen ausnutzen.

Zusätzlich wird für ITQ-4 eine wesentliche Beladung mit 1,3,7-TriCDD und 1,3,6,8-TCDD

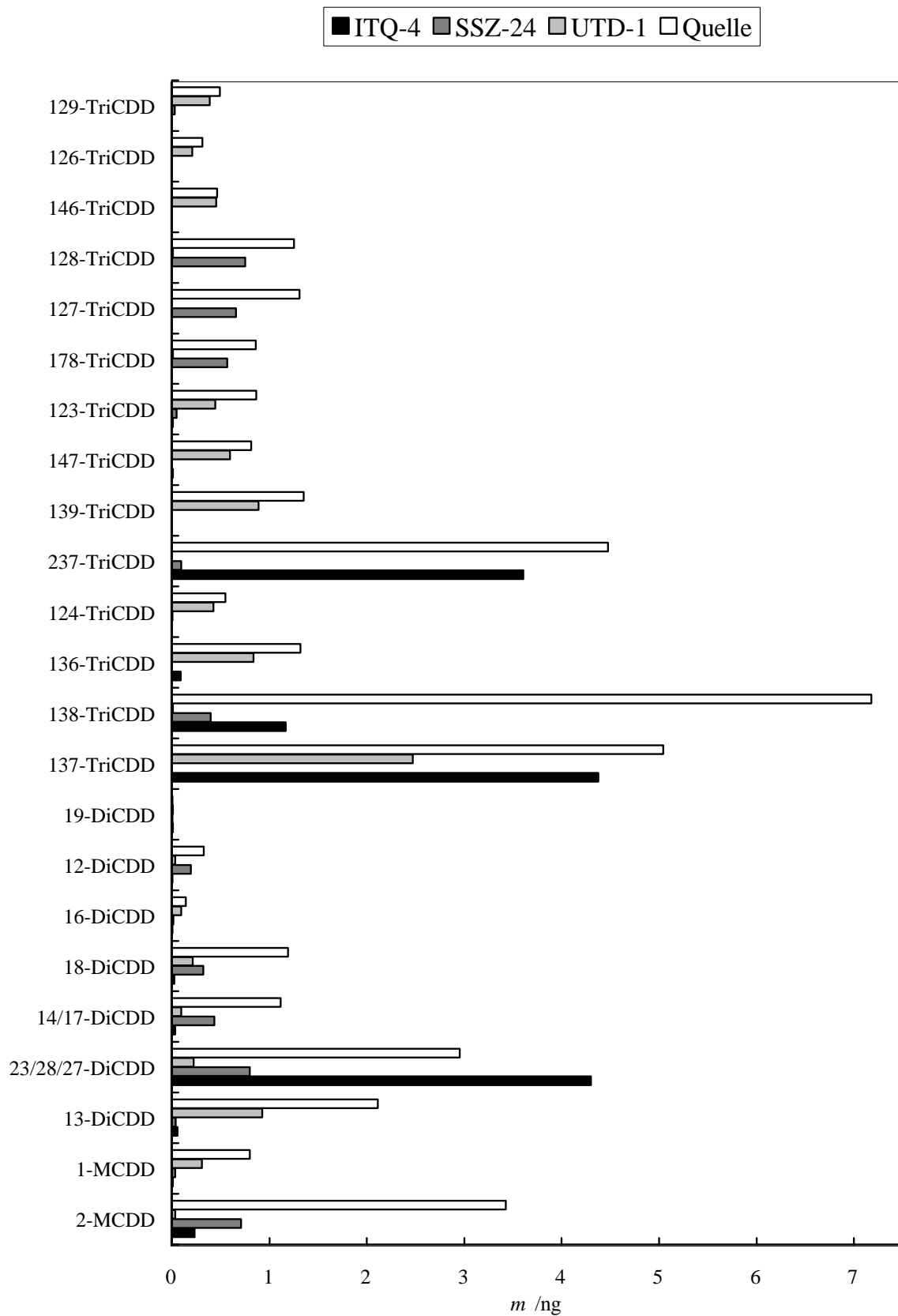


Abbildung 4.77. Versuch 9, PCDD Teil 1: Gehalte der M-TriCDD von ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 im Vergleich zur Quelle.

4 Ergebnisse und Diskussion

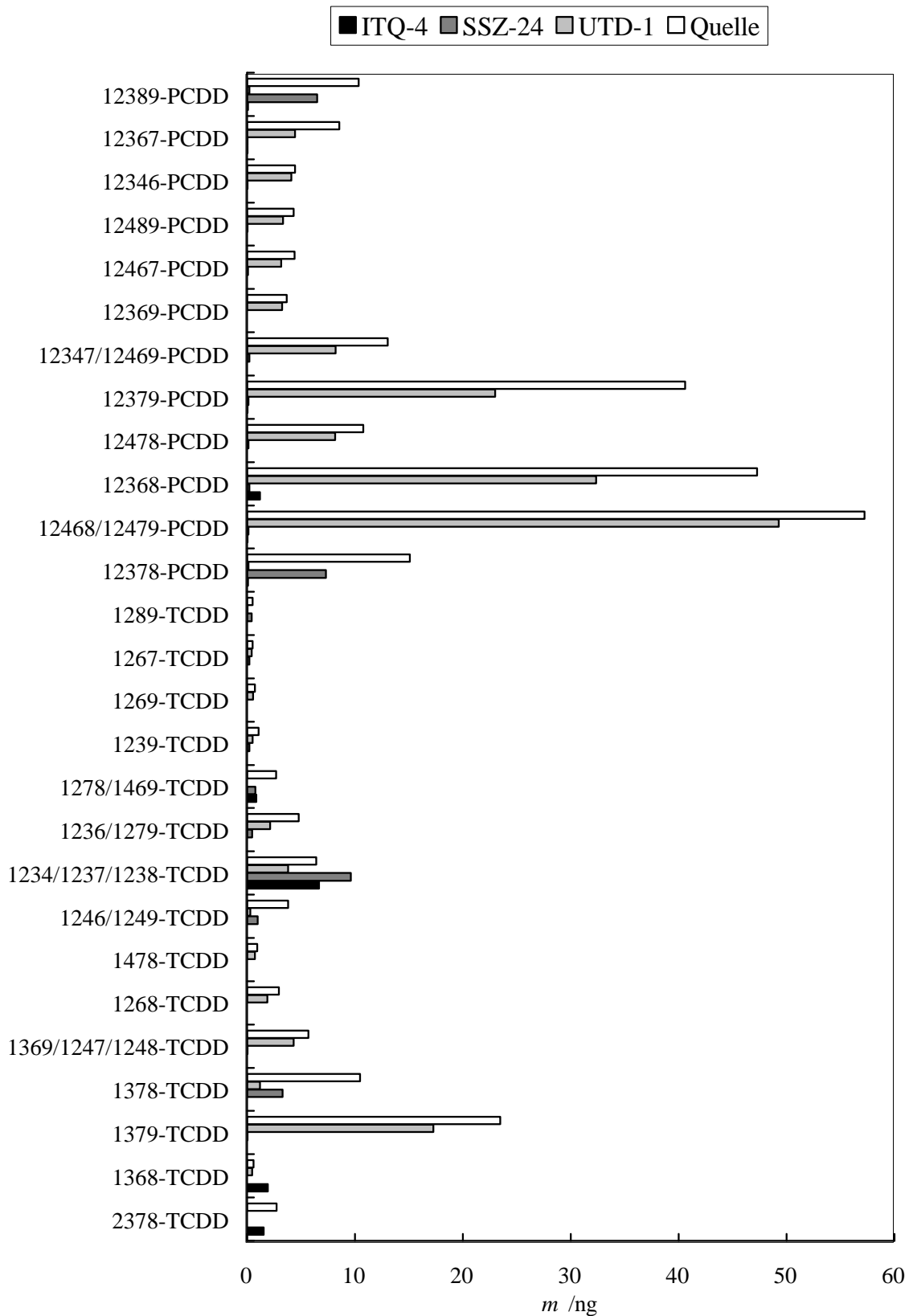


Abbildung 4.77. Versuch 9, PCDD Teil 2: Gehalte der T-PCDD von ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 im Vergleich zur Quelle.

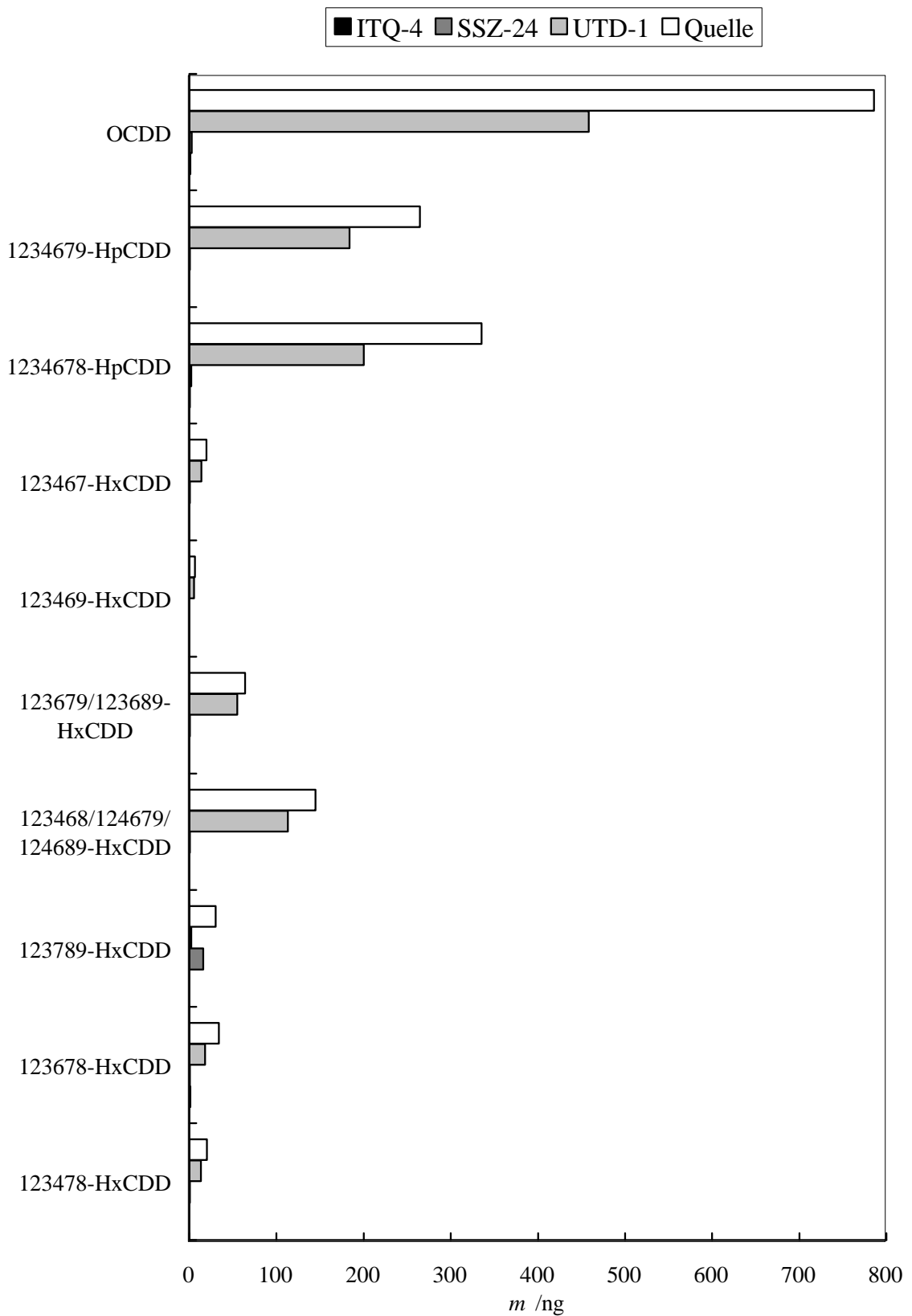


Abbildung 4.77. Versuch 9, PCDD Teil 3: Gehalte der Hx-OCDD von ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 im Vergleich zur Quelle.

4 Ergebnisse und Diskussion

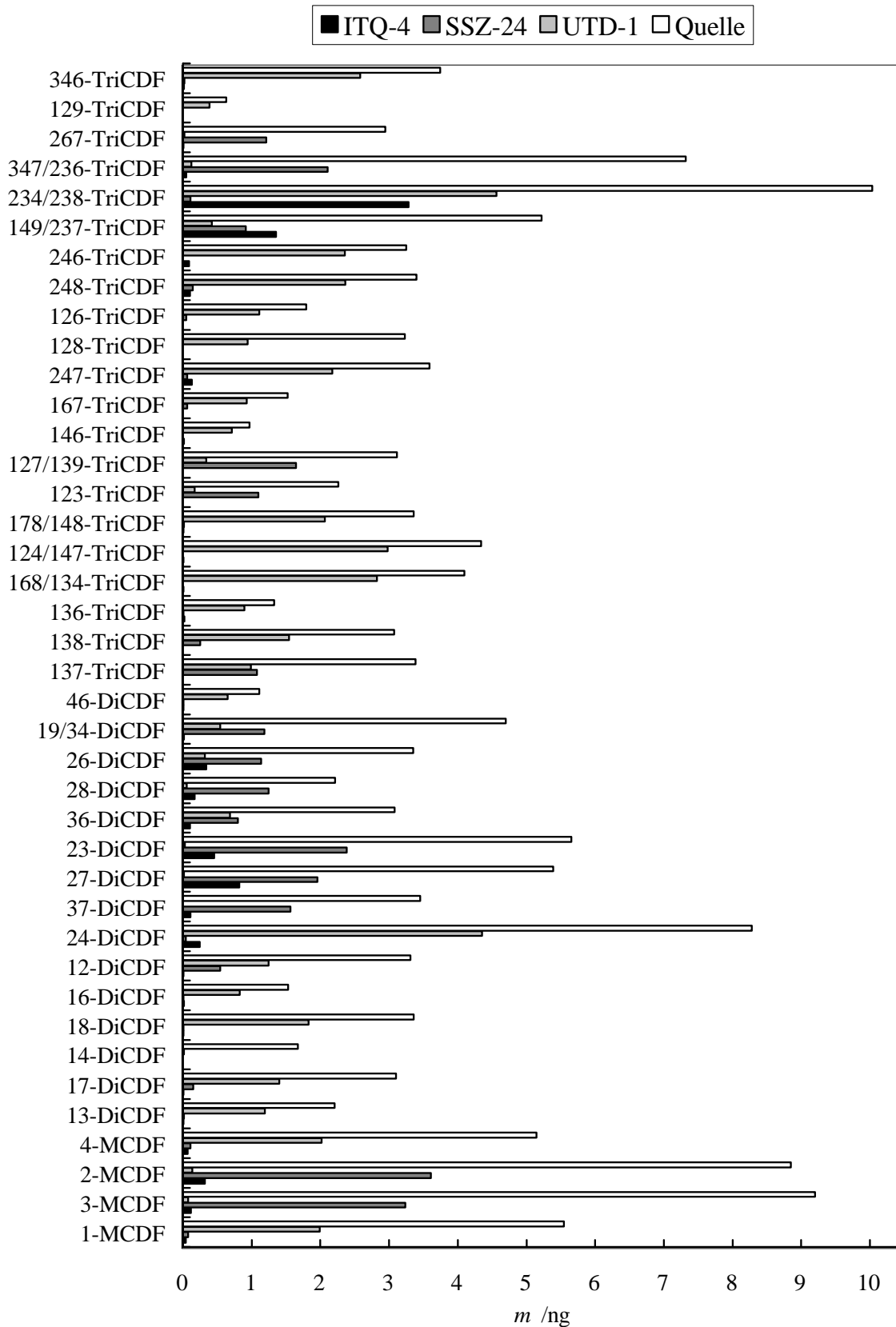


Abbildung 4.78. Versuch 9, PCDF Teil 1: Gehalte der M-TriCDF von ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 im Vergleich zur Quelle.

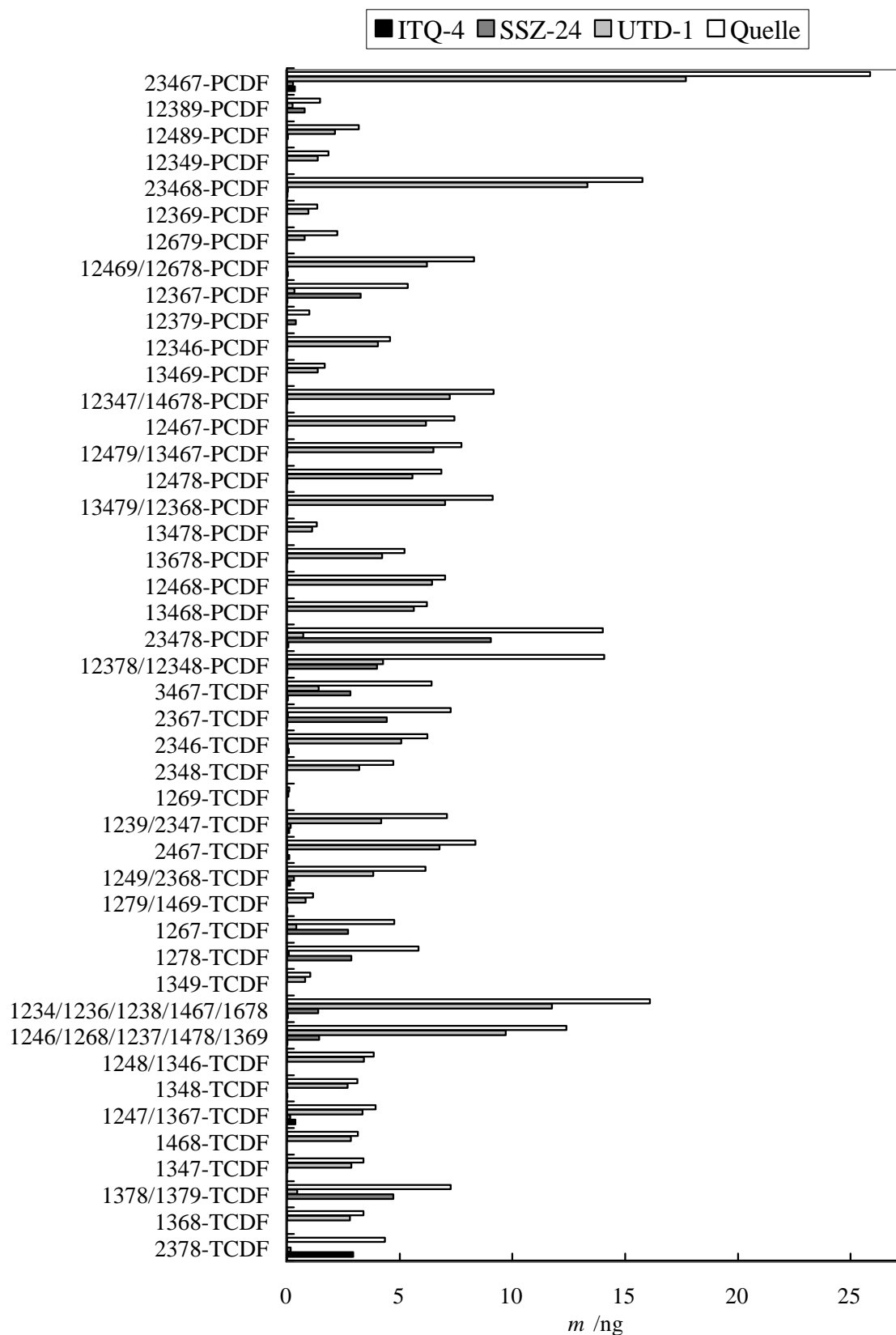


Abbildung 4.78. Versuch 9, PCDF Teil 2: Gehalte der T-PCDF von ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 im Vergleich zur Quelle.

4 Ergebnisse und Diskussion

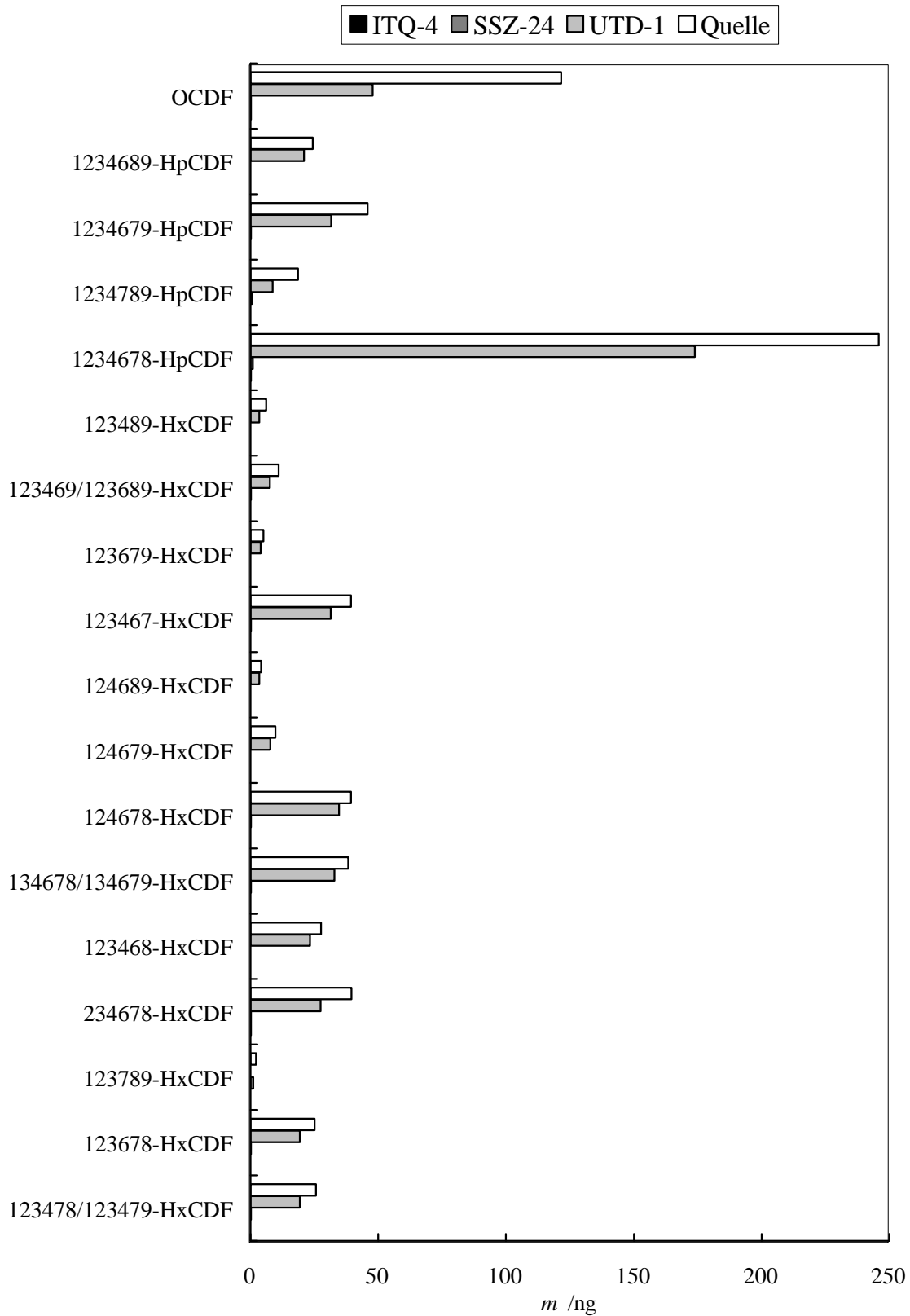


Abbildung 4.78. Versuch 9, PCDF Teil 3: Gehalte der Hx-OCDF von ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 im Vergleich zur Quelle.

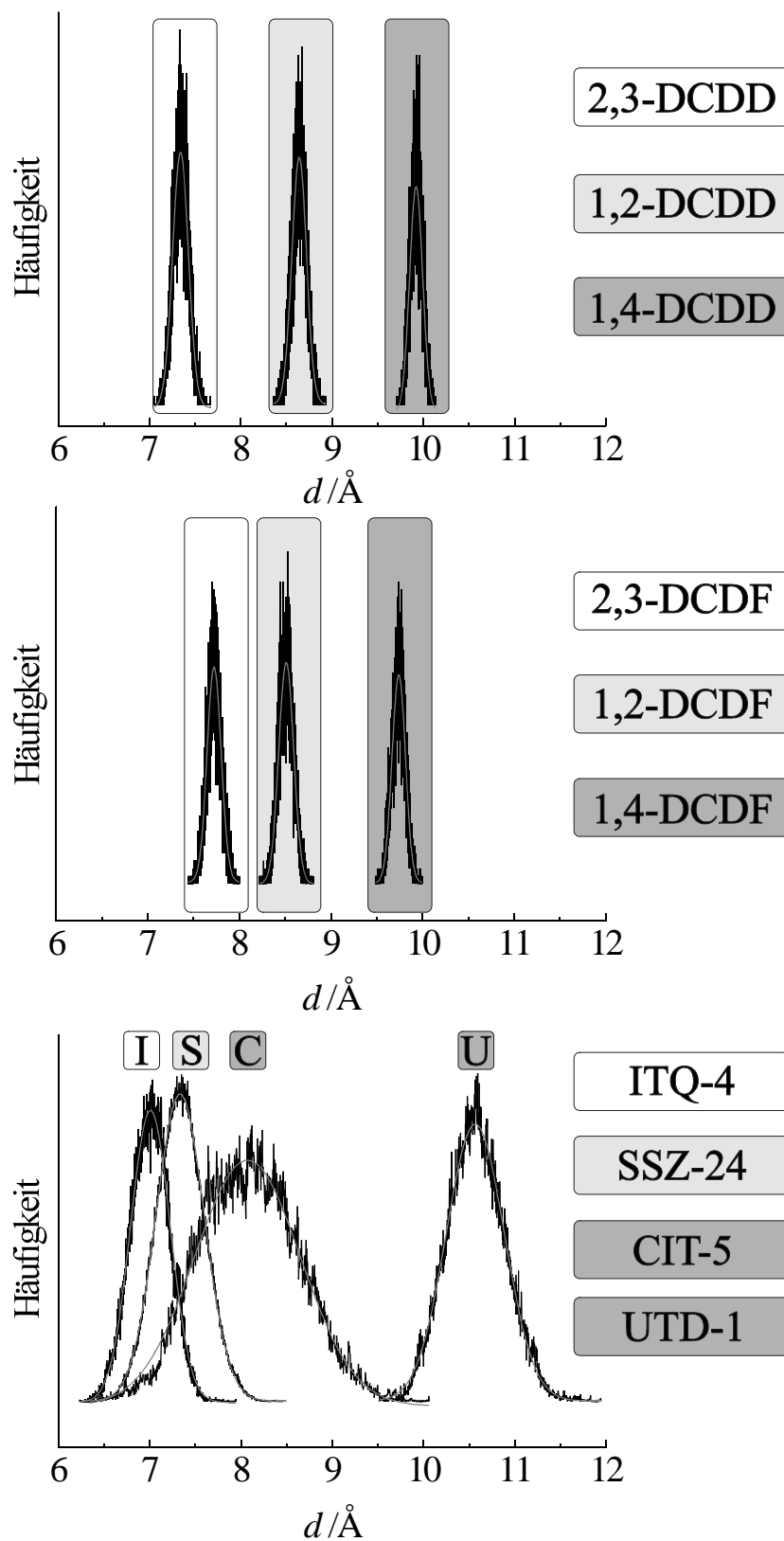


Abbildung 4.79. Vergleich der Moleküldynamik der PCDD/F mit der Gerüstynamik der Zeolite.

4 Ergebnisse und Diskussion

gefunden, die jedoch anhand der Abmessungen nicht erklärt werden kann.

In SSZ-24 sind die kleinsten Isomere der PCDD/F adsorbiert, insofern diese nicht bereits an ITQ-4 adsorbiert wurden. Dazu gehören in den Abbildungen 4.77 Teil 1 und 2 das 2-MCDD, 2,3-DCDD, 2,7-DCDD, 2,8-DCDD, 2,3,7-TriCDD und 2,3,7,8-TCDD und in den Abbildungen 4.78 Teil 1 und 2 das 3-MCDF, 2-MCDF, 3,7-DCDF, 2,7-DCDF, 2,3-DCDF, 2,8-DCDF, 2,3,7-TriCDF, 2,3,8-TriCDF und 2,3,7,8-TCDF. Des Weiteren ist aus Abbildung 4.77 Teil 1 eine Beladung mit 1,4/1,7-DCDD, 1,8-DCDD, 1,2-DCDD, 1,3,8-TriCDD, 1,7,8-TriCDD, 1,2,7-TriCDD und 1,2,8-TriCDD ersichtlich. Ordnet man diese Isomere einer der Gruppen in Abbildung 4.68 auf Seite 165 zu, wo durch Drehen der Moleküle platzsparendere Anordnungen gefunden wurden, so gehören 1,7-DCDD, 1,2-DCDD und 1,2,7-TriCDD zu der Gruppe, die durch Drehen um 15.6° eine um 2.2% verringerte Höhe von 8.45 Å erreichen. 1,8-DCDD, 1,7,8-TriCDD und 1,2,8-TriCDD gehören zu der Gruppe, die durch Drehen um 12.0° eine um 1.2% verringerte Höhe von 8.54 Å erreichen. Isomere mit dem Substitutionsmuster 1,3 und 1,6 wurden in der Gruppe der di- und trichlorierten Dibenzo-*p*-dioxine nicht adsorbiert. Lediglich das 1,3,8-TriCDD bildet hier eine Ausnahme. Aus Abbildung 4.77 Teil 2 ist eine Adsorption von 1,3,7,8-TCDD, 1,2,4,6/1,2,4,9-TCDD, 1,2,7,8/1,4,6,9-TCDD, 1,2,8,9-TCDD, 1,2,3,7,8-PCDD und 1,2,3,8,9-PCDD und aus Abbildung 4.77 Teil 3 eine Adsorption von 1,2,3,7,8,9-HxCDD an SSZ-24 zu ersehen. Wenn jedoch das 1,2,3,7,8,9-HxCDD in den Poren von SSZ-24 adsorbiert werden kann, dann sollten aufgrund der Abmessungen auch alle anderen Isomere aus dieser Gruppe mittelgroßer Moleküle gleichermaßen adsorbiert werden, was aber bei den oben beschriebenen di- und trichlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen nicht der Fall ist. Zusätzlich zu den Dibenzofuranen aus der Gruppe kleiner Moleküle wurden an SSZ-24, wie aus Abbildung 4.78 Teil 1 zu ersehen, das 1,7-DCDF, 1,2-DCDF, 3,6-DCDF, 2,6-DCDF, 1,9/3,4-DCDF, 1,3,7-TriCDF, 1,3,8-TriCDF, 1,2,3-TriCDF, 1,2,7/1,3,9-TriCDF, 3,4,7/2,3,6-TriCDF und 2,6,7-TriCDF aus der mittleren Größengruppe adsorbiert. Aus Abbildung 4.78 Teil 2 kommen noch das 1,3,7,8/1,3,7,9-TCDF, 1,2,4,6/1,2,6,8/1,2,3,7/1,4,7,8/1,3,6,9-TCDF, 1,2,3,4/1,2,3,6/1,2,3,8/1,4,6,7/1,6,7,8-TCDF, 1,2,7,8-TCDF, 1,2,6,7-TCDF, 2,3,6,7-TCDF, 3,4,6,7-TCDF, 1,2,3,7,8/1,2,3,4,8-PCDF, 2,3,4,7,8-PCDF, 1,2,3,7,9-PCDF, 1,2,3,6,7-PCDF und 1,2,3,8,9-PCDF und aus Abbildung 4.78 Teil 3 das 1,2,3,7,8,9-HxCDF hinzu.

Alle PCDD/F aus der Gruppe großer Moleküle mit dem Substitutionsmuster 1,4 oder 6,9 werden ausschließlich an UTD-1 adsorbiert, ebenso alle Kongenere, die nicht an den vorigen Stufen adsorbiert wurden.

Die selektive Adsorption polychlorierter Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane der Gruppe mittelgroßer Moleküle an SSZ-24 soll in einer Übersicht für die eindeutig zuordbaren PCDD/F dargestellt werden. Kongenere, deren Peaks im Gaschromatogramm mit den Peaks anderer

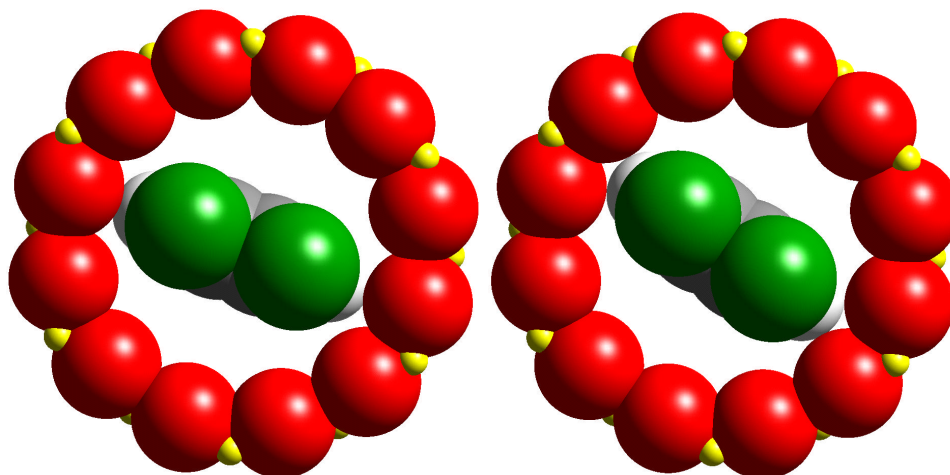


Abbildung 4.80. Platzgewinn durch günstigere Anordnung eines nicht kugelförmigen Sorbats in der Pore von SSZ-24.

Kongeneren zusammenfallen, werden nicht mit berücksichtigt, da hier der Gehalt keiner der beiden Verbindungen eindeutig zugeordnet werden kann.

Tabelle 4.30 zeigt die Adsorption der PCDD der Gruppe mittelgroßer Moleküle an SSZ-24. Beginnend mit dem höchstchlorierten Dibenzo-*p*-dioxin der Gruppe mittelgroßer Moleküle sind auf der linken Seite diejenigen Kongeneren mit abnehmendem Chlorierungsgrad untereinander geschrieben, die im Versuch an SSZ-24 adsorbiert wurden und auf der rechten Seite diejenigen, die nicht adsorbiert wurden. Für die höchstchlorierten Dibenzo-*p*-dioxine der Gruppe mittelgroßer Moleküle sind die Kalottenmodelle des 1,2,3,7,8,9-HxCDD und des 1,2,3,6,7,8-HxCDD als adsorbierbares bzw. nicht adsorbierbares Isomer gegenübergestellt. Als Gemeinsamkeit aller adsorbierbaren Kongeneren stellt man fest, daß hier nicht das Substitutionsmuster 1,6 auftritt. Anders herum werden jedoch auch das 1,2,3,7,9-PCDD, 1,3,7,9-TCDD, 1,2,9-TriCDD, 1,3,9-TriCDD, 1,3-DCDD und 1-MCDD nicht adsorbiert, die nicht das Substitutionsmuster 1,6 besitzen.

Vergleicht man die effektive Höhe des adsorbierten 1,2,3,7,8,9-HxCDD (8.64 Å) mit der des nicht adsorbierten 1,2,3,6,7,8-HxCDD (8.86 Å), so stellt man fest, daß alle 1,3,6-substituierten Moleküle mit der Höhe von 8.86 Å nicht adsorbiert wurden. Jedoch läßt sich anders herum nicht sagen, daß alle Kongeneren bis zu einer effektiven Höhe von 8.64 Å adsorbiert werden, denn das 1,2,3,7,9-PCDD, 1,3,7,9-TCDD, 1,2,9-TriCDD, 1,3,9-TriCDD (8.64 Å) und 1,2,6,8-TCDD, 1,2,6-TriCDD (8.54 Å) wurden nicht adsorbiert (siehe verschiedene effektive Höhen der PCDD in Tabelle 4.68 auf Seite 165). Die mono- und dichlorierten PCDD passen nicht in das Bild zur Beurteilung der selektiven Adsorption nach der Größe. Daher ist es nicht ein-

4 Ergebnisse und Diskussion

leuchtend, warum das 1-MCDD nicht adsorbiert wird, jedoch aber eine ganze Reihe anderer Kongenere, die ebenfalls unter anderem an der Position 1 substituiert sind, durchaus adsorbiert werden. Hier müssen die niedrigen Siedepunkte und die hohen Dampfdrücke der niederchlorierten PCDD berücksichtigt werden, aufgrund derer eventuell schon eine Desorption und damit ein Durchbruch zur nächsten Adsorptionsstufe erfolgen kann (siehe physikalische Daten ausgewählter PCDD in Tabelle 2.10 auf Seite 28).

Tabelle 4.31 zeigt die Adsorption der PCDF aus der Gruppe mittelgroßer Moleküle an SSZ-24. Hier gibt es aufgrund der geringeren Symmetrie des Moleküls eine höhere Anzahl an Isomeren, da z.B. die Positionen 1 und 4 oder 2 und 3 nicht identisch sind. Analog zu den hexachlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen wurde das 1,2,3,7,8,9-HxCDF (8.54 Å) adsorbiert und das 1,2,3,6,7,8-HxCDF (9.15 Å) nicht adsorbiert. Auch hier tritt häufig das Substitutionsmuster 1,6 bei den nicht adsorbierten Kongeneren auf, jedoch werden das 1,2,3,6,7-PCDF und das 1,2,6,7-TCDF, die auch dieses Substitutionsmuster besitzen, trotzdem adsorbiert. Im unteren Teil der Tabelle sind das 2,3,4,7,8-PCDF und das 2,3,4,6,7,8-HxCDF gegenübergestellt. Viele der nicht adsorbierten Kongenere besitzen hier das Substitutionsmuster 4,6, wobei das 3,4,6,7-TCDF als einziges Kongener mit diesem Substitutionsmuster eine Ausnahme bildet und dennoch im Versuch adsorbiert wurde. Unterschiede in der effektiven Höhe ergeben sich für das 2,3,4,7,8-PCDF (8.99 Å) und das 2,3,4,6,7,8-HxCDF (9.00 Å) kaum, jedoch könnten die sperrigeren in den Positionen 4 und 6 substituierten Kongenere in ihren Diffusionseigenschaften behindert sein.

An dieser Stelle wirft sich die Frage auf, mit welcher Genauigkeit sich die Zuordnung der Kongenere anhand der Retentionszeiten aus den Chromatogrammen treffen läßt. Für die toxikologisch relevanten, in den Positionen 2, 3, 7 und 8 substituierten Verbindungen, läßt sich anhand der intern mitvermessenen Standards eine exakte Zuordnung treffen. Die Zuordnung der übrigen Kongenere mit Hilfe von Literaturdaten bezüglich Retentionszeiten und Verteilungsmustern kann jedoch fehlerbehaftet sein. So ist bekannt, daß sich z.B. durchaus bei leicht geänderten Meßbedingungen die Retentionszeiten sehr nahe beieinander liegender Peaks vertauschen können. Würde man die Zuordnung der beiden Kongenere 3,4,6,7-TCDF und 2,3,4,8-TCDF vertauschen, so würde das zwar bezüglich der Eigenschaften der Adsorption ein einheitlicheres Bild ergeben, aber gerade diese beiden Kongenere liegen in ihren Retentionszeiten mehr als 100 Sekunden auseinander, was gegen eine Vertauschung spricht. Letztendlich müßte für jedes Kongener ein interner Standard mitvermessen werden um die Zuordnung mit absoluter Genauigkeit treffen zu können, was jedoch experimentell bezüglich der Verfügbarkeit der reinen Verbindungen schnell an Grenzen stoßen wird.

Vereinfacht läßt sich abschließend sagen, daß die PCDD/F der Gruppe kleiner Moleküle an ITQ-4 adsorbiert wurden. Jedoch trat hier ein beträchtlicher Durchbruch zur nächsten Adsorptionsstufe auf. Dies könnte durch die im Verhältnis zu den niedrigen Siedepunkten und hohen Dampfdrücken der niederchlorierten Verbindungen hohe Beladungstemperatur oder durch eine zu kurze Kontaktzeit des dioxinhaltigen Gasstroms an der Adsorptionsstufe zustande kommen. Die nicht vollständig an ITQ-4 adsorbierten Kongenere wurden an SSZ-24 adsorbiert. Außerdem wurden an SSZ-24 ein Teil der PCDD/F der Gruppe mittelgroßer Moleküle adsorbiert. Hier läßt sich für die effektive Höhe der PCDD/F keine definierte Grenze ziehen, bis zu der adsorbiert wird und ab wann nicht. Vielmehr weisen jene PCDD, die nicht an SSZ-24 adsorbiert werden, meist das Substitutionsmuster 1,6 bzw., für die PCDF, die Substitutionsmuster 1,6 und 4,6 auf. Es scheinen solche PCDD/F, die auch „optisch“ eine „sperrige“ Anordnung der Chlorsubstituenten zeigen, in ihren Adsorptions- und Diffusionseigenschaften gehindert zu sein. Schließlich werden die nicht an den vorigen beiden Adsorptionsstufen adsorbierten PCDD/F, insbesondere die PCDD/F der Gruppe großer Moleküle, an UTD-1 adsorbiert. Dieser ist aufgrund seiner Porenabmessungen befähigt, PCDD/F aller Größengruppen zu adsorbieren.

Günstig für die Adsorption der kompletten PCDD/F aus der Gruppe mittelgroßer Moleküle wäre wahrscheinlich ein 13er-Ring Zeosil. Ein solches ist jedoch bis jetzt nicht bekannt. An Zeosilen mit ungerader Anzahl an Siliciumatomen in der Pore wurde bis jetzt nur das 9er-Ring Zeosil SSZ-23 synthetisiert.^[234] Allgemein sind nur wenige Zeolithe mit 9er- und 7er-Ring Poren bekannt und es wurden noch keine 11er- und 13er-Ring Poren hergestellt.^[235]

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.30. Adsorption von PCDD aus der Gruppe mittelgroßer Moleküle an SSZ-24. Für die adsorbierten bzw. nicht adsorbierten Kongenere der PCDD sind die Substitutionsmuster in der Form untereinandergeschrieben, daß die entsprechenden chlorierten Positionen untereinanderstehen. Zu den obersten Kongeneren der Liste sind die Kalottenmodelle gezeichnet.

