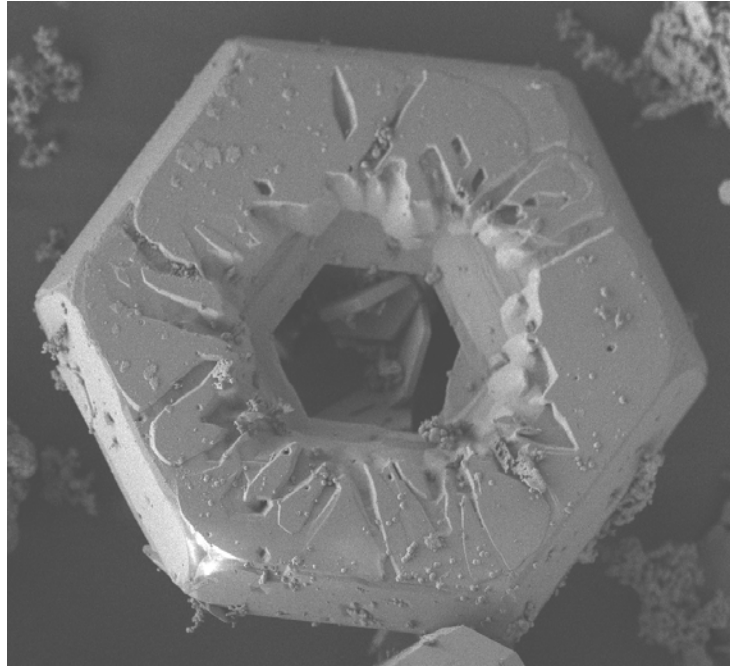


Neue Wege zu mikro- und mesostrukturierten Feststoffen:
Porosynthesen unter hohem Gasdruck und
Darstellung mesoporöser Organosilica-Materialien ohne Tenside



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Katrin Bokelmann

geboren am 30.04.1979 in Neustadt a. Rbge.

2007

Neue Wege zu mikro- und mesostrukturierten Feststoffen:
Porosilsynthesen unter hohem Gasdruck und
Darstellung mesoporöser Organosilica-Materialien ohne Tenside

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Katrin Bokelmann

geboren am 30.04.1979 in Neustadt a. Rbge.

2007

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens
Korreferent: Prof. Dr. Michael Binnewies
Tag der Promotion: 24.05.2007

Erklärung zur Dissertation

Hierdurch erkläre ich, dass die Dissertation „Neue Wege zu mikro- und mesostrukturierten Feststoffen: Porosilsynthesen unter hohem Gasdruck und Darstellung mesoporöser Organosilica-Materialien ohne Tenside“ selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 10. April 2007

(Unterschrift)

Katrin Bokelmann

Inhaltsübersicht

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit zwei unterschiedlichen neuartigen Ansätzen zur Synthese poröser Festkörper. Der erste Teil befasst sich mit der strukturdirigierenden Synthese von Clathrasilen unter hohem Gasdruck. Es wurden die Gase Ar, Kr, CO₂, CF₄ und SF₆ auf ihre strukturdirigierende Wirkung in Verbindung mit den primären strukturdirigierenden Agenzien (SDAs) 1-Aminoadamantan (AAD), Pyrrolidin, 1,3,5-Trioxan und dem Cobaltocenium- bzw. dem 1,1'-Dimethylcobaltocenium-Kation untersucht. Dabei ergab sich, dass die Gase Ar, Kr und CO₂ eine Wirkung als Co-SDA und Hilfsgas ausüben können. Bei den durchgeführten Hochdrucksynthesen bildete sich stets ein Strukturtyp aus, der große Hohlräume aufweist, in denen das primäre SDA eingeschlossen wird, und kleinere Hohlräume, in die das Gas eingelagert wird. Es handelte sich entweder um die Strukturen des Dodecasil 1H (DOH) oder des Dodecasil 3C (MTN). Das SF₆-Molekül kann aufgrund seiner Größe nicht in die kleinen Hohlräume der Clathrasile eingeschlossen werden. Ein hoher SF₆-Druck bewirkt jedoch eine erhöhte Löslichkeit der kristallinen Phase, was zu Kristallen mit außergewöhnlicher Morphologie führte. Das Gas CF₄ lässt sich weder als echtes Hilfsgas noch als Co-SDA einordnen. Außerdem wurden Synthesen unter hohen Gasdrücken ohne ein zusätzliches SDA durchgeführt. Dabei zeigte nur SF₆ das Potenzial, als alleiniges SDA zu agieren; es bildete ein Produkt mit der Struktur des MTN.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden Synthesen und die Charakterisierung von mesoporösen Organosilica-Materialien vorgestellt. Zunächst war es das Ziel, die Erfahrungen aus der strukturdirigierenden Synthese von Clathrasilen auf die Herstellung mikroporöser Organosilica-Materialien zu übertragen. Dabei wurden in Hydrothermalsynthesen die organischen Zusätze AAD und das 1,1'-Dimethylcobaltocenium-Kation eingesetzt. Anstelle einer einfachen Silica-Quelle wie Tetraethoxysilan wurde die Organosilica-Vorstufe 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol verwendet. Allerdings bildeten sich auf diese Weise keine kristallinen Produkte, sondern mesoporöse Verbindungen mit geordneten Porenwänden, großen Oberflächen und einheitlichen Porendurchmessern. Diese Eigenschaften waren nicht von den eingesetzten organischen Zusätzen, aber von dem ursprünglich als Base eingesetzten Amin abhängig. Die organische Phenyl-Einheit konnte im Produkt nachgewiesen werden. Es gelang somit, ohne die Verwendung von Tensiden als SDAs geordnete mesoporöse Materialien herzustellen.

Stichworte: Hydrothermalsynthese, mikroporös, mesoporös, Clathrasile, Organosilica-Materialien

Abstract

The present work describes two novel approaches for the synthesis of porous materials. The first part deals with the structure-directing synthesis of clathrasils under the influence of high gas pressures. In this work, the structure-directing influence of the gases Ar, Kr, CO₂, CF₄ and SF₆ in combination with the primary structure-directing agents (SDAs) 1-aminoadamantane (AAD), pyrrolidine, 1,3,5-trioxane as well as the cobaltocenium cation and the 1,1'-dimethylcobaltocenium cation was examined. As a result of this investigation we were able to demonstrate that the gases Ar, Kr and CO₂ can act as so-called help gases as well as as co-SDAs. All syntheses involving high pressures of these gases resulted in one of two structures, namely the dodecasil 1H (DOH) or the dodecasil 3C (MTN) structure. Both feature large cages hosting the primary SDA as well as small cages for the occlusion of the gas species. Due to its larger size, the SF₆ molecule cannot be occluded in the small cavities of the clathrasils. However, a high pressure of SF₆ increases the solubility of the crystalline phase resulting in crystals with an uncommon morphology. In contrast to Ar, Kr and CO₂, CF₄ can neither be classified as a real help gas nor as a co-SDA. To test the primary structure-directing effects of the selected gases, we also performed syntheses in the presence of high gas pressures without using an additional SDA. Out of the gases tested, only the SF₆ molecule showed the potential to act as an SDA, forming a product with MTN structure.

The second part of this work deals with the synthesis and characterisation of mesoporous organosilica materials. In the first place the primary aim of these studies was to transfer experiences made during the synthesis of clathrasils to the production of microporous organosilica materials. Therefore we performed hydrothermal syntheses using the organic additives AAD and the 1,1'-dimethylcobaltocenium cation as well as the organosilica precursor 1,4-bis(triethoxysilyl)benzene instead of a simple silica source as tetramethoxysilane. Under these conditions, we were not able to prepare crystalline products but mesoporous materials were formed, possessing ordered pore walls, high surface areas as well as narrow pore size distributions. All these features did not depend on the organic additives but on the amine which was actually used as a base during these syntheses. We were able to detect the organic benzene residue within the product. These results clearly show that it is possible to produce ordered mesoporous materials without employing surfactants as SDAs.

Keywords: hydrothermal synthesis, microporous, mesoporous, clathrasils, organosilica materials

Danksagung

Viele verschiedene Personen haben mir beim Erstellen dieser Arbeit in unterschiedlicher Weise geholfen, denen ich an dieser Stelle danken möchte.

Als erstes danke ich Herrn Prof. Dr. Peter Behrens für die Bereitstellung des Themas dieser Arbeit und für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe. Auch für die Möglichkeit, meine Forschungsergebnisse auf verschiedenen Tagungen zu präsentieren, möchte ich ihm danken.

Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro danke ich, dass er sich bereit erklärt hat, als weiterer Prüfer für meine Disputation zur Verfügung zu stehen.

Weiterhin möchte ich Herrn Dr. Michael Wiebcke für die Auswertung der Röntgen-Einkristallstrukturanalyse danken und für die geduldige Beantwortung unzähliger Fragen zu diesem Thema, aber auch zu anderen Bereichen meiner Arbeit. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Stefan Klingelhöfer (genauer gesagt: Dr. Stefan Klingelhöfer) erwähnen, der mir ebenfalls viele Fragen zur Röntgen-Einkristallstrukturanalyse beantwortet hat (sogar am Silvester-Nachmittag) und mich bei der Erstellung der Graphiken unterstützt hat. Dafür danke ich ganz herzlich.

Bei Herrn Dr. Rudolf Wartchow und Herrn Dr. Michael Wiebcke bedanke ich mich für die Messung der Einkristalle.

Herrn Doktor Andreas M. Schneider möchte ich herzlich für die Durchführung der Strukturmodellierungsstudien danken und für verschiedene Diskussionen zu diesem Thema, auch wenn sie leider nicht immer von Erfolg gekrönt waren.

Birgit Beiße und Falk Heinroth danke ich für die thermoanalytischen Messungen. Songül Noyun und Falk Heinroth danke ich für die BET-Messungen.

Christin Menneking und Dr. Claudia Wendt danke ich für die Durchführung vieler vieler REM-Aufnahmen.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Michael Fröba der Justus-Liebig-Universität Gießen danke ich für die TEM-Aufnahmen.

Herrn Dr. Hubert Koller von der Universität München danke ich für die Durchführung der ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie.

Herrn PD Dr. Torsten Gesing vom Institut für Mineralogie danke ich für die Rietveld-Rechnungen.

Mein Dank geht auch an die Mitarbeiter der Werkstatt unter Leitung von Herrn Uwe Löhr für die Hilfe beim Umbau und bei diversen Reparaturen der Hochdruckapparatur sowie für das Entfernen unzähliger Einsatzröhrchen aus den Hochdruckautoklaven.

Des Weiteren möchte ich meinen Schwerpunktpraktikanten Falk Heinroth, Reimar Münnekhoff und Sven-Jare Lohmeier sowie den Vertiefungspraktikanten Ulrike Assmann und Nadin Schläger ganz herzlich danken, da sie meine Arbeit ein gutes Stück voran gebracht haben. Falk Heinroth, Reimar Münnekhoff und Sven-Jare Lohmeier danke ich zusätzlich für die Hilfe mit der Hochdruckapparatur. In diesem Zusammenhang möchte auch Boris Ufer herzlich danken, der mich besonders in meiner Anfangszeit oft bei der Arbeit mit der Hochdruckanlage unterstützt hat.

Ich danke außerdem meinem Hiwi Jens Wegner für die Zusammenarbeit, auch wenn seine Arbeiten teilweise leider sehr langweilig waren. Außerdem danke ich Britta Hering, die während ihrer Hiwi-Zeit auch eine Weile für mich gearbeitet hat. Die Zusammenarbeit hat mir viel Spaß gemacht.

Bei den ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Stephan Altmaier, Hans Bauer, Petra Cordes, Monika Hartl, Stefan Klingelhöfer, Ilka Krueger, Clemens Kühn, Olaf Musolf, Ramona Nechifor und Carsten Tintemann bedanke ich mich für die nette Aufnahme in den Arbeitskreis. Ein besonderer Dank geht dabei an Monika Hartl, die mich in die Arbeit mit der Hochdruckanlage eingewiesen hat, sowie an meine ersten „Laborkolleginnen“ Ilka Krueger und Petra Cordes, die mich gut „eingearbeitet“ haben.

Ein großer Dank für die gute Zusammenarbeit in den vergangenen Jahren geht an die derzeitigen Mitarbeiter des Arbeitskreises Birgit Beiße, Birgit Förster, Falk Heinroth, Britta Hering, Michael Jahns, Olga Kufelt, Sven-Jare Lohmeier, Christin Menneking, Reimar Münnekhoff, Simon Münzer, Songül Noyun, Kay Schaper, Andreas Schneider, Linn Sommer, Stephanie Steinhaus, Boris Ufer und Nina Wittek. Unvergessen werden mir unsere „Chemical Ghostbusters“-Aufführungen bleiben, die uns alle sicherlich einige Zeit unserer Doktorarbeit gekostet haben, aber auch richtig viel Spaß gemacht haben. Erneut erwähnen möchte ich meine derzeitigen „Laborkollegen“ Reimar Münnekhoff, Sven-Jare Lohmeier (zwischendurch immer mal wieder Michael Jahns) und Linn Sommer, mit denen es sehr nett war, ein Labor zu teilen. Reimar Münnekhoff und Sven-Jare Lohmeier danke ich zudem für diverse „Aufräumaktionen“. Ein weiterer Dank geht an Birgit Beiße und Songül Noyun, die immer mit in die Mensa

gegangen sind, für viele nette Gespräche beim Mittagessen und beim anschließenden Kaffeetrinken.

Einen großen Dank schulde ich Katrin Tietjen, die sich um das Layout meiner Doktorarbeit hervorragend gekümmert hat und mir sehr bei der Bearbeitung verschiedener Abbildungen geholfen hat.

Zum Schluss möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern bedanken, die mich während meines Studiums und meiner Promotion auch in schwierigen Zeiten immer voll und ganz unterstützt haben.

Als letztes geht ein spezieller Dank an Simon, der bei Schwierigkeiten immer für mich da war, meine schlechte Laune während des Zusammenschreibens ertragen hat und mir immer wieder Mut gemacht hat, nicht aufzugeben.

Abkürzungen

μ -RFA	Mikro-Röntgen-Fluoreszenzanalyse
$2\theta_{\text{obs}}$	gemessener 2θ -Wert
Å	Angström (10^{-10})
a, b, c, β	Gitterkonstanten
AAD	1-Aminoadamantan
AST	Strukturcode des Octadecasil
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
b_{aq}	Molalität des Gases in der Lösung
BET	Brunauer, Emmet, Teller
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
BO	Butylenoxid
BTEB	1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol
BTEE	Bis(triethoxysilyl)ethan
BTEM	Bis(triethoxysilyl)methan
BTEVB	1,4-Bis[(<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)vinyl]benzol
BTHB	1,4-Bis(trihydroxysilyl)benzol
BTMB	1,4-Bis(trimethoxysilyl)benzol
BTME	1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethan
bzw.	beziehungsweise
C_{16}DMIB	1-Hexadecan-2,3-dimethylimidazoliumbromid
C_{16}MIB	1-Hexadecan-3-methylimidazoliumbromid
ca.	circa
cm	Zentimeter
COMPASS	Condensed-phase Optimised Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies
<i>cp</i>	Cyclopentadienyl
CP	cross polarisation
<i>cp</i> *	Pentamethyl-Cyclopentadienyl

Abkürzungen

CPC	Cetylpyridiniumchlorid (Hexadecylpyridiniumchlorid)
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid (Hexadecyltrimethylammoniumbromid)
CTAC	Cetyltrimethylammoniumchlorid
<i>d</i>	Abstand der Kristallebenen
d_{calc}	berechneter <i>d</i> -Wert
DDR	Strukturcode des Deca-Dodecasil 3R
d_{obs}	gemessener <i>d</i> -Wert
DOH	Strukturcode des Dodecasil 1H
DSC	differential scanning calorimetry
DTA	Differenzthermoanalyse
EDX	energiedispersive Röntgen-Analyse
EFISHG	electric field induced second harmonic generation
EISA	evaporation induced self-assembly
en	Ethylendiamin
EO	Ethylenoxid
g	Gramm
<i>h, k, l</i>	Miller-Indizes
<i>I</i>	inorganic species
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IPDS	Imaging Plate Diffraction System
IR	Infrarot
kg	Kilogramm
k_{H}	Henry-Koeffizient bei Temperatur <i>T</i>
$k_{\text{H},\Theta}$	Henry-Koeffizient bei $T_{\Theta} = 298 \text{ K}$
L	Liter
LEI	lower electron image

LMU	Ludwig-Maximilians-Universität
m	Meter
MAS	magic angle spinning
<i>mecp</i>	1-Methyl-Cyclopentadienyl
MEP	Strukturcode des Melanophlogit
mL	Milliliter
MR	membered ring
MTN	Strukturcode des Dodecasil 3C
n. e.	nicht ermittelt
NLO	non-linear optics
NMR	nuclear magnetic resonance
NON	Strukturcode des Nonasil
OTAB	Octadecyltrimethylammoniumbromid
OTAC	Octadecyltrimethylammoniumchlorid
p	Gesamtdruck
PFA	Polyfluoralkoxy-Copolymer
p_{gas}	Partialdruck des gelösten Gases
PIXE	Protonen-induzierte Röntgen-Emission
PMO	periodic mesoporous organosilica
PO	Propylenoxid
p_{RT}	Druck bei Raumtemperatur
PSD	Position Sensitive Detector
PYR	Pyrrolidin
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S	surfactant
SDA	strukturdirigierendes Agens
SEI	secondary electron image

Abkürzungen

SHG	second harmonic generation
SOD	Strukturcode des Silica-Sodalith
<i>T</i>	Reaktionstemperatur
<i>t</i>	Reaktionszeit
T_b	Siedetemperatur
T_c	kritische Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TLCT	true liquid crystal templating
T_m	Schmelztemperatur
TMOS	Tetramethoxysilan
TPPM	two pulse phase modulation
TR	1,3,5-Trioxan
T_s	Sublimationstemperatur
TTAB	Tetradecyltrimethylammoniumbromid
TTEB	1,3,5-Tris(triethoxysilyl)benzol
T_{\ominus}	Raumtemperatur 298 K
vergl.	vergleiche
<i>X</i>	Vermittlerion
XANES	X-ray absorption near edge structure
<i>Z</i>	Zahl der Formeleinheiten
z. B.	zum Beispiel
ZSM	Zeolite Socony Mobil

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	5
2. Die Clathrasile: Mikroporöse Tectosilicate mit besonderen Eigenschaften....	11
2.1 Klassifizierung und Eigenschaften der Tectosilicate	11
2.2 Strukturen ausgewählter Clathrasile	13
2.2.1 Die Struktur des Dodecasil 1H (DOH).....	13
2.2.2 Die Struktur des Dodecasil 3C (MTN).....	14
2.2.3 Die Struktur des Deca-Dodecasil 3R (DDR).....	14
2.2.4 Die Struktur des Octadecasil (AST)	15
2.2.5 Die Struktur des Nonasil (NON)	16
2.3 Die strukturdirigierende Synthese von Porosilen	16
2.3.1 Der Einfluss von strukturdirigierenden Agentien (SDAs).....	17
2.3.2 Der Einfluss von hohen Gasdrücken: Co-SDAs und Hilfsgase.....	20
2.3.3 Der Einfluss von Synthesetemperatur und SDA-Konzentration	22
2.3.4 Modellvorstellungen zum Mechanismus der strukturdirigierenden Synthese	24
2.4 Anwendungen von Porosilen	28
3. Mesoporöse Silica- und Organosilica-Materialien.....	31
3.1 Mesoporöse Silica-Materialien	31
3.2 Organische Silica-Hybridmaterialien	33
3.2.1 Organisch modifizierte Silica-Materialien.....	34
3.2.2 Ungeordnete Organosilica-Verbindungen: Aero- und Xerogele.....	37
3.2.3 Periodisch mesoporöse Organosilicas (PMOs).....	40
3.2.3.1 Aliphatische periodisch mesoporöse Organosilicas	40
3.2.3.2 Aromatische periodisch mesoporöse Organosilicas	46
3.2.4 Anwendungen von periodisch mesoporösen Organosilicas	53
4. Methoden	57
4.1 Darstellung der Clathrasile	57
4.1.1 Hydrothermalsynthesen unter Gashochdruck.....	57
4.1.2 Hydrothermalsynthesen ohne Aufpressen von Gas.....	61
4.1.3 Synthesemethoden	62
4.2 Darstellung von Organosilica-Materialien.....	69

4.3	Verwendete Chemikalien	77
4.4	Analytische Methoden.....	79
4.4.1	Lichtmikroskopie	79
4.4.2	Elektronenmikroskopie	79
4.4.3	Röntgenbeugung	80
4.4.3.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	80
4.4.3.2	Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie	80
4.4.3.3	Röntgen-Einkristallbeugung.....	81
4.4.3.4	Rietveld-Methode.....	81
4.4.4	Strukturmodellierung	82
4.4.5	IR-Spektroskopie.....	83
4.4.6	¹³ C-Festkörper-NMR-Spektroskopie.....	84
4.4.7	Thermoanalytische Messungen.....	85
4.4.7.1	Thermogravimetrie.....	85
4.4.7.2	Differential-Thermokalorimetrie.....	85
4.4.8	Stickstoffsorptionsanalyse.....	85
5.	Clathrasilsynthesen unter hohen Drücken	87
5.1	Hoher Argon-Druck	88
5.1.1	Synthesen mit 1,3,5-Trioxan unter hohem Argon-Druck	90
5.1.2	Phasenumwandlung des [TR – Ar[SiO ₂] ₁₃₆ – MTN	93
5.1.3	Argon als alleiniges SDA.....	95
5.2	Hoher Krypton-Druck	96
5.3	Hoher Xenon-Druck.....	97
5.4	Hoher Kohlenstoffdioxid-Druck	98
5.4.1	Synthesen unter hohem CO ₂ -Druck mit verschiedenen SDAs	98
5.4.2	Charakterisierung des Clathrasils ([Co(<i>mecp</i>) ₂] <i>F</i>)(CO ₂) ₃ [SiO ₂] ₃₄ – DOH	102
5.4.2.1	Bestimmung des CO ₂ -Gehalts durch ¹³ C-Festkörper-NMR-Spektroskopie	103
5.4.2.2	Röntgen-Einkristallstrukturanalyse.....	104
5.4.3	CO ₂ als alleiniges SDA	122
5.5	Synthesen unter hohem Schwefelhexafluorid-Druck.....	122
5.5.1	Zeitabhängige Synthesen mit 1-Aminoadamantan unter hohem SF ₆ -Druck.....	125
5.5.1.1	Entstehungsprozess der „Löcherkristalle“	133

5.5.1.2 Die strukturelle Verwandtschaft zwischen DDR und DOH	134
5.5.2 Zeitabhängige Synthesen mit 1-Aminoadamantan ohne Einwirkung eines zusätzlichen Gases	136
5.5.3 Zeitabhängige Synthesen mit 1-Aminoadamantan unter hohem Ar-Druck	141
5.5.4 Zeitabhängige Synthesen mit 1-Aminoadamantan unter hohem Kr-Druck	145
5.5.5 Versuche zur Synthese von SF ₆ -haltigem DDR	148
5.5.6 Schlussfolgerungen zur Bildung der Strukturen des DOH und des DDR unter verschiedenen Synthesebedingungen	148
5.5.7 Synthesen mit dem [Co(<i>cp</i>) ₂] ⁺ - bzw. dem [Co(<i>mecp</i>) ₂] ⁺ -Kation unter hohem SF ₆ -Druck	154
5.5.8 SF ₆ als alleiniges SDA	155
5.5.8.1 Phasenumwandlungen des [SF ₆][SiO ₂] ₁₃₆ – MTN	160
5.6 Hoher Tetrafluormethan-Druck	163
5.6.1 Synthese mit 1-Aminoadamantan unter hohem CF ₄ -Druck	164
5.6.2 Synthesen mit [Co(<i>cp</i>) ₂] ⁺ - bzw. [Co(<i>mecp</i>) ₂] ⁺ -Kationen unter hohem CF ₄ -Druck	167
5.6.3 CF ₄ als alleiniges SDA	169
5.7 Übergreifende Diskussion	169
5.8 Zusammenfassung und Ausblick	177
6. Periodisch-mesoporöse Organosilica-Materialien	181
6.1 Einfluss organischer Zusätze	181
6.2 Einfluss der Ethylendiaminkonzentration	189
6.2.1 Elektronenmikroskopische Untersuchungen	197
6.3 Einfluss der Reaktionstemperatur	199
6.4 Thermische Stabilität der Organosilica-Verbindungen	208
6.5 Einfluss der Synthesedauer	211
6.6 Einfluss verschiedener Amine	215
6.7 Einfluss der Hydrothermalbedingungen	225
6.8 Übergreifende Diskussion	231
6.9 Zusammenfassung und Ausblick	249
Literaturangaben	251
Anhang	259

1. Einleitung

Die Materialchemie beschäftigt sich intensiv mit der Entwicklung neuartiger Materialien mit interessanten Eigenschaften. Seit in den 1950er Jahren die katalytischen Eigenschaften der Zeolithe entdeckt wurden, stellen die mikroporösen Silicate und Alumosilicate ein wichtiges Themengebiet dar [Higg94, Jone03]. Um die Eigenschaften von Materialien gezielt steuern zu können, ist es von Interesse, einerseits völlig neue Strukturen mit besonderen Eigenschaften zu synthetisieren, andererseits bestehende Synthesemethoden zu verbessern oder neue Synthesewege zu entwickeln [DaLo92, BBKL99]. Entscheidend für die vielfältigen Anwendungen der mikroporösen Silicate und Alumosilicate sind ihre geordnete Porenstruktur und der damit verbundene einheitliche Porendurchmesser. Gemäß einer Klassifizierung der IUPAC werden anorganische Verbindungen nach ihrer Porengröße folgendermaßen eingeteilt [SEHM85]:

- mikroporös: Porendurchmesser $< 20 \text{ \AA}$
- mesoporös: Porendurchmesser 20 \AA bis 500 \AA
- makroporös: Porendurchmesser $> 500 \text{ \AA}$

Die Darstellung mikroporöser Silicate und Alumosilicate verläuft im Allgemeinen im Rahmen einer Hydrothermalsynthese unter Einsatz von strukturdirigierenden Agenzien (SDAs). Dabei kann es sich z. B. um organische Amine oder auch Organometallkomplexe handeln, die während der Synthese in das anorganische Gerüst eingelagert werden. Form und Gestalt der SDAs beeinflussen die Struktur des Gerüsts entscheidend [GiMa92]: Mit langkettigen Aminen werden meist Produkte mit kanalartiger Struktur erhalten, kugelförmige Moleküle führen häufig zu Verbindungen mit Käfigstruktur. Die SDAs bestimmen auf diese Weise die Größe der Kanäle und Hohlräume, sowie die Kristallisation eines bestimmten Strukturtyps. Kristalline Alumosilicate mit kanalartiger Struktur werden als Zeolithe bezeichnet, die entsprechenden Verbindungen mit einem reinen SiO_2 -Gerüst als Zeosile. In Analogie dazu nennt man Verbindungen mit käfigartiger Struktur Clathralithe bzw. Clathrasile [LGGM86]. Besonders die Zeolithe werden für vielfältige Anwendungen genutzt. Sie besitzen ein geladenes Gerüst, so dass Ionen zum Ladungsausgleich eingelagert werden. Durch die kanalartige Struktur ist die Diffusion von Ionen und Molekülen möglich, woraus sich Eigenschaften als Ionentauscher oder Katalysatoren ergeben [Higg94]. Dafür müssen eingelagerte SDAs möglicherweise durch Calcination entfernt werden, um die Poren für die Adsorption anderer Gastmoleküle entsprechend der gewünschten Anwendung zugänglich zu ma-

chen. Durch den Einsatz von vielfältigen organischen Molekülen als SDAs gelang es immer wieder, neue Strukturen zu synthetisieren und beispielsweise Zeolithe mit größeren Poren oder einer besonderen Porenanordnung zu erhalten, wie sie für die Katalyse von großem Interesse sind [LPCL93, PHPB04].

Ein weiterer Ansatz zur möglichen Entwicklung neuer Strukturen ist die Verwendung von hohen Drücken verschiedener Gase während der Hydrothermalsynthese. Bei der Synthese eines Clathrasils unter Verwendung eines SDAs üben die verschiedenen atmosphärischen Gase, die sich unter Normaldruck im Reaktionsgefäß befinden, nur einen geringen Einfluss auf die Clathrasilbildung aus, auch wenn sie teilweise in das Siliciumdioxidgerüst eingebaut werden [GGLi87]. Erfolgt die Synthese dagegen in Gegenwart eines hohen Gasdruckes, wird das System veranlasst, eine Struktur aufzubauen, die sowohl dem SDA als auch den Gas-Atomen oder -Molekülen Platz bietet. Dafür eignen sich Clathrasile, die zwei Arten von Käfigen aufweisen: große Käfige, in die das SDA eingeschlossen werden kann, und kleine Käfige, die noch groß genug sind, dass Gas-Atome bzw. -Moleküle eingelagert werden können. Das Gas wirkt somit als Hilfs-gas oder als Co-SDA [Pill99]. Es ist aber ebenfalls möglich, dass Gas-Atome anstelle von organischen Gastmolekülen als alleinige SDAs wirken: Mit den Gasen Krypton bzw. Xenon als SDAs bilden sich in Abhängigkeit des Druckes Produkte mit den Strukturen MTN oder Melanophlogit (MEP), wobei die Gas-Atome beide Käfigtypen der jeweiligen Struktur belegen.

Trotz der stetig fortschreitenden Entwicklung der Hydrothermalsynthese unter Verwendung verschiedener SDAs gelang es lange Zeit nicht, zeolithartige Materialien mit Porengrößen im mesoporösen Bereich zu synthetisieren. Einen Durchbruch stellte 1992 die Synthese der M41S-Materialien durch Chemiker der Mobil Oil Company dar. Diese Materialien weisen Porengrößen von 20 Å bis 100 Å auf und bestehen aus amorphem Siliciumdioxid [KLRV92, BVRL92]. Die Produkte werden mit Hilfe von Tensid-Molekülen als SDAs dargestellt. Dabei erfolgt die Ausbildung einer lyotropen flüssig-kristallinen Phase des Tensids, die als SDA für die Silica-Phase wirkt. Man erhält ein strukturiertes Kompositmaterial, das aus dem anorganischen mesoporösen Gerüst und dem Tensid besteht [AGGö95, MSHK93]. Durch Extraktion oder Calcination kann das Tensid aus der Struktur entfernt werden, so dass nur das anorganische Gerüst zurückbleibt. Auf diese Weise erhält man Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche und definierten Porendurchmessern, die durch die Wahl der entsprechenden Tenside gesteuert werden können.

Eine Weiterentwicklung im Bereich dieser Materialien bestand darin, organische Moleküle in das Silica-Gerüst einzufügen, um zusätzliche Möglichkeiten für Wechselwirkungen zu schaffen und damit neue Anwendungen z. B. im Bereich der Katalyse zu ermöglichen. Vor diesem Hintergrund wurden die periodisch mesoporösen Organosilica (PMO)-Materialien dargestellt [MHBS99, IGFO99, AMCO99]. Durch Sol-Gel-Reaktion einer Organosilica-Vorstufe unter Verwendung von Tensid-Molekülen als SDAs werden Materialien erhalten, die hohe Oberflächen und gleichmäßige Porendurchmesser ähnlich den M41S-Materialien aufweisen. Im Unterschied dazu besitzen sie jedoch geordnete Porenwände mit kovalent gebundenen organischen Gruppen innerhalb des Silicas. Als Ausgangsmaterialien dienen Moleküle, die zwei Silicium-Atome enthalten, welche über einen organischen Rest als Brücke verknüpft sind und zusätzlich jeweils drei Alkoxyreste aufweisen. Es wurden mittlerweile vielfältige PMO-Materialien mit verschiedenen organischen Resten synthetisiert. Ein PMO-Material mit einem Phenylrest als organische Brücke wies sogar kristallähnliche Porenwände auf [IGOT02].

Eine besondere Herausforderung ist es jedoch, ein vollständig kristallines Material zu erhalten, das eine zeolithartige, mikroporöse Struktur aufweist, aber kovalent gebundene, organische Reste innerhalb des Silica-Gerüsts besitzt. Erste Ergebnisse wurden von Yamamoto *et al.* vorgestellt [YSNT03], die Produkte mit Strukturen verschiedener Zeolithe dargestellt hatten, in denen Sauerstoff-Atome des Silica-Gerüsts durch CH₂-Gruppen ersetzt sein sollen. Allerdings traten hierbei noch Schwierigkeiten auf, da das kristalline Produkt mit einem amorphen Nebenprodukt verunreinigt war und sich beide Phasen nicht voneinander trennen ließen. Es konnte daher nicht eindeutig nachgewiesen werden, ob die organischen Reste tatsächlich in das kristalline Produkt eingebaut sind oder ob sie nur in dem amorphen Nebenprodukt vorliegen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten einerseits die Untersuchungen zur Auswirkung von hohen Drücken unterschiedlicher Gase auf die Clathrasilsynthese vervollständigt werden. Andererseits sollte versucht werden, die Erfahrungen der strukturdirigierenden Synthese von zeolithartigen Verbindungen auf die Synthese von Organosilica-Verbindungen zu übertragen.

Erste Untersuchungen der strukturdirigierenden Wirkung von hohen Kr- und Xe-Drücken erfolgten bereits durch Gies [Gies83]. In unserem Arbeitskreis konnte Pillep die Anwendung von Argon unter hohen Drücken als Hilfgas oder Co-SDA bei Clathrasilsynthesen in Verbindung mit den SDAs Pyrrolidin, 1-Aminoadamantan (AAD) und den [Co(*cp*)₂]⁺- und [Co(*mecp*)₂]⁺-Kationen zeigen [Pill99]. Diese Untersuchungen

wurden durch Hartl weitergeführt, wobei die Wirkung der Gase Krypton und Xenon als Co-SDAs in Verbindung mit dem $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kation nachgewiesen werden konnte [Hart02]. Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie wurden der Beladungsgrad der Clathrasile und die Eigenschaften der eingeschlossenen Gase untersucht. Außerdem erfolgten erste Experimente zum Einfluss eines hohen CO_2 -Drucks. Dabei konnte mit dem $[\text{Co}(mecip)_2]^+$ -Kation ein gashaltiges Clathrasil dargestellt werden, welches allerdings noch nicht eingehend charakterisiert wurde [Hart02]. Im Rahmen der Diplomarbeit [Boke03], die der hier vorliegenden Arbeit voranging, wurde das CO_2 -haltige Clathrasil erneut synthetisiert und teilweise, aber nicht abschließend, charakterisiert. Außerdem wurden die Gase CO_2 , CF_4 und SF_6 auf ihre strukturdirigierende Wirkung in Verbindung mit den SDAs AAD und dem $[\text{Co}(mecip)_2]^+$ -Kation untersucht. Allerdings konnte die Rolle der Gase SF_6 und CF_4 nicht eindeutig geklärt werden. Lediglich im Falle des Gases CO_2 deutete sich eine Wirkung als Co-SDA an. Zur Vervollständigung dieser Untersuchungen wird im Folgenden die Synthese unterschiedlicher Clathrasile unter hohen Drücken der Gase CO_2 , CF_4 , SF_6 , Argon und Krypton sowie deren Charakterisierung beschrieben. Die Hochdrucksynthesen erfolgten dabei einerseits unter Verwendung der primären SDAs AAD, Pyrrolidin, Trioxan und den $[\text{Co}(cp)_2]^+$ - und $[\text{Co}(mecip)_2]^+$ -Kationen, andererseits auch ohne Verwendung eines zusätzlichen primären SDAs, um die Wirkung der Gase als alleiniges SDA zu untersuchen. Einige Synthesen wurden bei unterschiedlichen Synthesenzeiten durchgeführt, um mögliche Auswirkungen auf die Morphologie zu ermitteln und daraus Rückschlüsse auf den Mechanismus der Kristallbildung unter Einwirkung eines Gases zu ziehen.

Die Synthese von Organosilica-Materialien wurde in unserem Arbeitskreis bisher nicht durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden, die strukturdirigierende Synthese zeolithartiger Verbindungen auf die Synthese von Organosilica-Materialien zu übertragen, um kristalline Produkte darzustellen, die kovalent gebundene, organische Reste innerhalb des Silica-Gerüsts aufweisen. Es wurden Hydrothermalsynthesen unter Verwendung verschiedener SDAs durchgeführt, in denen die Silica-Quelle Schritt für Schritt durch eine Organosilica-Vorstufe ersetzt wurde. Als SDAs dienten AAD und das $[\text{Co}(mecip)_2]^+$ -Kation, die sich bereits in der Synthese von Clathrasilen bewährt hatten. Als Organosilica-Vorstufe wurde hauptsächlich 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB) eingesetzt. Ziel dieser Synthesen war es, neuartige Clathrasilstrukturen darzustellen, da durch die gebundenen organischen Reste möglicherweise Clathrasile mit größeren Käfigen gebildet werden. Es bildeten sich aber keine

kristallinen, mikroporösen Produkte, sondern mesoporöse Organosilica-Verbindungen mit einheitlichen Porendurchmessern, geordneten Porenwänden und großen spezifischen Oberflächen. Im Gegensatz zu den bekannten PMO-Materialien war es zur Synthese dieser Produkte nicht nötig, Tenside als SDAs einzusetzen. Aus diesem Grund wurden die zur Herstellung der Materialien notwendigen Synthesebedingungen eingehend untersucht und die gebildeten Produkte charakterisiert.

2. Die Clathrasile:

Mikroporöse Tectosilicate mit besonderen Eigenschaften

2.1 Klassifizierung und Eigenschaften der Tectosilicate

Clathrasile bestehen aus reinem SiO_2 und gehören zu den Tecto- oder Gerüstsilicaten. Poröse Tectosilicate besitzen vielfältige Eigenschaften, aufgrund derer sie für verschiedene Anwendungen genutzt werden können. Charakteristisch sind ihre große innere Oberfläche und ihre geordnete Porenstruktur mit definierten Porendurchmessern [Brec74, Barr82]. Eine allgemeine Klassifizierung aller Tectosilicate wurde von Liebau *et al.* vorgenommen [Lieb83, LGGM86] (siehe Abbildung 1). Sie gilt für Tectosilicate bzw. für anorganische Phasen, die aus eckenverknüpften $[\text{TO}_4]$ -Tetraedern bestehen (T : tetraedrisch koordiniertes Gerüstatom). Gemäß ihrer Tetraederdichte, der Anzahl der $[\text{TO}_4]$ -Tetraeder pro 1000 \AA^3 , werden die Tectosilicate in dichte und poröse Phasen eingeteilt. Dichte Tectosilicate weisen eine Tetraederdichte von ≥ 21 auf, poröse Tectosilicate besitzen dementsprechend eine Tetraederdichte von ≤ 21 $[\text{TO}_4]$ -Tetraedern pro 1000 \AA^3 . Die dichten Tectosilicate, die aus reinem Siliciumdioxid bestehen, werden als Pyknosile bezeichnet. Beispiele dafür sind Quarz oder Cristobalit. Handelt es sich um Alumosilicate, spricht man von Pyknolithen, zu denen beispielsweise die Feldspäte gehören.

Poröse Siliciumdioxide mit einer Tetraederdichte von ≤ 21 $[\text{TO}_4]$ -Tetraeder pro 1000 \AA^3 bezeichnet man als Porosile. Die entsprechenden Alumosilicate werden Porolithen genannt. Porosile stellen mit ihrer Formel SiO_2 gemeinsam mit den dichten Siliciumdioxid-Phasen das Endglied der Reihe der Tectosilicate da. Die Porosile lassen sich weiterhin einteilen in Clathrasile und Zeosile, die aluminiumhaltigen Porolithen werden analog in Clathralithe und Zeolithen eingeteilt. Clathrasile und Clathralithe besitzen polyedrische Hohlräume, deren Fenster zu klein sind, um Moleküle (außer Wasserstoff und Helium) hindurchzulassen, da die Fenster maximal aus sechs $[\text{TO}_4]$ -Einheiten bestehen („six membered ring“, „6MR“) [GMWe98]. In diese Hohlräume können Ionen oder Fremdmoleküle eingeschlossen werden, die daraus nicht entweichen können, so dass man von isolierten Käfigen sprechen kann. Zeosile und Zeolithen besitzen polyedrische Hohlräume, die kanalartigen Charakter aufweisen. Im Gegensatz zu den Clathrasilen und Clathralithen bestehen die Fenster dieser Hohlräume aus mindestens acht $[\text{TO}_4]$ -Einheiten („8MR“), so dass die Diffusion von Molekülen möglich ist. Eine Übersicht über die Einteilung der Tectosilicate nach Liebau *et al.* [LGGM86] zeigt Abbildung 1.

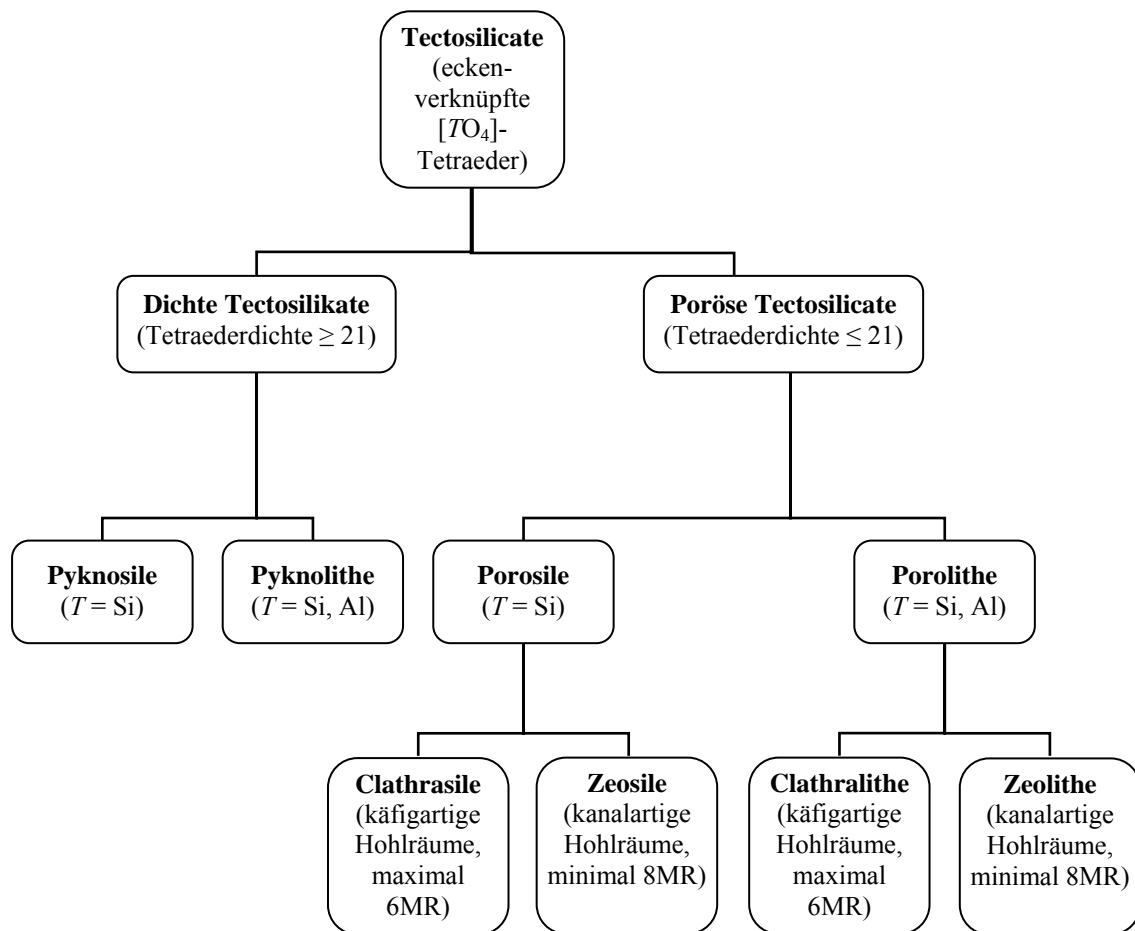


Abbildung 1: Klassifizierung der Tectosilicate nach Liebau *et al.* [LGGM86].

Porosile und Porolithe unterscheiden sich aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung deutlich in ihren Eigenschaften. Da Porosile ausschließlich aus SiO_2 bestehen, sind sie elektrisch neutral und besitzen hydrophobe Eigenschaften. Sind Gastatome oder -moleküle in das Gerüst eingelagert, bestehen zwischen Wirtgerüst und Gast aufgrund der fehlenden Ladung des Gerüsts nur von der Waals-Wechselwirkungen. Aus diesem Grund besitzen Porosile zwar keine katalytische Aktivität, sind jedoch thermisch und chemisch äußerst stabil [GiMa96]. Sie können daher als Molekularsieve eingesetzt werden [Higg94].

Im Falle der Porolithe sind Silicium-Atome des Gerüsts durch Aluminium-Atome ersetzt. Pro Aluminium-Atom erhält das Gerüst eine negative Ladung, die durch Einlagerung von Kationen ausgeglichen wird. Die Kationen sind wiederum von einer Hydrathülle umgeben. Daher können Zeolithe als Ionenaustauscher und als Trockenmittel verwendet werden. Außerdem bilden die Aluminiumatome die Basis für die Ausbildung acider Zentren, wenn die eingelagerten Kationen durch Protonen ersetzt werden.

Dabei können sie sowohl als Brönsted-Säuren als auch als Lewis-Säuren wirken. Darauf beruht die Anwendung von Zeolithen als Katalysatoren [SmMo97].

Aufgrund ihrer geringen Porengröße gehören Porosile und Porolithe zu den mikroporösen anorganischen Verbindungen. Gemäß einer IUPAC-Übereinkunft wird die Bezeichnung „mikroporös“ für Substanzen verwendet, die Poren mit Abmessungen von bis zu 20 Å besitzen [SEHM85].

2.2 Strukturen ausgewählter Clathrasile

In den folgenden Kapiteln sind die käfigartigen Strukturen einiger im Rahmen dieser Arbeit relevanter Clathrasile erläutert. In den Abbildungen der verschiedenen Topologien sind die Sauerstoff-Atome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die Ecken der Polyeder stellen die Silicium-Atome dar, die Form der Polyeder ergibt sich durch die direkten Verbindungen der einzelnen Silicium-Atome. Es sind also keine realen Bindungen dargestellt, sondern eine Polyederkante symbolisiert eine Si–O–Si-Bindung. Die in den folgenden Kapiteln erwähnten Fenstergrößen innerhalb der Clathrasilstrukturen beziehen sich daher immer auf die Anzahl der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Für die Bezeichnung der Polyeder wird folgende Darstellung verwendet: $[\text{X}^y]$. Die Zahl X bezeichnet die Anzahl der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder, aus denen die Fenster der Polyeder bestehen. Die hochgestellte Zahl y bezeichnet die Anzahl dieser Fenster innerhalb des Polyeders. Ein $[\text{5}^{12}\text{6}^8]$ -Käfig besteht beispielsweise aus 12 Fünfering-Fenstern und acht Sechsering-Fenstern, deren Ecken von $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern gebildet werden. Die in den folgenden Kapiteln verwendeten Strukturcodes bestehen aus drei Buchstaben und bezeichnen die Topologie des jeweiligen SiO_2 -Gerüsts gemäß den Vorgaben der IZA-Strukturkommission [BMOI01].

2.2.1 Die Struktur des Dodecasil 1H (DOH)

Die Struktur des Dodecasil 1H (Strukturcode DOH) besteht aus hexagonalen Schichten von Pentagondodecaedern ($[\text{5}^{12}]$ -Käfige), die über ihre Flächen miteinander verbunden sind. Die Schichten sind in einer AA-Abfolge gestapelt. Durch die Verknüpfung der Schichten entstehen zwei weitere Käfigarten, der große $[\text{5}^{12}\text{6}^8]$ -Käfig und der kleinere $[\text{4}^3\text{5}^6\text{6}^3]$ -Käfig [GeGi84]. Die Topologie des DOH ist in Abbildung 2 dargestellt.

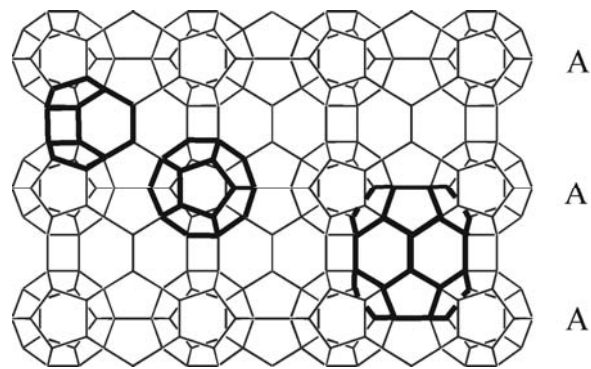


Abbildung 2: Topologie des Dodecasil 1H (DOH). Die verschiedenen Käfigtypen sind hervorgehoben.

2.2.2 Die Struktur des Dodecasil 3C (MTN)

Die Struktur des Dodecasil 3C (Strukturcode MTN) besteht wie die des DOH aus hexagonalen Schichten von $[5^{12}]$ -Käfigen, die über ihre Flächen miteinander verbunden sind. Die Schichten sind hier jedoch in einer ABC-Abfolge gestapelt. Durch die Verknüpfung der Schichten entstehen weitere $[5^{12}]$ -, aber auch größere $[5^{12}6^4]$ -Käfige [Gies84b]. Die Topologie des MTN ist in Abbildung 3 dargestellt.

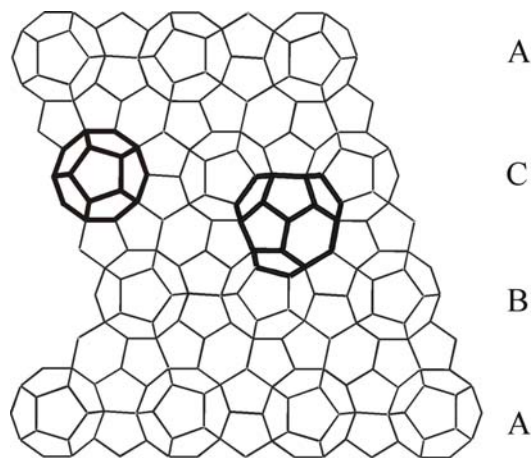


Abbildung 3: Topologie des Dodecasil 3C (MTN). Die verschiedenen Käfigtypen sind hervorgehoben.

2.2.3 Die Struktur des Deca-Dodecasil 3R (DDR)

Die Struktur des Deca-Dodecasil 3R (Strukturcode DDR) besteht ebenfalls aus hexagonalen Schichten von $[5^{12}]$ -Käfigen, die über ihre Flächen miteinander verbunden sind. Die Schichten sind in einer ABC-Abfolge gestapelt, aber durch zusätzlich eingeschobene Sechseringe miteinander verknüpft. Dadurch entstehen zwei weitere Käfige, der große $[4^35^{12}6^18^3]$ -Käfig und ein kleinerer $[4^35^66^1]$ -Käfig [Gies86b]. Die Topologie des DDR ist in Abbildung 4 dargestellt. Aufgrund der drei Achterringer innerhalb des großen Käfigs ist der Deca-Dodecasil 3R nicht mehr eindeutig als Clathrasil einzuordnen, da

durch dieses Fenster die Diffusion von Molekülen möglich ist. Daher wurde die Struktur von Gies als „missing link“ zwischen Clathrasilen und Zeosilen bezeichnet [Gies86b].

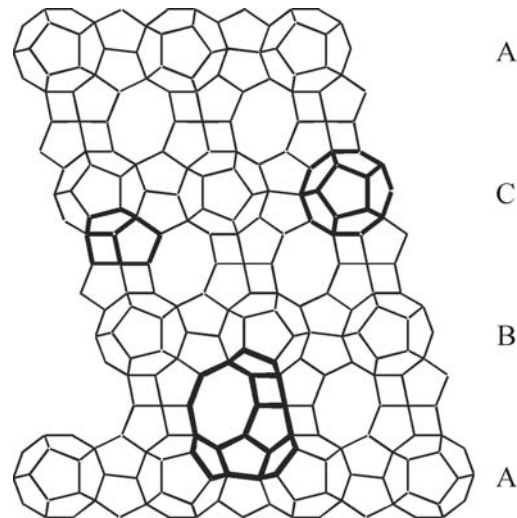


Abbildung 4: Topologie des Deca-Dodecasil 3R (DDR). Die verschiedenen Käfigtypen sind hervorgehoben.

2.2.4 Die Struktur des Octadecasil (AST)

Die Struktur des Octadecasil (Strukturcode AST) besteht aus einer dreidimensionalen Anordnung von $[4^6 6^{12}]$ -Käfigen, die über ihre Sechsering-Fenster miteinander verbunden sind. Dadurch werden zusätzliche kleine $[4^6]$ -Käfige gebildet. Die großen und kleinen Käfige sind wie die Na^+ - und Cl^- -Ionen im NaCl-Strukturtyp angeordnet [CGHL91]. Die Topologie des AST ist in Abbildung 5 dargestellt.

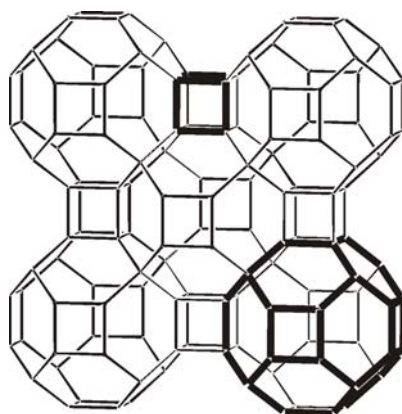


Abbildung 5: Topologie des Octadecasil (AST). Die verschiedenen Käfigtypen sind hervorgehoben.