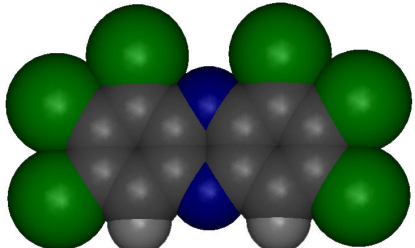
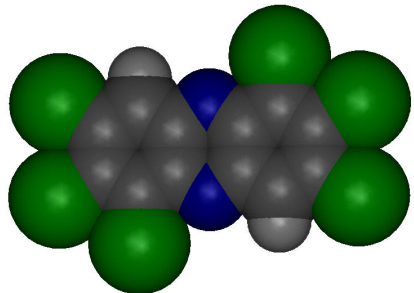
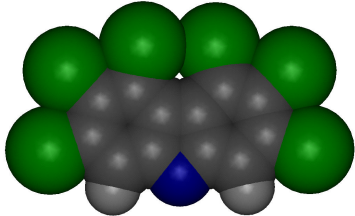
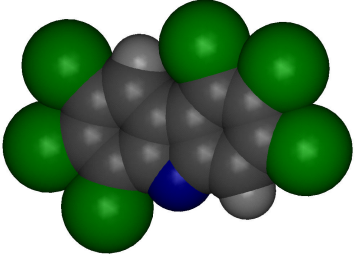
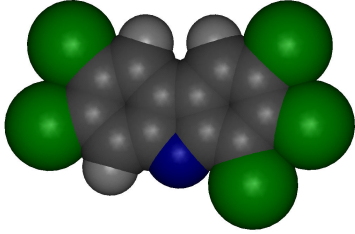
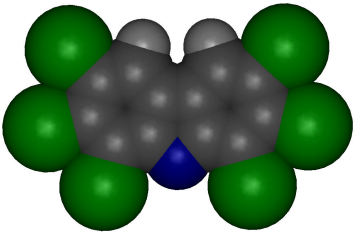
adsorbiert						nicht adsorbiert					
											
1	2	3	7	8	9	1	2	3	6	7	8
1	2	3		8	9	1	2	3	6	7	
1	2	3	7	8		1	2	3		7	9
1	2			8	9	1	2	3	6		8
1		3	7	8		1	2		6		8
1	2			8		1		3		7	9
1	2		7			1		3	6		8
1			7	8		1	2				9
1		3		8		1	2		6		
1	2					1	2	3			
1				8		1		3			9
						1		3	6		
						1			6		
						1		3			
						1					

Tabelle 4.31. Adsorption von PCDF aus der Gruppe mittelgroßer Moleküle an SSZ-24. Für die adsorbierten bzw. nicht adsorbierten Kongenere der PCDD sind die Substitutionsmuster in der Form untereinander geschrieben, daß die entsprechenden chlorierten Positionen untereinander stehen. Zu den obersten Kongeneren der Liste sind die Kalottenmodelle gezeichnet.

adsorbiert		nicht adsorbiert	
			
1 2 3	7 8 9	1 2 3	6 7 8
1 2 3	8 9	1 3	6 7 8
1 2 3	7 9	1 3	6 8
1 2 3	6 7	1 2	6 7 9
1 2	6 7	1	6 7
1 2	7 8	1 2	6
1 2 3		1 2	8
1 3	7	1 3	6
1 3	8	1	6
1 2		1	7
1	8	1 3	
		1	
			
2 3 4	7 8	2 3 4	6 7 8
3 4	6 7	2 3 4	6 7
2 3	6 7	2 3 4	6 8
2	6 7	2 3 4	6
2	6	2 3 4	8
3	6	2	4 6 7
		3	4 6
		2	4 6
		2	4 8
		2	4 7
		4	6
		4	

4.4.8 Übersicht

Die Sorptionseigenschaften der Zeosile in Bezug auf die größenselektive Adsorption der PCDD/F wurden in mehreren Versuchen untersucht.

In Versuch 1 wurde UTD-1 mit dem 1,2,3,4-TCDD als wenig giftige Modellschubstanz beladen. Zur Bestimmung der Konzentration war es möglich, das 1,2,3,4-TCDD sowohl durch Extraktion als auch durch einen Aufschluß der Probe in Lösung zu bringen. Die Adsorptionskapazität der Zeosile wird bei den verhältnismäßig geringen Beladungen mit den PCDD/F in den nächsten Versuchen bei weitem nicht erreicht werden.

In Versuch 2 wurde UTD-1 mit einem Isomerengemisch, das durch thermische Desorption aus Flugasche freigesetzt wurde, beladen. Es wurden alle Isomere vollständig an UTD-1 adsorbiert.

Um beurteilen zu können, ob die PCDD/F an der inneren oder äußeren Oberfläche der Zeosile adsorbiert wurden, wurde im Versuch 3 Silicalit-1 als erste Adsorptionsstufe in der Strömungsapparatur eingesetzt (siehe hierzu den Aufbau in Abbildung 3.10 auf Seite 66). Da die Porenabmessungen von Silicalit-1 zu klein für alle PCDD/F sind, würde eine hier gefundene Beladung für eine Adsorption an der äußeren Oberfläche sprechen. Da keine Beladung gefunden wurde, wird gefolgert, daß die Beladung der Zeosile generell im Inneren stattfindet.

In den Versuchen 4 bis 7 wurden ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 in Ampullen mit PCDD/F beladen. Daß hier alle Isomere gleichermaßen adsorbiert wurden, wird auf eine Adsorption an der äußeren Oberfläche während der Abkühlphase der Ampullen zurückgeführt, da hier das Erkalten in dioxinhaltiger Atmosphäre geschieht. Die Adsorptionsexperimente in Ampullen wurden nicht weiter verfolgt.

In Versuch 8 zeigte sich, daß auch CIT-5 bei der Beladung in der Strömungsapparatur fähig war, alle Isomere nahezu vollständig zu adsorbieren und damit aus der Gasphase zu entfernen.

Schließlich wurden in Versuch 9 die Erkenntnisse aus den vorigen Versuchen vereinigt und umgesetzt. Als Dioxinquelle wurde ein gereinigter Flugascheextrakt eingesetzt. Die Beladungstemperatur wurde auf 300 °C erhöht. Als Adsorptionsstufen in der Strömungsapparatur wurden ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 hintereinandergeschaltet. Die Extraktion der Proben erfolgte mit der ASE in mehreren Zyklen mit einer verlängerten stationären Phase. Es zeichnet sich ab, daß ein Teil der PCDD/F aus der Gruppe der kleinen Moleküle an ITQ-4 adsorbiert wird. Die PCDD/F aus der Gruppe mittelgroßer Moleküle lassen sich in zwei Untergruppen unterteilen, von denen eine an SSZ-24 adsorbiert wird und die andere nicht. Schließlich werden von UTD-1 alle an dieser Stelle im Gasstrom verbliebenen PCDD/F adsorbiert, insbesondere die PCDD/F aus der Gruppe großer Moleküle.

4.5 Terpene

Natürliches Carvon ist ein begehrter Aromastoff. Laut der Aromenverordnung gelten chemisch definierte Stoffe mit Aromaeigenschaften, die durch geeignete physikalische Verfahren (einschließlich der Destillation und Extraktion mit Lösungsmitteln) als auch durch enzymatische oder mikrobiologische Verfahren aus Ausgangsstoffen pflanzlicher oder tierischer Herkunft hergestellt wurden, als natürliche Aromastoffe. Dagegen ist das chemisch synthetisierte Carvon ein naturidentischer Aromastoff, dessen Marktwert um ein Vielfaches unter dem des natürlichen Carvons liegt. Die Transformation vom Limonen zum Carvon kann z.B. vom Pilz *Pleurotus sapidus*^[236] geleistet werden.

Die Isomere von Limonen und Carvon unterscheiden sich charakteristisch in ihrem Geruch. (R)-(+)-Limonen riecht nach Orange, während (S)-(-)-Limonen nach Zitrone riecht. Nach der Oxidation zum Carvon riecht das (S)-(+)-Carvon nach Kümmel und das (R)-(-)-Carvon nach Minze. In Abbildung 4.81 sind die Strukturformeln von Limonen und Carvon mit der zugehörigen Numerierung aufgezeichnet.

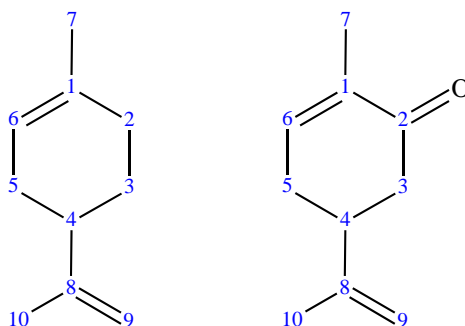


Abbildung 4.81. Struktur von Limonen (links) und Carvon (rechts).

Es gibt grundsätzlich drei Ansätze, bei denen eine Trennung von Limonen und Carvon oder ähnlichen Stoffpaaren erforderlich sein kann:

- Aufreinigung nach chemischer Synthese,
- Abtrennung von wertgebenden Bestandteilen aus pflanzlichen Rohmaterialien (Etherische Öle usw.),
- Abtrennung aus biotechnologischen Produktionsmedien.

Bisher erfolgte die Stoffgewinnung in der Regel extraktiv, die Stoffisolierung dann anschließend durch fraktionierte Destillation. Hier soll jetzt die Trennung aufgrund verschiedener Ad-

4 Ergebnisse und Diskussion

sorptionseigenschaften an ZSM-5 gezeigt werden. In einer Kooperation mit der Lebensmittelchemie der Universität Hannover wurden die von LATZA et al.^[9-12] experimentell gefundenen Ergebnisse durch Modellierungsrechnungen bestätigt.

4.5.1 Experimentelle Untersuchungen zur Adsorption von Limonen und Carvon an ZSM-5

Die Adsorption von Reinsubstanzen wurde von LATZA^[9] untersucht. Der Adsorptionskinetik der Gemischtadsorption von Limonen und Carvon an ZSM-5 1000 kann in Abbildung 4.82 entnommen werden, daß Limonen wesentlich schneller adsorbiert wird.

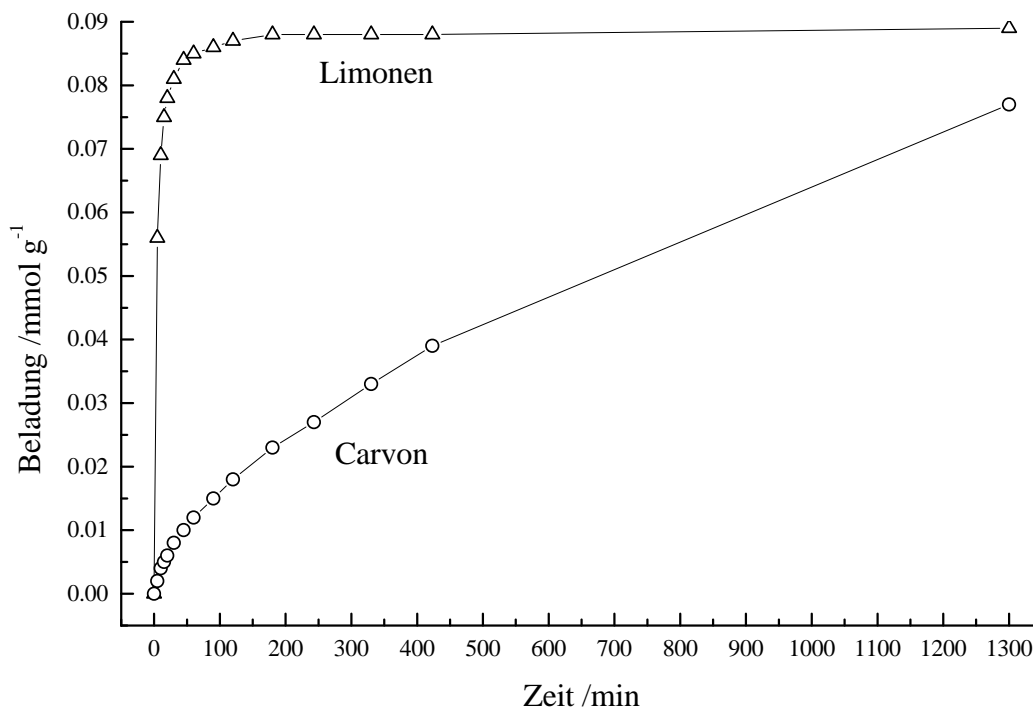


Abbildung 4.82. Adsorptionskinetik von Limonen und Carvon an ZSM-5 (aus LATZA^[9]).

Betrachtet man die bei 20 °C in wäßriger Lösung aufgenommenen Einzelisothermen, so erkennt man in Abbildung 4.83 deutliche Unterschiede in den Beladungsgraden von Limonen und Carvon an ZSM-5 mit den Modulen 150 bzw. 1000. Die Beladung von ZSM-5 mit dem hydrophoberen Limonen ist für beide Module höher als mit Carvon. Die Abnahme der Beladung mit Limonen beim Wechsel des Moduls von 1000 auf 150 läßt sich mit der steigenden

Hydrophilie des Zeolithen und damit der steigenden Wechselwirkung mit Wasser erklären. Für das im Vergleich zum Limonen hydrophilere Carvon nimmt die Beladung durch den Wechsel vom Modul 1000 nach 150 zu.

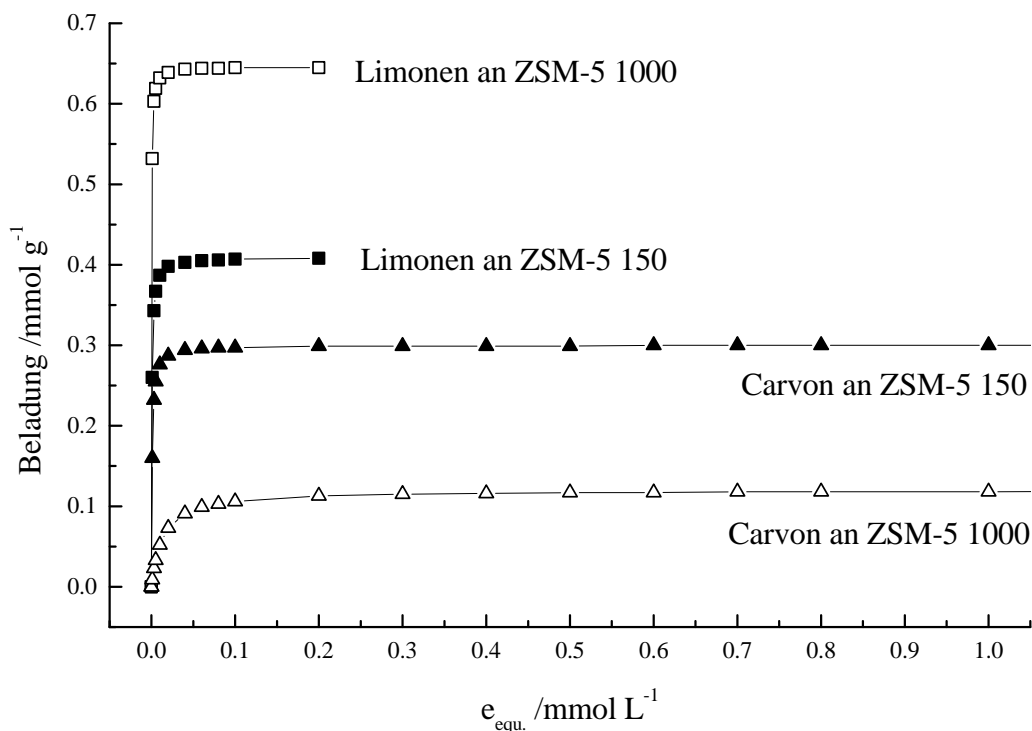


Abbildung 4.83. Einzelisothermen für die Beladung von ZSM-5 150 bzw. 1000 mit Limonen und Carvon (aus LATZA^[9]).

4.5.2 Modellierungsrechnungen zur Adsorption von Limonen und Carvon an ZSM-5

Die günstigsten Konformationen von (R)-(+)-Limonen und (S)-(+)-Carvon sind als Kalottenmodelle in Abbildung 4.84 gezeigt. Die berechnete Energie beträgt $-19,34 \text{ kcal/mol}$ für das (R)-(+)-Limonen und $-0,19 \text{ kcal/mol}$ für das (S)-(+)-Carvon. Durch die Oxidation des Limonen zum Carvon verzeichnet man eine Zunahme in der Breite von $6,6 \text{ \AA}$ beim Limonen zu $7,1 \text{ \AA}$ beim Carvon (gemessen von C2-H nach C6-H bzw. von C6-H nach C2=O). Die Länge der beiden Moleküle beträgt $\approx 8,1 \text{ \AA}$.

4 Ergebnisse und Diskussion

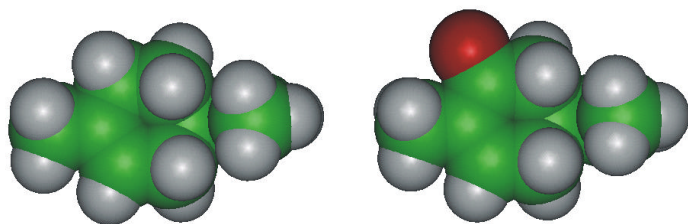


Abbildung 4.84. Kalottenmodell von (R)-(+)-Limonen (links) und (S)-(+)-Carvon (rechts).

Durch MC-Docking wurde für das (R)-(+)-Limonen und das (S)-(+)-Carvon die Position im Kanal bestimmt, für die sich eine minimale Wechselwirkungsenergie ergibt. In Abbildung 4.85 sind die Kalottenmodelle von Limonen und Carvon an der Stelle des globalen Minimums eingezeichnet. Die Blickrichtung ist hier entlang des geraden Kanals von MFI.

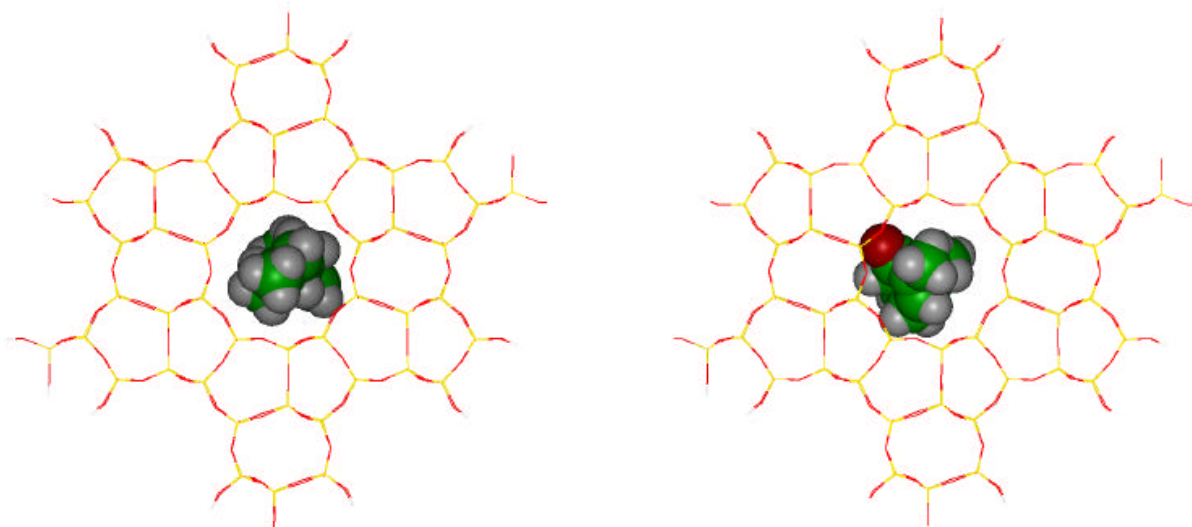


Abbildung 4.85. Strukturen der globalen Minima von Limonen (links) und Carvon (rechts) im MFI.

Durch Subtraktion der Energie des freien Gastes von der Energie des Wirt-Gast-Ensembles erhält man die Wechselwirkungsenergie. Diese ist als Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast zu sehen. Für Limonen in ZSM-5 beträgt die Wirt-Gast-Energie -37.70 kcal/mol. Zieht man die Energie für Limonen von -19.34 kcal/mol ab, erhält man die Wechselwirkungsenergie von -18.36 kcal/mol. Beim Carvon beträgt die Wirt-Gast-Energie -20.25 kcal/mol; minus einer Energie von -0.19 kcal/mol für das Carvon ergibt sich eine Wechselwirkungsenergie von -20.06 kcal/mol.

Eine weitere Möglichkeit des Auffindens von Minima der Wechselwirkungsenergie besteht darin, den Gast schrittweise durch den Kanal zu ziehen und nach jedem Schritt die Energie zu minimieren. Abbildung 4.86 zeigt die relative Energie von Limonen bzw. Carvon aufgetragen gegen die gezogenen Schritte. Da der Gast durch die Vorgabe des Pfades, entlang dem er gezogen wird, in seiner Bewegungsfreiheit gehindert ist, wird in einem zweiten Arbeitsgang nochmal jedes einzelne Gastmolekül minimiert. Jetzt kann es sich von seiner Ausgangsposition in alle Richtungen bewegen und wird auf dem günstigsten Weg ins nächstgelegene Minimum fallen. In Abbildung 4.87 ist die Energie aufgetragen, die für die einzelnen Schritte durch Minimierung der frei beweglichen Gastmoleküle erhalten wurde.

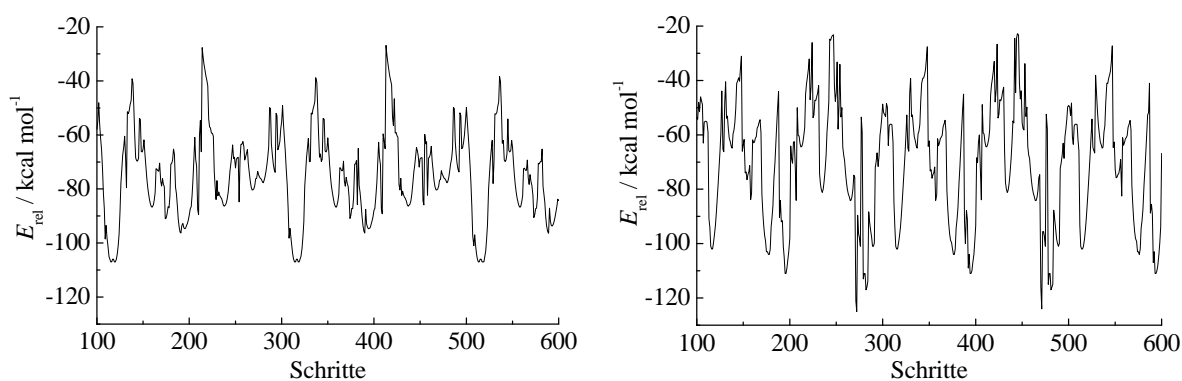


Abbildung 4.86. Relative Energie für Limonen (links) und Carvon (rechts), die schrittweise an C1 durch den linearen Kanal von MFI gezogen wurden.

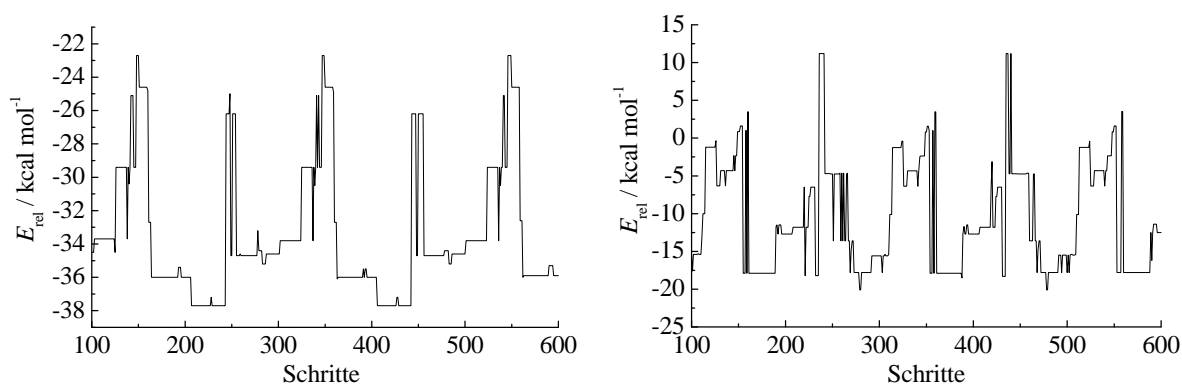


Abbildung 4.87. Minimierung der zuvor berechneten Schritte für Limonen (links) und Carvon (rechts).

Es ist zu erkennen, daß z.B. für Limonen im Bereich der Schritte von ca. 200 bis 250 (und eine Elementarzelle weiter von ca. 400 bis 450) die Gastmoleküle in das globale Minimum

4 Ergebnisse und Diskussion

gerutscht sind. Zur weiteren Auswertung werden die Schritte der Energie nach sortiert und die mit der niedrigsten Energie herausgeschrieben. Die Positionen der Gastmoleküle mit der am stärksten negativen Wechselwirkungsenergie mit dem Kanal von ZSM-5 sind in den Abbildungen 4.89 für Limonen und 4.90 für Carvon in der Seitenansicht als Kalottenmodelle dargestellt. Der Abstand zwischen den beiden Minima entspricht der einer Elementarzelle von ZSM-5 in der Richtung entlang des Kanals. Man erhält mit dieser Rechenmethode die gleichen Werte für die Wirt-Gast-Energie wie zuvor mit dem MC-Docking-Verfahren. Auch die Positionen der Gäste im Kanal von ZSM-5 stimmen mit den zuvor berechneten Positionen für die am stärksten negativen Wechselwirkungsenergien überein.

Nachdem nun die genauen Positionen der globalen Minima bekannt sind, kann der Diffusionsweg des Gasts von einem Minimum entlang des Kanals des Zeosils zum Minimum in der nächsten Elementarzelle berechnet werden. Aus der Differenz zwischen Minimum und dem auf dem Diffusionsweg auftretenden Maximum kann man mit dieser Methode näherungsweise die Aktivierungsenergie der Diffusionsenergie berechnen, die der größten Barriere entspricht, die der Gast auf seinem Weg von einem ins nächste Minimum überwinden muß. Abbildung 4.88 zeigt die Aktivierungsenergie der Diffusion für Limonen und Carvon. Diese beträgt für Limonen ca. 16 kcal/mol und für Carvon ca. 37 kcal/mol. Diese Werte sind mit geringerer Genauigkeit als die übrigen Ergebnisse angegeben und lediglich als Abschätzung zu verstehen. Das Auffinden des exakten Maximums ist nicht möglich, da während der Minimierung die Gastmoleküle von dieser Position wegrutschen. Es wurde versucht, dies durch Fixieren einzelner Atome des Gastmoleküls zu verhindern. Dazu wurden nacheinander die Atome C4, C1, C8 und C7 (im Diagramm nicht ausgefüllte Punkte) bzw. in der umgekehrten Reihenfolge C7, C8, C1 und C4 (im Diagramm ausgefüllte Punkte) fixiert und jeweils die Energien der 200 Schritte minimiert, die man benötigt, um vom globalen Minimum einer Elementarzelle zum globalen Minimum der nächsten Elementarzelle zu kommen. Die unterschiedlichen Reihenfolgen in der Fixierung wurden gewählt, da bei diesem provisorischen Behelf des Festhaltens in z-Richtung durch Fixierung einzelner Atome Artefakte auftreten können, wie z. B. der Peak bei Schritt 140 für Limonen. Noch deutlicher zeigen sich diese Artefakte für den Diffusionsweg von Carvon.

Vergleicht man die Wege, die die Gastmoleküle durch den Kanal von ZSM-5 nehmen, erkennt man, daß das Limonen im Vergleich zum Carvon relativ geradlinig durch den Kanal diffundiert. In den Abbildungen 4.89 und 4.90 sind die Diffusionspfade von Limonen und Carvon in ZSM-5 gezeigt. Das in seinen Abmessungen etwas größere Carvon scheint auf seinem Weg stärker als das Limonen behindert zu sein, da es sich in dem gezeigten berechneten Diffusionsweg häufiger umorientiert oder sprunghaft den Platz wechselt.

Diese berechneten Daten stehen im Einklang mit den experimentellen Untersuchungen,

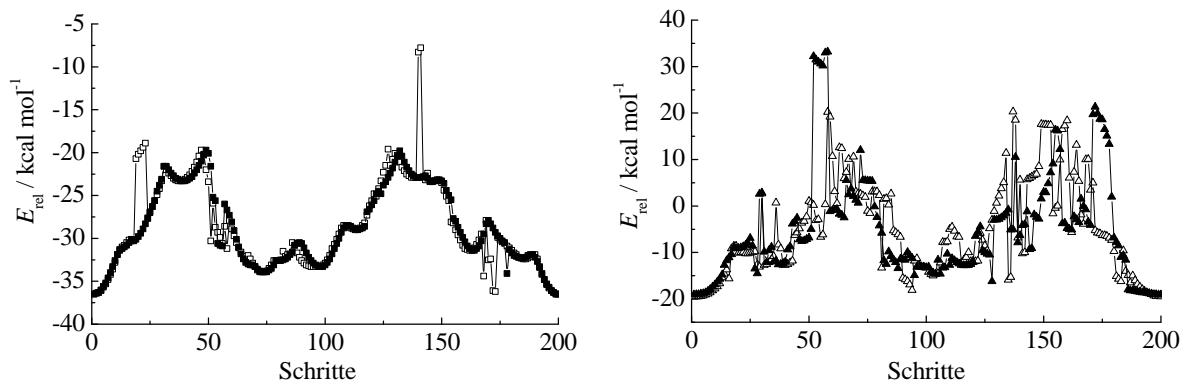


Abbildung 4.88. Aktivierungsenergie der Diffusion für Limonen (links) und Carvon (rechts).

nach denen das Limonen wesentlich schneller adsorbiert wird. Das Carvon muß mit 37 kcal/mol eine höhere Aktivierungsenergie als das Limonen mit 16 kcal/mol aufbringen und zeigt deshalb eine langsamere Diffusion. Durch die höhere Wechselwirkungsenergie von $E_{\text{WW}} = -20.06$ kcal/mol wird das Carvon stärker als das Limonen mit einer Wechselwirkungsenergie von $E_{\text{WW}} = -18.36$ kcal/mol adsorbiert, so daß es eher weitere Gastmoleküle, die in den Kanal eindringen wollen, blockieren kann.

Was bis jetzt noch nicht betrachtet wurde, ist das Lösemittel, in dem sich sowohl der Gast als auch der Wirt befinden. Die bisherigen Rechnungen entsprechen der Adsorption aus der Gasphase. Die Wechselwirkungsenergie von Limonen-Wasser beträgt -19 kcal/mol und die von Carvon-Wasser -52 kcal/mol. Berechnet wurden diese Wechselwirkungsenergien, indem zufällig Wassermoleküle um den Gast herum verteilt wurden. Daher sind diese Werte mit einem relativ großen Fehler behaftet. Betrachtet man noch einmal die zuvor erhaltenen Wechselwirkungsenergien von Limonen in MFI mit -18.36 kcal/mol und Carvon in MFI mit -20.06 kcal/mol, so muß für den Wechsel von Carvon aus der wässrigen Phase in den Zeolithen und das damit verbundene Abstreifen der Hydrathülle eine Energie von 32 kcal/mol aufgewendet werden. Für Limonen ist diese Energiebilanz relativ ausgeglichen. Auch dies würde für eine begünstigte Adsorption von Limonen sprechen.

Eine Zusammenfassung aller relevanten Energien ist in Abbildung 4.91 gezeigt. Betrachtet man die unteren beiden Säulen mit dem System Gast-Wasser, so erscheint die niedrigere Wechselwirkungsenergie von Carvon-Wasser für das polarere Carvon im Vergleich zum weniger polaren Limonen als vernünftig. In den mittleren beiden Säulen vollzieht sich sozusagen der Übergang aus der wässrigen Phase in den Zeolithen. Dieser ist für Limonen verhältnismäßig günstig, da vom Übergang von Limonen-Wasser zu Wirt-Limonen nur die Differenz der Wechselwirkungsenergien von weniger als 1 kcal/mol aufgewendet werden muß. Für Carvon muß

4 Ergebnisse und Diskussion

hier entsprechend eine Energie von 32 kcal/mol aufgewendet werden. Dies sollte ein Grund sein, warum die Adsorption von Limonen aus wässriger Lösung an ZSM-5 begünstigt ist. Vergleicht man nur die Wechselwirkungsenergien des Wirt-Gast-Systems, so wird Carvon aufgrund der niedrigeren Wechselwirkungsenergie sogar fester adsorbiert. Daher wäre bei einer Adsorption aus der Gasphase das Carvon energetisch bevorzugt. In den obersten beiden Säulen ist schließlich die Aktivierungsenergie für die Diffusion angegeben. Da Carvon eine um 21 kcal/mol höhere Aktivierungsenergie überwinden muß, wird hier die Diffusion langsamer als bei Limonen ablaufen.

Die schnellere Beladung von ZSM-5 mit Limonen aus wässriger Lösung könnte zur Trennung eines Stoffgemisches aus Limonen und Carvon benutzt werden, wie es bei der Synthese von Carvon durch Oxidation von Limonen entstehen könnte. Durch die schnellere Adsorption von Limonen könnte dieses von dem Produkt abgetrennt werden und später eventuell zur weiteren Nutzung durch Extraktion aus dem Zeolithen wiedergewonnen werden.

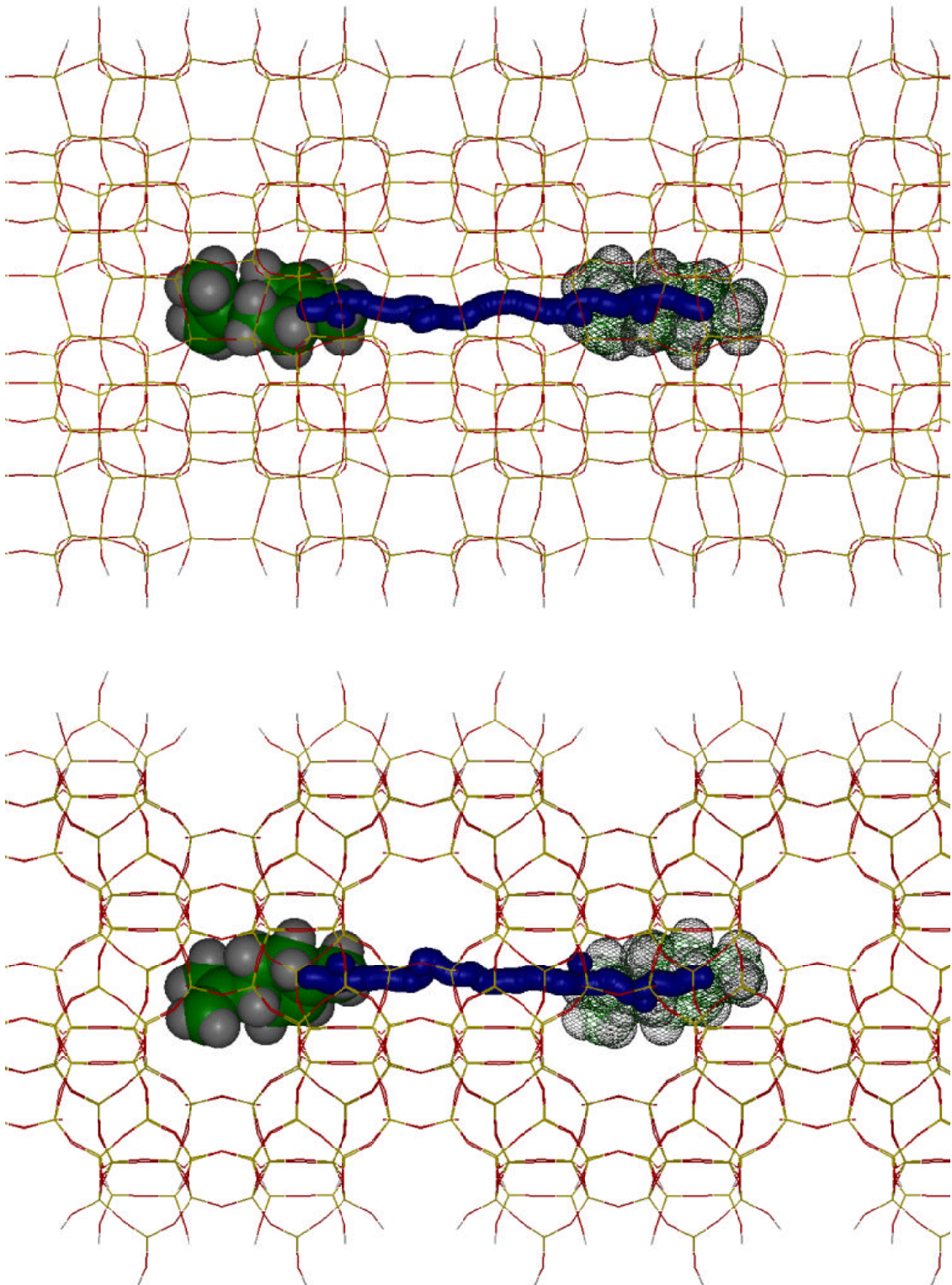


Abbildung 4.89. Diffusionsweg von Limonen im MFI. Der lineare Kanal des MFI, in dem sich das Limonen bewegt, verläuft horizontal. Die Projektionsrichtungen sind [001] (oben) und [100] (unten).

4 Ergebnisse und Diskussion

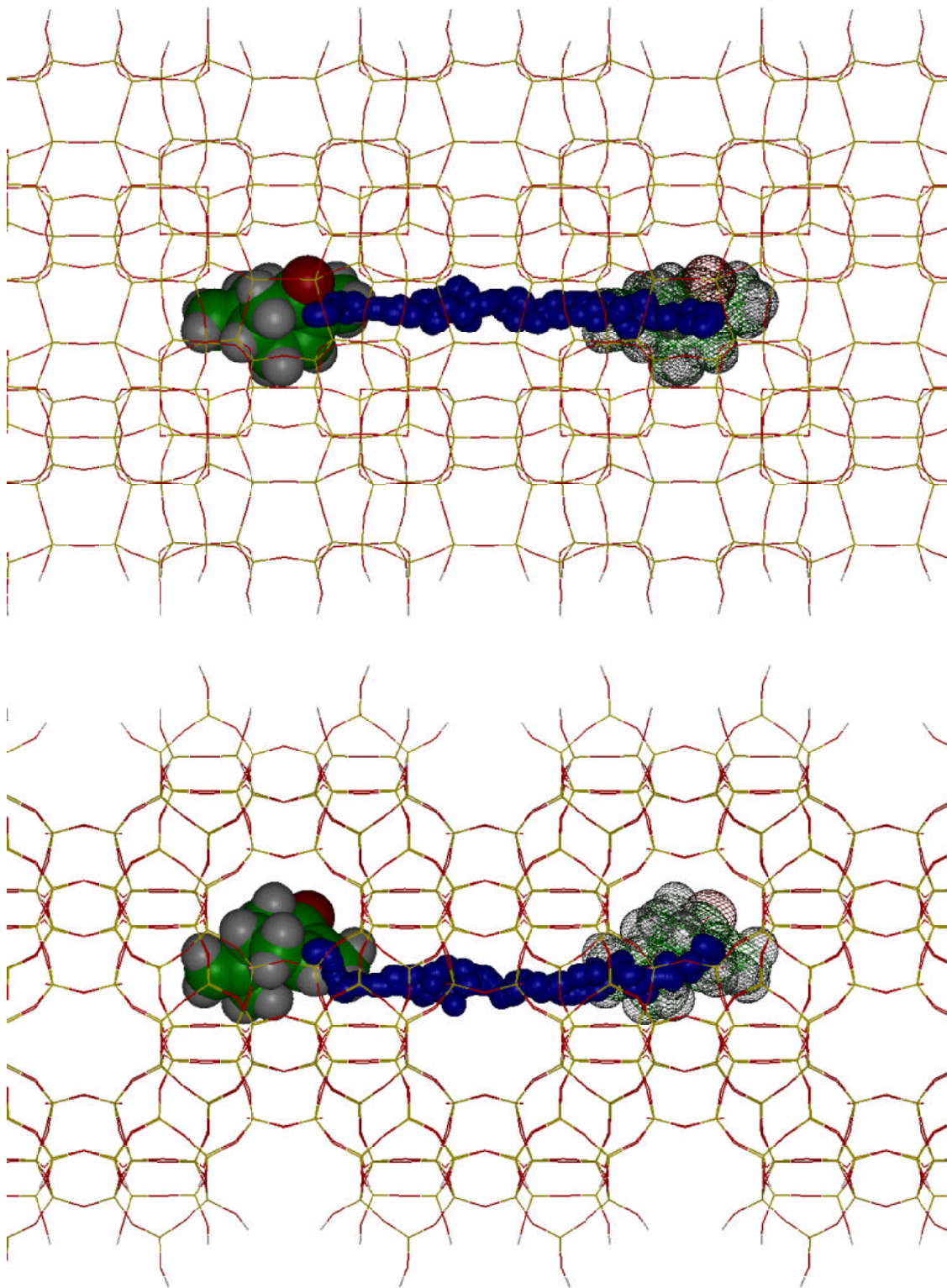
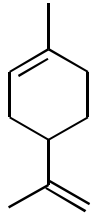


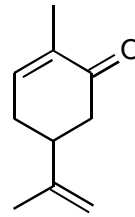
Abbildung 4.90. Diffusionsweg von Carvon im MFI. Der lineare Kanal des MFI, in dem sich das Carvon bewegt, verläuft horizontal. Die Projektionsrichtungen sind [001] (oben) und [100] (unten).

Limonen



E_A
16

Carvon



E_A
37

$E_{\text{Wirt-Gast}}$	E_{ww}
	-18.36
-37.70	E_{Gast}
	-19.34

$E_{\text{Wirt-Gast}}$	E_{ww}
	-20.06
-20.25	E_{Gast}
	-0.19

$E_{\text{Gast-Wasser}}$	E_{ww} -19.04
	E_{Gast} -19.34
	E_{Wasser}
-3112.17	-3073.79

$E_{\text{Gast-Wasser}}$	E_{ww}
	-51.77
	E_{Gast} -0.19
-3071.95	E_{Wasser}
	-3019.99

Abbildung 4.91. Charakteristische Energie-Werte für die Adsorption von Limonen (links) und Carvon (rechts) im MFI (in kcal/mol).

4 *Ergebnisse und Diskussion*

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Adsorption organischer Moleküle an Zeosile. Da die verwendeten Zeosile nicht kommerziell erhältlich sind, wurden sie im Labormaßstab durch Hydrothermalsynthesen hergestellt. Ausgehend von Literaturvorschriften war meistens eine Optimierung der Syntheseparameter notwendig, um die reinen Phasen der kristallinen Produkte in entsprechender Ausbeute zu erhalten. Hier zeichnet sich der Trend ab, daß dem Experimentator mit zunehmender Ringgröße der Zeosile gesteigertes Geschick abverlangt wird. Es wurden die Zeosile Silicalit-1, Theta-1, ZSM-12, ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 hergestellt und charakterisiert. Durch die Synthese im Fluoridmedium können oft Produkte mit höherer Kristallinität erhalten werden. So konnten unter Anwendung einer Synthesetechnik im Fluoridmedium, bei der die Silicatquelle nur äußerst langsam mobilisiert wird, die ersten Kristalle von UTD-1F erhalten werden, die für röntgenographische Einkristalluntersuchungen geeignet waren. Eine Verfeinerung der Einkristalldaten bestätigt die von WESSELS et al.^[145,237] beschriebene Struktur, die aus der Rietveldverfeinerung von Pulverbeugungsdaten unter Miteinbeziehung von Textureffekten erhalten wurde.

Die in der Flugasche einer Müllverbrennungsanlage enthaltenen polychlorierten Dibenzop-dioxine (75 Kongenere) und polychlorierten Dibenzofurane (135 Kongenere), die sich je nach Stellung und Anzahl von Chlorsubstituenten in drei Größenklassen einteilen lassen, sollten anhand ihrer Größe spezifisch an verschiedene Zeosile adsorbiert werden. Als weitere organische Sorbate wurden das Anthracen, 9-Methylantracen und 9,10-Dimethylantracen untersucht, die als ungiftige Modellsubstanzen für diese drei Größenklassen dienen.

Durch Berechnung der Moleküldynamik ausgewählter Vertreter aus diesen Größenklassen kann für die effektive Höhe dieser Moleküle, die sich aus dem Abstand der Atome an den Positionen 1 und 4 plus jeweils den entsprechenden Ionenradien zusammensetzt, eine Wahrscheinlichkeitsverteilung angegeben werden. Interessant sind die kleinsten auftretenden effektiven Höhen, die ca. 0.2 Å unter den statischen Abmessungen liegen und somit für die Beurteilung der Größenselektivität eine entscheidende Rolle spielen. Moleküle, die aufgrund ihrer Größe

5 Zusammenfassung und Ausblick

nicht in die Poren der jeweiligen Zeosile passen, können auch nicht adsorbiert werden. Für die als Adsorber eingesetzten Zeosile ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 wurde die Gerüstynamik bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Der größte auftretende effektive Porendurchmesser ist interessant, um zu beurteilen, bis zu welcher effektiven Höhe Gastmoleküle maximal adsorbiert werden können und beträgt in der Rechnung bei 573 K für ITQ-4 ca. 7.5 Å, für SSZ-24 ca. 8.0 Å, für CIT-5 ca. 9.5 Å und für UTD-1 ca. 11.5 Å. Vergleicht man die in Tabelle 5.1 angegebenen Bereiche der effektiven Höhen der drei Größenklassen der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und -furane mit den effektiven Porendurchmessern der Zeosile, so kann man mit Gewißheit sagen, daß im UTD-1 die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und -furane aller Größenklassen Platz finden werden. Für CIT-5 erwartet man theoretisch die Adsorption

Tabelle 5.1. Größenbereiche für die in drei Größenklassen eingeteilten polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und -furane.

	Dibenzo- <i>p</i> -dioxine	Dibenzofurane
Gruppe kleiner Moleküle	7.1–7.5 Å	7.4–7.9 Å
Gruppe mittelgroßer Moleküle	8.3–8.8 Å	8.4–8.7 Å
Gruppe großer Moleküle	9.6–10.1 Å	9.1–9.9 Å

der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und -furane aus den Gruppen kleiner und mittelgroßer Moleküle sowie einen Teil der polychlorierten Dibenzofurane aus der Gruppe großer Moleküle, für SSZ-24 die Adsorption der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und -furane aus der Gruppe kleiner Moleküle und für ITQ-4 die Adsorption der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine sowie einen Teil der polychlorierten Dibenzofurane aus der Gruppe kleiner Moleküle. In einem Experiment, in dem die Zeosile CIT-5 und UTD-1 als hintereinandergeschaltete Adsorptionsstufen von einem dioxinbeladenen Trägergasstrom durchströmt wurden, stellte sich heraus, daß nahezu alle Isomere bereits an der ersten Adsorptionsstufe von CIT-5 fast vollständig adsorbiert wurden. In einem weiteren Experiment waren die Zeosile ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 in dieser Reihenfolge hintereinandergeschaltet. Die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und -furane der Gruppe kleiner Moleküle wurden teilweise an der ersten Adsorptionsstufe ITQ-4 adsorbiert. Die nicht vollständige Adsorption (Durchbruch) kann hier mit den im Vergleich zu den höherchlorierten Kongeneren relativ niedrigen Siedepunkten und hohen Dampfdrücken der niederchlorierten Verbindungen erklärt werden. Die aufgrund der angestellten Überlegungen unerwartete Adsorption der polychlorierten Furane kann dadurch erklärt werden, daß es sich bei der Gruppe der Dibenzo-*p*-dioxine und -furane nicht um kugelförmige Moleküle handelt, wodurch diese platzsparendere Anordnungen in den Poren der Zeosile finden können. Zudem beschreiben die effektiven Porendurchmesser nur das kleinste Zugangsfenster zu den Kanälen

der Zeosile, so daß nur eine kurzzeitige Deformation der Wirtstruktur oder des Gastes nötig wäre, um die Diffusion des Gastes in den Kanal des Wirtes zu ermöglichen. An der zweiten Adsorptionsstufe SSZ-24 wurden die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und -furane der Gruppe kleiner Moleküle adsorbiert, die nicht schon zuvor an ITQ-4 adsorbiert wurden. Aus der Gruppe mittelgroßer Moleküle, die in zwei Untergruppen unterteilt wurde, wurde eine an SSZ-24 adsorbiert. Die andere Untergruppe mittelgroßer Moleküle wurde zusammen mit der Gruppe großer Moleküle an der dritten Adsorptionsstufe UTD-1 adsorbiert.

Es ist also möglich, aus einem Gasstrom, der ein Gemisch aus verschiedenen großen Molekülen enthält, durch das sequentielle Durchlaufen von Adsorptionsstufen aus Zeosilen mit unterschiedlichen Porenabmessungen gröbenselektiv Moleküle zu adsorbieren. Bei einem einfachen Zwei-Stufen-System werden an der ersten Stufe mit dem kleinporigen Adsorber alle Moleküle bis zu einer bestimmten Größe adsorbiert, die restlichen passieren diese Stufe und können an der zweiten Stufe von einem großporigen Adsorber aufgenommen werden. Die Trennung der mono- bis octachlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und -furane in einem Versuchsaufbau erweist sich aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte und Dampfdrücke der Verbindungen jedoch als schwierig, da zum einen bei hohen Temperaturen die niederchlorierten Isomere von den Adsorberstufen bereits wieder desorbiert werden können und zum anderen bei zu niedrigen Temperaturen die höherchlorierten Isomere an der äußeren Oberfläche der Adsorbermaterialien kondensieren.

Mit den Zeosilen ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 wurden Adsorptionsexperimente mit den Reinsubstanzen Anthracen, 9-Methylantracen und 9,10-Dimethylantracen in Ampullen durchgeführt. Der Platzbedarf der Methylgruppe der Anthracenderivate entspricht ungefähr dem eines Chlorsubstituenten, so daß die drei Anthracene als ideale Größenmodelle für die drei Größenklassen der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine dienen. Im Gegensatz zu den polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und -furanen, die aufgrund ihrer Toxizität nur in geringen Beladungsgraden hergestellt wurden, waren mit den Anthracenen auch Untersuchungen an hohen Beladungsgraden möglich. So fand man durch thermogravimetrische Untersuchungen eine nahezu vollständige Beladung aller vier Zeosile mit Anthracen, für SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 mit 9-Methylantracen sowie für UTD-1 mit 9,10-Dimethylantracen. Unter bestimmten Beladungsbedingungen erhielt man auch eine Adsorption von 9-Methylantracen an ITQ-4, was aufgrund theoretischer Überlegungen nicht vermutet worden wäre. Der Grund ist der gleiche wie zuvor bei den Dioxinen, nämlich die nicht kugelförmige Gestalt der Anthracene, die eine platzsparendere Anordnung in den Poren ermöglicht und das Hindurchschlängeln der Gastmoleküle durch die Zugangsfenster der Zeosile in die Kanäle.

Durch fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen konnte für die Insertionsverbindung

5 Zusammenfassung und Ausblick

von Anthracen in UTD-1 eine Excimeremission nachgewiesen werden, da nur die Kanäle von UTD-1 groß genug sind, so daß sich zwei Anthracenmoleküle parallel übereinander orientieren können und Excimere bilden.

Ein Trennverfahren eines Gemischs von Limonen und Carvon aus wäßriger Lösung an dem Zeolith ZSM-5 wurde in einer Kooperation mit dem Institut für Lebensmittelchemie der Universität Hannover untersucht. Die experimentell gefundene schnellere Adsorption von Limonen an ZSM-5 konnte durch Modellierungsrechnungen bestätigt werden. Bewegt man das Gastmolekül von der Position mit minimaler Wechselwirkungsenergie zwischen Gast und Wirt in der Elementarzelle von ZSM-5 schrittweise durch den Kanal des Zeolithen bis zur Position des Minimums in der nächsten Elementarzelle, so findet man für das Carvon eine größere Aktivierungsenergie der Diffusion. Da das Carvon auf diesem Weg eine größere (Energie-)Barriere überwinden muß, erklärt sich die langsamere Adsorption im Vergleich zum Limonen.

Oft wäre es nützlich eine schnelle vor-Ort-Messung der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane durchführen zu können. Denn die Zeit die zwischen Probenahme und Meßergebnis liegt, beträgt aufgrund der aufwendigen Probenaufarbeitung mindestens einen Tag und ist zudem nur in einem speziell dafür ausgerüsteten Labor möglich. Durch Präparation einer dünnen Zeolithschicht auf einer Quarzkristall-Mikrowaage gelang es BEIN et al.^[238,239] Sensoren herzustellen, die eine hohe Selektivität in Bezug auf die zu detektierenden Moleküle aufweisen. Würde man eine dünne Schicht eines Zeosils auf einer Quarzkristall-Mikrowaage präparieren, so könnte man einen Sensor herstellen, der spezifisch auf hydrophobe Moleküle einer bestimmten Größe anspricht. Mit dem Zeosil ITQ-4 wäre die selektive Adsorption der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane aus der Gruppe kleiner Moleküle möglich. In diesem Größenbereich läge speziell das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin, das die höchste Toxizität der Verbindungsklasse der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane aufweist. Wollte man die gesamte Gruppe der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane adsorbieren, so würde sich aufgrund der entsprechend großen Porenabmessungen das Zeosil UTD-1 anbieten. Durch die Massezunahme bei der Adsorption der Moleküle in die auf den Schwingkristall aufgetragene Zeosilschicht könnte so *online* der Gehalt eines Gasstroms hinsichtlich spezifischer Moleküle untersucht werden.

Interessant wäre es eventuell, die Adsorptionseigenschaften der Zeosile in einer chromatographischen Anwendung für analytische Zwecke zu testen, wie z.B. als Füllung für eine HPLC-Säule. Denkbar wäre auch die Adsorption großer Moleküle, wie Proteine, die selbst nicht vollständig in die Poren der Zeosile passen, jedoch mit einer Seitenkette in die Kanäle der Zeosile eindringen könnten und dadurch aus einer Mischung mit unterschiedlichen Molekülen „erkannt“ werden könnten.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Bornman, R. Dagani und R. L. Rawls, 75 Years of Chemical Research. Chemistry Crystallizes into Modern Science, in: M. Jacobs und R. M. Baum (Herausgeber), 75th Anniversary Issue, Band 76 von *Chemical and Engineering News*, American Chemical Society, Washington DC, **1998**.
- [2] A. K. Cheetham, G. Férey und T. Loiseau, Anorganische Materialien mit offenen Gerüsten, *Angewandte Chemie, International Edition* **1999**, 37, 2122–2126.
- [3] A. J. Ramos, E. Hernández, J. M. Plá-Delfina und M. Merino, Intestinal Adsorption of Zearalenone and in Vitro Study of Non-Nutritive Sorbent Materials, *International Journal of Pharmaceutics* **1996**, 128, 129–137.
- [4] T.-A. Morris und K. Huddersman, Gas and Liquid Phase Sorption Studies of Lindane on NaY and MCM-41 Molecular Sieves, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, 1, 4673–4680.
- [5] M. Y. Berezin, J. M. Dzenitis, B. M. Hughes und S. V. Ho, Separation of Sterols Using Zeolites, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, 3, 2184–2189.
- [6] S. Munsch, M. Hartmann und S. Ernst, Adsorption and Separation of Amino Acids from Aqueous Solutions on Zeolites, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2001**, 19, 1978–1979.
- [7] J. A. Horsley, J. D. Fellmann, E. G. Derouane und C. M. Freeman, Computer-Assisted Screening of Zeolite Catalysts for the Selective Isopropylation of Naphthalene, *Journal of Catalysis* **1994**, 147, 231–240.
- [8] Y. Nakazaki, N. Goto und T. Inui, Simulation of Dynamic Behaviours of Simple Aromatic Hydrocarbons inside the Pores of a Pentasil Zeolite, *Journal of Catalysis* **1992**, 136, 141–148.

- [9] E. Latza, Biotechnologie von Aromastoffen: Transformation von α -Pinen mit *Pseudomonas fluorescens* NCIBM 11671 und Trennverfahren mit Zeolithen, Dissertation, Universität Hannover, **1999**.
- [10] W. Treffenfeldt, H. Vollmer, A. Preuß, R. G. Berger, U. Krings und E. Latza, Verfahren zur selektiven Anreicherung und Trennung aromawirksamer Moleküle durch Adsorption, *Patentschrift DE19835542.2* **1998**.
- [11] E. Latza, U. Krings, A. Preuß, W. Treffenfeldt, H. Vollmer und R. G. Berger, Zeolithe zur Isolierung und Aufreinigung von Aromastoffen aus komplexen Stoffgemischen, *Dechema Jahrestagung* **1999**.
- [12] U. Krings, M. Gehrke, E. Latza und R. G. Berger, Frontiers of Flavour Science, in: P. Schieberle und K.-H. Engel (Herausgeber), Flavour Separation by Adsorption, Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Garching, **2000**.
- [13] F. Marlow und J. Caro, On the Anisotropy of the Optical Properties of Zeolites Loaded with Organic Molecules, *Zeolites* **1992**, 12(4), 433–434.
- [14] J. Caro, F. Marlow und M. Wübbenhorst, Chromophore-Zeolite Composites: The Organizing Role of Molecular Sieves, *Advanced Materials* **1994**, 6(5), 413–416.
- [15] D. H. Everett, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units: Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry - Part 1: Colloid and Surface Chemistry, *Pure and Applied Chemistry* **1972**, 31, 577–638.
- [16] J. Rouquérol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pericone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing und K. K. Unger, Recommendations for the Characterization of Porous Solids, *Pure and Applied Chemistry* **1994**, 66, 1739–1758.
- [17] R. K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley, New York, **1979**.
- [18] F. Janowski und W. Heyer, Poröse Gläser, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1982**.
- [19] P. Behrens, Microporous Inorganic Solids, *Advanced Materials* **1993**, 5, 127–132.
- [20] R. A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly und N. Gangas, Pillared Clays and Pillared Layered Solids, *Pure and Applied Chemistry* **1999**, 71(12), 2367–2371.

- [21] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli und J. S. Beck, Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid Crystal Template Mechanism, *Nature* **1992**, 359, 305–312.
- [22] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins und J. L. Schlenker, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114(27), 10834–10843.
- [23] W. F. Maier, I.-C. Tilgner, M. Wiedorn und H.-C. Ko, Preparation and Characterization of Microporous Metal Oxides, *Advanced Materials* **1993**, 5, 726–730.
- [24] W. F. Maier, J. A. Martens, S. Klein, J. Heilmann, R. Parton, K. Vercruyssen und P. A. Jacobs, Formselektive Katalyse mit mikroporösen Mischoxiden, *Angewandte Chemie* **1996**, 108, 222–224.
- [25] F. Liebau, H. Gies, R. P. Gunawardane und B. Marler, Classification of Tectosilicates and Systematic Nomenclature of Clathrate Type Tectosilicates: A Proposal, *Zeolites* **1986**, 6, 373–377.
- [26] H. Gies, B. Marler und U. Werthmann, Synthesis of Porosils: Crystalline Nanoporous Silicas with Cage- and Channel-Like Void Structures, in: *Molecular Sieves*, Band 1, Springer-Verlag, Berlin, **1998**, Seiten 35–64.
- [27] L. Puppe und W. Büchner, Zeolithe-Strukturen, Synthesen, Anwendungen, *Naturwissenschaften* **1984**, 71, 192–198.
- [28] L. Puppe, Zeolithe-Eigenschaften und technische Anwendungen, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, 20(4), 117–127.
- [29] I. Petrovic, A. Navrotsky, M. E. Davis und S. I. Zones, Thermochemical Study of the Stability of Frameworks in High Silica Zeolites, *Chemistry of Materials* **1993**, 5, 1805–1813.
- [30] J. Patarin, M. Souillard, H. Kessler, J. L. Guth und M. Diot, Enthalpie standard de formation d'échantillons zeolithiques de type MFI. Stabilisation de cette structure par les cations tetra-, tri- et dipropylammonium, *Thermochimica Acta* **1989**, 146, 21–38.
- [31] G. K. Johnson, I. R. Tasker, D. A. Howell und J. V. Smith, Thermodynamic Properties of Silicalite SiO₂, *Journal of Chemical Thermodynamics* **1987**, 19, 617–632.

- [32] P. Vieillard, Relation entre structure et paramètres thermodynamiques des phases de la silice, *Bulletin de Minéralogie* **1986**, 109(3), 219–238.
- [33] R. A. Robie, B. S. Hemingway und J. R. Fisher, Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures, U.S. Geological Survey Bulletin 1452, United States Government Printing Office, Washington DC, **1978**.
- [34] P. Richet, Y. Bottinga, L. Denielou, J. P. Petit et C. Tequi, Thermodynamic Properties of Quartz, Cristobalite and Amorphous SiO₂: Drop Calorimetry Measurements between 1000 and 1800 K and a Review from 0 to 2000 K, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1982**, 46, 2639–2658.
- [35] CODATA Task Group, CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics, *Journal of Chemical Thermodynamics* **1976**, 8, 603–605.
- [36] P. Bettermann und F. Liebau, The Transformation of Amorphous Silica to Crystalline Silica under Hydrothermal Conditions, *Contributions to Mineralogy Petrology* **1975**, 53, 25–36.
- [37] H. Gies und B. Marler, The Structure-Controlling Role of Organic Templates for the Synthesis of Porosils in the System SiO₂/Template/H₂O, *Zeolites* **1992**, 12, 42–49.
- [38] M. E. Davis und R. F. Lobo, Zeolite and Molecular Sieve Synthesis, *Chemistry of Materials* **1992**, 4, 756–768.
- [39] R. P. Gunawardane, H. Gies und F. Liebau, The Effect of Help Gases on the Formation and Stability of Clathrasils, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1987**, 546, 189–198.
- [40] F. Liebau, Zeolites and Clathrasils – Two Distinct Classes of Framework Silicates, *Zeolites* **1983**, 3, 191–193.
- [41] P. Behrens, G. van de Goor und C. C. Freyhardt, Structure-Determining C-H ··· O-Si Hydrogen Bonds in Cobalticinium Fluoride Nonasil, *Angewandte Chemie, International Edition* **1995**, 34, 2680–2682.
- [42] K. Ballschmiter und R. Bacher, Dioxine: Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane, VCH Verlag, Weinheim, **1996**.

- [43] F. Korte, Lehrbuch der Ökologischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 3. Auflage, **1992**.
- [44] O. Hutzinger, M. Fink und H. Thoma, PCDD und PCDF: Gefahr für Mensch und Umwelt?, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, 20, 165–170.
- [45] M. Senma, Z. Taira, T. Taga und K. Osaki, Dibenzo-*p*-dioxin, *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications* **1973**, 3, 311–314.
- [46] A. W. Cordes und C. K. Fair, Dibenzo-*p*-dioxin, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science* **1974**, 30, 1621–1623.
- [47] P. Singh und J. D. McKinney, Dibenzo-*p*-dioxin: A Refinement, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science* **1978**, 34, 2956–2957.
- [48] F. P. Boer, F. P. van Remoortere, P. P. North und M. A. Neuman, The Crystal and Molecular Structure of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science* **1972**, 28, 1023–1029.
- [49] C. R. Hubbard, A. D. Mighell und I. H. Pomerantz, 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science* **1978**, 34, 2381–2384.
- [50] H. Hopf, Leaving the π -plane – Non-Polar Aromatic Compounds, Wiley VCH, Weinheim, **2000**.
- [51] R. Weber, T. Kühn, H. Hagenmaier und G. Häfelinger, Ab Initio MO Optimization of Molecular Structures of Fluoro- und Chloro-Substituted Dibenzo-*p*-dioxins and the Effect of Halogen Substitution at the 2,3,7,8-Position on Metabolic Attack, *Zeitschrift für Naturforschung, B: Chemical Sciences* **1997**, 52, 1418–1431.
- [52] T. Fujii, K. Tanaka, H. Tokiwa und Y. Soma, Structure, Energy, Vibrational Frequencies, and Potential Energy Curve of 2,3,7,8-Tetrachlorinated Dibenzo-*p*-dioxin: Ab Initio MO Studies, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100(12), 4810–4814.
- [53] J. P. Landers und N. J. Bunce, The Ah Rezeptor and the Mechanism of Dioxin Toxicity, *Biochemical Journal* **1991**, 276, 273–287.
- [54] R. Stone, Dioxin Receptor Knocked Out, *Science* **1995**, 268, 638–639.
- [55] M. van den Berg, L. Birmnaunt, A. T. C. Bosveld, B. Brunström, P. Cook, M. Feeley, J. P. Giesy, A. Hanberg, R. Hasegawa, S. W. Kennedy, T. Kubiak, J. C. Larsen, F. X. R.

- van Leeuwen, A.K. D. Liem, C. Nolt, R. E. Peterson, L. Poellinger, S. Safe, D. Schrenk, D. Tillitt, M. Tysklind, M. Younes, F. Wærn und T. Zacharewski, Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife, *Environmental Health Perspectives* **1998**, 106(12), 775–792.
- [56] M. van den Berg, E. P. Richard und S. Dieter, Human Risk Assessment and TEFs, *Food Additives and Contaminants* **2000**, 17(4), 347–358.
- [57] K.-W. Schramm, Biomonitoring ausgewählter organischer Chemikalien mit Haaren, Habilitationsschrift, Technische Universität München, **1999**.
- [58] D. Lenoir und H. Sandermann Jr., Entstehung und Wirkung von Dioxinen, *Biologie in unserer Zeit* **1993**, 23(6), 363–369.
- [59] D. Henschler, Toxizität chlororganischer Verbindungen: Einfluß der Einführung von Chlor in organische Moleküle, *Angewandte Chemie, International Edition* **1994**, 106, 1997–2012.
- [60] H. Köser, Dioxine - Eine Aufgabe für die Umwelttechnik, *Chemie Ingenieur Technik* **1998**, 70(12), 1517–1525.
- [61] D. Lenoir und S. Leichsenring, Konzepte und Methoden des Umweltschutzes: Das Beispiel Dioxine, *Chemie in unserer Zeit* **1996**, 30(4), 182–191.
- [62] H. Fiedler und O. Hutzinger, Sources and Sinks of Dioxins: Germany, *Chemosphere* **1992**, 25, 1487–1491.
- [63] O. Hutzinger und H. Fiedler, From Source to Exposure: Some Open Questions, *Chemosphere* **1993**, 27, 121–129.
- [64] H. Fiedler, Sources of PCDD/F and Impact on the Environment, *Chemosphere* **1996**, 32(1), 55–64.
- [65] H. Vogg und L. Stieglitz, Thermal Behavior of PCDD/F in Fly Ash from Municipal Incinerators, *Chemosphere* **1986**, 15(9–12), 1373–1378.
- [66] L. C. Dickson und F. W. Karasek, Mechanism of Formation of Polychlorinated Dibenzop-*p*-dioxins Produced on Municipal Incinerator Fly Ash from Reactions of Chlorinated Phenols, *Journal of Chromatography* **1987**, 389, 127–137.

- [67] L. Stieglitz, H. Vogg, G. Zwick, J. Beck und H. Bautz, On Formation Conditions of Organohalogen Compounds from Particulate Carbon of Fly Ash, *Chemosphere* **1991**, 23(8–10), 1255–1264.
- [68] L. C. Dickson, D. Lenoir und O. Hutzinger, Quantitative Comparison of de Novo and Precursor Formation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins under Simulated Municipal Solid Waste Incinerator Postcombustion Conditions, *Environmental Science and Technology* **1992**, 26(9), 1822–1828.
- [69] M. S. Milligan und E. R. Altwicker, The Relationship between de Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans and Low-Temperature Carbon Gasification in Fly Ash, *Environmental Science and Technology* **1993**, 27(8), 1595–1601.
- [70] R. Addink und K. Olie, Mechanisms of Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in Heterogeneous Systems, *Environmental Science and Technology* **1995**, 29(6), 1425–1435.
- [71] S. S. Sidhu, L. Maqsood, B. Dellinger und G. Mascolo, The Homogeneous, Gas-Phase Formation of Chlorinated and Brominated Dibenzo-*p*-dioxin from 2,4,6-Trichloro- and 2,4,6-Tribromophenols, *Combustion and Flame* **1995**, 100, 11–20.
- [72] M. S. Milligan und E. R. Altwicker, Chlorophenol Reactions on Fly Ash. 1. Adsorption/Destruction Equilibria and Conversion to Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins, *Environmental Science and Technology* **1996**, 30(1), 225–229.
- [73] A. Wehrmeier, Thermische Bildungswege von polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und Dibenzofuranen aus Vorläuferverbindungen, Dissertation, Technische Universität München, **1998**.
- [74] P. H. Taylor und D. Lenoir, Chloroaromatic Formation in Incineration Processes, *The Science of the Total Environment* **2001**, 269, 1–24.
- [75] R. Luijk, D. M. Akkerman, P. Slot, K. Olie und F. Kapteijn, Mechanism of Formation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in the Catalyzed Combustion of Carbon, *Environmental Science and Technology* **1994**, 28, 312–321.
- [76] R. Addink, B. Van Bavel, R. Visser, H. Wever, P. Slot und K. Olie, Surface Catalyzed Formation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins/Dibenzofurans during Municipal Waste Incineration, *Chemosphere* **1990**, 20(10–12), 1929–1934.

- [77] A. Wehrmeier, D. Lenoir, K.-W. Schramm, R. Zimmermann, K. Hahn, B. Henkelmann und A. Kettrup, Patterns of Isomers of Chlorinated Dibenzop-dioxins as Tool for Elucidation of Thermal Formation Mechanisms, *Chemosphere* **1998**, 36(13), 2775–2801.
- [78] L. C. Dickson, D. Lenoir und O. Hutzinger, Surface-Catalyzed Formation of Chlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans during Incineration, *Chemosphere* **1989**, 19(1–6), 277–282.
- [79] L. Stieglitz, G. Zwick, J. Beck, W. Roth und H. Vogg, On the de-Novo Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash of Municipal Waste Incinerators, *Chemosphere* **1989**, 18(1–6), 1219–1226.
- [80] N. H. Mahle und L. F. Whiting, The Formation of Chlorodibenzo-p-dioxins by Air Oxidation and Chlorination of Bituminous Coal, *Chemosphere* **1980**, 9, 693–699.
- [81] I. D. Albrecht, K. P. Naikwadi und F. W. Karasek, Investigations of the De-Novo Process Using ¹³C Amorphous Carbon, in: P. Miktor (Herausgeber), Dioxin1992, 12th International Symposium on Dioxins and Related Compounds: Organohalogen Compounds, Band 8, Finnish Institute of Occupational Health, Helsinki, **1992**, Seiten 217–220.
- [82] L. Stieglitz, G. Zwick, J. Beck, H. Bautz und W. Roth, Carbonaceous Particles in Fly Ash - a Source for the de-Novo-Synthesis of Organochlorocompounds, *Chemosphere* **1989**, 19(1–6), 283–290.
- [83] L. Stieglitz, G. Zwick, J. Beck, H. Bautz und W. Roth, The Role of Particulate Carbon in the de-Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzodioxins and -Furans in Fly Ash, *Chemosphere* **1990**, 20(10–12), 1953–1958.
- [84] K. Jay und L. Stieglitz, On the Mechanism of Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds with Copper(II)chloride, *Chemosphere* **1991**, 22(11), 987–995.
- [85] A. Wehrmeier, D. Lenoir, S. S. Sidhu, P. H. Taylor, W. A. Rubey, A. Kettrup und B. Dellinger, Role of Copper Species in Chlorination and Condensation Reactions of Acetylene, *Environmental Science and Technology* **1998**, 32(18), 2741–2748.
- [86] P. H. Taylor, S. S. Sidhu, W. A. Rubey, B. Dellinger, A. Wehrmeier, D. Lenoir und K.-W. Schramm, Evidence for a Unified Pathway of Dioxin Formation from Aliphatic Hydrocarbons, in: 27th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, **1998**, Seiten 1769–1775.

- [87] P. H. Taylor, A. Wehrmeier, S. S. Sidhu, D. Lenoir, K.-W. Schramm und A. Kettrup, Copper-Catalyzed Chlorination and Condensation of Acetylene and Dichloroacetylene, *Chemosphere* **2000**, *40*, 1297–1303.
- [88] E. J. De Graaf, B. Van Bavel, C. Rappe und R. Louw, Fly Ash Mediated Oxychlorination of 2,3-Dimethyl-1-butene; Formation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans, in: H. Fiedler, H. Frank, O. Hutzinger, W. Parzefall, A. Riss und S. Safe (Herausgeber), *Dioxin1993*, 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds: Organohalogen Compounds, Band 11, Federal Environmental Agency, Austria, **1993**, Seiten 363–366.
- [89] P. Mulder und W. Jarmohamed, Oxychlorination and Combustion of Propene on Fly Ash. Formation of Chlorinated Benzenes, Dibenzodioxins and Dibenzofurans, in: H. Fiedler, H. Frank, O. Hutzinger, W. Parzefall, A. Riss und S. Safe (Herausgeber), *Dioxin1993*, 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds: Organohalogen Compounds, Band 11, Federal Environmental Agency, Austria, **1993**, Seiten 273–276.
- [90] T. J. Nestrick, L. L. Lamparski und W. B. Crummett, Thermolytic Surface-Reaction of Benzene and Iron(III)chloride to Form Chlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans, *Chemosphere* **1987**, *16*(4), 777–790.
- [91] E. W. B. De Leer, R. J. Lexmond und M. A. De Zeeuw, De-Novo-Synthesis of Chlorinated Biphenyls, Dibenzofurans and Dibenzo-*p*-dioxins in the Fly Ash Catalyzed Reaction of Toluene with Hydrochloric Acid, *Chemosphere* **1989**, *19*(8/9), 1141–1152.
- [92] J. G. P. Born, R. Louw und P. Mulder, Fly Ash Catalyzed Oxidation and Oxochlorination of Phenol, in: O. Hutzinger und H. Fiedler (Herausgeber), *Dioxin1990*, 10th International Conference on Chlorinated Dioxins and Related Compounds: Organohalogen Compounds, Band 3, ECO Informa Press, Bayreuth, Deutschland, **1990**, Seiten 31–34.
- [93] A. Kaune, D. Lenoir, K.-W. Schramm, R. Zimmermann, A. Kettrup, K. Jaeger, H. G. Ruckel und F. Frank, Chlorobenzenes and Chlorophenols as Indicator Parameters for Chlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans in Incineration Prozesses: Influences of Various Facilities and Sampling Points, *Environmental Engineering Science* **1998**, *15*(1), 85–95.
- [94] M. Blumenstock, R. Zimmermann, K.-W. Schramm, A. Kaune, U. Nikolai, D. Lenoir und A. Kettrup, Estimation of the Dioxin Emission (PCDD/FI-TEQ) from the Concen-

tration of Low Chlorinated Aromatic Compounds in the Flue and Stack Gas of a Hazardous Waste Incinerator, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1999**, 49(1/2), 179–190.

- [95] F. W. Karasek und L. C. Dickson, Model Studies of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxin Formation During Municipal Refuse Incineration, *Science* **1987**, 237, 754–756.
- [96] J. G. P. Born, R. Louw und P. Mulder, Formation of Dibenzodioxins and Chlorobenzenes in Fly Ash Catalyzed Reactions of Monochlorophenols, *Chemosphere* **1989**, 19(10/11), 1629–1633.
- [97] E. R. Altwicker und M. S. Milligan, Formation of Dioxins: Competing Rates Between Chemically Similar Precursors and de Novo Reaction, *Chemosphere* **1993**, 27(1–3), 301–307.
- [98] M. W. M. Hisham und S. W. Benson, Thermochemistry of the Deacon Process, *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 6194–6198.
- [99] S. Leichsenring, D. Lenoir, A. Kettrup und G. Mützenich, Maßnahmen zur Dioxinminderung an Müllverbrennungsanlagen, *Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* **1996**, 8, 197.
- [100] T. Nolan, K. R. Srinivasan und H. S. Fogler, Dioxin Sorption by Hydroxy-Aluminum-Treated Clays, *Clays and Clay Minerals* **1989**, 37(5), 487–492.
- [101] O. Petzoldt und H.G. May, Quecksilber und Dioxine aus Abgasen abscheiden, *Umwelt* **1994**, 24(11/12), 558–560.
- [102] O. Petzoldt und E. Gail, Abluftreinigung: Zeolithe binden Quecksilber und Dioxine, *Chemie Umwelt Technik (als Sonderausgabe der Chemie Technik)* **1994**, 23, 22–24.
- [103] S. Leichsenring, Katalytische Oxidation von adsorbierten organischen Spurenschadstoffen mit reaktiven Sauerstoffspezies aus Ozon oder Wasserstoffperoxid, Dissertation, Technische Universität München, **1995**.
- [104] S. Leichsenring, D. Lenoir, H.G. May, K.-W. Schramm und A. Kettrup, A New Regenerative Method for Adsorption and Oxidation of Organic Trace Contaminants from Flue Gases, *Chemosphere* **1996**, 32(9), 1763–1770.

- [105] S. Leichsenring, D. Lenoir, H.G. May und A. Kettrup, Catalytic Oxidation of Chloroaromatic Trace Contaminants Adsorbed on Wessalith DAY by Ozone, *Chemosphere* **1996**, 33(2), 343–352.
- [106] C. J. Koester und R. A. Hites, Calculated Physical Properties of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans, *Chemosphere* **1988**, 17(12), 2355–2362.
- [107] M. J. S. Dewar und W. Thiel, Ground States of Molecules. 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99, 4899–4907.
- [108] W. J. Dunn III, M. Koehler, D. L. Stalling und T. R. Schwartz, Relationship between Gas Chromatography Retention of Polychlorinated Dibenzofurans and Calculated Molecular Surface Area, *Analytical Chemistry* **1986**, 58(8), 1835–1838.
- [109] R. B. Hermann, Theory of Hydrophobic Bonding. II. The Correlation of Hydrocarbon Solubility in Water with Solvent Cavity Surface Area, *Journal of Physical Chemistry* **1972**, 76(19), 2754–2759.
- [110] R. S. Pearlman, in: S. H. Yalkowsky, A. A. Sinkula und S. C. Valvani (Herausgeber), Molecular Surface Areas and Volumes and their Use in Structure Activity Relationships, Marcel Decker, New York, **1979**.
- [111] D. Mackay, W. Y. Shiu und K. C. Ma, Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Volume II, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dioxins and Dibenzofurans, Lewis Publishers, Boca Raton, **1992**.
- [112] O. Axelsson und D. Peters, The Nucleophilic Ring-Opening of N-Benzylquinuclidinium Bromide, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1997**, 34(2), 461–463.
- [113] Y. Nakagawa, Process for Preparing Molecular Sieves Using a Sparteine Template, *U.S. Patent 5,271,922* **1993**.
- [114] R. F. Lobo und M. E. Davis, Synthesis and Characterization of Pure-Silica and Boron-Substituted SSZ-24 Using N(16)-Methylsparteinium Bromide as Structure-Directing Agent, *Microporous Materials* **1994**, 3, 61–69.
- [115] U. Kölle und F. Khouzami, Die permethylierten Elektronenüberschuß-Metallocene, *Angewandte Chemie* **1980**, 92(8), 658–659.

- [116] U. Kölle und F. Khouzami, Decamethylcobaltocen: Synthese und Umwandlung in Methylierte (Aren)(Cyclopentadienyl)Cobalt-Kationen, *Chemische Berichte* **1981**, *114*, 2929–2937.
- [117] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer und J. C. Smart, Syntheses and Electronic Structures of Decamethylmetallocenes, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*(7), 1882–1893.
- [118] A. T. Casey und A. M. Vecchio, The Electrochemical Synthesis of Metallocenes, Polymetallocenes, Open Metallocenes and Metal Phenylacetylides, *Applied Organometallic Chemistry* **1990**, *4*, 513–522.
- [119] J. E. Sheats, The Chemistry of Cobaltocene, Cobalticinium Salts and Other Cobalt Sandwich Compounds, in: D. Seyferth, A. G. Davies, E. O. Fischer, J. F. Normant und O. A. Reutov (Herausgeber), *Organomet. Chem. Rev.*, Band 7 von *J. Organomet. Chem. Libr.*, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, **1979**, Seiten 461–521.
- [120] J.-L. Guth, H. Kessler und R. Wey, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, New Route to Pentasil-Type Zeolites Using a Non Alkaline Medium in the Presence of Fluoride Ions, in: Y. Murakami, Iijima A und J. W. Ward (Herausgeber), *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Kodansha-Elsevier, Tokyo, **1986**, Seiten 121–128.
- [121] K. R. Franklin und B. M. Lowe, Synthesis and Characterization of Diethylamine–Silica–Nu-10 and Diethylamine–Silicalite-1, *Zeolites* **1988**, *8*, 508–516.
- [122] G. van de Goor, Mikrostrukturierte SiO₂-Komposite mit organischen, metallorganischen und anorganischen Gastsustanzen, Dissertation, Universität Konstanz, **1995**.
- [123] R. Kumar, P. Mukherjee, R. K. Pandey, P. Rajmohan und A. Bhaumik, Role of Oxianions as Promotor for Enhancing Nucleation and Crystallization in the Synthesis of MFI-Type Microporous Materials, *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, *22*, 23–31.
- [124] L. W. Beck und M. E. Davis, Alkylammonium Polycations as Structure-Directing Agents in MFI Zeolite Synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, *22*, 107–114.
- [125] B. Pillep, XANES- und EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an ausgewählten anorganischen Materialien, Dissertation, Universität München, **1999**.

- [126] V. Hufnagel, Ausgewählte Übergangsmetall-Koordinationsverbindungen, Amine und trialkoxysilylfunktionalisierte Ammoniumverbindungen als strukturdirigierende Agenzien in der hydrothermalen Porosilsynthese, Dissertation, Universität München, **2000**.
- [127] J. L. Guth, H. Kessler, J. M. Higel, J. M. Lamblin, J. Patarin, A. Seive, J. M. Chezeau und R. Wey, Zeolite Synthesis in the Presence of Fluoride Ions, in: K. L. Ocelli und H. E. Robson (Herausgeber), Zeolite Synthesis, Band 398 von *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington DC, **1989**, Seiten 176–195.
- [128] G. Wirnsberger, Designed Structuring on the Nanometer Scale: Insertion Compounds of Microporous SiO₂ and Assembly of Mesoporous Iron Oxyhydroxides, Dissertation, Technische Universität Graz, **1998**.
- [129] E. W. Valyocsik, Synthesis of Crystalline Silicate ZSM-12, *U.S. Patent 4,539,193* **1985**.
- [130] B. Marler, Templatgesteuerte Synthese zeolithartiger Verbindungen und strukturelle Untersuchungen der synthetisierten Phasen mit eindimensionalem Kanalsystem, Dissertation, Universität Kiel, **1989**.
- [131] M. Goepper, H.-X. Li und M. E. Davis, A Possible Role of Alkali Metal Ions in the Synthesis of Pure-silica Molecular Sieves, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 22, 1665–1666.
- [132] R. Millini, L. Carluccio, F. Frigerio, W. O’Neil Parker Jr. und G. Bellussi, Zeolite Synthesis in the Presence of Azonia-Spiro Compounds as Structure-Directing Agents, *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 24, 199–211.
- [133] D. F. Shantz, J. S. auf der Günne, H. Koller und R. F. Lobo, Multiple-Quantum ¹H MAS NMR Studies of Defect Sites in As-Made All-Silica ZSM-12 Zeolite, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 6659–6663.
- [134] C. S. Gittleman, A. T. Bell und C. J. Radke, The Role of Alkali Cations in Zeolite Synthesis from Silicate Solutions Containing N,N,N-trimethyl-1-adamantonium Cations, *Catalysis Letters* **1996**, 38(1/2), 1–9.
- [135] V. Valtchev, J.-L. Paillaud, H. Kessler und E. J. Creyghton, Inductive Effect of Template Containing UTD-1 Seeds on the Synthesis of Zeolite SSZ-24, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 33(1–3), 143–148.

- [136] P. A. Barrett, M. J. Díaz-Cabanas, M. A. Cambor und R. H. Jones, Synthesis in Fluoride and Hydroxide Media and Structure of the Extra-Large Pore Pure Silica Zeolite CIT-5, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1998**, *94*, 2475–2481.
- [137] P. Wagner, M. Yoshikawa, M. Lovallo, K. Tsuji, M. Tsapatsis und M.E. Davis, CIT-5: A High-Silica Zeolite with 14-Ring Pores, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **1997**, *22*, 2179–2180.
- [138] M. Yoshikawa, P. Wagner, M. Lovallo, K. Tsuji, T. Takewaki, C.-Y. Chen, L. W. Beck, C. Jones, M. Tsapatsis, S. I. Zones und M. E. Davis, Synthesis, Characterization, and Structure Solution of CIT-5, a New, High-Silica, Extra-Large-Pore Molecular Sieve, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 7139–7147.
- [139] Y. Kubota, S. Tawada, K. Nakagawa, C. Naitoh, N. Sugimoto, Y. Fukushima, T. Hanaoka, Y. Imada und Y. Sugi, Synthetic Investigation of CIT-5 Catalyst, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *37*, 291–301.
- [140] K. J. Balkus Jr., A. G. Gabrielov und S. I. Zones, Synthesis and Characterization of UTD-1: A Novel Zeolite Molecular Sieve, in: Symposium on Synthesis of Zeolites, Layered Compounds and Other Microporous Solids, Presented Before the Division of Petroleum Chemistry, Inc., 209th National Meeting, Band 40 von *Petr. Preprints*, American Chemical Society, Anaheim, CA, **1995**, Seiten 296–297.
- [141] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus Jr. und M. E. Davis, A High-Silica Zeolite with a 14-Tetrahedral-Atom Pore Opening, *Nature* **1996**, *381*, 295–298.
- [142] K. J. Balkus Jr., A. G. Gabrielov, S. I. Zones und I. Y. Chan, Synthesis and Characterization of UTD-1: A Novel Zeolite Molecular Sieve, in: M. Ocelli und H. Kessler (Herausgeber), Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, Synthesis of Microporous Materials, ACS Symp. Ser., Marcel Dekker, New York, **1996**, Seiten 77–91.
- [143] K. J. Balkus Jr., M. Biscotto und A. G. Gabrielov, The Synthesis and Characterization of UTD-1: The First Large Pore Zeolite Based on a 14 Membered Ring System, in: H. Chon, S.-K. Ihm und Y. S. Uh (Herausgeber), Progress in Zeolite and Microporous Materials, Band 105A von *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Science B. V., **1997**, Seiten 415–421.
- [144] A. R. Ramsaran, K. J. Balkus Jr., M. A. Biscotto, J. E. Sheats, K. T. Micai, S. Furryk und A. Hamilton, Synthesis of Novel Zeolite Catalysts Using Metallocene Templates,

- Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry* **1998**, 43(2), 289–291.
- [145] T. Wessels, C. Baerlocher und L. B. McCusker, Single-Crystal-Like Diffraction Data from Polycrystalline Materials, *Science* **1999**, 284, 477–479.
- [146] S. Shimizu und H. Hamada, Synthese riesiger Zeolithkristalle durch langsame Auflösung kompakter Ausgangsmaterialien, *Angewandte Chemie* **1999**, 111(18), 2891–2894.
- [147] M. Merck, Das Transportverhalten unter dem Einfluß von Löschwasser und das Vorkommen von polychlorierten und polybromierten Dibenzo-*p*-dioxinen und Dibenzofuranen und polychlorierten Biphenylen nach Bränden, Dissertation, Technische Universität München, **1995**.
- [148] C. Klimm, Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine, Dibenzofurane, Biphenyle und Hexachlorbenzol im Belebungs- und Faulungsprozeß kommunaler Kläranlagen, Dissertation, Technische Universität München, **1996**.
- [149] D. R. Thielen und G. Olson, Optimization of Alumina Selectivity for Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins and the Isomer-Specific Determination for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin, *Analytical Chemistry* **1988**, 60(13), 1332–1336.
- [150] T. Nakano und R. Weber, Isomer Specific Analysis of Mono- to Trichlorinated Dibenzofurans and Dibenzodioxins - Analysis of Ambient Air, in: M. S. Denison (Herausgeber), Dioxin 2000, 20th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs: Organohalogen Compounds, Band 46, Monterey, California, USA, **2000**, Seiten 558–561.
- [151] I. O. O. Korhonen und K. M. Mäntykoski, Gas-Liquid Chromatographic Analyses: Retention, Dispersion and Selectivity Indices of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans, *Journal of Chromatography* **1989**, 477, 327–336.
- [152] W. Zoller und K. Ballschmiter, Formation of Polychlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans from Chlorophenols and Chlorophenates at Various Temperatures - Identification of Trichlorodibenzodioxins, *Chemosphere* **1986**, 15(9–12), 2129–2132.
- [153] U. Riehle, Analytik der polyhalogenierten (Brom/Chlor) Dibenzodioxine und Dibenzofurane und deren thermische Bildung in einem Verbrennungsmotor, Dissertation, Universität Ulm, **1990**.