2.2.5 Die Struktur des Nonasil (NON)

Die Struktur des Nonasil (Strukturcode NON) ist durch Verknüpfung von $[4^15^8]$ -Käfigen zusammengesetzt. Sie enthält zwei weitere Käfigarten: den kleineren $[5^46^4]$ -Käfig und den großen $[5^86^{12}]$ -Käfig [MDEG86]. Die Topologie des NON ist in Abbildung 6 dargestellt.

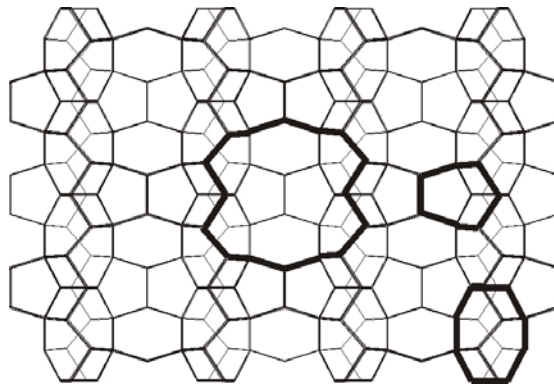


Abbildung 6: Topologie des Nonasil (NON). Die verschiedenen Käfigtypen sind hervorgehoben.

2.3 Die strukturdirigierende Synthese von Porosilen

Die Darstellung von Porosilen erfolgt im Allgemeinen durch eine Hydrothermalsynthese aus einer Silica-Lösung in Anwesenheit von strukturdirigierenden Agenzien (SDAs), die während der Synthese in das Porosilgerüst eingelagert werden [Barr82, GiMa92]. Als SDAs dienen verschiedene organische Moleküle, insbesondere Amine, aber auch quartäre Ammoniumionen mit verschiedenen organischen Resten oder Organometallkomplexe. Es können zwei Synthesewege unterschieden werden: Die erste Möglichkeit besteht darin, basische Lösungen zu verwenden, da die Löslichkeit des Silicas mit steigendem pH-Wert der Lösung ebenfalls steigt [Brec74, Barr82]. Als Basen werden meist Amine wie Ethylendiamin verwendet, da die Anwesenheit von Alkali- oder Erdalkalimetallionen in der Reaktionslösung zur Bildung von Quarz führen kann [GiMa96] oder die Ionen mit den SDAs um die Besetzung der Clathrasilkäfige konkurrieren und so unerwünscht in die Reaktion eingreifen können [LZDA95]. Außerdem können die eingesetzten SDAs selbst als Base wirken und den pH-Wert der Reaktionslösung beeinflussen.

Eine zweite Möglichkeit besteht darin, Fluorid-Ionen als Mineralisatoren einzusetzen [FlPa78]. Bei dieser Methode kann die Synthese unter nahezu neutralen Bedingungen durchgeführt werden. Außerdem führen die Fluorid-Ionen zu einer Verringerung der Anzahl von Defekten innerhalb des Gerüsts [CPSS05]. Die Fluorid-Methode

hat sich besonders bewährt, wenn kationische SDAs eingesetzt werden: Bei einer Synthese mit einem kationischen SDA unter basischen Bedingungen wird die positive Ladung des SDAs durch Defekte des Typs $\text{Si}-\text{O}^-$ in der Struktur ausgeglichen. Sind jedoch Fluorid-Ionen anwesend, werden diese zum Ladungsausgleich ebenfalls in die Struktur eingelagert. Dies führt einerseits dazu, dass die Struktur weniger Defekte aufweist, andererseits ergibt sich eine Stabilisierung der Struktur insofern, als dass auch die Fluorid-Ionen eine zusätzliche strukturdirigierende Wirkung zeigen. Beispielsweise konnten Caullet *et al.* bei der Synthese eines Produktes mit AST-Struktur unter Verwendung des Tetramethylammoniumions als SDA das Fluorid-Ion in den kleinen $[4^6]$ -Käfigen der Struktur nachweisen [CGHL92]. Mit Hilfe der Fluorid-Methode war es ebenfalls möglich, unter Verwendung verschiedener SDAs neue Porosilstrukturen zu erhalten, die sehr geringe Tetraederdichten aufweisen [CVDi99, ZHEO05, CPSS05]. Sowohl bei diesen Synthesen als auch bei Synthesen verschiedener Gallophosphate konnte die strukturdirigierende Wirkung des Fluorid-Ions gezeigt werden, da sich bevorzugt Strukturen bildeten, die $[4^6]$ -Käfige aufweisen [CPSS05]. Dies hängt mit einer starken Wechselwirkung des Fluorid-Ions mit benachbarten Silicium- bzw. Galliumatomen innerhalb der Viererringe des Käfigs zusammen. Dieser Effekt trat auch bei der Synthese eines Produktes mit NON-Struktur auf, das das $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kation als SDA enthielt (siehe auch Kapitel 2.3.1) [GFBe95]. Hier wurden die Fluorid-Ionen zum Ladungsausgleich in die kleinen $[4^15^8]$ -Käfige der Struktur eingelagert und waren innerhalb des Käfigs vor dem Viererring positioniert. Dadurch ergab sich eine starke Wechselwirkung mit einem benachbarten Silicium-Atom. Koller *et al.* konnten mittels ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie nachweisen, dass es sich um ein fünffach-koordiniertes Silicium-Atom handelte, so dass die Struktur $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$ -Einheiten enthält [KWEP97].

2.3.1 Der Einfluss von strukturdirigierenden Agenzien (SDAs)

Die Anwesenheit von organischen oder anorganischen SDAs ist die Voraussetzung zur Synthese von Porosilen unter Hydrothermalbedingungen, da ohne den Einfluss von SDAs unter derartigen Synthesebedingungen lediglich Pyknosile entstehen. SDAs werden während der Hydrothermalsynthese in das Silica-Gerüst eingelagert und sorgen dadurch für die Bildung und Stabilisierung verschiedener Porosile [GiMa92]. Aus diesem Grund müssen sie unter den gegebenen Synthesebedingungen stabil sein. Außerdem darf die Löslichkeit der SDAs in der wässrigen Lösung nicht zu hoch sein, damit Wechselwirkungen mit dem Silica-Gerüst ermöglicht werden. Gies und Marler konnten

zeigen [GiMa92], dass die Gestalt des eingelagerten Gastmoleküls wesentlich die Porosilstruktur bestimmt: Werden cyclische oder sphärische Moleküle als SDAs verwendet, bilden sich bevorzugt Clathrasile, die entsprechend große Käfige besitzen, in die das SDA einlagert werden kann. Bei der Verwendung von langkettigen SDAs entstehen häufig Zeosile mit eindimensionalen Kanalsystemen. Werden verzweigte SDAs (z. B. Trialkylamine) eingesetzt, ist die Synthese von Zeosilen mit zwei- oder dreidimensionalen Kanalsystemen möglich.

Nach Davis und Lobo [DaLo92] können SDAs in drei Klassen eingeteilt werden: Die erste Gruppe besteht aus den Porenfüllern, die lediglich die Bildung von Pyknosilen verhindern und innerhalb des Porosilgerüsts stark fehlgeordnet sind. Ein Beispiel ist die Synthese des Dodecasil 3C (MTN) unter Verwendung von Tetrahydrofuran als SDA [Gies84b]. Die zweite Gruppe fasst die SDAs im engeren Sinne zusammen, die in ihrer Form eine starke Ähnlichkeit mit dem Silica-Gerüst aufweisen und nur geringfügig fehlgeordnet sind. Als Beispiel kann die Synthese des Nonasil (NON) mit dem $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kation als SDA erwähnt werden [GFBe95]. Es ist bei den SDAs dieser Gruppe möglich, dass die gleiche Struktur von vielen verschiedenen SDAs gebildet wird oder dass ein- und dasselbe SDA je nach Reaktionsbedingungen unterschiedliche Strukturen dirigiert. Beispielsweise kann das $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kation als SDA für die Strukturen des Nonasil (NON), des Octadecasil (AST) oder des Dodecasil 1H (DOH) dienen [GFBe95]. Die dritte Gruppe bezeichnet die echten Template. Hier besteht eine direkte strukturelle Beziehung zwischen dem Gastmolekül und dem Gerüst, so dass keine Fehlordnung des Gastmoleküls auftritt. Das entsprechende Gastmolekül kann nur eine einzige Struktur dirigieren und die Struktur wird ausschließlich von diesem einen Gastmolekül gebildet. Ein Beispiel ist die Synthese des LMU-2, bei der 1,4,7-Triazacyclononan als Templat wirkt [Hufn00].

Der Einfluss der SDAs auf die Synthese von Porosilen wird durch ihren amphiphilen Charakter begründet. Es wurden zunächst größtenteils Amine als SDAs eingesetzt, da diese sich als äußerst erfolgreich in der Porosilsynthese erwiesen hatten [FrLo89, GiMa92]. Die Amine können einerseits mit ihrer hydrophilen Aminogruppe Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel Wasser und andererseits mit ihrem hydrophoben organischen Rest Wechselwirkungen mit der Silica-Oberfläche eingehen. Gies und Marler schlugen am Beispiel der käfigartigen Struktur des DOH, die mit 1-Aminoadamantan (AAD) als SDA synthetisiert werden kann, folgendes Modell für die Wechselwirkungen zwischen Silica-Gerüst und SDA beim Kristallwachstum von

Porosilen vor [GiMa96]: Es bildet sich zunächst eine Silica-Schicht aus, die bereits Halbkäfige der Struktur aufweist. An die Halbkäfige lagert sich der hydrophobe Teil des Amins an (siehe Abbildung 7), während die Aminogruppe Wasserstoffbrückenbindungen mit den benachbarten Silanolgruppen eingeht. Die Struktur wächst dann um das SDA weiter und passt sich so der Größe und Form des SDAs an. Dieses Modell konnte von Agger und Mitarbeitern bestätigt werden (siehe Kapitel 2.3.4).

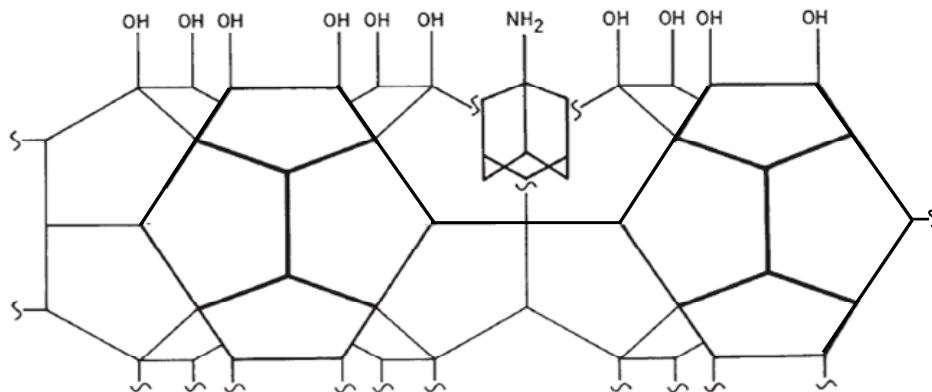


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Oberfläche eines DOH-Kristalls mit einem AAD-Molekül innerhalb eines Halbkäfigs der Struktur [GiMa96, GMWe98]. Die Ecken der Polyeder stellen Silicium-Atome dar, Sauerstoffatome sind nicht dargestellt; sie befinden sich oberhalb und unterhalb der Polyederkanten.

Auf der Grundlage dieses Mechanismus sollten auch andere Verbindungen als SDAs dienen können, wenn sie in der Lage sind, entsprechende Wechselwirkungen mit dem Silica-Gerüst einzugehen. Von Balkus und Shepelev [BaSh93] wurde das $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kation als erster metallorganischer Komplex beschrieben, der als SDA in der Porosil-synthese wirkt. Die Autoren konnten in Synthesen mit Hydroxid-Ionen oder Fluorid-Ionen als Mineralisatoren Kristalle mit der Struktur des NON gewinnen und vermuteten, dass der Komplex in den großen $[5^8 6^{12}]$ -Käfigen der Struktur eingeschlossen ist. Von van de Goor *et al.* [GFBe95] wurden parallel zu den Arbeiten von Balkus *et al.* ebenfalls Untersuchungen zur Wirkung des $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kation als SDA in der Porosil-synthese durchgeführt. Van de Goor *et al.* zeigten, dass der Komplex je nach Synthesebedingungen nicht nur die Struktur des NON, sondern auch die Strukturen des AST oder DOH dirigieren kann (siehe Kapitel 2.3.3). Da die Synthesen unter Einsatz der Fluorid-Methode durchgeführt wurden, erfolgte der Einbau von Fluorid-Ionen zum Ladungsausgleich in die kleinen Käfige der Strukturen; diese können so ebenfalls einen strukturdirigierenden Einfluss ausüben (siehe Kapitel 2.3).

Von van de Goor *et al.* wurde außerdem das $[\text{Co}(\text{mecip})_2]^+$ -Kation als SDA für die Struktur des DOH eingesetzt [GLFB95]. Allerdings konnte ein kristallines Produkt nicht unter Hydrothermalbedingungen, sondern nur über eine lösungsmittelfreie Synthese erhalten werden. Freyhardt *et al.* gelang mit Hilfe des Decamethyl-Cobaltocenium-Kations $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]^+$ die Synthese des Zeosils UTD-1, das große 14er-Ring-Fenster aufweist [FTLB96].

2.3.2 Der Einfluss von hohen Gasdrücken: Co-SDAs und Hilfsgase

Eine weitere Möglichkeit, die Struktur von Porosilen zu beeinflussen, besteht darin, einen hohen Gasdruck auf die Synthese auszuüben. Gies konnte zeigen, dass anstelle von organischen Gastmolekülen auch Edelgase als SDAs wirken können [Gies83]. In Abhängigkeit des Druckes wirkten die Gase Krypton und Xenon als SDAs für MTN und Melanophlogit (MEP), wobei die Gase beide Käfigtypen der jeweiligen Struktur belegten. Gunawardane *et al.* konnten dagegen einen anderen Effekt nachweisen [GGLi87]: Bei Synthesen von Clathrasilen mit verschiedenen organischen Molekülen als SDAs, die unter Ausschluss von Luft synthetisiert wurden, waren die größeren Käfige dieser Verbindungen mit dem SDA-Molekül besetzt, die kleineren Käfige waren leer. Wurden die gleichen Synthesen unter Luft durchgeführt, konnten in den kleinen Käfigen der Produkte atmosphärische Gase nachgewiesen werden. Die Autoren bezeichneten die Rolle der Gase in der Synthese als „Hilfsgase“, konnten jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Stabilisierung der Clathrasilstrukturen feststellen.

Dagegen konnte Pillep zeigen, dass das Edelgas Argon die Clathrasilsynthese entscheidend beeinflusst, wenn ein hoher Argon-Druck auf die Synthesemischung ausgeübt wird [Pill99]. Pillep führte eine Hydrothermalsynthese bei 180 °C unter hohem Argon-Druck durch, bei der er 1-Aminoadamantan als SDA verwendete. Auf diese Synthesemischung wurden bei Raumtemperatur 230 bar Argon aufgepresst, der Druck stieg bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur auf 360 bar an. Es wurden nach einer Synthesedauer von 30 Tagen DOH-Kristalle erhalten, die größer und von besserer Qualität waren als bei einer vergleichbaren Synthese ohne hohen Argon-Druck [Gies86a]. Daher kann die Rolle des Gases Argon in diesem Fall mit der Bezeichnung „Hilfsgas“ treffend charakterisiert werden. In weiteren Hydrothermalsynthesen unter vergleichbaren Bedingungen wurden die Cobalt-Komplexe $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ und $[\text{Co}(\text{mecip})_2]^+$ als SDAs verwendet und ein hoher Argon-Druck auf die Synthesen ausgeübt. Hier zeigte sich ein sehr interessanter Effekt: Wie in Kapitel 2.3.1 bereits erwähnt wurde, wirkt das

$[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kation unter den von Pillep verwendeten Synthesebedingungen als SDA für die Struktur des AST (siehe auch Kapitel 2.3.3), während das $[\text{Co}(mecp)_2]^+$ -Kation unter hydrothermalen Bedingungen zu keinem kristallinen Produkt führte. Unter einem hohen Argon-Druck bildete sich jedoch in beiden Fällen die Struktur des DOH, in der sowohl die Komplex-Ionen als auch die Argon-Atome nachgewiesen werden konnten. Argon übt daher in diesen Synthesen eine Funktion als „Co-SDA“ aus.

Die von Pillep beobachteten Effekte sind auf die unterschiedlichen strukturellen Gegebenheiten bei den verschiedenen als Produkte in Frage kommenden Clathrasilen zurückzuführen. Die Struktur des DOH weist drei verschiedene Käfigtypen auf: den großen $[5^{12}6^8]$ -Käfig mit einem Volumen von etwa 430 \AA^3 und zwei kleine Käfige, den $[5^{12}]$ -Käfig und den $[4^35^66^3]$ -Käfig, die jeweils ein Volumen von etwa 80 \AA^3 besitzen (siehe Kapitel 2.2.1). Dadurch bietet die Struktur den Argon-Atomen und dem jeweiligen primären SDA Platz, da das SDA in den großen Käfig eingelagert werden kann, während die Argon-Atome in die kleinen Käfige eingeschlossen werden. Da AAD bereits als SDA für die DOH-Struktur wirkt, ergibt sich durch den zusätzlichen strukturdirigierenden Effekt des Gases ein positiver Einfluss auf die Kristallisation. Dem gegenüber besteht die Struktur des Octadecasil, die unter Verwendung des $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kations gebildet werden kann, lediglich aus zwei Käfigtypen (siehe Kapitel 2.2.4): einem großen $[4^66^{12}]$ -Käfig mit einem Volumen von etwa 360 \AA^3 und einem sehr kleinen $[4^6]$ -Käfig mit einem Volumen von etwa 25 \AA^3 . Der kleine Käfig bietet nicht genügend Platz, um ein Argon-Atom aufzunehmen. Außerdem müssen bei Verwendung eines Kations als SDA Gegenionen zum Ladungsausgleich in die Struktur eingelagert werden, so dass die kleinen Käfige mit Fluorid-Ionen besetzt sind (siehe Kapitel 2.3). Daher muss das System eine andere Struktur bilden, um gleichzeitig das $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kation und die vorhandenen Argon-Atome einschließen zu können. Aus diesem Grund kristallisiert bei Verwendung des $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kations unter hohem Argon-Druck die DOH-Struktur aus.

Ein vergleichbarer Effekt tritt bei Verwendung des $[\text{Co}(mecp)_2]^+$ -Kations als SDA auf. Es handelt sich bei dem Komplex um ein schwach dirigierendes SDA für die Struktur des DOH, da nur unter den Bedingungen einer lösungsmittelfreien Synthese ein kristallines Produkt erhalten wird, weil unter diesen Bedingungen die SDA-Konzentration ihren höchsten Wert erreicht [GLBF95]. Der Einbau von Argon-Atomen stabilisiert jedoch die DOH-Struktur, daher ist es unter hohem Argon-Druck auch mit einem

schwachen SDA möglich, bei normalen Hydrothermalbedingungen eine kristalline Struktur zu erhalten.

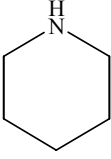
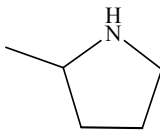
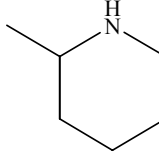
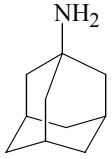
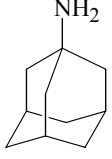
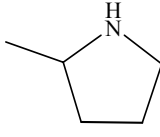
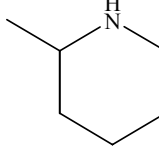
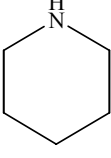
Die Rolle des Hilfsgases oder Co-SDAs ist jedoch nicht auf das Edelgas Argon beschränkt. Hartl konnte zeigen, dass die Verwendung hoher Drücke der Edelgase Krypton bzw. Xenon in einer Clathrasilsynthese mit dem $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kation als primäres SDA jeweils zu einem Produkt mit der Struktur des DOH führt. Diese Gase können also ebenfalls die Funktion eines Co-SDAs für die Struktur des DOH übernehmen [Hart02]. Außerdem führte Hartl erste Untersuchungen zur Wirkung hoher Drücke des realen Gases CO_2 auf die Clathrasilsynthese durch. Als primäres SDA wurde das $[\text{Co}(mecp)_2]^+$ -Kation verwendet. Dabei zeigte sich, dass in diesem Fall auch das Gas CO_2 als Co-SDA für die Struktur des DOH dienen kann. Die Struktur des DOH erweist sich damit auch unter Verwendung anderer Gase als geeignet, um das primäre SDA und die Gasspezies in die entsprechenden Käfige einschließen zu können.

In Gegenwart hoher Gasdrücke können bei einer strukturdirigierenden Synthese jedoch auch andere Strukturen gebildet werden, sofern sie geeignete große Käfige besitzen, die das primäre SDA aufnehmen können und kleinere Käfige, in die die Gasatome eingeschlossen werden können. Pillep konnte in seiner Arbeit zeigen [Pill99], dass die Struktur des Dodecasil 3C (MTN) ebenfalls diese Voraussetzungen erfüllt. Die Struktur besteht aus zwei Käfigarten (siehe Kapitel 2.2.2): dem großen $[5^{12}6^4]$ -Käfig, der ein Volumen von etwa 240 \AA^3 aufweist, und dem kleinen $[5^{12}]$ -Käfig, der auch in der DOH-Struktur auftritt. Eine Hydrothermalsynthese unter hohem Argon-Druck unter Verwendung von Pyrrolidin als SDA führte zur Struktur des kubischen MTN, in die sowohl das Pyrrolidin-Molekül als auch die Argon-Atome eingeschlossen waren. Da sich ohne einen hohen Argon-Druck ebenfalls die Struktur des MTN bildet [GGLi87], schloss Pillep hier erneut auf einen Einfluss des Argons als Hilfsgas.

2.3.3 Der Einfluss von Synthesetemperatur und SDA-Konzentration

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 erwähnt, können die gleichen SDAs verschiedene Strukturen dirigieren, wenn unterschiedliche Synthesetemperaturen gewählt werden. Eine Übersicht über die Temperaturabhängigkeit der Bildung verschiedener Strukturtypen bei Verwendung bestimmter SDAs ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Einfluss der Synthesetemperatur auf den gebildeten Strukturtyp bei Verwendung bestimmter SDAs (erstellt nach [GMWe98]).

Strukturtyp	Volumen des großen Käfigs / \AA^3	SDA mit Synthesetemperatur				
DOH	430	$[\text{Co}(cp)_2]^+$ 190 °C (als Nebenprodukt)	 250 °C	 220 C	 220 C	 200 °C
AST	360	$[\text{Co}(cp)_2]^+$ 170 °C, 190 °C				
DDR	350					 160 °C
NON	290	$[\text{Co}(cp)_2]^+$ 160 °C		 180 °C	 190 °C	
MTN	240		 200 °C			

Die Temperaturabhängigkeit des gebildeten Strukturtyps hängt damit zusammen, dass sich der Platzbedarf der SDA-Moleküle und das zur Verfügung stehende Käfigvolumen mit zunehmender Temperatur gegenläufig verhalten. Das Volumen des SDAs steigt mit zunehmender Temperatur an, so dass ein SDA bei einer höheren Temperatur mehr Platz benötigt. Gleichzeitig nimmt die thermische Bewegung der Gerüstatome mit steigender Temperatur zu und das verfügbare freie Volumen der Käfige nimmt dadurch ab. Das System weicht daher auf eine andere Struktur mit größeren Käfigen aus [GMWe98]. Dieser Effekt zeigt sich gut am Beispiel des $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kations [GFBe95]. Bei einer

Synthesetemperatur von 160 °C mit dem $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ -Kation als SDA wird die Struktur des NON gebildet. Der große Käfig der NON-Struktur, der das SDA-Molekül aufnimmt, besitzt ein Volumen von 290 \AA^3 . Die gleiche Synthese führt bei einer Temperatur von 170 °C zur Struktur des AST, deren großer Käfig ein deutlich größeres Volumen von etwa 360 \AA^3 aufweist. Bei einer Synthesetemperatur von 190 °C bildet sich mit dem $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ -Kation als SDA zwar noch hauptsächlich die Struktur des AST, doch es tritt ein Anteil von etwa 5 % eines Nebenproduktes mit der Struktur des DOH auf. Diese Struktur besitzt einen noch größeren Käfig mit einem Volumen von 430 \AA^3 , der das SDA aufnehmen kann. Durch die thermische Bewegung der Gerüstatome kann allerdings auch ein gegenteiliger Effekt auftreten. Silica-Sodalithe mit unterschiedlichen Gastmolekülen zeigen häufig die Eigenschaft, dass sich die Struktur bei höheren Temperaturen durch eine dynamische Fehlordnung an die Gestalt des Gastmoleküls anpasst. Dies kann zu einer „Entfaltung“ der Struktur und damit zu einer Vergrößerung des Käfigvolumens führen. Es ist auch möglich, dass auf diese Weise eine temperaturabhängige Phasenumwandlung auftritt [Goor95, BBFG96, BBFG97].

Weiterhin konnten Gies *et al.* einen Zusammenhang zwischen der Konzentration des SDAs in der Reaktionslösung und der Struktur des gebildeten Produktes feststellen [GMWe98]. Vergleicht man bei verschiedenen Strukturen die Anzahl der großen Käfige pro 1000 \AA^3 , die das SDA aufnehmen, bildet sich bei höherer SDA-Konzentration das Produkt, das die Struktur mit der größeren Anzahl derartiger Käfige aufweist. Beispielsweise entsteht bei einer Synthese mit AAD als SDA bei einem molaren Verhältnis zwischen SiO_2 und SDA von 1:0.05 (bei einer Temperatur von 160 °C) ein Produkt mit der Struktur des DOH. Die Anzahl der großen Käfige pro 1000 \AA^3 beträgt bei dieser Struktur 0.5. Wird die eingesetzte Menge des SDAs erhöht, so dass das molare Verhältnis zwischen SiO_2 und SDA 1:0.33 beträgt, bildet sich die Struktur des DDR, die 0.9 große Käfige pro 1000 \AA^3 besitzt.

2.3.4 Modellvorstellungen zum Mechanismus der strukturdirigierenden Synthese

Die in den vorangehenden Kapiteln beschriebenen Auswirkungen verschiedener Synthesebedingungen auf die strukturdirigierende Synthese von Porosilen lassen darauf schließen, dass die eingesetzten SDAs (sowie die Hilfsgase und Co-SDAs) schon in einem frühen Stadium der Reaktion einen Einfluss auf die Kristallbildung ausüben. Der

genaue Synthesemechanismus ist bisher nicht bekannt, es existieren jedoch verschiedene Modelle.

Allgemein bestehen zwei gegensätzliche Vorstellungen über den Kristallisationsprozess, die heterogene und die homogene Kristallisation. Beide Modelle werden von Caullet und Guth folgendermaßen beschrieben [GuCa86]: Bei der heterogenen Kristallisation entsteht im frühen Stadium der Reaktion zunächst ein amorphes Gel, das sich in lösliche Silica-Spezies auflöst, aus denen die Kristalle wachsen. Diese Silica-Spezies werden über die Lösung zum Kristall transportiert. Auflösungs- und Kristallbildungsprozesse sind reversibel und stehen miteinander im Gleichgewicht. Bei der homogenen Kristallisation bildet sich ebenfalls erst ein amorphes Gel. Durch einen *in situ*-Umordnungsprozess entsteht der Kristall direkt aus dem amorphen Gel, ohne dass die Lösung in den Prozess involviert ist. Davis und Lobo [DaLo92] gingen in einem vergleichbaren Modell davon aus, dass aus der Lösung zunächst ein Zustand mit mikroskopischer Ordnung (Keimbildung) entsteht und schließlich ein Zustand mit langreichweitiger Ordnung gebildet wird, bei dem die ersten Kristalle auftreten. Dieser Prozess kann über einen durch das Lösungsmittel bestimmten Transportmechanismus ablaufen oder über eine Umwandlung der festen Phasen, analog zum Modell der homogenen Kristallisation. Der Transportmechanismus über das Lösungsmittel beginnt mit einer klaren Lösung, in der sich gelöste Silica-Spezies befinden. Diese Silica-Spezies werden durch das Lösungsmittel zu der Stelle innerhalb der Lösung transportiert, an dem Kristallkeimbildung stattfindet, so dass sich an verschiedenen Stellen in der Lösung Kristallkeime bilden, die nach und nach weiter wachsen. Die Autoren nehmen an, dass beide Wege möglich sind und je nach Synthesegemisch entweder der eine oder der andere Syntheseweg abläuft. Untersuchungen von Gabelica *et al.* ergaben, dass die Synthese des ZSM-5 bei einem hohen Aluminiumgehalt in der Reaktionslösung über den heterogenen Weg verläuft, bei einem niedrigeren Aluminiumgehalt dagegen über den homogenen Weg [GDB184]. Um welche Art von löslicher Silica-Spezies es sich im Falle des heterogenen Mechanismus handelt, ist umstritten. Im Verlauf dieses Kapitels werden verschiedene Theorien vorgestellt.

De Moor *et al.* zeigten, dass bei der Kristallisation von ZSM-5 aus einer klaren Lösung zunächst kleine Partikel entstanden, die Größen zwischen 2.8 nm und 10 nm aufwiesen [MBSa99]. Diese wurden als „primäre Einheiten“ oder „Aggregate“ bezeichnet. Die Autoren vermuteten, dass die Entstehung dieser Aggregate entscheidend für die Kristallkeimbildung ist. Man kann also davon ausgehen, dass der erste Schritt des Kris-

tallisationsprozesses die Ausbildung einer kolloiden Lösung ist. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Mintova *et al.* bei der Untersuchung der Kristallisation von Zeolith A mit Hilfe von hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie [MOBe99]. Die Autoren stellten fest, dass zunächst ein Sol entstand, das sich zu amorphen Gel-Partikeln zusammenlagerte, die Größen von etwa 40 nm bis 80 nm aufwiesen. Diese Gel-Partikel wurden vollständig in Nanokristalle des Zeolith A umgewandelt, die ebenfalls zu Größen von 40 nm bis 80 nm heranwuchsen.

Es ergibt sich die Frage, wie SDAs in diesen Bildungsprozess eingreifen. Chang und Bell stellten bei der Synthese von aluminiumfreiem ZSM-5 unter Verwendung von Tetrapropylammoniumionen als SDAs fest, dass sich im Anfangsstadium der Reaktion ungeordnete Einheiten aus dem SDA und dem Silica-Material bilden [ChBe91]. Durch die Anwesenheit von Hydroxid-Ionen kommt es zu einem ständigen Wechsel zwischen Bruch und Neubildung von Siloxan-Bindungen, so dass sich nach und nach ein geordnetes Material bildet. Burkett und Davis weiteten diese Untersuchungen aus und entwickelten folgendes Modell [BuDa94]: In der wässrigen Lösung ist das SDA-Molekül zunächst von Wassermolekülen umgeben. Die Wassermoleküle werden bei Anwesenheit von gelösten Silica-Spezies gegen das Silica ausgetauscht, da sich zwischen den hydrophoben Bereichen von SDA und Silica günstige van der Waals-Wechselwirkungen ausbilden können. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnten solche anorganisch-organischen Komposit-Strukturen nachgewiesen werden, in denen das SDA-Molekül bereits ähnlich angeordnet ist wie im endgültigen Produkt. Durch Aggregation dieser Vorstufen wird die Kristallkeimbildung ausgelöst. Die Diffusion der anorganisch-organischen Vorstufen zu dem Kristallkeim führt zum weiteren Wachstum des Kristalls. Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen Catlow *et al.* durch Modellierungsstudien [CCLP98]. Sie stellten fest, dass sich Silica-Fragmente, die als Vorstufen für die Bildung der Kristallstruktur dienen und beispielsweise aus Fünfer- oder Sechseringen bestehen oder Halbkäfige bilden, in wässriger Lösung so ausrichten, dass ihre hydrophobe Oberfläche möglichst gering ist. Dadurch wird eine Kristallisation erschwert, weil die Fragmente nicht mehr so angeordnet sind, wie sie für die entsprechende Struktur benötigt werden. Sind nun SDAs in der Lösung anwesend, gehen sie Wechselwirkungen mit den Silica-Fragmenten ein und schirmen diese gegenüber dem Wasser ab. Dadurch bleibt die Form des Fragments erhalten. Durch Austausch der Wassermoleküle gegen weitere Silica-Fragmente wird die Struktur gebildet.

Untersuchungen von Kirschhock *et al.* führen noch einen Schritt weiter [KRLJ99]. Die Autoren untersuchten das Produkt einer gealterten klaren Reaktionslösung, die Tetrapropylammoniumionen als SDAs enthielt und aus der beim Erhitzen ZSM-5 auskristallisiert wäre. Die Autoren identifizierten Nanopartikel mit Abmessungen von $1.3 \times 4.0 \times 4.0$ nm, die die Struktur des ZSM-5 aufwiesen. Diese Partikel wurden als „nanoslabs“ oder „nanoblocks“ bezeichnet. Die Partikel waren aus neun Unter-einheiten zusammengesetzt, von denen jede Einheit ein Tetrapropylammoniumion enthielt. Die Autoren gingen davon aus, dass sich diese „nanoslabs“ im Laufe des Kristallisationsprozesses zu größeren Partikeln zusammensetzen und so den Kristall aufbauen.

Agger und Mitarbeiter untersuchten die Oberfläche verschiedener Zeolith-Kristalle mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie [AAHT01]. Dabei stellten sie fest, dass das Wachstum der Kristalle schichtartig erfolgt. Durch Defekte innerhalb der Strukturen bildeten sich terrassenartige Morphologien aus. Das schichtartige Wachstum hat zur Folge, dass sich im Laufe des Wachstumsprozesses immer wieder offene Halbkäfige an der Kristalloberfläche befinden. An diesen Öffnungen lagern sich die SDA-Moleküle an. Wächst nun die nächste Schicht weiter, werden die Käfige geschlossen und die SDA-Moleküle sind in die Struktur eingelagert. Gleichzeitig stellt der gebildete Käfig ein Abbild der Form des SDAs dar. Damit wird der von Gies vermutete Mechanismus zum Kristallwachstum in Anwesenheit von SDAs bestätigt (siehe Kapitel 2.3.1, Abbildung 7).

Bei der Untersuchung des Kristallisationsmechanismus spielen auch thermodynamische und kinetische Aspekte eine wichtige Rolle. Porosile sind thermodynamisch metastabil und können nur durch kinetische Kontrolle unter Hydrothermalbedingungen dargestellt werden. Navrotsky und Mitarbeiter konnten jedoch nachweisen, dass die Umwandlungsenthalpien von Quarz in verschiedene Porosile nur im Bereich von etwa $+10$ kJ/mol liegen und sich die thermodynamischen Stabilitäten der Porosile nicht sehr stark von der thermodynamischen Stabilität von Quarz unterscheiden [PLYC00, PYND02]. Die Autoren gehen daher davon aus, dass SDAs nicht die Funktion erfüllen, instabile Strukturen zu stabilisieren, sondern dass durch die Bildung von Kompositen aus SDA und Silica-Vorstufen entschieden wird, welche Struktur sich tatsächlich bildet, ähnlich dem bereits beschriebenen Modell von Burkett und Davis. Daher ist es wahrscheinlich, dass die SDAs die Keimbildung und das Kristallwachstum kinetisch kontrollieren. Es zeigte sich außerdem, dass die Kristallkeimbildung beschleunigt wird, wenn

das eingesetzte SDA gut in die Poren des gebildeten Clathrasils passt [LZDA95]. Trotzdem spielen auch thermodynamische Faktoren eine Rolle. Navrotsky und Mitarbeiter stellten weiterhin fest, dass die Bildung der Komposite aus SDA und Silica-Vorstufe exotherm ist [PLYC00, PYND02]. Daher werden eher Porosilstrukturen ausgebildet als dass ein amorphes Produkt entsteht. Allerdings sind die Wechselwirkungsenthalpien zwischen Silica und SDA nur gering, da sich lediglich van der Waals-Wechselwirkungen ausbilden. Trotzdem ergeben sich Unterschiede in den Wechselwirkungsenthalpien verschiedener SDAs bzw. in Abhängigkeit der gebildeten Struktur: Bei Produkten, die unterschiedliche Strukturen aufweisen, die aber mit dem gleichen SDA gebildet wurden, ist die Wechselwirkungsenthalpie bezogen auf ein Mol Silica umso höher, je mehr SDA-Moleküle in das entsprechende Produkt eingelagert werden können. Außerdem steigt die Wechselwirkungsenthalpie natürlich mit der Anzahl der möglichen Wechselwirkungen zwischen SDA und Silica-Gerüst, so dass ein SDA mit einer höheren Anzahl an Kohlenstoff-Atomen pro Elementarzelle des Gerüsts eine höhere Wechselwirkungsenthalpie aufweist. Gleichzeitig spielen ebenfalls der Platzbedarf und die Bewegungsmöglichkeiten eines SDAs eine Rolle. Kann ein SDA-Molekül innerhalb des Silica-Gerüsts beispielsweise stark rotieren, nimmt es im Durchschnitt mehr energetisch ungünstige Positionen ein, als ein anderes SDA-Molekül, das sich in die gleiche Struktur sehr gut einfügt und sich kaum bewegt. Dadurch ist die Wechselwirkungsenthalpie des sich bewegenden Moleküls weniger stark exotherm.

Aus diesen verschiedenen Untersuchungen ist ersichtlich, dass der Kristallisationsprozess zur Bildung von Porosilen sehr komplex ist und viele verschiedene Faktoren eine Rolle spielen.

2.4 Anwendungen von Porosilen

Da Porosile aus reinem SiO_2 bestehen, besitzen sie ein ungeladenes Gerüst und können somit nicht als Ionentauscher oder Katalysatoren eingesetzt werden. Die Zeosile können jedoch aufgrund ihrer kanalartigen Struktur als Molekularsiebe verwendet werden. Es ist durch die hydrophoben Eigenschaften des Gerüsts möglich, mit Hilfe von Zeosilen organische Komponenten aus wässrigen Medien oder aus der Gasphase zu entfernen [GiMa96]. Durch Verwendung von Zeosilen, die verschiedenen Porengrößen aufweisen, ist auch eine gezielte Trennung von Molekülen mit unterschiedlicher Form und Größe möglich. Jäger *et al.* konnten beispielsweise eine selektive Adsorption bestimmter Regioisomere von Dioxinen an Zeosilen mit unterschiedlichen Porendurchmessern

nachweisen [JSBH04]. Eine mögliche Anwendung ist die Untersuchung der Konzentrationen von bestimmten Dioxin-Molekülen in Abgasen industrieller Prozesse. Die Voraussetzung für derartige Anwendungen von Porosilen ist jedoch, dass die SDAs zuvor vollständig aus dem Gerüst entfernt werden. Aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität ist eine Calcination der Zeosile möglich, ohne dass das Gerüst zerstört wird. Bei Clathrasilen ist eine Calcination dagegen schwierig, da die SDAs in den Käfigen der Struktur eingeschlossen sind und keine Diffusion der Moleküle innerhalb des Gerüsts stattfinden kann. Werden die SDAs thermisch zersetzt, ist es kaum möglich, die Abbauprodukte der Pyrolyse vollständig aus dem Gerüst zu entfernen. Daher sind calcinierte Clathrasile meist schwarz gefärbt, weil elementarer Kohlenstoff durch die Zersetzung der SDAs in den Käfigen eingelagert ist. Auch wenn es gelingt, die SDAs vollständig aus den Poren zu entfernen, sind die Poren für Anwendungen kaum zugänglich, da die Fenster der Käfige so klein sind, dass nur Wasserstoff und Helium durchgelassen werden können.

Aus der Eigenschaft der Clathrasile, SDA-Moleküle so in ihre Struktur einzuschließen, dass sie daraus nicht entweichen können, ergeben sich jedoch Anwendungsmöglichkeiten im optischen Bereich. Van de Goor *et al.* stellten fest, dass Kristalle mit der Struktur des NON, die mit dem $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kation als SDA dargestellt wurden, besondere Eigenschaften aufweisen [GHKM96]. Aufgrund der gelben Farbe des eingelagerten Komplexes sind die NON-Kristalle ebenfalls gelb gefärbt. Betrachtet man die Kristalle in linear-polarisiertem Licht, erscheinen die Kristalle in Abhängigkeit der Orientierung intensiv gelb bis farblos. Durch Drehen der Kristalle oder der Polarisationsrichtung des Lichtes um 90° können beide Zustände ineinander überführt werden. Diese anisotrope Absorption des Lichtes hängt mit der Ausrichtung der Komplex-Kationen innerhalb der Struktur des NON zusammen. Die Komplexe besetzen die großen Käfige des NON (siehe Kapitel 2.2.5) und sind dadurch perfekt parallel ausgerichtet. Aus diesem Grund ist der elektronische Übergang, der die gelbe Farbe des Komplexes bewirkt, in Richtung der Hauptsymmetrieachse (C_5 -Achse) polarisiert. Maximale Blauabsorption (gelbe Farbe) wird beobachtet, wenn der elektrische Feldvektor des linear-polarisierten Lichts parallel zum Übergangsdipolmoment der Blauabsorption schwingt. Sind beide Vektoren dagegen senkrecht zueinander polarisiert, tritt keine oder nur eine schwache Absorption auf. Aufgrund dieser optischen Eigenschaften sind Anwendungen derartiger Materialien als Polarisatoren möglich. Darüber hinaus ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der NLO-Materialien (NLO: non-linear optics). Die eingelagerten

metallorganischen Komplexe besitzen die Eigenschaft, dass sich die Elektronen in derartigen Metall-Ligand-Systemen leicht umverteilen lassen. Außerdem ergeben sich interessante elektronische Eigenschaften des Materials dadurch, dass ein leicht polarisierbarer Metall-Komplex in eine isolierende Matrix aus kristallinem Siliciumdioxid eingeschlossen ist. Da die Komplexe zentrosymmetrisch sind, sind SHG-Effekte (SHG: second harmonic generation) verboten. SHG-Effekte, die sich durch ein äußeres elektrisches Feld auslösen lassen (EFISHG: electric field induced second harmonic generation), sind jedoch erlaubt. Marlow *et al.* konnten EFISHG-Effekte bei NON-Kristallen, die das $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kation als SDA enthielten, nachweisen [MGB99].

Klemperer und Mitarbeiter untersuchten Kristalle mit der Struktur des MTN, die mit Pyridin als SDA dargestellt worden waren und stellten ferroelastische Eigenschaften fest: Nach Ausüben von mechanischer Spannung auf orientierte, dünne Schnitte des Kristalls konnte eine Drehung der Grenzen der einzelnen Domänen um 120° festgestellt werden [DFKM96]. Auch aus derartigen Eigenschaften können sich Anwendungsmöglichkeiten ergeben.

3. Mesoporöse Silica- und Organosilica-Materialien

3.1 Mesoporöse Silica-Materialien

Die Porengröße zeolithartiger Silica-Verbindungen (Porosile) ist auf etwa maximal 15 Å beschränkt. Silica-Verbindungen mit deutlich größeren Poren konnten erstmals 1992 durch Chemiker der Mobil Oil Company synthetisiert werden [KLRV92, BVRL92]. Die Synthese erfolgte mit Hilfe eines Tensids als SDA, wobei ein Material mit einer hexagonalen Anordnung von regelmäßigen Poren mit einem Porendurchmesser von etwa 40 Å erhalten werden konnte. Der Porendurchmesser konnte durch die Länge der Alkylkette des eingesetzten Tensids variiert werden. Diese hexagonale Verbindung wird als MCM-41 bezeichnet, es existieren aber auch mesoporöse Materialien mit anderen Symmetrien wie beispielsweise MCM-48 mit kubischer Symmetrie und MCM-50 mit einer lamellaren Struktur [BVRL92]. Außerdem sind fehlgeordnete Strukturen möglich. Es handelt sich in allen Fällen um Verbindungen, die aus amorphem Siliciumdioxid bestehen. Die Klasse derartiger mesoporöser Silica-Verbindungen ist unter dem Namen M41S-Materialien bekannt. Beispiele für verschiedene mesostrukturierte Phasen sind in Abbildung 8 dargestellt.

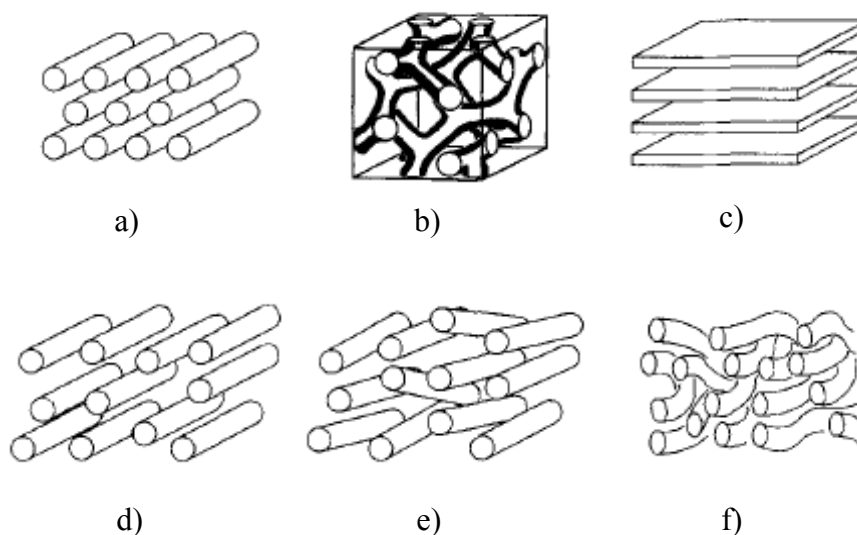


Abbildung 8: Strukturen mesoporöser Phasen [Behr96]: a) hexagonal, b) kubisch (Raumgruppe $Ia3d$), c) lamellar, d) regellose Anordnung paralleler zylindrischer Poren, e) regellose Packung der zylindrischen Poren, f) wurmförmige Poren.

Für den Bildungsmechanismus ergeben sich zwei verschiedene Varianten (siehe Abbildung 9): der so genannte echte Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (true liquid crystal templating, TLCT) und ein kooperativer Flüssigkristall-Templat-Mechanismus

[HCMF06, AGGö95, MSHK93]. Beide Mechanismen beinhalten die Ausbildung einer lyotropen flüssigkristallinen Phase des Tensids, die als SDA für die Silica-Phase wirkt. Im ersten Fall ist die Konzentration des Tensids in der Lösung so hoch, dass sich durch Selbstorganisation der Tensid-Moleküle ein Flüssigkristall ausbilden kann. Die anschließende Zugabe der Silica-Vorstufe führt zu einer Anlagerung einer Silica-Schicht um den Flüssigkristall, so dass die Struktur auf die Silica-Verbindung übertragen wird. Im zweiten Fall ist die Konzentration des Tensids geringer und die Silica-Vorstufe wird direkt zu der tensidischen Lösung gegeben. Dies führt durch einen kooperativen Mechanismus ebenfalls zur Ausbildung der flüssigkristallinen Phase, die gleichzeitig ihre Struktur auf das Silica übertragen kann. Man erhält in beiden Fällen ein strukturiertes Kompositmaterial, das aus dem anorganischen mesoporösen Gerüst und dem Tensid besteht. Durch Extraktion oder Calcination kann das Tensid aus der Struktur entfernt werden, so dass nur das anorganische Gerüst zurückbleibt.

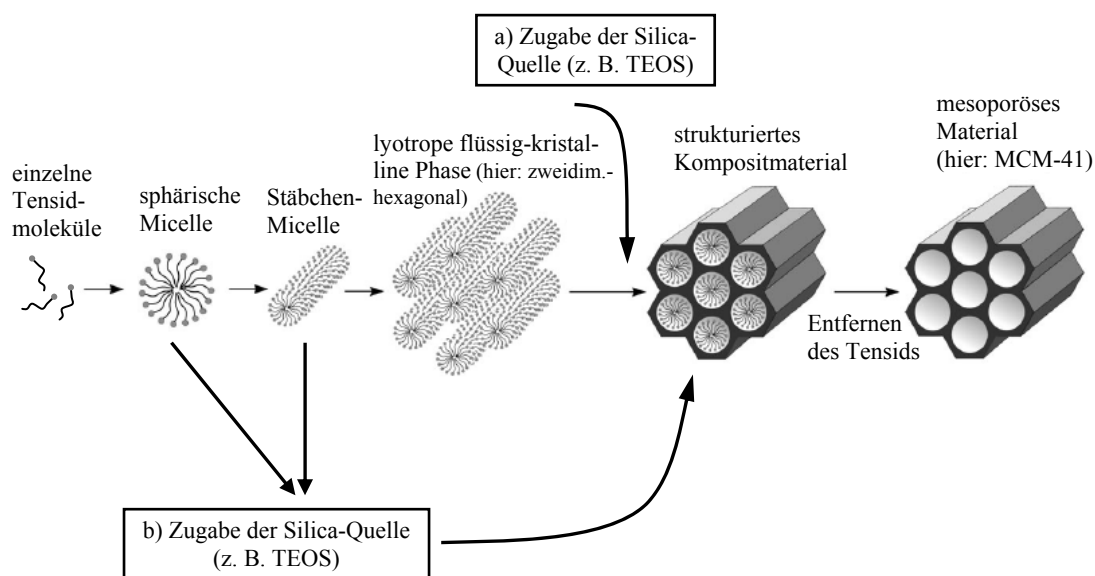


Abbildung 9: Bildung mesoporöser Materialien mit Tensiden als SDAs (nach [HCMF06]): a) echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus, b) kooperativer Flüssigkristall-Templat-Mechanismus.

Die Wechselwirkungen zwischen dem Tensid-Molekül und der Silica-Phase können auf zwei Arten erfolgen [HCMF06, Behr96, HMCD94] (siehe Abbildung 10). Die erste Möglichkeit besteht in Form von elektrostatischer Anziehung. Im basischen Bereich liegen die Silicaspezies als Oligoanionen vor, so dass kationische quartäre Ammoniumtenside als SDAs eingesetzt werden können (S^+I^- -Mechanismus, S : surfactant, I : inorganic species). Findet die Reaktion jedoch im sauren Bereich unterhalb des isoelektrischen Punktes des Silicas ($\text{pH} \approx 2$) statt, treten silicatische Kationen auf, die nur über

ein negativ geladenes Vermittlerion mit den positiv geladenen Tensid-Ionen wechselwirken können ($S^+X^-I^+$ -Mechanismus). Es existiert für beide Mechanismen auch der umgekehrte Fall: Im basischen Bereich können anionische Tenside als SDAs wirken, so dass ein Kation zur Vermittlung eingesetzt werden muss, während bei der Verwendung von anionischen Tensiden im sauren Milieu kein Vermittlerion notwendig ist.

Die zweite Möglichkeit der Wechselwirkungen zwischen Tensid und Silica beruht auf Wasserstoffbrückenbindungen. Dazu werden nichtionische Tenside wie z. B. langkettige Amine oder Polyethylenoxid verwendet, die mit ungeladenen Silicaspezies wechselwirken (S^0I^0 -Mechanismus). Das Silica kann jedoch auch als Ionenpaar vorliegen ($S^0(XI)^0$ -Mechanismus).

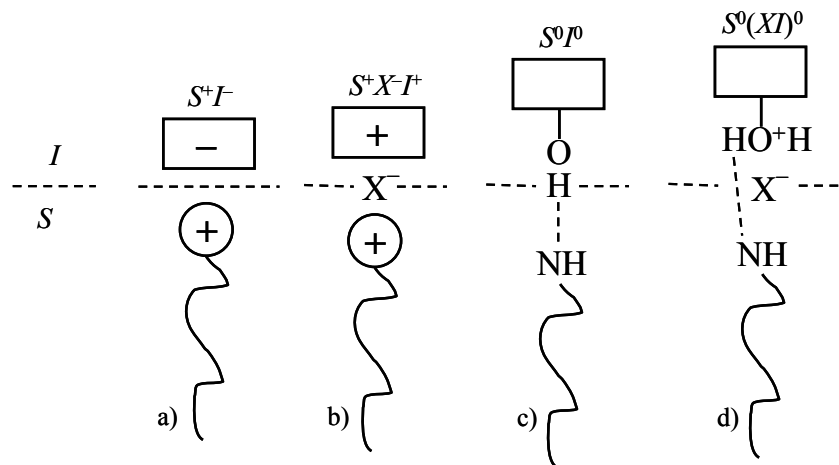


Abbildung 10: Wechselwirkungen an der Grenzschicht zwischen organischer (*S*) und anorganischer (*I*) Phase: a) und b) ionische Wechselwirkungen; c) und d) Wasserstoffbrückenbindungen [nach Behr96 und HCMF06].

3.2 Organische Silica-Hybridmaterialien

Eine interessante Weiterentwicklung im Bereich der geordneten mesoporösen Silica-Materialien besteht darin, die vielfältigen Eigenschaften des anorganischen Materials mit den weit reichenden Synthesemöglichkeiten der organischen Chemie zu verbinden. Organisch-anorganische Hybridmaterialien, in denen organische und anorganische Bausteine kovalent miteinander verbunden sind, versprechen neue Eigenschaften und damit neue Anwendungsmöglichkeiten besonders im Bereich der Katalyse. Es wurden verschiedene Methoden entwickelt, um derartige Materialien herzustellen. Diese Methoden sind in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

3.2.1 Organisch modifizierte Silica-Materialien

Eine Möglichkeit zur Herstellung organisch modifizierter Silica-Materialien besteht darin, mesoporöse Silica-Materialien nachträglich zu funktionalisieren (Pfropfung, „grafting“) [HuOz05a, HCMF06, JKJS98, LLPC97] (siehe Abbildung 11). Dabei wird das Material mit Organosilanen ($(R'O)_3SiR$), Chlorsilanen ($ClSiR_3$) oder Silazanen ($HN(SiR_3)_2$) umgesetzt und so der organische Rest R auf die innere Oberfläche der Poren übertragen. Es erfolgt eine kovalente Bindung über die freien Silanol-Gruppen.