- [154] M. Swerev, Chemie und Analytik der Polychlordibenzodioxine und -dibenzofurane: Muster und Quellen der PCDD und PCDF in Umweltproben, Dissertation, Universität Ulm, **1988**.
- [155] J. R. Donnelly, W. D. Munslow, R. K. Mitchum und G. W. Sovocool, Correlation of Structure with Retention Index for Chlorinated Dibenzo-*p*-dioxins, *Journal of Chromatography* **1987**, 392, 51–63.
- [156] A. Robbat Jr. und C. Kalogeropoulos, Prediction of Gas Chromatographic Retention Indexes for Polychlorinated Dibenzofurans, *Analytical Chemistry* **1990**, 62(24), 2684–2688.
- [157] MSI (Molecular Simulations Inc.), Online Dokumentation, <http://www.msi.com/doc/> **17.03.2000**.
- [158] S. Shi, L. Yan, Y. Yang und J. Shaulsky, ESFF Forcefield Project Report, *MSI (Molecular Simulations Inc.), Internal Report* **1994**.
- [159] S. Barlow, A. L. Rohl, S. Shi, C. M. Freeman und D. O'Hare, Molecular Mechanics Study of Oligomeric Models for Poly(ferrocenylsilanes) Using the Extensible Systematic Forcefield ESFF, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 7578–7592.
- [160] U. Dinur und A. T. Hagler, New Approaches to Empirical Force Fields, in: K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd (Herausgeber), *Review of Computational Chemistry*, VCH, New York, **1991**.
- [161] J.-R. Hill und J. Sauer, Molecular Mechanics Potential for Silica and Zeolite Catalysts Based on Ab Initio Calculations. 1. Dense and Microporous Silica, *Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, 1238–1244.
- [162] J.-R. Hill und J. Sauer, Molecular Mechanics Potential for Silica and Zeolite Catalysts Based on Ab Initio Calculations. 2. Alumosilicates, *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 9536–9550.
- [163] A. M. Schneider, Anwendung von Modellierungsmethoden zur Simulation von Wirt-Gast-Verbindungen auf Siliciumdioxidbasis, Dissertation, Universität München, **1997**.
- [164] H. Sun und D. Rigby, Polysiloxanes: Ab Initio Force Field and Structural, Conformational and Thermophysical Properties, *Spectrochimica Acta A* **1997**, 153, 1301–1323.

- [165] D. Rigby, H. Sun und B. E. Eichinger, Computer Simulations of Poly(ethylene oxide): Force Field, PVT Diagram and Cyclization Behavior, *Polymer International* **1997**, *44*, 311–330.
- [166] H. Sun, COMPASS: An ab Initio Force Field Optimized for Condensed-Phase Applications—Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*(38), 7338–7364.
- [167] H. Sun, P. Ren und J. R. Fried, The COMPASS Force Field: Parameterization and Validation for Phosphazenes, *Computational and Theoretical Polymer Science* **1998**, *8*(1/2), 229–246.
- [168] S. W. Bunte und H. Sun, Molecular Modeling of Energetic Materials: The Parameterization and Validation of Nitrate Esters in the COMPASS Force Field, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 2477–2489.
- [169] B. G. Dick Jr. und A. W. Overhauser, Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals, *Physical Review* **1958**, *112*, 90–103.
- [170] W. H. Press, Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press, Cambridge, **1986**.
- [171] P. Comba und T. W. Hambley, Molecular Modelling of Inorganic Compounds, VCH, Weinheim, **1995**.
- [172] A. F. Holleman und E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, 91.–100. Auflage, **1985**.
- [173] R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallographica, Section A: Foundations of Crystallography* **1976**, *32*, 751–767.
- [174] P. W. Atkins, Physikalische Chemie, VCH, Weinheim, 2. korrigierter Nachdruck der 1. Auflage, **1990**.
- [175] C. M. Freeman, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas und S. Brode, Computing the Location and Energetics of Organic Molecules in Microporous Adsorbents and Catalysts: A Hybrid Approach Applied to Isomeric Butenes in a Model Zeolite, *Chemical Physics Letters* **1991**, *186*, 137–142.

- [176] T. Ressler, WinXAS: a Program for X-ray Absorption Spectroscopy Data Analysis under MS-Windows, *Journal of Synchrotron Radiation* **1998**, *5*, 118–122.
- [177] J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky und R. C. Albers, Theoretical X-ray Absorption Fine Structure Standards, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 5135–5140.
- [178] M. Hartl, in Vorbereitung, Dissertation, Universität Hannover, **2002**.
- [179] P. Behrens, XANES, EXAFS and Related Techniques, in: J. Weitkamp und G. Karge (Herausgeber), *Molecular Sieves – Science and Technology*, Band 4, Springer-Verlag, Berlin, **2002**.
- [180] O. Terasaki, T. Ohsuna, H. Sakuma, D. Watanabe, Y. Nakagawa und R. C. Medrud, Direct Observation of Pure MEL Type Zeolite, *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 463–468.
- [181] C. Seebacher, J. Rau, F.-W. Deeg, C. Bräuchle, S. Altmaier, R. Jäger und P. Behrens, Visualization of Mesostuctures and Organic Guest Inclusion in Molecular Sieves with Confocal Microscopy, *Advanced Materials* **2001**, *13*(18), 1374–1377.
- [182] H. van Koningsveld, H. van Bekkum und J. C. Jansen, On the Location and Disorder of the Tetrapropylammonium (TPA) Ion in Zeolite ZSM-5 with Improved Framework Accuracy, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science* **1987**, *43*, 127–132.
- [183] M. M. J. Treacy und J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 4. überarbeitete Auflage, **2001**.
- [184] H. van Koningsveld, J. C. Jansen und H. van Bekkum, The Monoclinic Framework Structure of Zeolite H-ZSM-5. Comparison with the Orthorhombic Framework of As-Synthesized ZSM-5, *Zeolites* **1990**, *10*, 235–242.
- [185] J. Patarin, M. Soular, H. Kessler, J.-L. Guth und J. Baron, Characterization of Siliceous MFI-Type Zeolites Containing Tetra-, Tri-, and Dipropylammonium Fluoride Spezies, *Zeolites* **1989**, *9*, 397–404.
- [186] B. Marler, Silica-ZSM-22: Synthesis and Single Crystal Structure Refinement, *Zeolites* **1987**, *7*, 393–397.

- [187] R. B. LaPierre, A. C. Rohrman Jr., J. L. Schlenker, J. D. Wood, M. K. Rubin und W. J. Rohrbaugh, The Framework Topology of ZSM-12: A High-Silica Zeolite, *Zeolites* **1985**, 5, 346–348.
- [188] C. A. Fyfe, H. Gies, G. T. Kokotailo, B. Marler und D. E. Cox, Crystal Structure of Silica-ZSM-12 by the Combined Use of High-Resolution Solid-State MAS NMR Spectroscopy and Synchrotron X-ray Powder Diffraction, *Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 3718–3721.
- [189] M. A. Camblor, A. Corma und L. A. Villaescusa, ITQ-4: A New Large Pore Microporous Polymorph of Silica, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **1997**, 8, 749–750.
- [190] D. A. Woodcock, P. Lightfoot, L. A. Villaescusa, M.-J. Díaz Cabanas, M. A. Camblor und D. Engberg, Negative Thermal Expansion in the Siliceous Zeolites Chabazite and ITQ-4: A Neutron Powder Diffraction Study, *Chemistry of Materials* **1999**, 11, 2508–2514.
- [191] P. Lightfoot, D. A. Woodcock, M. J. Maple, L. A. Villaescusa und P. A. Wright, The Widespread Occurrence of Negative Thermal Expansion in Zeolites, *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 11, 212–216.
- [192] P. A. Barrett, M. A. Camblor, A. Corma, R. H. Jones und L. A. Villaescusa, Structure of ITQ-4, a New Pure Silica Polymorph Containing Large Pores and a Large Void Volume, *Chemistry of Materials* **1997**, 9, 1713–1715.
- [193] S. I. Zones, Process for Preparing Molecular Sieves Using Adamantane Template, **1987**.
- [194] R. A. Van Nordstrand, D. S. Santilli und S. I. Zones, An All-Silica Molecular Sieve That is Isostructural with AlPO₄-5, in: W. H. Flank und T. E. Whyte Jr. (Herausgeber), Molecular Sieve Science, Band 368 von *ACS Symp. Ser.*, American Chemical Society, Washington DC, **1988**, Seiten 236–245.
- [195] R. Bialek, W. M. Meier, M. Davis und M. J. Annen, The Synthesis and Structure of SSZ-24, the Silica Analog of AlPO₄-5, *Zeolites* **1991**, 11, 438–442.
- [196] C. S. Gittleman, K. Watanabe, A. T. Bell und C. J. Radke, A Mechanistic Study of the Synthesis of Zeolite SSZ-24, *Microporous Materials* **1996**, 6, 131–150.

- [197] R. A. Van Nordstrand, D. S. Santilli und S. I. Zones, Aluminium- and Boron-Containing SSZ-24: Inverse Shape Selectivity in the AFI-Structure, in: M. L. Occelli und H. E. Robson (Herausgeber), *Synthesis of Microporous Materials*, Band 1 von *Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, Seiten 373–383.
- [198] E. M. Flanigen, H. Khatami und H. A. Szymanski, Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks, in: R. E. Gould (Herausgeber), *Molecular Sieve Zeolites - I*, Band 101 von *Advances in Chemistry Series*, American Chemical Society, Washington DC, **1971**, Seiten 201–229.
- [199] H. Förster, Infrared Studies of Zeolite Complexes, in: J. E. D. Davies (Herausgeber), *Spectroscopic and Computational Studies of Supramolecular Systems*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1992**, Seiten 29–60.
- [200] K. J. Balkus Jr., A. G. Gabrielov und S. I. Zones, The Synthesis of UTD-1, Ti-UTD-1 and Ti-UTD-8 using $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]\text{OH}$ as a Structure Directing Agent, in: L. Bonneviot und Kaliaguine (Herausgeber), *Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites*, Elsevier, **1995**, Seiten 519–525.
- [201] E. Geidel, H. Böhlig, C. Peuker und W. Pilz, Approximate Assignment of Vibrational Frequencies of the NaX Framework, in: G. Öhlmann et al. (Herausgeber), *Catalysis and Adsorption by Zeolites*, Band 65 von *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **1991**, Seiten 511–519.
- [202] M. Hartl, R. Jäger, V. Hufnagel, B. Pillep und P. Behrens, XAFS Investigation of Two Co Complexes in Microporous SiO_2 , *Jahresbericht HASYLAB/DESY, Hamburg* **2001**.
- [203] R. F. Lobo, M. Tsapatsis, C. C. Freyhardt, S. Khodabandeh, P. Wagner, C.-Y. Chen, K. J. Balkus Jr., S. I. Zones und M. E. Davis, Characterization of the Extra-Large-Pore Zeolite UTD-1, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 8474–8484.
- [204] R. B. Materikova, V. N. Babin, I. R. Lyatifov, R. M. Salimov, E. I. Fedin und P. V. Petrovskii, The ^1H and ^{13}C NMR Spectra of Sym-Methylcobalticiniumhexafluorophosphates, *Journal of Organometallic Chemistry* **1981**, *219(2)*, 259–267.
- [205] J. Martinez-Triguero, M. J. Diaz-Cabañas, M. A. Cambor, V. Fornés, Th. L. M. Maesen und A. Corma, The Catalytic Performance of 14-Membered Ring Zeolites, *Journal of Catalysis* **1999**, *182*, 463–469.

- [206] M. L. Unland und J. J. Freeman, Diffuse Reflectance Ultraviolet Spectroscopic Study of Benzene Adsorption on X and Y Zeolites, *The Journal of Physical Chemistry* **1978**, 82(9), 1036–1040.
- [207] M. Primet, E. Garbowski, M. V. Mathieu und B. Imelik, Spectroscopic Studies of Benzene Hydrogenation on Platinum-loaded Zeolites, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **1980**, 76, 1942–1952.
- [208] B. Coughlan, W. M. Carroll, P. O'Malley und J. Nunan, Benzene in Hydrogen Zeolites, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **1981**, 77, 3037–3047.
- [209] A. de Mallmann und D. Barthomeuf, Change in Benzene Adsorption with Acido-Basicity of (Cs,Na)X Zeolites Studied by IR Spectroscopy, *Zeolites* **1988**, 8, 292–301.
- [210] S. L. Suib und A. Kostapapas, Intermolecular Pyrene Excimer Formation in Zeolites. Decay Parameters and Ground-State Association, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106(25), 7705–7710.
- [211] X. Liu, K.-K. Iu und J. K. Thomas, Photophysical Properties of Pyrene in Zeolites, *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, 93(10), 4120–4128.
- [212] K.-K. Iu und J. K. Thomas, Photophysical Properties of Pyrene in Zeolites. 2. Effects of Coadsorbed Water, *Langmuir* **1990**, 6(2), 471–478.
- [213] V. Ramamurthy, D. R. Sanderson und D. F. Eaton, Photophysical Probes for Monitoring the Electric Field/Micropolarity within the Faujasite Supercage, *Photochemistry and Photobiology* **1992**, 56(3), 297–303.
- [214] V. Ramamurthy, D. F. Eaton und J. V. Caspar, Photochemical and Photophysical Studies of Organic Molecules Included within Zeolites, *Accounts of Chemical Research* **1992**, 25, 299–307.
- [215] V. Ramamurthy und J. V. Caspar, Photophysical Studies of Organic Molecules Included within Zeolites, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1992**, 211, 211–226.
- [216] V. Ramamurthy, D. R. Sanderson und D. F. Eaton, Distribution of Organic Molecules within Zeolites as Revealed by Aromatic Photophysical Probes: Role of Water and Other Coadsorbents, *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97(50), 13380–13386.
- [217] V. Ramamurthy, Organic Guests within Zeolites: Xenon as a Photophysical Probe, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116(4), 1345–1351.

- [218] S. Hashimoto, S. Ikuta, T. Asahi und H. Masuhara, Fluorescence Spektroskopische Studien of Anthracene Adsorbed into Zeolites: From the Detection of Cation- π Interaction to the Observation of Dimers and Crystals, *Langmuir* **1998**, *14*(15), 4284–4291.
- [219] S. Hashimoto, N. Fukazawa, H. Fufumura und H. Masuhara, Observation and Characterization of Excimer Emission from Anthracene Included in NaX Zeolite, *Chemical Physics Letters* **1994**, *219*, 445–451.
- [220] J. Park, W.-K. Kang, R. Ryoo, K.-H. Jung und D.-J. Jang, A Study on the Photophysical Properties of Anthracene in Zeolite, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **1994**, *80*, 333–339.
- [221] B. Stevens und E. Hutton, Radiation Chemistry, *Nature* **1960**, *186*(4730), 1045–1046.
- [222] T. Förster und K. Kasper, Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1954**, *1*(5/6), 275–277.
- [223] T. Förster, Excimers, *Angewandte Chemie, International Edition* **1969**, *8*(5), 333–343.
- [224] B. Stevens, Photoassociation in Aromatic Systems, in: J. N. Pitts Jr., G. S. Hammond und W. A. Noyes Jr. (Herausgeber), *Advances in Photochemistry*, Band 8, Wiley-Interscience, New York, **1971**, Seiten 161–226.
- [225] E. A. Chandross und J. Ferguson, Absorption and Excimer Fluorescence Spectra of Sandwich Dimers of Substituted Anthracenes, *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *45*(10), 3554–3567.
- [226] J. K. McVey, D. M. Shold und N. C. Yang, Direct Observation and Characterization of Anthracene Excimer in Solution, *The Journal of Chemical Physics* **1976**, *65*(8), 3375–3376.
- [227] T. Kobayashi, S. Nagakura und M. Szwarc, Direct Observation of Excimer Formation in Anthracene and 9,9'-Bianthryl, *Chemical Physics* **1979**, *39*, 105–110.
- [228] J. B. Birks, Excimers, in: *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, **1970**, Seiten 301–371.
- [229] G. Kaupp, Zweistufige Singulett-Photocycloadditionen, *Chimia* **1971**, *25*, 230–234.
- [230] S.-A. Yamamoto und K.-H. Grellmann, The Triplet State of Anthracene Photodimers and the Wavelength Dependence of the Photodissociation Process, *Chemical Physics Letters* **1982**, *85*(1), 73–80.

- [231] A. McL. Mathieson, J. M. Robertson und V. C. Sinclair, The Crystal and Molecular Structure of Anthracene. I. X-ray Measurements, *Acta Crystallographica* **1950**, 3, 245–250.
- [232] V. C. Sinclair, J. M. Robertson und A. McL. Mathieson, The Crystal and Molecular Structure of Anthracene. II. Structure Investigation by the Triple Fourier Series Method, *Acta Crystallographica* **1950**, 3, 251–256.
- [233] B. Stevens, Some Effects of Molecular Orientation on Fluorescence Emission and Energy Transfer in Crystalline Aromatic Hydrocarbons, *Spectrochimica Acta* **1962**, 18, 439–448.
- [234] M. A. Camblor, M.-J. Díaz-Cabanas, J. Pérez-Pariante, S. J. Teat, W. Clegg, I. J. Shannon, P. Lightfoot, P. A. Wright und R. E. Morris, *Angewandte Chemie, International Edition* **1998**, 37, 2122–2126.
- [235] C. Baerlocher, W. M. Meier und D. H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 5. überarbeitete Auflage, **2001**.
- [236] J. Onken und R. G. Berger, Effects of R-(+)-Limonene on Submerged Cultures of the Terpene Transforming Basidiomycete *Pleurotus sapidus*, *Journal of Biotechnology* **1999**, 69, 163–168.
- [237] T. Wessels, C. Baerlocher, L. B. McCusker und E. J. Croyghton, An Ordered Form of the Extra-Large-Pore Zeolite UTD-1: Synthesis and Structure Analysis from Powder Diffraction Data, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121(26), 6242–6247.
- [238] T. Bein, Synthesis and Applications of Molecular Sieve Layers and Membranes, *Chemistry of Materials* **1996**, 8(8), 1636–1653.
- [239] S. Mintova, B. Schöman, V. Valtchev, J. Sterte, S. Mo und T. Bein, Growth of Silicalite Films on Pre-Assembled Layers of Nanoscale Seed Crystals on Piezoelectric chemical sensors, *Advanced Materials* **1997**, 9(7), 585–589.

Literaturverzeichnis

Anhang

A.1 Meßergebnisse Dioxine

A.1.1 Versuch 2: Beladung von UTD-1 mit aus Flugasche freigesetzten Dioxinen

Tabelle A.2. Gehalte der Proben aus Versuchsreihe 2.

Gehalt in pg pro Probe für	UTD-1		Durchbruch
	Extraktion	Aufschluß	
2-MCDD	126	228	
1-MCDD	478	295	
13-DCDD	60	455	
27/23/28-DCDD	2798	1109	
14/17-DCDD	16	117	
12-DCDD	0	315	
137-TriCDD	28	4	
138-TriCDD	69	9	
136-TriCDD	10	0	
124-TriCDD	53	14758	
139-TriCDD	11	4	
237-TriCDD	6	0	
123-TriCDD	95	20261	
1368-TCDD	410	81	12
1379-TCDD	159	34	5
1378-TCDD	40	1	0
1369/1247/1248-TCDD	21	13	0
1268-TCDD	6	0	0
1234/1237/1238-TCDD	3890	644440	2510
1236/1279-TCDD	13	0	0
1289-TCDD	0	41	0
12378-PCDD	10	0	0
12468/12479-PCDD	286	29	9
12368-PCDD	493	59	10
12478-PCDD	19	0	0
12379-PCDD	88	1	4
12347/12469-PCDD	0	60	0
12346-PCDD	0	1	0
12367-PCDD	0	1	0
12389-PCDD	0	1	0
123478-HxCDD	19	0	0
123678-HxCDD	100	14	2

Tabelle A.2. Gehalte der Proben aus Versuchsreihe 2 (Fortsetzung).

Gehalt in pg pro Probe für	UTD-1		Durchbruch
	Extraktion	Aufschluß	
123789-HxCDD	23	5	0
123468/124679/124689-HxCDD	303	24	21
123679/123689-HxCDD	136	14	8
123469-HxCDD	12	0	0
123467-HxCDD	21	1	0
1234678-HpCDD	210	8	11
1234679-HpCDD	248	5	9
OCDD	464	2	20

A.1.2 Versuch 3: Beladung von Silicalit-1, ITQ-4 und UTD-1 mit aus Flugasche freigesetzten Dioxinen

Tabelle A.3. Gehalte der Proben aus Versuchsreihe 3.

Gehalt in pg pro Probe für	Silicalit-1		ITQ-4		UTD-1		Durchbruch
	Extraktion	Aufschluß	Extraktion	Aufschluß	Extraktion	Aufschluß	
2-MCDD	0	8	16	30	52	21	6
1-MCDD	0	51	5	41	18	65	44
27-DiCDD	15	15	14	26	63	26	11
13-DiCDD	0	0	0	35	37	0	0
18-DiCDD	0	0	0	0	15	0	0
12-DiCDD	0	0	0	31	0	0	0
237-TriCDD	0	0	0	0	11	0	0
137-TriCDD	0	0	2	0	65	13	0
138-TriCDD	0	0	4	0	263	25	0
136-TriCDD	0	0	0	0	11	0	0
124-TriCDD	0	25	0	1758	0	621	0
123-TriCDD	0	23	0	1782	0	688	0
146-TriCDD	0	0	0	0	10	0	0
129-TriCDD	0	0	0	0	11	4	0
2378-TCDD	0	0	0	0	0	0	5
1368-TCDD	3	0	10	4	1306	211	4
1379-TCDD	1	0	4	0	714	115	1
1378-TCDD	0	0	0	0	40	0	0
1369/1247/1248-TCDD	0	0	0	0	5	0	0
12378-PCDD	0	0	0	0	4	1	0
12468/12479-PCDD	0	0	0	0	242	62	0
12368-PCDD	0	0	0	0	525	115	0
12379-PCDD	0	0	0	0	231	76	0
12347/12469-PCDD	0	0	0	0	19	0	0
12346-PCDD	0	0	0	0	16	0	0
123478-HxCDD	2	0	0	0	4	0	0
123678-HxCDD	3	0	0	2	79	70	0
123789-HxCDD	3	0	0	0	40	44	0
123468/124679/124689-HxCDD	16	0	6	0	136	39	0
123679/123689-HxCDD	11	0	2	0	75	54	0
123467-HxCDD	3	0	0	0	5	0	0
1234678-HpCDD	239	4	20	0	59	35	2
1234679-HpCDD	197	2	13	0	41	4	1
OCDD	2834	53	135	7	96	30	19

A.1.3 Versuche 4-7: Beladung von ITQ-4, SSZ-24, CIT-5 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen in Ampullen

Tabelle A.4. Gehalte der Proben aus Versuchsreihe 4, 5, 6 und 7.

Gehalt in pg pro Probe für	ITQ-4 Extraktion	SSZ-24 Extraktion	CIT-5 Extraktion	UTD-1 Extraktion
2-MCDD	13	61	30	111
1-MCDD	8	28	16	36
13-DiCDD	63	296	56	516
23/28/27-DiCDD	241	316	222	2061
14/17-DiCDD	54	97	43	312
18-DiCDD	74	125	64	366
16-DiCDD	0	38	0	52
12-DiCDD	0	30	0	108
19-DiCDD	0	0	0	0
137-TriCDD	177	1464	235	3182
138-TriCDD	971	1760	572	4101
136-TriCDD	21	485	217	610
124-TriCDD	89	21	149	246
237-TriCDD	520	196	126	2737
139-TriCDD	0	364	172	654
147-TriCDD	128	31	235	395
123-TriCDD	46	213	47	496
178-TriCDD	154	127	60	501
127-TriCDD	145	142	55	852
128-TriCDD	179	203	110	904
146-TriCDD	85	116	107	272
126-TriCDD	24	110	25	225
129-TriCDD	40	117	105	278
1368-TCDD	1224	13639	14536	16247
1379-TCDD	543	12508	2761	11914
1378-TCDD	1317	4125	702	6398
1369/1247/1248-TCDD	1531	810	1712	2256
1268-TCDD	71	1572	611	1575
1478-TCDD	336	55	273	353
2378-TCDD	251	76	84	1505
1246/1249-TCDD	0	1191	696	2246
1234/1237/1238-TCDD	1045	1406	696	3511
1236/1279-TCDD	143	1909	774	2490
1278/1469-TCDD	299	328	152	1573
1239-TCDD	0	457	113	408
1269-TCDD	270	194	249	360
1267-TCDD	0	371	237	267
1289-TCDD	0	343	31	197
12468/12479-PCDD	27853	13469	13998	19141
12368-PCDD	534	22547	23333	20050
12478-PCDD	3708	722	3011	3333
12379-PCDD	1028	22614	3454	13588
12347/12469-PCDD	5277	2813	4854	4101
12378-PCDD	895	5089	669	6121
12369-PCDD	1711	878	890	988
12467-PCDD	1816	195	1256	1096

Tabelle A.4. Gehalte der Proben aus Versuchsreihe 4, 5, 6 und 7 (Fortsetzung).

Gehalt in pg pro Probe für	ITQ-4 Extraktion	SSZ-24 Extraktion	CIT-5 Extraktion	UTD-1 Extraktion
12489-PCDD	1884	200	1281	1037
12346-PCDD	1922	167	1778	847
12367-PCDD	137	3359	2371	2514
12389-PCDD	285	3329	1761	2283
123468/124679/124689-HxCDD	61635	47793	50702	50138
123679/123689-HxCDD	34969	14028	19028	19166
123478-HxCDD	9405	1212	5826	3591
123678-HxCDD	251	14564	16330	8325
123469-HxCDD	4222	4042	2768	1686
123789-HxCDD	5746	17963	3454	5859
123467-HxCDD	11775	793	9760	3401
1234679-HpCDD	124664	125513	70184	49907
1234678-HpCDD	163758	49841	70613	47734
OCDD	415341	259003	222231	78665

A.1.4 Versuch 8: Beladung von CIT-5 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen

Tabelle A.5. Gehalte der Proben aus Versuchsreihe 8.

Gehalt in pg pro Probe für	CIT-5		UTD-1 Extraktion	nicht desorbiert	eingesetzt
	Extraktion	Aufschluß			
2-MCDD	622	127		23	3450
1-MCDD	288	0		7	800
13-DiCDD	354	0		0	2112
23/28/27-DiCDD	745	99		141	4511
14/17-DiCDD	195	0		0	1126
18-DiCDD	281	0		0	1201
16-DiCDD	41	0		0	146
12-DiCDD	78	0		0	330
19-DiCDD	137	0		0	6
137-TriCDD	791	10		30	5053
138-TriCDD	1163	16		35	7197
136-TriCDD	405	14		0	1320
124-TriCDD	297	30		0	549
237/139-TriCDD	455	13		34	4490
147-TriCDD	386	32		0	814
123-TriCDD	115	0		0	866
178-TriCDD	119	0		0	866
127-TriCDD	284	0		16	1318
128-TriCDD	307	0		24	1256
146-TriCDD	196	0		0	464
126-TriCDD	108	0		0	311
129-TriCDD	135	0		5	491
1368-TCDD	21882	672	0	175	34900
1379-TCDD	3867	133	0	182	26795
1378-TCDD	1195	38	0	73	11058
1369/1247/1248-TCDD	1292	121	69	44	5449
1268-TCDD	545	22	0	17	3044
1478-TCDD	277	28	0	10	938
2378-TCDD	260	28	0	28	2906
1246/1249-TCDD	406	0	14	42	3992
1234/1237/1238-TCDD	924	307	0	63	6652
1236/1279-TCDD	785	22	0	65	5582

Tabelle A.5. Gehalte der Proben aus Versuchsreihe 8 (Fortsetzung).

Gehalt in pg pro Probe für	CIT-5		UTD-1 Extraktion	nicht desorbiert	eingesetzt
	Extraktion	Aufschluß			
1278/1469-TCDD	301	8	9	44	2926
1239-TCDD	125	10	0	40	1077
1269-TCDD	204	16	0	29	847
1267-TCDD	62	4	0	16	528
1289-TCDD	61	0	0	33	308
12468/12479-PCDD	17020	2912	21	2275	56263
12368-PCDD	11255	792	0	2149	48596
12478-PCDD	1285	257	0	673	10718
12379-PCDD	2962	246	0	2220	39832
12347/12469-PCDD	2294	297	37	1210	15851
12378-PCDD	939	60	0	1173	14975
12369-PCDD	711	175	0	545	3997
12467-PCDD	474	89	0	578	4318
12489-PCDD	626	116	0	526	4176
12346-PCDD	1264	87	0	771	3356
12367-PCDD	1232	25	0	1710	6464
12389-PCDD	1134	35	0	3204	8085
123468/124679/124689	27148	5797	96	45038	187547
123679/123689-HxCDD	6622	2088	0	22440	78048
123478-HxCDD	1247	353	0	6302	21505
123678-HxCDD	3000	320	0	11807	37544
123469-HxCDD	2293	208	0	3628	7120
123789-HxCDD	1706	135	0	18822	35669
123467-HxCDD	1584	301	0	11543	21651
1234679-HpCDD	34487	6719	0	119107	249905
1234678-HpCDD	11328	5908	0	156769	336629
OCDD	39205	12967	21	519222	854734
1-MCDF	4653	119		96	16396
3-MCDF	4117	118		213	27370
2-MCDF	4835	122		216	26394
4-MCDF	3553	95		90	15247
13-DiCDF	817	19		16	6519
17-DiCDF	1014	27		14	9157

Tabelle A.5. Gehalte der Proben aus Versuchsreihe 8 (Fortsetzung).

Gehalt in pg pro Probe für	CIT-5		UTD-1 Extraktion	nicht desorbiert	eingesetzt
	Extraktion	Aufschluß			
14-DiCDF	1734	122		22	4924
18-DiCDF	2126	43		43	9910
16-DiCDF	1003	27		19	4529
12-DiCDF	1828	33		41	9797
24-DiCDF	8370	223		91	24437
37-DiCDF	1056	13		53	10275
27-DiCDF	1682	16		80	15977
23-DiCDF	1643	17		83	16767
36-DiCDF	880	9		18	9144
28-DiCDF	734	21		32	6587
26-DiCDF	1327	47		43	9944
19/34-DiCDF	1944	33		85	13906
46-DiCDF	893	38		18	3281
137-TriCDF	1291	16		67	12854
138-TriCDF	1021	23		25	11632
136-TriCDF	921	13		0	5015
168/134-TriCDF	2151	78		36	15475
124/147-TriCDF	3110	205		48	16423
178/148-TriCDF	1212	70		47	12706
123-TriCDF	734	19		33	8590
127/139-TriCDF	1141	26		44	11839
146-TriCDF	86	22		0	3662
167-TriCDF	641	14		26	5758
247-TriCDF	3297	53		119	13580
128-TriCDF	1560	28		82	12217
126-TriCDF	1078	18		55	6796
248-TriCDF	3799	81		135	12865
246-TriCDF	2707	100		131	12287
149/237-TriCDF	1959	13		210	19818
234/238-TriCDF	6990	111		333	37997
347/236-TriCDF	1980	19		160	27733
267-TriCDF	1249	22		135	11186
129-TriCDF	491	9		15	2388

Tabelle A.5. Gehalte der Proben aus Versuchsreihe 8 (Fortsetzung).

Gehalt in pg pro Probe für	CIT-5		UTD-1 Extraktion	nicht desorbiert	eingesetzt
	Extraktion	Aufschluß			
346-TriCDF	2763	69		158	14163
2378-TCDF	448	21	0	157	8098
1368-TCDF	865	66	0	9	6832
1378/1379-TCDF	834	29	0	53	12423
1347-TCDF	693	36	0	23	5972
1468-TCDF	46	12	614	21	6037
1247/1367-TCDF	1132	79	0	37	7654
1348-TCDF	378	32	0	19	5276
1248/1346-TCDF	893	97	92	26	6388
1246/1268/1237/1478/1369	3066	197	115	129	24095
1234/1236/1238/1467/1678/2468	4226	406	26	148	28349
1349-TCDF	150	21	0	21	1852
1278-TCDF	544	21	0	57	10604
1267-TCDF	521	20	0	44	7996
1279/1469-TCDF	408	53	0	76	1933
1249/2368-TCDF	1072	45	0	66	11512
2467-TCDF	1183	84	0	156	16096
1239/2347-TCDF	941	42	0	82	13426
1269-TCDF	102	10	0	15	1456
2348-TCDF	901	26	0	92	9220
2346-TCDF	811	77	0	140	12199
2367-TCDF	697	35	0	143	14231
3467-TCDF	795	34	0	226	12303
12378/12348-PCDF	1305	135	0	314	26139
23478-PCDF	1091	90	0	1183	25261
13468-PCDF	240	132	176	25	13774
12468-PCDF	157	54	271	35	15657
13678-PCDF	599	97	0	28	11073
13478-PCDF	153	64	0	11	2800
13479/12368-PCDF	699	159	0	67	20123
12478-PCDF	473	167	0	42	15284
12479/13467-PCDF	986	343	0	71	17443
12467-PCDF	801	311	0	77	16366

Tabelle A.5. Gehalte der Proben aus Versuchsreihe 8 (Fortsetzung).

Gehalt in pg pro Probe für	CIT-5		UTD-1 Extraktion	nicht desorbiert	eingesetzt
	Extraktion	Aufschluß			
12347/14678-PCDF	767	178	116	103	23615
13469-PCDF	35	0	56	19	3632
12346-PCDF	684	287	0	76	10656
12379-PCDF	52	7	0	10	1838
12367-PCDF	263	34	0	69	11600
12469/12678-PCDF	732	111	54	167	19500
12679-PCDF	145	34	0	148	4045
12369-PCDF	250	38	0	71	2577
23468-PCDF	1750	264	0	129	29152
12349-PCDF	231	49	0	116	3132
12489-PCDF	290	78	0	668	6163
12389-PCDF	106	9	0	185	2466
23467-PCDF	1612	187	0	4549	47206
123478/123479-HxCDF	2021	375	0	4156	47872
123678-HxCDF	2544	243	0	4957	50229
123789-HxCDF	92	0	0	561	3744
234678-HxCDF	1565	435	0	15880	71833
123468-HxCDF	8150	896	281	1877	52388
134678/134679-HxCDF	8997	1760	67	4190	70474
124678-HxCDF	10927	1253	351	3693	70783
124679-HxCDF	1409	51	214	1043	18137
124689-HxCDF	597	0	83	836	8223
123467-HxCDF	4287	1041	0	6335	73006
123679-HxCDF	490	124	0	919	11370
123469/123689-HxCDF	1104	116	93	1848	13347
123489-HxCDF	460	98	0	2554	11080
1234678-HpCDF	38712	8085	0	106008	438486
1234789-HpCDF	790	249	0	9808	35843
1234679-HpCDF	13214	515	146	20745	87023
1234689-HpCDF	7477	325	95	15500	65142
OCDF	17834	1137	0	71646	240202

A.1.5 Versuch 9: Beladung von ITQ-4, SSZ-24 und UTD-1 mit zuvor aus Flugasche extrahierten Dioxinen

Tabelle A.6. Nicht extrahierbarer Anteil an PCDD/F aus Versuchsreihe 9.

	nicht extrahierbar in % für	ITQ-4	SSZ-24	UTD-1
	2-MCDD	7.8	1.9	12.4
	1-MCDD	27.4	16.9	1.0
	13-DiCDD	24.6	0.0	1.2
	23/28/27-DiCDD	5.7	4.5	13.8
	14/17-DiCDD	5.3	3.5	0.0
	18-DiCDD	16.1	4.3	0.0
	16-DiCDD	17.0	0.0	0.0
	12-DiCDD	0.0	5.7	0.0
	19-DiCDD	23.8	0.0	0.0
	137-TriCDD	0.0	0.0	1.5
	138-TriCDD	100.0	3.8	100.0
	136-TriCDD	94.5	0.0	1.4
	124-TriCDD	100.0	100.0	1.2
	237-TriCDD	6.6	0.0	0.0
	139-TriCDD	0.0	0.0	1.9
	147-TriCDD	0.0	0.0	1.1
	123-TriCDD	58.0	16.9	2.8
	178-TriCDD	100.0	7.1	0.0
	127-TriCDD	100.0	5.9	0.0
	128-TriCDD	100.0	4.6	0.0
	146-TriCDD	100.0	0.0	1.0
	126-TriCDD	0.0	0.0	1.5
	129-TriCDD	0.0	24.5	0.9
	2378-TCDD	16.2	0.0	0.0
	1368-TCDD	100.0	0.0	74.3
	1379-TCDD	100.0	10.6	1.5
	1378-TCDD	68.9	5.4	1.6
	1369/1247/1248-TCDD	100.0	83.5	1.1
	1268-TCDD	100.0	0.0	1.9
	1478-TCDD	0.0	0.0	1.6
	1246/1249-TCDD	0.0	0.0	0.0
	1236/1279-TCDD	100.0	22.7	1.8
	1278/1469-TCDD	75.1	7.1	0.0
	1239-TCDD	100.0	19.3	1.9
	1269-TCDD	0.0	0.0	0.8
	1267-TCDD	0.0	9.6	1.9
	1289-TCDD	0.0	20.6	0.0
	12378-PCDD	67.3	9.5	0.0
	12468/12479-PCDD	33.6	38.2	1.2
	12368-PCDD	96.2	24.3	2.1
	12478-PCDD	0.0	82.7	1.7
	12379-PCDD	61.4	33.0	1.7
	12347/12469-PCDD	100.0	89.7	1.4
	12369-PCDD	0.0	0.0	1.4
	12467-PCDD	0.0	75.0	1.3
	12489-PCDD	0.0	76.5	1.1
	12346-PCDD	100.0	68.5	1.1

Tabelle A.6. Nicht extrahierbarer Anteil an PCDD/F aus Versuchsreihe 9 (Fortsetzung).

	nicht extrahierbar in % für	ITQ-4	SSZ-24	UTD-1
	12367-PCDD	100.0	18.4	2.0
	12389-PCDD	88.9	21.2	2.0
	123478-HxCDD	82.1	87.5	1.4
	123678-HxCDD	95.5	38.7	1.8
	123789-HxCDD	42.3	21.6	1.8
	123468/124679/124689-HxCDD	24.6	47.3	1.2
	123679/123689-HxCDD	16.6	52.0	1.3
	123469-HxCDD	0.0	0.0	1.1
	123467-HxCDD	12.6	85.9	1.0
	1234678-HpCDD	13.3	69.0	1.3
	1234679-HpCDD	10.4	21.4	1.1
	OCDD	11.6	30.3	1.3
	1-MCDF	65.8	32.9	0.8
	3-MCDF	48.3	2.8	29.8
	2-MCDF	27.3	3.6	18.6
	4-MCDF	42.7	31.5	0.8
	13-DiCDF	100.0	35.3	1.0
	17-DiCDF	100.0	7.0	1.0
	14-DiCDF	100.0	100.0	11.0
	18-DiCDF	61.6	100.0	1.0
	16-DiCDF	66.5	100.0	0.4
	12-DiCDF	0.0	9.8	1.0
	24-DiCDF	93.5	26.5	0.7
	37-DiCDF	18.8	1.7	100.0
	27-DiCDF	11.6	2.7	34.1
	23-DiCDF	7.0	3.1	16.1
	36-DiCDF	66.5	19.4	4.4
	28-DiCDF	35.1	8.4	35.7
	26-DiCDF	13.9	7.7	1.9
	19/34-DiCDF	46.8	6.7	1.2
	46-DiCDF	61.1	100.0	0.7
	137-TriCDF	100.0	5.3	1.6
	138-TriCDF	100.0	7.5	1.6
	136-TriCDF	100.0	0.0	1.3
	168/134-TriCDF	100.0	0.0	0.7
	124/147-TriCDF	100.0	0.0	0.7
	178/148-TriCDF	100.0	0.0	1.7
	123-TriCDF	100.0	9.4	1.3
	127/139-TriCDF	100.0	6.2	1.6
	146-TriCDF	100.0	0.0	0.7
	167-TriCDF	100.0	0.0	1.4
	247-TriCDF	93.1	9.1	1.5
	128-TriCDF	0.0	0.0	3.6
	126-TriCDF	100.0	13.0	1.2
	248-TriCDF	100.0	68.1	3.2
	246-TriCDF	100.0	0.0	1.1
	149/237-TriCDF	13.6	6.3	0.6
	234/238-TriCDF	11.2	13.4	1.2
	347/236-TriCDF	54.6	15.4	2.0
	267-TriCDF	41.4	9.3	3.5
	129-TriCDF	100.0	0.0	1.0

Tabelle A.6. Nicht extrahierbarer Anteil an PCDD/F aus Versuchsreihe 9 (Fortsetzung).

nicht extrahierbar in % für	ITQ-4	SSZ-24	UTD-1
346-TriCDF	100.0	0.0	1.1
2378-TCDF	13.2	7.2	0.0
1368-TCDF	100.0	0.0	2.0
1378/1379-TCDF	100.0	7.1	2.0
1347-TCDF	100.0	0.0	1.1
1468-TCDF	0.0	0.0	1.1
1247/1367-TCDF	100.0	10.9	1.3
1348-TCDF	35.0	100.0	1.4
1248/1346-TCDF	100.0	31.5	1.1
1246/1268/1237/1478/1369-TCDF	100.0	14.2	1.6
1234/1236/1238/1467/1678/2468-TCDF	78.5	13.5	1.8
1349-TCDF	0.0	0.0	1.0
1278-TCDF	100.0	11.2	2.5
1267-TCDF	100.0	13.7	1.4
1279/1469-TCDF	90.1	0.0	0.8
1249/2368-TCDF	94.8	20.0	2.1
2467-TCDF	96.2	0.0	1.4
1239/2347-TCDF	100.0	11.9	1.4
1269-TCDF	0.0	0.0	7.3
2348-TCDF	0.0	100.0	1.8
2346-TCDF	94.9	38.8	1.5
2367-TCDF	48.2	9.5	3.6
3467-TCDF	80.2	12.3	1.2
12378/12348-PCDF	49.6	16.0	1.6
23478-PCDF	87.4	18.7	2.1
13468-PCDF	0.0	0.0	1.5
12468-PCDF	0.0	0.0	1.4
13678-PCDF	66.6	36.4	2.2
13478-PCDF	0.0	0.0	1.3
13479/12368-PCDF	62.0	25.8	2.7
12478-PCDF	30.5	27.9	1.9
12479/13467-PCDF	100.0	31.9	1.4
12467-PCDF	0.0	30.7	1.3
12347/14678-PCDF	100.0	24.7	1.3
13469-PCDF	0.0	0.0	1.1
12346-PCDF	0.0	28.7	1.2
12379-PCDF	100.0	13.7	0.0
12367-PCDF	100.0	11.3	2.2
12469/12678-PCDF	86.3	23.4	1.8
12679-PCDF	0.0	0.0	2.5
12369-PCDF	0.0	0.0	1.4
23468-PCDF	57.6	15.5	2.1
12349-PCDF	0.0	55.8	0.9
12489-PCDF	100.0	31.0	1.0
12389-PCDF	100.0	17.0	1.0
23467-PCDF	93.2	21.6	1.7
123478/123479-HxCDF	31.6	56.7	1.5
123678-HxCDF	75.2	60.2	2.1
123789-HxCDF	100.0	18.6	0.0
234678-HxCDF	60.0	32.4	2.0
123468-HxCDF	13.3	30.4	1.3

Tabelle A.6. Nicht extrahierbarer Anteil an PCDD/F aus Versuchsreihe 9 (Fortsetzung).

nicht extrahierbar in % für	ITQ-4	SSZ-24	UTD-1
134678/134679-HxCDF	17.1	29.3	1.2
124678-HxCDF	9.0	28.5	1.2
124679-HxCDF	0.0	11.5	0.9
124689-HxCDF	100.0	0.0	0.9
123467-HxCDF	11.4	42.9	1.2
123679-HxCDF	0.0	43.6	1.1
123469/123689-HxCDF	0.0	74.6	1.0
123489-HxCDF	0.0	83.5	0.8
1234678-HpCDF	13.1	42.1	1.3
1234789-HpCDF	0.0	87.8	1.0
1234679-HpCDF	0.0	23.3	0.8
1234689-HpCDF	0.0	14.5	0.8
OCDF	8.6	29.1	0.9

Tabelle A.7. Gehalte der Proben aus Versuchsreihe 9.

Gehalt in pg pro Probe für	ITQ-4		SSZ-24		UTD-1		Durchbruch	nicht desorbiert	eingesetzt
	Extraktion	Aufschluß	Extraktion	Aufschluß	Extraktion	Aufschluß			
2-MCDD	213	18	694	13	28	4	7	22	3450
1-MCDD	8	3	26	5	305	3	20	3	800
13-DiCDD	42	14	37	0	916	11	40	0	2112
23/28/27-DiCDD	4056	244	761	36	190	31	21	1558	4511
14/17-DiCDD	29	2	420	15	96	0	0	11	1126
18-DiCDD	18	3	308	14	213	0	0	9	1201
16-DiCDD	6	1	12	0	95	0	0	5	146
12-DiCDD	7	0	182	11	33	0	0	4	330
19-DiCDD	9	3	7	0	12	0	0	0	6
137-TriCDD	4378	0	0	0	2433	38	55	11	5053
138-TriCDD	0	1166	384	15	0	8	0	17	7197
136-TriCDD	5	86	0	0	825	12	14	1	1320
124-TriCDD	0	2	0	6	420	5	9	0	549
237-TriCDD	3367	238	96	0	0	0	0	13	4490
139-TriCDD	0	0	0	0	871	17	15	2	1355
147-TriCDD	8	0	0	0	589	6	9	0	814
123-TriCDD	3	4	41	8	433	13	5	1	866
178-TriCDD	0	2	526	40	11	0	0	4	866
127-TriCDD	0	2	617	39	0	0	0	7	1318
128-TriCDD	0	2	716	35	10	0	4	4	1256
146-TriCDD	0	1	0	0	451	4	0	0	464
126-TriCDD	0	0	0	0	205	3	0	0	311
129-TriCDD	0	0	21	7	384	4	4	0	491
2378-TCDD	1305	251	20	0	0	0	4	4	2743
1368-TCDD	0	1916	0	0	121	352	0	0	610
1379-TCDD	0	16	50	6	16999	253	158	38	23485
1378-TCDD	5	11	3127	178	1193	20	9	24	10498
1268-TCDD	0	3	6	28	4264	48	24	11	5708
1478-TCDD	0	14	0	0	1836	35	16	4	2968
1246/1249-TCDD	0	0	20	0	721	11	0	0	934
1234/1237/1238-TCDD	0	0	976	0	315	0	0	7	3802
1236/1279-TCDD	8	6657	2043	7566	1738	2066	16	20	6439
1278/1469-TCDD	208	628	724	109	2080	39	15	9	4814
1239-TCDD	0	3	173	41	502	9	3	2	1064
1269-TCDD	0	0	0	0	545	4	0	2	735
1267-TCDD	0	0	204	22	429	8	0	3	522
1289-TCDD	0	0	353	91	34	0	0	0	512
12378-PCDD	28	58	6622	698	114	0	0	44	15134
12468/12479-PCDD	36	18	85	52	48686	585	140	93	57313
12368-PCDD	46	1164	147	47	31655	693	90	90	47356
12478-PCDD	7	0	21	102	8001	141	17	19	10803
12379-PCDD	22	35	85	42	22578	392	53	76	40654
12347/12469-PCDD	0	5	20	173	8077	115	16	27	13071

Tabelle A.7. Gehalte der Proben aus Versuchsreihe 9 (Fortsetzung).

Gehalt in pg pro Probe für	ITQ-4		SSZ-24		UTD-1		Durchbruch	nicht desorbiert	eingesetzt
	Extraktion	Aufschluß	Extraktion	Aufschluß	Extraktion	Aufschluß			
12369-PCDD	0	0	16	0	3204	45	0	6	3702
12467-PCDD	0	0	16	49	3140	40	0	11	4418
12489-PCDD	0	0	8	28	3287	36	0	10	4311
12346-PCDD	0	10	12	27	4055	46	0	8	4440
12367-PCDD	0	41	40	9	4341	88	0	14	8549
12389-PCDD	9	70	5129	1383	209	4	0	24	10361
123478-HxCDD	19	86	67	467	13163	180	9	44	19945
123678-HxCDD	55	1153	324	204	17516	329	12	82	34053
123789-HxCDD	28	21	12549	3450	1873	34	0	74	30102
123468/124679/124689-HxCDD	110	36	334	299	111709	1400	99	245	145126
123679/123689-HxCDD	50	10	172	186	54184	687	41	133	63983
123469-HxCDD	0	0	17	0	5073	55	0	10	6208
123467-HxCDD	19	3	69	419	13619	137	8	50	19558
1234678-HpCDD	275	42	728	1620	197487	2682	127	693	335958
1234679-HpCDD	224	26	552	151	181963	2020	144	618	265197
OCDD	726	95	1701	740	452210	6068	261	1564	787072
1-MCDF	15	29	51	25	1976	15	105	23	5565
3-MCDF	60	56	3147	91	50	21	35	91	9289
2-MCDF	232	87	3480	130	112	25	38	106	8958
4-MCDF	39	29	75	34	2004	16	118	29	5175
13-DiCDF	0	4	8	4	1179	12	68	5	2212
17-DiCDF	0	3	141	11	1388	15	77	9	3108
14-DiCDF	0	2	0	3	13	2	33	2	1671
18-DiCDF	3	5	0	7	1809	18	94	6	3363
16-DiCDF	5	10	0	4	822	3	43	5	1537
12-DiCDF	5	0	489	53	1232	12	62	15	3325
24-DiCDF	16	227	32	12	4327	28	173	15	8293
37-DiCDF	86	20	1537	26	0	2	3	33	3487
27-DiCDF	723	95	1902	53	8	4	4	37	5422
23-DiCDF	422	32	2306	75	20	4	3	41	5690
36-DiCDF	33	66	643	155	656	30	37	21	3103
28-DiCDF	108	58	1140	105	34	19	9	23	2235
26-DiCDF	292	47	1048	87	315	6	19	22	3375
19/34-DiCDF	6	5	1103	80	533	6	27	23	4719
46-DiCDF	2	4	0	7	646	5	30	4	1113
137-TrCDF	0	3	1021	57	971	16	40	16	3403
138-TrCDF	0	3	234	19	1518	24	47	7	3080
136-TrCDF	0	22	6	0	879	12	25	0	1328
168/134-TrCDF	0	7	2	0	2804	19	81	3	4097
124/147-TrCDF	0	4	0	0	2962	20	72	7	4348
178/148-TrCDF	0	4	16	0	2030	34	59	6	3364
123-TrCDF	0	2	993	102	170	2	5	13	2274
127/139-TrCDF	0	2	1543	102	331	5	7	20	3135
146-TrCDF	0	14	2	0	708	5	17	2	970

Tabelle A.7. Gehalte der Proben aus Versuchsreihe 9 (Fortsetzung).

Gehalt in pg pro Probe für	ITQ-4		SSZ-24		UTD-1		Durchbruch	nicht desorbiert	eingesetzt
	Extraktion	Aufschluß	Extraktion	Aufschluß	Extraktion	Aufschluß			
167-TrCDF	0	3	62	0	914	13	24	3	1525
247-TrCDF	9	117	58	6	2141	33	55	7	3596
128-TrCDF	0	0	0	0	905	33	36	5	3235
126-TrCDF	0	1	44	7	1097	14	32	5	1799
248-TrCDF	0	100	45	96	2284	77	52	7	3406
246-TrCDF	0	87	3	0	2332	25	56	5	3253
149/237-TrCDF	1168	184	854	57	417	3	9	30	5247
234/238-TrCDF	2913	369	92	14	4505	55	88	28	10061
347/236-TrCDF	21	25	1779	324	123	3	2	27	7343
267-TrCDF	4	3	1100	113	20	1	0	19	2962
129-TrCDF	0	1	0	0	382	4	6	2	632
346-TrCDF	0	12	20	0	2554	27	45	8	3750
2378-TCDF	2558	389	148	12	0	0	0	9	4349
1368-TCDF	0	6	3	0	2742	55	45	4	3393
1378/1379-TCDF	0	9	4385	333	441	9	8	33	7292
1347-TCDF	0	3	13	0	2832	32	40	5	3402
1468-TCDF	4	0	4	0	2796	30	32	4	3152
1247/1367-TCDF	0	373	137	17	3315	45	44	8	3946
1348-TCDF	14	8	0	5	2662	37	24	5	3123
1248/1346-TCDF	0	2	5	2	3382	39	35	5	3857
1246/1268/1237/1478/1369	0	25	1224	202	9551	152	99	28	12431
1234/1236/1238/1467/1678/2468	7	26	1193	186	11548	206	107	28	16121
1349-TCDF	0	0	0	0	797	8	6	0	1032
1278-TCDF	0	4	2542	320	83	2	0	20	5859
1267-TCDF	0	2	2333	369	408	6	4	19	4786
1279/1469-TCDF	3	23	5	0	822	6	8	0	1152
1249/2368-TCDF	7	132	255	64	3744	79	31	9	6147
2467-TCDF	4	98	26	0	6668	96	52	13	8376
1239/2347-TCDF	0	102	138	19	4120	58	30	14	7105
1269-TCDF	0	0	0	0	65	5	0	0	103
2348-TCDF	0	0	0	4	3140	58	19	8	4731
2346-TCDF	5	86	21	13	4995	76	31	14	6242
2367-TCDF	8	8	4000	419	48	2	0	27	7292
3467-TCDF	6	26	2466	346	1383	17	9	16	6422
12378/12348-PCDF	7	7	3357	640	4201	68	11	34	14110
23478-PCDF	9	62	7345	1690	714	15	2	34	14035
13468-PCDF	4	0	5	0	5548	86	24	7	6208
12468-PCDF	5	0	9	0	6340	92	34	8	7019
13678-PCDF	3	6	7	4	4132	93	11	6	5223
13478-PCDF	0	0	0	0	1110	15	4	1	1319
13479/12368-PCDF	5	7	17	6	6825	186	24	14	9146
12478-PCDF	4	2	11	4	5454	105	17	11	6870
12479/13467-PCDF	0	3	16	7	6395	93	21	9	7746
12467-PCDF	3	0	11	5	6087	81	21	9	7436

Tabelle A.7. Gehalte der Proben aus Versuchsreihe 9 (Fortsetzung).

Gehalt in pg pro Probe für	ITQ-4		SSZ-24		UTD-1		Durchbruch	nicht desorbiert	eingesetzt
	Extraktion	Aufschluß	Extraktion	Aufschluß	Extraktion	Aufschluß			
12347/14678-PCDF	0	1	14	5	7131	95	23	12	9173
13469-PCDF	0	0	0	0	1353	15	0	2	1675
12346-PCDF	0	0	20	8	3984	46	10	6	4588
12379-PCDF	0	3	332	53	0	0	0	2	998
12367-PCDF	0	15	2904	369	322	7	0	13	5376
12469/12678-PCDF	6	35	17	5	6098	114	14	14	8308
12679-PCDF	0	0	0	0	771	19	0	3	2233
12369-PCDF	0	0	2	0	935	14	4	2	1338
23468-PCDF	11	15	33	6	13048	282	33	27	15793
12349-PCDF	0	0	4	5	1350	13	2	3	1842
12489-PCDF	0	8	22	10	2114	21	5	4	3200
12389-PCDF	0	3	660	135	237	2	0	4	1468
23467-PCDF	24	333	217	60	17384	309	27	52	25917
123478/123479-HxCDF	18	9	71	94	19000	295	24	44	25656
123678-HxCDF	15	46	105	158	18935	408	18	50	25099
123789-HxCDF	0	16	814	186	0	0	0	0	2199
234678-HxCDF	39	58	102	49	26942	552	28	100	39653
123468-HxCDF	17	3	53	23	22994	309	32	47	27590
134678/134679-HxCDF	24	5	90	37	32342	402	41	52	38302
124678-HxCDF	31	3	90	36	34301	420	44	60	39457
124679-HxCDF	4	0	20	3	7676	67	7	12	9705
124689-HxCDF	0	1	7	0	3476	31	3	5	4210
123467-HxCDF	24	3	93	70	30980	382	33	66	39413
123679-HxCDF	4	0	13	10	3879	41	5	12	5056
123469/123689-HxCDF	9	0	25	74	7585	73	7	16	11091
123489-HxCDF	7	0	12	60	3470	29	4	10	6082
1234678-HpCDF	180	27	515	373	171634	2225	112	345	246226
1234789-HpCDF	18	0	74	531	8625	84	5	43	18613
1234679-HpCDF	38	0	88	27	31328	251	17	67	45945
1234689-HpCDF	23	0	64	11	20809	163	14	58	24470
OCDF	121	11	186	76	47374	436	35	218	121799

A.2 Pulver-Röntgenbeugungsdaten

A.2.1 Silicalit-1, as-synthesized

Kristallsystem: orthorhombisch, Bravais-Typ: *P*Gitterkonstanten: $a=20.046(22)$ Å, $b=19.940(18)$ Å, $c=13.387(14)$ Å

Tabelle A.8. Pulver-Röntgenbeugungsdaten Silicalit-1, as-synthesized.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
1	0	1	7.931	7.935	-0.004	81.6	11.138	11.133
0	1	1		7.948	-0.017			11.115
2	0	0	8.814	8.815	-0.001	26.2	10.024	10.023
1	1	1	9.107	9.090	0.017	13.4	9.702	9.720
2	1	1	11.907	11.880	0.027	9.6	7.427	7.444
1	2	1		11.906	0.001			7.427
0	0	2	13.232	13.217	0.016	5.1	6.686	6.694
1	0	2	13.910	13.937	-0.028	12.4	6.362	6.349
1	1	2	14.650	14.631	0.019	4.9	6.042	6.050
0	3	1	14.846	14.869	-0.023	8.0	5.962	5.953
3	1	1	15.457	15.460	-0.003	10.5	5.728	5.727
2	0	2	15.943	15.909	0.034	12.2	5.555	5.566
0	2	2		15.935	0.008			5.557
1	2	2	16.575	16.540	0.035	7.3	5.344	5.355
0	4	0	17.756	17.779	-0.023	5.7	4.991	4.985
3	1	2	19.291	19.274	0.017	6.0	4.597	4.601
1	3	2		19.318	-0.027			4.591
1	0	3	20.346	20.372	-0.027	9.7	4.361	4.356
0	1	3		20.377	-0.032			4.355
1	1	3	20.846	20.858	-0.012	9.9	4.258	4.255
2	0	3	21.791	21.784	0.008	5.5	4.075	4.077
4	3	0	22.229	22.198	0.031	5.9	3.996	4.002
0	4	2		22.217	0.011			3.998
1	2	3		22.254	-0.026			3.991
5	0	1	23.133	23.140	-0.007	100.0	3.842	3.841
0	5	1	23.258	23.255	0.004	63.1	3.821	3.822
1	5	1	23.688	23.680	0.009	19.2	3.753	3.754
3	0	3	23.976	23.960	0.016	53.4	3.709	3.711
2	5	0		23.997	-0.021			3.705
0	3	3		24.001	-0.024			3.705
1	3	3	24.418	24.413	0.005	26.6	3.642	3.643
4	3	2	25.918	25.921	-0.003	6.1	3.435	3.435
4	0	3	26.732	26.728	0.005	8.1	3.332	3.333
1	0	4	27.010	26.988	0.022	6.2	3.299	3.301
3	5	2	29.283	29.271	0.012	8.5	3.047	3.049
3	4	3	30.004	29.995	0.009	11.9	2.976	2.977
0	5	3		30.028	-0.023			2.974
1	5	3	30.369	30.364	0.005	6.8	2.941	2.941
8	0	4	45.202	45.166	0.036	16.3	2.004	2.006
10	0	0		45.195	0.007			2.005
0	10	0	45.483	45.451	0.032	9.4	1.993	1.994

A.2.2 Silicalit-1, calciniert

Kristallsystem: monoklin, Bravais-Typ: *P*Gitterkonstanten: $a=19.863(21)$ Å, $b=20.091(22)$ Å, $c=13.370(14)$ Å, $\beta=90.78(9)^\circ$

Tabelle A.9. Pulver-Röntgenbeugungsdaten Silicalit-1, calciniert.

h	k	l	$^\circ 2\theta_{\text{exp}}$	$^\circ 2\theta_{\text{ber}}$	Δ $^\circ 2\theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
-1	0	1	7.929	7.915	0.014	100.0	11.142	11.161
0	1	1		7.937	-0.008			11.130
0	2	0	8.835	8.795	0.039	56.2	10.001	10.046
1	1	1	9.115	9.144	-0.029	13.9	9.694	9.663
1	2	0	9.850	9.859	-0.010	0.9	8.973	8.964
0	2	1	11.006	11.008	-0.002	0.7	8.032	8.031
-2	1	1	11.903	11.867	0.037	0.8	7.429	7.452
0	0	2	13.242	13.235	0.007	7.0	6.681	6.684
0	1	2	13.959	13.952	0.007	8.8	6.339	6.343
0	3	1	14.792	14.783	0.010	11.8	5.984	5.988
-3	0	1		14.839	-0.047			5.965
3	0	1	14.990	15.001	-0.011	3.1	5.906	5.901
0	2	2	15.933	15.913	0.020	6.6	5.558	5.565
1	2	2	16.572	16.578	-0.006	1.8	5.345	5.343
2	3	1	17.287	17.326	-0.039	1.1	5.126	5.114
0	4	0	17.651	17.643	0.007	3.2	5.021	5.023
4	0	0	17.850	17.849	0.001	5.0	4.965	4.965
1	4	0	18.202	18.203	-0.002	0.8	4.870	4.870
0	4	1	18.847	18.858	-0.012	0.5	4.705	4.702
-1	3	2	19.273	19.228	0.045	3.1	4.602	4.612
1	3	2		19.312	-0.040			4.592
-3	3	1	19.876	19.917	-0.041	0.7	4.463	4.454
0	1	3	20.409	20.397	0.012	4.7	4.348	4.351
-2	4	1	20.883	20.848	0.035	5.4	4.251	4.258
2	4	1		20.925	-0.043			4.242
0	2	3	21.816	21.801	0.016	2.1	4.071	4.073
3	4	0	22.207	22.198	0.010	2.9	4.000	4.002
0	5	1	23.097	23.094	0.003	39.3	3.848	3.848
4	3	1	23.343	23.324	0.020	18.8	3.808	3.811
-2	4	2	23.770	23.815	-0.045	9.0	3.740	3.733
0	3	3	23.975	23.967	0.009	20.2	3.709	3.710
-3	1	3	24.347	24.312	0.035	6.3	3.653	3.658
3	1	3	24.608	24.614	-0.006	6.4	3.615	3.614
-3	2	3	25.546	25.512	0.034	1.4	3.484	3.489
-2	3	3		25.515	0.031			3.488
-3	4	2	25.864	25.835	0.029	3.0	3.442	3.446
3	4	2	26.030	26.025	0.005	2.2	3.420	3.421
-1	5	2	26.243	26.211	0.033	1.1	3.393	3.397
0	6	0	26.597	26.599	-0.002	2.8	3.349	3.349
5	1	2		26.609	-0.012			3.347
0	1	4	27.002	27.023	-0.022	5.1	3.300	3.297
-5	2	2	27.438	27.416	0.021	2.1	3.248	3.251
0	6	1		27.436	0.001			3.248
5	2	2	27.686	27.716	-0.030	0.7	3.219	3.216
0	2	4	28.136	28.115	0.021	0.8	3.169	3.171

A.2 Pulver-Röntgenbeugungsdaten

Tabelle A.9. Pulver-Röntgenbeugungsdaten Silicalit-1, calciniert (Fortsetzung).

h	k	l	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
-1	2	4	28.456	28.421	0.036	1.0	3.134	3.138
-4	4	2		28.449	0.007			3.135
4	2	3		28.491	-0.034			3.130
-5	3	2	29.231	29.193	0.038	2.8	3.053	3.057
5	3	2	29.446	29.476	-0.030	2.9	3.031	3.028
-5	0	3	29.935	29.905	0.029	10.5	2.983	2.985
0	5	3		29.918	0.017			2.984
-5	1	3	30.271	30.242	0.029	4.6	2.950	2.953
5	0	3		30.320	-0.050			2.946
5	1	3	30.617	30.652	-0.036	1.0	2.918	2.914
-6	2	2	31.297	31.258	0.038	1.2	2.856	2.859
2	3	4		31.318	-0.021			2.854
-7	0	1	32.179	32.135	0.045	0.7	2.779	2.783
7	2	0	32.807	32.772	0.035	1.6	2.728	2.731
-3	5	3		32.780	0.027			2.730
4	1	4		32.781	0.026			2.730
-5	3	3		32.819	-0.012			2.727
-6	3	2		32.846	-0.039			2.725
0	6	3	33.445	33.446	-0.002	1.0	2.677	2.677
-6	1	3	33.808	33.780	0.028	0.7	2.649	2.651
0	1	5		33.792	0.016			2.650
1	6	3		33.795	0.013			2.650
-5	5	2	34.324	34.315	0.009	1.3	2.611	2.611
-3	7	1	34.619	34.655	-0.036	0.9	2.589	2.586
-5	1	4	35.144	35.111	0.032	1.3	2.552	2.554
-1	5	4		35.141	0.003			2.552
0	8	0	35.711	35.723	-0.012	1.5	2.512	2.511
0	3	5	36.145	36.144	0.001	2.1	2.483	2.483
8	0	0		36.151	-0.006			2.483
-3	1	5	36.358	36.312	0.045	1.2	2.469	2.472
7	4	0		36.336	0.021			2.470
3	0	5		36.379	-0.022			2.468
0	7	3	37.230	37.233	-0.003	1.0	2.413	2.413
-7	1	3	37.580	37.586	-0.006	1.3	2.392	2.391
8	4	1	41.123	41.165	-0.042	0.6	2.193	2.191
0	7	4	41.481	41.435	0.046	0.7	2.175	2.178
0	10	0	45.103	45.089	0.015	5.0	2.009	2.009
0	8	4		45.121	-0.018			2.008
-8	4	3	45.298	45.285	0.013	0.9	2.000	2.001
10	0	0	45.655	45.640	0.015	4.3	1.986	1.986
10	1	1	46.529	46.498	0.031	1.0	1.950	1.952
-5	5	5		46.502	0.026			1.951
-4	9	2		46.517	0.012			1.951
-9	2	3		46.522	0.007			1.951
-7	1	5		46.536	-0.008			1.950
-2	10	1		46.561	-0.033			1.949
-1	7	5		46.564	-0.035			1.949
0	5	6		46.570	-0.042			1.949
10	2	0		46.575	-0.046			1.948
8	2	4	46.761	46.718	0.044	0.6	1.941	1.943
3	4	6		46.791	-0.029			1.940

Tabelle A.9. Pulver-Röntgenbeugungsdaten Silicalit-1, calciniert (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
-5	8	3	47.304	47.258	0.046	0.6	1.920	1.922
5	8	3	47.529	47.541	-0.012	1.2	1.912	1.911
-10	1	2	47.818	47.771	0.047	1.4	1.901	1.902
5	7	4		47.773	0.045			1.902
3	10	1		47.784	0.034			1.902
0	1	7		47.802	0.016			1.901
8	5	3		47.832	-0.014			1.900
8	3	4		47.864	-0.046			1.899
-3	5	6	48.542	48.504	0.038	1.1	1.874	1.875
5	3	6	48.981	49.030	-0.049	0.7	1.858	1.856

A.2.3 Theta-1, as-synthesized

Kristallsystem: orthorhombisch, Bravais-Typ: *C*

Gitterkonstanten: $a=13.880(4)$ Å, $b=17.335(7)$ Å, $c=5.0394(17)$ Å

Tabelle A.10. Pulver-Röntgenbeugungsdaten Theta-1, as-synthesized.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
1	1	0	8.141	8.154	-0.013	60.6	10.852	10.835
0	2	0	10.179	10.197	-0.019	13.8	8.683	8.668
2	0	0	12.749	12.745	0.004	15.7	6.938	6.940
2	2	0	16.354	16.349	0.005	5.6	5.416	5.418
1	3	0	16.605	16.605	0.000	6.0	5.335	5.335
1	1	1	19.407	19.410	-0.003	12.3	4.570	4.569
0	2	1	20.373	20.368	0.004	100.0	4.356	4.357
2	2	1	24.124	24.100	0.024	14.4	3.686	3.690
1	3	1	24.270	24.277	-0.007	67.6	3.664	3.663
3	3	0	24.636	24.630	0.007	51.2	3.611	3.612
4	0	0	25.660	25.651	0.009	37.0	3.469	3.470
1	5	0	26.478	26.477	0.001	2.8	3.364	3.364
3	1	1	26.628	26.634	-0.007	6.1	3.345	3.344
0	4	1	27.117	27.116	0.000	5.7	3.286	3.286
2	4	1	30.088	30.066	0.022	2.0	2.968	2.970
3	3	1	30.420	30.425	-0.005	2.5	2.936	2.936
0	6	0	30.916	30.926	-0.010	2.0	2.890	2.889
3	5	0	32.281	32.238	0.043	0.8	2.771	2.775
5	1	0	32.645	32.642	0.004	2.5	2.741	2.741
4	2	1	32.938	32.974	-0.036	3.9	2.717	2.714
4	4	0	33.028	33.043	-0.016	3.6	2.710	2.709
0	0	2	35.596	35.602	-0.005	28.1	2.520	2.520
0	6	1	35.798	35.796	0.001	3.0	2.506	2.507
1	1	2	36.574	36.585	-0.011	4.4	2.455	2.454
3	5	1	36.949	36.955	-0.006	9.6	2.431	2.431
5	1	1	37.322	37.313	0.009	2.6	2.407	2.408
4	4	1	37.695	37.671	0.024	1.7	2.385	2.386
2	6	1	38.142	38.144	-0.002	5.8	2.358	2.357
6	0	0	38.880	38.899	-0.019	1.8	2.315	2.313

Tabelle A.10. Pulver-Röntgenbeugungsdaten Theta-1, as-synthesized (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
2	2	2	39.451	39.408	0.043	1.2	2.282	2.285
3	3	2	43.773	43.772	0.002	4.7	2.066	2.067
6	2	1	44.277	44.297	-0.021	1.3	2.044	2.043
4	6	1	44.546	44.557	-0.011	2.9	2.032	2.032
1	5	2	44.900	44.912	-0.012	3.1	2.017	2.017
5	5	1	45.521	45.529	-0.007	3.2	1.991	1.991
0	8	1		45.531	-0.009			1.991
0	6	2	47.846	47.862	-0.016	5.3	1.900	1.899
7	3	0	48.518	48.499	0.019	8.7	1.875	1.876
4	8	0	49.604	49.556	0.048	2.3	1.836	1.838
7	1	1		49.647	-0.043			1.835

A.2.4 Theta-1, calciniert

Kristallsystem: orthorhombisch, Bravais-Typ: C

Gitterkonstanten: $a=13.8336(18)$ Å, $b=17.3999(25)$ Å, $c=5.0308(6)$ Å

Tabelle A.11. Pulver-Röntgenbeugungsdaten Theta-1, calciniert.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
1	1	0	8.152	8.159	-0.007	100.0	10.837	10.828
0	2	0	10.153	10.159	-0.006	18.5	8.705	8.700
2	0	0	12.786	12.788	-0.002	24.3	6.918	6.917
2	2	0	16.360	16.359	0.002	9.6	5.414	5.414
1	3	0	16.564	16.560	0.004	1.0	5.348	5.349
1	1	1	19.442	19.440	0.002	9.8	4.562	4.563
0	2	1	20.380	20.375	0.004	75.5	4.354	4.355
0	4	0		20.400	-0.020			4.350
2	2	1	24.153	24.129	0.025	20.4	3.682	3.685
2	4	0		24.150	0.004			3.682
1	3	1	24.271	24.268	0.003	46.8	3.664	3.665
3	3	0	24.645	24.645	0.000	32.8	3.609	3.610
4	0	0	25.741	25.739	0.002	24.9	3.458	3.458
1	5	0	26.394	26.388	0.006	0.9	3.374	3.375
3	1	1	26.692	26.699	-0.007	5.3	3.337	3.336
0	4	1	27.076	27.077	-0.001	4.9	3.291	3.291
4	2	0	27.736	27.736	0.000	1.7	3.214	3.214
2	4	1	30.051	30.050	0.001	1.7	2.971	2.971
3	3	1	30.456	30.456	0.000	2.4	2.933	2.933
0	6	0	30.808	30.808	0.000	2.2	2.900	2.900
1	5	1	31.895	31.906	-0.011	0.3	2.804	2.803
3	5	0	32.197	32.200	-0.002	1.2	2.778	2.778
5	1	0	32.750	32.749	0.001	2.5	2.732	2.732
4	2	1	33.050	33.048	0.002	2.2	2.708	2.708
4	4	0		33.064	-0.014			2.707
0	0	2	35.669	35.664	0.004	17.0	2.515	2.515
0	6	1		35.708	-0.039			2.513
5	3	0	35.943	35.934	0.009	1.6	2.497	2.497

Tabelle A.11. Pulver-Röntgenbeugungsdaten Theta-1, calciniert (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
1	1	2	36.642	36.647	-0.006	2.5	2.451	2.450
3	5	1	36.935	36.936	-0.001	6.3	2.432	2.432
0	2	2	37.173	37.178	-0.005	0.6	2.417	2.416
5	1	1	37.423	37.424	-0.001	2.1	2.401	2.401
4	4	1	37.701	37.704	-0.004	1.2	2.384	2.384
2	0	2	38.070	38.034	0.036	5.4	2.362	2.364
2	6	1		38.076	-0.005			2.362
6	0	0	39.042	39.036	0.007	0.2	2.305	2.306
2	2	2	39.509	39.470	0.039	0.6	2.279	2.281
5	3	1	40.285	40.288	-0.003	0.9	2.237	2.237
6	2	0	40.452	40.441	0.011	0.3	2.228	2.229
1	7	1	41.001	40.988	0.013	0.1	2.200	2.200
3	1	2	41.207	41.174	0.033	0.2	2.189	2.191
3	7	0		41.225	-0.019			2.188
5	5	0	41.666	41.671	-0.005	0.3	2.166	2.166
2	4	2	43.528	43.537	-0.009	0.3	2.078	2.077
3	3	2	43.833	43.833	-0.001	3.4	2.064	2.064
4	0	2	44.502	44.502	0.000	2.2	2.034	2.034
4	6	1		44.538	-0.036			2.033
1	5	2	44.903	44.907	-0.004	1.6	2.017	2.017
3	7	1	45.150	45.151	-0.001	0.6	2.007	2.007
0	8	1	45.388	45.392	-0.004	2.0	1.997	1.996
5	5	1	45.560	45.566	-0.006	0.3	1.989	1.989
4	2	2	45.761	45.770	-0.009	0.3	1.981	1.981
2	8	1	47.363	47.356	0.007	0.3	1.918	1.918
0	6	2	47.828	47.830	-0.001	3.0	1.900	1.900
7	3	0	48.634	48.634	0.000	5.6	1.871	1.871
3	5	2	48.797	48.804	-0.007	0.7	1.865	1.865
5	1	2	49.215	49.194	0.021	0.2	1.850	1.851
5	7	0		49.239	-0.024			1.849
4	4	2	49.442	49.420	0.022	1.2	1.842	1.843
4	8	0		49.464	-0.023			1.841
7	1	1	49.800	49.810	-0.010	1.3	1.830	1.829

A.2.5 ZSM-12, as-synthesized

Kristallsystem: monoklin, Bravais-Typ: *C*Gitterkonstanten: $a=24.943(12)$ Å, $b=5.0142(19)$ Å, $c=24.390(14)$ Å, $\beta=107.70(3)^{\circ}$

Tabelle A.12. Pulver-Röntgenbeugungsdaten ZSM-12, as-synthesized.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
2	0	0	7.445	7.435	0.011	16.1	11.864	11.881
-2	0	2	8.876	8.874	0.002	4.4	9.954	9.957
-4	0	2	14.518	14.526	-0.008	1.2	6.097	6.093
4	0	0	14.856	14.901	-0.046	0.8	5.959	5.940
0	0	4	15.259	15.241	0.018	0.4	5.802	5.809
1	1	1	18.723	18.703	0.020	8.8	4.735	4.741

A.2 Pulver-Röntgenbeugungsdaten

Tabelle A.12. Pulver-Röntgenbeugungsdaten ZSM-12, as-synthesized (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
4	0	2		18.717	0.007			4.737
2	0	4	18.922	18.922	0.000	2.2	4.686	4.686
-1	1	2	19.170	19.175	-0.005	5.4	4.626	4.625
1	1	2	20.079	20.067	0.012	2.7	4.419	4.421
3	1	0	20.957	20.952	0.006	100.0	4.236	4.237
-6	0	2	21.382	21.373	0.009	1.9	4.152	4.154
-2	0	6	21.885	21.853	0.032	1.8	4.058	4.064
3	1	1		21.911	-0.026			4.053
6	0	0	22.441	22.432	0.009	5.8	3.959	3.960
0	0	6	22.979	22.948	0.032	9.8	3.867	3.872
-1	1	4		22.963	0.016			3.870
-6	0	4		22.995	-0.016			3.865
-4	0	6	23.286	23.277	0.010	6.7	3.817	3.818
3	1	2	23.481	23.473	0.007	1.1	3.786	3.787
-3	1	4	23.872	23.880	-0.008	0.5	3.725	3.723
1	1	4	24.466	24.454	0.012	1.5	3.636	3.637
4	0	4		24.456	0.010			3.637
-5	1	1	25.243	25.232	0.012	7.2	3.525	3.527
-5	1	2		25.240	0.004			3.526
5	1	0	25.821	25.809	0.012	14.8	3.448	3.449
-5	1	3		25.832	-0.011			3.446
6	0	2		25.862	-0.041			3.442
2	0	6	26.260	26.264	-0.004	2.8	3.391	3.391
-6	0	6	26.833	26.842	-0.008	2.0	3.320	3.319
5	1	1	26.977	26.936	0.041	4.2	3.303	3.307
-5	1	4		26.972	0.005			3.303
3	1	4	28.016	27.991	0.026	3.1	3.182	3.185
5	1	2	28.542	28.552	-0.010	0.7	3.125	3.124
-3	1	6		28.565	-0.023			3.122
-8	0	4	29.310	29.291	0.018	1.4	3.045	3.047
-2	0	8		29.329	-0.019			3.043
-7	1	2	30.769	30.760	0.009	1.7	2.904	2.904
3	1	5		30.760	0.009			2.904
6	0	4	30.935	30.931	0.004	4.3	2.888	2.889
-7	1	3		30.966	-0.030			2.886
7	1	0	31.815	31.809	0.006	0.5	2.810	2.811
7	1	1	33.017	33.022	-0.006	1.5	2.711	2.710
3	1	6	33.763	33.777	-0.013	1.4	2.653	2.652
7	1	2	34.643	34.643	0.000	1.8	2.587	2.587
0	2	0	35.783	35.787	-0.004	12.8	2.507	2.507
-2	2	1	36.618	36.563	0.056	2.1	2.452	2.456
2	2	0		36.603	0.016			2.453
0	2	2		36.640	-0.021			2.451
-2	2	2	36.997	36.944	0.053	1.5	2.428	2.431
-4	0	10		36.981	0.016			2.429
3	1	7		36.993	0.004			2.428
-9	1	3		37.055	-0.058			2.424
-2	2	3	37.720	37.735	-0.015	0.8	2.383	2.382
9	1	0	38.515	38.506	0.010	1.9	2.336	2.336
-7	1	8		38.526	-0.010			2.335
5	1	6		38.566	-0.050			2.333

Tabelle A.12. Pulver-Röntgenbeugungsdaten ZSM-12, as-synthesized (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
2	2	3	39.179	39.180	-0.001	0.7	2.298	2.297
9	1	1	39.782	39.773	0.009	1.9	2.264	2.265
-6	2	2	42.050	42.062	-0.012	0.5	2.147	2.147
4	2	3		42.090	-0.040			2.145
6	2	0	42.663	42.648	0.015	0.8	2.118	2.118
0	2	6	42.949	42.941	0.008	0.4	2.104	2.105
-6	2	4		42.968	-0.020			2.103
-11	1	4	43.897	43.878	0.019	0.7	2.061	2.062
-4	0	12	44.611	44.556	0.056	0.7	2.030	2.032
-12	0	6		44.576	0.035			2.031
11	1	0	45.639	45.696	-0.057	0.7	1.986	1.984
6	2	3	46.211	46.195	0.017	0.3	1.963	1.964
-11	1	7		46.257	-0.046			1.961
-8	2	4	46.881	46.895	-0.014	1.7	1.936	1.936
-2	2	8		46.920	-0.040			1.935
6	2	4	47.998	48.012	-0.013	1.0	1.894	1.893

A.2.6 ZSM-12, calciniert

Kristallsystem: monoklin, Bravais-Typ: C

Gitterkonstanten: $a=24.912(17)$ Å, $b=5.017(3)$ Å, $c=24.346(11)$ Å, $\beta=107.73(3)^{\circ}$

Tabelle A.13. Pulver-Röntgenbeugungsdaten ZSM-12, calciniert.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
2	0	0	7.491	7.445	0.046	81.9	11.792	11.864
-2	0	2	8.878	8.886	-0.008	34.8	9.952	9.943
2	0	2	12.176	12.181	-0.005	3.4	7.263	7.260
-2	0	4	14.818	14.812	0.005	4.7	5.974	5.976
0	0	4	15.267	15.271	-0.004	5.7	5.799	5.797
1	1	1	18.729	18.697	0.032	8.6	4.734	4.742
4	0	2		18.748	-0.019			4.729
2	0	4	18.977	18.959	0.017	2.4	4.673	4.677
-1	1	2	19.163	19.170	-0.007	8.7	4.628	4.626
1	1	2	20.055	20.067	-0.012	4.9	4.424	4.421
3	1	0	20.933	20.951	-0.018	100.0	4.240	4.237
-6	0	2	21.416	21.399	0.017	2.0	4.146	4.149
-2	0	6	21.903	21.893	0.011	4.0	4.055	4.057
3	1	1		21.915	-0.012			4.053
6	0	0	22.445	22.464	-0.018	6.9	3.958	3.955
-1	1	4	22.994	22.972	0.022	20.1	3.865	3.868
0	0	6		22.993	0.001			3.865
-6	0	4		23.024	-0.030			3.860
-4	0	6	23.314	23.313	0.001	14.1	3.812	3.813
-3	1	4	23.875	23.888	-0.013	1.7	3.724	3.722
1	1	4	24.480	24.469	0.011	2.0	3.633	3.635
4	0	4		24.502	-0.022			3.630
-5	1	1	25.227	25.241	-0.013	7.3	3.527	3.526