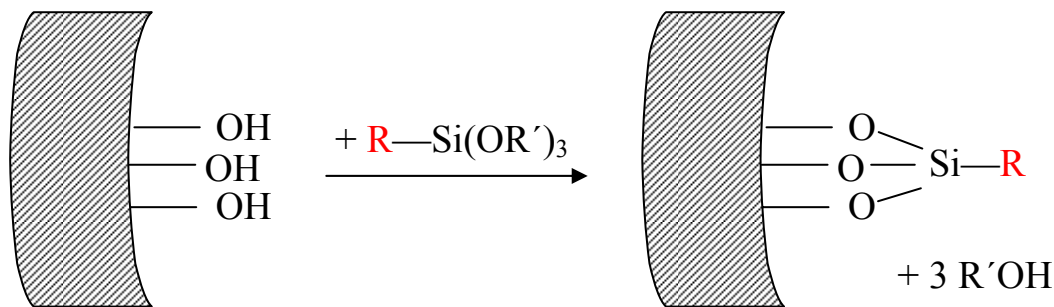


Abbildung 11: Pfropfung von reinen Silica-Materialien durch Umsetzung mit Organosilanen (nach [LLPC97]).

Diese Methode besitzt jedoch verschiedene Nachteile. So wird durch die in die Poren hineinragenden Reste die Porenoberfläche reduziert. Außerdem besteht die Gefahr, dass die Belegung der Oberfläche innerhalb einer Pore uneinheitlich wird, da die Reaktion zunächst bevorzugt an den Porenöffnungen stattfindet und dadurch der Zugang zum Inneren der Poren eingeschränkt ist. Gleichzeitig ist es möglich, dass die Porenöffnungen durch die Reaktion vollständig verschlossen werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von organisch modifizierter Silica-Materialien ist die so genannte Co-Kondensation („one-pot synthesis“) [HuOz05a, HCMF06, NZSU04, Altm03, AlBe03, BSMA96, FBMA97]. Dabei werden Tetraalkoxysilane wie z. B. Tetraethoxysilan (TEOS) mit Trialkoxyorganosilanen ($(R'O)_3SiR$) in Gegenwart eines Tensids als SDA umgesetzt. Man erhält so mesoporöse Silica-Verbindungen, die einen organischen Rest kovalent gebunden direkt auf ihrer Porenoberfläche tragen und nicht wie im Fall der „grafting“-Methode über eine zusätzliche Si–O-Brücke. Dies hat den Vorteil, dass der organische Rest für chemische Reaktionen innerhalb der Poren gut zugänglich ist. Dadurch, dass die organische Funktion während der Synthese in das Produkt eingebaut wird, ergibt sich eine homogene Verteilung innerhalb des Produktes und es besteht nicht die Gefahr, dass die Poren verschlossen werden. Ein Nachteil der Methode besteht allerdings darin, dass bei hohen Anteilen der

Trialkoxyorganosilane in der Reaktionsmischung die Ordnung des Produktes deutlich abnimmt. Außerdem ist nicht gewährleistet, dass der Gehalt an organischen Funktionen auf der Oberfläche des Produktes der ursprünglich eingesetzten Menge des Edukts entspricht. Altmaier stellte in Untersuchungen zur Co-Kondensation von TEOS mit Phenyltrimethoxysilan in verschiedenen molaren Verhältnissen und bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen unter basischen Bedingungen fest, dass bei Raumtemperatur mesoporöse Produkte mit hoher Funktionalisierung des Silica-Materials durch Phenylgruppen synthetisiert wurden [Altm03, AlBe03]. Allerdings sind die gebildeten Porensysteme nicht stabil gegenüber Extraktion. Bei höheren Synthesetemperaturen entstehen zwar stabile Porensysteme, die jedoch nur eine geringe Funktionalisierung aufweisen. Die Autoren vermuteten, dass die gemischten Silica-Organosiloxan-Mesostrukturen, die sich bei Raumtemperatur unter basischen Bedingungen durch Hydrolyse der Edukte bilden, bei höheren Temperaturen durch Hydrolyse und Kondensation von Siloxan-Brücken wieder voneinander getrennt werden.

Die dritte Variante zur Herstellung organischer Silica-Hybridmaterialien besteht darin, die Sol-Gel-Reaktion mit einer Organosilica-Vorstufe durchzuführen, die einen organischen Rest Z als Brücke besitzt, welcher zwei Silicium-Atome trägt: $(RO)_3Si-Z-Si(OR)_3$. Hierbei werden einerseits ohne Einsatz eines SDAs unstrukturierte Xero- und Aerogele erhalten, andererseits erhält man bei Verwendung verschiedener Tenside als SDAs analog zur Synthese mesoporöser Silica-Phasen strukturierte Organosilica-Produkte, die den organischen Rest kovalent gebunden innerhalb ihrer Struktur aufweisen. Diese strukturierten Materialien werden als periodisch mesoporöse Organosilicas (PMOs) bezeichnet und konnten mittlerweile mit verschiedenen Vorläufermolekülen synthetisiert werden (siehe Abbildung 12). Auf diese dritte Variante der Synthese und der daraus erzeugten Produkte soll in den folgenden Kapiteln näher eingegangen werden.

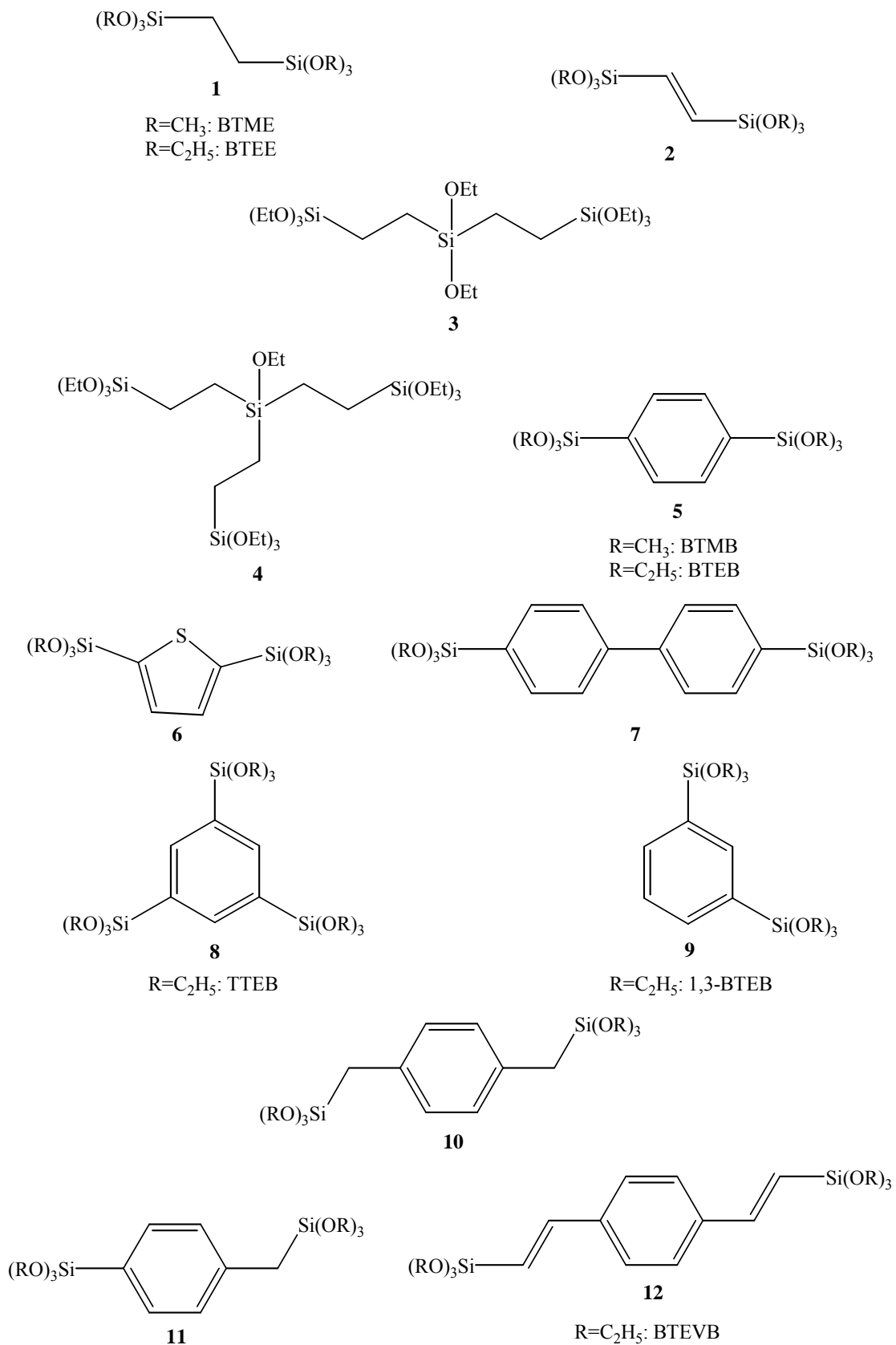


Abbildung 12: Vorläufermoleküle für PMO-Materialien. Bei den mit „R“ bezeichneten Resten handelt es sich um Methoxy- oder Ethoxygruppen.

3.2.2 Ungeordnete Organosilica-Verbindungen: Aero- und Xerogele

Erste Versuche, den Sol-Gel-Prozess von Tetraalkoxysilanen auf organisch substituierte Alkoxysilane zu übertragen, wurden Ende der 1980er und Anfang der 1990er Jahre hauptsächlich von den Gruppen um Shea und Loy bzw. Corriu durchgeführt. Shea und Loy verwendeten zunächst als Organosilica-Vorstufe Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB **5**), das sie in einem organischen Lösungsmittel mit wässrigen sauren oder basischen Lösungen bei Raumtemperatur umsetzten [SHLO89, SWLo90]. Nach dem Trocknen der entstandenen Gele wurden Xerogele erhalten, die teilweise auch als Monolithe synthetisiert werden konnten. Diese Verbindungen waren mikroporös, amorph und wiesen hohe spezifische Oberflächen bis zu $1150 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Die organische Einheit ließ sich in dem Produkt nachweisen. Derartige Xerogele konnten auch mit anderen aromatischen und aliphatischen Brücken synthetisiert werden [SLWe92, LJBM96]. Durch Extraktion der synthetisierten Gele mit überkritischem CO_2 konnten poröse Aerogele erhalten werden [LJBM96, ShLo01a und b].

Die Gruppe um Corriu setzte Bis(trimethoxysilyl)benzol (BTMB) als Vorstufe ein und führte eine Sol-Gel-Reaktion mit F^- -Ionen als nucleophile Katalysatoren durch, anstatt Säure- oder Basekatalyse zu verwenden [CMTW92]. Dies führte zu einem erhöhten Kondensationsgrad des Produktes. Es wurden ebenfalls mikroporöse Xerogele erhalten, die jedoch in Form von Pulvern vorlagen. Innerhalb der Produkte konnte die organische Einheit nachgewiesen werden. Die spezifischen Oberflächen dieser Xerogele betrugen bis zu $1260 \text{ m}^2/\text{g}$, variierten aber mit den Reaktionsbedingungen und lagen meist im Bereich zwischen $500 \text{ m}^2/\text{g}$ und $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Es konnten mit anderen Verbindungen als Vorstufen (z. B. Moleküle mit dreifach-verbrückten organischen Resten oder mit Heteroatomen in der organischen Brücke) ähnliche Materialien erhalten werden.

Weiterhin untersuchte die Arbeitsgruppe um Corriu die Auswirkungen verschiedener Syntheseparameter auf die Eigenschaften der synthetisierten Xerogele. Es wurden verschiedene Katalysatoren [CCLe97, CCFr99b], unterschiedliche Synthesetemperaturen [CCFr00], unterschiedliche Lösungsmittel [CCLM98, CCFL99], unterschiedliche Eduktkonzentrationen [CCFL99] und Organosilica-Vorstufen mit unterschiedlichen organischen Resten [CCLe97, CCLM98, CCFL99, CCFr99b, CCFr00] verwendet, wobei es sich immer um Verbindungen vom Typ $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{Z}-\text{Si}(\text{OR})_3$ handelte. Es zeigte sich, dass die Eigenschaften der verschiedenen Produkte hauptsächlich von der Art der Organosilica-Vorstufe abhingen. Besaß das Molekül eine „starre“ organische Brücke, wie es beispielsweise bei BTEB bzw. BTMB der Fall ist, bildeten sich hydrophile Pro-

dukte, deren Kondensationsgrad immer ähnlich und damit unabhängig vom Katalysator oder Lösungsmittel war. Die Produkte waren mikroporös und besaßen große spezifische Oberflächen, deren Größe jedoch vom Katalysator, vom Lösungsmittel und besonders von der Konzentration des Eduktes beeinflusst wurde. Die Produkte, die aus „flexiblen“ Organosilica-Vorstufen dargestellt wurden, nämlich Moleküle, die zwischen Phenylrest und Silicium-Atom noch Alkylreste tragen, waren dagegen eher hydrophob, besaßen nur sehr geringe spezifische Oberflächen (unter $10 \text{ m}^2/\text{g}$) und waren größtenteils mesoporös. Allerdings hingen deren Eigenschaften deutlich stärker vom Lösungsmittel und Katalysator ab als bei den Produkten mit starren organischen Brücken, so dass bei Verwendung bestimmter Katalysatoren und Lösungsmittel auch Produkte mit sehr hohen spezifischen Oberflächen auftraten.

Um den Temperatureinfluss zu untersuchen, führte die Gruppe um Corriu die Sol-Gel-Kondensation von verschiedenen Edukten bei Temperaturen von $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zu $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durch [CCFr00]. Sowohl bei Edukten mit starren als auch mit flexiblen organischen Brücken zeigte sich ein Temperatureinfluss der Oberflächeneigenschaften der Produkte, indem die spezifische Oberfläche der Produkte mit zunehmender Synthesetemperatur anstieg. Bei den Edukten mit starren organischen Brücken wurden unterhalb einer Synthesetemperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ mikroporöse Verbindungen synthetisiert, bei höheren Temperaturen bildeten sich jedoch Produkte mit Mesoporen. Die Porenweitenverteilung der Produkte war zunächst uneinheitlich und erst ab einer Synthesetemperatur von $110 \text{ }^\circ\text{C}$ wiesen die Produkte eine einheitliche Porenweitenverteilung auf. Hier ergab sich ein Unterschied zu den Produkten, die mit flexiblen organischen Vorläufer-Verbindungen dargestellt wurden. Diese Produkte zeigten bereits bei niedrigen Synthesetemperaturen zwischen $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und $20 \text{ }^\circ\text{C}$ mesoporöse Eigenschaften und ab einer Synthesetemperatur von $55 \text{ }^\circ\text{C}$ eine einheitliche Porenweitenverteilung. Bei einer Synthesetemperatur von $110 \text{ }^\circ\text{C}$ stieg der mittlere Porendurchmesser stark an und betrug 100 \AA . Dieser Wert konnte bei keiner anderen derartigen Verbindung erreicht werden.

Corriu und Mitarbeiter untersuchten außerdem den Einfluss der Eduktkonzentration auf die Textureigenschaften des Produktes [CCFL99]. Dabei zeigte sich für die Edukte mit starren organischen Brücken, dass eine Erhöhung der Eduktkonzentration zu einem mesoporösen Produkt führte, verbunden mit einem deutlichen Anstieg der spezifischen Oberfläche.

Die Gruppe um Corriu entdeckte des Weiteren, dass bei mesoporösen Xerogelen, die eine „stäbchenförmige“ organische Einheit besitzen (z. B. Phenyl-, Biphenyl- oder

Triphenylreste), besondere optische Eigenschaften auftreten [BBCS00]. Die synthetisierten Gele schrumpften beim Trocknen stark zusammen, wodurch sich Risse bildeten, wenn das Produkt als dünne Schicht vorlag. Am Rand dieser Risse zeigten die Produkte doppelbrechende Eigenschaften (siehe Abbildung 13).

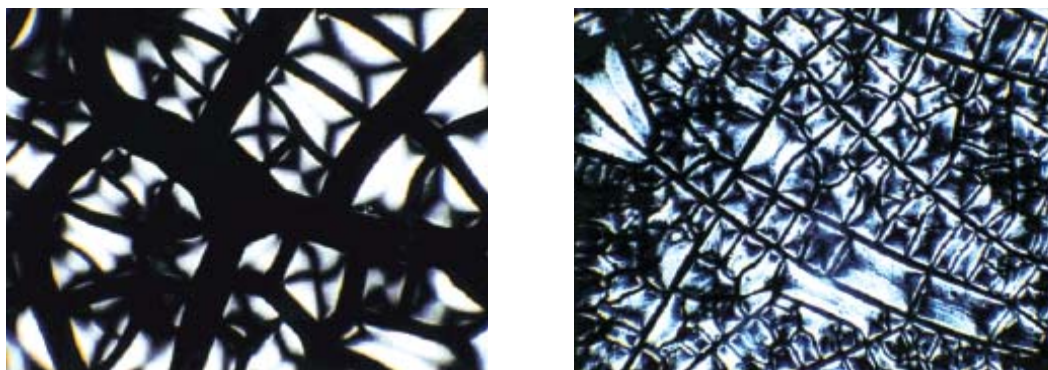


Abbildung 13: Optische Eigenschaften der Xerogele $O_{1.5}Si-(C_6H_4)_2-SiO_{1.5}$ (links) und $O_{1.5}Si-(C_6H_4)_3-SiO_{1.5}$ (rechts) [BBCS00].

Daraus konnten die Autoren schließen, dass innerhalb des Materials die Anordnung der Moleküle nicht vollkommen uneinheitlich ist, sondern in einigen Bereichen eine Nahordnung auftritt, die zu der Doppelbrechung führt (anisotrope Anordnung). Dies war der einzige Hinweis auf eine gewisse Ordnung der Moleküle innerhalb der Xerogele, aber keines der beschriebenen „Polysilsesquioxane“ [CMTW92] wies eine langreichweitige Ordnung innerhalb des Materials auf.

Die bisher vorgestellten Synthesen von Aero- und Xerogelen, die aus verschiedenen Organosilica-Vorstufen dargestellt wurden, wurden ohne Einsatz von SDAs durchgeführt. Die Untersuchungen der Materialien ergaben, dass die Eigenschaften der Gele trotz Variation der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Synthesezeit, Konzentrationsverhältnisse oder durch den Einsatz verschiedener Katalysatoren kaum kontrollierbar waren. Es gelang auf diese Weise auch nicht, eine langreichweitige Ordnung der Materialien zu erzielen. Dies änderte sich mit der Entdeckung der periodisch mesoporösen Organosilicas (PMOs) (siehe Kapitel 3.2.3), da es nun möglich war, die Eigenschaften der Organosilica-Materialien mit Hilfe von SDAs zu verbessern und gezielt zu steuern.

3.2.3 Periodisch mesoporöse Organosilicas (PMOs)

3.2.3.1 Aliphatische periodisch mesoporöse Organosilicas

Die ersten periodisch mesoporösen Organosilicas (PMOs) wurden 1999 unabhängig voneinander von drei Arbeitsgruppen vorgestellt. Alle drei Gruppen setzten nach dem Vorbild der Synthese von mesoporösen Silica-Verbindungen zusammen mit der Organosilica-Vorstufe ein Tensid ein, so dass sich durch einen Selbstorganisationsprozess eine lyotrope flüssigkristalline Phase bildet, die in der Synthese als SDA wirkt (siehe Kapitel 3.1). Melde *et al.* verwendeten als Organosilica-Vorstufen 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan (BTEE **1**) und Bis(triethoxysilyl)ethen (**2**) sowie als Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) [MHBS99]. Sie erhielten mesoporöse Verbindungen mit Porendurchmessern zwischen 21 Å und 24 Å und sehr großen spezifischen Oberflächen, die bis zu 1243 m²/g betragen. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigten nur einen intensiven Reflex bei kleinen Winkeln, so dass die Produkte nur geringe langreichweitige Ordnung besaßen. Aufgrund dieser Messungen und aus den transmissionselektronenmikroskopischen (TEM-) Aufnahmen der Proben schlossen die Autoren, dass das Produkt aus wurmartigen Poren bestünde, vergleichbar mit den MSU-X-Materialien, die von der Gruppe um Pinnavaia synthetisiert wurden [BaPi96]. Mit Hilfe von ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass die organische Einheit in dem Material enthalten war und keine Spaltung der Si–C-Bindung aufgetreten war.

Inagaki *et al.* verwendeten als Organosilica-Vorstufe 1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethan (BTME **1**) und Octadecyltrimethylammoniumchlorid (OTAC) als Tensid [IGFO99]. Durch Variation der molaren Verhältnisse erhielten sie zwei verschiedene mesoporöse Materialien. Das eine Material besaß eine zweidimensionale hexagonale Anordnung der Poren und bestand aus stäbchenförmigen Partikeln, die einen hexagonalen Querschnitt aufwiesen. Der mittlere Porendurchmesser betrug 31 Å und die spezifische Oberfläche 750 m²/g. Das zweite Material besaß eine dreidimensionale hexagonale Struktur und bestand aus sphärischen Partikeln. Es wies einen mittleren Porendurchmesser von 27 Å und eine spezifische Oberfläche von 1170 m²/g auf. Die TEM-Aufnahmen beider Verbindungen ließen darauf schließen, dass keine strukturelle Ordnung innerhalb der Porenwände vorlag. In beiden Materialien konnte durch MAS-NMR-Spektroskopie die organische Einheit nachgewiesen und gezeigt werden, dass keine Spaltung der Si–C-Bindung aufgetreten war.

Die dritte Gruppe um Ozin synthetisierte PMOs durch Co-Kondensation von TEOS mit Bis(triethoxysilyl)ethen (**2**) in Gegenwart des Tensids CTAB [AMCO99]. Auch hier wurde ein Material mit einer regelmäßigen Anordnung von hexagonalen Poren erhalten. Mit Hilfe von NMR- und Raman-Spektroskopie konnte die Ethen-Einheit innerhalb des Produktes nachgewiesen werden. Die Stickstoff-Sorptionsmessungen führten zu einer Typ IV-Isotherme, die charakteristisch für mesoporöse Verbindungen ist, und ergaben einen mittleren Porendurchmesser von 39.4 Å und eine spezifische Oberfläche von 637 m²/g. Es konnte außerdem eine Bromierung der Ethen-Einheiten durchgeführt werden, wodurch die chemische Verfügbarkeit der organischen Gruppen innerhalb des Materials bewiesen wurde.

Mittlerweile sind vielfältige PMO-Materialien synthetisiert und charakterisiert worden, die alle eine Ethylgruppe als organische Einheit aufweisen, aber trotzdem unterschiedliche Porengrößen besitzen. Da aber die Porengrößen der meisten PMO-Materialien 50 Å nicht überschritten, bestand ein weiteres Ziel der Forschung darin, den Porendurchmesser der Materialien stärker zu variieren und insbesondere größere Porendurchmesser zu erzielen. Daher wurden nicht-ionische Triblockcopolymer anstelle von ionischen Tensiden als SDAs verwendet, da diese schon bei den Synthesen mesoporöser Silica-Verbindungen mit großen Porendurchmessern erfolgreich eingesetzt worden waren [ZHFC98]. Matos *et al.* [MKMJ02] berichteten über ein Material, das mit BTEE (**1**) als Vorstufe und einem Poly(ethylenoxid)-Poly(butyleneoxid)-Poly(ethylenoxid)-Triblockcopolymer (EO₃₉BO₄₇EO₃₉) als SDA unter sauren Bedingungen dargestellt wurde. Dieses Produkt wies eine zweidimensional-hexagonale Struktur auf, wobei TEM-Aufnahmen jedoch auch Hinweise auf eine dreidimensionale kubische Struktur gaben. Die Stickstoff-Sorptionsmessungen zeigten, dass das Material sehr große käfigartige Poren mit einem einheitlichen Porendurchmesser von 100 Å aufwies.

Cho und Char [ChCh04] synthetisierten ebenfalls mit BTEE ein Material mit hexagonaler Anordnung der Poren, die einen großen Durchmesser von 79 Å aufwiesen und eine Wanddicke von 42 Å besaßen. Es wurde mit dem Triblockcopolymer Poly(ethylenoxid)-poly(DL-milchsäure-co-glycolsäure)-polyethylenoxid (LGE53) als SDA hergestellt. Zusätzlich zeichnete sich das Material durch seine hohe hydrothermale Stabilität aus.

Zhao *et al.* [ZZZD05] gelang es, unter sauren Bedingungen aus BTME ein hochgeordnetes PMO-Material mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ zu synthetisieren, das einen mittleren Porendurchmesser von 56 Å aufwies. Als SDA wurde bei dieser Synthese das

Triblockcopolymer Pluronic F127 ($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$) eingesetzt und zusätzlich Kaliumchlorid hinzugefügt, das für die gute Strukturierung des Materials essentiell war. Das erste auf diese Weise dargestellte hochgeordnete PMO-Material wurde jedoch von Guo *et al.* vorgestellt [GKHa03]. Es gelang, ebenfalls unter sauren Bedingungen mit BTME als Vorstufe und F127 als SDA, ein Material mit $Im\bar{3}m$ -Symmetrie darzustellen, das große käfigartige Poren mit einem Durchmesser von 98 Å aufwies. Die Zugangsfenster zu diesen Poren besaßen allerdings nur einen Durchmesser von etwa 55 Å. Die Struktur der Verbindung entsprach der des reinen Silica-Materials SBA-16. Ein weiteres PMO-Analogon einer reinen Silica-Verbindung wurde von Zhang *et al.* [ZYTS05] mit P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) als SDA und BTEE als Organosilica-Vorstufe unter sauren Bedingungen synthetisiert. Das Material besaß kubische $Ia\bar{3}d$ -Symmetrie und entsprach damit der Struktur von MCM-48. Die Stickstoff-Sorptionsmessungen des Materials ergaben, dass es geordnete dreidimensionale Mesoporen mit einem mittleren Porendurchmesser von 62.8 Å aufwies.

Es wurden auch andere nichtionische Tenside als SDAs eingesetzt, wie beispielsweise Polyoxyethylen-(10)-hexadecylether ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{EO})_{10}\text{OH}$) (Brij 56) oder Polyoxyethylen-(10)-stearylether ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{EO})_{10}\text{OH}$) (Brij 76). Unter anderem erhielten Burleigh *et al.* mit Brij 76 als SDA Ethan-verbrückte, hochgeordnete zweidimensional-hexagonale Materialien [BMSG02], deren Porendurchmesser jedoch zwischen 43 Å und 45 Å lagen und sich damit nicht signifikant von PMOs unterschieden, die mit ionischen Tensiden als SDAs synthetisiert wurden.

Kapoor und Inagaki [KaIn02] verwendeten eine Mischung aus zwei Tensiden als SDAs: Sie setzten das ionische OTAC in Kombination mit dem nichtionischen Brij 30 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{EO}_4)\text{OH}$) unter basischen Synthesebedingungen ein. Als Vorläufer-Verbindung wurde BTME verwendet. Das Produkt bestand aus einheitlichen Partikeln mit einer dodekaedrischen Morphologie (siehe Abbildung 14), denen die Raumgruppe $Pm\bar{3}n$ zugeordnet werden konnte. Es wurde eine sehr gute Strukturierung erzeugt, die jedoch stark vom molaren Verhältnis der beiden Tenside abhängig war. Der mittlere Porendurchmesser des Materials lag mit 28 Å allerdings nur im unteren Bereich der Materialien, die ausschließlich mit ionischen Tensiden als SDAs dargestellt wurden, so dass auf diese Weise keine Vergrößerung des Porendurchmessers erzielt werden konnte.

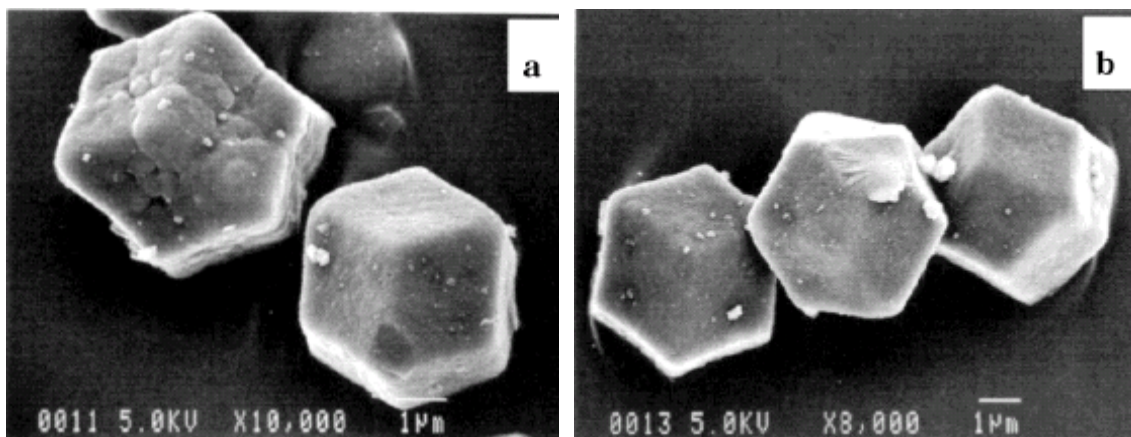


Abbildung 14: Aus BTME synthetisiertes PMO mit dodekaedrischer Morphologie [KaIn02].

Eine neue Klasse von SDAs zur Synthese von PMOs stellen die so genannten Gemini-Tenside dar [HCMF06]. Dabei handelt es sich um bivalente Tenside, d. h. um Moleküle, die aus zwei Tensiden bestehen, welche miteinander über eine weitere organische Brücke verknüpft sind. Diese organische Brücke kann aus Alkylketten unterschiedlicher Länge, aber auch aus Polyethern oder aromatischen Resten bestehen. Die beiden Tenside können gleich oder unterschiedlich aufgebaut sein. Die Gruppe um Anwender [LHAn05] setzte verschiedene bivalente Tenside als SDAs in einer Synthese mit BTEE als Organosilica-Vorstufe ein. Es konnte nachgewiesen werden, dass in Abhängigkeit der Kettenlänge und der Kopfgruppe des Tensids, der Tensid- und NaOH-Konzentration und der Alterungszeit PMO-Materialien mit kubischen und hexagonalen Symmetrien und unterschiedlichen Raumgruppen gebildet werden. Beispielsweise wurde mit *N*-(3-Trimethylammoniumpropyl)hexadecyldimethylammoniumdibromid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3^{2+} 2 \text{Br}^-$, Kurzform: C_{16-3-1}) ein Material mit kubischer $Fm\bar{3}m$ -Symmetrie erhalten. Bei Verringerung der Tensid-Konzentration unter ansonsten gleichen Synthesebedingungen entstand ein Material mit hexagonaler $P6mm$ -Symmetrie.

Zwei andere interessante Gemini-Tenside setzten Lee *et al.* [LLYL04] als SDAs in einer Synthese mit BTEE ein. Sie verwendeten 1-Hexadecan-3-methylimidazoliumbromid (C_{16}MIB) und 1-Hexadecan-2,3-dimethylimidazoliumbromid (C_{16}DMIB). Beide Verbindungen sind Bestandteile organischer Salze, die als ionische Flüssigkeiten bezeichnet werden. Die erhaltenen PMO-Materialien wiesen eine hexagonale Struktur auf, die jedoch nicht sehr gut geordnet war. Die mittleren Porendurchmesser der Materialien betragen 21 Å für das einfach methylierte Tensid und 19 Å für das zweifach methylierte

Tensid, die BET-Oberflächen waren mit $810 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $817 \text{ m}^2/\text{g}$ für beide Materialien fast gleich.

Eine neue Klasse von PMO-Materialien mit aliphatischen Brücken wurde von Hunks und Ozin dargestellt [HuOz05b], die auf neuen Organosilica-Vorstufen basierte. Die Autoren verwendeten bifunktionelle Vorläufer-Moleküle, die mehr als zwei Si-Atome besaßen und dadurch eine stärkere Verzweigung innerhalb des Materials möglich machen sollten. Als Edukte wurden Bis(triethoxysilylethyl)diethoxysilan (DT²-Typ **3**) und Tris(triethoxysilylethyl)ethoxysilan (MT³-Typ **4**) verwendet und das Triblockcopolymer P123 wurde als SDA unter stark sauren Bedingungen eingesetzt. Außerdem wurde der Reaktionslösung NaCl zugefügt, um die Wechselwirkungen zwischen SDA und Organosilica-Verbindung zu verbessern. Die Produkte wiesen eine zweidimensional-hexagonale Anordnung von Mesoporen auf, aber keine strukturelle Ordnung innerhalb der Porenwände. Die Porengrößen der Materialien betrugen 62 \AA für das DT²-Typ-PMO und 58 \AA für das MT³-Typ-PMO. Die spezifischen Oberflächen der Materialien unterschieden sich dagegen deutlicher: Das DT²-Typ-PMO besaß eine Oberfläche von $1122 \text{ m}^2/\text{g}$, das MT³-Typ-PMO nur eine Oberfläche von $714 \text{ m}^2/\text{g}$. Auch wenn die Sorptionseigenschaften der Materialien viel versprechend erschienen, waren die Materialien thermisch nicht stabil und begannen, sich unter Luftatmosphäre bei einer Temperatur von 250 °C zu zersetzen.

Eine Übersicht über die in diesem Abschnitt vorgestellten PMOs mit aliphatischen organischen Resten ist in Tabelle 2 geben.

Tabelle 2: Übersicht über die in Kapitel 3.2.3.1 vorgestellten aliphatischen PMOs.

Vorläufer	SDA	Struktur	Mittlerer Porendurchmesser / Å	Spezifische Oberfläche / cm ² ·g ⁻¹	Literatur
1 und 2	CTAB	wurmartig	21 - 24	bis zu 1243	[MHBS99]
1	OTAC	hexagonal	31 ^a 27	750 ^a 1170	[IGFO99]
2	CTAB	hexagonal	39.4	637	[AMCO99]
1	EO ₃₉ BO ₄₇ EO ₃₉	hexagonal	10	750	[MKMJ02]
1	LGE53	hexagonal	79	854	[ChCh04]
1	F127 + KCl	Raumgruppe <i>Fm$\bar{3}m$</i>	56	796	[ZZZD05]
1	F127 + Na ₂ SO ₄ oder K ₂ SO ₄	Raumgruppe <i>Im$\bar{3}m$</i>	55	989	[GKHa03]
1	P123	Raumgruppe <i>Ia$\bar{3}d$</i>	62.8	605	[ZYTS05]
1	Brij 76	hexagonal	43 - 45	1000	[HCMF06]
1	OTAC + Brij 30	Raumgruppe <i>Pm$\bar{3}n$</i>	28	744	[KaIn02]
1	C ₁₆₋₃₋₁	Raumgruppe <i>Fm$\bar{3}m$</i> <i>P6mm</i> ^a	29	500 - 600 ^a	[LHAn05]
1	C ₁₆ MIB	hexagonal	21	810	[LLYL04]
1	C ₁₆ DMIB	hexagonal	19	817	[LLYL04]
3	P123 + NaCl	hexagonal	62	1122	[HuOz05b]
4	P123 + NaCl	hexagonal	58	714	[HuOz05b]

^a In Abhängigkeit der molaren Verhältnisse.

3.2.3.2 Aromatische periodisch mesoporöse Organosilicas

Während bei der Sol-Gel-Reaktion aromatischer Organosilica-Vorstufen wie z. B. BTEB (**5**) ohne zusätzliche SDAs nur Xerogele erhalten wurden (siehe Kapitel 3.2.2), gelang es analog zu den PMOs mit aliphatischen organischen Resten, mit Hilfe von Tensiden als SDAs aromatische PMO-Materialien zu synthetisieren. Das erste aromatische PMO-Material wurde von einer Gruppe um Ozin hergestellt [YACM99]. Als Edukte wurden BTEB oder 2,5-Bis(triethoxysilyl)thiophen (**6**) eingesetzt und CTAB als SDA verwendet. Unter stark basischen Bedingungen mit NH_3 als Base trat jedoch ein Bruch der Si–C-Bindungen innerhalb des Materials auf. Bei milderer sauren Bedingungen blieb der Großteil der Si–C-Bindungen zwar erhalten, es konnte aber nur eine schlechte Strukturierung des Materials erzielt werden. Erst durch Neutralisation der Reaktionsmischung mit anschließender Zugabe von NH_4F wurde ein gut strukturiertes hexagonales Material synthetisiert, das auch die aromatischen Gruppen in seinem Gerüst enthielt. Ebenfalls der Gruppe um Ozin gelang in einer Weiterentwicklung dieser Synthesemethode die Darstellung eines hexagonal-geordneten PMO-Materials mit einem Porendurchmesser von 23 Å, bei der BTEB-Derivate als Vorläufer-Moleküle eingesetzt wurden [TABO01].

Ein äußerst interessantes Material wurde von Inagaki *et al.* [IGOT02] mit BTEB als Organosilica-Vorstufe und OTAC als SDA unter basischen Bedingungen synthetisiert. Es zeigte mesoporöse Eigenschaften mit einem Porendurchmesser von 38 Å und einer spezifischen Oberfläche von 818 m^2/g . Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Verbindung traten einerseits drei Reflexe im unteren Winkelbereich ($< 5^\circ 2\theta$) auf, die auf ein zweidimensionales hexagonales Porensystem hinwiesen, zusätzlich traten jedoch auch vier weitere Reflexe bei höheren Winkeln auf. Aus diesen Reflexen schlossen die Autoren, dass das Material eine langreichweitige Ordnung innerhalb der Porenwände aufweisen müsste. Die Lage der Reflexe ließ auf eine periodische molekulare Struktur mit einem „Schichtabstand“ von 7.6 Å schließen, die entlang der Porenwände verläuft. Die Ergebnisse der Röntgen-Diffraktometrie konnten mittels TEM-Aufnahmen bestätigt werden: In Richtung der *c*-Achse war deutlich die hexagonale Anordnung der Poren erkennbar, während in Richtung der *a*-Achse parallel zueinander ausgerichtete Gitterbeugungslinien auftraten, die einen Abstand von 7.6 Å aufwiesen. Es handelte sich also um ein Material mit einer hexagonalen Porenanordnung und einer kristallähnlichen Ordnung der Porenwände. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie TEM-Aufnahmen des Produktes sind in Abbildung 15 dargestellt.

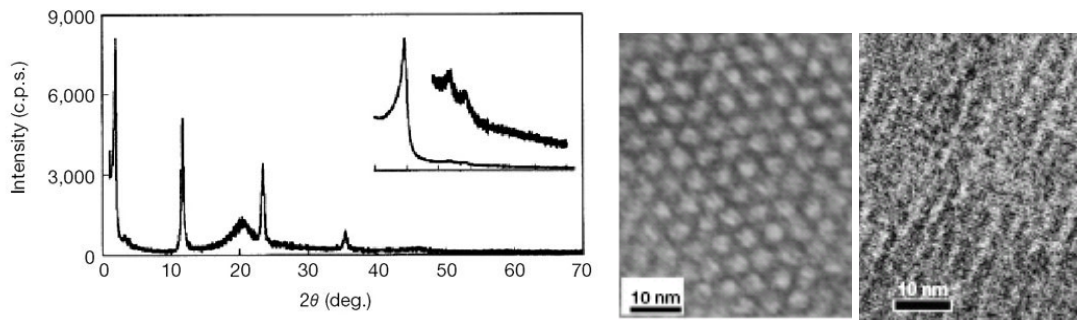


Abbildung 15: Röntgen-Pulverdiffraktogramm (links) und TEM-Aufnahmen (Mitte und rechts) des aus BTEB synthetisierten PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden [IGOT02]. Das mittlere Bild zeigt die hexagonale Porenanordnung in (001)-Richtung, auf dem rechten Bild sind Gitterbeugungslinien in den Porenwänden entlang der Porenachse aus (100)-Richtung erkennbar, die einen Abstand von 7.6 Å aufweisen.

Mit Hilfe von Strukturmodellierungen konnte ein Modell der Poren erstellt werden (siehe Abbildung 16): Sie bestehen danach aus einer schichtartigen Anordnung der SiO-Phenyl-SiO-Einheiten, wobei der Abstand zwischen zwei Si-Atomen, die ein Benzol-Molekül einschließen, nach diesem Modell 7.68 Å beträgt und somit sehr gut mit den Ergebnissen aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen übereinstimmt. Der Porendurchmesser beträgt nach dem Modell 38 Å und deckt sich damit ebenfalls mit den experimentellen Daten.

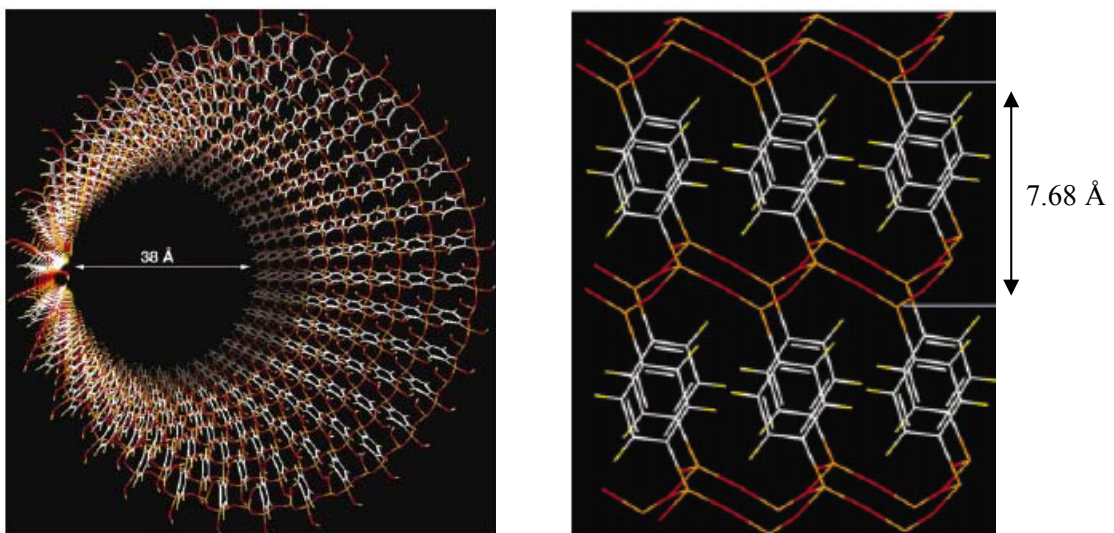


Abbildung 16: Links: Modell einer Pore des PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden. Die Benzolringe sind kreisförmig um die Poren herum angeordnet und werden von beiden Seiten von Silica-Ketten eingeschlossen. An die endständigen Si-Atome sind OH-Gruppen gebunden, so dass sich auf der Porenoberfläche Silanol-Gruppen befinden. Die hydrophoben Benzol-Schichten und die hydrophilen Silica-Schichten besitzen in Richtung des Kanals einen Abstand von 7.6 Å; rechts: schichtartige Anordnung der Silica- und Phenyl-Einheiten innerhalb der Porenwand mit einem Schichtabstand von 7.68 Å; Si: orange, O: rot, C: weiß und H: gelb [aus IGOT02].

Die Struktur blieb nach Entfernung der Tensid-Moleküle durch Extraktion erhalten. Das Material war bis zu einer Temperatur von 500 °C stabil, ehe sich die aromatischen Funktionen zersetzten. Voraussetzung für die gute Stabilität des Materials waren nach Ansicht der Autoren die starken Wechselwirkungen der Phenylfunktionen untereinander. Eine wichtige Eigenschaft des Materials im Hinblick auf Anwendungen z. B. als Katalysator bestand darin, dass die Phenylfunktionen für chemische Reaktionen zugänglich waren: Es gelang der Arbeitsgruppe, eine Sulfonierung der Poren an den aromatischen Funktionen durchzuführen.

Ebenfalls einer Gruppe um Inagaki gelang es, ein strukturell ähnliches Material zu synthetisieren, bei dem bereits während der Synthese eine Funktionalisierung der Porenwände stattfand [YKIN02]. Durch Co-Kondensation von BTEB und 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan ($\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) unter basischen Bedingungen mit einem Tensid als SDA wurde ein Material erhalten, das die gleichen Eigenschaften aufwies, wie das zuvor nur mit BTEB synthetisierte Material mit kristallähnlichen Porenwänden. Es trug jedoch an den hydrophilen Silica-Schichten Mercaptopropyl-Gruppen ($-(\text{CH}_2)_3\text{SH}$), die durch Oxidation in Propylsulfonsäuregruppen ($-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$) überführt werden konnten. Die Strukturierung des Materials blieb dabei erhalten und die Si-C-Bindungen wurden nicht gespalten. Der gleichen Gruppe gelang es, ein weiteres Material mit kristallähnlichen Porenwänden darzustellen, das statt einer Phenylgruppe eine Biphenylgruppe in seinen Porenwänden aufwies [KYIN02]. Die Synthese verlief analog zu der ursprünglichen Synthese, die mit BTEB durchgeführt wurde, doch statt BTEB wurde 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (**7**) eingesetzt. Es entstand ein vergleichbares Produkt mit einer hexagonalen Porenanordnung und einem schichtartigen kristallähnlichen Aufbau der Porenwände. Der Schichtabstand war jedoch deutlich größer und betrug laut Röntgen-Pulverdiffraktometrie 11.6 Å. Die Strukturmodellierung dieses Materials ergab, dass bei einem analogen Aufbau der Poren aus alternierenden Biphenyl- und Silica-Schichten der Abstand zwischen zwei Si-Atomen, die ein Biphenyl-Molekül einschließen, 11.9 Å betragen sollte, was gut mit den experimentellen Daten übereinstimmte.

Auch im Bereich der aromatischen PMOs wurden nichtionische Tenside als SDAs eingesetzt, um den Porendurchmesser der Materialien zu vergrößern. Goto und Inagaki [GoIn02] verwendeten das Triblock-Copolymer P123 als SDA in einer Synthese, in der BTEB als Organosilica-Vorstufe eingesetzt wurde. Es entstand ein Material mit hexagonaler Porenanordnung und einem Porendurchmesser von 60 Å. Damit wies das Mate-

rial zwar einen recht hohen Porendurchmesser auf, es traten aber keine kristallähnlichen Porenwände auf. Interessanterweise konnte die Ordnung des Produktes verbessert werden, indem das Material hydrothermal behandelt wurde. Gleichzeitig stieg auch der Porendurchmesser auf 74 Å deutlich an. Es konnte jedoch auf diese Weise kein Material mit kristallähnlichen Porenwänden synthetisiert werden, das einen derartig hohen Porendurchmesser aufwies. Wang *et al.* [WZSa03] verwendeten Brij 56 und Brij 76 als SDAs in einer Synthese mit BTEB als Organosilica-Vorstufe, konnten aber lediglich Materialien mit Porendurchmessern von 35 Å und 39 Å erhalten, die auch eine hexagonale Anordnung der Poren zeigten. Es trat eine geringfügige langreichweitige Ordnung der Porenwände auf, die in gewissem Maße vergleichbar mit kristallähnlichen Porenwänden war. Allerdings zeigten die Röntgen-Pulverdiffraktogramme nur wenige Reflexe, was darauf hinwies, dass die Strukturierung des Materials nicht so stark ausgeprägt war.

Weitere Entwicklungen auf dem Gebiet der aromatischen PMOs betreffen die Verwendung von Organosilica-Vorstufen, die zwar ebenfalls eine Phenylgruppe als organische Brücke tragen, aber nicht 1,4-verknüpft sind. Kuroki *et al.* [KAWK02] setzten das dreifach verbrückte Analogon des BTEB, 1,3,5-Tris(triethoxysilyl)benzol (TTEB, **8**), in einer Synthese mit Cetylpyridiniumchlorid (CPC) und CTAB als SDAs ein. Die Synthesen wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, unter denen die ersten organischen PMOs erfolgreich synthetisiert werden konnten [YACM99] (siehe Kapitel 2.2.2). Mit CPC konnte ein Material mit einer regelmäßigen, vermutlich hexagonalen Porenanordnung hergestellt werden. Es wies eine hohe spezifische Oberfläche von etwa 880 m²/g auf, doch die Poren waren mit einem mittleren Porendurchmesser von 22 Å recht klein und die Stickstoff-Sorptionsisothermen wiesen eher auf ein mikro- als auf ein mesoporöses Material hin. Mit dem zweiten Tensid CTAB konnte ein Material mit einem ebenfalls recht kleinen Porendurchmesser von 26 Å und einer sehr hohen spezifischen Oberfläche von 1110 m²/g erhalten werden, das jedoch keine langreichweitige Ordnung zeigte. Allerdings waren beide Materialien, die mit TTEB dargestellt wurden, thermisch stabiler als Materialien aus zweifach-verbrückten Edukten, da eine stärkere Verknüpfung zwischen dem organischen und dem anorganischen Teil des Materials auftritt. Trotz der interessanten Eigenschaften der Produkte gelang es nicht, ein gut strukturiertes Material mit kristallähnlichen Porenwänden aus einer dreifach-verbrückten Organosilica-Vorstufe zu synthetisieren. Zusätzlich versuchten die Autoren, bei gleichen Synthesebedingungen aus 1,3-BTEB (**9**) ein

gut strukturiertes PMO zu erhalten. Es entstand aber lediglich ein weniger strukturiertes Material, das dem aus TTEB synthetisierten Produkt stark ähnelte. Eine weitere Synthese eines aromatischen PMO-Materials, das eine 1,3-Verbrückung aufwies, wurde von Kapoor *et al.* [KYIN04] analog zu der Synthese durchgeführt, die mit 1,4-BTEB als Edukt zu einem Material mit kristallähnlichen Porenwänden geführt hatte [IGOT02]. Die Autoren wählten basische Bedingungen, anstatt wie Kuroki *et al.* unter sauren Synthesebedingungen zu arbeiten (siehe oben), da sie davon ausgingen, dass saure Bedingungen nicht dazu geeignet seien, dass sich die Phenylgruppen günstig anordnen würden. Interessanterweise erhielten sie auf diese Weise ein PMO-Material, das exakt die gleichen Eigenschaften zeigte wie das mit 1,4-BTEB synthetisierte Material. Strukturmodellierungen ergaben, dass dies nur dadurch möglich war, dass die Phenylfunktionen im 1,3-verbrückten Material im Vergleich zum 1,4-verbrückten Material etwas verdreht vorlagen. Außerdem waren die Si–O–Si-Bindungswinkel und die C–C-Doppelbindungslängen etwas unterschiedlich. Daraus ergibt sich ein großer Vorteil des Produktes im Vergleich zu dem 1,4-verbrückten PMO: Die Phenylfunktionen sind für chemische Reaktionen besser verfügbar, da sie durch ihre 1,3-Substitution aktiviert und sterisch weniger gehindert sind.

Als eine weitere Variante auf dem Gebiet der aromatischen PMOs setzten verschiedene Arbeitsgruppen Derivate des 1,4-BTEB als Organosilica-Vorstufen ein, die zwischen der Phenylgruppe und den Si-Atomen noch zusätzliche gesättigte oder ungesättigte aliphatische Reste tragen, so dass die organische Brücke zwischen den Si-Atomen deutlich verlängert wird. Hunks und Ozin [HuOz04] gingen davon aus, dass zur Synthese derartiger PMOs eine neue Synthesestrategie notwendig wäre, da durch den vergrößerten organischen Rest die Ladungsdichte des Silicas geringer würde, so dass die Wechselwirkungen zwischen Silica und dem Tensid als SDA schlechter würden. Außerdem wäre der Selbstordnungsprozess der aromatischen Vorläufer-Verbindungen durch zusätzliche aliphatische Reste gestört, da π - π -Wechselwirkungen der aromatischen Ringe untereinander erschwert würden. Den Autoren gelang es, derartige PMO-Materialien zu synthetisieren, die die Eigenschaften der starren aromatischen Brücken mit den Eigenschaften der flexiblen aliphatischen Brücken kombinieren. Als Organosilica-Vorstufen wurden 1,4-(Triethoxysilylmethyl)benzol (**10**), das zwischen Phenylrest und beiden Si-Atomen noch je eine Methylgruppe trägt, und α -*p*-Bis(triethoxysilyl)toluol (**11**), das zwischen Phenylrest und nur einem Si-Atom eine Methylgruppe trägt, verwendet. Die Autoren setzten Brij 56 als SDA unter sauren Syn-

thesebedingungen ein. Außerdem wurde NaCl als anorganisches Salz hinzugefügt, um eine Verbesserung der elektrostatischen Wechselwirkungen und der Wasserstoff-Brückenbindungen des Tensids mit dem Organosilica-Material zu gewährleisten ((S⁰)(XI)⁰-Mechanismus, siehe Kapitel 3.1). Zum besseren Vergleich der Materialien wurde unter gleichen Bedingungen eine Synthese mit BTEB durchgeführt. Alle drei Produkte wiesen ein zweidimensionales hexagonal-geordnetes System von Mesoporen auf. Das aus BTEB synthetisierte Produkt und das Produkt mit nur einer zusätzlichen Methylgruppe zeigten sehr ähnliche Eigenschaften: Bei beiden Materialien betrug der mittlere Porendurchmesser 29 Å und auch die spezifischen Oberflächen waren mit je etwa 1100 m²/g gleich. Bei dem Produkt, das an beiden Si-Atomen je eine zusätzliche Methylgruppe trug, waren sowohl der mittlere Porendurchmesser als auch die spezifische Oberfläche mit 24 Å bzw. 743 m²/g deutlich geringer.

Ein PMO-Material mit einem längeren aliphatischen Rest zwischen Phenylgruppe und Si-Atom wurde von Sayari und Wang [SaWa05] synthetisiert. Als Vorläufer-Molekül wurde 1,4-Bis[(*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl]benzol (BTEVB, **12**) verwendet und OTAC als SDA eingesetzt. Die Synthese fand unter basischen Bedingungen statt. Zum Vergleich wurde die gleiche Synthese ein zweites Mal ohne das Tensid als SDA durchgeführt. Das Produkt, das mit einem Tensid als SDA dargestellt wurde, wies ein zweidimensional-hexagonales Porensystem mit einem Porendurchmesser von 30.6 Å und einer BET-Oberfläche von 563 m²/g auf. Es besaß ebenfalls kristallähnliche Porenwände, die eine lamellare Ordnung mit einem Schichtabstand von 11.9 Å zeigten. Die Autoren gingen davon aus, dass sich die organischen Brücken innerhalb der Porenwände durch π - π -Wechselwirkungen parallel zueinander ausrichten. Es ist also im Gegensatz zu der Ansicht von Hunks und Ozin [HuOz04] möglich, auch mit Vorläufer-Molekülen, die eine längere organische Brücke besitzen, sehr gut strukturierte PMO-Materialien herzustellen, wenn man ionische Tenside unter basischen Bedingungen als SDAs einsetzt.

Das ohne SDA dargestellte Material wies zwar keine mesoskopische Ordnung auf, zeigte jedoch eine molekulare Ordnung der organischen Einheiten innerhalb der Porenwände. Allerdings war die spezifische Oberfläche des Materials mit 202 m²/g nur gering. Trotzdem zeigte sich, dass es auch ohne Tenside als SDAs möglich ist, PMO-Materialien mit einer gewissen Strukturierung und einer längeren organischen Brücke zu erhalten. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die in diesem Kapitel vorgestellten aromatischen PMOs.

3. Mesoporöse Silica- und Organosilica-Materialien

Tabelle 3: Übersicht über die in Kapitel 3.2.3.2 vorgestellten aromatischen PMOs.

Vorläufer	SDA	Struktur	Mittlerer Porendurchmesser / Å	Spezifische Oberfläche / $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Literatur
5 und 6	CTAB	hexagonal	20	1365	[YACM99]
5	OTAC	hexagonal, kristallähnliche Porenwände	38	818	[IGOT02]
7	OTAC	hexagonal, kristallähnliche Porenwände	35.4	869	[KYIN02]
5	P123	hexagonal	60	792	[GoIn02]
5	Brij 56	hexagonal	35	899	[WZSa03]
5	Brij 76	hexagonal	39	840	[WZSa03]
8	CPC	hexagonal	22	880	[KAWK02]
8	CTAB	ungeordnet	26	1110	[KAWK02]
9	OTAC	hexagonal, kristallähnliche Porenwände	30	861	[KYIN04]
10	Brij 56 + NaCl	hexagonal	24	743	[HuOz04]
11	Brij 56 + NaCl	hexagonal	29	1134	[HuOz04]
12	OTAC	hexagonal, kristallähnliche Porenwände	30.6	563	[SaWa05]
12	ohne	ungeordnet	nicht angegeben	202	[SaWa05]

3.2.4 Anwendungen von periodisch mesoporösen Organosilicas

PMOs als organisch-anorganische Hybridmaterialien sind dadurch charakterisiert, dass sie die Eigenschaften von organischen und anorganischen Materialien in einem einzigen Material kombinieren, wodurch eine Vielzahl von Anwendungen möglich sein sollte. Der große Vorteil der Verbindungen besteht darin, dass die organischen Funktionen durch kovalente Bindungen direkt in die Struktur des Materials eingebunden sind. Dadurch ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten im Rahmen der Katalyse, da bestimmte funktionelle Gruppen entweder direkt in das Material eingebaut sein können oder es möglich ist, die Porenoberflächen an den organischen Resten nachträglich zu modifizieren. Man erhält so ein poröses Material mit einer gut zugänglichen, großen Oberfläche und definiertem Porendurchmesser, das den entsprechenden Katalysator durch kovalente Bindungen auf der Oberfläche trägt. Inagaki *et al.* [IGOT02] gelang es beispielsweise, das PMO-Material mit kristallähnlichen Porenwänden, das Phenylreste als organische Funktionen enthielt (siehe Kapitel 3.2.3.2), an den Phenylgruppen zu sulfonieren, ohne dass die Struktur des Materials zerstört wurde. Dadurch enthielt das Material Sulfonsäuregruppen auf der Porenoberfläche, die für Katalyse zugänglich sind und leicht regeneriert werden können. Da die Säuregruppen Protonen tragen, könnte das Material auch als Elektrolyt für Brennstoffzellen eingesetzt werden. Ähnliche Anwendungsmöglichkeiten bietet ein Material, das ebenfalls von einer Gruppe um Inagaki synthetisiert werden konnte [YKIN02] (siehe Kapitel 3.2.3.2). Hier gelang während der Synthese eine Funktionalisierung der Porenoberfläche mit Mercaptopropylgruppen. Allerdings wurden nicht die Phenylgruppen funktionalisiert, sondern die Mercaptopropylgruppen waren direkt an die Silicium-Atome gebunden. Die Thiolfunktionen konnten nachträglich zu Propylsulfonsäuregruppen oxidiert werden, so dass das Material ebenfalls reaktive Säuregruppen auf der Porenoberfläche aufwies. Weitere viel versprechende Möglichkeiten bieten die bereits angesprochenen aromatischen PMO-Materialien, bei denen die Phenylreste nicht 1,4- sondern 1,3-verknüpft sind [KYIN04], so dass die Phenylreste für chemische Reaktionen besser zugänglich sind (siehe Kapitel 3.2.3.2).

Nicht nur für katalytische Anwendungen ist es interessant, PMO-Materialien mit verschiedenen organischen Funktionen darzustellen. Da die organischen Reste innerhalb des Materials gleichmäßig verteilt sind, ist es möglich, durch den Einbau optisch aktiver funktioneller Gruppen ein Material mit gezielten optischen Eigenschaften zu erhalten. Innocenzi und Lebeau beschreiben verschiedene Möglichkeiten, um organisch-anorganische Hybridmaterialien mit nichtlinear-optischen Eigenschaften zu erhalten

[InLe05]. Ein Beispiel ist die Verwendung von Azofarbstoffen, die auf unterschiedliche Weise in das anorganische Netzwerk eingebaut sein können (siehe Abbildung 17).

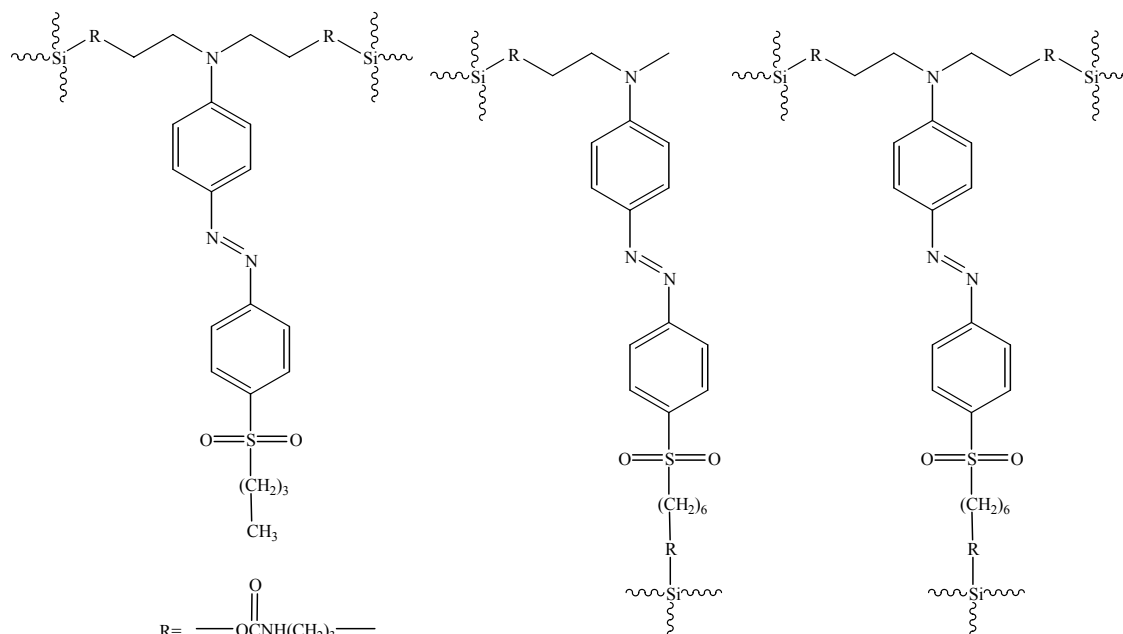


Abbildung 17: Beispiele für Azofarbstoffe innerhalb eines PMO-Materials [InLe05].

Wichtig für die spätere Anwendung eines PMOs ist die Morphologie der Verbindung. Aufgrund ihrer großen spezifischen Oberflächen und definierten Porendurchmessern sollten sich viele PMOs sehr gut als Adsorptionsmaterialien, Materialien für die Chromatographie oder Sensormaterialien eignen. Allerdings werden für diese Anwendungen jeweils unterschiedliche Morphologien benötigt. Der Großteil der beschriebenen PMOs liegt jedoch als Pulver vor oder besitzt eher unspezifische Morphologien, so dass Synthesebedingungen untersucht wurden, die nicht nur die Eigenschaften des Materials, sondern auch seine Morphologie steuern können. Lee *et al.* [LPCP01] synthetisierten beispielsweise aus BTME mit Octadecyltrimethylammoniumbromid als SDA ein PMO-Material, das je nach Reaktionsbedingungen unterschiedliche Partikelmorphologien aufwies, während das hexagonale Porensystem immer die gleiche Struktur beibehielt. So konnten lange wurm- und fadenförmige Partikel synthetisiert werden, die teilweise spiralartig ineinander verdreht waren. Einige Partikel waren wie Kreisel oder Muscheln geformt. In einem weiteren Artikel beschrieb die gleiche Arbeitsgruppe, dass die Morphologie dieser PMO-Materialien davon abhing, ob die Synthese unter statischen Bedingungen oder unter Rühren durchgeführt wurde [PLCC01].

Für eine Anwendung in der Chromatographie wäre es interessant, PMO-Materialien zu synthetisieren, die einerseits definierte Sorptionseigenschaften aufweisen

und andererseits aus sphärischen Partikeln gleicher Größe bestehen. Rebbin *et al.* [RJPF04] berichteten von der Synthese monodisperser sphärischer PMO-Partikel, die mit BTME als Organosilica-Vorstufe und Tetraalkylammoniumtensiden als SDAs unter basischen Bedingungen in einer modifizierten Stöber-Reaktion dargestellt wurden. Die Produkte wiesen enge Porenweitenverteilungen und eine hohe spezifische Oberfläche auf.

Kapoor und Inagaki [KAIN04] konnten sphärische PMO-Partikel aus BTEB mit Größen zwischen 0.6 μm und 1.0 μm herstellen, indem sie Tenside verschiedener Länge als SDAs einsetzten und als Base NH_3 verwendeten. Dabei zeigte sich, dass mit kürzeren Tensiden die Größenverteilung der Partikel homogener wurde. Die Bildung sphärischer Partikel hing stark von den Reaktionsbedingungen ab: Bei Verwendung von NaOH als Base oder bei hohen Tensid-Konzentrationen wurden keine sphärischen Partikel gebildet. Auch die Reaktionszeit spielte eine Rolle, da sich zunächst unförmige Teilchen bildeten, die sich erst nach drei bis vier Stunden zu sphärischen Partikeln zusammenlagerten.

Von Kim *et al.* wurde eine PMO-Synthese beschrieben, bei der die Partikelmorphologie durch Verwendung von Mikrowellen kontrolliert werden konnte [KCAK04]. Die Autoren verwendeten BTME als Edukt und Hexadecyltrimethylammoniumchlorid als SDA und erhitzen die Synthesemischung bei unterschiedlichen Temperaturen und verschiedenen Synthesenzeiten in einer Mikrowelle. Zum Vergleich wurden analoge Synthesen in einem Ofen durchgeführt. In beiden Fällen wurden mesoporöse Materialien mit kubischer Symmetrie erhalten, die keine Ordnung innerhalb der Porenwände aufwiesen. Auch die TEM-Aufnahmen ergaben keine Unterschiede zwischen den Produkten, sondern zeigten eine regelmäßige Anordnung von Poren gleicher Größe. Die REM-Aufnahmen der Produkte bewiesen jedoch Unterschiede in der Partikelmorphologie. Während die im Ofen synthetisierten Produkte eine octadecaedrische Form aufwiesen, bestanden die in der Mikrowelle hergestellten Produkte aus gleichmäßigen sphärischen Teilchen, die auch positiv auf ihre Verwendung als Material für HPLC-Säulen getestet wurden.

Eine weitere Möglichkeit, um PMO-Materialien für technische Anwendungen verwenden zu können, ist die Herstellung von Filmen. Es wurden bereits verschiedene Techniken erprobt, um PMO-Filme darzustellen, wie die Tauchbeschichtung (dip-coating), die Schleuderbeschichtung (spin-coating) oder die verdampfungsinduzierte Selbstaggregation (evaporation induced self-assembly, EISA) [HCMF06]. Derartige

Filme können als so genannte „low-k-Materialien“ in der Halbleiterindustrie Anwendung finden, da sie aufgrund ihres großen Porenvolumens und des großen organischen Anteils im Vergleich zu reinem SiO₂ eine geringe Dielektrizitätskonstante k aufweisen. Ohtani *et al.* [OGO105] beschreiben beispielsweise die Synthese eines freistehenden mesoporösen Organosilica-Films mit Hilfe der EISA-Technik, der mit BTEB als Vorstufe und Octadecyltrimethylammoniumchlorid als SDA hergestellt wurde.

Ein anderer Anwendungsbereich der PMO-Materialien besteht in der Herstellung von Nanodrähten. Die Gruppe um Fukuoka [FSG101] nutzte die unpolaren Eigenschaften eines PMO-Materials mit Ethan-Brücken aus, um reines Platin und Rhodium bzw. Mischungen aus beiden Metallen einzulagern, die aufgrund der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen der wässrigen Metallsalzlösung und der PMO-Oberfläche mit einer perlenkettenartigen Morphologie vorlagen. Besonders die Metallgemische zeigten interessante Eigenschaften, die vermutlich auf einen Größenquantisierungseffekt zurückzuführen waren.

Da die Entwicklung der PMO-Materialien erst am Anfang steht, gibt es zwar viel versprechende Anwendungsmöglichkeiten, die jedoch in den meisten Fällen noch nicht ausreichend erprobt sind. Trotzdem ist zu erwarten, dass aufgrund der vielfältigen Eigenschaften der PMOs viele der vorhergesagten Anwendungen verwirklicht werden können.

4. Methoden

4.1 Darstellung der Clathrasile

4.1.1 Hydrothermalsynthesen unter Gashochdruck

Die Hochdrucksynthesen wurden nach einer Methode durchgeführt, die für unseren Arbeitskreis zuerst von Pillep beschrieben wurde [Pill99]. Das von Pillep an der LMU München und später von Hartl [Hart02] verwendete Prinzip, durch Einkondensieren von Gasen hohe Drücke zu erzeugen, wird im weiteren Verlauf des Kapitels näher erläutert. Die verwendete Apparatur wurde von Hartl nach den Vorgaben von Pillep aufgebaut, inzwischen aber mehrfach verändert.

Abbildung 18 zeigt schematisch den vollständigen tatsächlich eingesetzten Aufbau. Es handelt sich um zwei getrennt voneinander verwendbare Apparaturen, mit der das Aufpressen der Gase auf insgesamt vier unterschiedliche Reaktionsmischungen erfolgen kann. Durch den Vorratsautoklav A1 werden die Reaktionsautoklaven R1 und R2 mit Gas befüllt, der Vorratsautoklav A2 befüllt die Reaktionsautoklaven R3 und R4. Die Vorrats- und Reaktionsautoklaven befinden sich alle in getrennten Stahlkabinen. In den Stahlkabinen ist ein Metallgestell angebracht, an dem der zugehörige Ofen befestigt ist. Der Ofen kann dadurch nach oben und nach unten bewegt werden.

Das Erzeugen von hohen Drücken verschiedener Gase beruht hier auf dem Prinzip, das gewünschte Gas durch Einkühlen mit flüssigem Stickstoff in ein gegebenes Volumen einzukondensieren, dieses Volumen abzuschließen und anschließend wieder auf Raumtemperatur zu erwärmen. Dabei geht das kondensierte Gas in den gasförmigen Zustand über und erzeugt somit einen hohen Druck, da das Volumen konstant bleibt. Voraussetzung für diese Methode ist, dass die verwendeten Gase bei der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff (-196 °C) flüssig oder fest sind. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Gase und ihre Schmelz- (T_m), Siede- (T_b) und Sublimationstemperaturen (T_s), sowie ihre kritischen Temperaturen (T_c).

4. Methoden

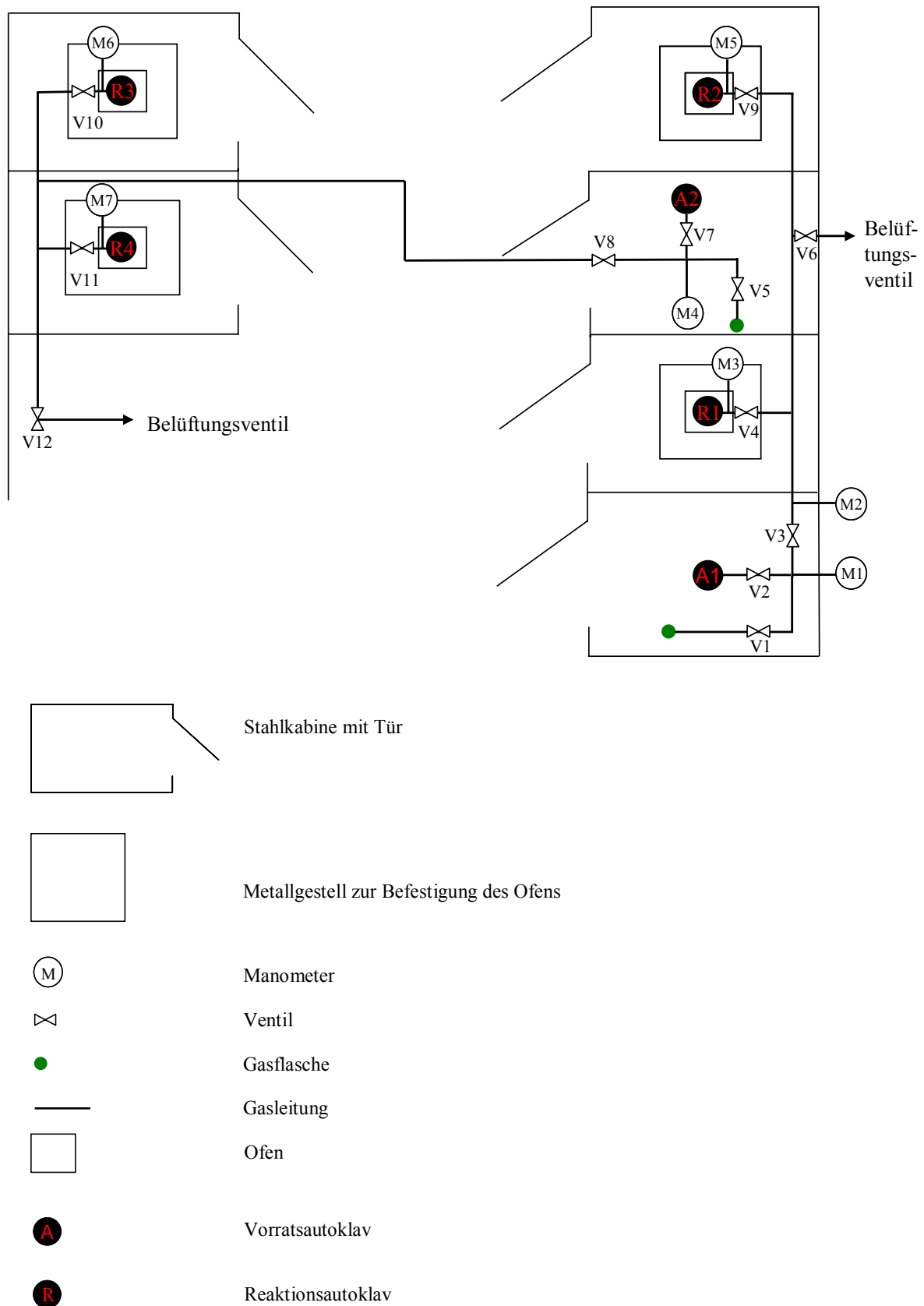


Abbildung 18: Schematische Darstellung der verwendeten Hochdruckapparatur.

Tabelle 4: Schmelz- (T_m), Siede- (T_b) und Sublimationstemperaturen (T_s), sowie kritische Temperaturen (T_c) der eingesetzten Gase [Lind06].

Gas	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_b / ^\circ\text{C}$	$T_s / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$
Ar	-189	-186	-	-122
Kr	-157.2	-152	-	-63.8
CO ₂	-56.6	-	-78.5	31
SF ₆	-50	-	-64	45.5
CF ₄	-184	-128	-	-45

Die Durchführung einer Hochdrucksynthese läuft nach dem folgenden Prinzip ab: Zunächst wird die Reaktionsmischung dargestellt (siehe Kapitel 4.1.3) und in ein Röhrchen aus Teflon oder Polyfluoralkoxy-Copolymer (PFA) gegeben, das ein Volumen von 10 mL besitzt (Abbildung 19, rechts). Dieses wird dabei zu etwa 80 % befüllt und anschließend mit einem Deckel verschlossen. Im Deckel befindet sich ein Loch mit einem Durchmesser von etwa einem Millimeter, um das Eindringen und Entweichen des Gases zu ermöglichen. Das Röhrchen wird in einen der Reaktionsautoklaven gestellt (Abbildung 19, links), dieser mit einem Deckel mit Gaszutritt und Ventil verschlossen (Abbildung 19, Mitte) und mit der Apparatur verbunden (Abbildung 20, links). Alle verwendeten Autoklaven bestehen aus V4A-Stahl (4571).



Abbildung 19: Hochdruckautoklav; links: geöffnet mit Reaktionsröhrchen; Mitte: geschlossen; rechts: Reaktionsröhrchen. Das Reaktionsröhrchen weist eine Länge von 9 cm auf.



Abbildung 20: Links: Reaktionsautoklav angeschlossen an die Hochdruckapparatur; rechts: Vorratsautoklav mit Verbindung zur Gasflasche.

Die gesamte Apparatur wird zu Beginn für kurze Zeit mit dem entsprechenden Gas gespült. Dann werden alle Ventile geschlossen und der entsprechende Vorratsautoklav A (Abbildung 20, rechts) mit flüssigem Stickstoff eingekühlt (Abbildung 21, links). Dazu wird die Gasflasche aufgedreht und die Ventile V1 und V2 bzw. V5 und V7 geöffnet, so dass das Gas in den Vorratsautoklaven einströmen und kondensieren kann. Das Einkondensieren des Gases lässt sich kontrollieren, indem das Hauptventil der Gasflasche geschlossen und das Manometer an der Gasflasche beobachtet wird: Wenn der Druck sinkt, so kondensiert das Gas ein. Nachdem der Vorratsautoklav gefüllt ist, wird das Ventil V1 bzw. V5 geschlossen und die Gasflasche zuge dreht. Danach entfernt man die Stickstoffkühlung und erwärmt den Vorratsautoklaven auf Raumtemperatur (Abbildung 21, rechts). Der resultierende Druck lässt sich am Manometer M1 bzw. M4 ablesen.



Abbildung 21: Einkühlen (links) und Erwärmen (rechts) des Vorratsautoklaven.

Anschließend werden die Ventile V3, V4 und V9 bzw. V8, V10 und V11 geöffnet und das Gas in den gewünschten Reaktionsautoklaven R eingelassen, wobei aus einem Vorratsautoklaven jeweils zwei Reaktionsautoklaven befüllt werden können. Danach wurden die Ventile wieder geschlossen. Der gesamte Vorgang wird gegebenenfalls mehrfach wiederholt, um einen genügend hohen Druck zu erreichen. Die Anlage ist für Drücke bis zu 4000 bar ausgelegt. Ist der gewünschte Druck auf dem Reaktionsautoklav erreicht, wird der zugehörige Ofen unter den Autoklaven geschoben, so dass er den Autoklaven komplett umschließt (Abbildung 22).



Abbildung 22: Reaktionsautoklav mit hochgeschobenem Ofen.

Die Innentemperatur des Ofens und damit die Temperatur des Autoklaven wird mit einem Thermoelement gemessen, das in den Ofen zwischen Ofenwand und Autoklav geschoben wird. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Ofen ausgeschaltet und so lange gewartet, bis der Autoklav wieder Raumtemperatur erreicht hat. Danach werden die Ventile V4, V9 und V6 bzw. V10, V11 und V12 geöffnet, um den entsprechenden Reaktionsautoklaven zu belüften. Anschließend wird der Autoklav von der Leitung abgeschraubt und geöffnet.

4.1.2 Hydrothermalsynthesen ohne Aufpressen von Gas

Für die Hydrothermalsynthesen ohne zusätzlichen Gasdruck verwendete man Autoklaven aus V2A-Stahl (4305) (siehe Abbildung 23). Die Reaktionsmischung wird dazu in ein Gefäß aus Teflon gefüllt (siehe Abbildung 23, links), das mit einem Deckel verschlossen und in den Autoklaven gestellt wird.

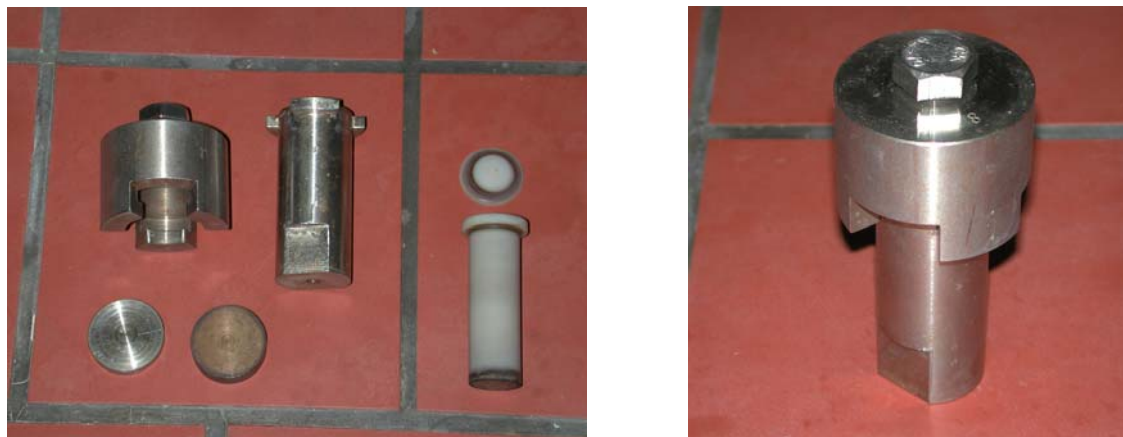


Abbildung 23: links: Autoklav aus Stahl mit Einsatzgefäß aus Teflon, rechts: verschlossener Autoklav. Das Teflongefäß besitzt eine Höhe von 6.5 cm.

Das Teflongefäß besitzt ein Volumen von etwa 8 mL und wird maximal zu 90 % befüllt. Die Durchführung der Synthesen erfolgte in einem Labor-Umluft-Trockenschrank (Modell UT6) der Firma Heraeus.

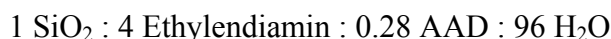
4.1.3 Synthesemethoden

Die für die im folgenden Abschnitt beschriebenen Synthesen verwendeten Chemikalien sind in Kapitel 4.3 aufgelistet. Zur Darstellung der Clathrasile wurden hauptsächlich zwei verschiedene Synthesemethoden eingesetzt, die im Folgenden als Ethylendiamin-Methode bzw. Fluorid-Methode bezeichnet werden. Die Ethylendiamin-Methode setzte man bei der Verwendung des SDAs 1-Aminoadamantan (AAD) oder des SDAs Pyrrolidin (PYR) ein, die Fluorid-Methode bei der Anwendung unterschiedlicher Cobaltoceniumkomplexe. Beide Methoden wurden einerseits bei Verwendung eines Gases als Co-SDA oder als alleiniges SDA eingesetzt, andererseits aber auch bei Synthesen ohne die Verwendung eines Gases. Die Vorschriften für die beiden Synthesemethoden wurden von Pillep übernommen [Pill99]; sie basieren auf in der Literatur [GGLi87, GFBe95] geschilderten Arbeiten. Ferner wurde eine weitere Synthesemethode bei der Verwendung des SDAs 1,3,5-Trioxan angewandt, die als basische Methode bezeichnet werden soll und von van de Goor übernommen wurde [Goor95]. Im Folgenden sind zunächst die allgemeinen Vorschriften für die Herstellung dieser Synthesegale aufgeführt.

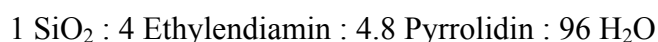
Die Liganden der Cobaltoceniumkomplexe werden als *cp* (Cyclopentadienyl) und *mecp* (1-Methyl-Cyclopentadienyl) bezeichnet.

Ethylendiamin-Methode unter Verwendung des SDAs AAD

Zu 5.0 mL (10.0 mmol) einer 2 molaren Ethylendiaminlösung wurden unter Rühren 0.106 g (0.7 mmol) AAD gegeben. Weiterhin unter Rühren wurden 0.375 mL (2.5 mmol) Tetramethoxysilan (TMOS) zugefügt. Das Gemisch ließ man etwa 30 Minuten lang in einem offenen Gefäß weiterrühren, wobei sich die Lösung leicht erwärmte und eine farblose Suspension bildete. Das molare Eduktverhältnis betrug:

*Ethylendiamin-Methode unter Verwendung des SDAs Pyrrolidin*

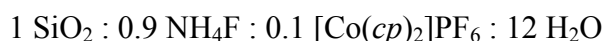
Zu 5.0 mL (10.0 mmol) einer 2 molaren Ethylendiaminlösung wurden unter Rühren 0.99 mL (12.0 mmol) Pyrrolidin gegeben. Weiterhin unter Rühren wurden 0.375 mL (2.5 mmol) TMOS zugegeben. Das Gemisch ließ man etwa 30 Minuten lang in einem offenen Gefäß weiterrühren, wobei sich eine schwach gelbliche, klare Lösung bildete. Das molare Eduktverhältnis betrug:

*Fluorid-Methode unter Verwendung des SDAs [Co(mecp)₂]⁺*

0.94 g (25.0 mmol) Ammoniumfluorid wurden in 6.25 mL destilliertem Wasser gelöst. Unter Rühren wurden 1 g (2.75 mmol) fein gemörsertes [Co(mecp)₂]PF₆ zugegeben, das sich darin nur wenig löste. Zu dieser Suspension gab man portionsweise unter Rühren mit einem Glasstab 1.75 g (28.75 mmol) gefällte Kieselsäure. Es entstand eine zähe gelbliche Masse. Das molare Eduktverhältnis betrug:

*Fluorid-Methode unter Verwendung des SDAs [Co(cp)₂]⁺*

0.94 g (25.0 mmol) Ammoniumfluorid wurden in 6.25 mL destilliertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gab man unter Rühren 0.94 g (2.75 mmol) [Co(cp)₂]PF₆, das sich darin nur wenig löste. Dann wurden unter Rühren mit einem Glasstab 1.75 g (28.75 mmol) gefällte Kieselsäure zugefügt. Es entstand eine gelbe, zähe Masse. Das molare Eduktverhältnis betrug:



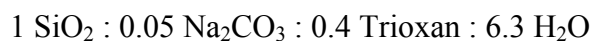
Fluorid-Methode in Gegenwart von Gasen ohne Verwendung eines zusätzlichen SDAs

0.94 g (25.0 mmol) Ammoniumfluorid wurden in 6.25 mL destilliertem Wasser gelöst. Anschließend wurden unter Rühren mit einem Glasstab 1.75 g (28.75 mmol) gefällte Kieselsäure zugegeben. Es entstand eine farblose, zähe Masse. Das molare Eduktverhältnis betrug:



Basische Methode unter Verwendung des SDAs Trioxan

0.16 g (1.5 mmol) Natriumcarbonat wurden in 3.4 mL destilliertem Wasser gelöst. Dann wurden unter Rühren 1.0 g (11.4 mmol) 1,3,5-Trioxan (TR) zugegeben und so lange gerührt, bis sich das gesamte Trioxan gelöst hatte. Anschließend wurde unter Rühren mit einem Glasstab 1.8 g (30.0 mmol) gefällte Kieselsäure zugefügt. Dabei entstand eine farblose zähe Masse. Das molare Eduktverhältnis betrug:



Bei einigen Synthesen traten amorphe Nebenprodukte auf. Um diese zu entfernen, wurden die Produktgemische für 30 Minuten in kalter 25 %iger Natriumhydroxidlösung oder für 10 Minuten in heißer 25 % iger Natriumhydroxidlösung gerührt, abfiltriert und mit destilliertem Wasser neutral gewaschen.

In Tabelle 5 ist eine Übersicht über die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Hydrothermalsynthesen gegeben. Ansätze, bei denen die Ethylendiamin-Methode verwendet wurde, sind mit „en“, diejenigen, bei denen die Fluorid-Methode Anwendung fand, mit „F⁻“ und diejenigen, bei denen die basische Methode verwendet wurde, mit einem „b“ gekennzeichnet. Der aufgesessene Gasdruck bei Raumtemperatur ist mit p_{RT} bezeichnet, p steht für den Gesamtdruck bei der Reaktionstemperatur T während der Synthesedauer t . Die Nomenklatur der Produkte erfolgt gemäß IUPAC-Empfehlungen [Trea03, CLEn03]. Die blau gekennzeichneten Synthesen wurden nicht selbst durchgeführt, sondern sind zum Vergleich aufgeführt und der angegebenen Literatur entnommen. Die Verbindung $[(\text{Co}(\text{mecp})_2)\text{F}(\text{CO}_2)_3][\text{SiO}_2]_{34}$ – **DOH** wurde zuerst von Hartl [Hart02] synthetisiert, jedoch im Rahmen dieser Arbeit und im Rahmen der vorhergehenden Diplomarbeit [Boke03] erneut synthetisiert und charakterisiert.

Tabelle 5: Reaktionsbedingungen der durchgeführten Hydrothermalsynthesen zur Darstellung von Clathrasilen.

SDA	Methode	Gas	$p_{\text{Kr}} / \text{bar}$	p / bar	$T / ^\circ\text{C}$	t / d	Produkt	Literatur
AAD	<i>en</i>	Ar	230	360	180	31	AAD, Ar _{2,9} [SiO ₂] ₃₄ – DOH	[Pill99]
AAD	<i>en</i>	Ar	400	450	185	28	AAD–Ar [SiO ₂] ₃₄ – DOH	
AAD	<i>en</i>	Ar	420	620	173	21	AAD–Ar [SiO ₂] ₃₄ – DOH	
AAD	<i>en</i>	Ar	50	50	175	14	AAD–Ar [SiO ₂] ₃₄ – DOH	
AAD	<i>en</i>	Ar	500	400	180	7	AAD–Ar [SiO ₂] ₃₄ – DOH	
[Co(<i>cp</i>) ₂] ⁺	F [–]	Ar	300	460	180	31	([Co(<i>cp</i>) ₂]F) _{0,9} Ar _{2,9} [SiO ₂] ₃₄ – DOH	[Pill99]
[Co(<i>mecp</i>) ₂] ⁺	F [–]	Ar	300	460	180	40	([Co(<i>mecp</i>) ₂]F) _{0,7} Ar _{4,1} [SiO ₂] ₃₄ – DOH	[Pill99]
TR	b	Ar	100	120	175	5	[TR–Ar] [SiO ₂] ₁₃₆ – MTN (kubisch)	
TR	b	Ar	120	120	183	38	[TR–Ar] [SiO ₂] ₁₃₆ – MTN (orthorhombisch)	
-	<i>en</i>	Ar	300	460	180	22	amorph	[Pill99]
-	F [–]	Ar	300	460	180	26	amorph	[Pill99]
-	F [–]	Ar	300	400	185	56	α-Quarz	
AAD	<i>en</i>	Kr	300	380	185	28	AAD–Kr [SiO ₂] ₃₄ – DOH	
AAD	<i>en</i>	Kr	420	700	182	21	AAD–Kr [SiO ₂] ₃₄ – DOH	
AAD	<i>en</i>	Kr	420	520	185	14	AAD–Kr [SiO ₂] ₃₄ – DOH	
AAD	<i>en</i>	Kr	400	700	182	7	AAD–Kr [SiO ₂] ₃₄ – DOH	
[Co(<i>cp</i>) ₂] ⁺	F [–]	Kr	150	n. e.	180	31	([Co(<i>cp</i>) ₂]F) _{0,9} Kr _{3,5} [SiO ₂] ₃₄ – DOH	[Hart02]
[Co(<i>cp</i>) ₂] ⁺	F [–]	Xe	60	n. e.	180	31	([Co(<i>cp</i>) ₂]F) _{0,9} Xe _{3,9} [SiO ₂] ₃₄ – DOH	[Hart02]
AAD	<i>en</i>	CO ₂	500	800	180	4	AAD–CO ₂ [SiO ₂] ₃₄ – DOH	
[Co(<i>cp</i>) ₂] ⁺	F [–]	CO ₂	50	190	178	28	[Co(<i>cp</i>) ₂]F–CO ₂ [SiO ₂] ₃₄ – DOH	
[Co(<i>mecp</i>) ₂] ⁺	F [–]	CO ₂	600	1000	175	22	([Co(<i>mecp</i>) ₂]F)(CO ₂) ₃ [SiO ₂] ₃₄ – DOH	
PYR	<i>en</i>	CO ₂	100	500	177	30	PYR–CO ₂ [SiO ₂] ₁₃₆ – MTN	
-	F [–]	CO ₂	50	450	175	61	α-Quarz	
AAD	<i>en</i>	SF ₆	30	30-40	174	20	AAD [SiO ₂] _{120/34} – DDR/DOH „Löcherkristalle“	
AAD	<i>en</i>	SF ₆	30	30	173	25	AAD [SiO ₂] _{120/34} – DDR/DOH	
AAD	<i>en</i>	SF ₆	30	30-40	182	21	AAD [SiO ₂] _{120/34} – DDR/DOH	
AAD	<i>en</i>	SF ₆	30	30-40	178	14	AAD [SiO ₂] _{120/34} – DDR/DOH	
AAD	<i>en</i>	SF ₆	30	30-40	180	7	AAD [SiO ₂] _{120/34} – DDR/DOH	
AAD	<i>en</i>	SF ₆	30	30-40	183	3	AAD [SiO ₂] _{120/34} – DDR/DOH	

4. Methoden

Fortsetzung Tabelle 5

SDA	Methode	Gas	$p_{\text{Kr}} / \text{bar}$	p / bar	$T / ^\circ\text{C}$	t / d	Produkt	Literatur
AAD	<i>en</i>	SF ₆	30	30-40	177	56	kein kristallines Produkt	
AAD	<i>en</i>	SF ₆	30	30-40	145	7	kein kristallines Produkt	
AAD ^a	<i>en</i>	SF ₆	30	30-40	150	25	kein kristallines Produkt	
- ^b	<i>en</i>	SF ₆	30	30-40	145	7	kein kristallines Produkt	
[Co(<i>cp</i>) ₂] ⁺	F ⁻	SF ₆	30	180	174	28	kein kristallines Produkt	
[Co(<i>mecp</i>) ₂] ⁺	F ⁻	SF ₆	20	20	175	28	kein kristallines Produkt	
-	F ⁻	SF ₆	20	150	179	59	[SF ₆] [SiO ₂] ₁₃₆ – MTN (tetragonal)	
-	<i>en</i>	SF ₆	30	120	173	42	[SF ₆] [SiO ₂] ₁₃₆ – MTN (tetragonal)	
AAD	<i>en</i>	CF ₄	320	600	181	29	[AAD-CF ₄] [SiO ₂] ₃₄ – DOH	
[Co(<i>cp</i>) ₂] ⁺	F ⁻	CF ₄	300	400	179	32	[[Co(<i>cp</i>) ₂]F] [SiO ₂] ₂₀ – AST	
[Co(<i>mecp</i>) ₂] ⁺	F ⁻	CF ₄	280	480	174	28	[[Co(<i>mecp</i>) ₂]F] [SiO ₂] ₃₄ – DOH	
-	F ⁻	CF ₄	200	300	170	61	α -Quarz	
AAD	<i>en</i>	-	-	n. e.	180	28	[AAD] [SiO ₂] _{120/34} – DDR/DOH	
AAD	<i>en</i>	-	-	n. e.	180	21	[AAD] [SiO ₂] _{120/34} – DDR/DOH	
AAD	<i>en</i>	-	-	n. e.	180	14	[AAD] [SiO ₂] _{120/34} – DDR/DOH	
AAD	<i>en</i>	-	-	n. e.	180	7	[AAD] [SiO ₂] _{120/34} – DDR/DOH	

^a Bei dieser Synthese wurde eine höhere AAD-Konzentration gewählt, die molaren Verhältnisse betragen 1 SiO₂:4 Ethylendiamin:0.45 AAD:96 H₂O.

^b Statt AAD wurden 3 mg DDR-Impfkristalle eingesetzt.

Die unter den Reaktionsbedingungen in der Reaktionsmischung gelöste Menge der eingesetzten Gase wurde mit Hilfe des Henrysche Gesetzes bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten kann näherungsweise folgendermaßen beschrieben werden [WBWi77]:

$$k_H = k_{H,\Theta} \cdot \exp\{[d \ln k_H / d(1/T)] \cdot (1/T - 1/T_\Theta)\} \quad (1)$$

mit:

k_H : Henry-Koeffizient bei Temperatur T

$k_{H,\Theta}$: Henry-Koeffizient bei $T_\Theta = 298$ K

T_Θ : 298 K

T : Temperatur

Es wurde folgende Form des Henryschen Gesetzes verwendet:

$$p_{\text{gas}} = b_{\text{aq}}/k_H \quad (2)$$

mit:

p_{gas} : Partialdruck des gelösten Gases

b_{aq} : Molalität des Gases in der Lösung

k_H : Henry-Koeffizient bei Temperatur T

In Tabelle 6 bis Tabelle 9 sind die berechneten Werte für die verschiedenen Gase mit Ausnahme des Gases CO_2 aufgeführt. Gleichung 2 kann nicht auf CO_2 angewendet werden, da das Gas mit dem Lösungsmittel Wasser zu Kohlensäure reagiert.

Tabelle 6: Henry-Koeffizienten und Molalitäten des Gases Argon bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. $k_{H,\Theta}$ (Argon) = $0.0014 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, $[d \ln k_H / d(1/T)]$ (Argon) = 1500 K [NIST07].

p / bar	$T / ^\circ\text{C}$	$k_H / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$	$b_{\text{aq}} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
50	175	0.00026	0.013
120	175	0.00026	0.031
120	183	0.00024	0.029
360	180	0.00025	0.090
400	180	0.00025	0.100
450	185	0.00024	0.109
460	180	0.00025	0.115
620	173	0.00026	0.163

4. Methoden

Tabelle 7: Henry-Koeffizienten und Molalitäten des Gases Krypton bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. $k_{H,\Theta}$ (Krypton) = $0.0025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, $[\text{d} \ln k_H / \text{d}(1/T)]$ (Krypton) = 1900 K [NIST07].

p / bar	$T / ^\circ\text{C}$	$k_H / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$	$b_{\text{aq}} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
380	185	0.00027	0.102
520	185	0.00027	0.140
700	182	0.00028	0.194
700	182	0.00028	0.194

Tabelle 8: Henry-Koeffizienten und Molalitäten des Gases SF₆ bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. $k_{H,\Theta}$ (SF₆) = $0.00024 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, $[\text{d} \ln k_H / \text{d}(1/T)]$ (SF₆) = 2400 K [NIST07].

p / bar	$T / ^\circ\text{C}$	$k_H / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$	$b_{\text{aq}} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
30	174	0.00002	0.0005
30	182	0.00001	0.0005
30	178	0.00002	0.0005
120	173	0.00002	0.0020
150	179	0.00002	0.0023

Tabelle 9: Henry-Koeffizienten und Molalitäten des Gases CF₄ bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. $k_{H,\Theta}$ (CF₄) = $0.00021 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, $[\text{d} \ln k_H / \text{d}(1/T)]$ (CF₄) = 1800 K [NIST07].

p / bar	$T / ^\circ\text{C}$	$k_H / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$	$b_{\text{aq}} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
300	170	0.00003	0.009
400	179	0.00003	0.011
480	174	0.00003	0.013
600	181	0.00003	0.016

4.2 Darstellung von Organosilica-Materialien

Die Darstellung von Organosilica-Verbindungen erfolgte unter Hydrothermalbedingungen analog zur Darstellung von Clathrasilen ohne Aufpressen von Gas (vergl. Kapitel 4.1.2) in Autoklaven aus V2A-Stahl (4305). Als Reaktionsgefäße dienten ebenfalls Gefäße aus Teflon. Für Reaktionsreihen bei gleicher Temperatur aber mit unterschiedlichen Zusammensetzungen des Reaktionsgemisches wurde ein Autoklavenblock aus V2A-Stahl (4305) verwendet [BeTi01] (siehe Abbildung 24 und Abbildung 25).



Abbildung 24: links: Autoklavenblock geschlossen mit zwei Einsatzgefäßen aus Teflon (beide geöffnet), rechts: Autoklavenblock geöffnet. Die Maße des Autoklavenblocks betragen 21 x 21 cm, die Einsatzgefäße besitzen eine Höhe von 2.5 cm und einen Innendurchmesser von 1.5 cm.

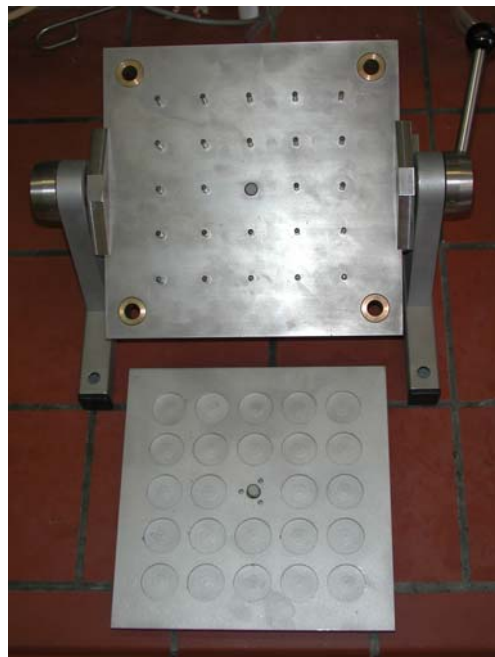


Abbildung 25: Halterung zum Entfernen der Einsatzgefäße aus dem Autoklavenblock.

Die Reaktionsmischungen wurden in Gefäße aus Teflon mit einem Volumen von etwa 2 mL gegeben, die mit einem Deckel verschlossen und statistisch verteilt in den Autoklavenblock gestellt wurden. Die Ansatzmengen wurden dabei so gewählt, dass die Füllmenge jeweils 1.5 mL betrug. Die Durchführung der Synthesen erfolgte in einem Labor-Umluft-Trockenschrank (Modell UT6) der Firma Heraeus.

Die Calcination eines Organosilica-Produktes wurde in einem Muffelofen (Modell LM 312.06) der Firma Linn Elektro Therm durchgeführt. Die Probe wurde dafür in einen offenen Porzellantiegel gegeben.

Die Synthesemischung zur Darstellung der Organosilica-Materialien wurde analog der Ethylendiamin-Methode zur Clathrasildarstellung gewählt (Kapitel 4.1.3), indem TMOS als Silica-Quelle teilweise oder vollständig durch Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB) ersetzt wurde. Als organische Zusätze wurden $[\text{Co}(\text{cp})_2]\text{PF}_6$ und AAD verwendet, es wurden aber auch Synthesen ohne Einsatz eines organischen Zusatzes durchgeführt. Bei einigen Synthesen wurde das Ethylendiamin durch ein anderes Amin bzw. durch eine andere Base ersetzt. Die Lösung des jeweiligenamins oder einer anderen Base wurde vorgelegt und darin gegebenenfalls der gewünschte organische Zusatz suspendiert. Als letztes wurden die entsprechenden Mengen BTEB und TMOS nacheinander unter Rühren zugegeben und das Gemisch für etwa 30 Minuten bei Raumtemperatur offen gerührt. Bei Verwendung des organischen Zusatzes AAD entstand eine farblose Suspension, bei Verwendung des organischen Zusatzes $[\text{Co}(\text{cp})_2]\text{PF}_6$ bildete sich eine gelbe Suspension aufgrund der gelben Farbe des Komplexes, und ohne Verwendung eines organischen Zusatzes entstand eine farblose Emulsion, da das BTEB nicht in Wasser löslich ist. Die Reaktionsmischungen, die für den Autoklavenblock dargestellt wurden, wurden direkt in den Autoklaveneinsätzen angesetzt; diese wurden dann auf einem Schüttler bei 400 Umdrehungen pro Minute 30 Minuten lang offen geschüttelt.

In den folgenden Tabellen sind die molaren Verhältnisse der Reaktionsgemische und die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Synthesen aufgeführt. Synthesen, die im Autoklavenblock durchgeführt wurden, sind mit einem „B“ gekennzeichnet. Synthesen, für die einfache Stahlautoklaven verwendet wurden, sind mit einem „A“ gekennzeichnet. Ethylendiamin wird in den folgenden Tabellen mit „*en*“ abgekürzt. Tabelle 10 zeigt die Ansätze, die mit BTEB und TMOS sowie Ethylendiamin als Base durchgeführt wurden.

Die eingesetzten Mengen wurden nach den Volumina der verwendeten Autoklaveneinsätze gewählt. Die Gesamtmenge der Flüssigkeiten entsprach dem Füllvolumen

des verwendeten Autoklaveneinsatzes, die Menge des Feststoffes (AAD oder $[\text{Co}(cp)_2]\text{PF}_6$) wurde entsprechend der molaren Verhältnisse angepasst. Das Füllvolumen eines Autoklaveneinsatzes für den Autoklavenblock beträgt 1.5 mL. Ein typischer Ansatz für eine Reaktion im Autoklavenblock lautet wie folgt:

- 1.360 mL 2M Ethylendiaminlösung (2.7 mmol)
- 0.055 mL BTEB (0.1 mmol)
- 0.082 mL TMOS (0.6 mmol)
- 0.042 g AAD (0.3 mmol)

Das Füllvolumen eines Autoklaveneinsatzes für die verwendeten einzelnen Autoklaven beträgt 5 mL. Ein typischer Ansatz für eine Reaktion in einem einzelnen Autoklaven lautet wie folgt:

- 4.160 mL 2M Ethylendiaminlösung (8.3 mmol)
- 0.838 mL BTEB (2.1 mmol)

Der Ansatz mit einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 4, der ohne Verwendung von TMOS und ohne Verwendung eines organischen Zusatzes bei 150 °C über 14 Tage synthetisiert wurde, wurde nach dem Trocknen für fünf Stunden bei 600 °C calciniert.

4. Methoden

Tabelle 10: Reaktionsbedingungen der durchgeführten Hydrothermalsynthesen zur Darstellung von Organosilica-Verbindungen mit Ethylendiamin als Base.

Me- thode	Organischer Zusatz	T / °C	t / d	Molare Verhältnisse				
				Organischer Zusatz	BTEB	TMOS	en	H ₂ O
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	3.0	1	6.0	27.0	650
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	1.0	1	1.30	9.0	217
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.75	1	0.75	6.50	156
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.60	1	0.20	5.20	125
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.50	1	-	4.17	100
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	2.0	1	6.0	27.0	650
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.70	1	1.30	9.0	217
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.50	1	0.75	6.50	156
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.40	1	0.20	5.20	125
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.30	1	-	4.17	100
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	1.0	1	6.0	27.0	650
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.30	1	1.30	9.0	217
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.25	1	0.75	6.50	156
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.20	1	0.20	5.20	125
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.17	1	-	4.17	100
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.40	1	6.0	27.0	650
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.13	1	1.30	9.0	217
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.10	1	0.75	6.50	156
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.08	1	0.20	5.20	125
B	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.07	1	-	4.17	100
A	[Co(cp) ₂] ⁺	150	14	0.80	1	-	8.0	193
B	AAD	150	21	3.0	1	6.0	27.0	650
B	AAD	150	21	1.0	1	1.30	9.0	217
B	AAD	150	21	0.75	1	0.75	6.50	156
B	AAD	150	21	0.60	1	0.20	5.20	125
B	AAD	150	21	0.50	1	-	4.17	100
B	AAD	150	21	2.0	1	6.0	27.0	650
B	AAD	150	21	0.70	1	1.30	9.0	217
B	AAD	150	21	0.50	1	0.75	6.50	156
B	AAD	150	21	0.40	1	0.20	5.20	125
B	AAD	150	21	0.30	1	-	4.17	100
A	-	150	14	-	1	-	8.0	193
A	-	150	14	-	1	-	4.0	96
A	-	150	35	-	1	-	4.0	96
A	-	150	7	-	1	-	4.0	96

Fortsetzung Tabelle 10

Me- thode	Organischer Zusatz	T / °C	t / d	Molare Verhältnisse				
				Organischer Zusatz	BTEB	TMOS	en	H ₂ O
A	-	150	14	-	1	-	3.0	72
A	-	150	14	-	1	-	2.0	48
B	-	150	19	-	1	-	20.0	481
B	-	150	28	-	1	-	20.0	481
B	-	150	19	-	1	-	9.80	236
B	-	150	19	-	1	-	6.60	161
B	-	150	19	-	1	-	5.0	120
B	-	150	19	-	1	-	1.0	24
B	-	150	19	-	1	-	0.50	12
B	-	150	19	-	1	-	0.10	2
B	-	150	14	-	1	-	0.50	12
B	-	150	14	-	1	-	0.40	9
B	-	150	14	-	1	-	0.30	7
B	-	150	14	-	1	-	0.20	5
B	-	150	14	-	1	-	0.10	2
B	-	150	14	-	1	-	-	20
B	-	150	14	-	1	-	-	5
B	-	150	14	-	1	-	-	0.1
A	-	40	14	-	1	-	4.0	96
A	-	50	14	-	1	-	4.0	96
A	-	60	14	-	1	-	4.0	96
A	-	80	14	-	1	-	4.0	96
A	-	100	14	-	1	-	4.0	96
A	-	120	14	-	1	-	4.0	96
A	-	170	14	-	1	-	4.0	96
A	-	175	14	-	1	-	4.0	96
A	-	175	21	-	1	-	4.0	96
A	-	180	14	-	1	-	4.0	96
A	-	190	14	-	1	-	4.0	96

Es wurden weitere Ansätze mit BTEB durchgeführt, bei denen das Ethylendiamin durch andere Amine oder Basen ersetzt wurde. Diese sind im folgenden Abschnitt aufgeführt. Die Durchführung verlief analog der Synthesen unter Verwendung von Ethylendiamin.