A.2 Pulver-Röntgenbeugungsdaten

Tabelle A.13. Pulver-Röntgenbeugungsdaten ZSM-12, calciniert (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
-5	1	2		25.248	-0.020			3.525
5	1	0	25.802	25.820	-0.018	13.6	3.450	3.448
-5	1	3		25.841	-0.039			3.445
2	0	6	26.294	26.317	-0.023	8.1	3.387	3.384
-6	0	6	26.919	26.879	0.041	8.5	3.309	3.314
5	1	1		26.952	-0.033			3.306
3	1	4	27.992	28.017	-0.025	6.0	3.185	3.182
-1	1	6	28.495	28.456	0.039	1.2	3.130	3.134
-8	0	4	29.345	29.327	0.018	3.8	3.041	3.043
-2	0	8		29.385	-0.040			3.037
-7	1	2	30.757	30.779	-0.023	2.0	2.905	2.903
3	1	5		30.795	-0.038			2.901
-7	1	3	30.965	30.985	-0.020	5.8	2.886	2.884
6	0	4		30.987	-0.023			2.884
7	1	0	31.790	31.834	-0.044	0.7	2.813	2.809
-7	1	5	32.809	32.819	-0.010	1.2	2.728	2.727
7	1	1	33.019	33.052	-0.033	1.8	2.711	2.708
8	0	2	33.324	33.357	-0.033	0.6	2.687	2.684
3	1	6	33.785	33.820	-0.035	2.5	2.651	2.648
-7	1	6	34.364	34.380	-0.017	1.0	2.608	2.606
7	1	2	34.643	34.678	-0.035	2.2	2.587	2.585
-1	1	8	34.879	34.914	-0.035	0.5	2.570	2.568
5	1	5	35.724	35.694	0.030	14.7	2.511	2.513
-5	1	8		35.760	-0.036			2.509
0	2	0		35.764	-0.041			2.509
-2	2	1	36.554	36.542	0.011	2.5	2.456	2.457
2	2	0		36.583	-0.029			2.454
1	1	8	36.990	36.966	0.025	3.2	2.428	2.430
-2	2	3	37.687	37.719	-0.032	1.1	2.385	2.383
9	1	0	38.562	38.544	0.018	2.3	2.333	2.334
-7	1	8		38.565	-0.003			2.333
0	2	4	39.119	39.094	0.026	0.6	2.301	2.302
9	1	1	39.776	39.816	-0.040	2.0	2.264	2.262
-10	0	8	41.124	41.142	-0.017	0.8	2.193	2.192
-1	1	10	42.004	41.996	0.008	0.6	2.149	2.150
6	2	0	42.609	42.646	-0.037	0.6	2.120	2.118
0	2	6	42.921	42.948	-0.027	0.9	2.106	2.104
-6	2	4		42.965	-0.044			2.103
-11	1	3	43.870	43.837	0.033	1.1	2.062	2.064
-11	1	4		43.919	-0.050			2.060
-12	0	6	44.620	44.632	-0.013	3.3	2.029	2.029
-4	0	12		44.640	-0.020			2.028
-10	0	10	45.582	45.580	0.002	1.5	1.989	1.989
9	1	4		45.611	-0.029			1.987
6	2	3	46.166	46.208	-0.043	0.5	1.965	1.963
-8	2	4	46.852	46.901	-0.049	2.1	1.938	1.936
1	1	11	47.976	47.990	-0.014	1.3	1.895	1.894
-11	1	9	49.524	49.525	-0.001	0.7	1.839	1.839
-1	1	12		49.555	-0.032			1.838

A.2.7 ITQ-4, as-synthesized

Kristallsystem: monoklin, Bravais-Typ: *I*Gitterkonstanten: $a=18.496(4)$ Å, $b=13.424(3)$ Å, $c=7.6981(17)$ Å, $\beta=101.573(11)^\circ$

Tabelle A.14. Pulver-Röntgenbeugungsdaten ITQ-4, as-synthesized.

h	k	l	$^\circ 2\Theta_{\text{exp}}$	$^\circ 2\Theta_{\text{ber}}$	Δ $^\circ 2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
1	1	0	8.168	8.190	-0.023	100.0	10.816	10.786
2	0	0	9.747	9.754	-0.008	9.1	9.067	9.060
0	1	1	13.467	13.456	0.011	16.1	6.570	6.575
-2	1	1	15.187	15.190	-0.003	5.6	5.829	5.828
3	1	0	16.074	16.078	-0.004	7.5	5.509	5.508
2	2	0	16.422	16.423	-0.001	13.4	5.393	5.393
1	2	1	18.961	18.969	-0.008	29.0	4.677	4.675
4	0	0	19.581	19.580	0.000	4.2	4.530	4.530
1	3	0	20.433	20.427	0.006	70.5	4.343	4.344
3	0	1	20.592	20.585	0.007	42.1	4.310	4.311
-3	2	1	21.453	21.453	0.000	30.9	4.139	4.139
-4	1	1	21.778	21.773	0.005	58.3	4.078	4.079
0	0	2	23.606	23.575	0.032	55.7	3.766	3.771
-2	0	2		23.649	-0.043			3.759
-2	3	1	24.162	24.164	-0.002	2.3	3.680	3.680
3	3	0	24.743	24.742	0.001	8.0	3.595	3.596
-5	0	1	25.022	25.015	0.008	9.6	3.556	3.557
5	1	0	25.446	25.437	0.009	11.5	3.498	3.499
1	1	2	25.919	25.925	-0.005	41.2	3.435	3.434
2	3	1	26.067	26.046	0.021	5.4	3.416	3.418
-3	1	2		26.060	0.007			3.417
0	4	0	26.538	26.539	-0.001	28.2	3.356	3.356
-2	2	2	27.158	27.167	-0.009	6.1	3.281	3.280
-4	0	2	27.558	27.553	0.005	6.8	3.234	3.235
2	4	0	28.383	28.337	0.047	10.4	3.142	3.147
-5	2	1		28.375	0.009			3.143
-4	3	1	28.850	28.840	0.010	5.2	3.092	3.093
-1	4	1	29.116	29.116	-0.001	1.2	3.065	3.065
5	0	1	29.393	29.383	0.009	4.7	3.036	3.037
6	0	0	29.567	29.555	0.012	13.4	3.019	3.020
1	4	1	29.926	29.926	-0.001	4.3	2.983	2.983
3	1	2	31.074	31.072	0.002	2.0	2.876	2.876
-3	4	1	31.617	31.604	0.013	5.4	2.828	2.829
5	3	0	31.767	31.748	0.019	4.5	2.815	2.816
4	3	1	32.006	31.995	0.012	2.0	2.794	2.795
-3	3	2	32.308	32.259	0.050	3.7	2.769	2.773
5	2	1		32.327	-0.019			2.767
4	4	0	33.204	33.196	0.008	8.9	2.696	2.697
4	0	2	33.817	33.815	0.001	10.1	2.649	2.649
3	4	1		33.821	-0.004			2.648
-6	0	2	34.094	34.082	0.012	1.3	2.628	2.629
6	1	1	34.759	34.762	-0.003	4.5	2.579	2.579
-1	0	3	35.000	35.010	-0.010	10.9	2.562	2.561
7	1	0	35.287	35.282	0.004	2.1	2.542	2.542
0	5	1	35.462	35.462	-0.001	5.9	2.529	2.529

A.2 Pulver-Röntgenbeugungsdaten

Tabelle A.14. Pulver-Röntgenbeugungsdaten Silicalit-1, as-synthesized (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
0	4	2	35.784	35.790	-0.006	9.0	2.507	2.507
-3	0	3		35.802	-0.018			2.506
-2	5	1	36.201	36.195	0.006	3.1	2.479	2.480
-5	3	2	36.750	36.702	0.049	11.0	2.444	2.447
-5	4	1		36.790	-0.040			2.441
-4	1	3	37.844	37.851	-0.007	3.7	2.375	2.375
7	3	0	40.260	40.215	0.046	4.6	2.238	2.241
0	6	0		40.278	-0.018			2.237
7	2	1	41.277	41.297	-0.020	2.0	2.185	2.184
2	6	0	41.553	41.543	0.010	3.7	2.172	2.172
3	0	3		41.555	-0.002			2.172
-5	2	3		41.602	-0.049			2.169
5	5	0	41.839	41.841	-0.002	2.5	2.157	2.157
6	0	2		41.874	-0.036			2.156
8	2	0	42.103	42.069	0.035	4.7	2.144	2.146
-1	6	1		42.104	-0.001			2.144
-6	1	3	42.427	42.419	0.008	2.1	2.129	2.129
3	2	3	43.788	43.782	0.006	1.9	2.066	2.066
6	2	2	44.128	44.088	0.040	2.7	2.051	2.052
-9	0	1		44.132	-0.004			2.050
2	3	3		44.145	-0.017			2.050
-1	4	3	44.469	44.465	0.004	1.1	2.036	2.036
8	1	1		44.491	-0.022			2.035
-7	0	3	44.912	44.904	0.008	1.9	2.017	2.017
4	1	3	45.130	45.091	0.039	4.1	2.007	2.009
-3	4	3		45.116	0.014			2.008
-6	5	1		45.147	-0.017			2.007
4	6	0		45.163	-0.033			2.006
-9	2	1	46.229	46.259	-0.030	1.0	1.962	1.961
-6	3	3	46.719	46.721	-0.003	2.4	1.943	1.943
-9	1	2	47.176	47.163	0.013	5.4	1.925	1.926
-2	0	4		47.190	-0.014			1.925
0	6	2		47.199	-0.023			1.924
-1	1	4	47.930	47.941	-0.011	3.2	1.896	1.896
5	0	3		47.965	-0.034			1.895
6	5	1	48.445	48.435	0.010	0.8	1.878	1.878
8	4	0		48.447	-0.002			1.877
8	3	1	48.664	48.649	0.015	1.1	1.870	1.870

A.2.8 ITQ-4, calciniert

Kristallsystem: monoklin, Bravais-Typ: *I*Gitterkonstanten: $a=18.622(6)$ Å, $b=13.474(4)$ Å, $c=7.622(3)$ Å, $\beta=101.943(18)^\circ$

Tabelle A.15. Pulver-Röntgenbeugungsdaten ITQ-4, calciniert.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
1	1	0	8.138	8.155	-0.016	100.0	10.855	10.834
2	0	0	9.695	9.701	-0.007	12.8	9.116	9.110
-1	0	1	11.835	11.848	-0.013	1.5	7.472	7.464
0	2	0	13.129	13.131	-0.002	2.4	6.738	6.737
0	1	1	13.569	13.561	0.008	4.9	6.521	6.524
1	0	1	13.732	13.720	0.012	6.9	6.444	6.449
-2	1	1	15.191	15.193	-0.002	8.4	5.828	5.827
3	1	0	15.989	15.995	-0.006	1.3	5.539	5.537
2	2	0	16.359	16.351	0.008	0.9	5.414	5.417
-3	0	1	16.810	16.799	0.011	0.9	5.270	5.273
1	2	1	19.039	19.035	0.005	4.2	4.658	4.659
4	0	0	19.480	19.473	0.007	1.3	4.553	4.555
1	3	0	20.351	20.348	0.003	11.2	4.360	4.361
3	0	1	20.674	20.669	0.005	11.2	4.293	4.294
-3	2	1	21.380	21.380	0.000	3.5	4.153	4.153
-4	1	1	21.659	21.662	-0.003	10.7	4.100	4.099
4	2	0	23.567	23.559	0.009	2.0	3.772	3.773
-2	0	2	23.836	23.824	0.012	13.2	3.730	3.732
0	0	2		23.847	-0.011			3.728
-1	1	2	24.250	24.252	-0.002	0.6	3.667	3.667
3	3	0	24.637	24.633	0.005	1.6	3.611	3.611
-5	0	1	24.856	24.858	-0.001	3.3	3.579	3.579
5	1	0	25.309	25.300	0.009	2.7	3.516	3.518
1	1	2	26.199	26.196	0.003	10.6	3.399	3.399
0	4	0	26.438	26.438	0.000	7.1	3.369	3.369
-2	2	2	27.303	27.297	0.006	1.9	3.264	3.265
0	2	2		27.317	-0.014			3.262
-4	0	2	27.573	27.582	-0.009	1.1	3.232	3.231
-5	2	1	28.212	28.211	0.000	2.4	3.161	3.161
-4	3	1	28.698	28.707	-0.009	0.8	3.108	3.107
6	0	0	29.400	29.391	0.009	4.4	3.036	3.037
5	0	1		29.401	-0.001			3.035
2	2	2	30.718	30.715	0.004	1.2	2.908	2.909
-1	3	2		30.744	-0.026			2.906
-3	4	1	31.506	31.488	0.018	2.4	2.837	2.839
4	3	1	31.958	31.987	-0.029	0.6	2.798	2.796
-3	3	2	32.311	32.294	0.017	1.8	2.768	2.770
6	2	0		32.312	-0.001			2.768
5	2	1		32.322	-0.011			2.768
1	3	2		32.328	-0.017			2.767
4	4	0	33.046	33.048	-0.001	1.7	2.709	2.708
3	4	1	33.778	33.793	-0.015	1.0	2.652	2.650
6	1	1	34.746	34.742	0.004	0.8	2.580	2.580
0	5	1	35.391	35.388	0.003	3.9	2.534	2.534
-1	0	3		35.394	-0.004			2.534

Tabelle A.15. Pulver-Röntgenbeugungsdaten Silicalit-1, calciniert (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
0	4	2	35.909	35.899	0.009	1.2	2.499	2.500
-3	0	3	36.062	36.072	-0.011	2.0	2.489	2.488
-2	5	1		36.081	-0.020			2.487
-6	2	2	36.590	36.567	0.023	3.4	2.454	2.455
-5	4	1		36.604	-0.014			2.453
-3	6	1	43.782	43.778	0.004	0.4	2.066	2.066
-7	0	3	44.879	44.875	0.005	1.3	2.018	2.018
-6	5	1		44.908	-0.029			2.017
7	4	1	47.657	47.655	0.002	0.9	1.907	1.907

A.2.9 SSZ-24, hergestellt im Hydroxid-Medium, as-synthesized

Kristallsystem: hexagonal, Bravais-Typ: P Gitterkonstanten: $a = 13.616(5) \text{ \AA}$, $c = 8.2675(20) \text{ \AA}$

Tabelle A.16. Pulver-Röntgenbeugungsdaten SSZ-24(OH), as-synthesized.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
1	0	0	7.483	7.491	-0.008	97.0	11.805	11.792
1	1	0	12.990	12.993	-0.003	7.9	6.810	6.808
2	0	0	15.014	15.014	0.000	39.9	5.896	5.896
2	1	0	19.910	19.905	0.005	89.1	4.456	4.457
0	0	2	21.483	21.479	0.004	88.9	4.133	4.134
2	1	1	22.663	22.646	0.017	100.0	3.920	3.923
1	1	2	25.190	25.184	0.006	6.0	3.533	3.533
2	2	0	26.165	26.157	0.008	45.6	3.403	3.404
2	1	2	29.410	29.447	-0.037	15.9	3.035	3.031
4	0	0	30.297	30.294	0.004	25.8	2.948	2.948
2	2	2	34.096	34.092	0.005	6.4	2.627	2.628
4	1	0	34.842	34.837	0.005	21.7	2.573	2.573
4	0	2	37.441	37.439	0.002	4.5	2.400	2.400
2	1	3	38.370	38.371	-0.001	12.3	2.344	2.344
4	1	2	41.274	41.294	-0.020	0.9	2.186	2.185
4	2	1	41.957	41.954	0.002	4.7	2.152	2.152
5	1	0	42.664	42.656	0.009	2.7	2.118	2.118
3	1	3	42.883	42.879	0.004	2.2	2.107	2.107
0	0	4	43.775	43.763	0.012	3.4	2.066	2.067
5	0	2	44.183	44.177	0.006	2.6	2.048	2.049
1	0	4	44.462	44.465	-0.003	0.8	2.036	2.036
3	3	2	45.551	45.563	-0.012	2.0	1.990	1.989
5	2	0	48.166	48.151	0.015	8.1	1.888	1.888
4	3	1		48.174	-0.008			1.887

A.2.10 SSZ-24, hergestellt im Hydroxid-Medium, calciniert

Kristallsystem: hexagonal, Bravais-Typ: *P*Gitterkonstanten: $a=13.626(4)$ Å, $c=8.3077(16)$ Å

Tabelle A.17. Pulver-Röntgenbeugungsdaten SSZ-24(OH), calciniert.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
1	0	0	7.475	7.486	-0.011	100.0	11.817	11.800
1	1	0	12.983	12.984	-0.001	10.0	6.814	6.813
2	0	0	15.002	15.003	-0.001	3.7	5.901	5.900
2	1	0	19.894	19.891	0.003	17.4	4.459	4.460
0	0	2	21.380	21.374	0.006	23.6	4.153	4.154
2	1	1	22.621	22.609	0.012	27.5	3.928	3.930
1	1	2	25.091	25.088	0.003	1.3	3.546	3.547
2	2	0	26.141	26.139	0.002	10.2	3.406	3.406
2	1	2	29.338	29.359	-0.021	4.8	3.042	3.040
4	0	0	30.272	30.272	0.000	5.7	2.950	2.950
3	0	2	31.320	31.293	0.027	0.1	2.854	2.856
3	2	0	33.061	33.063	-0.002	0.1	2.707	2.707
2	2	2	34.010	34.009	0.002	1.8	2.634	2.634
4	1	0	34.813	34.812	0.001	5.5	2.575	2.575
3	2	1		34.827	-0.014			2.574
4	0	2	37.359	37.358	0.001	1.3	2.405	2.405
2	1	3	38.228	38.225	0.003	3.8	2.353	2.353
3	2	2	39.698	39.709	-0.012	0.0	2.269	2.268
4	1	2	41.214	41.214	0.000	0.3	2.189	2.189
4	2	1	41.911	41.912	0.000	0.9	2.154	2.154
5	1	0	42.611	42.625	-0.014	0.6	2.120	2.119
3	1	3	42.730	42.739	-0.009	0.7	2.114	2.114
0	0	4	43.544	43.541	0.003	1.0	2.077	2.077
5	1	1	44.090	44.060	0.030	0.7	2.052	2.054
5	0	2		44.097	-0.007			2.052
1	0	4	44.239	44.245	-0.006	0.3	2.046	2.046
3	3	2	45.487	45.483	0.004	0.5	1.993	1.993
6	0	0	46.132	46.117	0.015	0.3	1.966	1.967
3	2	3	46.901	46.896	0.005	0.2	1.936	1.936
5	2	0	48.129	48.116	0.013	1.9	1.889	1.890
4	3	1		48.128	0.001			1.889

A.2.11 SSZ-24, hergestellt im Hydroxid-Medium, calciniert, verdoppelte Zellparameter

Kristallsystem: hexagonal, Bravais-Typ: *P*

Gitterkonstanten: $a=27.19(4)$ Å, $c=16.571(21)$ Å

Tabelle A.18. Pulver-Röntgenbeugungsdaten SSZ-24(OH), calciniert, verdoppelte Zellparameter.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
2	0	0	7.524	7.502	0.023	100.0	11.740	11.775
2	2	0	13.032	13.012	0.020	10.0	6.788	6.798
2	0	2		13.055	-0.023			6.776
4	0	0	15.052	15.036	0.016	3.7	5.881	5.887
5	0	0	18.876	18.826	0.050	0.1	4.698	4.710
2	1	3		18.893	-0.017			4.693
4	2	0	19.943	19.934	0.009	17.4	4.448	4.451
0	0	4	21.429	21.432	-0.002	23.6	4.143	4.143
6	0	0	22.671	22.636	0.034	27.5	3.919	3.925
4	2	2		22.661	0.009			3.921
2	0	4		22.736	-0.065			3.908
5	2	0	23.597	23.574	0.023	0.1	3.767	3.771
4	3	1		23.580	0.017			3.770
5	1	2		23.598	-0.001			3.767
4	1	3		23.628	-0.031			3.763
2	1	4		23.670	-0.073			3.756
6	0	2	25.141	25.085	0.056	1.3	3.539	3.547
2	2	4		25.153	-0.012			3.538
4	4	0	26.190	26.196	-0.006	10.2	3.400	3.399
4	1	4	27.586	27.635	-0.049	0.1	3.231	3.225
4	3	3	28.100	28.124	-0.024	0.1	3.173	3.170
2	1	5	28.760	28.720	0.041	0.1	3.102	3.106
6	2	2	29.388	29.373	0.014	4.8	3.037	3.038
4	2	4		29.432	-0.044			3.032
8	0	0	30.321	30.339	-0.018	5.7	2.945	2.944
7	2	0	31.088	31.060	0.028	0.1	2.875	2.877
5	3	3		31.101	-0.014			2.873
6	0	4	31.370	31.370	0.000	0.1	2.849	2.849
6	3	2	32.055	32.015	0.040	0.1	2.790	2.793
5	2	4		32.070	-0.015			2.789
4	1	5		32.111	-0.055			2.785
1	1	6	33.111	33.070	0.041	0.1	2.703	2.707
6	4	0		33.136	-0.026			2.701
2	0	6	33.368	33.294	0.074	0.1	2.683	2.689
4	4	4	34.060	34.092	-0.032	1.8	2.630	2.628
8	2	0	34.862	34.890	-0.028	5.5	2.571	2.570
6	4	2		34.906	-0.044			2.568
8	0	4	37.408	37.448	-0.040	1.3	2.402	2.400
4	2	6	38.277	38.325	-0.048	3.8	2.350	2.347
6	6	0	39.747	39.745	0.003	0.0	2.266	2.266
10	0	2		39.760	-0.013			2.265
6	4	4		39.805	-0.058			2.263
9	1	3	40.031	39.970	0.061	0.0	2.251	2.254
4	3	6		40.071	-0.040			2.248

Tabelle A.18. Pulver-Röntgenbeugungsdaten SSZ-24(OH), calciniert, verdoppelte Zellparameter (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
10	1	1	40.679	40.698	-0.019	0.1	2.216	2.215
9	0	4		40.753	-0.074			2.212
6	1	6	41.264	41.200	0.063	0.3	2.186	2.189
6	6	2		41.270	-0.006			2.186
8	2	4		41.313	-0.050			2.184
4	1	7	41.961	41.986	-0.026	0.9	2.151	2.150
8	4	2		42.008	-0.047			2.149
9	1	4	42.660	42.597	0.063	0.6	2.118	2.121
8	1	5		42.629	0.031			2.119
10	2	0		42.721	-0.061			2.115
6	2	6	42.779	42.849	-0.070	0.7	2.112	2.109
8	5	0	43.594	43.617	-0.024	1.0	2.075	2.073
7	6	1		43.621	-0.027			2.073
11	0	2		43.631	-0.038			2.073
10	1	3		43.649	-0.055			2.072
0	0	8		43.662	-0.069			2.071
8	3	4		43.673	-0.080			2.071
10	2	2	44.140	44.162	-0.022	0.7	2.050	2.049
1	1	8		44.193	-0.053			2.048
10	0	4		44.203	-0.064			2.047
11	1	0	44.288	44.324	-0.036	0.3	2.044	2.042
7	2	6	45.537	45.488	0.049	0.5	1.990	1.992
6	6	4		45.593	-0.056			1.988
10	1	4	46.181	46.105	0.076	0.3	1.964	1.967
7	4	5		46.135	0.046			1.966
12	0	0		46.222	-0.041			1.963
5	3	7	46.951	46.891	0.060	0.2	1.934	1.936
8	6	0		46.897	0.053			1.936
3	2	8		46.940	0.011			1.934
6	4	6		47.016	-0.065			1.931
7	1	7	48.178	48.220	-0.042	1.9	1.887	1.886
10	4	0		48.227	-0.049			1.886
8	6	2		48.239	-0.061			1.885
10	4	1	48.633	48.558	0.076	0.1	1.871	1.873

A.2.12 SSZ-24, hergestellt im Fluoridmedium, as-synthesized

Kristallsystem: hexagonal, Bravais-Typ: *P*Gitterkonstanten: $a = 13.593(18) \text{ \AA}$, $c = 8.268(7) \text{ \AA}$

Tabelle A.19. Pulver-Röntgenbeugungsdaten SSZ-24(F), as-synthesized.

h	k	l	$^{\circ}2\theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
1	0	0	7.500	7.504	-0.004	76.8	11.778	11.772
1	1	0	13.028	13.015	0.012	6.2	6.790	6.797
1	0	1		13.075	-0.047			6.766
2	0	0	15.047	15.039	0.008	33.5	5.883	5.886
2	1	0	19.948	19.939	0.010	70.3	4.447	4.450

A.2 Pulver-Röntgenbeugungsdaten

Tabelle A.19. Pulver-Röntgenbeugungsdaten SSZ-24(F), as-synthesized (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
0	0	2	21.459	21.478	-0.019	100.0	4.138	4.134
3	0	0	22.692	22.642	0.050	97.6	3.916	3.924
2	1	1		22.676	0.015			3.918
1	0	2		22.781	-0.089			3.900
-	-	-	24.029	-	-	3.3	3.701	-
3	0	1	25.181	25.100	0.081	5.6	3.534	3.545
1	1	2		25.195	-0.014			3.532
2	2	0	26.211	26.202	0.009	34.4	3.397	3.398
-	-	-	27.521	-	-	4.0	3.238	-
3	1	1	29.432	29.388	0.044	18.0	3.032	3.037
2	1	2		29.470	-0.038			3.029
4	0	0	30.352	30.346	0.006	20.4	2.943	2.943
3	0	2	31.457	31.407	0.050	4.5	2.842	2.846
1	0	3	33.353	33.365	-0.012	0.8	2.684	2.683
2	2	2	34.105	34.127	-0.022	7.0	2.627	2.625
4	1	0	34.902	34.898	0.004	17.6	2.569	2.569
3	2	1		34.921	-0.019			2.567
3	1	2		34.992	-0.090			2.562
4	0	2	37.464	37.482	-0.019	5.3	2.399	2.398
2	1	3	38.348	38.390	-0.041	14.3	2.345	2.343
4	2	0	40.576	40.515	0.061	0.6	2.222	2.225
3	3	1	41.329	41.285	0.044	1.2	2.183	2.185
4	1	2		41.347	-0.017			2.182
4	2	1	42.012	42.024	-0.012	4.3	2.149	2.148
5	1	0	42.712	42.732	-0.020	2.6	2.115	2.114
3	1	3	42.855	42.910	-0.054	2.7	2.109	2.106
0	0	4	43.687	43.762	-0.074	5.3	2.070	2.067
5	1	1	44.236	44.178	0.058	1.8	2.046	2.048
5	0	2		44.236	0.001			2.046
1	0	4	44.403	44.467	-0.064	1.4	2.039	2.036
4	0	3	44.949	45.030	-0.081	0.4	2.015	2.012
3	3	2	45.611	45.625	-0.014	1.8	1.987	1.987
1	1	4	45.932	45.851	0.082	1.4	1.974	1.978
6	0	0	46.246	46.233	0.013	0.8	1.962	1.962
4	2	2		46.308	-0.062			1.959
3	2	3	47.019	47.074	-0.055	0.9	1.931	1.929
5	2	0	48.234	48.238	-0.004	7.4	1.885	1.885
4	3	1		48.256	-0.022			1.884
5	1	2		48.310	-0.076			1.882
4	1	3	48.448	48.400	0.048	1.4	1.877	1.879
2	1	4		48.526	-0.078			1.875

A.2.13 SSZ-24, hergestellt im Fluoridmedium, calciniert

Kristallsystem: hexagonal, Bravais-Typ: *P*Gitterkonstanten: $a = 13.62(5) \text{ \AA}$, $c = 8.267(16) \text{ \AA}$

Tabelle A.20. Pulver-Röntgenbeugungsdaten SSZ-24(F), calciniert.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
1	0	0	7.527	7.488	0.040	100.0	11.735	11.797
1	1	0	13.050	12.987	0.063	10.8	6.779	6.811
1	0	1		13.066	-0.016			6.770
2	0	0	15.067	15.007	0.059	3.8	5.876	5.899
-	-	-	18.942	-	-	0.6	4.681	-
2	1	0	19.967	19.896	0.071	17.9	4.443	4.459
-	-	-	20.394	-	-	0.4	4.351	-
0	0	2	21.464	21.480	-0.015	30.0	4.137	4.134
3	0	0	22.705	22.593	0.112	31.4	3.913	3.932
2	1	1		22.639	0.066			3.925
1	0	2		22.777	-0.072			3.901
-	-	-	23.635	-	-	0.6	3.761	-
3	0	1	25.184	25.056	0.128	1.5	3.533	3.551
1	1	2		25.181	0.003			3.534
2	2	0	26.226	26.145	0.080	11.1	3.395	3.406
2	0	2		26.306	-0.080			3.385
-	-	-	26.675	-	-	0.8	3.339	-
-	-	-	27.622	-	-	0.6	3.227	-
2	2	1	28.129	28.320	-0.191	0.4	3.170	3.149
-	-	-	28.790	-	-	0.9	3.099	-
3	1	1	29.427	29.333	0.094	5.8	3.033	3.042
2	1	2		29.441	-0.014			3.031
4	0	0	30.360	30.280	0.080	7.0	2.942	2.949
3	0	2	31.219	31.372	-0.153	0.4	2.863	2.849
4	0	1	32.135	32.198	-0.063	0.9	2.783	2.778
1	0	3	33.403	33.363	0.040	0.4	2.680	2.684
2	2	2	34.106	34.083	0.023	2.2	2.627	2.628
4	1	0	34.902	34.821	0.080	6.3	2.569	2.574
3	2	1		34.852	0.049			2.572
3	1	2		34.945	-0.044			2.566
1	1	3		35.100	-0.198			2.555
4	0	2	37.465	37.428	0.037	1.7	2.399	2.401
2	1	3	38.333	38.367	-0.034	5.2	2.346	2.344
3	0	3	40.041	39.915	0.125	0.3	2.250	2.257
-	-	-	40.723	-	-	0.4	2.214	-
3	3	1	41.338	41.200	0.138	0.4	2.182	2.189
4	1	2		41.281	0.057			2.185
4	2	1	42.003	41.936	0.067	1.0	2.149	2.153
2	2	3		42.148	-0.145			2.142
5	1	0	42.825	42.636	0.189	1.3	2.110	2.119
3	1	3		42.871	-0.046			2.108
0	0	4	43.659	43.764	-0.105	1.4	2.072	2.067
5	1	1	44.244	44.085	0.159	0.8	2.046	2.053
5	0	2		44.162	0.083			2.049
3	3	2	45.565	45.547	0.018	0.7	1.989	1.990

Tabelle A.20. Pulver-Röntgenbeugungsdaten SSZ-24(F), calciniert (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
6	0	0	46.240	46.129	0.111	0.4	1.962	1.966
4	2	2		46.227	0.013			1.962
3	2	3	47.025	47.022	0.003	0.2	1.931	1.931
5	2	0	48.229	48.129	0.100	2.5	1.885	1.889
4	3	1		48.153	0.076			1.888
5	1	2		48.224	0.005			1.886
4	1	3		48.343	-0.114			1.881
2	1	4	48.697	48.509	0.188	0.5	1.868	1.875

A.2.14 SSZ-24, hergestellt im Fluoridmedium, calciniert, verdoppelte Zellparameter

Kristallsystem: hexagonal, Bravais-Typ: *P*

Gitterkonstanten: $a = 27.04(5) \text{ \AA}$, $c = 8.283(9) \text{ \AA}$

Tabelle A.21. Pulver-Röntgenbeugungsdaten SSZ-24(F), calciniert, verdoppelte Zellparameter.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
2	0	0	7.548	7.545	0.002	100.0	11.704	11.707
2	0	1	13.070	13.083	-0.013	10.8	6.768	6.762
2	2	0		13.088	-0.018			6.759
4	0	0	15.087	15.124	-0.037	3.8	5.868	5.853
5	0	0	18.962	18.936	0.026	0.6	4.676	4.683
4	2	0	19.987	20.051	-0.065	17.9	4.439	4.425
4	1	1	20.414	20.406	0.007	0.4	4.347	4.349
0	0	2	21.484	21.438	0.046	30.0	4.133	4.142
2	0	2	22.725	22.757	-0.032	31.4	3.910	3.904
4	2	1		22.767	-0.042			3.903
6	0	0		22.770	-0.045			3.902
2	1	2	23.655	23.701	-0.045	0.6	3.758	3.751
5	1	1		23.710	-0.054			3.750
5	2	0		23.713	-0.057			3.749
2	2	2	25.204	25.199	0.005	1.5	3.531	3.531
6	0	1		25.208	-0.004			3.530
4	0	2	26.246	26.340	-0.095	11.1	3.393	3.381
4	4	0		26.351	-0.105			3.380
7	0	0	26.695	26.629	0.066	0.8	3.337	3.345
4	1	2	27.642	27.705	-0.063	0.6	3.225	3.217
-	-	-	28.149	-	-	0.4	3.168	-
5	0	2	28.810	28.754	0.056	0.9	3.096	3.102
7	0	1		28.762	0.048			3.102
7	1	0		28.764	0.046			3.101
4	2	2	29.447	29.518	-0.071	5.8	3.031	3.024
6	2	1		29.526	-0.079			3.023
6	3	0	30.380	30.275	0.105	7.0	2.940	2.950
7	2	0	31.239	31.245	-0.005	0.4	2.861	2.860
5	2	2	32.156	32.179	-0.024	0.9	2.781	2.779
6	3	1		32.186	-0.031			2.779

Tabelle A.21. Pulver-Röntgenbeugungsdaten SSZ-24(F), calciniert, verdoppelte Zellparameter (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
2	0	3	33.423	33.315	0.108	0.4	2.679	2.687
6	4	0		33.334	0.089			2.686
4	4	2	34.126	34.218	-0.092	2.2	2.625	2.618
5	5	1	34.922	34.881	0.041	6.3	2.567	2.570
6	3	2	37.485	37.399	0.087	1.7	2.397	2.403
4	2	3	38.354	38.398	-0.045	5.2	2.345	2.342
10	0	0		38.416	-0.062			2.341
6	0	3	40.061	39.969	0.092	0.3	2.249	2.254
6	4	2		39.978	0.083			2.253
10	0	1		39.984	0.077			2.253
6	6	0		39.986	0.075			2.253
4	3	3		40.162	-0.101			2.244
8	4	0	40.743	40.752	-0.008	0.4	2.213	2.212
6	1	3	41.358	41.302	0.056	0.4	2.181	2.184
10	1	1	42.023	42.063	-0.040	1.0	2.148	2.146
9	1	2	42.845	42.793	0.052	1.3	2.109	2.112
0	0	4	43.679	43.677	0.002	1.4	2.071	2.071
1	1	4	44.264	44.213	0.051	0.8	2.045	2.047
7	2	3	45.585	45.630	-0.045	0.7	1.988	1.987
10	3	0		45.645	-0.060			1.986
10	1	2	46.260	46.329	-0.069	0.4	1.961	1.958
3	2	4	47.045	46.991	0.054	0.2	1.930	1.932
5	5	3		47.002	0.043			1.932
10	3	1		47.016	0.029			1.931
11	2	0		47.017	0.028			1.931
3	3	4	48.249	48.333	-0.084	2.5	1.885	1.882
11	2	1		48.357	-0.108			1.881
12	1	0	48.717	48.690	0.027	0.5	1.868	1.869

A.2.15 CIT-5, hergestellt im Hydroxid-Medium, as-synthesized

Kristallsystem: orthorhombisch, Bravais-Typ: *I*Gitterkonstanten: $a=13.797(4)$ Å, $b=5.0265(18)$ Å, $c=25.397(9)$ Å

Tabelle A.22. Pulver-Röntgenbeugungsdaten CIT-5(OH), as-synthesized.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
0	0	2	6.950	6.956	-0.006	49.0	12.709	12.698
1	0	1	7.277	7.286	-0.009	90.9	12.138	12.123
2	0	0	12.826	12.822	0.004	4.0	6.897	6.899
0	0	4	13.926	13.937	-0.011	20.6	6.354	6.349
2	0	2	14.608	14.601	0.006	4.2	6.059	6.062
2	0	4	18.980	18.981	-0.001	100.0	4.672	4.672
3	0	1	19.609	19.601	0.008	35.1	4.524	4.525
1	1	2	20.028	20.043	-0.015	83.9	4.430	4.427
0	1	3	20.520	20.533	-0.013	57.8	4.325	4.322
0	0	6	20.968	20.971	-0.003	32.9	4.233	4.233
3	0	3	22.008	21.977	0.031	7.8	4.036	4.041

Tabelle A.22. Pulver-Röntgenbeugungsdaten CIT-5(OH), as-synthesized (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
1	1	4	23.447	23.457	-0.010	17.8	3.791	3.789
2	1	3	24.261	24.282	-0.020	9.0	3.666	3.663
2	0	6	24.658	24.656	0.002	26.0	3.608	3.608
0	1	5	24.941	24.901	0.040	2.4	3.567	3.573
1	0	7	25.352	25.363	-0.011	2.3	3.510	3.509
4	0	0	25.809	25.809	0.000	7.6	3.449	3.449
3	0	5	26.115	26.117	-0.003	4.1	3.410	3.409
4	0	2	26.769	26.761	0.008	69.1	3.328	3.329
3	1	2	27.177	27.182	-0.004	21.6	3.279	3.278
0	0	8	28.119	28.085	0.034	12.6	3.171	3.175
2	1	5		28.104	0.016			3.173
1	1	6	28.295	28.290	0.005	20.6	3.152	3.152
3	0	7	31.387	31.380	0.008	6.6	2.848	2.848
4	1	1	31.628	31.631	-0.003	2.5	2.827	2.826
2	1	7	33.071	33.077	-0.006	4.8	2.707	2.706
4	0	6	33.490	33.487	0.003	5.0	2.674	2.674
3	1	6	33.829	33.831	-0.002	2.3	2.648	2.647
0	0	10	35.325	35.313	0.012	2.3	2.539	2.540
0	2	0	35.715	35.696	0.019	11.6	2.512	2.513
4	1	5	36.166	36.168	-0.003	2.7	2.482	2.482
1	2	1	36.470	36.482	-0.011	6.8	2.462	2.461
0	1	9		36.486	-0.016			2.461
5	0	5	37.052	37.047	0.005	5.0	2.424	2.425
5	1	2	37.825	37.832	-0.007	4.4	2.377	2.376
3	1	8	38.821	38.815	0.005	3.2	2.318	2.318
2	1	9		38.825	-0.005			2.318
6	0	2	39.818	39.807	0.011	1.5	2.262	2.263
5	1	4		39.849	-0.031			2.260
2	0	12	44.793	44.756	0.038	8.7	2.022	2.023
3	2	5		44.764	0.030			2.023
6	0	6		44.820	-0.026			2.021
5	1	8	47.177	47.202	-0.024	1.8	1.925	1.924

A.2.16 CIT-5, hergestellt im Hydroxid-Medium, calciniert

Kristallsystem: orthorhombisch, Bravais-Typ: *P*Gitterkonstanten: $a=13.7222(23)$ Å, $b=5.0432(8)$ Å, $c=25.544(4)$ Å

Tabelle A.23. Pulver-Röntgenbeugungsdaten CIT-5(OH), calciniert.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
0	0	2	6.919	6.915	0.003	50.2	12.766	12.772
1	0	1	7.293	7.307	-0.014	100.0	12.112	12.088
1	0	3	12.219	12.224	-0.004	6.0	7.238	7.235
2	0	0	12.890	12.892	-0.003	6.0	6.863	6.861
0	0	4	13.851	13.856	-0.005	2.3	6.388	6.386
2	0	4	18.971	18.970	0.001	21.6	4.674	4.675
3	0	1	19.715	19.702	0.013	7.0	4.500	4.502

Tabelle A.23. Pulver-Röntgenbeugungsdaten CIT-5(OH), calciniert (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
1	1	2	19.987	19.988	-0.001	29.2	4.439	4.439
0	1	3	20.449	20.451	-0.002	20.3	4.340	4.339
0	0	6	20.850	20.848	0.001	8.2	4.257	4.257
3	0	3	22.069	22.042	0.027	2.4	4.025	4.030
1	1	4	23.372	23.373	-0.001	3.3	3.803	3.803
2	1	3	24.252	24.250	0.002	2.7	3.667	3.667
2	0	6	24.590	24.589	0.001	7.3	3.617	3.618
1	0	7	25.237	25.233	0.003	0.7	3.526	3.527
4	0	0	25.958	25.952	0.006	2.1	3.430	3.431
2	1	4		25.969	-0.011			3.428
3	0	5	26.132	26.128	0.004	1.6	3.407	3.408
4	0	2	26.890	26.889	0.002	18.0	3.313	3.313
3	1	2	27.210	27.209	0.001	5.7	3.275	3.275
2	1	5	28.012	28.035	-0.023	2.2	3.183	3.180
1	1	6	28.172	28.168	0.004	8.4	3.165	3.165
0	1	7	30.195	30.206	-0.011	0.5	2.958	2.956
3	0	7	31.331	31.333	-0.002	2.6	2.853	2.853
4	1	1	31.710	31.714	-0.004	0.9	2.820	2.819
1	0	9	32.190	32.180	0.010	0.3	2.779	2.779
2	1	7	32.962	32.964	-0.002	1.8	2.715	2.715
4	0	6	33.519	33.521	-0.002	0.9	2.671	2.671
3	1	6	33.798	33.783	0.015	0.5	2.650	2.651
5	0	3	34.299	34.303	-0.004	0.7	2.612	2.612
0	2	0	35.578	35.574	0.004	4.4	2.521	2.522
0	2	2	36.296	36.284	0.011	2.7	2.473	2.474
0	1	9		36.291	0.005			2.473
0	2	3	37.160	37.156	0.004	1.9	2.418	2.418
5	0	5		37.158	0.002			2.418
2	0	10	37.543	37.541	0.002	0.2	2.394	2.394
5	1	2	37.949	37.954	-0.005	1.0	2.369	2.369
3	1	8	38.696	38.719	-0.024	0.8	2.325	2.324
1	0	11	39.325	39.319	0.006	0.2	2.289	2.290
5	1	4	39.955	39.943	0.012	0.3	2.255	2.255
3	2	1	40.989	40.990	-0.001	0.3	2.200	2.200
6	0	4	41.918	41.925	-0.007	0.2	2.154	2.153
0	1	11	42.840	42.839	0.001	0.3	2.109	2.109
0	2	7	43.598	43.594	0.004	0.6	2.074	2.075
4	0	10	44.163	44.169	-0.006	0.2	2.049	2.049
2	0	12	44.559	44.529	0.029	1.0	2.032	2.033
4	2	0		44.559	0.000			2.032
2	1	11	44.948	44.922	0.025	1.5	2.015	2.016
6	0	6		44.957	-0.009			2.015
4	2	2	45.151	45.150	0.001	0.5	2.007	2.007
4	1	9		45.155	-0.005			2.006
0	2	8	45.821	45.816	0.005	0.5	1.979	1.979
5	1	8	47.201	47.205	-0.003	1.0	1.924	1.924

A.2.17 CIT-5, hergestellt im Fluorid-Medium, as-synthesized

Kristallsystem: orthorhombisch, Bravais-Typ: *I*Gitterkonstanten: $a=13.775(3)$ Å, $b=5.0293(13)$ Å, $c=25.540(7)$ Å