Synthese mit Kaliumhydroxid. In 4.0 mL (8.0 mmol) einer 2 molaren KOH-Lösung wurden unter Rühren 0.793 mL (2.0 mmol) BTEB gegeben, wobei eine farblose Emulsion entstand.

Synthese mit N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propylamin. In 4.0 mL (8.0 mmol) einer 2 molaren Lösung von N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propylamin wurden unter Rühren 0.793 mL (2.0 mmol) BTEB gegeben, wobei eine farblose Emulsion entstand.

Synthese mit 2-Aminobiphenyl. Es wurden 1.35 g (8.0 mmol) 2-Aminobiphenyl in 4.0 mL destilliertem Wasser suspendiert und unter Rühren 0.793 mL (2.0 mmol) BTEB zugegeben. Nach der Zugabe trat zunächst eine Phasentrennung zwischen dem BTEB und der Suspension auf, doch während des anschließenden Rührens mischte sich das BTEB mit der Suspension.

Synthese mit Anilin. Es wurden 0.729 mL (8.0 mmol) Anilin in 4.0 mL destilliertes Wasser gegeben, wobei ein Zwei-Phasen-Gemisch entstand. In dieses Gemisch wurden unter Rühren 0.793 mL (2.0 mmol) BTEB gegeben, das sich mit der organischen Phase mischte. Während des anschließenden Rührens entstand eine Emulsion aus der organischen und der wässrigen Phase.

Synthese mit 4-Aminoacetophenon. 1.12 g (8.32 mmol) 4-Aminoacetophenon wurden in 4.16 mL destilliertem Wasser suspendiert. Danach wurden 0.838 mL (2.112 mmol) BTEB unter Rühren zugegeben.

Synthese mit 6-Aminohexansäure. Es wurden 1.09 g (8.32 mmol) 6-Aminohexansäure in 4.16 mL destilliertem Wasser gelöst. Anschließend wurden 0.838 mL (2.112 mmol) BTEB unter Rühren zugegeben.

Synthese mit 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure. Es wurden 1.225 g (8.0 mmol) 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure in 4.0 mL destilliertem Wasser suspendiert und unter Rühren 0.793 mL (2.0 mmol) BTEB zugegeben.

Die Reaktionsbedingungen der Synthesen unter Verwendung unterschiedlicher Amine sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Reaktionsbedingungen der durchgeführten Hydrothermalsynthesen zur Darstellung von Organosilica-Verbindungen mit unterschiedlichen Basen und Aminen.

Me- thode	Amin oder Base	T/ °C	t / d	Molare Verhältnisse		
				BTEB	Amin oder Base	H ₂ O
A	KOH	150	14	1	4	111
A	N,N,N',N'- Tetramethyl-1,3- propylamin	150	14	1	4	83
A	2-Aminobiphenyl	150	14	1	4	111
A	Anilin	150	14	1	4	111
A	4-Aminoaceto- phenon	150	14	1	4	111
A	6-Aminohexansäure	150	14	1	4	111
A	4-Amino-3- hydroxybenzoesäure	150	14	1	4	111

Um zu ermitteln, ob die erhaltenen Produkte auch unter nicht hydrothermalen Bedingungen entstehen, wurde zunächst ein Ansatz nach einer Synthesemethode von Inagaki [IGOT02] durchgeführt. Anstelle der von Inagaki verwendeten Natriumhydroxidlösung wurde eine entsprechende Ethylendiaminlösung eingesetzt. Zunächst wurden 25.0 mL destilliertes Wasser und 1.7 mL (10.15 mmol) einer 6 molaren Ethylendiaminlösung zusammengegeben und auf 58 °C erhitzt. Anschließend wurden 0.95 g (2.43 mmol) Octadecyltrimethylammoniumbromid hinzu gegeben und so lange gerührt, bis sich der gesamte Feststoff gelöst hatte (etwa fünf bis zehn Minuten). Die Temperatur der Lösung wurde dabei auf 50-60 °C gehalten. Danach ließ man die Lösung auf 28 °C abkühlen und gab 1.0 mL (2.52 mmol) BTEB hinzu, wobei sich eine Emulsion bildete. Das Reaktionsgemisch wurde nun verschlossen für 20 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt, um das BTEB in der Lösung zu dispergieren. Dabei schien zunächst ein Feststoff auszufallen, der sich jedoch teilweise wieder löste, so dass eine farblose Suspension entstand. Dann wurde das Reaktionsgemisch für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich ein farbloser Feststoff in einer klaren, farblosen Lösung. Dieses Gemisch wurde langsam unter schwachem Rühren auf 95 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 20 Stunden belassen, ohne zu rühren. Nach Ablauf der Reaktionszeit bestand das Reaktionsgemisch weiterhin aus einem farblosen Feststoff in einer klaren, farblosen Lösung. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert, mit destilliertem

Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Bei dem Produkt handelte es sich um feines farbloses Pulver.

Nach der Charakterisierung wurde das Produkt extrahiert. Dazu wurden 0.7 g des Produktes in einem Gemisch aus 175.0 mL Ethanol und 5.3 mL Salzsäure (37 %) bei einer Temperatur von 70 °C sieben Stunden lang gerührt. Anschließend wurde das Produkt warm abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Weitere Ansätze unter nicht-hydrothermalen Bedingungen erfolgten in einer Apparatur, die aus einem Rundkolben mit Rückflusskühler bestand. Das Reaktionsgemisch wurde darin in einem Ölbad unter Rühren erhitzt. Es wurden jeweils 16.0 mL (8.320 mmol) einer 2 molaren Ethylendiaminlösung vorgelegt. Unter Rühren wurden 0.838 mL (2.112 mmol) BTEB zugegeben. Nachdem 30 Minuten bei offenem Kolben gerührt wurde, wurde der Rückflusskühler aufgesetzt und die Reaktionsmischung auf die entsprechende Temperatur erhitzt. Die Reaktionsbedingungen dieser Synthesen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Reaktionsbedingungen der durchgeführten Synthesen zur Darstellung von Organosilica-Verbindungen unter nicht-hydrothermalen Bedingungen.

$T / ^\circ\text{C}$	t / d	Molare Verhältnisse		
		BTEB	<i>en</i>	H ₂ O
70	14	1	4	96
80	14	1	4	96
80	21	1	4	96
95	14	1	4	96

Es wurden weitere Ansätze nach einer Synthesevorschrift von Sayari und Wang [SaWa05] durchgeführt, die leicht variiert wurde, indem zunächst als Organosilica-Vorstufe BTEB verwendet und in einem weiteren Ansatz die Base NaOH durch Ethylendiamin ersetzt wurde.

Zunächst wurden 5.0 mL (30 mmol) einer 6 molaren Natriumhydroxid-Lösung mit 52.2 mL destilliertem Wasser vermischt. Dann wurden 0.873 mL (2.2 mmol) BTEB unter Rühren hinzu gegeben, wobei sich eine farblose Emulsion bildete. Dieses Gemisch wurde im offenen Gefäß für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es entstand eine nahezu homogene Lösung, die in zwei gleiche Teile aufgeteilt wurde. Der eine Teil wurde in ein abgedecktes Becherglas gegeben, der andere Teil wurde in einen Autokla-

ven gefüllt. Beide Gefäße wurden für 22 Stunden bei 95 °C in einen Umluftofen gestellt.

Das Produkt, das sich im Becherglas bildete, bestand aus einem farblosen Feststoff, der am Boden des Becherglases festklebte und noch nicht vollständig trocken war. Allerdings war keine Lösung mehr im Becherglas vorhanden. Der Feststoff wurde aus dem Becherglas herausgekratzt und an der Luft bei Raumtemperatur vollständig getrocknet. Danach handelte es sich um einen farblosen, pulvrigen Feststoff.

Im Autoklav befand sich nach Ablauf der Synthesezeit hauptsächlich eine farblose klare Lösung. Lediglich an der Wand des Autoklaveneinsatzes hatte sich am oberen Rand des Flüssigkeitsspiegels wenig farbloser Feststoff gebildet, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde.

Ein analoger Ansatz wurde mit Ethylendiamin anstelle von NaOH durchgeführt. Dazu wurden 5.0 mL (30 mmol) 6 molare Ethylendiaminlösung mit 52.2 mL destilliertem Wasser gemischt. Dann wurden unter Rühren 0.873 mL (2.2 mmol) BTEB hinzu gegeben, wobei sich eine farblose Emulsion bildete, die im offenen Becherglas für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach Ablauf dieser Zeit blieb die Emulsion erhalten. Das Gemisch wurde ebenfalls in zwei gleiche Teile aufgeteilt, wobei der erste Teil in ein abgedecktes Becherglas, der zweite Teil in einen Autoklaven gegeben wurde. Beide Gefäße wurden für 22 Stunden bei 95 °C in einem Umluftofen gestellt.

Bei dem Produkt, das im Becherglas synthetisiert wurde, handelte es sich um einen pulvrigen, braunen Feststoff, der teilweise am Boden des Becherglases festgeklebt war. Es war keine Lösung mehr im Becherglas vorhanden, das Produkt war vollständig trocken.

Im Autoklav befand sich nach Ablauf der Synthesezeit ein schwach gelber Feststoff in einer gelblichen Lösung. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Es handelte sich danach um ein gelbes Pulver.

4.3 Verwendete Chemikalien

Die Chemikalien, die in den in diesem Abschnitt und in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Synthesen verwendet wurden, sind in Tabelle 13 aufgeführt.

4. Methoden

Tabelle 13: Eingesetzte Chemikalien aller Synthesen.

Chemikalie	Reinheitsgrad	Firma
Argon (Ar)	4.8	Linde Gas Deutschland
Krypton (Kr)	4.0	Linde Gas Deutschland
Tetrafluormethan (CF ₄)	3.5	Linde Gas Deutschland
Kohlenstoffdioxid (CO ₂)	Sonderqualität	Rommenhöller GmbH
Schwefelhexafluorid (SF ₆)	3.0	Linde Gas Deutschland
4-Aminoacetophenon (H ₂ NC ₆ H ₄ COCH ₃)	99 %	Aldrich
1-Aminoadamantan (C ₁₀ H ₁₇ N)	pract. ~ 97 %	Fluka
2-Aminobiphenyl (C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ NH ₂)	purum > 98 %	Fluka
6-Aminohexansäure (H ₂ N(CH ₂) ₅ CO ₂ H)	98 %	Aldrich
4-Amino-3-hydroxybenzoesäure (H ₂ NC ₆ H ₃ (OH)CO ₂ H)	<i>keine Angabe</i>	Aldrich
Ammoniumfluorid (NH ₄ F)	reinst	Riedel de Haën
Anilin (C ₆ H ₅ NH ₂)	99 %	Sigma
Bis(cyclopentadienyl)cobalt(III)-hexafluorophosphat ([Co(<i>cp</i>) ₂]PF ₆)	98 %	Aldrich
Bis(methylcyclopentadienyl)cobalt(III)-hexafluorophosphat ([Co(<i>mecp</i>) ₂]PF ₆)	<i>nicht bekannt</i>	<i>im Arbeitskreis hergestellt</i>
Bis(triethoxysilyl)benzol (C ₆ H ₄ (Si(OC ₂ H ₅) ₃) ₂)	96 %	Aldrich
Ethanol (C ₂ H ₆ O)	96 %	Kraul & Wilkening
Ethylendiamin (NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂)	puriss p. a. absolute > 99%	Fluka
Kaliumhydroxid (KOH)	chemisch rein	Riedel de Haën
Kieselsäure, gefällt (SiO ₂)	Cab-osil M5	Fluka
Natriumcarbonat (Na ₂ CO ₃)	purum p. a.	Fluka
Natriumhydroxid (NaOH)	<i>keine Angabe</i>	Acros Organics
Octadecyltrimethylammoniumbromid (C ₂₁ H ₄₆ BrN)	purum > 97 %	Fluka
Pyrrolidin (C ₄ H ₉ N)	99+ %	Acros Organics
Salzsäure (HCl)	25 %	Bayer Material Science
Tetramethoxysilan Si(OCH ₃) ₄	purum, > 98 %	Fluka
N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propylamin (C ₇ H ₁₈ N ₂)	99+ %	Acros Organics
1,3,5-Trioxan (sym.) (C ₃ H ₆ O ₃)	purum > 99 %	Fluka

4.4 Analytische Methoden

4.4.1 Lichtmikroskopie

Zur Durchführung der Lichtmikroskopie diente das Polarisationsmikroskop Axiolab von Zeiss. Die Fotos der untersuchten Kristalle wurden mit der am Mikroskop angebaute Digitalkamera Power Shot A80 von Canon aufgenommen. Das Objekt erscheint jeweils vor einem hellen Hintergrund, da der Durchlichtstrahlengang eingesetzt wurde. Die Aufnahmen wurden mit dem Programm Axiovision Version 4.3 von ZEISS bearbeitet.

4.4.2 Elektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Beschaffenheit der dargestellten Produkte und zur Analyse der Oberflächen wurden rasterelektronenmikroskopische und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen ausgewählter Proben angefertigt.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden am Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop JSM-6700F der Firma JEOL durch Dipl.-Chem. C. Menning und Dr. C. Wendt durchgeführt. Es wurde mit einer Betriebsspannung von 2 kV gearbeitet. Bei den REM-Aufnahmen der kristallinen Silica-Verbindungen wurde je nach zu untersuchender Probe ein Arbeitsabstand von 7.8 mm bis 8.2 mm gewählt und der LEI-Detektor (LEI: lower electron image) verwendet, der seitlich austretende Elektronen registriert. Bei den Aufnahmen der Organosilica-Verbindungen wurde ein Arbeitsabstand von 3 mm gewählt und der SEI-Detektor (SEI: secondary electron image) verwendet, der in das Linsensystem reflektierte Elektronen nachweist. Die zu untersuchende Probe wurde für die Durchführung der Aufnahmen auf spezielle Graphit-Träger aufgestreut.

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Fröba an der Justus-Liebig-Universität Gießen angefertigt. Die zu untersuchende Probe wurde zunächst in Ethanol gemörsert und das Material anschließend auf spezielle Kupfer-Träger aufgebracht. Die Aufnahmen wurden am Transmissionselektronenmikroskop CM 300 UT der Firma Philips durchgeführt.

4.4.3 Röntgenbeugung

4.4.3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie bei Raumtemperatur wurde zur Identifizierung der Kristallstruktur der dargestellten Verbindungen eingesetzt.

Die Vermessung der Clathrasile erfolgte in θ - 2θ -Transmissionsgeometrie. Bei dem verwendeten Gerät handelte es sich um ein Diffraktometer vom Typ StadiP der Firma STOE mit Ge-[111]-Monochromator in Transmission mit PSD (Position Sensitive Detector) und $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung. Die Messungen wurden in einem Messbereich von $4^\circ 2\theta$ bis $60^\circ 2\theta$ bei einer Schrittweite von $0.5^\circ 2\theta$ und einer Messzeit von 40 Sekunden pro Schritt durchgeführt. Die Probe wurde fein gemörsert und während der Messung in einem speziellen Probenträger zwischen zwei Kunststofffolien gehalten.

Die Messungen der Organosilica-Verbindungen erfolgten in θ - θ -Reflexionsgeometrie. Es wurde ein Diffraktometer der Firma STOE mit Szintillationszählrohr, Graphit-[002]-Sekundärmonochromator und energiedispersivem Zähler verwendet. Bei der eingesetzten Strahlung handelte es sich um $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Die Messungen wurden in einem Messbereich von $1^\circ 2\theta$ bis $50^\circ 2\theta$ bei einer Schrittweite von $0.02^\circ 2\theta$ und einer Messzeit von zwei Sekunden pro Schritt durchgeführt. Die zu messende Probe wurde fein gemörsert, in Stahlprobenträger gepresst und glatt gestrichen, um eine plane Oberfläche zu erhalten.

Zur Messung und Auswertung der Pulverdaten wurde das Programmpaket WinXPOW Version 1.08 der Firma STOE verwendet. Die Diffraktogramme der kristallinen Verbindungen wurden Untergrund-korrigiert und anschließend indiziert. Die Diffraktogramme der Organosilica-Verbindungen wurden nicht bearbeitet.

4.4.3.2 Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie wurde zur Identifizierung von Phasenumwandlungen ausgewählter kristalliner Produkte in Abhängigkeit der Temperatur verwendet. Es wurden Messungen in θ - θ -Reflexionsgeometrie am Diffraktometer der Firma STOE (siehe Kapitel 4.4.3.1) durchgeführt, wobei eine Tieftemperaturkamera TTK 450 der Firma Anton Paar eingesetzt wurde. Der Temperaturbereich betrug -50°C bis 200°C . Die Messungen wurden in einem Messbereich von $5^\circ 2\theta$ bis $50^\circ 2\theta$ bei einer Schrittweite von $0.02^\circ 2\theta$ und einer Messzeit von fünf Sekunden pro Schritt durchgeführt.

Außerdem erfolgten temperaturabhängige Messungen am Diffraktometer vom Typ StadiP der Firma STOE (siehe Kapitel 4.4.3.1) mit dem Hochtemperaturzusatz 0.65.3. Die gemörserten Proben wurden dafür in eine Quarzkapillare gegeben und im Debye-Scherrer-Modus vermessen. Der Temperaturbereich betrug 30 °C bis 650 °C. Die Messungen wurden in einem Messbereich von $12^\circ 2\theta$ bis $30^\circ 2\theta$ bei einer Schrittweite von $0.4^\circ 2\theta$ und einer Messzeit von 60 Sekunden pro Schritt durchgeführt.

4.4.3.3 Röntgen-Einkristallbeugung

Zur Bestimmung der Besetzung der Clathrasil-Käfige des Produktes $[(\text{Co}(\text{mecp})_2\text{F})(\text{CO}_2)_3][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ mit CO_2 -Molekülen wurde die Röntgen-Einkristallbeugung eingesetzt. Für die durchgeführten Messungen wurde ein IPDS (Imaging Plate Diffraction System)-Diffraktometer mit Bildplatte der Firma STOE verwendet. Bei der eingesetzten Strahlung handelte es sich um $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung. Die Betriebsspannung des Geräts betrug 50 kV, die Stromstärke betrug 30 mA. Zur Durchführung der Messung wurde der Einkristall auf einem Glasfaden aufgeklebt.

Die Messungen wurden von Dr. M. Wiebcke und Dr. R. Wartchow vorgenommen. Die Auswertung der Daten erfolgte ebenfalls durch Dr. M. Wiebcke mit Hilfe der Programme SHELXL-97 und SHELXS-97, die Teile der Softwarepakete WINGX und OSCAIL sind. Die Darstellung der errechneten Strukturen erfolgte mit dem Programm Diamond. Weitere Details zur Auswertung der gemessenen Daten sind in Kapitel 5.4.2.2 und im Anhang A 29 aufgeführt.

4.4.3.4 Rietveld-Methode

Mit Hilfe der Rietveld-Methode lassen sich Informationen über eine Kristallstruktur aus Pulverbeugungsdaten der Verbindung erhalten [PeZa05]. Sie stellt damit einen Vorteil gegenüber der Röntgen-Einkristallbeugung dar, weil für diese Methode Einkristalle in einer bestimmten Größe benötigt werden. Häufig ist es nicht möglich, entsprechende Einkristalle einer bestimmten Verbindung zu züchten. Voraussetzung für die Rietveld-Methode sind mit hoher Genauigkeit gemessene Pulverdiffraktogramme, die nur ein geringes Untergrundrauschen aufweisen, und ein annähernd richtiger Strukturvorschlag. Ziel der Methode ist es, durch Verfeinerung verschiedener Parameter die Kristallstruktur zu berechnen, so dass deren simuliertes Pulverdiffraktogramm genau dem tatsächlich gemessenen entspricht. Daraus erhält man unter anderem Informationen über interatomare Abstände oder atomare Verschiebungsparameter. In dieser Arbeit wurde die

Methode allerdings zu einem anderen Zweck angewendet. Bei mehrphasigen Systemen ist es möglich, durch die Verfeinerung eine quantitative Analyse der verschiedenen Phasen zu erhalten, wenn die Strukturen der unterschiedlichen Phasen bekannt sind. Zu verfeinernde Parameter im Rahmen der Rietveld-Methode betreffen beispielsweise den Untergrund des Diffraktogramms, die Form der Reflexe, die Abmessungen der Elementarzelle, die Atompositionen, die Besetzungsfaktoren und thermische Auslenkungsparameter.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Rietveld-Methode für eine quantitative Bestimmung von Kristallen, die aus zwei Strukturen aufgebaut sind, genutzt. Die Rechnungen wurden von Herrn PD Dr. T. M. Gesing mit Hilfe des Programms TOPAS der Firma Bruker durchgeführt. Die als Grundlage für die Rechnungen verwendeten Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden in θ - 2θ -Transmissionsgeometrie am Diffraktometer vom Typ StadiP der Firma STOE gemessen (siehe Kapitel 4.4.3.1). Die Messungen wurden in einem Messbereich von $5^\circ 2\theta$ bis $85^\circ 2\theta$ bei einer Schrittweite von $0.1^\circ 2\theta$ und einer Messzeit von 65 Sekunden pro Schritt durchgeführt.

4.4.4 Strukturmodellierung

Strukturmodellierungsstudien wurden als Ergänzung und Erweiterung der Ergebnisse der Röntgen-Einkristallbeugung verwendet, um die Besetzung der Clathrasil-Käfige mit Gastmolekülen zu bestimmen und die Positionen der Moleküle innerhalb der Käfige zu analysieren. An dieser Stelle sollen nur die grundsätzliche Beschreibung der Vorgehensweisen erläutert werden. Weitere Details finden sich in den folgenden Literaturstellen [Schn97, Jahn07]. Die Rechnungen wurden von Dr. A. M. Schneider durchgeführt.

Es wurde das Modellierungsprogramm CERIOUS2 von Accelrys, San Diego eingesetzt. In diesem Programm werden Kraftfelder verwendet, um die Positionen von Atomen und Ionen in globalen und lokalen Minima bzw. die zeitliche Entwicklung eines Moleküls oder eines Festkörpers zu simulieren. Dabei handelt es sich um Parametersätze, die entweder empirisch oder aus quantenmechanischen Daten abgeleitet wurden. Die so gefundenen Größen werden zur Beschreibung eines Systems auf der atomaren Skala verwendet. So können beispielsweise optimierte Bindungslängen und -winkel für ein vorgegebenes System ermittelt werden. Mit Hilfe eines Kraftfeldes ist es möglich, auf der Grundlage der Zusammensetzung und der Struktur der simulierten Verbindungen die Energie zu berechnen.

Zur Simulation von Festkörpern auf Basis von Siliciumdioxid in Verbindung mit organischen Molekülen diente das COMPASS-Kraftfeld (COMPASS: Condensed-phase Optimised Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies). Die Besonderheit des Kraftfeldes liegt darin, dass die Simulation von SiO₂ durch ein so genanntes „shell model potential“ erfolgt. Dabei werden insbesondere Anionen nicht nur durch eine Punktladung, sondern durch einen Kern mit positiver Ladung und eine Schale mit negativer Ladung dargestellt. Kern und Schale wechselwirken durch ein harmonisches Potential miteinander. Damit ist eine Trennung des positiven (Kern) und des negativen (Schale) Ladungsschwerpunktes möglich, wodurch die Simulation der Polarisierbarkeit eines Teilchens möglich wird. Shell model potentials sind besonders für die Simulation ionischer Verbindungen mit relativ hohen Koordinationszahlen geeignet; durch die Verwendung eines so genannten Drei-Körper-Terms für die Beschreibung von Bindungswinkeln hat sich dieses Modell auch für die Simulation von Verbindungen mit einem großen kovalenten Bindungsanteil als geeignet erwiesen.

Zur Untersuchung der in dieser Arbeit beschriebenen Systeme wurden neben Energieminimierungsstudien auch Berechnungen zur Moleküldynamik durchgeführt, mit denen die zeitliche Veränderung oder Entwicklung eines Systems beschrieben werden kann.

4.4.5 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie wurde einerseits verwendet, um SDAs oder Gasmoleküle als Gäste in Clathrasilen nachzuweisen, andererseits, um die Zusammensetzung der PMOs zu bestimmen. Die zu untersuchende Probe wurde dafür mit Kaliumbromid fein verrieben, in Tablettenform gepresst und in den Probenhalter eingespannt. Die Messung der Presslinge erfolgte im Transmissionsmodus, wobei Daten im Bereich von 400 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ aufgenommen werden konnten. Einige PMO-Proben wurden mit Hilfe der ATR-Technik (abgeschwächte Total-Reflexion) vermessen. Der IR-Strahl wird dabei durch einen Diamanten gelenkt. Ein kleiner Teil der Probe wird unbehandelt auf die Diamantoberfläche gegeben und mit einer speziellen Halterung fest angepresst. Mit dieser Technik konnten Daten im Bereich von 600 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ aufgenommen werden. Bei dem verwendeten Gerät handelte es sich um ein IR-Spektrometer der Firma Bruker vom Typ Tensor 27, das sowohl ein Modul zur Vermessung von KBr-Presslingen im Transmissionsmodus als auch eine ATR-Einheit besitzt. Die Auswertung der gemessenen Daten erfolgte mit der Software OPUS 5.0 der Firma Bruker.

4.4.6 ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe der ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie sollten die in Clathrasile eingelagerten CO_2 -Moleküle untersucht und nach Möglichkeit der CO_2 -Gehalt des Produktes $[(\text{Co}(\text{mecip})_2)\text{F}(\text{CO}_2)_3][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ bestimmt werden. Es wurden zwei verschiedene Messmethoden angewendet: die CP-MAS-Technik (CP: cross polarisation, MAS: magic angle spinning) und die CP-MAS-Technik in Verbindung mit einer speziellen Phasenmodulation (TPPM: two pulse phase modulation). Die CP-MAS-Technik wird eingesetzt, um hochaufgelöste Festkörperspektren aufzunehmen. Dabei lässt man die Probe mit hoher Geschwindigkeit um eine Achse rotieren, die mit dem Magnetfeld einen bestimmten Winkel einschließt, den „magischen Winkel“ (magic angle). Dadurch entspricht das an einem Pulver aufgenommene Spektrum im Prinzip dem Spektrum einer Lösung. Da die Spin-Gitter-Relaxationszeiten eines Kerns wie ^{13}C in einem Festkörper sehr hoch sind, wird die „cross polarisation“ verwendet. Dabei findet ein Polarisationstransfer von den Protonen der Umgebung auf die ^{13}C -Kerne statt, was zu einer Verringerung der Relaxationszeiten und einer Zunahme der Intensitäten der ^{13}C -Signale führt [HMZe91]. Bei CP-MAS-Experimenten ergeben sich aufgrund von Kopplungen zwischen ^{13}C - und ^1H -Kernen starke Linienverbreiterungen. Da je nach Anzahl benachbarter Kerne unterschiedliche Kopplungen auftreten, wird eine quantitative Auswertung der Spektren verhindert. Aus diesem Grund wird die TPPM-Technik verwendet. Dabei handelt es sich um eine Methode zur Beseitigung der heterogenen Kopplung durch Phasenmodulation während eines CP-MAS-Experimentes. Es erfolgen Radiofrequenz-Pulse einer bestimmten zeitlichen Länge, die zwischen zwei Phasen wechseln, welche durch einen Winkel φ getrennt sind. Durch Optimierung der Pulslängen und der Phasen wird die Auflösung der Signale und die Empfindlichkeit für ^{13}C -Kerne erhöht. Auf diese Weise werden die Linienbreiten stark reduziert und eine quantitative Analyse wird ermöglicht [BRAL95].

Die Spektren wurden von Herrn Dr. H. Koller an der Universität Münster gemessen. Die Messungen erfolgten an einem Gerät des Typs DSX-500 von Bruker. Die ^{13}C -Resonanzfrequenz beträgt bei dem eingesetzten Magnetfeld von 11.7 T 125.7 MHz. Es wurden Rotoren mit einem Außendurchmesser von vier Millimetern verwendet.

4.4.7 Thermoanalytische Messungen

4.4.7.1 Thermogravimetrie

Thermogravimetrische (TG-) Messungen wurden durchgeführt, um die Menge des in den Clathrasilen eingeschlossenen Gases zu bestimmen und um herauszufinden, ab welcher Temperatur die Gasatome bzw. -moleküle das Wirtgerüst verlassen. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis maximal 1000 °C bei einer Aufheizrate von 5 °C/min unter Sauerstoff-Atmosphäre oder Luft. Simultan zur Aufzeichnung der Thermogravimetrie-Messungen wurden Differenzthermoanalyse (DTA) -Messungen vorgenommen. Die Messungen wurden mit einem Gerät vom Typ Simultaneous Thermal Analyser 429 der Firma Netzsch durchgeführt. Als Probengefäße dienten spezielle Korundtiegel. Zur Auswertung der Messdaten wurde das Programm Proteus Thermal Analysis 4.3.1 der Firma Netzsch verwendet.

4.4.7.2 Differential-Thermokalorimetrie

Die Differential-Thermokalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) wurde bei ausgewählten Produkten zur Bestimmung der Temperaturbereiche, in denen Phasenumwandlungen auftreten, eingesetzt. Die Messungen wurden im Bereich von -170 °C bis 170 °C bei einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 °C/min durchgeführt. Es wurde ein Gerät vom Typ Differential Scanning Calorimeter Pyris 1 der Firma Perkin Elmer verwendet. Die Proben wurden in speziellen Aluminium-Pfännchen vermessen.

Die Durchführung der thermoanalytischen Messungen erfolgte durch B. Beißer und Dipl.-Chem. F. Heinroth.

4.4.8 Stickstoffsorptionsanalyse

Zur Bestimmung der Porengrößen und der spezifischen Oberflächen der Organosilica-Verbindungen diente die Stickstoffsorptionsanalyse. Als Modellsystem bei der Datenauswertung wurde die Isotherme nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) verwendet [BETe38]. Die Bestimmung der Porenweitenverteilung erfolgte mit Hilfe der Methode nach Barrett, Joyner, Halenda (BJH) durch Auswertung des Desorptionsastes der Isothermen [BJHa51, GrSi82]]. Dabei ergaben sich verschiedene Schwierigkeiten. Die BJH-Methode setzt voraus, dass das Material gleichmäßige, starre, zylindrische Poren besitzt. Während der Adsorption tritt Kapillarkondensation auf, die mit Hilfe der Kelvin-Gleichung beschrieben werden kann:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma v_L}{r_K RT}$$

p/p_0 bezeichnet den Relativdruck, γ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit innerhalb der Pore, v_L das molare Volumen der Flüssigkeit, r_K den mittleren Radius der Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur. Die Porenweitenverteilung wird anhand des Desorptionsastes der Isothermen bestimmt, wobei eine schrittweise Desorption angenommen wird.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit analysierten Proben treffen diese Annahmen nur zum Teil zu. Anhand der Form der Hysterese ließ sich keine Aussage über die Gestalt der auftretenden Poren treffen. Aus diesem Grund war es auch nicht möglich, eine andere Methode zur Bestimmung der Porenweitenverteilung anzuwenden. Da die angegebenen Literaturwerte der mittleren Porendurchmesser im allgemeinen jedoch durch die BJH-Methode bestimmt werden, wurden die mittleren Porendurchmesser der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen ebenfalls durch diese Methode ermittelt, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Bei dem verwendeten Gerät handelte es sich um das Gassorptionssystem Autosorb-1 der Firma Quantachrome. Die Probe wurde unbehandelt in einer speziellen Glaskapillare vermessen. Vor Beginn der Messung wurde die Probe bei 200 °C für 24 Stunden ausgeheizt. Zur Auswertung der Messdaten diente die Software Autosorb 1 der Firma Quantachrome.

5. Clathrasilsynthesen unter hohen Drücken

Bei Hydrothermalsynthesen von Clathrasilen wurden hohe Drücke verschiedener Gase in Kombination mit unterschiedlichen primären SDAs eingesetzt, um eine Auswirkung der Gase auf die Struktur des Produktes zu untersuchen und um zu ermitteln, ob das Gas als Hilfgas oder Co-SDA wirkt. Außerdem wurden die Gase auch auf ihre Wirkung als primäre SDAs getestet, indem kein zusätzliches (eigentliches) SDA während der Synthese verwendet wurde. In der folgenden Tabelle (Tabelle 14) ist eine Übersicht der verwendeten Gase mit den gleichzeitig eingesetzten primären SDAs und den daraus gebildeten Produkten dargestellt. Zum Vergleich sind zusätzlich die Ergebnisse analoger Synthesen ohne Verwendung eines hohen Gasdruckes aufgeführt. Da diese Synthesen zum Teil temperatur- und zeitabhängig sind, sind hier die entstehenden Produkte bei einer Synthesetemperatur von 180 °C und einer Synthesedauer von 28 Tagen dargestellt, da diese Bedingungen auch bei einem Großteil der Hochdrucksynthesen angewendet wurden.

Tabelle 14: Übersicht der erhaltenen Produkte aus den Hydrothermalsynthesen von Clathrasilen unter hohen Gasdrücken und unter Verwendung verschiedener primärer SDAs.

Gas / SDA	AAD	[Co(cp) ₂] ⁺	[Co(mecp) ₂] ⁺	Pyrrolidin	1,3,5-Trioxan	ohne
Ar	DOH [Pill99]	DOH [Pill99]	DOH [Pill99]	MTN [Pill99]	MTN	α-Quarz
Kr	DOH	DOH [Hart02]	-	-	-	MTN [Gies83]
Xe	-	DOH [Hart02]	-	-	-	MTN [Gies83]
CO ₂	DOH	DOH	DOH [Hart02]	MTN	-	<i>amorphes Produkt</i> α-Quarz
SF ₆	DOH/DDR	<i>amorphes Produkt</i>	<i>amorphes Produkt</i>	-	-	MTN
CF ₄	DOH	DOH AST NON	DOH <i>amorphes Nebenprodukt</i>	-	-	α-Quarz
ohne	DOH [Gies86a]	AST [GFBe95]	<i>kein Produkt</i> [GLFB95]	MTN [GGLi87]	SOD [Goor95]	-

5.1 Hoher Argon-Druck

In einer Doktorarbeit von Pillep [Pill99] wurden die ersten Hydrothermalsynthesen von Clathrasilen beschrieben, die unter einem hohen Argon-Druck durchgeführt wurden. Pillep konnte zeigen, dass Argon in Kombination mit den Cobalt-Komplexen $[\text{Co}(cp)_2]^+$ und $[\text{Co}(mecp)_2]^+$ als Co-SDA wirkt (siehe Kapitel 2.3.2), da in beiden Fällen die Struktur des Dodecasil 1H (DOH) gebildet wird, während unter den gleichen Synthesebedingungen ohne Verwendung eines hohen Argon-Druckes kein DOH entsteht [GFBe95, GLFB95]. In Kombination mit AAD als primärem SDA wirkt das Gas als Hilfsgas, da das Amin unter den gegebenen Synthesebedingungen auch ohne einen hohen Argon-Druck zu der Struktur des DOH führt [GGLi87], bei Verwendung von Argon jedoch deutlich besser ausgebildete DOH-Kristalle entstehen (siehe Kapitel 2.3.2). Die Rolle von Argon als Hilfsgas konnte im Rahmen dieser Arbeit durch eine Reproduktion der Synthese der Verbindung $[\text{AAD}, \text{Ar}_{2.9}][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ nach Pillep bestätigt werden. In Abbildung 26 sind rasterelektronenmikroskopische (REM-) Aufnahmen der Kristalle dargestellt, Abbildung 27 zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes. Die Synthesezeit dieses Produktes betrug 28 Tage. Außerdem wurden zeitabhängige Synthesen dieses Produktes mit kürzeren Synthesezeiten durchgeführt, die mit ähnlichen Synthesen unter Verwendung anderer Gasen bzw. ohne Einsatz eines Gases verglichen wurden (siehe Kapitel 5.5.1 bis 5.5.4). Dabei wurde ebenfalls deutlich, dass Argon unter hohem Druck als Hilfsgas wirkt.

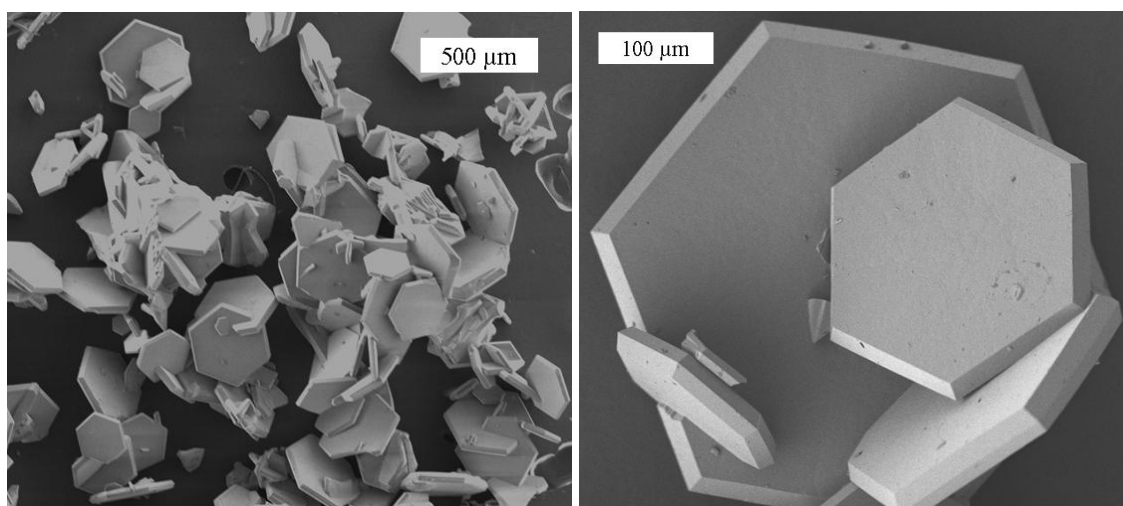


Abbildung 26: REM-Aufnahmen des Clathrasils $[\text{AAD} - \text{Ar}][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ synthetisiert nach Pillep [Pill99]; links: Übersicht über einen Teil des Produkts, rechts: einzelne Kristalle.

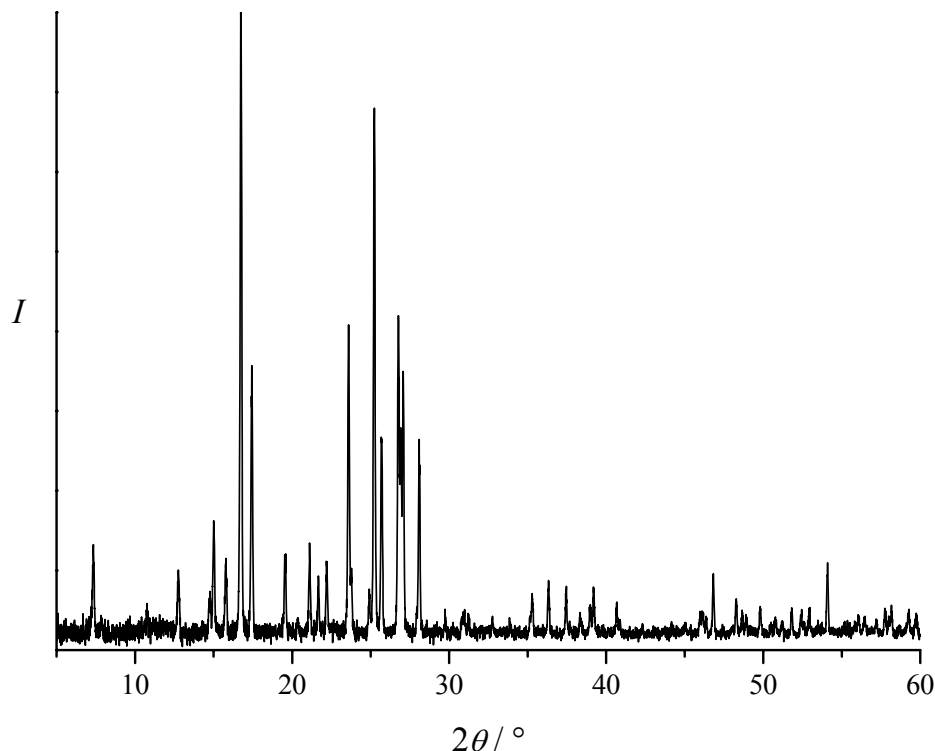


Abbildung 27: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Clathrasils $[\text{AAD}-\text{Ar}][\text{SiO}_2]_{34}-\text{DOH}$ synthetisiert nach Pillep [Pill99].

Wie bereits erläutert (siehe Kapitel 2.3.2), hängt der Einfluss des Gases mit der Struktur des DOH zusammen, die aufgrund ihrer unterschiedlich großen Käfige gut geeignet ist, sowohl die kleineren Gasatome als auch die großen SDA-Moleküle bzw. -Ionen einzuschließen. Pillep konnte ebenfalls zeigen, dass Argon auch bei anderen Strukturen als Hilfsgas dienen kann, wenn diese einen vergleichbaren Aufbau aus großen und kleinen Käfigen aufweisen. Er führte eine Synthese mit Pyrrolidin als primäres SDA unter hohem Argon-Druck durch und erhielt die Struktur des kubischen Dodecasil 3C (MTN). Pyrrolidin wirkt auch ohne zusätzlichen Gasdruck als SDA für die MTN-Struktur, die dann jedoch nicht kubisch sein muss, sondern in einer niedrigeren Symmetrie vorliegen kann (siehe Kapitel 5.1.1). Daher übernimmt Argon in dieser Synthese eine Rolle als Hilfsgas für die kubische Struktur des MTN. Diese Struktur erweist sich wie die des DOH als günstig für die Einlagerung von kleinen Gasatomen und großen SDA-Molekülen, da sie aus zwei verschiedenen Käfigarten aufgebaut ist: dem kleineren $[5^{12}]$ -Käfig, der ebenfalls in der DOH-Struktur auftritt, und dem größeren $[5^{12}6^4]$ -Käfig.

Pillep gelang es mit Hilfe einer selbst entwickelten volumetrischen Methode, den Gasgehalt der von ihm synthetisierten Clathrasile qualitativ zu bestimmen. Eine Übersicht ist in Tabelle 15 gegeben.

Tabelle 15: Volumetrisch bestimmte Gasgehalte der von Pillep synthetisierten Clathrasile [Pill99].

SDA	Struktur unter hohem Ar-Druck	Zusammensetzung des Ar-haltigen Produktes ^a
[Co(<i>cp</i>) ₂] ⁺	DOH	34 SiO ₂ · 0.9 C ₁₀ H ₁₀ FCo · 4.4 Ar
[Co(<i>mecp</i>) ₂] ⁺	DOH	34 SiO ₂ · 0.7 C ₁₂ H ₁₄ FCo · 4.1 Ar
AAD	DOH	34 SiO ₂ · 2 C ₅ H ₁₁ N · 2.9 Ar
Pyrrolidin	MTN	34 SiO ₂ · 2 C ₄ H ₉ N · 3.1 Ar

^a Die Zusammensetzungen sind zur besseren Vergleichbarkeit alle bezüglich 34 SiO₂ angegeben, da dies dem Elementarzelleninhalt des DOH entspricht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Ergebnisse von Pillep zum Einfluss des Gases Argon auf die Synthese von Clathrasilen einerseits ergänzt, indem weitere Synthesen unter hohem Argon-Druck durchgeführt wurden, und andererseits erweitert, indem der Einfluss anderer Gase auf die Synthese von Clathrasilen untersucht wurde. Die Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

5.1.1 Synthesen mit 1,3,5-Trioxan unter hohem Argon-Druck

Es wurde der Einfluss eines hohen Argon-Drucks auf die Clathrasilsynthese mit 1,3,5-Trioxan als primäres SDA untersucht, da 1,3,5-Trioxan ein zuverlässiges SDA für die Synthese des Silica-Sodaliths (SOD) darstellt [Goor95]. Weil diese Struktur nur aus einer Käfigart, dem β-Käfig, besteht, besteht die Möglichkeit, dass sich Argon in diesem Fall als Co-SDA erweist. Es sollte sich eine Struktur bilden, die unterschiedlich große Käfige besitzt, in die einerseits die Argon-Atome und andererseits die Trioxan-Moleküle eingeschlossen werden können. Tatsächlich ist ein derartiger Effekt zu beobachten. Die Hydrothermalsynthese mit Trioxan unter einem hohen Argon-Druck führt zur Struktur des kubischen MTN (siehe Kapitel 5.1). Abbildung 28 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der hergestellten Kristalle.

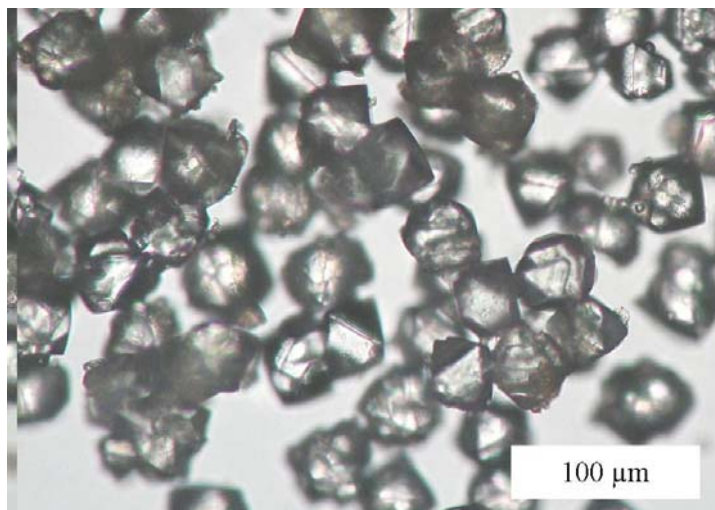


Abbildung 28: Lichtmikroskopische Aufnahme des Clathrasils [TR-Ar] [SiO₂]₁₃₆ – MTN.

Der [5¹²6⁴]-Käfig des MTN ist in der Lage, das große Trioxan-Molekül aufzunehmen, während der kleinere [5¹²]-Käfig - wie im Fall des Argon-haltigen DOH - die Argon-Atome enthält. Diese Schlussfolgerungen wurden jedoch nur aufgrund der Größenverhältnisse gezogen, die genauen Positionen der SDA-Moleküle und der Argon-Atome in der Struktur des MTN wurden experimentell nicht untersucht, da keine geeigneten Einkristalle vorhanden waren, um eine Röntgen-Einkristallstrukturanalyse durchzuführen. Mit den zur Verfügung stehenden Methoden konnte ebenfalls nicht direkt nachgewiesen werden, dass die Argon-Atome tatsächlich in die Struktur eingelagert wurden. Die IR-Spektroskopie zeigte allerdings, dass das Trioxan in der Struktur enthalten ist. Da unter den verwendeten Reaktionsbedingungen mit Trioxan als SDA ohne den Einfluss eines hohen Argon-Druckes die SOD-Struktur entsteht, ist die Tatsache, dass unter hohem Argon-Druck stattdessen die MTN-Struktur gebildet wurde, ein Beweis für den strukturdirigierenden Einfluss des Gases. Dies legt nahe, dass das Gas ebenfalls in die Struktur eingelagert sein muss. Allerdings ist die Gitterkonstante des Produktes mit 19.3310(16) Å kleiner als der Literaturwert des kubischen MTN von 19.402(1) Å, der mit Trimethylamin als SDA dargestellt wurde [Gies 84b], und kleiner als der Wert des ebenfalls kubischen MTN von 19.349(1) Å, der mit Pyrrolidin als SDA dargestellt wurde [KöFu95], obwohl eine Einlagerung von Gasen normalerweise eine Vergrößerung der Gitterkonstanten bewirkt. Trotzdem weist die thermogravimetrische Messung des Produktes auf einen hohen Argon-Gehalt hin. Dies wird im weiteren Verlauf dieses Abschnitts näher erläutert. Ein weiterer Nachweis für den Einfluss des Argons auf die Synthese zeigt sich, wenn eine längere Synthesezeit angewendet wird. Die Synthese wurde dazu unter gleichen Bedingungen, aber mit einer Synthesezeit von 38 Tagen statt von

fünf Tagen wiederholt. Das Produkt besaß die Struktur des MTN, die jedoch nicht kubische, sondern tetragonale Symmetrie aufwies. Gies beschrieb bereits bei der ersten Vorstellung der Struktur des MTN [Gies84b], dass die SDA-Moleküle einen Einfluss auf die Symmetrie des MTN haben: Enthielt der MTN nahezu sphärische Gastatome bzw. -moleküle wie Kr, Xe und $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, trat bei Raumtemperatur die kubische Symmetrie auf. Waren dagegen organische Moleküle wie Tetrahydrofuran (THF), Tetrahydrothiophen oder Piperidin als Gäste eingelagert, beobachtete der Autor eine niedrigere Symmetrie, die jedoch durch Erhitzen des Materials auf Temperaturen von 100 °C bis 120 °C wieder in eine kubische Hochtemperaturphase umgewandelt werden konnte. Beim Abkühlen war diese Umwandlung reversibel. Daraus lässt sich schließen, dass bei den in diesem Abschnitt vorgestellten Verbindungen trotz gleicher SDAs deshalb Produkte mit unterschiedlichen Symmetrien erhalten werden, weil die Dodecasile unterschiedliche Gehalte an SDA-Atomen bzw. Molekülen aufweisen. Dies wird durch die thermogravimetrischen Messungen der Produkte bestätigt. Geht man davon aus, dass in beiden Proben die großen Käfige der Struktur vollständig mit Trioxan-Molekülen besetzt sind und diese durch das Erhitzen an Luft vollständig abgebaut werden, ergibt sich für die Probe mit einer kurzen Syntheszeit bei einem Massenverlust von 23.8 % die Anzahl von 45.9 Ar-Atome pro Elementarzelle, für die Probe mit langer Syntheszeit bei einem Massenverlust von 8.2 % nur die Anzahl von 0.2 Ar-Atome pro Elementarzelle. Allerdings deuten die großen Unterschiede der errechneten Werte daraufhin, dass die Werte fehlerbehaftet sind. Dies hängt einerseits damit zusammen, dass nicht bewiesen ist, ob tatsächlich alle großen Käfige mit Trioxan besetzt sind, und andererseits damit, dass sich das Trioxan nicht komplett zu CO_2 und Wasser zersetzt hat, weil die Proben nach der Thermogravimetrie teilweise schwarz gefärbt waren, so dass sie noch Kohlenstoffreste enthielten. Thermogravimetrische Messungen sind daher für die Bestimmung des Gasgehaltes von Clathrasilen, die gleichzeitig noch andere SDAs enthalten, nur eingeschränkt geeignet, da es schwierig ist, die SDAs vollständig aus dem Gerüst zu entfernen. Man erhält lediglich einen Eindruck von der Größenordnung des Gasgehaltes. Trotzdem ist aus den thermogravimetrischen Messungen der Produkte, die mit Trioxan unter hohem Argon-Druck hergestellt wurden, ersichtlich, dass die Probe, die über einen kurzen Zeitraum synthetisiert wurde, deutlich mehr Argon-Atome enthält, so dass die kubische Symmetrie bevorzugt wird. Die Struktur des MTN enthält pro Elementarzelle 16 kleinere $[5^{12}]$ -Käfige und acht große $[5^{12}6^4]$ -Käfige. Das Argon-Atom weist einen kinetischen Durchmesser von 3.4 Å auf [Brec74]. Nimmt man an,

dass das Argon-Atom die Gestalt einer Kugel besitzt, resultiert daraus ein Volumen von 20.6 \AA^3 . Die kleinen $[5^{12}]$ -Käfige des MTN haben jeweils ein Volumen von etwa 80 \AA^3 [Pill99], so dass maximal etwa drei Argon Atome pro $[5^{12}]$ -Käfig eingelagert werden können. Bei einem Argon-Gehalt von 45.9 müssten also fast alle kleinen Käfige mit jeweils drei Argon-Atomen besetzt sein. Es ist in diesem Fall daher weiterhin wahrscheinlich, dass nicht alle großen Käfige mit Trioxan-Molekülen besetzt sind, sondern dass sie teilweise auch Argon-Atome enthielten. Bei längerer Synthesedauer ist der Argon-Gehalt deutlich geringer, so dass wahrscheinlich alle großen Käfige mit Trioxan-Molekülen besetzt sind und der Einfluss des Trioxans auf die Struktur zunimmt. Daher entsteht ein Produkt, das eine MTN-Struktur mit tetragonaler Symmetrie anstelle von kubischer Symmetrie aufweist. Diese Überlegungen unterstützen die Untersuchungen von Pillep [Pill99], dass Argon einerseits als Co-SDA agieren kann und andererseits als Hilfsgas die Bildung der kubischen MTN-Phase fördert (siehe Kapitel 5.1).

5.1.2 Phasenumwandlung des $[\text{TR} - \text{Ar}][\text{SiO}_2]_{136} - \text{MTN}$

Um zu ermitteln, ob die beobachtete Symmetrierniedrigung des mit längerer Synthesedauer hergestellten Produktes mit einer reversiblen, temperaturabhängigen Phasenumwandlung verbunden ist, wie es bei Verbindungen mit der Struktur des MTN, die organische Gastsubstanzen enthalten, häufig der Fall ist [CKPS91, TDRH93, KöFu95, KnDe97, KnDe98], wurden thermoanalytische Messungen (Differential-Thermoanalyse, DTA und Differential-Thermokalorimetrie, DSC) und temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Untersuchungen an diesem Produkt durchgeführt. Weder die DSC-Messungen noch die DTA-Messungen ergaben einen klaren Hinweis auf eine reversible Phasenumwandlung. Da aber eine Phasenumwandlung auch nicht völlig ausgeschlossen werden konnte, wurden bei verschiedenen Temperaturen Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Produktes aufgenommen. Dabei zeigte sich, dass zwischen $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $150 \text{ }^\circ\text{C}$ tatsächlich eine Phasenumwandlung von der tetragonalen Symmetrie (Raumgruppe $I4_1/a$) zur kubischen Symmetrie (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$) auftritt, da sich die tetragonalen (004)- und (220)-Reflexe bei $18.20 \text{ }^\circ 2\theta$ und $18.35 \text{ }^\circ 2\theta$ bei Erhöhung der Temperatur zu einem Reflex zusammenfügen [KnDe98]. Dabei handelt es sich dann um den kubischen (400)-Reflex, der bei einer Temperatur von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $18.26 \text{ }^\circ 2\theta$ auftritt (siehe Abbildung 29). Es ist für diese Phasenumwandlung typisch, dass die beiden tetragonalen Reflexe mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 2 auftreten [KöFu95, KnDe98]. Die Indizierung und Verfeinerung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme der

Phasen, die eine tetragonale Symmetrie aufwiesen, ließen sich in der Raumgruppe $I4_1/a$ durchführen. Die Phasen mit kubischer Symmetrie ließen sich in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ indizieren und verfeinern.

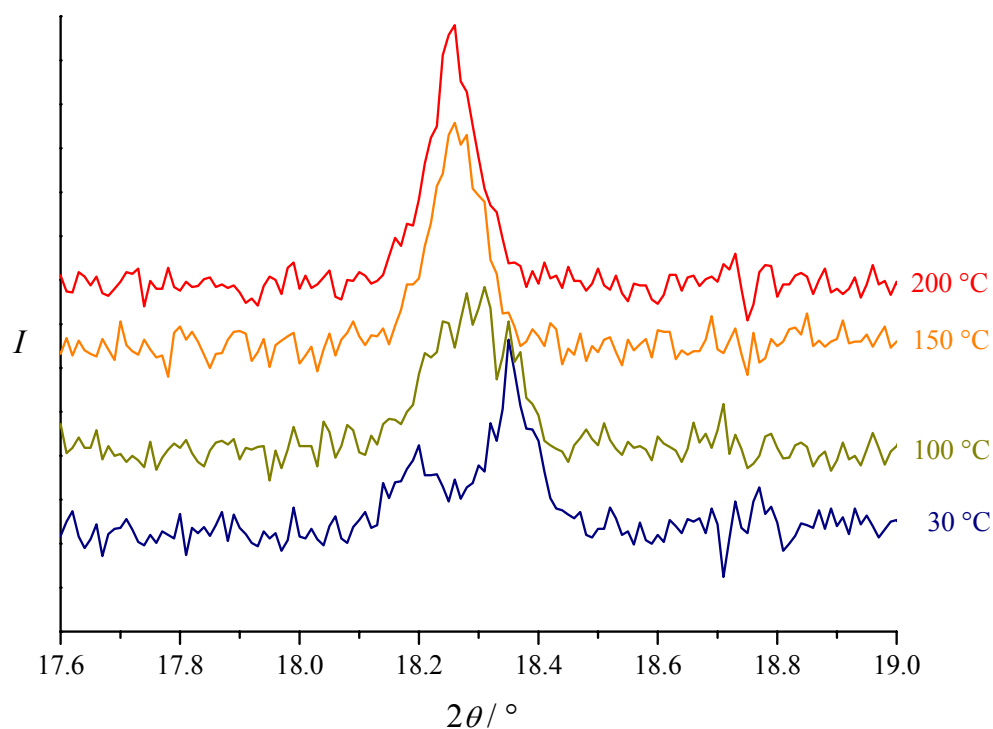


Abbildung 29: Ausschnitte aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen des $[\text{TR-Ar}] [\text{SiO}_2]_{136} - \text{MTN}$ bei Temperaturen von 30 °C bis 200 °C: Die tetragonalen (004)- und (220)-Reflexe fügen sich bei hohen Temperaturen zum kubischen (400)-Reflex zusammen.

Derartige Phasenumwandlungen wurden bereits für verschiedene Verbindungen des MTN-Typs in einer Reihe von Arbeiten beschrieben (Chae *et al.* [CKPS91], Tse *et al.* [TDRH93], Könnecke und Fuess [KöFu95], Knorr und Depmeier [KnDe97, KnDe98]). Die Temperatur der Phasenumwandlung hängt dabei von der Größe und der Art des Gastmoleküls des MTN ab. Chae *et al.* stellten fest, dass die Phasenumwandlung bei umso höheren Temperaturen stattfindet, je größer das eingeschlossene Gastmolekül ist. Tse *et al.* vermuteten, dass die Symmetrie des Kristalls von der Orientierung und der Bewegung der Gastmoleküle innerhalb der Käfige abhängt. Danach sind große Moleküle bei niedrigen Temperaturen in ihrer Bewegung eingeschränkt und nehmen Vorzugsorientierungen an, die zu einer Verzerrung der Elementarzelle führen. Knorr und Depmeier [KnDe97] konnten als Ursache für die Phasenumwandlung von der kubischen zur tetragonalen Symmetrie die Drehung und gleichzeitige Verkippung eines Tetraeders innerhalb der Fünfringe des $[5^{12}]$ -Käfigs bestimmen, verbunden mit einer Volu-

menabnahme der Struktur. In Bezug auf das untersuchte Produkt [TR-Ar] $[\text{SiO}_2]_{136}$ -MTN lässt sich daraus schließen, dass sich das SiO_2 -Gerüst durch eine tetragonale Verzerrung dem primären SDA Trioxan angepasst hat. Ähnliche Effekte wurden von van de Goor auch für eine Reihe von Silica-Sodalithen beschrieben [Goor95, BBFG96, BBFG97]. Möglicherweise ist die Einlagerung der Argon-Atome in die kleineren $[5^{12}]$ -Käfige des MTN durch die geänderte Symmetrie nicht mehr begünstigt, so dass weniger Argon-Atome in die Struktur eingeschlossen werden.

5.1.3 Argon als alleiniges SDA

Es sollte ebenfalls überprüft werden, ob Argon ohne ein weiteres primäres SDA auch selbst die Bildung von Porosilen hervorrufen kann. Pillep [Pill99] führte dazu erste Untersuchungen durch, in dem er zwei Synthesegele, die kein primäres SDA enthielten, einem hohen Argon-Druck aussetzte. Die Synthesegele wurden mit Hilfe der Fluorid- und der Ethylendiamin-Methode hergestellt (siehe Kapitel 4.1.3). Die Syntheszeit betrug im Fall des fluoridhaltigen Gemisches 26 Tage, im Fall des mit Ethylendiamin hergestellten Gemisches 22 Tage. In beiden Fällen konnte Pillep nur amorphe Produkte erhalten. Daher wurde nun eine Synthese unter hohem Argon-Druck nach der Fluorid-Methode über einen längeren Zeitraum durchgeführt. Nach einer Syntheszeit von 56 Tagen konnte tatsächlich ein kristallines Produkt erhalten werden, bei dem es sich jedoch um α -Quarz handelte. Da dies die thermodynamisch stabile Phase des SiO_2 darstellt, ist ein alleiniger strukturdirigierender Effekt des Argons auszuschließen.

Diese Untersuchungen bestätigen und ergänzen die Ergebnisse von Pillep [Pill99], dass Argon als Co-SDA und als Hilfsgas für die Bildung von DOH in Kombination mit verschiedenen primären SDAs dienen kann. Es konnte zudem gezeigt werden, dass es zusammen mit anderen primären SDAs auch die Bildung der Struktur des MTN als Co-SDA auslösen oder als Hilfsgas fördern kann. Entscheidend für die Funktion des Argons ist, dass es mit Hilfe des primären SDAs möglich sein muss, eine Struktur zu bilden, die gleichzeitig Platz bietet für das große SDA-Molekül und das kleine Gasatom. Argon kann jedoch nicht als alleiniges SDA wirken.

5.2 Hoher Krypton-Druck

Im Gegensatz zu Argon konnte eine strukturdirigierende Wirkung des Gases Krypton als alleiniges SDA bereits von Gies nachgewiesen werden [Gies83], wobei es unter hohen Drücken von etwa 150 bar als SDA für die Struktur des MTN diene. Bei niedrigeren Drücken zwischen 40 bar und 60 bar bildete sich Melanophlogit. Weitere Untersuchungen der Rolle dieses Gases als Co-SDA beschränkten sich auf die Kombination mit dem $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ -Kation [Hart02] und AAD (im Rahmen dieser Arbeit) als primäre SDAs. Es zeigte sich, dass Krypton einen ähnlichen Einfluss auf die Synthese ausübt wie Argon: Bei Verwendung des $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ -Kations erwies sich das Gas als gutes Co-SDA für die Struktur des DOH. Mit AAD als primäres SDA wirkte Krypton als Hilfsgas. Die REM-Aufnahmen dieses Produktes (siehe Abbildung 30) zeigen jedoch, dass die Wirkung als Hilfsgas nicht so stark ausgeprägt ist wie bei Synthesen unter hohem Argon-Druck: Die Kristalle sind kleiner und nicht so gleichmäßig gewachsen. Außerdem traten bei der Synthese geringe Mengen eines unbekanntes Nebenprodukts auf.

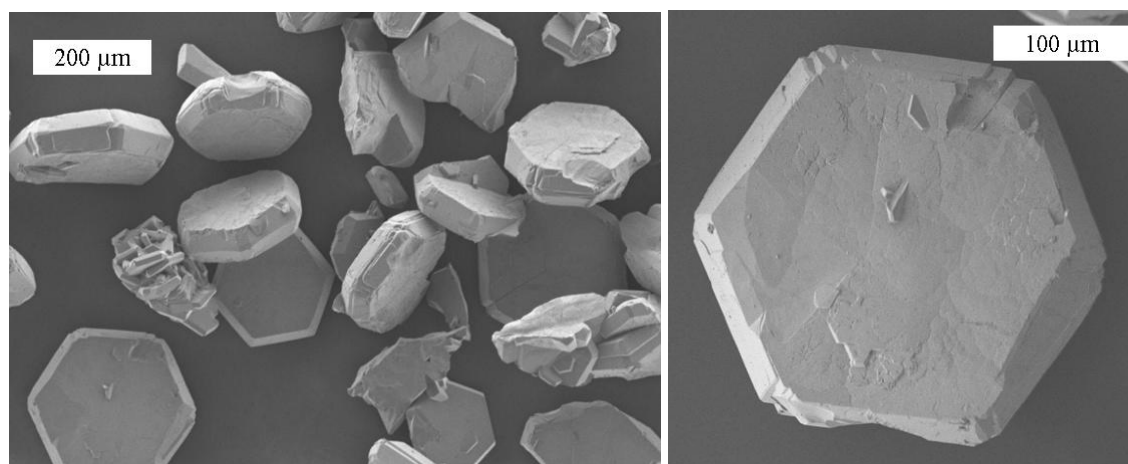


Abbildung 30: REM-Aufnahmen des Clathrasils $[\text{AAD-Kr}] [\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$; links: Übersicht über einen Teil des Produkts, rechts: einzelner Kristall.

Anhand der Gitterkonstanten der Produkte, die unter hohem Krypton-Druck mit dem $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ -Kation und mit AAD als primäre SDAs synthetisiert wurden, konnte gezeigt werden, dass das Gas in die Verbindungen eingelagert sein musste, da sich die Gitterkonstanten und das Volumen der Elementarzelle im Vergleich zu Literaturdaten deutlich vergrößert hatten. Eine Übersicht ist in Tabelle 16 gegeben. Im Fall des mit dem $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ -Kation dargestellten Clathrasils konnte Hartl mit Hilfe von Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) den Gasgehalt der Verbindung abschätzen [Hart02]. Das Produkt enthielt 3.5 ± 0.5 Krypton-Atome pro Elementarzelle.

Tabelle 16: Übersicht über die Gitterparameter der Krypton-haltigen Clathrasile im Vergleich mit Literaturdaten.

Clathrasil	Gitterkonstanten		Volumen der Elementarzelle $V / \text{Å}^3$
	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	
AAD [SiO ₂] ₃₄ – DOH [Gies86a]	13.825(2)	11.189(2)	1852
AAD–Kr [SiO ₂] ₃₄ – DOH	13.8599(11)	11.2330(8)	1869
([Co(cp) ₂] ⁺) [SiO ₂] ₃₄ – DOH [GFBe95]	13.780(2)	11.167(4)	1836
([Co(cp) ₂] ⁺) _{0.9} Kr _{3.5} [SiO ₂] ₃₄ – DOH [Hart02]	13.801(4)	11.211(3)	1849

Bei der Verbindung, die mit AAD als SDA unter hohem Krypton-Druck dargestellt wurde, wurde zusätzlich die Abhängigkeit der Morphologie des Produktes von der Synthesedauer untersucht (siehe Kapitel 5.5.4). Die in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen beziehen sich auf das Produkt einer Synthesedauer von 28 Tagen.

5.3 Hoher Xenon-Druck

Zur Untersuchung der Funktion von Xenon als Co-SDA wurde lediglich eine Synthese von Hartl durchgeführt [Hart02], bei der ein hoher Xenon-Druck in Verbindung mit dem [Co(cp)₂]⁺-Kation als SDA verwendet wurde. Daraus ließ sich schließen, dass Xenon eine vergleichbare Wirkung als Co-SDA auf die Struktur des DOH hat, wie es auch bei den Edelgasen Argon und Krypton der Fall ist. Eine Abschätzung des Xenon-Gehalts mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie ergab 3.9 ± 0.3 Xenon-Atome pro Elementarzelle. Nach einer Untersuchung von Gies [Gies83] wirkt Xenon wie auch Krypton unter hohen Drücken von 150 bar selbst als SDA für die Struktur des MTN, bei niedrigeren Drücken von 40 bar bis 60 bar für die Struktur des Melanophlogits. Weitere Synthesen unter hohen Drücken von Xenon wurden im Rahmen dieser Arbeit aufgrund des hohen Preises des Gases nicht durchgeführt.

5.4 Hoher Kohlenstoffdioxid-Druck

Nach den Untersuchungen der strukturdirigierenden Wirkung verschiedener Edelgase sollten auch andere Gase auf ihre strukturdirigierenden Eigenschaften getestet werden. Es wurde als erstes Kohlenstoffdioxid ausgewählt, da es ungiftig und leicht handhabbar ist und aufgrund seiner Eigenschaft, sich gut in Wasser zu lösen, für eine Hydrothermal-synthese sehr gut geeignet schien. Eine erste Synthese unter hohem CO_2 -Druck wurde von Hartl mit dem $[\text{Co}(\text{mecip})_2]^+$ -Kation als primäres SDA durchgeführt. Es entstanden Kristalle mit der Struktur des DOH. Da die Gitterparameter dieses Clathrasils größer waren als bei den nicht in Gegenwart eines hohen Gasdruckes hergestellten Verbindungen [Goor95, GLFB95] und weil unter den gleichen Synthesebedingungen ohne Verwendung eines Gases kein kristallines Produkt entsteht [Goor95, GLFB95], ist es nahe liegend, dass das CO_2 in die Struktur eingebaut wurde. Daraus lässt sich schließen, dass CO_2 in dieser Synthese als Co-SDA für die Struktur des DOH wirkt. Weitere Untersuchungen des Produktes wurden von Hartl nicht vorgenommen. Daher wurde das Produkt im Rahmen dieser Arbeit vollständig charakterisiert. Außerdem wurde das Gas CO_2 in Synthesen mit weiteren verschiedenen primären SDAs auf seine strukturdirigierenden Eigenschaften untersucht.

5.4.1 Synthesen unter hohem CO_2 -Druck mit verschiedenen SDAs

Kohlenstoffdioxid wurde mit verschiedenen primären SDAs auf seine Wirkung als Co-SDA oder Hilfgas untersucht. Dabei zeigte sich, dass es einen sehr ähnlichen Effekt ausübt wie das Edelgas Argon. Wie bereits in Kapitel 5.4 erwähnt, wirkt CO_2 in Kombination mit dem Cobalt-Komplex $[\text{Co}(\text{mecip})_2]^+$ als Co-SDA für die DOH-Struktur. Die Charakterisierung dieses Produktes wird in Kapitel 5.4.2 beschrieben. Außerdem zeigte sich, dass CO_2 in Verbindung mit dem nicht methylierten Komplex $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ ebenfalls DOH bildet, also auch als Co-SDA dient. Bei den hergestellten Kristallen handelte es sich um transparente, hexagonale Plättchen die einen Durchmesser von etwa 130 μm und eine Dicke von etwa 15 μm aufwiesen. Aufgrund des eingelagerten Komplexes waren die Kristalle gelb gefärbt. In Synthesen mit AAD und Pyrrolidin als primäre SDAs konnte eine Wirkung des CO_2 als Hilfgas festgestellt werden, denn es wurden in beiden Fällen die Strukturen gebildet, die auch ohne Einwirkung eines hohen Gasdruckes entstehen: In Kombination mit AAD bildete sich die Struktur des DOH, bei Verwendung von Pyrrolidin entstand die Struktur des kubischen MTN. Bei den mit AAD unter hohem CO_2 -Druck synthetisierten DOH-Kristallen handelte es sich um farblose,

transparente, hexagonale Plattchen, die einen Durchmesser von etwa 300 μm und eine Dicke von etwa 40 μm aufwiesen. Abbildung 31 zeigt eine REM-Aufnahme der Kristalle.

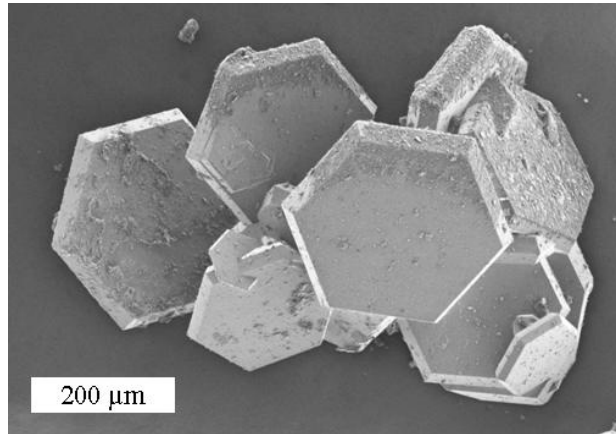


Abbildung 31: REM-Aufnahme des Clathrasils $[\text{AAD-CO}_2] [\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$.

Die Morphologie der MTN-Kristalle, die mit Pyrrolidin als primäres SDA unter hohem CO_2 -Druck dargestellt wurden, ist schwieriger zu beschreiben. Es handelt sich um farblose Kristalle, die vermutlich teilweise eine octadecaedrische Form aufweisen. In Abbildung 32 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme der Kristalle dargestellt.

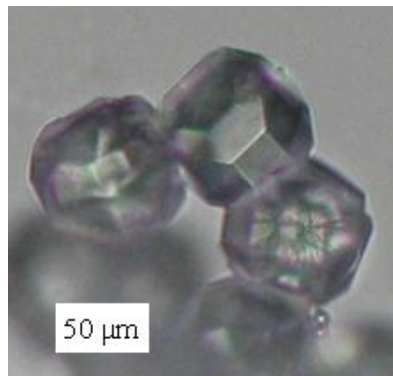


Abbildung 32: Lichtmikroskopische Aufnahme von $[\text{PYR-CO}_2] [\text{SiO}_2]_{136} - \text{DOH}$ - Kristallen.

In Tabelle 17 ist ein Vergleich der Gitterparameter der CO_2 -haltigen Clathrasile mit Literaturdaten aufgeführt. Man erkennt, dass die Gitterparameter der synthetisierten Verbindungen größer sind als die in der Literatur angegebenen Werte. Dies ist ein Hinweis auf die Einlagerung des Gases CO_2 in die jeweilige Clathrasilstruktur.

5. Clathrasilsynthesen unter hohen Drücken

Tabelle 17: Übersicht über die Zellparameter der kohlenstoffdioxidhaltigen Clathrasile im Vergleich mit Literaturdaten.

Clathrasil	Gitterkonstanten		Volumen der Elementarzelle $V / \text{Å}^3$
	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	
$ ([\text{Co}(cp)_2]\text{F}) [\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ [GFBe95]	13.780(2)	11.167(4)	1836
$ [\text{Co}(cp)_2]\text{F}-\text{CO}_2 [\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$	13.813(3)	11.207(3)	1852
$ \text{AAD} [\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ [Gies86a]	13.825(2)	11.189(2)	1852
$ \text{AAD}-\text{CO}_2 [\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$	13.8787(13)	11.2361(11)	1874
$ \text{PYR} [\text{SiO}_2]_{136} - \text{MTN}$ [KöFu95]	19.349(1)	$a = b = c$	7243
$ \text{PYR}-\text{CO}_2 [\text{SiO}_2]_{136} - \text{MTN}$	19.3885(8)	$a = b = c$	7288
$ ([\text{Co}(mecp)_2]\text{F}) [\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ [Goor95]	13.798(1)	11.200(1)	1846
$ ([\text{Co}(mecp)_2]\text{F})(\text{CO}_2)_3 [\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ [Boke03]	13.841(3)	11.252(3)	1866

In allen Produkten ließ sich mit Hilfe der IR-Spektroskopie eindeutig nachweisen, dass das entsprechende Clathrasil CO_2 enthält. In Abbildung 33 sind die IR-Spektren der Produkte dargestellt. Man erkennt deutlich die Bande der asymmetrischen Streck-schwingung des CO_2 -Moleküls bei einer Wellenzahl von 2342 cm^{-1} . Im IR-Spektrum des Produktes $|\text{PYR}-\text{CO}_2| [\text{SiO}_2]_{136} - \text{MTN}$ ist diese Bande zweifach aufgespaltet. Die Aufspaltung ist auf Rotationsseitenbanden zurückzuführen [ORHC68] und kann auch bei der entsprechenden Bande eines IR-Spektrums von gasförmigem CO_2 beobachtet werden [Boke03]. In den IR-Spektren der Produkte $|[\text{Co}(cp)_2]\text{F}-\text{CO}_2| [\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ und $|\text{PYR}-\text{CO}_2| [\text{SiO}_2]_{136} - \text{MTN}$ ist neben dieser Bande eine weitere Bande sehr geringer Intensität bei einer Wellenzahl von 2275 cm^{-1} zu erkennen. Es handelt sich dabei um die symmetrische Valenzschwingung des isotopischen Moleküls $^{13}\text{CO}_2$. Diese Untersuchungen deuten daraufhin, dass das eingeschlossene CO_2 zumindest in einem ähnlichen Zustand vorliegt wie CO_2 in der Gasphase.

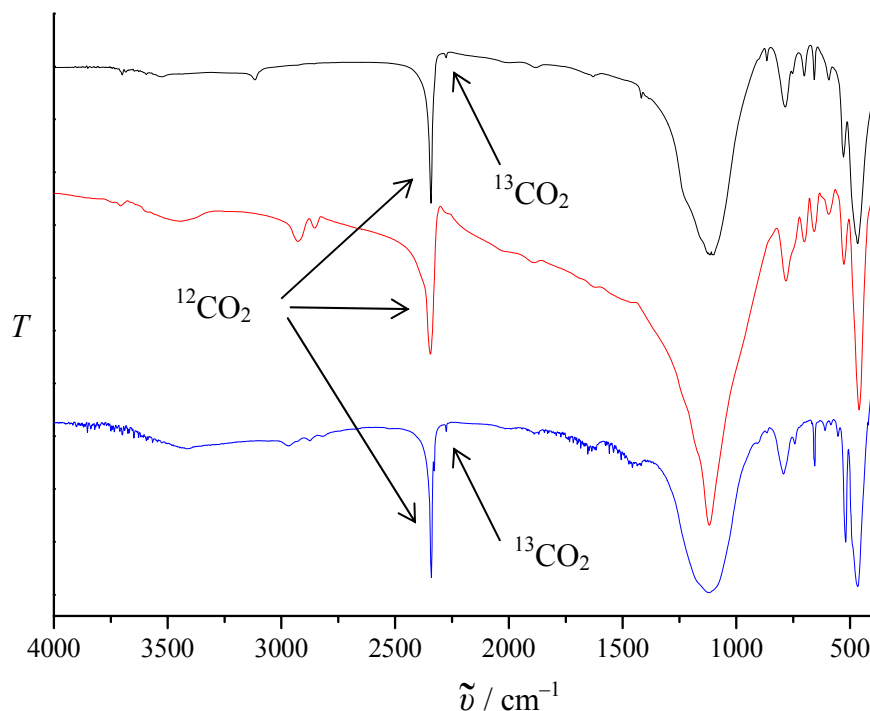


Abbildung 33: IR-Spektren der Clathrasile $[[\text{Co}(cp)_2]\text{F} - \text{CO}_2][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ (schwarz), $[\text{AAD} - \text{CO}_2][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ (rot) und $[\text{PYR} - \text{CO}_2][\text{SiO}_2]_{136} - \text{MTN}$ (blau).

Es wurden thermogravimetrische Messungen der CO_2 -haltigen Produkte durchgeführt. Wie bereits in Kapitel 5.1.1 erläutert, kann aus den Ergebnissen der Messungen nur auf die Größenordnung des Gasgehaltes geschlossen werden, da es schwierig ist, die neben den Gasen in das Gerüst eingeschlossenen SDAs während der Messung vollständig zu entfernen. Die Untersuchung der Verbindung $[[\text{Co}(cp)_2]\text{F} - \text{CO}_2][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ führte zu einem Masseverlust von 9.4 %. Dies entspricht bei vollständiger Zersetzung des Cobalt-Komplexes zu Co_2O_3 , H_2O und CO_2 einem Gehalt von 2.1 CO_2 -Molekülen pro Elementarzelle. Allerdings ist dieser Wert fehlerbehaftet, denn trotz mehrstündiger Haltezeit am Ende der Messung bei 1000 °C zeigte das IR-Spektrum des Produktes nach der Thermogravimetrie noch schwache Banden des Komplexes. Daher kann man nicht davon ausgehen, dass sich der Komplex vollständig zersetzt hat, so dass der tatsächliche CO_2 -Gehalt der Verbindung noch größer ist. Die Besetzung der kleineren DOH-Käfige ist vermutlich vergleichbar mit der Verbindung $[[\text{Co}(mecp)_2]\text{F})(\text{CO}_2)_3][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ (siehe Kapitel 5.4.2).

Die thermogravimetrische Untersuchung des Clathrasils $[\text{PYR} - \text{CO}_2][\text{SiO}_2]_{136} - \text{MTN}$ wies auf einen Gehalt von etwa 14 CO_2 -Molekülen pro Elementarzelle hin. Da die Struktur des MTN 16 kleinere $[5^{12}]$ -Käfige pro Elementarzelle enthält, sind damit (bei vollständiger Besetzung der großen Käfige mit Pyrrolidin-Molekülen) fast alle

kleinen Käfige mit CO₂-Molekülen besetzt. Dies hat eine Auswirkung auf die Symmetrie der Struktur, da trotz Einlagerung des primären SDAs der kubische MTN gebildet wird. Damit zeigt sich für das Gas CO₂ wie für das Edelgas Argon, dass es als Hilfgas die Bildung der kubischen MTN-Phase fördert.

5.4.2 Charakterisierung des Clathrasils $[(\text{Co}(\text{mecip})_2\text{F})(\text{CO}_2)_3][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$

Im Rahmen der dieser Arbeit vorhergehenden Diplomarbeit [Boke03] wurde das Produkt $[(\text{Co}(\text{mecip})_2\text{F})(\text{CO}_2)_3][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ erneut synthetisiert und zunächst mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie, Raman-Spektroskopie und Thermogravimetrie charakterisiert. Abbildung 34 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Produktes, in dem die Morphologie der $[(\text{Co}(\text{mecip})_2\text{F})(\text{CO}_2)_3][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ - Kristalle erkennbar ist.

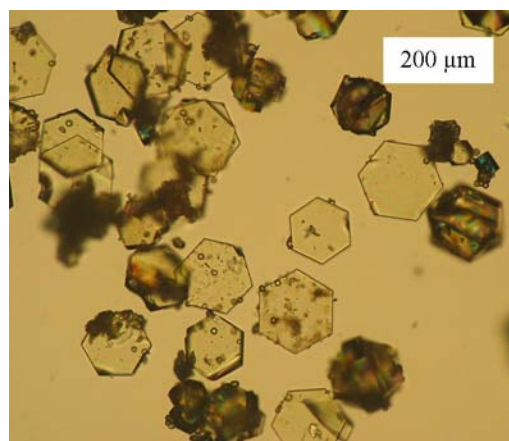


Abbildung 34: Lichtmikroskopische Aufnahme von $[(\text{Co}(\text{mecip})_2\text{F})(\text{CO}_2)_3][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ - Kristallen.

Die Indizierung und Verfeinerung der Ergebnisse aus der Röntgen-Pulverdiffraktometrie führte zu den Gitterkonstanten $a = b = 13.841(3) \text{ \AA}$, $c = 11.252(3) \text{ \AA}$ und zu einem Zellvolumen von 1866 \AA^3 . Im Vergleich zu den Literaturdaten des gleichen Produktes ohne Einlagerung eines Gases ($a = b = 13.798(1) \text{ \AA}$, $c = 11.200(1) \text{ \AA}$, $V = 1846 \text{ \AA}^3$ [Goor95]) sind die Gitterparameter des Clathrasils vergrößert, was auf eine Aufweitung der Struktur durch Einlagerung des Gases hindeutet. Anhand der IR- und Raman-Spektren konnte direkt nachgewiesen werden, dass CO₂ in die Verbindung eingelagert ist. Da die IR-spektroskopischen Messungen mit Hilfe eines IR-Mikroskops an einzelnen Kristallen durchgeführt wurden, war eine quantitative Bestimmung des CO₂-Gehaltes möglich, nach der das Produkt 1.4 CO₂-Moleküle pro Elementarzelle enthält. Aus den Ergebnissen der Thermogravimetrie wurde ebenfalls eine Bestimmung des

CO₂-Gehaltes vorgenommen und führte zu 2.4 CO₂-Moleküle pro Elementarzelle. Allerdings gibt dieser Wert nur eine ungefähre Größenordnung des CO₂-Gehaltes wieder, da die Bestimmung des Gasgehaltes von Clathrasilen mit Hilfe der Thermogravimetrie mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden ist (siehe Kapitel 5.1.1).

Weil die bisherigen Ergebnisse zur Bestimmung des CO₂-Gehalts recht stark voneinander abweichen, wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Untersuchungen des Produktes vorgenommen, um zu ermitteln, wie viele CO₂-Moleküle pro Elementarzelle in der Struktur enthalten sind und ob sie sich möglicherweise bevorzugt in einer der beiden kleinen Käfigarten des DOH aufhalten oder ob beide Käfigarten gleichmäßig besetzt sind.

5.4.2.1 Bestimmung des CO₂-Gehalts durch ¹³C-Festkörper-NMR-Spektroskopie

Von Herrn Dr. H. Koller an der Universität Münster wurden ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren des Clathrasils $[(Co(mecp)_2)F](CO_2)_3[SiO_2]_{34} - DOH$ aufgenommen, um eine quantitative Bestimmung des CO₂-Gehalts zu ermöglichen. Es wurden zwei verschiedenen Messmethoden angewendet: die CP-MAS-Technik (MAS: magic angle spinning, CP: cross polarisation) und die CP-MAS-Technik in Verbindung mit einer speziellen Phasenmodulation (TPPM: two pulse phase modulation).

In Abbildung 35 sind zwei Spektren des Produktes dargestellt. Das obere Spektrum wurde mit der CP-MAS-Technik aufgenommen, das untere Spektrum mit der TPPM-Technik. Bei der TPPM-Technik findet eine heterogene Entkopplung statt und die Auflösung der Signale und die Empfindlichkeit für ¹³C-Kerne werden erhöht (siehe Kapitel 4.4.6). Aus diesem Grund ist in dem Spektrum, das mit der TPPM-Technik vermessen wurde, ein deutlicher CO₂-Peak erkennbar, der mit „1“ bezeichnet ist, während im CP-MAS-Spektrum nur ein Peak von äußerst geringer Intensität auftritt. Gleichzeitig wird durch die TPPM-Technik eine quantitative Analyse durch Integration der Signale möglich. Die mit „2“, „3“, „4“ und „5“ bezeichneten Peaks sind den Cyclopentadienyl-Liganden des Cobalt-Komplexes zuzuordnen und sind in Abbildung 35 rechts entsprechend gekennzeichnet. Aus den Verhältnissen der Flächen dieser Peaks lassen sich Rückschlüsse auf den CO₂-Gehalt der Verbindung ziehen, wenn bekannt ist, wie viele Cobalt-Komplexionen in der Struktur enthalten sind. Aufgrund der Ergebnisse der durchgeführten Röntgen-Einkristallstrukturanalyse (siehe Kapitel 5.4.2.2) kann man von einer vollständigen Besetzung der großen Käfige des DOH durch die Komplexionen ausgehen, so dass das Produkt ein Cobalt-Komplexion pro Elementarzelle enthält.

Daraus ergeben sich für den CO₂-Gehalt des Produktes ca. 2.9 CO₂-Moleküle pro Elementarzelle. Bei dieser Rechnung wurden die Integrale der Signale 1, 2, und 5 verwendet.

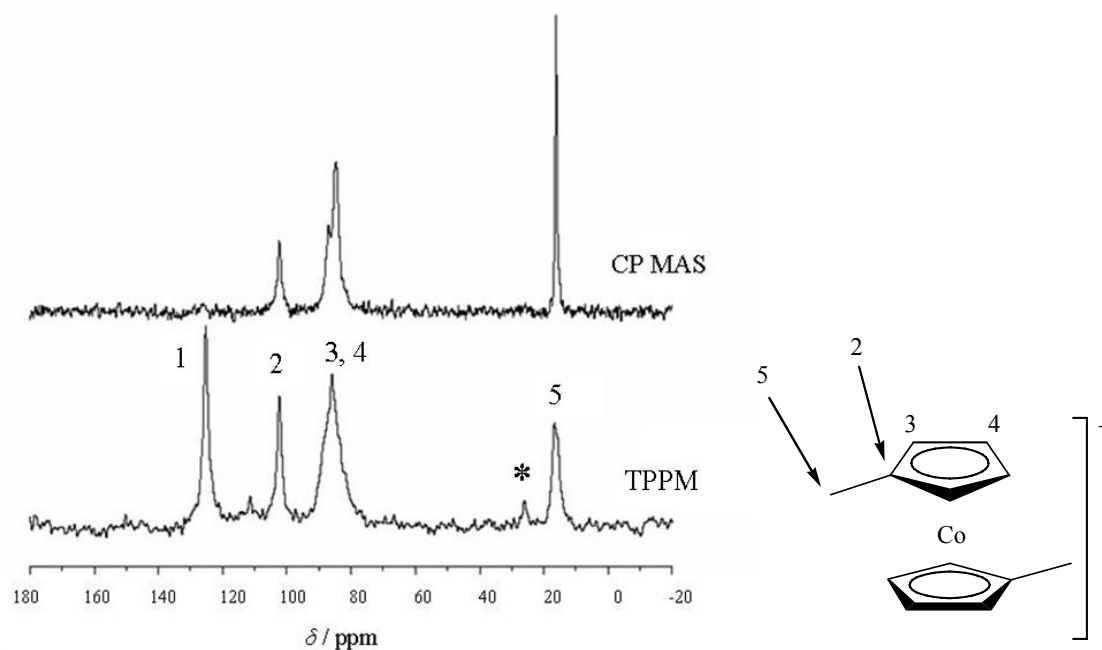


Abbildung 35: CP-MAS-Spektren des $[\text{Co}(\text{mecp})_2]\text{F}(\text{CO}_2)_3[\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$ (links). Bei dem mit einem Stern gekennzeichneten Peak handelt es sich vermutlich um eine Seitenbande des CO₂. Rechts Darstellung des Cobalt-Komplexes mit Zuordnung der im NMR-Spektrum auftretenden Peaks.

Bei etwa 35 ppm tritt ein weiterer Peak geringerer Intensität auf (in Abbildung 35 mit einem Stern gekennzeichnet), der vermutlich auf eine Seitenbande des Signals 1 zurückzuführen ist. Daraus lässt sich schließen, dass sich das CO₂ nicht isotrop in den Käfigen des DOH bewegt. Dies wird durch die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse bestätigt (siehe Kapitel 5.4.2.2).

5.4.2.2 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse

Im Rahmen der dieser Arbeit vorhergehenden Diplomarbeit [Boke03] war bereits eine Einkristallstrukturanalyse des Produktes vorläufig beschrieben worden. Diese wurde dann im Rahmen dieser Arbeit vollständig ausgewertet. Es handelte sich um die erste Einkristallstrukturanalyse eines Produktes mit der Struktur des DOH, das mit dem $[\text{Co}(\text{mecp})_2]^+$ -Kation als SDA hergestellt wurde. Die strukturelle Beschreibung dieses Produktes durch eine Kombination aus einer Modellierungsstudie und einer Rietveld-Verfeinerung von Schneider *et al.* [ScBe98] erfolgte auf der Grundlage eines Röntgenpulverdiffraktogramms, da es bis dahin nicht gelungen war, Einkristalle des Produktes

zu synthetisieren. Bei der Synthese unter Verwendung des $[\text{Co}(\text{mecip})_2]^+$ -Kations als SDA und gleichzeitig unter hohem CO_2 -Druck wurden dagegen zum ersten Mal Einkristalle erhalten, die sich für eine Untersuchung mittels Röntgen-Einkristallbeugung eigneten. Die Messung wurde von Herrn Dr. R. Wartchow und Herrn Dr. M. Wiebcke vorgenommen. Die Strukturverfeinerung erfolgte durch Herrn Dr. M. Wiebcke.

Ziel der Einkristallstrukturanalyse war es insbesondere, die Besetzung der kleinen Käfige des DOH mit den CO_2 -Molekülen zu bestimmen. Da der DOH zwei Arten von kleinen Käfigen besitzt, den $[4^35^66^3]$ -Käfig und den $[5^{12}]$ -Käfig, sollte ermittelt werden, ob die CO_2 -Moleküle bevorzugt in einem der Käfige oder gleichmäßig in beiden Käfigen eingelagert werden und ob ein CO_2 -Molekül innerhalb eines Käfigs eine Vorzugsorientierung aufweist.

Details zu den Intensitätsmessungen sind in Anhang 29 aufgeführt. Die Gerüststruktur wurde zunächst unter Einbezug von anisotropen Verschiebungsparametern für die Silicium- und Sauerstoff-Atome mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Einführung von Fehlern für die Sauerstoff-Atome des Gerüsts in Verbindung mit einer Aufspaltung in zwei mögliche Lagen pro Sauerstoff-Atom [ScBe98] führte zu keinen sinnvollen Ergebnissen. Die anschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab innerhalb des großen $[5^{12}6^8]$ -Käfigs Restelektronendichten, die gut mit den atomaren Positionen für ein orientierungsfehlgeordnetes $[\text{Co}(\text{mecip})_2]^+$ -Kation aus der Modellierungsstudie von Schneider *et al.* [ScBe98] übereinstimmten. Nach weiterer Verfeinerung unter Berücksichtigung aller Atompositionen des fehlgeordneten $[\text{Co}(\text{mecip})_2]^+$ -Kations wurden die ungefähren Positionen und Besetzungsfaktoren der CO_2 -Moleküle in den kleinen Käfigen mittels Differenz-Fouriersynthese bestimmt. Die CO_2 -Moleküle wurden in der abschließenden Verfeinerung des Strukturmodells mit isotropen Verschiebungsparametern und fixierten Besetzungsfaktoren berücksichtigt. Weitere Daten zur Verfeinerung sind ebenfalls in Anhang 29 zusammengestellt.

Abbildung 36 zeigt eine von sechs Orientierungen des $[\text{Co}(\text{mecip})_2]^+$ -Kations innerhalb des $[5^{12}6^8]$ -Käfigs. Die Ergebnisse der ersten, noch nicht vollständig abgeschlossenen Einkristallstrukturanalyse [Boke03] konnten durch die Analyse im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden. Sie stimmen ebenfalls mit der Strukturverfeinerung des Produktes überein, das auch mit dem $[\text{Co}(\text{mecip})_2]^+$ -Kation als SDA, aber nicht unter einem hohen CO_2 -Druck dargestellt wurde [ScBe98].

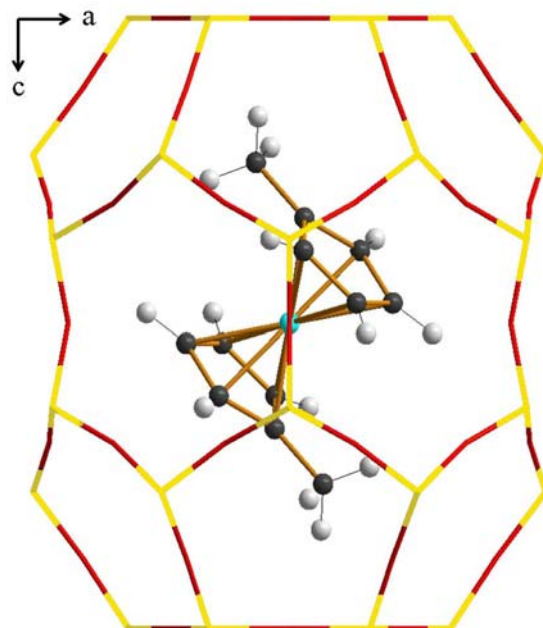


Abbildung 36: Einkristallstrukturanalyse des $[(\text{Co}(\text{mecp})_2)\text{F}](\text{CO}_2)_3[\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$: Eine Orientierung des $[\text{Co}(\text{mecp})_2]^+$ -Kations innerhalb des $[5^{12}6^8]$ -Käfigs. Gelb: Silicium-Atome, rot: Sauerstoff-Atome, schwarz: Kohlenstoff-Atome, hellblau: Cobalt-Atom, grau: Wasserstoff-Atome.

In Abbildung 37, links ist jeweils eine von zwei Orientierungen eines CO_2 -Moleküls innerhalb des $[5^{12}]$ -Käfigs dargestellt, Abbildung 37, rechts zeigt eine von drei Orientierungen eines CO_2 -Moleküls innerhalb des $[4^3 5^6 6^3]$ -Käfigs.

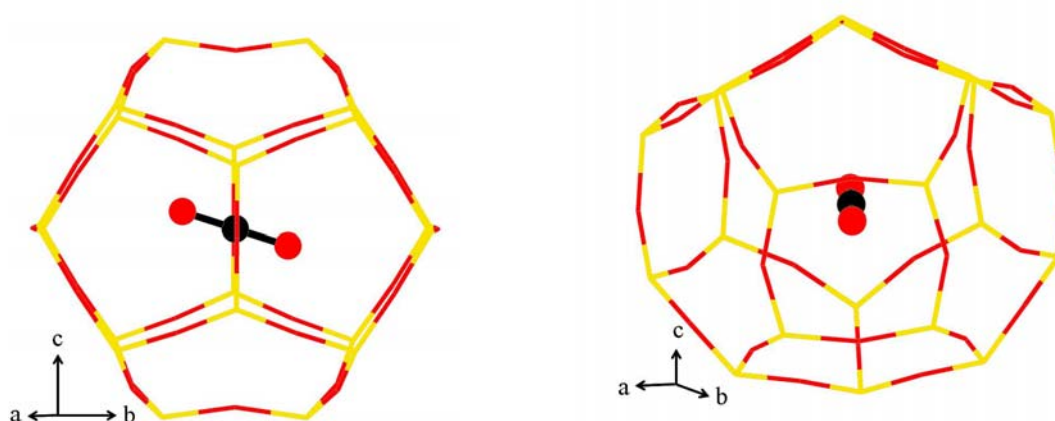


Abbildung 37: Einkristallstrukturanalyse des $[(\text{Co}(\text{mecp})_2)\text{F}](\text{CO}_2)_3[\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$. Links: Eine Orientierung des CO_2 -Moleküls innerhalb des $[5^{12}]$ -Käfigs; rechts: Eine Orientierung des CO_2 -Moleküls innerhalb des $[4^3 5^6 6^3]$ -Käfigs. Gelb: Silicium-Atome, rot: Sauerstoff-Atome, schwarz: Kohlenstoff-Atom.

Im abschließenden Strukturmodell finden sich pro Elementarzelle 3.1 CO_2 -Moleküle, die sich folgendermaßen auf die beiden kleinen Käfige verteilen: Der Besetzungsfaktor für den $[5^{12}]$ -Käfig beträgt 0.7, der für den $[4^3 5^6 6^3]$ -Käfig 0.5. Da pro Elementarzelle drei $[5^{12}]$ -Käfige und zwei $[4^3 5^6 6^3]$ -Käfige vorhanden sind, ergibt sich eine

Besetzung von 2.1 Molekülen pro Elementarzelle innerhalb des $[5^{12}]$ -Käfigs und 1.0 Molekül pro Elementarzelle innerhalb des $[4^35^66^3]$ -Käfigs. In den folgenden Abschnitten sind die Differenz-Elektronendichtekarten, berechnet auf der Basis des Strukturmodells nach Verfeinerung der Gerüststruktur und des fehlgeordneten $[\text{Co}(\text{mecip})_2]^+$ -Kations, für die beiden kleinen Käfige des DOH als verschiedene Schnitte senkrecht zur c -Achse dargestellt und näher erläutert. Da die Elektronendichten der Gerüststruktur und des fehlgeordneten $[\text{Co}(\text{mecip})_2]^+$ -Kations von der Gesamt-Elektronendichte abgezogen wurden, entsprechen die dargestellten Elektronendichten den atomaren Positionen für die fehlgeordneten CO_2 -Moleküle. Aus den Abbildungen wird deutlich, dass die CO_2 -Moleküle in beiden Käfigen Vorzugsorientierungen besitzen, die als Grundlagen für die Verfeinerungen der Moleküle innerhalb der Käfige dient. Die verschiedenen Fehlordnungsmodelle sind im Folgenden ebenfalls näher erläutert.

In Abbildung 38, Abbildung 39 und Abbildung 40 sind die Differenz-Elektronendichtekarten für den $[5^{12}]$ -Käfig aus Richtung der c -Achse dargestellt. Der Käfigmittelpunkt liegt jeweils bei $z = 0$. Die Analyse der Differenz-Elektronendichtekarten ist in diesem Fall recht schwierig, da die Fehlordnung des CO_2 -Moleküls nicht so deutlich erkennbar ist. Der Schnitt in Abbildung 38 wurde bei $z = 0$ durchgeführt und entspricht einem Schnitt durch den Käfigmittelpunkt. Der Schnitt in Abbildung 39 wurde bei $z = 0.03$ durchgeführt und entspricht damit einer Position dicht oberhalb des Käfigmittelpunktes. Die rot gefärbten Bereiche zeigen eine hohe Elektronendichte an. Man erkennt in beiden Abbildungen einen Bereich hoher Elektronendichte in der Mitte des Käfigs, der der Position des Kohlenstoff-Atoms des CO_2 -Moleküls entspricht. In Abbildung 39 ist die Elektronendichte des Kohlenstoff-Atoms nicht mehr ganz so hoch wie in Abbildung 38. Um das Kohlenstoff-Atom herum erkennt man in beiden Abbildungen einen grün gefärbten Bereich, der einer niedrigeren Elektronendichte entspricht und auf die Sauerstoff-Atome des CO_2 -Moleküls zurückzuführen ist. Der Schnitt in Abbildung 40 wurde bei $z = 0.06$ durchgeführt, also noch etwas weiter oberhalb des Käfigmittelpunktes als der Schnitt in Abbildung 39. Hier befindet sich ein breiterer rot gefärbter Bereich in der Mitte des Käfigs, der jedoch einer geringeren Elektronendichte entspricht als der rote Bereich in Abbildung 38 und Abbildung 39. Bei diesem Bereich handelt es sich auch um das Kohlenstoff-Atom des CO_2 -Moleküls in der Mitte und die Sauerstoff-Atome um das Kohlenstoff-Atom herum.

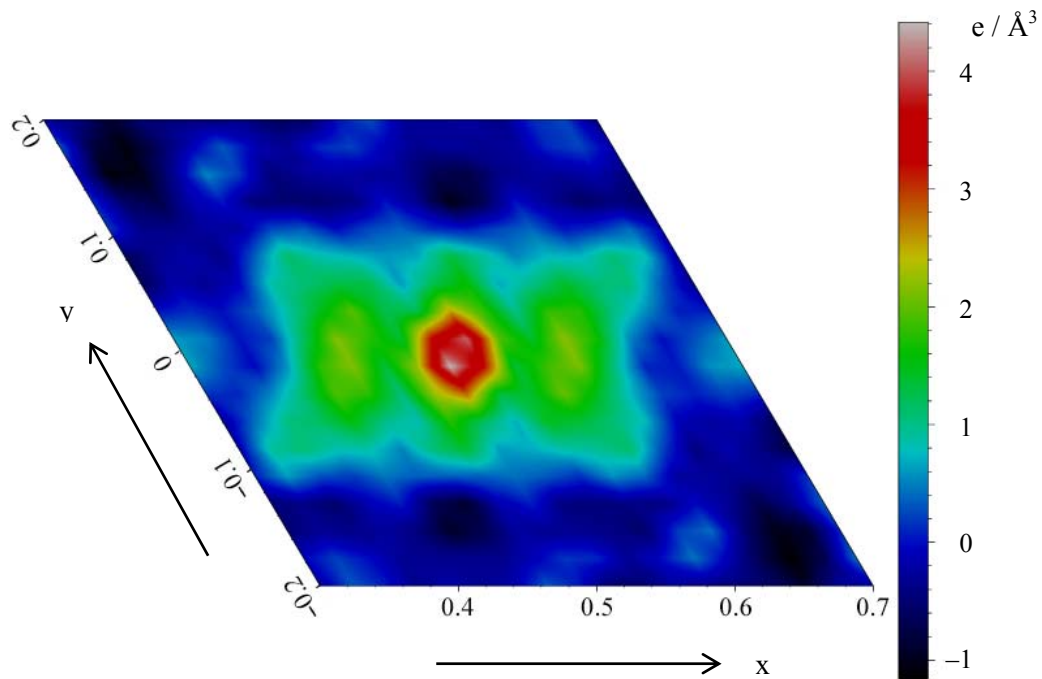


Abbildung 38: Einkristallstrukturanalyse des $[(\text{Co}(\text{mecip})_2\text{F})(\text{CO}_2)_3][\text{SiO}_2]_{34}\text{-DOH}$: Differenz-Elektronendichtekarte für den $[5^{12}]$ -Käfig. Schnitt in $z = 0$. Der Käfigmittelpunkt befindet sich bei $x = 1/2$, $y = 0$, $z = 0$.

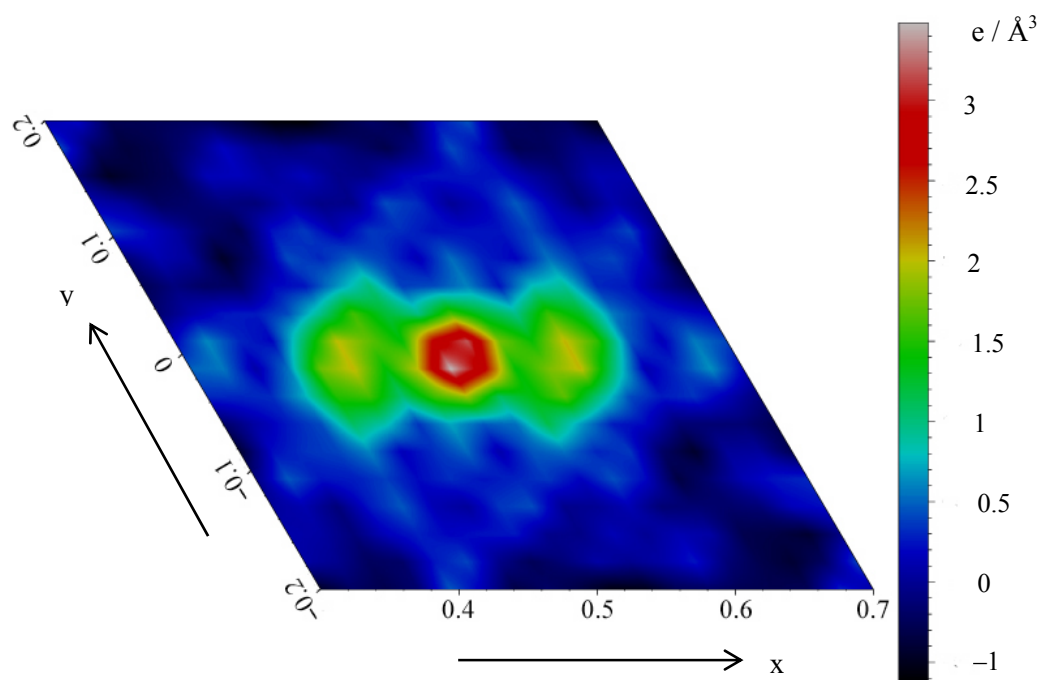


Abbildung 39: Einkristallstrukturanalyse des $[(\text{Co}(\text{mecip})_2\text{F})(\text{CO}_2)_3][\text{SiO}_2]_{34}\text{-DOH}$: Differenz-Elektronendichtekarte für den $[5^{12}]$ -Käfig. Schnitt in $z = 0.03$. Der Käfigmittelpunkt befindet sich bei $x = 1/2$, $y = 0$, $z = 0$.