Tabelle A.24. Pulver-Röntgenbeugungsdaten CIT-5(F), as-synthesized.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
0	0	2	6.916	6.917	0.000	33.0	12.771	12.770
1	0	1	7.276	7.286	-0.010	65.6	12.140	12.124
2	0	0	12.838	12.843	-0.006	4.1	6.890	6.887
0	0	4	13.853	13.858	-0.006	14.3	6.388	6.385
2	0	2	14.596	14.601	-0.005	3.4	6.064	6.062
2	0	4	18.937	18.938	-0.001	63.7	4.683	4.682
3	0	1	19.626	19.629	-0.003	29.5	4.520	4.519
1	1	2	20.022	20.024	-0.002	100.0	4.431	4.431
0	1	3	20.496	20.494	0.002	62.2	4.330	4.330
0	0	6	20.860	20.852	0.008	19.9	4.255	4.257
3	0	3	22.024	21.977	0.047	5.3	4.033	4.041
1	1	4	23.401	23.405	-0.004	11.6	3.798	3.798
2	1	3	24.269	24.260	0.009	9.8	3.665	3.666
2	0	6	24.569	24.566	0.004	18.1	3.620	3.621
0	1	5	24.830	24.824	0.006	2.1	3.583	3.584
1	0	7	25.245	25.231	0.014	2.8	3.525	3.527
4	0	0	25.842	25.851	-0.010	6.1	3.445	3.444
3	0	5	26.075	26.074	0.001	4.7	3.415	3.415
4	0	2	26.786	26.792	-0.006	58.6	3.326	3.325
3	1	2	27.184	27.188	-0.004	23.4	3.278	3.277
1	1	6	28.183	28.197	-0.013	27.7	3.164	3.162
3	1	4	29.814	29.810	0.005	6.6	2.994	2.995
0	1	7	30.245	30.239	0.006	3.2	2.953	2.953
3	0	7	31.289	31.289	0.001	5.4	2.857	2.857
4	1	1	31.655	31.659	-0.004	3.1	2.824	2.824
2	1	7	32.974	32.974	-0.001	4.4	2.714	2.714
4	0	6	33.421	33.443	-0.023	2.6	2.679	2.677
3	1	6	33.802	33.768	0.034	2.0	2.650	2.652
5	0	3	34.163	34.181	-0.019	1.6	2.623	2.621
0	2	0	35.673	35.676	-0.003	21.0	2.515	2.515
0	1	9	36.370	36.321	0.050	6.6	2.468	2.472
0	2	2		36.385	-0.015			2.467
5	0	5	37.043	37.046	-0.003	4.7	2.425	2.425
1	2	3	37.860	37.842	0.018	6.1	2.374	2.376
5	1	2		37.867	-0.007			2.374
2	1	9	38.684	38.675	0.008	2.7	2.326	2.326
3	1	8		38.707	-0.023			2.324
5	1	4	39.843	39.860	-0.017	0.9	2.261	2.260
6	0	2		39.865	-0.022			2.260
1	1	10	40.093	40.102	-0.010	1.5	2.247	2.247
2	2	4	40.700	40.694	0.006	1.0	2.215	2.215
5	0	7	41.032	41.019	0.013	1.8	2.198	2.199
3	2	1		41.043	-0.011			2.197
6	0	4	41.747	41.778	-0.031	0.9	2.162	2.160
0	1	11	42.878	42.866	0.012	2.0	2.108	2.108

Tabelle A.24. Pulver-Röntgenbeugungsdaten CIT-5(F), as-synthesized (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
6	1	1	43.475	43.440	0.036	1.5	2.080	2.082
2	0	12	44.508	44.521	-0.013	2.7	2.034	2.033
6	0	6	44.792	44.819	-0.027	6.1	2.022	2.021
4	1	9	45.119	45.118	0.001	3.2	2.008	2.008
5	0	9	45.896	45.872	0.025	3.0	1.976	1.977
0	2	8		45.902	-0.005			1.975
4	2	4	46.910	46.910	0.000	2.3	1.935	1.935
5	1	8	47.129	47.134	-0.005	5.9	1.927	1.927
3	2	7	48.166	48.172	-0.006	1.5	1.888	1.888
1	2	9	48.805	48.798	0.007	1.9	1.865	1.865
6	0	8		48.822	-0.017			1.864
7	0	5	49.640	49.606	0.034	3.8	1.835	1.836

A.2.18 CIT-5, hergestellt im Fluorid-Medium, calciniert

Kristallsystem: orthorhombisch, Bravais-Typ: *I*Gitterkonstanten: $a=13.700(3)$ Å, $b=5.0300(9)$ Å, $c=25.559(5)$ Å

Tabelle A.25. Pulver-Röntgenbeugungsdaten CIT-5(F), calciniert.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
0	0	2	6.916	6.911	0.005	44.7	12.770	12.779
1	0	1	7.301	7.315	-0.014	100.0	12.098	12.075
1	0	3	12.221	12.224	-0.003	5.5	7.237	7.235
2	0	0	12.913	12.913	-0.001	7.2	6.850	6.850
0	0	4	13.838	13.848	-0.010	2.0	6.394	6.390
2	0	4	18.977	18.978	-0.001	19.4	4.673	4.673
3	0	1	19.741	19.733	0.008	8.3	4.494	4.496
1	1	2	20.031	20.031	0.000	37.0	4.429	4.429
0	1	3	20.491	20.488	0.003	24.5	4.331	4.331
0	0	6	20.846	20.836	0.010	6.9	4.258	4.260
3	0	3	22.111	22.067	0.044	2.5	4.017	4.025
1	1	4	23.407	23.407	0.000	3.4	3.797	3.797
2	1	3	24.296	24.293	0.004	3.4	3.660	3.661
2	0	6	24.596	24.590	0.006	6.2	3.617	3.617
4	0	0	26.010	25.994	0.016	2.9	3.423	3.425
3	0	5	26.167	26.145	0.022	1.5	3.403	3.406
4	0	2	26.929	26.929	0.000	20.5	3.308	3.308
3	1	2	27.263	27.262	0.002	7.7	3.268	3.269
1	1	6	28.175	28.191	-0.016	9.1	3.165	3.163
3	1	4	29.873	29.874	0.000	1.7	2.989	2.989
0	1	7	30.222	30.222	0.000	0.8	2.955	2.955
3	0	7	31.342	31.342	0.000	2.3	2.852	2.852
4	1	1	31.767	31.776	-0.009	1.0	2.815	2.814
2	1	7	32.984	32.987	-0.003	1.8	2.713	2.713
4	0	6	33.535	33.546	-0.011	0.8	2.670	2.669
3	1	6	33.832	33.820	0.013	0.5	2.647	2.648
1	1	8		33.849	-0.017			2.646

Tabelle A.25. Pulver-Röntgenbeugungsdaten CIT-5(F), calciniert (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
5	0	3	34.329	34.352	-0.023	0.6	2.610	2.608
0	2	0	35.667	35.671	-0.004	8.8	2.515	2.515
0	2	2	36.361	36.379	-0.018	3.1	2.469	2.468
5	0	5	37.203	37.201	0.002	2.0	2.415	2.415
5	1	2	38.027	38.023	0.004	1.6	2.364	2.365
2	1	9	38.690	38.679	0.011	0.6	2.325	2.326
5	1	4	40.027	40.007	0.019	0.5	2.251	2.252
6	1	1	43.639	43.642	-0.004	0.8	2.073	2.072
3	0	11		43.674	-0.035			2.071
2	0	12	44.502	44.511	-0.010	0.8	2.034	2.034
3	2	5	44.756	44.760	-0.004	0.9	2.023	2.023
6	0	6	44.999	45.010	-0.010	1.7	2.013	2.013
4	1	9	45.235	45.188	0.047	0.9	2.003	2.005
4	2	2		45.255	-0.020			2.002
0	2	8	45.878	45.884	-0.006	0.7	1.976	1.976
5	1	8	47.244	47.253	-0.009	1.6	1.922	1.922
3	2	7	48.203	48.205	-0.003	0.5	1.886	1.886
1	2	9	48.802	48.783	0.019	0.5	1.865	1.865

A.2.19 UTD-1, hergestellt im Hydroxidmedium, as-synthesized

Kristallsystem: monoklin, Bravais-Typ: P Gitterkonstanten: $a=14.67(3)$ Å, $b=8.393(18)$ Å, $c=30.27(5)$ Å, $\beta=101.96(12)^{\circ}$

Tabelle A.26. Pulver-Röntgenbeugungsdaten UTD-1(OH), as-synthesized.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
0	0	2	5.937	5.965	-0.027	26.9	14.873	14.805
1	0	1	7.430	7.376	0.055	22.4	11.888	11.976
0	0	3	8.914	8.952	-0.038	1.2	9.912	9.870
0	1	1	10.951	10.948	0.003	6.7	8.073	8.075
0	0	4	12.021	11.946	0.075	15.2	7.357	7.403
-2	0	1		12.065	-0.044			7.330
1	1	1	12.866	12.870	-0.003	1.6	6.875	6.873
1	0	4	14.536	14.545	-0.009	34.7	6.089	6.085
-1	0	5	14.985	14.942	0.043	5.3	5.907	5.924
0	0	5		14.948	0.038			5.922
-1	0	6	17.744	17.738	0.006	16.2	4.995	4.996
1	1	4	18.048	17.991	0.056	37.0	4.911	4.927
3	0	1	19.375	19.385	-0.010	37.3	4.578	4.575
1	0	6	20.264	20.188	0.075	8.5	4.379	4.395
-2	1	5		20.308	-0.044			4.370
1	1	5		20.321	-0.057			4.367
-3	1	2	21.148	21.121	0.027	100.0	4.198	4.203
0	2	0		21.154	-0.006			4.197
0	2	2	21.997	21.997	0.000	55.9	4.038	4.038
1	2	0		22.051	-0.053			4.028
-2	0	7		22.053	-0.056			4.027

Tabelle A.26. Pulver-Röntgenbeugungsdaten UTD-1(OH), as-synthesized (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
-1	2	2	22.524	22.519	0.005	24.0	3.944	3.945
-3	1	4		22.553	-0.029			3.939
-1	1	7	23.193	23.194	-0.001	5.8	3.832	3.832
1	2	2		23.202	-0.009			3.831
3	1	2		23.230	-0.037			3.826
2	1	5	23.912	23.839	0.073	7.2	3.718	3.730
2	0	6		23.889	0.023			3.722
3	0	4	24.168	24.135	0.033	41.7	3.680	3.685
-2	1	7	24.532	24.496	0.036	35.6	3.626	3.631
-1	2	4		24.518	0.014			3.628
2	2	0		24.555	-0.023			3.623
-4	0	3		24.563	-0.031			3.621
1	2	4	25.824	25.768	0.057	4.4	3.447	3.455
-1	1	8		25.838	-0.014			3.445
2	1	6	26.193	26.171	0.022	24.1	3.400	3.402
-2	2	4		26.211	-0.018			3.397
-4	0	5		26.219	-0.026			3.396
3	0	5		26.242	-0.050			3.393
-2	1	8	26.911	26.874	0.037	3.0	3.311	3.315
0	2	6	27.879	27.885	-0.005	10.5	3.198	3.197
-4	1	5	28.392	28.325	0.067	24.9	3.141	3.148
3	1	5		28.347	0.045			3.146
4	1	2	28.870	28.804	0.066	14.4	3.090	3.097
3	2	1		28.845	0.024			3.093
-4	1	6	29.589	29.540	0.049	25.4	3.017	3.022
-3	0	9		29.569	0.020			3.019
-1	2	8	31.822	31.844	-0.022	10.1	2.810	2.808
0	2	8	32.293	32.222	0.071	22.2	2.770	2.776
-5	1	2		32.301	-0.009			2.769
3	2	4		32.307	-0.014			2.769
1	3	0	32.638	32.582	0.056	4.3	2.741	2.746
-1	3	1		32.603	0.035			2.744
-4	2	3		32.635	0.003			2.742
-5	0	6		32.655	-0.017			2.740
-2	2	8		32.705	-0.067			2.736
-4	1	8		32.714	-0.077			2.735
-5	0	7	33.942	33.888	0.055	7.7	2.639	2.643
-4	2	5		33.929	0.013			2.640
2	1	9		33.939	0.003			2.639
3	2	5		33.948	-0.006			2.639
-2	3	2	34.531	34.457	0.074	3.7	2.595	2.601
1	0	11	35.197	35.142	0.055	1.6	2.548	2.552
3	1	8		35.227	-0.030			2.546
3	2	6	35.797	35.788	0.009	8.2	2.506	2.507
5	0	4		35.795	0.002			2.507
-3	2	9	36.691	36.642	0.049	8.8	2.447	2.451
-4	1	10		36.687	0.004			2.448
2	1	10		36.717	-0.026			2.446
-6	0	3		36.755	-0.064			2.443
3	3	0	37.262	37.201	0.061	5.7	2.411	2.415
-1	1	12		37.214	0.048			2.414

A.2 Pulver-Röntgenbeugungsdaten

Tabelle A.26. Pulver-Röntgenbeugungsdaten UTD-1(OH), as-synthesized (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
3	3	1	37.697	37.656	0.041	5.0	2.384	2.387
-4	2	8		37.736	-0.040			2.382
-2	3	6		37.768	-0.071			2.380
1	3	6	38.175	38.099	0.076	6.7	2.356	2.360
-6	0	6		38.234	-0.059			2.352
1	0	12		38.239	-0.064			2.352
0	3	7	38.604	38.550	0.054	5.4	2.330	2.334
-6	1	4		38.572	0.032			2.332
-5	1	9		38.597	0.007			2.331
5	2	1		38.611	-0.006			2.330
-6	1	1		38.621	-0.017			2.329
-5	0	10	38.932	38.879	0.053	3.2	2.312	2.315
-2	0	13		38.894	0.038			2.314
-4	1	11		38.911	0.020			2.313
-3	1	12		38.916	0.016			2.312
3	0	10		38.918	0.014			2.312
4	0	9	40.908	40.845	0.063	2.2	2.204	2.208
6	1	2		40.853	0.055			2.207
4	3	0		40.871	0.036			2.206
-5	0	11		40.902	0.006			2.205
5	1	6		40.920	-0.012			2.204
-3	2	11		40.959	-0.051			2.202
-1	3	9	42.047	41.978	0.069	10.7	2.147	2.151
6	0	4		42.004	0.043			2.149
2	3	7		42.029	0.017			2.148
6	1	3		42.040	0.006			2.148
-2	2	12		42.060	-0.013			2.147
4	2	7		42.126	-0.079			2.143
0	2	12	42.499	42.463	0.036	2.5	2.125	2.127
-3	3	8		42.466	0.034			2.127
2	1	12		42.489	0.011			2.126
-2	3	9		42.563	-0.063			2.122
0	4	0	43.152	43.075	0.077	11.3	2.095	2.098
4	3	3		43.105	0.047			2.097
-7	0	3		43.134	0.018			2.096
3	1	11		43.172	-0.020			2.094
0	4	1		43.188	-0.037			2.093
-3	1	14	44.381	44.387	-0.006	3.3	2.040	2.039
-6	1	10	44.806	44.780	0.026	10.3	2.021	2.022
-5	3	3		44.806	0.001			2.021
4	1	10		44.823	-0.017			2.020
1	4	3		44.843	-0.037			2.020
0	4	4		44.862	-0.056			2.019
-5	3	1		44.867	-0.060			2.019
6	2	3	46.244	46.201	0.043	3.5	1.962	1.963
-1	3	11		46.245	0.000			1.962
7	1	1		46.265	-0.021			1.961
-7	1	7		46.276	-0.032			1.960
5	3	3	47.581	47.564	0.017	5.8	1.910	1.910
3	0	13		47.605	-0.024			1.909
3	4	1		47.641	-0.060			1.907

A.2.20 UTD-1, hergestellt im Hydroxidmedium, calciniert, monoklin

Kristallsystem: monoklin, Bravais-Typ: *P*Gitterkonstanten: $a=14.73(6)$ Å, $b=8.28(5)$ Å, $c=30.3(3)$ Å, $\beta=103.1(5)^\circ$

Tabelle A.27. Pulver-Röntgenbeugungsdaten UTD-1(OH), calciniert, monoklin.

h	k	l	$^\circ 2\theta_{\text{exp}}$	$^\circ 2\theta_{\text{ber}}$	$\Delta^\circ 2\theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
0	0	2	5.935	5.989	-0.054	100.0	14.880	14.746
-1	0	2	7.573	7.556	0.018	36.6	11.664	11.691
-	-	-	9.249	-	-	4.0	9.554	-
-1	1	3	14.464	14.431	0.032	4.1	6.119	6.133
0	0	6	18.070	18.032	0.038	4.1	4.905	4.915
-3	0	1		18.091	-0.021			4.900
-3	0	2		18.143	-0.073			4.886
-3	0	4	19.751	19.690	0.061	5.9	4.491	4.505
-2	1	5	20.215	20.246	-0.031	2.4	4.389	4.383
-3	1	1	21.099	21.054	0.045	23.1	4.207	4.216
0	0	7		21.070	0.029			4.213
-3	0	5		21.083	0.015			4.210
-3	1	2		21.099	0.000			4.207
-2	0	7	21.896	21.895	0.000	5.3	4.056	4.056
2	1	4		21.932	-0.036			4.050
3	0	3	22.487	22.421	0.066	3.4	3.951	3.962
-3	1	4		22.451	0.036			3.957
1	1	6	23.064	23.048	0.016	2.1	3.853	3.856
0	1	7	23.715	23.677	0.038	1.0	3.749	3.755
-3	1	5		23.689	0.026			3.753
-4	0	1	24.259	24.289	-0.030	5.2	3.666	3.662
-2	2	2	24.944	24.867	0.078	3.8	3.567	3.578
3	1	3		24.894	0.050			3.574
-4	0	4		25.007	-0.063			3.558
4	0	1	25.696	25.668	0.028	0.5	3.464	3.468
1	1	7		25.688	0.008			3.465
1	2	4	26.152	26.097	0.055	2.5	3.405	3.412
-1	2	5		26.208	-0.056			3.398
2	2	2		26.217	-0.065			3.396
4	1	1	27.915	27.871	0.043	0.8	3.194	3.199
-1	2	6		27.937	-0.023			3.191
-4	1	5	28.169	28.147	0.022	2.1	3.165	3.168
0	2	6		28.163	0.006			3.166
-3	2	1		28.202	-0.033			3.162
-3	2	2		28.236	-0.067			3.158
-3	1	8	29.166	29.078	0.088	1.3	3.059	3.068
-2	2	6		29.098	0.068			3.066
3	2	1		29.112	0.054			3.065
-1	2	7	29.869	29.889	-0.020	1.6	2.989	2.987
-5	1	2	32.316	32.242	0.075	2.1	2.768	2.774
-5	1	3		32.292	0.024			2.770
1	0	10		32.318	-0.002			2.768
-5	0	6		32.342	-0.026			2.766
-2	0	11	32.956	32.882	0.074	0.5	2.716	2.722
0	3	2		33.000	-0.044			2.712

A.2 Pulver-Röntgenbeugungsdaten

Tabelle A.27. Pulver-Röntgenbeugungsdaten UTD-1(OH), calciniert, monoklin (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
-3	2	7		33.001	-0.045			2.712
5	1	0		33.011	-0.055			2.711
4	2	0		33.019	-0.063			2.711
1	3	0		33.032	-0.076			2.710
-1	3	1		33.042	-0.086			2.709
4	1	5	33.834	33.805	0.029	0.5	2.647	2.649
5	1	1		33.814	0.020			2.649
1	3	2		33.864	-0.029			2.645
3	0	8		33.869	-0.035			2.645
-1	3	3		33.912	-0.078			2.641
-4	2	5		33.924	-0.090			2.640
1	0	11	35.425	35.396	0.030	0.6	2.532	2.534
2	0	10		35.403	0.022			2.533
4	0	7	36.410	36.356	0.054	0.6	2.466	2.469
-4	1	10		36.408	0.002			2.466
-1	2	10	36.831	36.753	0.078	0.8	2.438	2.443
2	3	3		36.758	0.073			2.443
-6	0	4		36.763	0.069			2.443
2	2	8		36.868	-0.037			2.436
-2	3	5		36.902	-0.071			2.434
0	3	6	37.400	37.344	0.057	0.3	2.403	2.406
-3	3	1		37.374	0.027			2.404
-3	3	2		37.400	0.000			2.403
0	2	10		37.412	-0.012			2.402
-5	2	2		37.453	-0.053			2.399
-2	1	12		37.474	-0.074			2.398
-3	3	3	37.756	37.684	0.072	0.6	2.381	2.385
5	1	4		37.690	0.066			2.385
-5	2	4		37.798	-0.042			2.378
5	0	5		37.813	-0.057			2.377
2	3	7	42.484	42.572	-0.088	0.6	2.126	2.122
-7	0	3	43.034	42.952	0.082	0.9	2.100	2.104
-6	2	4		42.959	0.075			2.104
-7	0	4		43.008	0.026			2.101
-6	2	5	43.434	43.349	0.085	0.4	2.082	2.086
-4	1	13		43.456	-0.022			2.081
0	4	0	43.794	43.706	0.088	0.3	2.066	2.069
6	1	4		43.711	0.083			2.069
-7	0	6		43.801	-0.007			2.065
0	4	1		43.819	-0.025			2.064
-6	1	10	44.453	44.364	0.089	0.7	2.036	2.040
2	2	11		44.387	0.066			2.039
-1	3	10		44.388	0.065			2.039
-7	1	3		44.390	0.064			2.039
1	4	1		44.398	0.055			2.039
-1	4	2		44.421	0.032			2.038
6	2	1		44.422	0.031			2.038
-7	1	4		44.444	0.009			2.037
-5	2	10		44.466	-0.013			2.036
2	3	8		44.486	-0.033			2.035
2	0	13		44.493	-0.040			2.035

Tabelle A.27. Pulver-Röntgenbeugungsdaten UTD-1(OH), calciniert, monoklin (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
1	2	12		44.501	-0.048			2.034
-7	0	7		44.528	-0.075			2.033
2	4	3	47.229	47.161	0.068	0.2	1.923	1.926
0	3	11		47.232	-0.002			1.923
7	0	3		47.268	-0.038			1.922
-2	4	5		47.279	-0.050			1.921
3	4	0	47.931	47.855	0.077	0.4	1.896	1.899
5	1	9		47.864	0.067			1.899
6	2	4		47.865	0.066			1.899
-3	4	3		47.920	0.011			1.897
-6	1	12		47.924	0.008			1.897
-7	0	10		47.933	-0.002			1.896
-7	1	9		47.956	-0.024			1.896
4	1	11		47.974	-0.043			1.895
-3	3	11		48.005	-0.074			1.894
-6	3	4	49.871	49.816	0.056	0.2	1.827	1.829
-3	4	6		49.853	0.019			1.828
6	0	8		49.896	-0.025			1.826
-5	0	15		49.898	-0.027			1.826
2	2	13		49.905	-0.034			1.826
-6	1	13		49.937	-0.066			1.825
-7	2	7		49.937	-0.066			1.825

A.2.21 UTD-1, hergestellt im Hydroxidmedium, calciniert, orthorhombisch

Kristallsystem: orthorhombisch, Bravais-Typ: *B*Gitterkonstanten: $a=18.947(10)$ Å, $b=8.397(5)$ Å, $c=23.016(17)$ Å

Tabelle A.28. Pulver-Röntgenbeugungsdaten UTD-1(OH), calciniert, orthorhombisch.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
1	0	1	6.017	6.037	-0.020	100.0	14.677	14.628
0	0	2	7.655	7.676	-0.021	36.6	11.539	11.508
2	0	0	9.332	9.328	0.004	4.0	9.470	9.473
3	0	1	14.546	14.532	0.014	4.1	6.085	6.090
3	0	3	18.152	18.179	-0.027	4.1	4.883	4.876
1	0	5	19.833	19.833	0.001	5.9	4.473	4.473
4	0	2	20.298	20.258	0.040	2.4	4.372	4.380
0	2	0	21.181	21.143	0.038	23.1	4.191	4.199
1	2	1	21.978	22.007	-0.029	5.3	4.041	4.036
0	2	2	22.569	22.524	0.046	3.4	3.937	3.944
2	2	0	23.146	23.153	-0.006	2.1	3.840	3.839
0	0	6		23.169	-0.022			3.836
5	0	1	23.797	23.778	0.019	1.0	3.736	3.739
4	0	4	24.342	24.320	0.022	5.2	3.654	3.657
2	0	6	25.027	25.024	0.002	3.8	3.555	3.556
3	2	1	25.778	25.751	0.027	0.5	3.453	3.457
3	1	5	26.234	26.180	0.054	2.5	3.394	3.401

Tabelle A.28. Pulver-Röntgenbeugungsdaten UTD-1(OH), calciniert, orthorhombisch (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
5	0	3		26.209	0.026			3.398
0	2	4		26.254	-0.020			3.392
3	2	3	27.997	28.022	-0.025	0.8	3.184	3.182
6	0	0	28.251	28.238	0.014	2.1	3.156	3.158
6	0	2	29.248	29.305	-0.057	1.3	3.051	3.045
4	0	6	29.951	29.950	0.001	1.6	2.981	2.981
5	1	5	32.399	32.380	0.019	2.1	2.761	2.763
4	2	4		32.441	-0.042			2.758
2	2	6	33.038	32.985	0.053	0.5	2.709	2.713
5	2	3	33.916	33.914	0.002	0.5	2.641	2.641
6	2	0	35.508	35.544	-0.036	0.6	2.526	2.524
4	0	8	36.492	36.512	-0.020	0.6	2.460	2.459
2	3	4	36.913	36.920	-0.007	0.8	2.433	2.433
4	2	6		36.952	-0.038			2.431
5	2	5	37.483	37.436	0.047	0.3	2.398	2.400
3	2	7		37.518	-0.036			2.395
0	2	8	37.838	37.879	-0.041	0.6	2.376	2.373
1	3	5		37.887	-0.049			2.373
4	2	8	42.566	42.573	-0.007	0.6	2.122	2.122
5	0	9		42.617	-0.051			2.120
9	0	1	43.116	43.115	0.002	0.9	2.096	2.096
1	0	11	43.516	43.479	0.037	0.4	2.078	2.080
1	4	1		43.516	0.001			2.078
3	2	9	43.876	43.824	0.052	0.3	2.062	2.064
8	2	0		43.854	0.023			2.063
6	1	8		43.881	-0.004			2.062
6	3	2		43.899	-0.022			2.061
9	1	1	44.535	44.508	0.028	0.7	2.033	2.034
8	2	2		44.590	-0.055			2.030
4	4	0	47.312	47.325	-0.013	0.2	1.920	1.919
0	0	12		47.359	-0.047			1.918
10	0	0	48.014	47.978	0.036	0.4	1.893	1.895
4	4	2		48.019	-0.006			1.893
5	2	9		48.043	-0.029			1.892
10	1	2	49.953	49.937	0.016	0.2	1.824	1.825

A.2.22 UTD-1, hergestellt im Fluoridmedium, as-synthesized

Kristallsystem: monoklin, Bravais-Typ: P Gitterkonstanten: $a=14.968(6)$ Å, $b=8.474(4)$ Å, $c=30.008(12)$ Å, $\beta=102.680(22)^{\circ}$

Tabelle A.29. Pulver-Röntgenbeugungsdaten UTD-1F, as-synthesized.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
0	0	2	6.029	6.033	-0.004	64.0	14.649	14.638
1	0	0		6.048	-0.019			14.603
-1	0	2	7.542	7.549	-0.007	100.0	11.713	11.702
0	1	1	10.855	10.860	-0.005	2.5	8.144	8.140

Tabelle A.29. Pulver-Röntgenbeugungsdaten UTD-1F, as-synthesized (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
0	1	2	12.089	12.058	0.031	36.7	7.315	7.334
1	1	0		12.065	0.024			7.330
0	0	4		12.083	0.007			7.319
-1	1	1		12.111	-0.022			7.302
2	0	0		12.112	-0.023			7.301
-1	0	4	12.277	12.270	0.006	12.9	7.204	7.208
-2	0	2		12.292	-0.016			7.195
1	0	4	14.669	14.668	0.001	65.7	6.034	6.034
2	0	2		14.687	-0.018			6.027
-2	0	4	15.121	15.130	-0.010	15.2	5.855	5.851
-1	0	6	17.869	17.842	0.027	55.8	4.960	4.967
-3	0	2		17.883	-0.014			4.956
0	0	6	18.178	18.166	0.012	90.2	4.876	4.879
3	0	0		18.211	-0.033			4.868
-2	0	6	19.526	19.521	0.005	90.4	4.543	4.544
-3	0	4		19.544	-0.018			4.538
1	0	6	20.407	20.400	0.006	17.0	4.349	4.350
1	1	5		20.413	-0.006			4.347
3	0	2		20.436	-0.030			4.342
-3	1	2	20.760	20.746	0.014	21.5	4.275	4.278
0	2	0	20.972	20.949	0.024	64.6	4.232	4.237
0	1	6		20.992	-0.019			4.229
0	2	2	21.808	21.819	-0.011	24.5	4.072	4.070
3	1	1		21.821	-0.014			4.070
1	2	0		21.823	-0.016			4.069
1	2	1	22.253	22.221	0.032	7.9	3.992	3.997
-3	0	6	22.793	22.779	0.014	40.4	3.898	3.901
1	1	6	22.956	22.963	-0.007	24.8	3.871	3.870
3	1	2		22.995	-0.039			3.865
-1	0	8	23.719	23.713	0.006	6.0	3.748	3.749
2	0	6	24.059	24.039	0.020	14.1	3.696	3.699
3	0	4		24.058	0.001			3.696
0	0	8	24.327	24.302	0.025	100.0	3.656	3.660
4	0	0		24.362	-0.035			3.651
-2	0	8	24.699	24.684	0.015	67.8	3.602	3.604
-4	0	4		24.729	-0.029			3.597
-3	1	6	25.110	25.112	-0.003	24.5	3.544	3.543
1	0	8	26.360	26.353	0.006	38.9	3.378	3.379
-3	0	8	27.062	27.058	0.004	3.5	3.292	3.293
0	2	6	27.864	27.864	0.000	2.9	3.199	3.199
3	2	0		27.894	-0.030			3.196
1	1	8	28.422	28.412	0.010	10.6	3.138	3.139
4	1	2		28.461	-0.039			3.134
3	0	6	28.560	28.582	-0.023	16.7	3.123	3.121
-2	2	6	28.804	28.787	0.018	3.2	3.097	3.099
-3	2	4		28.803	0.001			3.097
-1	0	10	29.763	29.754	0.009	39.3	2.999	3.000
2	1	8	31.453	31.449	0.004	2.9	2.842	2.842
4	1	4		31.485	-0.032			2.839
-3	0	10	32.040	32.004	0.036	15.9	2.791	2.794
-5	0	6		32.051	-0.011			2.790

A.2 Pulver-Röntgenbeugungsdaten

Tabelle A.29. Pulver-Röntgenbeugungsdaten UTD-1F, as-synthesized (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
0	1	10	32.348	32.326	0.022	13.1	2.765	2.767
4	2	0		32.344	0.005			2.766
-4	1	8		32.348	0.000			2.765
1	0	10	32.486	32.457	0.029	14.4	2.754	2.756
-3	1	10	33.770	33.748	0.022	3.3	2.652	2.654
-5	1	6		33.793	-0.023			2.650
-4	0	10	34.801	34.791	0.010	7.3	2.576	2.577
5	0	4	35.475	35.478	-0.003	3.5	2.528	2.528
3	2	6	35.707	35.705	0.003	5.3	2.513	2.513
-2	0	12	36.113	36.137	-0.024	19.7	2.485	2.484
0	3	6	36.720	36.733	-0.013	8.9	2.446	2.445
-5	2	2		36.735	-0.015			2.445
3	3	0		36.756	-0.037			2.443
-6	0	6	37.457	37.470	-0.013	7.2	2.399	2.398
-3	3	4		37.471	-0.015			2.398
1	3	6	37.924	37.949	-0.025	2.9	2.371	2.369
4	0	8	38.433	38.432	0.001	9.2	2.340	2.340
6	1	0		38.453	-0.019			2.339
-6	0	8	39.686	39.688	-0.003	7.0	2.269	2.269
-2	0	14	42.238	42.227	0.011	14.9	2.138	2.138
-6	0	10	42.728	42.751	-0.024	5.0	2.115	2.113
-7	0	6	43.258	43.228	0.030	2.5	2.090	2.091
0	0	14		43.228	0.029			2.091
-4	3	7		43.238	0.019			2.091
-3	2	12		43.255	0.002			2.090
1	1	13		43.274	-0.017			2.089
-5	1	12	44.120	44.104	0.016	4.7	2.051	2.052
-4	3	8	44.563	44.552	0.012	4.0	2.032	2.032
2	4	1	44.840	44.804	0.036	4.4	2.020	2.021
-2	2	13		44.819	0.021			2.021
3	2	10		44.863	-0.023			2.019
3	0	12	45.032	45.036	-0.004	12.6	2.012	2.011
4	2	9	46.473	46.462	0.011	6.0	1.953	1.953
-2	3	11		46.505	-0.032			1.951
-2	2	14	47.630	47.593	0.037	3.7	1.908	1.909
-6	1	12	47.834	47.818	0.016	1.5	1.900	1.901
6	2	5	48.556	48.519	0.037	4.1	1.874	1.875
-2	0	16		48.525	0.031			1.875
3	4	3		48.541	0.015			1.874
5	0	10		48.587	-0.031			1.872
1	4	7	49.201	49.182	0.019	4.7	1.850	1.851
4	0	12		49.225	-0.025			1.850
-7	2	7		49.227	-0.026			1.850

A.2.23 UTD-1, hergestellt im Fluoridmedium, calciniert, monoklin

Kristallsystem: monoklin, Bravais-Typ: *P*Gitterkonstanten: $a=15.22(3)$ Å, $b=8.379(25)$ Å, $c=29.66(5)$ Å, $\beta=102.27(17)^\circ$

Tabelle A.30. Pulver-Röntgenbeugungsdaten UTD-1F, calciniert, monoklin.

h	k	l	$^\circ 2\theta_{\text{exp}}$	$^\circ 2\theta_{\text{ber}}$	$\Delta^\circ 2\theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
1	0	0	5.925	5.939	-0.015	100.0	14.906	14.869
-1	0	2	7.569	7.555	0.014	38.3	11.671	11.693
0	0	3	9.233	9.148	0.085	3.1	9.571	9.659
-1	1	3	14.439	14.414	0.025	3.3	6.130	6.140
2	0	2		14.489	-0.051			6.108
3	0	0	17.865	17.882	-0.017	4.6	4.961	4.956
-1	0	6	18.090	18.051	0.039	5.1	4.900	4.910
1	1	4		18.115	-0.025			4.893
-2	1	4	18.520	18.490	0.030	1.1	4.787	4.795
-1	1	5		18.513	0.007			4.789
0	1	5		18.600	-0.080			4.767
-2	0	6	19.721	19.661	0.059	6.2	4.498	4.512
3	1	0	20.850	20.807	0.044	56.3	4.257	4.266
3	1	1	21.619	21.587	0.032	15.2	4.107	4.113
2	1	4		21.620	-0.001			4.107
-2	0	7	22.244	22.231	0.013	4.8	3.993	3.996
3	1	2	22.749	22.764	-0.014	5.2	3.906	3.903
-3	0	6		22.797	-0.048			3.898
1	1	6	23.038	23.099	-0.061	1.1	3.857	3.847
0	2	3		23.123	-0.085			3.844
-4	0	3	23.719	23.732	-0.013	1.0	3.748	3.746
3	0	4		23.790	-0.071			3.737
-2	2	1	24.224	24.239	-0.015	5.2	3.671	3.669
3	1	3		24.282	-0.058			3.663
2	2	1	24.912	24.884	0.028	4.3	3.571	3.575
-3	0	7		24.903	0.009			3.573
-2	0	8		24.932	-0.019			3.569
-4	1	3	26.097	26.034	0.063	2.9	3.412	3.420
3	1	4		26.087	0.010			3.413
-2	2	4		26.147	-0.050			3.405
-1	2	5		26.164	-0.067			3.403
1	0	8	26.514	26.514	0.000	3.2	3.359	3.359
0	0	9	27.745	27.683	0.062	1.0	3.213	3.220
-3	2	2		27.694	0.051			3.219
-4	1	5		27.713	0.032			3.216
-2	0	9		27.733	0.012			3.214
4	1	2	28.146	28.092	0.055	2.5	3.168	3.174
3	1	5		28.128	0.019			3.170
-3	2	3		28.129	0.018			3.170
0	2	6		28.175	-0.029			3.165
2	1	7	28.892	28.838	0.055	1.4	3.088	3.094
-3	2	4		28.895	-0.003			3.088
-1	1	9	29.186	29.098	0.088	0.8	3.057	3.066
4	0	4		29.217	-0.032			3.054
-3	1	8		29.258	-0.072			3.050

A.2 Pulver-Röntgenbeugungsdaten

Tabelle A.30. Pulver-Röntgenbeugungsdaten UTD-1F, calciniert, monoklin (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
-2	1	9	29.793	29.747	0.046	1.3	2.996	3.001
4	2	0	32.214	32.167	0.046	2.0	2.777	2.781
0	3	1		32.172	0.042			2.780
2	2	6		32.222	-0.008			2.776
-1	2	8		32.228	-0.014			2.775
-3	0	10		32.276	-0.063			2.771
0	2	8	32.735	32.654	0.080	1.2	2.734	2.740
-4	0	9		32.671	0.064			2.739
0	1	10		32.672	0.063			2.739
5	1	1		32.687	0.048			2.737
1	0	10		32.690	0.045			2.737
3	1	7		32.759	-0.024			2.732
4	2	1		32.817	-0.082			2.727
5	1	2	33.678	33.743	-0.064	0.4	2.659	2.654
4	2	2		33.749	-0.070			2.654
0	0	11	34.064	34.004	0.060	0.3	2.630	2.634
-3	1	10		34.047	0.017			2.631
-2	3	3	34.922	34.845	0.077	0.7	2.567	2.573
-5	1	7		34.853	0.069			2.572
5	0	4		34.937	-0.015			2.566
4	2	3		34.942	-0.020			2.566
-4	0	10		34.954	-0.032			2.565
-1	1	11		34.955	-0.033			2.565
-3	0	11		34.984	-0.062			2.563
-2	1	11	35.260	35.276	-0.016	1.9	2.543	2.542
3	1	8		35.289	-0.029			2.541
2	3	2		35.308	-0.047			2.540
0	3	5	35.727	35.656	0.072	2.5	2.511	2.516
-6	0	1		35.672	0.055			2.515
-6	0	4		35.685	0.042			2.514
3	2	6		35.695	0.032			2.513
0	1	11		35.699	0.028			2.513
4	0	7		35.699	0.028			2.513
-2	0	12	36.607	36.571	0.036	4.3	2.453	2.455
-5	2	3		36.580	0.027			2.455
5	1	4		36.594	0.013			2.454
-2	3	5		36.605	0.002			2.453
-4	1	10		36.611	-0.004			2.453
-5	2	1		36.618	-0.012			2.452
-3	1	11		36.639	-0.032			2.451
1	2	9		36.677	-0.071			2.448
0	2	10	37.757	37.715	0.042	1.9	2.381	2.383
-3	3	4		37.722	0.035			2.383
5	2	1		37.728	0.029			2.382
-3	0	12		37.784	-0.027			2.379
3	2	7		37.791	-0.034			2.379
6	1	0		37.828	-0.071			2.376
-6	1	9	42.478	42.389	0.090	2.0	2.126	2.131
-1	3	9		42.391	0.087			2.131
3	2	9		42.439	0.040			2.128
-1	2	12		42.476	0.002			2.127

Tabelle A.30. Pulver-Röntgenbeugungsdaten UTD-1F, calciniert, monoklin (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
-3	3	8		42.506	-0.028			2.125
7	0	0		42.526	-0.048			2.124

A.2.24 UTD-1, hergestellt im Fluoridmedium, calciniert, orthorhombisch

Kristallsystem: orthorhombisch, Bravais-Typ: *B*Gitterkonstanten: $a=18.913(25)$ Å, $b=8.492(13)$ Å, $c=23.02(3)$ Å

Tabelle A.31. Pulver-Röntgenbeugungsdaten UTD-1F, calciniert, orthorhombisch.