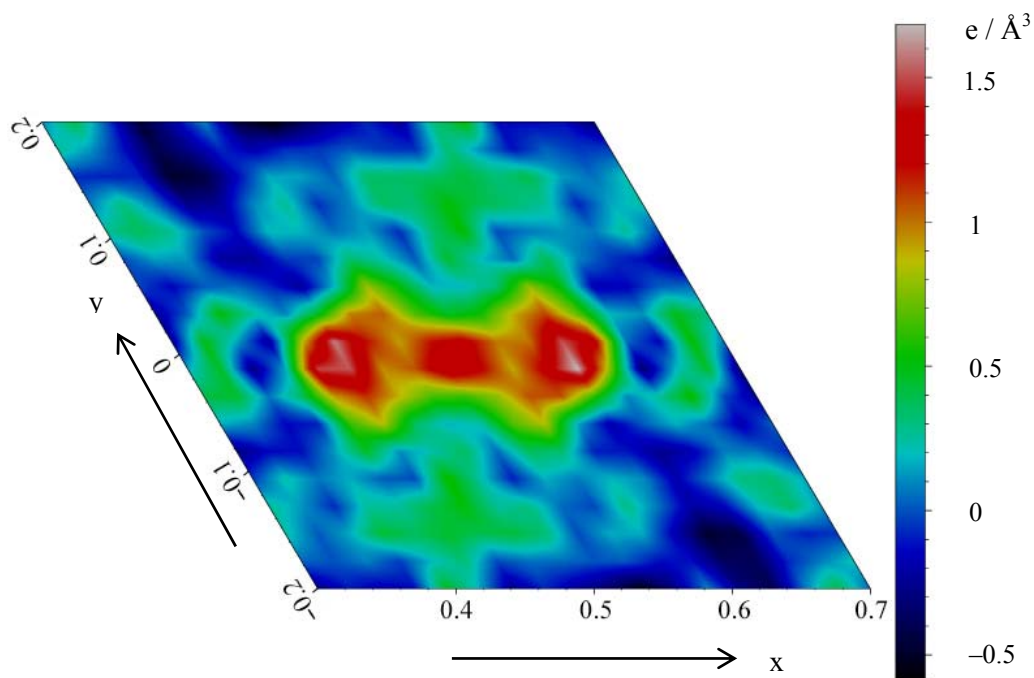


Abbildung 40: Einkristallstrukturanalyse des $[(\text{Co}(\text{mep})_2\text{F})(\text{CO}_2)_3][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$: Differenz-Elektronendichtekarte für den $[5^{12}]$ -Käfig. Schnitt in $z = 0.06$. Der Käfigmittelpunkt befindet sich bei $x = 1/2, y = 0, z = 0$.

Aus diesen Darstellungen kann man eine zweifache Fehlordnung des CO_2 -Moleküls vermuten, da bei den Schnitten, die oberhalb des Käfigmittelpunktes in verschiedenen Höhen entlang der z -Achse durchgeführt wurden, weiterhin Elektronendichte auftritt, die dem Kohlenstoff-Atom und den Sauerstoff-Atomen eines CO_2 -Moleküls zugeordnet werden können. Die Elektronendichte des Kohlenstoff-Atoms wird jedoch oberhalb des Käfigmittelpunktes geringer, während die Elektronendichte der Sauerstoff-Atome etwa konstant bleibt. Allerdings scheint auch innerhalb der xy -Ebene eine Fehlordnung der Sauerstoff-Atome aufzutreten, wie man an der Differenz-Elektronendichtekarte in der Höhe $z = 0$ (siehe Abbildung 38) erkennt. Hierbei handelt es sich jedoch vermutlich um thermisch induzierte Bewegungen der Sauerstoff-Atome. Die Verfeinerungen für das CO_2 -Molekül innerhalb des $[5^{12}]$ -Käfigs wurden daher ausgehend von einem zweifachen Fehlordnungsmodell durchgeführt. Diese Fehlordnung konnte durch die Strukturrechnungen bestätigt werden. In Abbildung 41, links ist das Fehlordnungsmodell des CO_2 -Moleküls im $[5^{12}]$ -Käfig dargestellt; Abbildung 41, rechts zeigt zum Vergleich den Käfig aus der gleichen Blickrichtung mit einer Kugel maximalen Durchmessers in der Mitte. Der Käfig ist im Vergleich zu einem idealen kugelsymmetrischen Käfig entlang der c -Achse leicht gestaucht, so dass die Sauerstoffatome im oberen und unteren Teil des Käfigs die Kugel gerade berühren. Entlang der b -Achse ist

der Käfig im Vergleich zu einem kugelsymmetrischen Käfig gestreckt und die Sauerstoffatome haben einen größeren Abstand zur Kugel. Durch diese Verzerrung des Käfigs werden anziehende Wechselwirkungen zwischen dem positiv polarisierten Kohlenstoff-Atom und den negativ polarisierten Sauerstoff-Atomen des Gerüsts, die in Abbildung 41 mit O(a) gekennzeichnet sind, verstärkt. Außerdem werden abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen des CO₂-Moleküls und den Sauerstoff-Atomen des Gerüsts, die in Abbildung 41 mit O(r) gekennzeichnet sind, verringert.

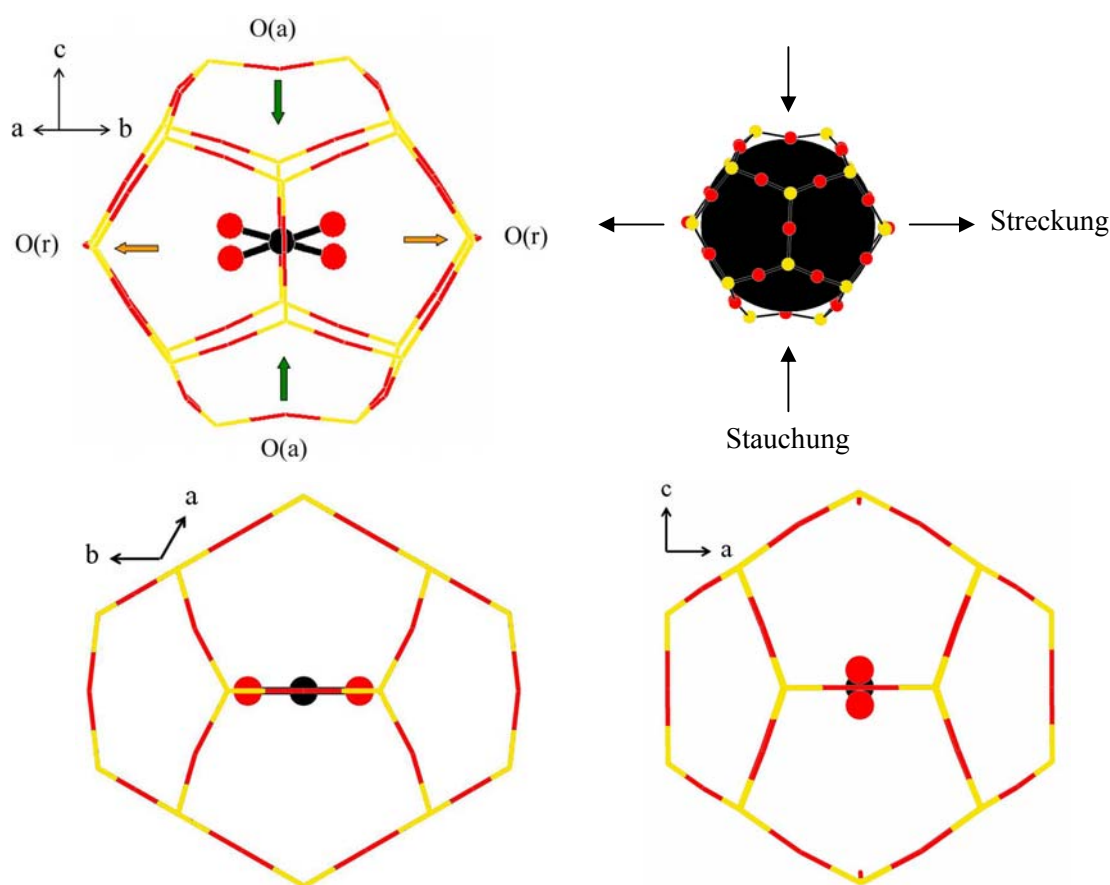


Abbildung 41: Einkristallstrukturanalyse des $[(\text{Co}(\text{mecp})_2)\text{F}](\text{CO}_2)_3 [\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$. Oben links: Fehlordnungsmodell des CO₂-Moleküls innerhalb des [5¹²]-Käfigs. Die orangefarbenen Pfeile geben die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoff-Atomen des SiO₂-Gerüsts und denen des CO₂-Moleküls an, die grünen Pfeile die anziehenden Wechselwirkungen. Oben rechts: Darstellung der Verzerrung des Käfigs anhand des Vergleichs mit einer Kugel maximalen Durchmessers (in Schwarz) innerhalb des Käfigs. Unten: Fehlordnungsmodell des CO₂-Moleküls innerhalb des [5¹²]-Käfigs aus Richtung der *c*-Achse (links) und aus Richtung der *b*-Achse (rechts). Gelb: Silicium-Atome, rot: Sauerstoff-Atome, schwarz: Kohlenstoff-Atom.

Es ergibt sich aus diesen Ergebnissen die Frage, ob die Verzerrung des Käfigs im Vergleich zu einer Kugel durch die Wechselwirkungen mit dem CO₂-Molekül bewirkt wird oder ob dies eine Eigenschaft der Struktur des DOH ist. Da von dem vergleichbaren Produkt ohne Einlagerung eines Gases bisher keine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte und die strukturelle Beschreibung jenes Produktes stattdes-

sen auf Daten aus der Röntgen-Pulverdiffraktometrie beruht [ScBe98], ist ein Vergleich dieser Daten mit der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Einkristallstrukturanalyse nicht sinnvoll [Wieb06]. Aus diesem Grund wurden vergleichbare Daten aus der Datenbank ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) entnommen [ICSD04]. Sie beruhen auf einer Publikation von Gerke und Gies [GeGi84] und beschreiben die Struktur des DOH anhand eines Produktes, das mit Piperidin als SDA dargestellt wurde. Abbildung 42 zeigt einen Vergleich der beiden $[5^{12}]$ -Käfige, wie sie sich aus der jeweiligen Strukturverfeinerung ergeben. Zur besseren Unterscheidung beider Käfige sind die Silicium-Atome des Strukturbildes, das aus Literaturdaten erstellt wurde, hellblau dargestellt und die Bindungen zwischen den Atomen orange. Beide Käfige sind mit einer Kugel maximalen Durchmessers im Innern gezeigt.

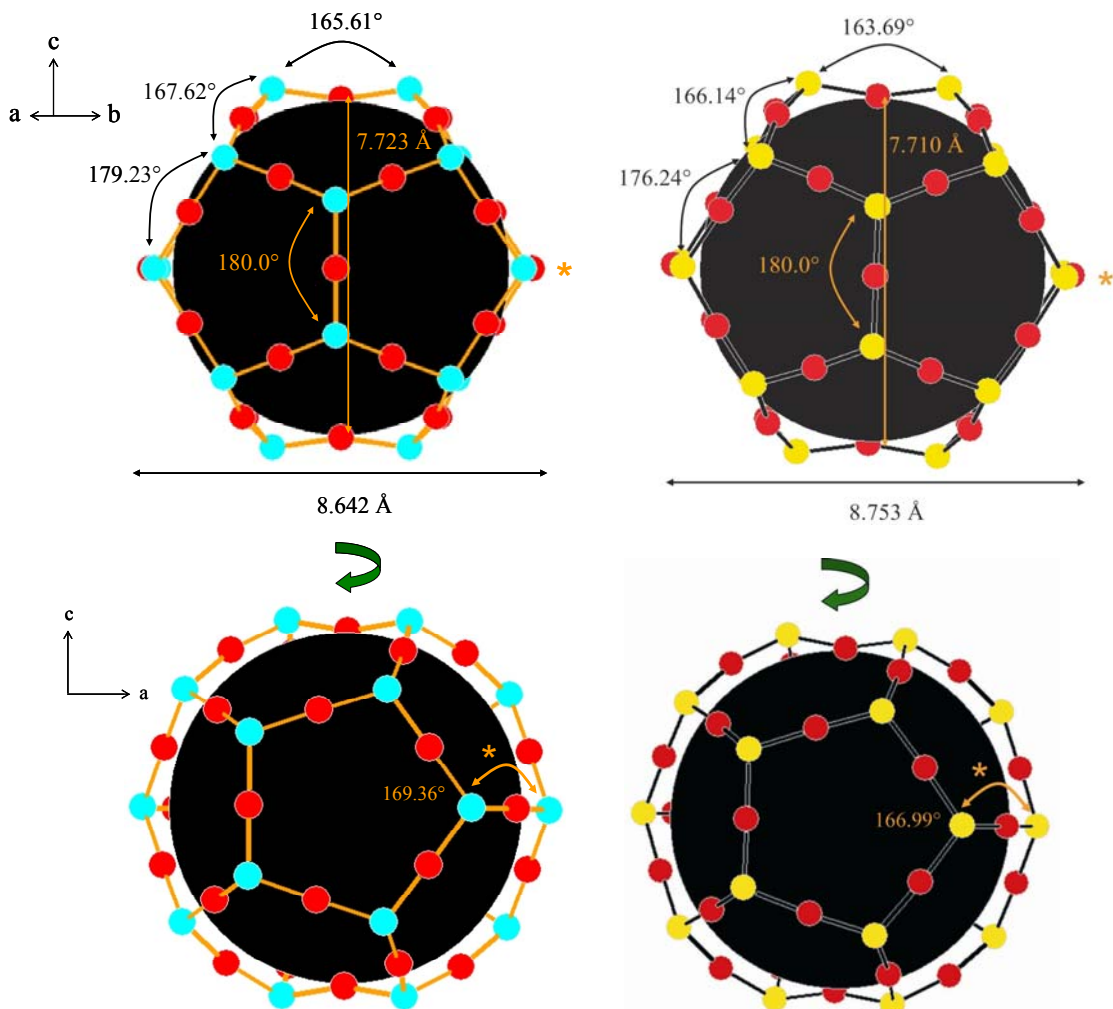


Abbildung 42: Darstellung der Verzerrung des $[5^{12}]$ -Käfigs anhand des Vergleichs mit einer Kugel maximalen Durchmessers (in Schwarz dargestellt) innerhalb des Käfigs mit ausgewählten Abständen und Si–O–Si-Winkeln. Links: Darstellung des $[5^{12}]$ -Käfigs des $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}][\text{SiO}_2]_{34}$ – DOH [ICSD04], blau: Silicium-Atome, rot: Sauerstoff-Atome; rechts: Darstellung des $[5^{12}]$ -Käfigs aus der Einkristallstrukturanalyse des $[(\text{Co}(\text{mep})_2)\text{F}](\text{CO}_2)_3[\text{SiO}_2]_{34}$ – DOH, gelb: Silicium-Atome, rot: Sauerstoff-Atome. Die unteren Darstellungen zeigen beide Käfige etwas um die c -Achse gedreht.

Man erkennt hier, dass auch bei dem mit Piperidin als SDA dargestellten Produkt eine leichte Verzerrung des $[5^{12}]$ -Käfigs im Vergleich zur Gestalt einer Kugel auftritt (Abbildung 42, links). Es handelt sich also vermutlich um eine generelle strukturelle Eigenschaft des DOH, die aber die Einlagerung des CO_2 -Moleküls positiv beeinflussen könnte. Wichtiger noch scheint diese Verzerrung ausschlaggebend für die beobachtete zweifache Fehlordnung des CO_2 -Moleküls zu sein, denn ein entspannter (nicht in die DOH-Struktur eingebauter) $[5^{12}]$ -Käfig sollte aufgrund seiner hohen Symmetrie (I_h) Anlass zu einer deutlich stärkeren Fehlordnung geben.

Vergleicht man einige ausgewählte Si–O–Si-Winkel beider Käfige (in Abbildung 42 gekennzeichnet), zeigt sich bei dem CO_2 -haltigen $[5^{12}]$ -Käfig jedoch, dass die Verzerrung des Käfigs von der Idealsymmetrie durch die Wirt-Gast-Wechselwirkungen noch verstärkt wird. Man erkennt in Abbildung 42, dass die Si–O–Si-Winkel im oberen Bereich des CO_2 -haltigen $[5^{12}]$ -Käfigs (siehe Abbildung 42, rechts) kleiner sind als die entsprechenden Winkel im $[5^{12}]$ -Käfig, der kein Gas enthält (siehe Abbildung 42, links). Aufgrund der Symmetrie des Käfigs gelten die Veränderungen der Winkel analog für den unteren Teil des Käfigs. Nur der Si–O–Si-Winkel mit einer Größe von 180° in der Mitte des Käfigs bleibt unverändert. Das Sauerstoff-Atom an der Spitze des Käfigs wird durch die Verkleinerung des Winkels auf 163.69° (Standardabweichung 0.02°) nach innen gedrückt. Es handelt sich um das Sauerstoff-Atom, das in Abbildung 41, links mit „O(a)“ gekennzeichnet ist. Der Abstand dieses Sauerstoffatoms zum gegenüberliegenden Sauerstoffatom beträgt 7.710 \AA (Standardabweichung 0.001 \AA), während dieser Abstand innerhalb des $[5^{12}]$ -Käfigs, der kein CO_2 -Molekül enthält, 7.723 \AA (Standardabweichung 0.013 \AA) beträgt. Die Abweichung beider Werte liegt allerdings im Rahmen der Standardabweichung und ist somit nicht signifikant. Die Stauchung des Käfigs entlang der c -Achse (siehe Abbildung 41) wird durch die Einlagerung des CO_2 also nur leicht durch Änderung der Bindungswinkel verstärkt. Die anderen beiden Si–O–Si-Winkel im oberen Teil des Käfigs verkleinern sich ebenfalls, doch diese Verkleinerung bewirkt, dass die Sauerstoffatome etwas aus dem Käfig herausgedrückt werden. Beide Effekte wirken sich ebenfalls positiv auf die Wirt-Gast-Wechselwirkungen zwischen dem Gerüst und dem CO_2 -Molekül aus: Das negativ polarisierte Sauerstoff-Atom an der Spitze des Käfigs nähert sich dem positiv polarisierten Kohlenstoff-Atom des CO_2 -Moleküls stärker an, während sich die anderen Gerüst-Sauerstoff-Atome im oberen Bereich des Käfigs etwas nach außen bewegen, um die abstoßenden Wechselwirkungen zu den Sauerstoff-Atomen des CO_2 -Moleküls gering zu halten. Auch die Streckung des

Käfigs wird durch die Wechselwirkungen mit dem CO₂-Molekül verstärkt. Der Abstand der beiden Sauerstoff-Atome an der breitesten Stelle des CO₂-haltigen [5¹²]-Käfigs beträgt 8.753 Å bei einer Standardabweichung von 0.02 Å. Der entsprechende Abstand innerhalb des [5¹²]-Käfigs der aus Literaturdaten erzeugten Struktur beträgt 8.642 Å (Standardabweichung 0.03 Å). Hier macht sich ebenfalls die Verkleinerung eines Si–O–Si-Winkels bemerkbar (in Abbildung 42 mit einem Stern gekennzeichnet). Die Beobachtungen gelten aufgrund der Symmetrie des Käfigs entsprechend für den gegenüberliegenden Si–O–Si-Winkel. Abbildung 42, unten zeigt zur Verdeutlichung noch einmal beide Käfige, die im Vergleich zu Abbildung 42, oben etwas um die *c*-Achse im Uhrzeigersinn gedreht sind. Der Si–O–Si-Winkel des CO₂-haltigen Käfigs beträgt an der breitesten Stelle des Käfigs 166.99° (Standardabweichung 0.02°), der entsprechende Winkel innerhalb des nach Literaturdaten erstellten Käfigs 169.36° (Standardabweichung 0.11°). Die Verringerung des Winkels bewirkt, dass das Sauerstoff-Atom weiter nach außen gedrückt wird. Es handelt sich um das Sauerstoff-Atom, das in Abbildung 41, links mit „O(r)“ gekennzeichnet ist. Da die Sauerstoff-Atome des fehlgeordneten CO₂-Moleküls jeweils in Richtung dieser Gerüst-Sauerstoff-Atome ragen, werden so die abstoßenden Wechselwirkungen weiter verringert.

Abbildung 43 und Abbildung 44 zeigen zwei Differenz-Elektronendichtekarten für den [4³5⁶6³]-Käfig aus Richtung der *c*-Achse. Der Käfigmittelpunkt liegt jeweils bei $z = 0.5$. Da der Schnitt in Abbildung 43 bei $z = 0.50$ durchgeführt wurde, entspricht die Abbildung einem Schnitt durch den Käfigmittelpunkt. Der Schnitt in Abbildung 44 wurde bei $z = 0.53$ durchgeführt und entspricht einer Position geringfügig oberhalb des Käfigmittelpunktes. In Abbildung 43 erkennt man einen Bereich sehr hoher Elektronendichte im Mittelpunkt des Käfigs (rot gefärbt). Dabei handelt es sich um das Kohlenstoff-Atom des CO₂-Moleküls. Bei den grün gefärbten Bereichen, die einer etwas niedrigeren Elektronendichte entsprechen, handelt es sich um die zugehörigen Sauerstoff-Atome, so dass man eine mehrfache Fehlordnung des CO₂-Moleküls innerhalb des Käfigs vermuten kann. Allerdings lassen sich aus dieser Verteilung der Elektronendichte keine genaueren Schlüsse ziehen.

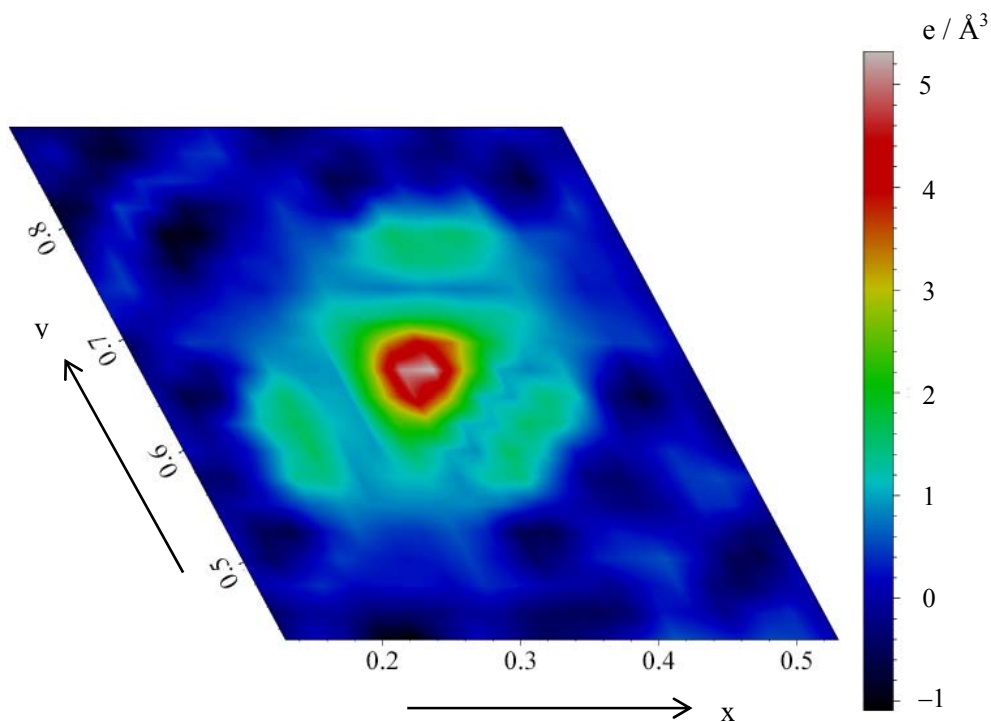


Abbildung 43: Einkristallstrukturanalyse des $[(\text{Co}(\text{mep})_2)\text{F}](\text{CO}_2)_3[\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$: Differenz-Elektronendichtekarte für den $[4^35^66^3]$ -Käfig. Die Einheiten auf der x- und der y-Achse sind in Bruchteilen der Gitterkonstante angegeben. Schnitt in $z = 0.50$. Der Käfigmittelpunkt befindet sich auf dieser Ebene bei $x = 1/3, y = 2/3, z = 1/2$.

Ein deutlicheres Bild ergibt die Differenz-Elektronendichtekarte in Abbildung 44. Man erkennt in der Mitte einen Bereich gleichmäßig hoher Elektronendichte, so dass an dieser Stelle das CO_2 -Molekül positioniert ist. Vermutlich liegt hier eine dreifache Fehlordnung des CO_2 -Moleküls vor, bei der sich das Kohlenstoff-Atom in der Mitte befindet. Dadurch, dass sowohl auf der Höhe des Käfigmittelpunktes als auch etwas darüber Elektronendichte des CO_2 -Moleküls gefunden wird, lässt sich schließen, dass sich die Sauerstoffatome etwas auf und ab bewegen. Ausgehend von diesem Modell wurden die Verfeinerungen für das CO_2 -Molekül innerhalb des $[4^35^66^3]$ -Käfigs durchgeführt. Die dreifache Fehlordnung konnte durch die Rechnungen bestätigt werden.

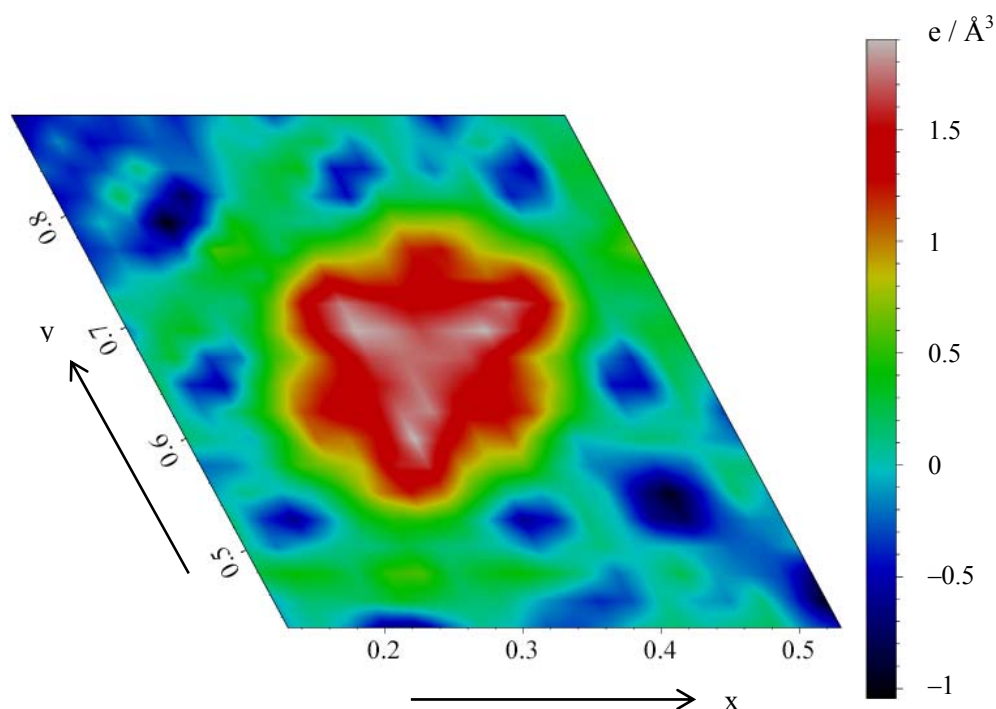


Abbildung 44: Einkristallstrukturanalyse des $[(\text{Co}(\text{mecp})_2)\text{F}(\text{CO}_2)_3][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$: Differenz-Elektronendichtekarte für den $[4^35^66^3]$ -Käfig. Die Einheiten auf der x- und der y-Achse sind in Bruchteilen der Gitterkonstante angegeben. Schnitt in $z = 0.53$. Der Käfigmittelpunkt befindet sich bei $x = 1/3$, $y = 2/3$, $z = 1/2$.

In Abbildung 45, links ist die dreifache Fehlordnung des CO_2 -Moleküls innerhalb des $[4^35^66^3]$ -Käfigs dargestellt. Das Fehlordnungsmodell ist im Einklang mit der Symmetrie des Käfigs. Der Käfig besitzt eine dreizählige Drehachse, die durch den gemeinsamen Eckpunkt der drei Fünfering-Fenster auf jeder Seite des Käfigs in Richtung der c -Achse verläuft. Das Kohlenstoff-Atom des CO_2 -Moleküls liegt auf dieser Drehachse im Mittelpunkt des Käfigs und die Sauerstoffatome sind in Richtung der Sechsering- bzw. der gegenüberliegenden Viererringfenster ausgerichtet. Auf diese Weise werden die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den negativ polarisierten Sauerstoff-Atomen des CO_2 -Moleküls und des SiO_2 -Gerüsts (in Abbildung 45, links oben mit orangefarbenen Pfeilen gekennzeichnet) gering gehalten.

In Abbildung 45, rechts ist der gleiche Käfig noch einmal dargestellt. Beide Abbildungen (Abbildung 45, rechts und links oben) sind zum besseren Vergleich aus der gleichen Blickrichtung dargestellt, wobei der Käfig in Abbildung 45, oben links etwas nach vorne geneigt ist. Zur besseren Verdeutlichung ist die dreifache Fehlordnung des CO_2 -Moleküls innerhalb des $[4^35^66^3]$ -Käfigs in Abbildung 45, unten noch einmal aus der Blickrichtung entlang der c -Achse dargestellt.

Der in Abbildung 45, rechts dargestellte Käfig enthält im Inneren eine Kugel mit maximalem Durchmesser. Man erkennt, dass die Sauerstoffatome im oberen und unteren Teil des Käfigs die einbeschriebene Kugel gerade berühren, während die Sauerstoffatome am rechten und linken Rand des Käfigs einen größeren Abstand zu der Kugel besitzen. An dieser Abbildung wird deutlich, dass der Käfig im Vergleich zu einem idealen kugelsymmetrischen Käfig entlang der *c*-Achse etwas gestaucht und in der *ab*-Ebene etwas gestreckt ist. Dadurch werden die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den negativ polarisierten Sauerstoffatomen des CO₂ und des SiO₂-Gerüsts weiter verringert. Das CO₂-Molekül ist daher ungefähr parallel zur *ab*-Ebene in den Käfig eingelagert.

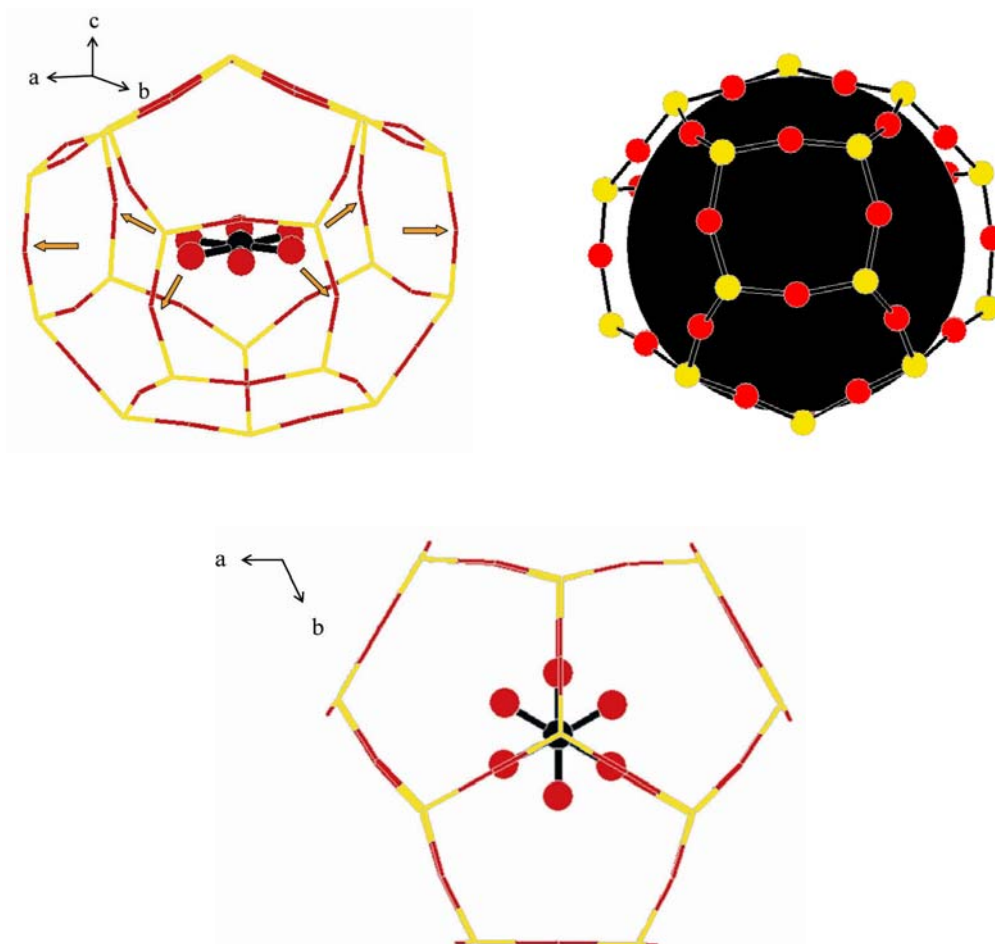


Abbildung 45: Einkristallstrukturanalyse des $[(\text{Co}(\text{mecp})_2)\text{F}(\text{CO}_2)_3][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$. Oben links und unten: Fehlordnungsmo­dell des CO₂-Moleküls innerhalb des [4³5⁶6³]-Käfigs. Die orangefarbenen Pfeile geben die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoff-Atomen des SiO₂-Gerüsts und denen des CO₂-Moleküls an. Gelb: Silicium-Atome, rot: Sauerstoff-Atome, schwarz: Kohlenstoff-Atom. Oben rechts: Darstellung der Verzerrung des Käfigs anhand des Vergleichs mit einer Kugel maximalen Durchmessers (in Schwarz dargestellt) innerhalb des Käfigs. Gelb: Silicium-Atome, rot: Sauerstoff-Atome.

Da man im Gegensatz zum $[5^{12}]$ -Käfig für den $[4^35^66^3]$ -Käfig keine ideale Kugelsymmetrie erwartet, ergibt sich die Frage, ob die ovale Gestalt des Käfigs aufgrund von Wirt-Gast-Wechselwirkungen durch die Einlagerung des CO_2 -Moleküls verursacht wurde, oder ob es sich um eine generelle Eigenschaft der DOH-Struktur handelt. Wie im Fall des $[5^{12}]$ -Käfigs wurde ebenfalls ein Vergleich des CO_2 -haltigen $[4^35^66^3]$ -Käfigs mit dem $[4^35^66^3]$ -Käfig eines Produktes mit DOH-Struktur, das mit Piperidin als SDA dargestellt wurde [ICSD04], vorgenommen. Abbildung 46 zeigt einen Vergleich der beiden $[4^35^66^3]$ -Käfige, wie sie sich aus der jeweiligen Strukturverfeinerung ergaben. Zur besseren Unterscheidung beider Käfige sind die Silicium-Atome des Strukturbildes, das aus Literaturdaten erstellt wurde, hellblau dargestellt und die Bindungen zwischen den Atomen orange. Beide Käfige sind mit einer Kugel maximalen Durchmessers im Innern gezeigt. Man erkennt daran, dass auch bei dem mit Piperidin als SDA dargestellten Produkt die Gestalt des $[4^35^66^3]$ -Käfigs deutlich von der einer Kugel abweicht (siehe Abbildung 46, links). Die Form dieses Käfigs ist daher mit der des CO_2 -haltigen $[4^35^66^3]$ -Käfigs vergleichbar (siehe Abbildung 46, rechts und Abbildung 45, rechts). Die ovale Gestalt ist demnach vermutlich eine strukturelle Eigenschaft des Käfigs innerhalb des Dodecasils 1H und ist nicht auf die Einlagerung des CO_2 zurückzuführen. Allerdings wirkt sich diese Form des Käfigs positiv auf die Einlagerung des CO_2 aus, da, wie bereits oben beschrieben, abstoßende Wechselwirkungen zwischen dem CO_2 -Molekül und dem Gerüst verringert werden.

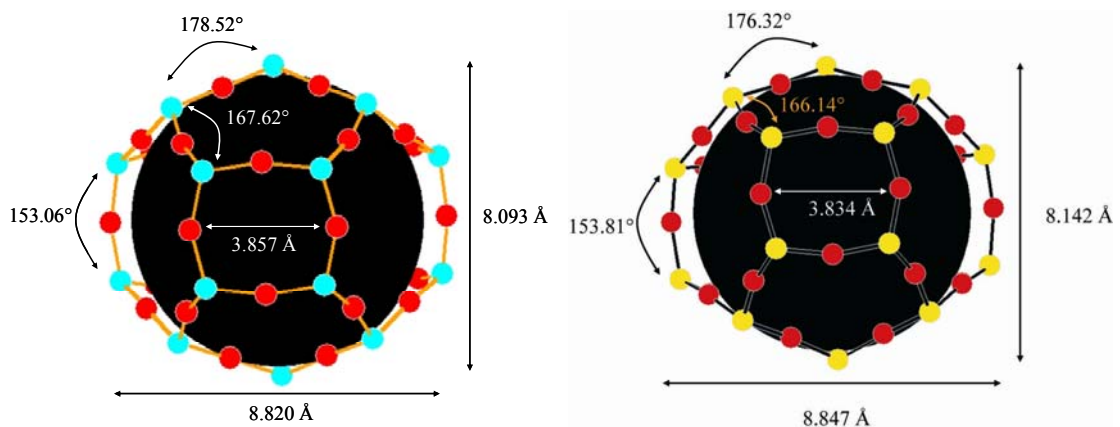


Abbildung 46: Darstellung der Verzerrung des $[4^35^66^3]$ -Käfigs anhand des Vergleichs mit einer Kugel maximalen Durchmessers (in Schwarz dargestellt) innerhalb des Käfigs mit ausgewählten Abständen und Si-O-Si-Winkeln. Links: Darstellung des $[4^35^66^3]$ -Käfigs des $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}][\text{SiO}_2]_{34}$ – **DOH** [ICSD04], Blau: Silicium-Atome, rot: Sauerstoffatome.; rechts: Darstellung des $[4^35^66^3]$ -Käfigs des $[\text{Co}(\text{mecp})_2\text{F}](\text{CO}_2)_3[\text{SiO}_2]_{34}$ – **DOH**, Gelb: Silicium-Atome, rot: Sauerstoff-Atome.

Trotzdem ergeben sich Unterschiede zwischen den beiden Käfigen, die auf die Einlagerung des Gases zurückgeführt werden können. Vergleicht man die Höhe und die Breite der beiden Käfige, ergibt sich, dass der Käfig, der das CO₂-Molekül enthält (siehe Abbildung 46, rechts), mit einer maximalen Breite von 8.847 Å bei einer Standardabweichung von 0.001 Å um 0.027 Å breiter ist. Auch die maximale Höhe ist bei dem CO₂-haltigen Käfig mit 8.142 Å (Standardabweichung 0.001 Å) um 0.049 Å größer. Dieser Effekt könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Einlagerung des CO₂ eine Aufweitung des Gerüsts bewirkt (siehe Kapitel 5.4.2). Es zeigen sich auch Unterschiede in einigen Si–O–Si-Winkeln, die in Abbildung 46 dargestellt sind. Im oberen Bereich der Kugel sind die Si–O–Si-Winkel der Kanten der Fünfferringfenster im CO₂-haltigen Käfig um 2.2° bzw. 1.48° geringer. Sie betragen 176.32° (Standardabweichung 0.02°) bzw. 166.14° (Standardabweichung 0.02°). Die Verringerung der Winkel zeigt, dass die entsprechenden Sauerstoff-Atome etwas in den Käfig hineingedrückt werden und das Silicium-Atom an der Spitze des Käfigs etwas aus dem Käfig herausgedrückt wird. Dadurch können möglicherweise abstoßende Wechselwirkungen zwischen dem positiv polarisierten Silicium-Atom an der Spitze des Käfigs und dem positiv polarisierten Kohlenstoff-Atom in der Mitte des Käfigs verringert werden. Gleichzeitig nähern sich die negativ polarisierten Sauerstoffatome des Gerüsts dem positiv polarisierten Kohlenstoff-Atom stärker an. Im mittleren Bereich des Käfigs ist der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Sauerstoff-Atomen innerhalb eines Viererringes entlang der *ab*-Ebene etwas verringert, so dass sich die Position der Sauerstoffatome verändern: Sie bewegen sich auf diese Weise etwas aus dem Käfig heraus. Hierdurch werden abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen des Gerüsts und des Kohlenstoff-Atoms verringert. Aus diesem Vergleich zeigt sich, dass die strukturelle Eigenschaft des [4³5⁶6³]-Käfigs, der nicht die Form einer Kugel beschreibt, sondern etwas oval verzerrt ist, der Einlagerung des CO₂-Moleküls entgegenkommt. Trotzdem bewirken die Wirt-Gast-Wechselwirkungen zusätzliche Änderungen von Si–O–Si-Winkeln innerhalb des Gerüsts, die jedoch recht gering sind.

Um die CO₂-haltigen kleinen Käfige besser in die Gesamtstruktur einordnen zu können sind in Abbildung 47 und in Abbildung 48 jeweils Ausschnitte aus der Struktur des DOH dargestellt, in dem die Käfigarten farbig unterschiedlich gekennzeichnet sind. In Abbildung 47 ist ein [5¹²]-Käfig in der Mitte der Struktur dargestellt und in hellblau hervorgehoben. Dieser Käfig enthält auch eine Darstellung des Fehlordnungsmodells des CO₂-Moleküls. Weitere [5¹²]-Käfige sind in rot dargestellt, die [4³5⁶6³]-Käfige in

grün und die großen $[5^{12}6^8]$ -Käfige in blau. Weitere Gastmoleküle oder eingelagerte Komplexionen sind nicht dargestellt.

Analog zu Abbildung 47 ist in Abbildung 48 ein $[4^35^66^3]$ -Käfig in hellblau hervorgehoben und in der Mitte der Struktur dargestellt. Die übrigen Käfige sind in den gleichen Farben abgebildet wie in Abbildung 47. Zur besseren Übersicht ist auch in Abbildung 48 lediglich das im mittleren $[4^35^66^3]$ -Käfig eingelagerte CO_2 -Molekül anhand des bestimmten Fehlordnungsmodells abgebildet, weitere Gastmoleküle oder eingelagerte Komplexionen sind nicht dargestellt.

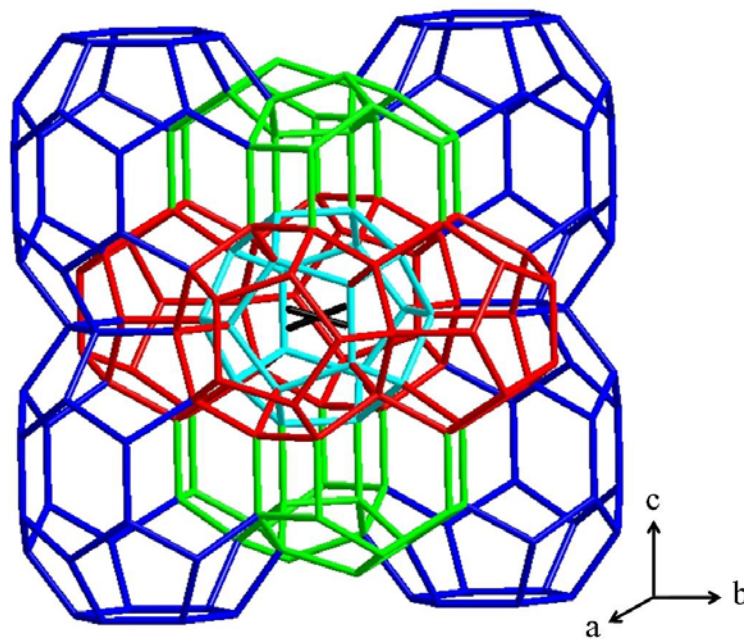


Abbildung 47: Einkristallstrukturanalyse des $[(\text{Co}(\text{mecip})_2)\text{F}(\text{CO}_2)_3] [\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$: $[5^{12}]$ -Käfig (hellblau) mit eingelagertem CO_2 -Molekül innerhalb der Struktur des DOH. Die Silicium-Atome befinden sich auf den Ecken der Polyeder, die Sauerstoff-Atome befinden sich meist etwas oberhalb und unterhalb der Kantenmitten. Rot: weitere $[5^{12}]$ -Käfige, blau: $[5^{12}6^8]$ -Käfige, grün: $[4^35^66^3]$ -Käfige. Weitere eingelagerte Gastmoleküle oder Komplexionen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

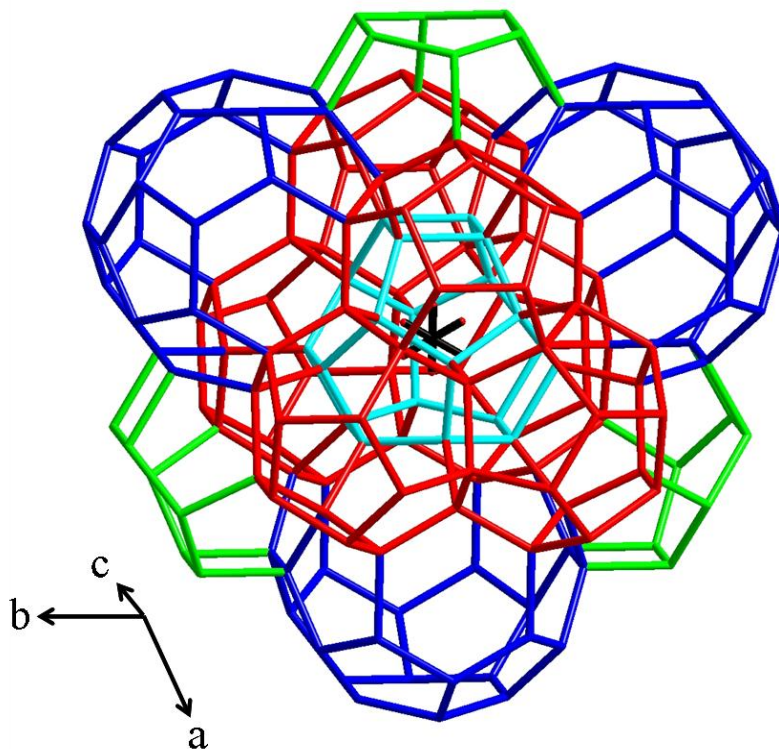


Abbildung 48: Einkristallstrukturanalyse des $[(\text{Co}(\text{mecip})_2)\text{F}(\text{CO}_2)_3][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$: $[4^3 5^6 6^3]$ -Käfig (hellblau) mit eingelagertem CO_2 -Molekül innerhalb der Struktur des DOH. Die Silicium-Atome befinden sich auf den Ecken der Polyeder, die Sauerstoff-Atome befinden sich meist etwas oberhalb und unterhalb der Kantenmitten. Rot: $[5^{12}]$ -Käfige, blau: $[5^{12} 6^8]$ -Käfige, grün: weitere $[4^3 5^6 6^3]$ -Käfige. Weitere eingelagerte Gastmoleküle oder Komplexe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse zeigen, dass das Fehlordnungsmodell der CO_2 -Moleküle durch die tatsächliche Gestalt der kleinen Käfige, die in beiden Fällen von der Kugelsymmetrie abweicht, entscheidend beeinflusst wird: Die Gastmoleküle passen sich an ihre Umgebung an, so dass daraus die beobachtete Fehlordnung resultiert. Umgekehrt ergeben sich durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen in beiden Käfigen geringe Änderungen einiger Si–O–Si-Winkel, die jeweils die ovale Form des Käfigs verstärken. Dadurch werden gleichzeitig abstoßende Wechselwirkungen zwischen dem Gerüst und dem CO_2 -Molekül verringert und anziehende Wechselwirkungen verstärkt.

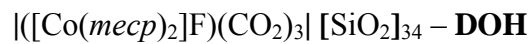
Eine Energieminimierungsstudie, die von Herrn Dr. A. M. Schneider für das CO_2 -Molekül innerhalb der kleinen Käfige des DOH durchgeführt wurde, zeigt für den $[4^3 5^6 6^3]$ -Käfig analoge Ergebnisse wie die Einkristallstrukturanalyse, für den $[5^{12}]$ -Käfig jedoch nicht. Berechnungen der Moleküldynamik ergeben, dass sich das CO_2 -Molekül schnell und mit zufälliger Anordnung in dem $[5^{12}]$ -Käfig bewegt und keine Vorzugsorientierungen annimmt. Dieses Ergebnis hängt damit zusammen, dass die Verzerrung des Käfigs, die auch bei einem Produkt mit DOH-Struktur festgestellt werden

konnte, welches kein CO₂ in den kleinen Käfigen enthält (siehe oben), bei den Berechnungen der Moleküldynamik nicht berücksichtigt wurde, sondern von einem entspannten Käfig mit I_h -Symmetrie ausgegangen wurde. Bei dem CO₂-haltigen Produkt wird die Verzerrung aufgrund der Wirt-Gast-Wechselwirkungen sogar noch verstärkt. Dagegen tritt bei dem [4³5⁶6³]-Käfig auch in einem Zustand ohne Wirt-Gast-Wechselwirkungen keine Kugelsymmetrie auf. Der Käfig besitzt eine ovale Gestalt, die durch die Einlagerung des CO₂-Moleküls kaum verändert wird. Daher stimmt die Energieminimierungsstudie für das CO₂-Molekül innerhalb des [4³5⁶6³]-Käfigs gut mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse überein.

Aus der Energieminimierungsstudie und den Berechnungen der Moleküldynamik lassen sich ähnliche Rückschlüsse ziehen wie aus der Einkristallstrukturanalyse: Die Anordnung eines CO₂-Moleküls innerhalb der kleinen Käfige des DOH wird entscheidend von der Gestalt des jeweiligen Käfigs beeinflusst. Der ovale [4³5⁶6³]-Käfig führt zu drei möglichen Positionen des CO₂-Moleküls. Der [5¹²]-Käfig tritt in der vorliegenden DOH-Struktur etwas verzerrt auf, so dass nur zwei Positionen des CO₂-Moleküls möglich sind, wie die Einkristallstrukturanalyse zeigt. Würde der Käfig jedoch nicht verzerrt, sondern in I_h -Symmetrie vorliegen, wie in den Berechnungen angenommen, ergäbe sich keine Vorzugsorientierung des CO₂-Moleküls.

Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse stimmen in Bezug auf den CO₂-Gehalt des Produktes sehr gut mit den Ergebnissen der Festkörper-NMR-Spektroskopie überein (siehe Kapitel 5.4.2.1). Die Einkristallstrukturanalyse ergab einen CO₂-Gehalt von 3.1 Molekülen pro Elementarzelle, während die Festkörper-NMR-Spektroskopie auf einen Gehalt von 2.9 Molekülen pro Elementarzelle schließen ließ. Auch die thermogravimetrische Messung dieses Produktes führte mit 2.4 Molekülen pro Elementarzelle zu einem CO₂-Gehalt, der in dieser Größenordnung liegt (siehe Kapitel 5.4.2). Allerdings sind die thermogravimetrischen Messungen von Clathrasilen stark fehlerbehaftet (siehe Kapitel 5.1.1), so dass sie nur auf die ungefähre Größenordnung des Gasgehalts schließen lassen. Die IR-spektroskopischen Messungen des Produktes führten jedoch zu einem CO₂-Gehalt von 1.4 Molekülen pro Elementarzelle (siehe Kapitel 5.4.2), der von den anderen Ergebnissen abweicht. Die Bestimmung des CO₂-Gehalts mit Hilfe von IR-spektroskopischen Messungen weist allerdings verschiedene Fehlerquellen auf: Die Messung wurde nur an einem einzelnen Kristall durchgeführt, der nur in einem kleinen Bereich vermessen wurde, während alle anderen Messungen zur Bestimmung des CO₂-Gehalts an einer größeren Probenmenge durchgeführt wur-

den, so dass sich daraus ein statistisches Mittel des CO₂-Gehalts aller Kristalle ergibt. Grundlage der IR-spektroskopisch basierten Bestimmung war die Integration des CO₂-Signals des gemessenen IR-Spektrums. Auch hierbei können Fehler auftreten, da die genaue Lage des Signals festgelegt und das Untergrundrauschen des Spektrums abgezogen werden muss. Außerdem wurde die Messung mit Hilfe eines IR-Mikroskops an der Luft durchgeführt, so dass trotz Messung eines Hintergrund-Spektrums auch Messfehler durch Veränderungen des CO₂-Gehalts in der Luft auftreten können. Aus diesem Grund wurden die IR-spektroskopischen Messungen nicht berücksichtigt, so dass die Ergebnisse der anderen Untersuchungen zu der folgenden idealisierten Stöchiometrie des Produktes führen:



5.4.3 CO₂ als alleiniges SDA

Kohlenstoffdioxid wurde im Rahmen dieser Arbeit auch im Hinblick darauf untersucht, ob es als alleiniges Additiv die Synthese von Porosilen beeinflussen kann. Eine Synthese ohne Verwendung eines primären SDAs über einen Zeitraum von 56 Tagen führte zu einem größtenteils amorphen Produkt, das jedoch einen geringen Teil an kristallinem Produkt enthielt, bei dem es sich um α -Quarz handelte. In dem Produktgemisch konnte mittels IR-Spektroskopie CO₂ nachgewiesen werden. Da die Struktur des α -Quarzes keine ausreichenden Hohlräume besitzt, in die das Gas eingelagert werden könnte, muss das CO₂ in abgeschlossene Zwischenräume des amorphen Materials eingelagert worden sein. Dieses Phänomen konnte Pillep bei einer unter hohem Argon-Druck durchgeführten Synthese, die nur zu amorphem Produkt geführt hatte, ebenfalls beobachten [Pill99]. Daraus lässt sich schließen, dass CO₂ nicht als alleiniges SDA wirken kann.