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
1	0	1	6.035	6.043	-0.008	100.0	14.632	14.614
0	0	2	7.680	7.674	0.005	38.3	11.503	11.511
2	0	0	9.343	9.345	-0.002	3.1	9.458	9.456
3	0	1	14.550	14.556	-0.007	3.3	6.083	6.080
3	1	1	17.976	17.928	0.048	4.6	4.931	4.944
2	0	4		18.028	-0.053			4.916
3	0	3	18.201	18.197	0.004	5.1	4.870	4.871
0	1	4	18.631	18.609	0.022	1.1	4.759	4.764
1	0	5	19.831	19.830	0.002	6.2	4.473	4.474
0	2	0	20.961	20.905	0.056	56.3	4.235	4.246
3	1	3		21.008	-0.047			4.225
1	2	1	21.729	21.780	-0.051	15.2	4.087	4.077
0	2	2	22.354	22.299	0.056	4.8	3.974	3.984
4	1	2	22.860	22.853	0.007	5.2	3.887	3.888
2	2	0		22.942	-0.082			3.873
0	0	6	23.149	23.163	-0.014	1.1	3.839	3.837
5	0	1	23.830	23.820	0.010	1.0	3.731	3.733
3	0	5		23.913	-0.083			3.718
4	0	4	24.335	24.343	-0.009	5.2	3.655	3.653
1	2	3		24.397	-0.062			3.646
2	0	6	25.023	25.025	-0.002	4.3	3.556	3.555
0	1	6	25.481	25.453	0.027	2.1	3.493	3.497
3	2	1		25.568	-0.087			3.481
3	1	5	26.208	26.142	0.066	2.9	3.398	3.406
5	0	3		26.246	-0.038			3.393
4	1	4	26.625	26.539	0.087	3.2	3.345	3.356
3	2	3	27.856	27.852	0.004	1.0	3.200	3.201
4	2	0	28.257	28.226	0.031	2.5	3.156	3.159
6	0	0		28.290	-0.033			3.152
5	1	3		28.304	-0.046			3.151
1	2	5	29.003	28.970	0.033	1.4	3.076	3.080
4	2	2	29.296	29.293	0.004	0.8	3.046	3.047
6	0	2		29.354	-0.058			3.040
4	0	6	29.904	29.968	-0.064	1.3	2.986	2.979
4	2	4	32.324	32.300	0.024	2.0	2.767	2.769
6	0	4		32.356	-0.032			2.765
5	1	5		32.369	-0.044			2.764

Tabelle A.31. Pulver-Röntgenbeugungsdaten UTD-1F, calciniert, orthorhombisch (Fortsetzung).

h	k	l	$^{\circ}2\Theta_{\text{exp}}$	$^{\circ}2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta^{\circ}2\Theta$	I_{rel}	d_{exp}	d_{ber}
2	2	6	32.846	32.829	0.017	1.2	2.725	2.726
0	1	8		32.835	0.011			2.726
5	2	3	33.789	33.790	-0.001	0.4	2.651	2.651
2	1	8	34.175	34.211	-0.037	0.3	2.622	2.619
7	1	1	35.033	35.042	-0.009	0.7	2.559	2.559
0	3	4	35.371	35.307	0.064	1.9	2.536	2.540
1	0	9		35.382	-0.011			2.535
6	2	0		35.439	-0.068			2.531
3	3	3	36.717	36.690	0.027	4.3	2.446	2.447
7	1	3		36.791	-0.074			2.441
4	3	2	37.868	37.829	0.039	1.9	2.374	2.376
3	0	9		37.929	-0.061			2.370
6	0	8	42.589	42.502	0.087	2.0	2.121	2.125
0	4	0		42.550	0.039			2.123
5	0	9		42.635	-0.046			2.119
8	1	4		42.660	-0.071			2.118

A.3 Einkristall-Röntgenbeugung an as-synthesized UTD-1F

Empirische Formel	$C_{20}H_{30}CoSi_{32}O_{64}$
Formelgewicht	2252.25
Temperatur	300(2) K
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Gitterkonstanten	$a = 14.973(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.470(2) \text{ \AA}$, $\beta = 102.66(4)^\circ$ $c = 30.00(1) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3712(2) \text{ \AA}^3$
Z	2
berechnete Dichte	2.015 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	0.876 mm^{-1}
$F(000)$	2274
Kristallgröße	$0.75 \times 0.007 \times 0.007 \text{ mm}$
Thetabereich der Datenregistrierung	2.09 bis 24.14°
Indizesbereiche	$-17 \leq h \leq 17$, $-9 \leq k \leq 9$, $-34 \leq l \leq 34$
gesammelte Reflexe	43510
unabhängige Reflexe	11417 [$R(\text{int}) = 0.3870$]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	11417 / 219 / 401
Goodness-of-fit der F^2	0.565
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0522$, $wR2 = 0.0852$
R-Wert (alle Daten)	$R1 = 0.3377$, $wR2 = 0.1408$

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 $x - 1, y, z$ #2 $-x + 1, y - 1/2, -z + 1$ #3 $x + 1, y, z$

#4 $-x + 1, y - 1/2, -z$ #5 $-x + 1, y + 1/2, -z + 1$ #6 $-x + 1, y + 1/2, -z$

#7 $x, y + 1, z$ #8 $x, y - 1, z$

A.3 Einkristall-Röntgenbeugung an as-synthesized UTD-1F

Tabelle A.32. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter von UTD-1F. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si(1)	0.0747(8)	0.3224(19)	0.1966(4)	0.0143(1)
Si(2)	0.2367(8)	0.3206(19)	0.3827(4)	0.0143(1)
Si(3)	0.6060(8)	0.3202(19)	0.4637(4)	0.0143(1)
Si(4)	0.9112(7)	0.3200(4)	0.3974(3)	0.0143(1)
Si(5)	0.8777(7)	0.3302(18)	0.2099(3)	0.0143(1)
Si(6)	0.5874(8)	0.3206(18)	0.0645(4)	0.0143(1)
Si(7)	0.2016(8)	0.3284(18)	0.0369(4)	0.0143(1)
Si(8)	0.8971(7)	0.3274(17)	0.0601(4)	0.0143(1)
Si(9)	0.0750(7)	0.6959(17)	0.1965(4)	0.0143(1)
Si(10)	0.2384(8)	0.6876(18)	0.3821(4)	0.0143(1)
Si(11)	0.6086(7)	0.6912(18)	0.4636(4)	0.0143(1)
Si(12)	0.9145(8)	0.6891(14)	0.3984(4)	0.0143(1)
Si(13)	0.8682(8)	0.6854(18)	0.2063(4)	0.0143(1)
Si(14)	0.5853(8)	0.6961(18)	0.0658(4)	0.0143(1)
Si(15)	0.2020(7)	0.6935(18)	0.0380(4)	0.0143(1)
Si(16)	0.8915(8)	0.6939(17)	0.0582(4)	0.0143(1)
Si(17)	0.9274(8)	0.1870(18)	0.3039(4)	0.0143(1)
Si(18)	0.7661(7)	0.1935(17)	0.1196(4)	0.0143(1)
Si(19)	0.3925(7)	0.1998(17)	0.0355(4)	0.0143(1)
Si(20)	0.0886(7)	0.1933(13)	0.1026(4)	0.0143(1)
Si(21)	0.1278(8)	0.1821(18)	0.2932(4)	0.0143(1)
Si(22)	0.4147(8)	0.1723(16)	0.4357(4)	0.0143(1)
Si(23)	0.7967(8)	0.1867(18)	0.4620(4)	0.0143(1)
Si(24)	0.1069(8)	0.1842(18)	0.4419(4)	0.0143(1)
Si(25)	0.9273(8)	0.8243(18)	0.3041(4)	0.0143(1)
Si(26)	0.7635(8)	0.8301(17)	0.1185(4)	0.0143(1)
Si(27)	0.3898(7)	0.8288(17)	0.0359(4)	0.0143(1)
Si(28)	0.0840(7)	0.8310(17)	0.1016(4)	0.0143(1)
Si(29)	0.1322(8)	0.8147(17)	0.2944(4)	0.0143(1)
Si(30)	0.4177(8)	0.8178(18)	0.4361(4)	0.0143(1)
Si(31)	0.8023(7)	0.8181(18)	0.4642(4)	0.0143(1)
Si(32)	0.1076(8)	0.8214(19)	0.4411(4)	0.0143(1)
O(1)	0.1643(13)	0.2850(33)	0.0815(6)	0.0165(3)
O(2)	0.0844(8)	0.5093(21)	0.1940(5)	0.0165(3)
O(3)	0.2084(15)	0.2680(38)	0.3301(6)	0.0165(3)
O(4)	0.3452(12)	0.2845(32)	0.3995(7)	0.0165(3)
O(5)	0.2120(9)	0.5032(22)	0.3844(4)	0.0165(3)
O(6)	0.6003(8)	0.5055(22)	0.4494(5)	0.0165(3)
O(7)	0.8942(16)	0.2579(30)	0.3455(4)	0.0165(3)
O(8)	0.8977(9)	0.5066(5)	0.4038(6)	0.0165(3)
O(9)	0.8643(15)	0.2384(40)	0.2556(6)	0.0165(3)
O(10)	0.9691(10)	0.2768(33)	0.1944(8)	0.0165(3)
O(11)	0.8384(10)	0.5053(22)	0.1961(4)	0.0165(3)
O(12)	0.8173(15)	0.2863(36)	0.0860(7)	0.0165(3)
O(13)	0.4892(11)	0.2478(43)	0.0670(8)	0.0165(3)
O(14)	0.6190(17)	0.2771(35)	0.0174(5)	0.0165(3)
O(15)	0.5866(9)	0.5086(21)	0.0712(4)	0.0165(3)
O(16)	0.3052(12)	0.2640(39)	0.0527(7)	0.0165(3)
O(17)	0.1822(9)	0.5105(22)	0.0217(6)	0.0165(3)

Tabelle A.32. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter von UTD-1F. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors (Fortsetzung).

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(18)	0.8515(15)	0.2698(30)	0.0100(5)	0.0165(3)
O(19)	0.9222(15)	0.5123(21)	0.0619(7)	0.0165(3)
O(20)	0.0104(8)	0.2716(28)	0.4272(7)	0.0165(3)
O(21)	0.5998(12)	0.7277(35)	0.0157(5)	0.0165(3)
O(22)	0.8564(14)	0.7252(35)	0.0048(6)	0.0165(3)
O(23)	0.1536(15)	0.7363(33)	0.0778(7)	0.0165(3)
O(24)	0.2026(15)	0.7012(30)	0.3274(5)	0.0165(3)
O(25)	0.3467(12)	0.7232(40)	0.3963(8)	0.0165(3)
O(26)	0.5125(11)	0.7396(39)	0.4307(7)	0.0165(3)
O(27)	0.8980(19)	0.7253(43)	0.3452(6)	0.0165(3)
O(28)	0.8712(15)	0.7353(39)	0.2584(5)	0.0165(3)
O(29)	0.9691(10)	0.7028(35)	0.1971(8)	0.0165(3)
O(30)	0.8234(14)	0.7201(36)	0.0921(7)	0.0165(3)
O(31)	0.3091(11)	0.7313(39)	0.0524(8)	0.0165(3)
O(32)	0.0198(11)	0.7169(37)	0.4204(8)	0.0165(3)
O(33)	0.8480(14)	0.2131(28)	0.4225(7)	0.0165(3)
O(34)	0.1068(17)	0.2238(36)	0.1564(5)	0.0165(3)
O(35)	0.1307(16)	0.2410(41)	0.2426(6)	0.0165(3)
O(36)	0.8949(9)	0.0046(23)	0.3105(5)	0.0165(3)
O(37)	0.8026(15)	0.2184(33)	0.1739(5)	0.0165(3)
O(38)	0.0352(9)	0.2024(34)	0.3123(6)	0.0165(3)
O(39)	0.1550(11)	-0.0008(21)	0.2935(4)	0.0165(3)
O(40)	0.6610(10)	0.2582(27)	0.1075(6)	0.0165(3)
O(41)	0.1744(14)	0.2115(35)	0.4074(7)	0.0165(3)
O(42)	0.7710(9)	0.0117(21)	0.1033(4)	0.0165(3)
O(43)	0.5150(12)	0.2378(40)	0.4337(8)	0.0165(3)
O(44)	0.3868(18)	0.2019(32)	0.4832(5)	0.0165(3)
O(45)	0.6891(10)	0.2162(32)	0.4512(7)	0.0165(3)
O(46)	0.3751(8)	0.0143(20)	0.0415(4)	0.0165(3)
O(47)	0.7970(9)	0.0034(22)	0.4766(6)	0.0165(3)
O(48)	0.1195(9)	0.0111(20)	0.0990(6)	0.0165(3)
O(49)	0.3960(10)	-0.0051(21)	0.4165(4)	0.0165(3)
O(50)	0.1432(16)	0.2057(30)	0.4954(5)	0.0165(3)
O(51)	0.9826(11)	0.2140(34)	0.0784(8)	0.0165(3)
O(52)	0.0745(15)	0.0023(23)	0.4333(7)	0.0165(3)
O(53)	0.3831(16)	0.7785(38)	0.4826(5)	0.0165(3)
O(54)	0.1597(12)	0.7867(33)	0.4924(6)	0.0165(3)
O(55)	0.0987(19)	0.7774(41)	0.1528(6)	0.0165(3)
O(56)	0.1370(14)	0.7423(42)	0.2452(6)	0.0165(3)
O(57)	0.7878(14)	0.7720(36)	0.1702(6)	0.0165(3)
O(58)	0.0345(10)	0.7800(35)	0.3082(9)	0.0165(3)
O(59)	0.1876(13)	0.7870(35)	0.4153(7)	0.0165(3)
O(60)	0.4806(11)	0.7415(39)	0.0641(7)	0.0165(3)
O(61)	0.6984(11)	0.7591(39)	0.4507(8)	0.0165(3)
O(62)	0.6545(12)	0.8017(35)	0.1020(8)	0.0165(3)
O(63)	0.8463(17)	0.8001(30)	0.4208(8)	0.0165(3)
O(64)	0.9812(12)	0.8038(33)	0.0738(7)	0.0165(3)
Co(1)	0.5003(6)	0.2453(15)	0.2500(3)	0.0272(7)
C(1)	0.4273(7)	0.0576(22)	0.2246(4)	0.036(2)

A.3 Einkristall-Röntgenbeugung an as-synthesized UTD-1F

Tabelle A.32. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter von UTD-1F. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors (Fortsetzung).

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(2)	0.5142(8)	0.0572(21)	0.2128(4)	0.036(2)
C(3)	0.5826(7)	0.0603(22)	0.2537(4)	0.036(2)
C(4)	0.5378(8)	0.0627(22)	0.2909(3)	0.036(2)
C(5)	0.4419(7)	0.0609(22)	0.2728(4)	0.036(2)
C(6)	0.3354(10)	0.0547(33)	0.1916(6)	0.070(4)
C(7)	0.5311(13)	0.0539(32)	0.1651(5)	0.070(4)
C(8)	0.6848(10)	0.0611(32)	0.2573(6)	0.070(4)
C(9)	0.5842(12)	0.0664(32)	0.3407(5)	0.070(4)
C(10)	0.3683(11)	0.0625(32)	0.3002(6)	0.070(4)
C(11)	0.5814(7)	0.4495(21)	0.2653(4)	0.036(2)
C(12)	0.5112(8)	0.4507(22)	0.2902(4)	0.036(2)
C(13)	0.4257(7)	0.4539(22)	0.2587(4)	0.036(2)
C(14)	0.4432(7)	0.4546(23)	0.2142(4)	0.036(2)
C(15)	0.5394(8)	0.4520(22)	0.2183(4)	0.036(2)
C(16)	0.6829(10)	0.4463(32)	0.2853(6)	0.070(4)
C(17)	0.5249(13)	0.4488(32)	0.3414(5)	0.070(4)
C(18)	0.3327(10)	0.4560(33)	0.2703(6)	0.070(4)
C(19)	0.3720(11)	0.4577(34)	0.1702(5)	0.070(4)
C(20)	0.5883(12)	0.4516(33)	0.1795(6)	0.070(4)
H(1)	0.3441(17)	0.0587(263)	0.1609(6)	0.104(6)
H(2)	0.3000(57)	0.1442(140)	0.1972(49)	0.104(6)
H(3)	0.3038(62)	-0.0409(121)	0.1960(51)	0.104(6)
H(4)	0.4857(81)	-0.0113(184)	0.1461(17)	0.104(6)
H(5)	0.5910(54)	0.0118(217)	0.1660(12)	0.104(6)
H(6)	0.5272(131)	0.1595(45)	0.1531(25)	0.104(6)
H(7)	0.7153(14)	0.0230(242)	0.2868(28)	0.104(6)
H(8)	0.7044(26)	0.1671(53)	0.2532(73)	0.104(6)
H(9)	0.6990(20)	-0.0059(200)	0.2339(47)	0.104(6)
H(10)	0.5997(126)	0.1735(45)	0.3499(18)	0.104(6)
H(11)	0.6389(78)	0.0035(199)	0.3457(14)	0.104(6)
H(12)	0.5434(57)	0.0247(232)	0.3585(8)	0.104(6)
H(13)	0.3542(108)	0.1700(37)	0.3062(65)	0.104(6)
H(14)	0.3903(60)	0.0079(230)	0.3285(34)	0.104(6)
H(15)	0.3146(54)	0.0110(236)	0.2830(34)	0.104(6)
H(16)	0.6987(25)	0.5305(143)	0.3070(50)	0.104(6)
H(17)	0.7153(11)	0.4598(242)	0.2611(13)	0.104(6)
H(18)	0.6994(26)	0.3468(92)	0.3001(58)	0.104(6)
H(19)	0.5760(82)	0.5151(176)	0.3547(7)	0.104(6)
H(20)	0.5369(128)	0.3427(47)	0.3525(8)	0.104(6)
H(21)	0.4707(51)	0.4876(216)	0.3499(7)	0.104(6)
H(22)	0.2885(26)	0.4980(214)	0.2450(26)	0.104(6)
H(23)	0.3351(37)	0.5210(183)	0.2968(40)	0.104(6)
H(24)	0.3158(58)	0.3503(46)	0.2766(64)	0.104(6)
H(25)	0.3812(96)	0.3697(151)	0.1514(33)	0.104(6)
H(26)	0.3770(102)	0.5545(119)	0.1542(37)	0.104(6)
H(27)	0.3119(12)	0.4507(276)	0.1766(9)	0.104(6)
H(28)	0.5969(131)	0.3446(39)	0.1707(49)	0.104(6)
H(29)	0.6469(65)	0.5021(231)	0.1892(25)	0.104(6)
H(30)	0.5524(73)	0.5080(223)	0.1540(27)	0.104(6)

Tabelle A.33. Ausgewählte Bindungsabstände von UTD-1F.

	$d / \text{Å}$		$d / \text{Å}$
Si(1)-O(2)	1.59(2)	Si(12)-O(27)	1.590(14)
Si(1)-O(35)	1.61(2)	Si(12)-O(63)	1.64(2)
Si(1)-O(10)#1	1.61(2)	Si(13)-O(29)	1.600(14)
Si(1)-O(34)	1.63(2)	Si(13)-O(11)	1.60(2)
Si(2)-O(5)	1.59(2)	Si(13)-O(57)	1.61(2)
Si(2)-O(3)	1.60(2)	Si(13)-O(28)	1.611(14)
Si(2)-O(41)	1.61(2)	Si(14)-O(21)	1.587(14)
Si(2)-O(4)	1.62(2)	Si(14)-O(15)	1.60(2)
Si(3)-O(43)	1.62(2)	Si(14)-O(62)	1.60(2)
Si(3)-O(53)#2	1.62(2)	Si(14)-O(60)	1.605(14)
Si(3)-O(6)	1.62(2)	Si(15)-O(23)	1.568(14)
Si(3)-O(45)	1.63(2)	Si(15)-O(31)	1.600(14)
Si(4)-O(7)	1.6098(11)	Si(15)-O(18)#6	1.623(14)
Si(4)-O(8)	1.6099(11)	Si(15)-O(17)	1.63(2)
Si(4)-O(33)	1.6100(11)	Si(16)-O(22)	1.597(14)
Si(4)-O(20)#3	1.6099(12)	Si(16)-O(19)	1.60(2)
Si(5)-O(10)	1.61(2)	Si(16)-O(30)	1.605(14)
Si(5)-O(11)	1.62(2)	Si(16)-O(64)	1.62(2)
Si(5)-O(9)	1.63(2)	O(1)-Si(20)	1.613(14)
Si(5)-O(37)	1.67(2)	O(3)-Si(21)	1.62(2)
Si(6)-O(40)	1.591(14)	O(4)-Si(22)	1.63(2)
Si(6)-O(15)	1.61(2)	O(7)-Si(17)	1.562(14)
Si(6)-O(13)	1.61(2)	O(9)-Si(17)	1.606(14)
Si(6)-O(14)	1.63(2)	O(10)-Si(1)#3	1.61(2)
Si(7)-O(1)	1.603(14)	O(12)-Si(18)	1.60(2)
Si(7)-O(22)#4	1.61(2)	O(13)-Si(19)	1.60(2)
Si(7)-O(16)	1.62(2)	O(14)-Si(27)#4	1.63(2)
Si(7)-O(17)	1.62(2)	O(16)-Si(19)	1.60(2)
Si(8)-O(18)	1.586(14)	O(18)-Si(15)#4	1.623(14)
Si(8)-O(51)	1.60(2)	O(20)-Si(24)	1.598(13)
Si(8)-O(12)	1.599(14)	O(20)-Si(4)#1	1.6099(12)
Si(8)-O(19)	1.61(2)	O(21)-Si(19)#6	1.583(14)
Si(9)-O(2)	1.59(2)	O(22)-Si(7)#6	1.61(2)
Si(9)-O(29)#1	1.591(14)	O(23)-Si(28)	1.600(14)
Si(9)-O(55)	1.59(2)	O(24)-Si(29)	1.60(2)
Si(9)-O(56)	1.597(14)	O(25)-Si(30)	1.63(2)
Si(10)-O(24)	1.61(2)	O(26)-Si(30)	1.61(2)
Si(10)-O(25)	1.61(2)	O(27)-Si(25)	1.63(2)
Si(10)-O(59)	1.62(2)	O(28)-Si(25)	1.63(2)
Si(10)-O(5)	1.62(2)	O(29)-Si(9)#3	1.591(14)
Si(11)-O(61)	1.59(2)	O(30)-Si(26)	1.62(2)
Si(11)-O(44)#5	1.586(14)	O(31)-Si(27)	1.63(2)
Si(11)-O(26)	1.609(14)	O(32)-Si(12)#1	1.587(14)
Si(11)-O(6)	1.63(2)	O(32)-Si(32)	1.59(2)
Si(12)-O(8)	1.580(13)	Co(1)-C(4)	1.98(2)
Si(12)-O(32)#3	1.587(14)	Co(1)-C(3)	1.98(2)

A.3 Einkristall-Röntgenbeugung an as-synthesized UTD-1F

Tabelle A.33. Ausgewählte Bindungsabstände von UTD-1F (Fortsetzung).

	$d / \text{Å}$		$d / \text{Å}$
Co(1)-C(2)	1.98(2)	Si(26)-O(62)	1.62(2)
Co(1)-C(5)	1.98(2)	Si(27)-O(46)#7	1.60(2)
Co(1)-C(1)	1.99(2)	Si(27)-O(60)	1.62(2)
Co(1)-C(12)	2.10(2)	Si(27)-O(14)#6	1.63(2)
Co(1)-C(11)	2.10(2)	Si(28)-O(55)	1.570(14)
Co(1)-C(15)	2.13(2)	Si(28)-O(64)#1	1.598(14)
Co(1)-C(13)	2.14(2)	Si(28)-O(48)#7	1.62(2)
Co(1)-C(14)	2.15(2)	Si(29)-O(39)#7	1.60(2)
C(1)-C(5)	1.415(6)	Si(29)-O(56)	1.61(2)
C(1)-C(2)	1.421(6)	Si(29)-O(58)	1.63(2)
C(1)-C(6)	1.508(6)	Si(30)-O(49)#7	1.62(2)
C(2)-C(3)	1.416(6)	Si(30)-O(53)	1.62(2)
C(2)-C(7)	1.508(6)	Si(31)-O(63)	1.59(2)
C(3)-C(4)	1.421(6)	Si(31)-O(61)	1.599(14)
C(3)-C(8)	1.511(6)	Si(31)-O(50)#5	1.61(2)
C(4)-C(5)	1.420(6)	Si(31)-O(47)#7	1.62(2)
C(4)-C(9)	1.504(6)	Si(32)-O(59)	1.590(14)
C(5)-C(10)	1.512(6)	Si(32)-O(54)	1.591(14)
Si(17)-O(38)#3	1.584(14)	Si(32)-O(52)#7	1.61(2)
Si(17)-O(36)	1.65(2)	O(36)-Si(25)#8	1.63(2)
Si(18)-O(37)	1.614(14)	O(38)-Si(17)#1	1.584(14)
Si(18)-O(42)	1.62(2)	O(39)-Si(29)#8	1.60(2)
Si(18)-O(40)	1.631(14)	O(42)-Si(26)#8	1.62(2)
Si(19)-O(21)#4	1.583(14)	O(44)-Si(11)#2	1.586(14)
Si(19)-O(46)	1.61(2)	O(46)-Si(27)#8	1.60(2)
Si(20)-O(34)	1.597(14)	O(47)-Si(31)#8	1.62(2)
Si(20)-O(51)#1	1.604(14)	O(48)-Si(28)#8	1.62(2)
Si(20)-O(48)	1.62(2)	O(49)-Si(30)#8	1.62(2)
Si(21)-O(39)	1.60(2)	O(50)-Si(31)#2	1.61(2)
Si(21)-O(35)	1.61(2)	O(51)-Si(20)#3	1.604(14)
Si(21)-O(38)	1.621(14)	O(52)-Si(32)#8	1.61(2)
Si(22)-O(44)	1.589(14)	O(53)-Si(3)#5	1.62(2)
Si(22)-O(49)	1.61(2)	O(54)-Si(23)#5	1.620(14)
Si(22)-O(43)	1.61(2)	O(58)-Si(25)#1	1.63(2)
Si(23)-O(33)	1.563(14)	O(64)-Si(28)#3	1.598(14)
Si(23)-O(45)	1.593(14)	C(11)-C(15)	1.412(6)
Si(23)-O(47)	1.61(2)	C(11)-C(12)	1.417(6)
Si(23)-O(54)#2	1.620(14)	C(11)-C(16)	1.508(6)
Si(24)-O(50)	1.589(14)	C(12)-C(13)	1.415(6)
Si(24)-O(41)	1.612(14)	C(12)-C(17)	1.504(6)
Si(24)-O(52)	1.62(2)	C(13)-C(14)	1.417(6)
Si(25)-O(58)#3	1.63(2)	C(13)-C(18)	1.508(6)
Si(25)-O(36)#7	1.63(2)	C(14)-C(15)	1.418(6)
Si(26)-O(57)	1.59(2)	C(14)-C(19)	1.503(6)
Si(26)-O(42)#7	1.62(2)	C(15)-C(20)	1.507(6)

Tabelle A.34. Ausgewählte Bindungswinkel von UTD-1F.

	Winkel / °		Winkel / °
O(2)-Si(1)-O(35)	116(2)	O(51)-Si(8)-O(19)	114.2(14)
O(2)-Si(1)-O(10)#1	109.6(13)	O(12)-Si(8)-O(19)	113(2)
O(35)-Si(1)-O(10)#1	104.8(14)	O(2)-Si(9)-O(29)#1	97.8(13)
O(2)-Si(1)-O(34)	115.4(14)	O(2)-Si(9)-O(55)	111(2)
O(35)-Si(1)-O(34)	104(2)	O(29)#1-Si(9)-O(55)	113.4(14)
O(10)#1-Si(1)-O(34)	107(2)	O(2)-Si(9)-O(56)	104(2)
O(5)-Si(2)-O(3)	106.7(14)	O(29)#1-Si(9)-O(56)	111.2(14)
O(5)-Si(2)-O(41)	112.4(14)	O(55)-Si(9)-O(56)	117(2)
O(3)-Si(2)-O(41)	103.9(14)	O(24)-Si(10)-O(25)	110.3(14)
O(5)-Si(2)-O(4)	113.4(13)	O(24)-Si(10)-O(59)	119.6(14)
O(3)-Si(2)-O(4)	106.5(14)	O(25)-Si(10)-O(59)	108.7(14)
O(41)-Si(2)-O(4)	113.1(14)	O(24)-Si(10)-O(5)	94.8(12)
O(43)-Si(3)-O(53)#2	110(2)	O(25)-Si(10)-O(5)	114(2)
O(43)-Si(3)-O(6)	106.3(14)	O(59)-Si(10)-O(5)	109.0(14)
O(53)#2-Si(3)-O(6)	117.4(14)	O(61)-Si(11)-O(44)#5	111.8(14)
O(43)-Si(3)-O(45)	103.4(14)	O(61)-Si(11)-O(26)	116.8(14)
O(53)#2-Si(3)-O(45)	101.2(12)	O(44)#5-Si(11)-O(26)	116.0(14)
O(6)-Si(3)-O(45)	117.3(13)	O(61)-Si(11)-O(6)	108(2)
O(7)-Si(4)-O(8)	116.0(13)	O(44)#5-Si(11)-O(6)	107.6(13)
O(7)-Si(4)-O(33)	106.5(13)	O(26)-Si(11)-O(6)	94.6(13)
O(8)-Si(4)-O(33)	113.2(14)	O(8)-Si(12)-O(32)#3	105.6(13)
O(7)-Si(4)-O(20)#3	112.6(14)	O(8)-Si(12)-O(27)	107(2)
O(8)-Si(4)-O(20)#3	108.0(12)	O(32)#3-Si(12)-O(27)	108(2)
O(33)-Si(4)-O(20)#3	99.3(12)	O(8)-Si(12)-O(63)	113.1(13)
O(10)-Si(5)-O(11)	118.1(13)	O(32)#3-Si(12)-O(63)	113(2)
O(10)-Si(5)-O(9)	112.3(14)	O(27)-Si(12)-O(63)	109(2)
O(11)-Si(5)-O(9)	123.3(14)	O(29)-Si(13)-O(11)	106.8(14)
O(10)-Si(5)-O(37)	98.6(13)	O(29)-Si(13)-O(57)	116.0(13)
O(11)-Si(5)-O(37)	101.5(12)	O(11)-Si(13)-O(57)	99.7(14)
O(9)-Si(5)-O(37)	94.9(13)	O(29)-Si(13)-O(28)	108.4(14)
O(40)-Si(6)-O(15)	104.5(11)	O(11)-Si(13)-O(28)	112.5(14)
O(40)-Si(6)-O(13)	108.2(13)	O(57)-Si(13)-O(28)	113(2)
O(15)-Si(6)-O(13)	110(2)	O(21)-Si(14)-O(15)	105.2(13)
O(40)-Si(6)-O(14)	110.2(12)	O(21)-Si(14)-O(62)	110(2)
O(15)-Si(6)-O(14)	110.1(14)	O(15)-Si(14)-O(62)	119.7(14)
O(13)-Si(6)-O(14)	113(2)	O(21)-Si(14)-O(60)	105.4(12)
O(1)-Si(7)-O(22)#4	107.2(14)	O(15)-Si(14)-O(60)	103.4(14)
O(1)-Si(7)-O(16)	99.5(12)	O(62)-Si(14)-O(60)	112(2)
O(22)#4-Si(7)-O(16)	111(2)	O(23)-Si(15)-O(31)	111(2)
O(1)-Si(7)-O(17)	112.3(14)	O(23)-Si(15)-O(18)#6	111.3(14)
O(22)#4-Si(7)-O(17)	105.5(14)	O(31)-Si(15)-O(18)#6	115.5(14)
O(16)-Si(7)-O(17)	120.5(14)	O(23)-Si(15)-O(17)	111.3(14)
O(18)-Si(8)-O(51)	106.6(14)	O(31)-Si(15)-O(17)	112(2)
O(18)-Si(8)-O(12)	100.4(14)	O(18)#6-Si(15)-O(17)	95.2(12)
O(51)-Si(8)-O(12)	109(2)	O(22)-Si(16)-O(19)	104.8(14)
O(18)-Si(8)-O(19)	112.3(13)	O(22)-Si(16)-O(30)	119.8(14)

Tabelle A.34. Ausgewählte Bindungswinkel von UTD-1F (Fortsetzung).

Winkel / °		Winkel / °	
O(19)-Si(16)-O(30)	108(2)	C(4)-Co(1)-C(12)	108.4(6)
O(22)-Si(16)-O(64)	105.4(14)	C(3)-Co(1)-C(12)	130.8(6)
O(19)-Si(16)-O(64)	109.0(14)	C(2)-Co(1)-C(12)	169.6(6)
O(30)-Si(16)-O(64)	110(2)	C(5)-Co(1)-C(12)	116.0(6)
Si(7)-O(1)-Si(20)	147(2)	C(1)-Co(1)-C(12)	148.2(6)
Si(9)-O(2)-Si(1)	167.3(9)	C(4)-Co(1)-C(11)	115.9(6)
Si(2)-O(3)-Si(21)	143(2)	C(3)-Co(1)-C(11)	108.4(6)
Si(2)-O(4)-Si(22)	140(2)	C(2)-Co(1)-C(11)	131.1(6)
Si(2)-O(5)-Si(10)	151.2(11)	C(5)-Co(1)-C(11)	148.1(6)
Si(3)-O(6)-Si(11)	150.3(11)	C(1)-Co(1)-C(11)	169.9(7)
Si(17)-O(7)-Si(4)	153(2)	C(12)-Co(1)-C(11)	39.4(3)
Si(12)-O(8)-Si(4)	157.1(13)	C(4)-Co(1)-C(15)	148.2(6)
Si(17)-O(9)-Si(5)	137(2)	C(3)-Co(1)-C(15)	116.5(6)
Si(5)-O(10)-Si(1)#3	144(2)	C(2)-Co(1)-C(15)	109.6(6)
Si(13)-O(11)-Si(5)	139.1(10)	C(5)-Co(1)-C(15)	169.7(7)
Si(8)-O(12)-Si(18)	158(2)	C(1)-Co(1)-C(15)	131.9(6)
Si(19)-O(13)-Si(6)	142(2)	C(12)-Co(1)-C(15)	65.3(5)
Si(6)-O(14)-Si(27)#4	144(2)	C(11)-Co(1)-C(15)	38.9(3)
Si(14)-O(15)-Si(6)	167.1(10)	C(4)-Co(1)-C(13)	131.0(6)
Si(19)-O(16)-Si(7)	145(2)	C(3)-Co(1)-C(13)	169.3(6)
Si(7)-O(17)-Si(15)	144.3(11)	C(2)-Co(1)-C(13)	148.8(6)
Si(8)-O(18)-Si(15)#4	173(2)	C(5)-Co(1)-C(13)	109.1(6)
Si(16)-O(19)-Si(8)	151(2)	C(1)-Co(1)-C(13)	116.8(6)
Si(24)-O(20)-Si(4)#1	160(2)	C(12)-Co(1)-C(13)	39.0(3)
Si(19)#6-O(21)-Si(14)	161(2)	C(11)-Co(1)-C(13)	65.5(5)
Si(16)-O(22)-Si(7)#6	151(2)	C(15)-Co(1)-C(13)	65.0(5)
Si(15)-O(23)-Si(28)	155(2)	C(4)-Co(1)-C(14)	169.3(7)
Si(29)-O(24)-Si(10)	134(2)	C(3)-Co(1)-C(14)	148.7(6)
Si(10)-O(25)-Si(30)	138(2)	C(2)-Co(1)-C(14)	117.4(6)
Si(30)-O(26)-Si(11)	137.2(14)	C(5)-Co(1)-C(14)	131.6(6)
Si(12)-O(27)-Si(25)	148(2)	C(1)-Co(1)-C(14)	110.0(6)
Si(13)-O(28)-Si(25)	147(2)	C(12)-Co(1)-C(14)	65.0(5)
Si(9)#3-O(29)-Si(13)	168(2)	C(11)-Co(1)-C(14)	65.1(5)
Si(16)-O(30)-Si(26)	153(2)	C(15)-Co(1)-C(14)	38.6(3)
Si(15)-O(31)-Si(27)	142(2)	C(13)-Co(1)-C(14)	38.6(3)
Si(12)#1-O(32)-Si(32)	155(2)	C(5)-C(1)-C(2)	108
C(4)-Co(1)-C(3)	42.1(4)	C(5)-C(1)-C(6)	125.8
C(4)-Co(1)-C(2)	70.7(6)	C(2)-C(1)-C(6)	126.2
C(3)-Co(1)-C(2)	41.9(4)	C(5)-C(1)-Co(1)	69.1(5)
C(4)-Co(1)-C(5)	42.0(4)	C(2)-C(1)-Co(1)	68.9(5)
C(3)-Co(1)-C(5)	70.9(6)	C(6)-C(1)-Co(1)	127.7(5)
C(2)-Co(1)-C(5)	70.7(6)	C(3)-C(2)-C(1)	108.3
C(4)-Co(1)-C(1)	70.7(6)	C(3)-C(2)-C(7)	125.7
C(3)-Co(1)-C(1)	70.8(6)	C(1)-C(2)-C(7)	126.1
C(2)-Co(1)-C(1)	42.0(4)	C(3)-C(2)-Co(1)	69.0(5)
C(5)-Co(1)-C(1)	41.8(4)	C(1)-C(2)-Co(1)	69.2(5)

Tabelle A.34. Ausgewählte Bindungswinkel von UTD-1F (Fortsetzung).

	Winkel / °		Winkel / °
C(7)-C(2)-Co(1)	127.5(5)	O(39)-Si(21)-O(38)	109.7(13)
C(2)-C(3)-C(4)	107.7	O(35)-Si(21)-O(38)	120.2(13)
C(2)-C(3)-C(8)	126.2	O(3)-Si(21)-O(38)	106.1(13)
C(4)-C(3)-C(8)	126.1	O(44)-Si(22)-O(49)	114.2(13)
C(2)-C(3)-Co(1)	69.1(5)	O(44)-Si(22)-O(43)	114(2)
C(4)-C(3)-Co(1)	68.8(5)	O(49)-Si(22)-O(43)	113.3(14)
C(8)-C(3)-Co(1)	127.4(5)	O(44)-Si(22)-O(4)	104.5(13)
C(5)-C(4)-C(3)	108.2	O(49)-Si(22)-O(4)	105.6(12)
C(5)-C(4)-C(9)	126	O(43)-Si(22)-O(4)	104(2)
C(3)-C(4)-C(9)	125.8	O(33)-Si(23)-O(45)	117.9(13)
C(5)-C(4)-Co(1)	69.2(5)	O(33)-Si(23)-O(47)	111.8(13)
C(3)-C(4)-Co(1)	69.1(5)	O(45)-Si(23)-O(47)	98.6(12)
C(9)-C(4)-Co(1)	127.3(5)	O(33)-Si(23)-O(54)#2	113.0(14)
C(1)-C(5)-C(4)	107.9	O(45)-Si(23)-O(54)#2	107.0(13)
C(1)-C(5)-C(10)	126	O(47)-Si(23)-O(54)#2	107.3(13)
C(4)-C(5)-C(10)	126.1	O(50)-Si(24)-O(20)	108.3(14)
C(1)-C(5)-Co(1)	69.2(5)	O(50)-Si(24)-O(41)	120.5(14)
C(4)-C(5)-Co(1)	68.7(5)	O(20)-Si(24)-O(41)	114.4(14)
C(10)-C(5)-Co(1)	127.5(5)	O(50)-Si(24)-O(52)	107.0(13)
O(7)-Si(17)-O(38)#3	109.5(13)	O(20)-Si(24)-O(52)	100.1(13)
O(7)-Si(17)-O(9)	113(2)	O(41)-Si(24)-O(52)	104(2)
O(38)#3-Si(17)-O(9)	120.0(13)	O(58)#3-Si(25)-O(36)#7	121.5(14)
O(7)-Si(17)-O(36)	96.3(12)	O(58)#3-Si(25)-O(28)	106(2)
O(38)#3-Si(17)-O(36)	112.1(13)	O(36)#7-Si(25)-O(28)	114.9(14)
O(9)-Si(17)-O(36)	103.4(14)	O(58)#3-Si(25)-O(27)	105(2)
O(12)-Si(18)-O(37)	118.0(14)	O(36)#7-Si(25)-O(27)	105(2)
O(12)-Si(18)-O(42)	102.6(14)	O(28)-Si(25)-O(27)	103(2)
O(37)-Si(18)-O(42)	113.6(12)	O(57)-Si(26)-O(42)#7	123.7(14)
O(12)-Si(18)-O(40)	105.5(13)	O(57)-Si(26)-O(62)	104.6(14)
O(37)-Si(18)-O(40)	106.1(12)	O(42)#7-Si(26)-O(62)	100.6(13)
O(42)-Si(18)-O(40)	110.9(11)	O(57)-Si(26)-O(30)	105.5(14)
O(21)#4-Si(19)-O(13)	106.7(13)	O(42)#7-Si(26)-O(30)	109.2(14)
O(21)#4-Si(19)-O(16)	119.9(13)	O(62)-Si(26)-O(30)	113.3(14)
O(13)-Si(19)-O(16)	115(2)	O(46)#7-Si(27)-O(60)	120.9(14)
O(21)#4-Si(19)-O(46)	107.6(13)	O(46)#7-Si(27)-O(31)	110(2)
O(13)-Si(19)-O(46)	109(2)	O(60)-Si(27)-O(31)	101.7(14)
O(16)-Si(19)-O(46)	97.6(14)	O(46)#7-Si(27)-O(14)#6	112.6(13)
O(34)-Si(20)-O(51)#1	112(2)	O(60)-Si(27)-O(14)#6	106(2)
O(34)-Si(20)-O(1)	109.8(14)	O(31)-Si(27)-O(14)#6	104.8(14)
O(51)#1-Si(20)-O(1)	118.7(14)	O(55)-Si(28)-O(64)#1	112(2)
O(34)-Si(20)-O(48)	103.5(14)	O(55)-Si(28)-O(23)	109(2)
O(51)#1-Si(20)-O(48)	110.0(13)	O(64)#1-Si(28)-O(23)	110(2)
O(1)-Si(20)-O(48)	101.3(14)	O(55)-Si(28)-O(48)#7	110(2)
O(39)-Si(21)-O(35)	104(2)	O(64)#1-Si(28)-O(48)#7	113.5(12)
O(39)-Si(21)-O(3)	106.3(14)	O(23)-Si(28)-O(48)#7	101.4(13)
O(35)-Si(21)-O(3)	110(2)	O(39)#7-Si(29)-O(24)	118.8(13)

A.3 Einkristall-Röntgenbeugung an as-synthesized UTD-1F

Tabelle A.34. Ausgewählte Bindungswinkel von UTD-1F (Fortsetzung).

	Winkel / °		Winkel / °
O(39)#7-Si(29)-O(56)	108(2)	Si(3)#5-O(53)-Si(30)	146(2)
O(24)-Si(29)-O(56)	100.6(13)	Si(32)-O(54)-Si(23)#5	159(2)
O(39)#7-Si(29)-O(58)	112.7(14)	Si(28)-O(55)-Si(9)	158(2)
O(24)-Si(29)-O(58)	103.9(13)	Si(9)-O(56)-Si(29)	143(2)
O(56)-Si(29)-O(58)	113(2)	Si(26)-O(57)-Si(13)	141(2)
O(26)-Si(30)-O(49)#7	117(2)	Si(25)#1-O(58)-Si(29)	150(2)
O(26)-Si(30)-O(53)	117(2)	Si(32)-O(59)-Si(10)	155(2)
O(49)#7-Si(30)-O(53)	115.3(14)	Si(14)-O(60)-Si(27)	146(2)
O(26)-Si(30)-O(25)	99.9(13)	Si(11)-O(61)-Si(31)	152(2)
O(49)#7-Si(30)-O(25)	98.2(14)	Si(14)-O(62)-Si(26)	139(2)
O(53)-Si(30)-O(25)	104.4(14)	Si(31)-O(63)-Si(12)	143(2)
O(63)-Si(31)-O(61)	109(2)	Si(28)#3-O(64)-Si(16)	151(2)
O(63)-Si(31)-O(50)#5	109.0(14)	C(15)-C(11)-C(12)	107.9
O(61)-Si(31)-O(50)#5	108(2)	C(15)-C(11)-C(16)	125.9
O(63)-Si(31)-O(47)#7	109.3(13)	C(12)-C(11)-C(16)	126.2
O(61)-Si(31)-O(47)#7	106(2)	C(15)-C(11)-Co(1)	71.7(5)
O(50)#5-Si(31)-O(47)#7	116.2(12)	C(12)-C(11)-Co(1)	70.2(5)
O(59)-Si(32)-O(54)	100.1(13)	C(16)-C(11)-Co(1)	123.7(5)
O(59)-Si(32)-O(32)	111(2)	C(13)-C(12)-C(11)	108.3
O(54)-Si(32)-O(32)	117.5(14)	C(13)-C(12)-C(17)	125.7
O(59)-Si(32)-O(52)#7	110(2)	C(11)-C(12)-C(17)	126
O(54)-Si(32)-O(52)#7	112.7(14)	C(13)-C(12)-Co(1)	71.8(5)
O(32)-Si(32)-O(52)#7	106(2)	C(11)-C(12)-Co(1)	70.4(5)
Si(23)-O(33)-Si(4)	151(2)	C(17)-C(12)-Co(1)	123.6(5)
Si(20)-O(34)-Si(1)	145(2)	C(12)-C(13)-C(14)	107.7
Si(1)-O(35)-Si(21)	146(2)	C(12)-C(13)-C(18)	126.3
Si(25)#8-O(36)-Si(17)	139.8(9)	C(14)-C(13)-C(18)	126
Si(18)-O(37)-Si(5)	139(2)	C(12)-C(13)-Co(1)	69.2(5)
Si(17)#1-O(38)-Si(21)	149(2)	C(14)-C(13)-Co(1)	71.3(5)
Si(29)#8-O(39)-Si(21)	152.8(12)	C(18)-C(13)-Co(1)	124.9(5)
Si(6)-O(40)-Si(18)	139.1(14)	C(13)-C(14)-C(15)	108.1
Si(2)-O(41)-Si(24)	153(2)	C(13)-C(14)-C(19)	125.8
Si(26)#8-O(42)-Si(18)	144.0(10)	C(15)-C(14)-C(19)	126.1
Si(22)-O(43)-Si(3)	144(2)	C(13)-C(14)-Co(1)	70.1(5)
Si(11)#2-O(44)-Si(22)	159(2)	C(15)-C(14)-Co(1)	70.0(5)
Si(23)-O(45)-Si(3)	146(2)	C(19)-C(14)-Co(1)	125.5(5)
Si(27)#8-O(46)-Si(19)	156.5(11)	C(11)-C(15)-C(14)	108.1
Si(23)-O(47)-Si(31)#8	150.2(13)	C(11)-C(15)-C(20)	125.9
Si(20)-O(48)-Si(28)#8	142.2(11)	C(14)-C(15)-C(20)	126.1
Si(22)-O(49)-Si(30)#8	136.7(9)	C(11)-C(15)-Co(1)	69.4(5)
Si(24)-O(50)-Si(31)#2	146(2)	C(14)-C(15)-Co(1)	71.4(5)
Si(8)-O(51)-Si(20)#3	149(2)	C(20)-C(15)-Co(1)	124.8(5)
Si(32)#8-O(52)-Si(24)	144(2)		