5.5 Synthesen unter hohem Schwefelhexafluorid-Druck

Als weiteres Gas wurde Schwefelhexafluorid ausgewählt, bei dem es sich um ein ungiftiges Inertgas handelt. SF₆ ist ein verhältnismäßig großes, nahezu kugelförmiges Molekül, so dass unter Verwendung eines hohen Gasdruckes mit einem Einfluss auf die Struktur der Produkte gerechnet werden sollte. Erste Untersuchungen wurden im Rahmen der dieser Arbeit vorhergehenden Diplomarbeit durchgeführt [Boke03] und führten zu interessanten Ergebnissen. In einer Synthese mit dem [Co(mep)₂]⁺-Kation als primäres SDA (Syntheszeit 20 Tage, Synthesetemperatur 174 C, Druck während der Syn-

these 30 bar bis 40 bar) wurde hauptsächlich ein schwarzer Feststoff erhalten, der aufgrund der geringen Anzahl an Reflexen im Röntgen-Pulverdiffraktogramm nicht identifiziert werden konnte. Es ist aber zu vermuten, dass es sich um Zersetzungsprodukte des Komplexes handelte.

Eine weitere Synthese unter hohem SF_6 -Druck wurde mit AAD als primäres SDA durchgeführt. Bei dieser Synthese, die über einen Zeitraum von 20 Tagen durchgeführt wurde, entstand ein kristallines Produkt, in dem mittels IR-Spektroskopie AAD nachgewiesen werden konnte, nicht aber das Gas SF_6 . Auch mit Methoden wie der Mikro-Röntgen-Fluoreszenzanalyse (μ -RFA), der energiedispersiven Röntgen-Analyse (EDX) und der Protonen-induzierten Röntgen-Emission (PIXE) konnte kein SF_6 innerhalb des Produktes nachgewiesen werden. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes ergab, dass es sich bei der Struktur des Produktes hauptsächlich um DOH handelte, aber es traten ebenfalls Reflexe von sehr geringer Intensität auf, die der Struktur des Dodecasil 3R (DDR) zugeordnet werden konnten. Die Kristalle wiesen eine ungewöhnliche Morphologie auf: Es handelte sich um hexagonale Plättchen, die teilweise ein Loch in der Mitte besaßen, teilweise einen porös wirkenden Innenteil, der bei Berührung mit einer Nadel herausbrach und dann ein Loch hinterließ. In Abbildung 49 sind lichtmikroskopische Aufnahmen von zwei derartigen Kristallen dargestellt, Abbildung 50 zeigt REM-Aufnahmen des Produktes.

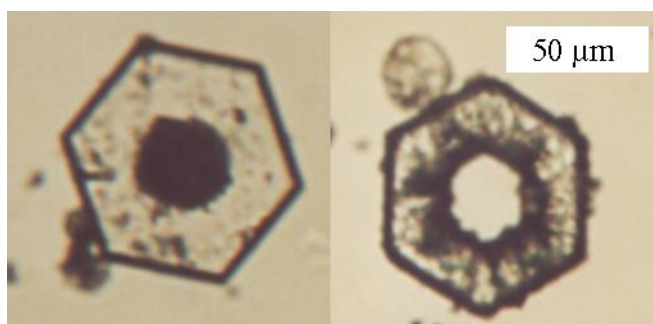


Abbildung 49: Lichtmikroskopische Aufnahme der Kristalle aus einer Synthese unter hohem SF_6 -Druck mit AAD als primäres SDA nach einer Synthesezeit von 20 Tagen. Links: Kristall, der den Innenteil noch enthält; rechts: Kristall mit einem Loch in der Mitte, oberhalb des Kristalls ist das herausgebrochene innere Stück zu erkennen.

Die REM-Aufnahmen der Kristallzentren (Abbildung 50, Mitte und unten rechts) lassen darauf schließen, dass die porösen inneren Bereiche durch einen Auflösungsprozess entstanden sind. Die zurückbleibenden Strukturen weisen für hexagonale Systeme typische konvexe und konkave Winkel von 60° und 120° auf.

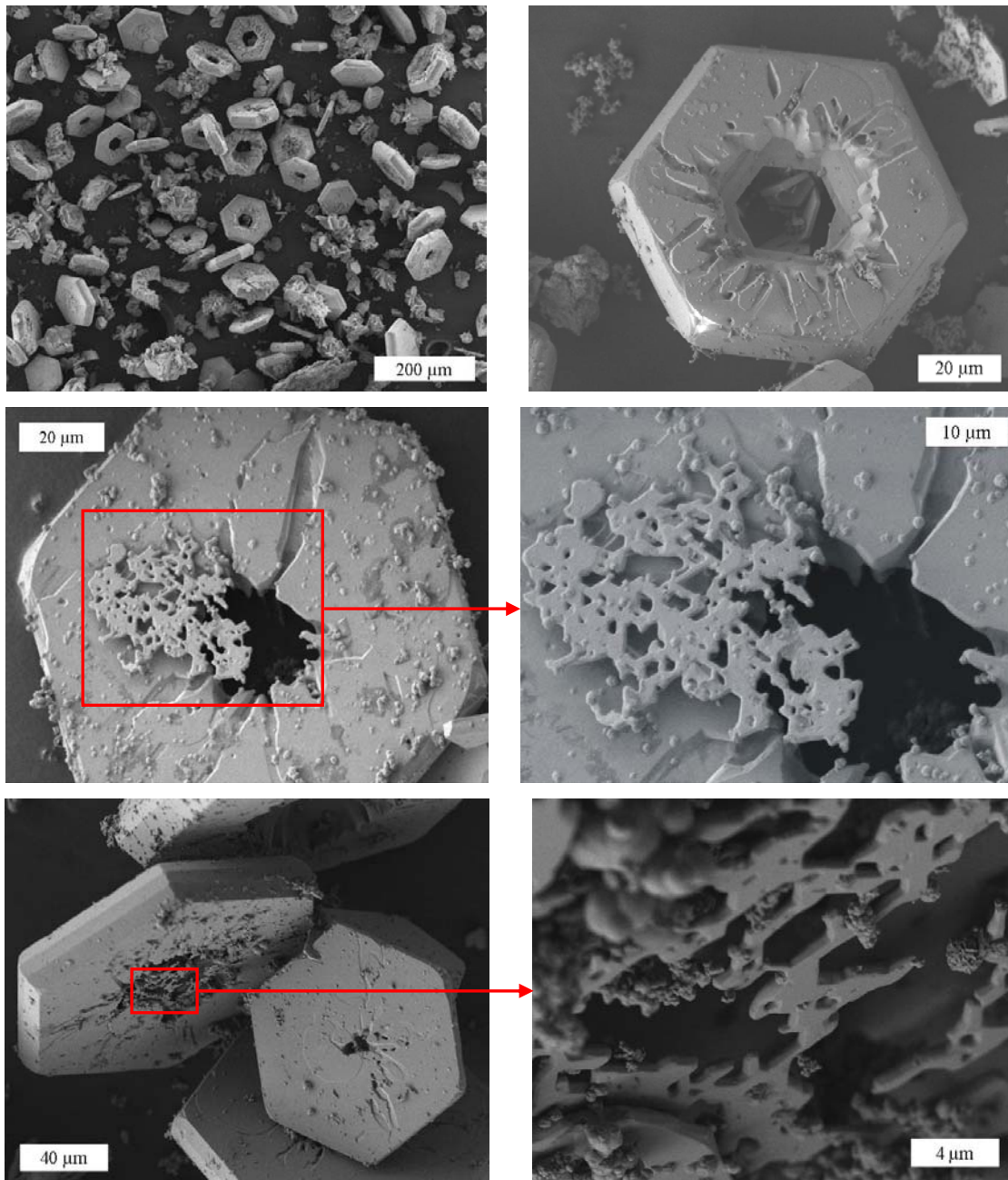


Abbildung 50: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter hohem SF₆-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach einer Synthesezeit von 20 Tagen. Oben links: Übersicht über einen Teil des Produktes; oben rechts: einzelner Kristall mit Loch; Mitte links: Kristall mit Loch und herausgebrochenem Innenteil; Mitte rechts: Detail des herausgebrochenen Plättchens; unten links: Kristall mit porösem Innenteil; unten rechts Detail des Innenteils.

Da diese Produkte keine Rückschlüsse auf eine Rolle des SF₆ als Hilfsgas oder Co-SDA zuließen und um den Entstehungsprozess der Löcher aufzuklären, wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene weitere Synthesen unter hohem SF₆-Druck durchgeführt. Es wurden Kristalle mit AAD als primäres SDA mit verschiedenen Syntheszeiten hergestellt, um den Bildungsprozess der Morphologie der Kristalle zu untersuchen. Zum Vergleich wurden analoge zeitabhängige Synthesen unter hohen Drücken anderer Gase bzw. ohne Einwirkung eines Gases durchgeführt. Außerdem wurde die Synthese

unter hohem SF₆-Druck mit dem [Co(*mecp*)₂]⁺-Kation als primäres SDA wiederholt und eine Synthese unter hohem SF₆-Druck mit dem [Co(*cp*)₂]⁺-Kation als primäres SDA durchgeführt.

5.5.1 Zeitabhängige Synthesen mit 1-Aminoadamantan unter hohem SF₆-Druck

Eine Wiederholung der Synthese, die bei hohem SF₆-Druck und unter Verwendung des primären SDAs AAD Kristalle mit außergewöhnlicher Morphologie ergeben hatte (siehe Kapitel 5.5, Abbildung 49 und Abbildung 50), führte unter den gleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls zu hexagonalen Kristallen, die teilweise ein Loch in der Mitte besaßen. Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie des Produktes ließ zunächst den Schluss zu, dass es sich um Kristalle mit DOH-Struktur handelte, aber wiederum traten ebenfalls Reflexe sehr schwacher Intensität auf, die der DDR-Struktur zugeordnet werden konnten. Auch bei diesem Produkt konnte durch IR-Spektroskopie lediglich das AAD in den Kristallen nachgewiesen werden, nicht aber das SF₆.

Um zu ermitteln, ob der Auflösungsprozess der Kristalle zeitlich abhängig abläuft, wurden analoge Synthesen unter hohem SF₆-Druck bei verschiedenen Synthesezeiten von drei Tagen, sieben Tagen, 14 Tagen, 21 Tagen und 25 Tagen durchgeführt.

Morphologische Untersuchungen

Tatsächlich konnte anhand von REM-Aufnahmen der verschiedenen Kristalle eine zeitliche Entwicklung beobachtet werden (siehe Abbildung 51 bis Abbildung 56). Man erkennt bei kürzeren Synthesezeiten in der Mitte der hexagonalen Kristalle Aufwachsungen. Mit zunehmender Synthesezeit nehmen die Aufwachsungen ab, bis schließlich in der Mitte des Kristalls Löcher entstehen. Gleichzeitig wächst der hexagonale Rand weiter nach außen. Bei längeren Synthesezeiten zwischen 28 und 56 Tagen tritt eine Zersetzung des Produktes auf.

Synthesezeit: drei Tage. Nach einer Synthesezeit von drei Tagen enthielt das Produkt hauptsächlich amorphen Feststoff, aber auch einige wenige hexagonale Kristalle (siehe Abbildung 51), die in der Mitte schichtartige Aufwachsungen zeigen.

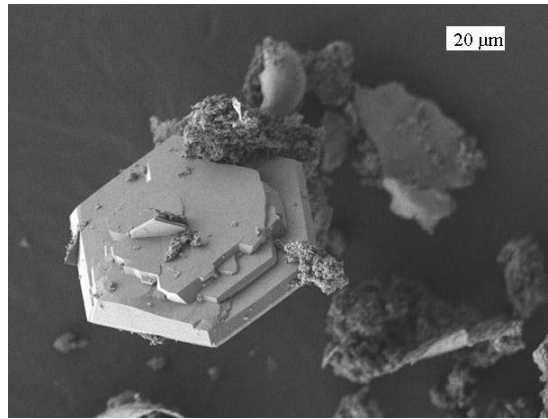


Abbildung 51: REM-Aufnahme des Produktes der Synthese unter hohem SF₆-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach einer Synthesezeit von drei Tagen.

Synthesezeit: sieben Tage. Nach einer Synthesezeit von sieben Tagen bestand das Produkt ausschließlich aus hexagonalen Kristallen mit schichtartigen Aufwachsungen (siehe Abbildung 52). Ein in der Mitte durchgebrochener Kristall weist in der Mitte bereits Auflösungserscheinungen auf (siehe Abbildung 53).

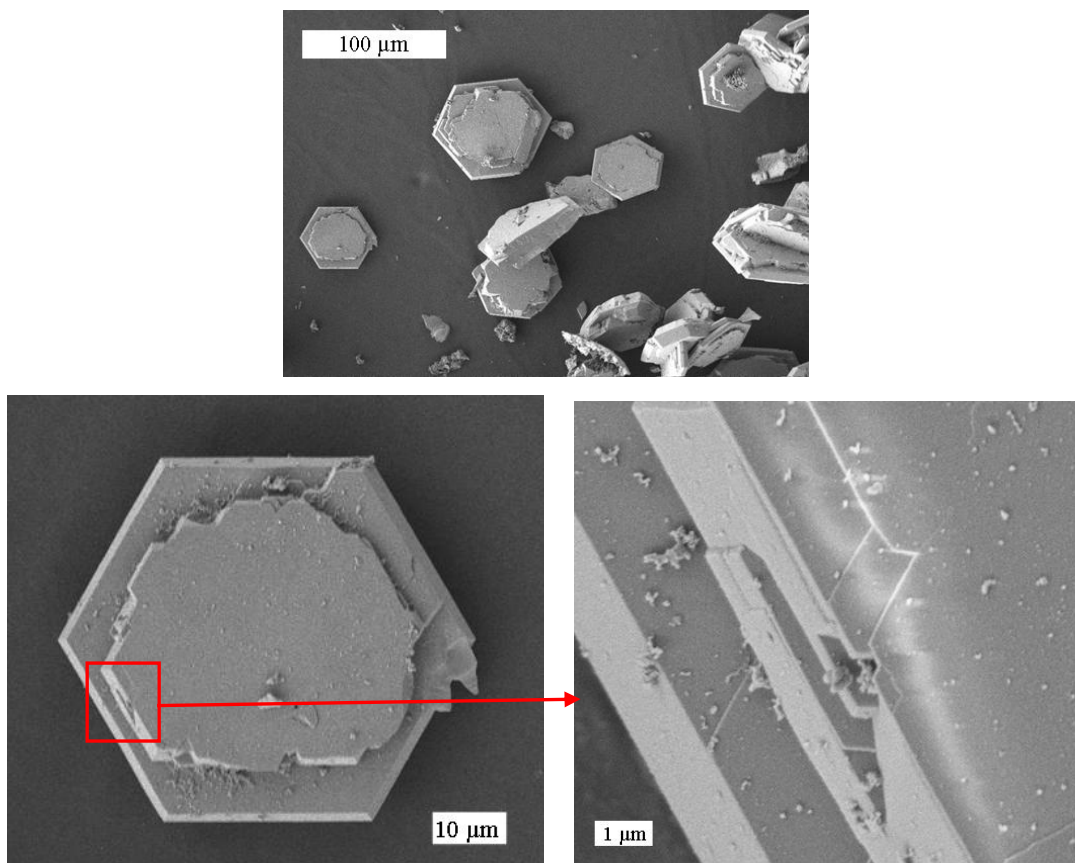


Abbildung 52: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter hohem SF₆-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach einer Synthesezeit von sieben Tagen. Oben: Übersicht über einen Teil des Produktes; unten links: einzelner Kristall; unten rechts: Detail des Kristalls: Kante der schichtartigen Aufwachsungen.

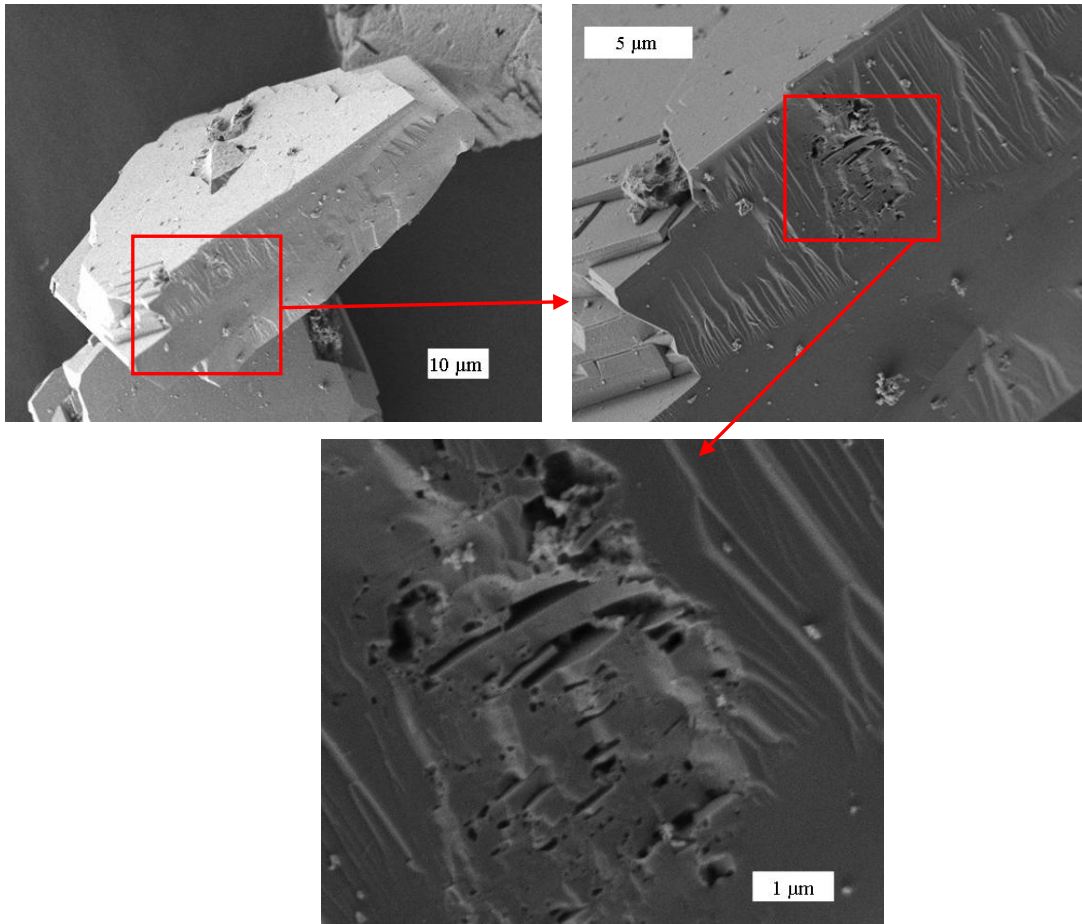


Abbildung 53: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter hohem SF₆-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach einer Synthesezeit von sieben Tagen. Oben links: in der Mitte durchgebrochener Kristall; oben rechts: Aufnahme der Bruchkante; unten: Detail der Bruchkante.

Synthesezeit: 14 Tage. Nach einer Synthesezeit von 14 Tagen enthält das Produkt wiederum hexagonale Kristalle mit Aufwachsungen. Die REM-Aufnahmen des Produktes zeigen (siehe Abbildung 54), dass sich die Aufwachsungen schon teilweise auflösen. An den Bruchkanten der Aufwachsungen sind Winkel von 120° erkennbar, wie sie auch in dem Produkt mit einem porösen Innenteil auftraten (siehe Abbildung 50).

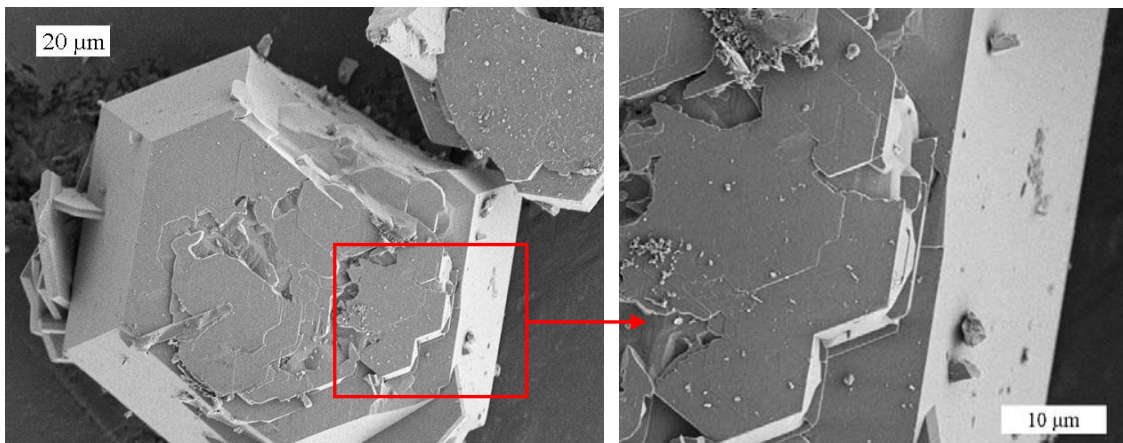


Abbildung 54: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter hohem SF₆-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach einer Synthesezeit von 14 Tagen. Links: einzelner Kristall; rechts: Detail des Kristalls mit einer Kante der schichtartigen Aufwachsung.

5. Clathrasilsynthesen unter hohen Drücken

Synthesezeit: 21 Tage. Nach einer Synthesezeit von 21 Tagen entstanden hexagonale Kristalle mit dünneren Aufwachsungen als bei den bisherigen Produkten (siehe Abbildung 55). Man erkennt außerdem in den REM-Aufnahmen des Produktes, dass sich durch die zunehmenden Auflösungserscheinungen in der Mitte eines Kristalls bereits ein „Loch“ gebildet hat (siehe Abbildung 55, rechts).

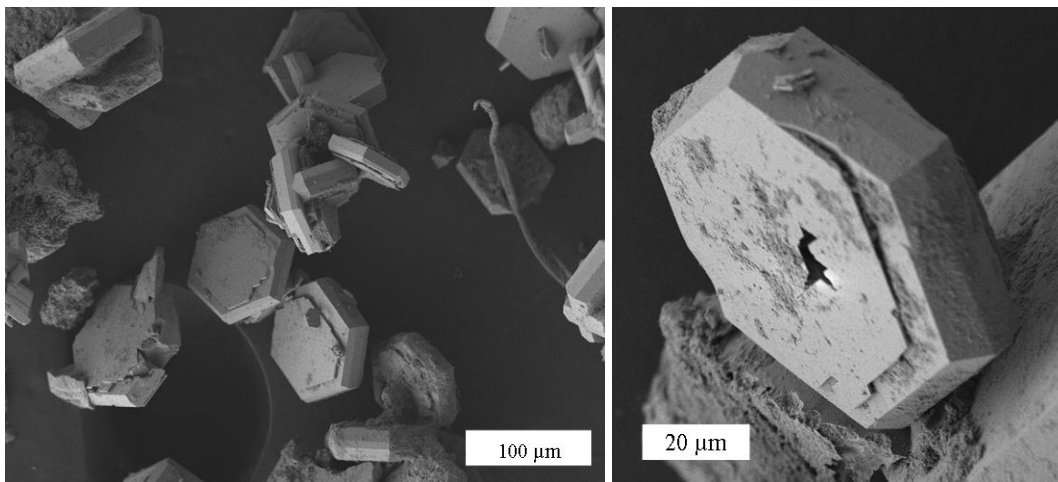


Abbildung 55: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter hohem SF₆-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach einer Synthesezeit von 21 Tagen. Links: Übersicht über einen Teil des Produktes; rechts: einzelner Kristall mit Beginn einer Lochbildung in der Mitte.

Synthesezeit: 25 Tage. Nach einer Synthesezeit von 25 Tagen wurden sehr ähnliche hexagonale Kristalle erhalten wie nach einer Synthesezeit von 21 Tagen. Die REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 56) zeigen den Auflösungsprozess im Zentrum der Kristalle.

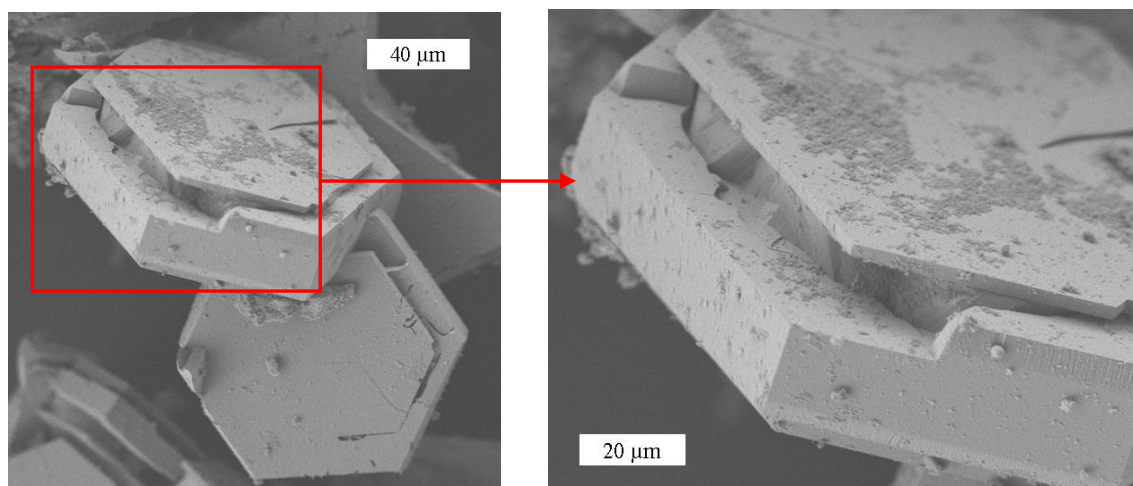


Abbildung 56: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter hohem SF₆-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach einer Synthesezeit von 25 Tagen. Links: zwei ineinander verwachsene Kristalle; rechts: Kante eines Kristalls.

Die morphologischen Untersuchungen der Produkte, die unter hohem SF₆-Druck und unter Verwendung von AAD mit unterschiedlichen Synthesenzeiten synthetisiert wurden, zeigen, dass sich die Morphologie der Kristalle mit zunehmender Synthesezeit ändert. Bei kurzen Synthesenzeiten bilden sich hexagonale Kristalle mit schichtartigen Aufwachsungen. Die Aufwachsungen werden mit zunehmender Synthesezeit geringer und ein Auflösungsprozess setzt ein, der nach und nach zu einer Löcherbildung in der Mitte der Kristalle führt. Die im Rahmen der Diplomarbeit zuerst synthetisierten „Löcherkristalle“, die in der Mitte teils poröse Bereiche und teils vollständige Löcher aufweisen (siehe Kapitel 5.5, Abbildung 49 und Abbildung 50), sind daher als weit fortgeschrittenes Stadium der Entwicklung anzusehen. Die zugehörige Synthese wurde jedoch über einen Zeitraum von nur 20 Tagen durchgeführt, während hier beschriebene analoge Synthesen, die über einen Zeitraum von 21 bzw. 25 Tagen durchgeführt wurden, zu Kristallen führten, bei denen der Auflösungsprozess noch nicht so weit fortgeschritten war (siehe Abbildung 55 und Abbildung 56). Daraus folgt, dass der Prozess nicht streng von der Synthesezeit abhängt, sondern dass auch andere Syntheseparameter eine Rolle spielen. Dies wird in Kapitel 5.5.1.1 näher erläutert.

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte, die bei verschiedenen Synthesenzeiten hergestellt wurden, zeigen, dass es sich bei den Kristallen mit Aufwachsungen um ein Gemisch aus zwei verschiedenen Strukturen handelt. Das Produkt, das innerhalb von drei Tagen synthetisiert wurde, enthielt nur wenige Kristalle, so dass eine diffraktometrische Analyse nicht möglich war. Ab einer Synthesezeit von sieben Tagen ließen sich jedoch Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufnehmen, die sowohl Reflexe der Struktur des Dodecasil 1H (DOH) als auch der Struktur des Deca-Dodecasil 3R (DDR) aufwiesen. Abbildung 57 zeigt einen Ausschnitt aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Produkte, die nach Synthesenzeiten von sieben (schwarz dargestellt), 14 (rot dargestellt) und 21 Tagen (orange dargestellt) isoliert wurden. Das Diffraktogramm der über einen Zeitraum von 20 Tagen synthetisierten „Löcherkristalle“ ist in blau dargestellt. Die Reflexe, die ausschließlich der DDR-Struktur zugeordnet werden können, sind mit einem Rechteck gekennzeichnet. Die Reflexe, die auf die DOH-Struktur zurückzuführen sind, sind mit einem Stern markiert. Die übrigen Reflexe entsprechen Überlagerungen von Reflexen beider Strukturen. Das Diffraktogramm des Produktes nach einer

Synthesezeit von 25 Tagen ist nicht dargestellt, da es dem Diffraktogramm des Produktes nach einer Synthesezeit von 21 Tagen entspricht.

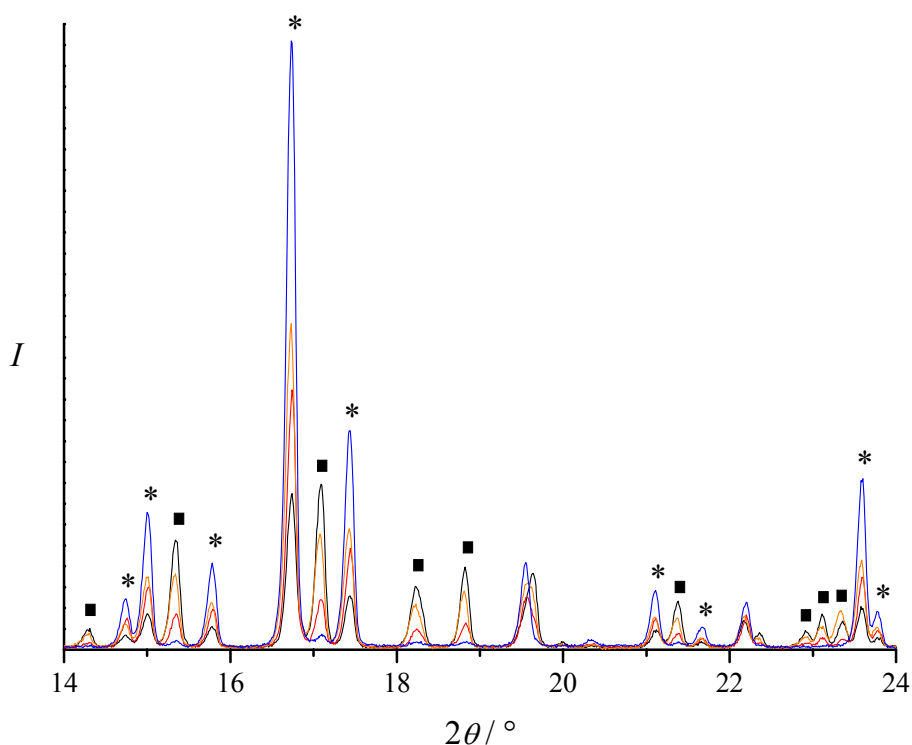


Abbildung 57: Ausschnitt aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Produkte aus den Synthesen unter hohem SF_6 -Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach einer Reaktionszeit von sieben (schwarz), 14 (rot) und 21 (orange) Tagen. Blau dargestellt: Ausschnitt aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm der mit einer Synthesezeit von 20 Tagen hergestellten „Löcherkristalle“. Die Reflexe der DOH-Struktur sind jeweils mit einem Stern gekennzeichnet, die der DDR-Struktur mit einem Rechteck. Die nicht gekennzeichneten Reflexe können sowohl der DDR- als auch der DOH-Struktur zugeordnet werden.

Man erkennt im Diffraktogramm des Produktes, das mit einer Synthesezeit von sieben Tagen dargestellt wurde, dass die Reflexe der DDR-Struktur sehr intensiv sind, während die Reflexe der DOH-Struktur nur niedrige Intensitäten aufweisen. Das Diffraktogramm der „Löcherkristalle“ zeigt dagegen umgekehrte Intensitätsverhältnisse: Die Reflexe der DDR-Struktur weisen geringe Intensitäten auf und sind nur noch schwach erkennbar, die Reflexe der DOH-Struktur sind in diesem Diffraktogramm im Vergleich zu den anderen drei Diffraktogrammen am intensivsten. Die Diffraktogramme der Produkte, die über 14 und 21 Tage synthetisiert wurden, zeigen keine streng zeitliche Entwicklung: Die Reflexe der DDR-Struktur sind im Diffraktogramm des Produktes, das über einen Zeitraum von 21 Tagen hergestellt wurde, intensiver, während die Intensitäten der Reflexe der DOH-Struktur in beiden Diffraktogrammen ähnlich sind.

Um einen Hinweis darauf zu erhalten, in welchen Verhältnissen beide Strukturen in den Produkten, die mit unterschiedlichen Synthesezeiten hergestellt wurden, vorlie-

gen, wurden die Intensitäten der intensivsten Reflexe beider Strukturen innerhalb der verschiedenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme verglichen. Der intensivste Reflex der DOH-Struktur tritt bei $16.74^\circ 2\theta$ auf, der intensivste Reflex der DDR-Struktur bei $17.10^\circ 2\theta$, sie liegen in den abgebildeten Diffraktogrammen also nebeneinander. Abbildung 58 zeigt die Ausschnitte der Diffraktogramme aller vier Produkte, in denen diese beiden Reflexe auftreten.

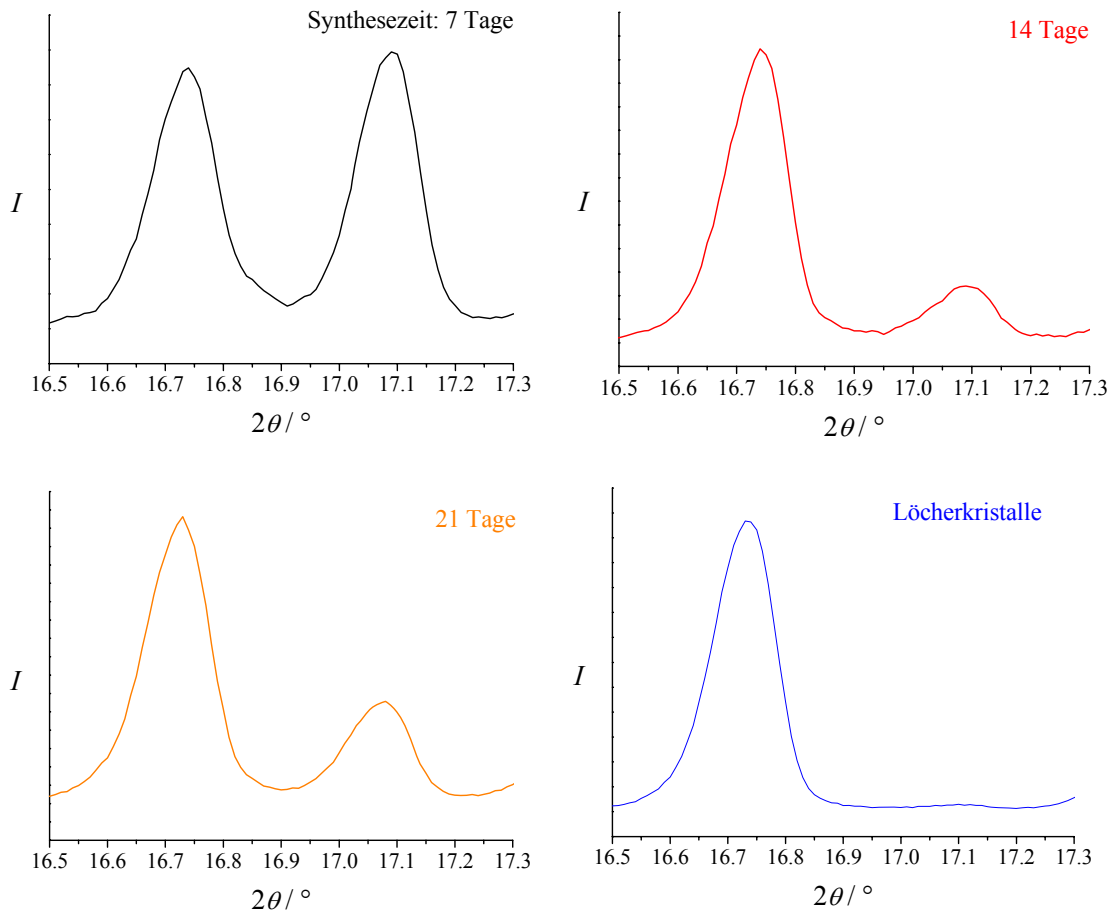


Abbildung 58: Ausschnitte aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Produkte aus den Synthesen unter hohem SF_6 -Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA bei verschiedenen Reaktionszeiten. Dargestellt sind jeweils der intensivsten Reflex der Struktur des DOH bei $16.74^\circ 2\theta$ und der intensivsten Reflex der Struktur des DDR bei $17.10^\circ 2\theta$. Oben links: Reaktionszeit sieben Tage (schwarz); oben rechts: Reaktionszeit 14 Tage (rot); unten links: Reaktionszeit 21 Tage (orange); unten rechts: Reaktionszeit 20 Tage, „Löcherkristalle“ (blau).

Man erkennt einen gewissen Trend, jedoch keine strenge zeitliche Abfolge. Der intensivste Reflex der DDR-Struktur ist im Diffraktogramm des Produktes mit einer Synthesezeit von sieben Tagen geringfügig intensiver als der entsprechende Reflex der DOH-Struktur. Das Intensitätsverhältnis zwischen beiden Reflexen beträgt etwa 1:1.1. Bei dem Produkt, das mit einer Synthesezeit von 14 Tagen hergestellt wurde, ist der DOH-Reflex intensiver als der DDR-Reflex, das Verhältnis der Intensitäten beider Reflexe beträgt etwa 5.2:1. Das Intensitätsverhältnis nimmt im Diffraktogramm des Produktes mit einer Synthesezeit von 21 Tagen wieder ab und beträgt hier etwa 2.8:1. Bei dem mit einer Synthesezeit von 20 Tagen dargestellten Produkt der „Löcherkristalle“ ist die Intensität des intensivsten DDR-Reflexes deutlich geringer als die des entsprechenden DOH-Reflexes. Das Intensitätsverhältnis beträgt 54.8:1.

Die verschiedenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme lassen darauf schließen, dass der DDR-Anteil im Produkt abnimmt, während gleichzeitig der DOH-Anteil zunimmt, wobei aber keine strenge zeitliche Entwicklung beobachtet werden kann. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen der morphologischen Untersuchungen: Es handelt sich bei den schichtartigen Aufwachsungen aller Wahrscheinlichkeit nach um Bestandteile mit der Struktur des DDR, die sich im Laufe der Synthese zugunsten der DOH-Struktur auflöst. Im Fall der über einen Zeitraum von 20 Tagen synthetisierten „Löcherkristalle“ ist der Auflösungsprozess so weit fortgeschritten, dass nur noch ein sehr geringer Anteil der DDR-Struktur vorliegt. Bei den porösen Strukturen, die in der Mitte der Kristalle zurückbleiben und erst bei Berührung herausbrechen, handelt es sich ebenfalls um die DOH-Struktur. Wahrscheinlich sind zu Beginn des Wachstumsprozesses die Strukturen des DDR und des DOH miteinander verwachsen. Im Laufe der Synthese lösen sich offensichtlich die Bestandteile mit der DDR-Struktur auf und hinterlassen „Löcher“ in der DOH-Struktur. Aufgrund der Verwachsungen beider Strukturen entstehen durch diesen Auflösungsprozess vermutlich die porösen Bereiche in der Mitte der Kristalle, die in Abbildung 50, Mitte und unten erkennbar sind.

Um den Anteil beider Strukturen innerhalb der Kristalle genauer zu ermitteln, wurden Rietveld-Rechnungen von Herrn PD Dr. T. M. Gesing durchgeführt. Als Grundlage dienen die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte, die in Abbildung 57 in Ausschnitten dargestellt sind. Auch diese Ergebnisse zeigen, dass eine Abnahme der DDR-Struktur zugunsten der DOH-Struktur auftritt, und decken sich dadurch mit den REM-Aufnahmen der Produkte: Das Produkt nach einer Synthesezeit von sieben Tagen enthält demnach einen Anteil von 63.3 % der DDR-Struktur und 36.3 % der DOH-

Struktur. Nach einer Synthesedauer von 14 Tagen sinkt der Anteil der DDR-Struktur innerhalb des Produktes auf 33.5 %, während der Anteil der DOH-Struktur auf 66.5 % steigt. Das nach einer Synthesedauer von 20 Tagen erhaltene Produkt aus der Diplomarbeit, das als sehr spätes Stadium der Entwicklung angesehen werden kann, enthält nur noch einen Anteil von 23.0 % der DDR-Struktur und den größten Anteil der DOH-Struktur innerhalb der untersuchten Produkte mit 77.0 %. Die Rietveld-Verfeinerung des Produktes, das über eine Synthesedauer von 21 Tagen hergestellt worden war, ergab einen etwa gleichen Anteil beider Strukturen. Allerdings stellte sich bei der Analyse des Produktes heraus, dass es mit einer dritten unbekannt Phase verunreinigt war. Da es nicht gelang, ein reines Produkt zu erhalten, sind die Ergebnisse dieser Analyse nicht aussagekräftig.

5.5.1.1 Entstehungsprozess der „Löcherkristalle“

Aus den vorliegenden Ergebnissen wurde eine Modellvorstellung entwickelt, wie der Entstehungsprozess der Löcher innerhalb der Kristalle verläuft (siehe Abbildung 59).

Bei einer kurzen Synthesedauer von wenigen Tagen bilden sich nur einzelne Kristalle, die aber bereits aus einem Gemisch der Strukturen DDR und DOH bestehen. In der Mitte der Kristalle sind innen beide Strukturen miteinander verwachsen, während am äußeren Rand (in der kristallographischen *ab*-Ebene) die DOH-Struktur weiter wächst, während die DDR-Struktur in *c*-Richtung auf das Kristallplättchen aufwächst. Dadurch entsteht die charakteristische hexagonale Form des Kristalls mit den hervorstehenden Aufwachsungen an der Ober- und Unterseite, die aber noch glatte Oberflächen aufweisen. Wird die Synthesedauer auf mehrere Tage erhöht, besteht das Produkt ausschließlich aus derart verwachsenen Kristallen. Nach ungefähr zwei Wochen beginnen die DDR-Aufwachsungen sich aufzulösen, so dass sich erste Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche bilden. Die Kristallplättchen werden flacher und ihr Durchmesser nimmt zu. Wird die Synthesedauer um einige Tage weiter erhöht, schreitet der Prozess deutlich fort, so dass auch bereits erste durchgehende Löcher in der Kristallmitte erkennbar sind. Den letzten beobachteten Schritt in der Entwicklung bilden dann die im Rahmen der Diplomarbeit [Boke03] synthetisierten „Löcherkristalle“, die aus hexagonalen flachen Plättchen bestehen, bei denen keine Aufwachsungen mehr erkennbar sind, sondern nur noch die durch Auflösung der DDR-Struktur zurückgebliebenen Löcher in der Kristallmitte. Da es sich bei dieser Entwicklung um einen ständig fortschreitenden Prozess handelt, der nicht nur von der Synthesedauer, sondern auch von anderen Synthe-

separametern wie Druck und Temperatur abhängt, können die angegebenen Syntheseweiten der einzelnen Entwicklungsstufen um einige Tage variieren. So betrug die Syntheseweit der im Rahmen der Diplomarbeit [Boke03] dargestellten „Löcherkristalle“, die den letzten beobachteten Schritt der Entwicklung bilden, 20 Tage. Bei den nachfolgenden zeitabhängigen Synthesen wurden jedoch nach 21 und 25 Tagen Kristalle erhalten, bei denen der Auflösungsprozess noch nicht ganz so weit fortgeschritten war. Dies ist möglicherweise eine Folge der angewendeten Methode zur Erzeugung des Gasdruckes (siehe Kapitel 4.1.1), da es auf diese Weise nicht möglich war, bei verschiedenen Synthesen exakt die gleichen Drücke zu erzielen. Bei Synthesen unter hohem SF_6 -Druck ergaben sich Schwankungen von bis zu 10 bar. Der Gesamtdruck während der Synthesen betrug bei Verwendung von SF_6 jedoch maximal nur etwa 40 bar, so dass es sich bei diesen Schwankungen um bis zu 25 % des Gesamtdruckes handelte. Es ist nicht auszuschließen, dass der Auflösungsprozess der DDR-Struktur von solchen Druckschwankungen maßgeblich beeinflusst wird.

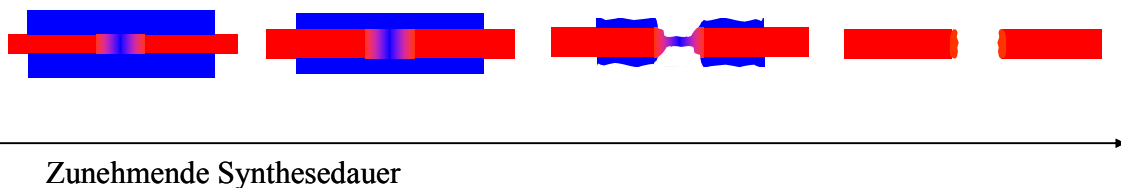


Abbildung 59: Schematische Darstellung des Entstehungsprozesses der „Löcherkristalle“.

5.5.1.2 Die strukturelle Verwandtschaft zwischen DDR und DOH

Der in Kapitel 5.5.1.1 beschriebene Entwicklungsprozess beinhaltet die Bildung von Verwachsungen der Strukturen des DDR und des DOH. Beide Strukturen sind miteinander verwandt, da sie aus hexagonalen Schichten aufgebaut sind, die aus Pentagondodecaedern ($[5^{12}]$ -Käfigen) bestehen. Bei der Struktur des DOH sind diese Schichten in AA-Abfolge gestapelt, während beim DDR eine ABC-Stapelung der Schichten vorliegt (siehe Abbildung 60). Die hexagonalen Pentagondodecaederschichten im DDR sind jedoch durch zusätzliche $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder verknüpft, welche Schichten aus Sechseringen bilden.

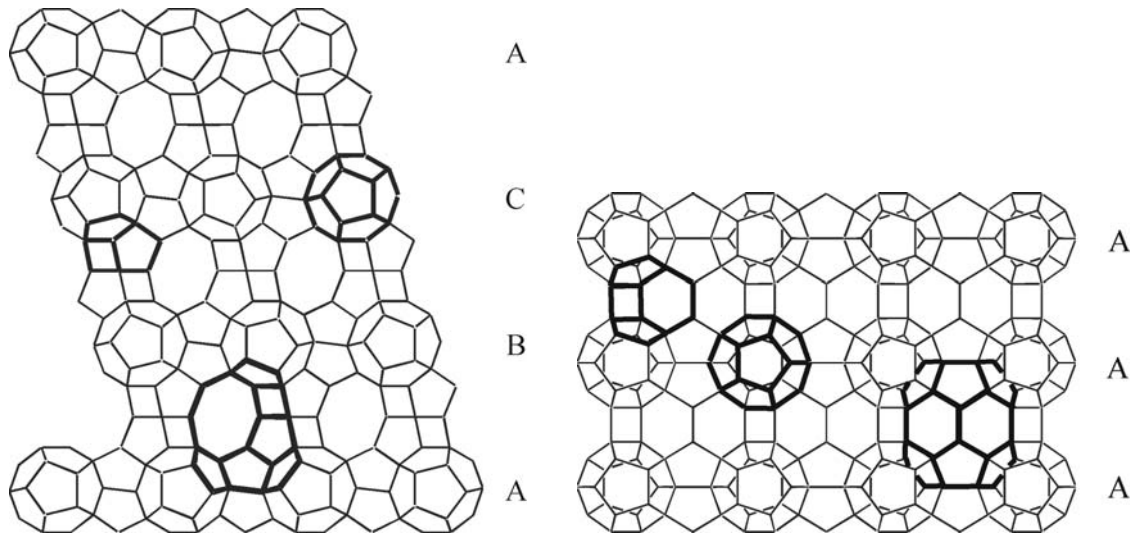


Abbildung 60: Topologien der Strukturen des Deca-Dodecasil 3R (DDR) (links) und des Dodecasil 1H (DOH) (rechts). Die verschiedenen Käfigarten der Strukturen sind hervorgehoben.

Aufgrund dieser strukturellen Verwandtschaft sind Verwachsungen zwischen beiden Strukturen möglich, die bereits von Gies beschrieben wurden [Gies86b]. Der Autor beobachtete orientierte Verwachsungen von Einkristallen beider Strukturen, wobei die [001]-Ebene, also eine Pentagondodecaederschicht, die individuelle Grenze darstellte. Eine weitere Gemeinsamkeit beider Strukturen ergibt sich durch das auch im Rahmen dieser Arbeit verwendete SDA: AAD kann als SDA sowohl für die DOH-, als auch für die DDR-Struktur dienen [Gies84a]. Bei gegebener Temperatur (170 °C) hängt die gebildete Struktur von der Konzentration des SDAs ab: Hohe Konzentrationen (> 35 mg/ml Silica-Lösung) führen zu DDR, niedrigere Konzentrationen stabilisieren DOH [Gies86b]. In einem abgeschlossenen System wird bei fortschreitender Kristallisation die Konzentration an AAD abnehmen. Unterhalb einer kritischen Konzentration von etwa 30 mg/ml setzt dann die Kristallisation von DOH ein. Da die Bildung und der Abbau beider Strukturen über die Lösung und insbesondere deren AAD-Gehalt gekoppelt sind, wird sich DDR zugunsten des DOH auflösen. Auf diese Weise werden Verwachsungen zwischen beiden Strukturen begünstigt.

Die im Rahmen dieser Arbeit bei allen Synthesen verwendete AAD-Konzentration lag mit 282.6 mg/ml Silica-Lösung deutlich höher als die genannte kritische Konzentration, die sich allerdings auf eine Reaktionstemperatur von 170 °C bezieht [Gies86b]. Hier wurde jedoch eine Reaktionstemperatur von 180 °C angewendet. Bei der höheren Reaktionstemperatur wiederum wird die Bildung des DOH bevorzugt [GMWe98]. Daher ist es erklärbar, dass unter den hier angewendeten Bedingungen beide Strukturen auskristallisieren können und dass diese – über die Lösung gekoppelt –

ein Gleichgewicht ausbilden. Wie in Kapitel 5.5.1.1 beschrieben, bilden sich unter Einwirkung eines hohen SF_6 -Druckes bei kürzeren Synthesezeiten Kristalle aus, die beide Strukturen nebeneinander enthalten, doch bei längeren Synthesezeiten löst sich die DDR-Struktur nach und nach auf. Bei den in Kapitel 5.1 beschriebenen Synthesen unter hohem Argon-Druck mit AAD als primäres SDA wurde jeweils eine Synthesemischung mit vergleichbarer Zusammensetzung verwendet wie bei den Synthesen unter hohem SF_6 -Druck; die Synthesezeiten betragen zwischen 22 und 28 Tagen. Weder aber bestanden die erhaltenen Kristalle aus einem Gemisch aus DDR und DOH, noch traten „Löcherkristalle“ auf. Bei den Produkten handelte es sich jeweils um reinen DOH. Daraus lässt sich schließen, dass ein hoher Argon-Druck während der Synthese das über die Lösung gekoppelte Gleichgewicht zwischen beiden Strukturen auf die Seite des DOH verschiebt, während ein hoher SF_6 -Druck diese Wirkung nicht erzielt.

Um zu untersuchen, wie sich das Verhältnis der Strukturen des DOH und des DDR innerhalb des Produktes verhält, wenn kein hoher Gasdruck auf die Reaktionsmischung ausgeübt wird oder wenn andere Gase als SF_6 in der Reaktionsmischung vorhanden sind, wurden vergleichbare zeitabhängige Synthesen ohne Einwirkung eines zusätzlichen Gasdruckes, sowie unter hohem Argon- bzw. Krypton-Druck durchgeführt. Außerdem wurde versucht, SF_6 gezielt in die DDR-Struktur einzulagern, ohne dass sich das Gleichgewicht zwischen der DOH- und der DDR-Struktur einstellen kann. Aus diesen Untersuchungen sollten Rückschlüsse auf den Einfluss des SF_6 gezogen werden.

5.5.2 Zeitabhängige Synthesen mit 1-Aminoadamantan ohne Einwirkung eines zusätzlichen Gases

Um das Reaktionsverhalten des betrachteten Synthesystems unter „Normalbedingungen“, d. h. ohne zusätzliche Einwirkung eines Gases zu untersuchen, wurden Hydrothermalsynthesen in einfachen Stahlautoklaven (siehe Kapitel 4.1.2) unter Verwendung des SDAs AAD durchgeführt. Die Synthesezeiten betragen sieben, 14, 21 bzw. 28 Tage.

Morphologische Untersuchungen

Die REM-Aufnahmen der Produkte weisen daraufhin, dass hier ein ähnlicher Entwicklungsprozess vorliegt wie im Fall der „Löcherkristalle“, die unter hohem SF_6 -Druck dargestellt wurden (siehe Kapitel 5.5.1.1 und 5.5.1.2). Nach einer Synthesezeit von sieben Tagen enthält das Produkt hexagonale Plättchen, die in der Mitte schichtarti-

ge Aufwachsungen mit einer glatten Oberfläche zeigen (siehe Abbildung 61). Nach einer Synthesezeit von 14 Tagen (siehe Abbildung 62) bestehen die Kristalle immer noch aus hexagonalen Plättchen mit Aufwachsungen, doch die Aufwachsungen besitzen nicht mehr eine durchgängig glatte Oberfläche, sondern weisen Unregelmäßigkeiten auf, die auf einen Auflösungsprozess zurückgeführt werden können. Allerdings tritt gleichzeitig ein amorphes Nebenprodukt auf, das sich in Form von sphärischen Partikeln auf der Oberfläche der Kristalle absetzt.

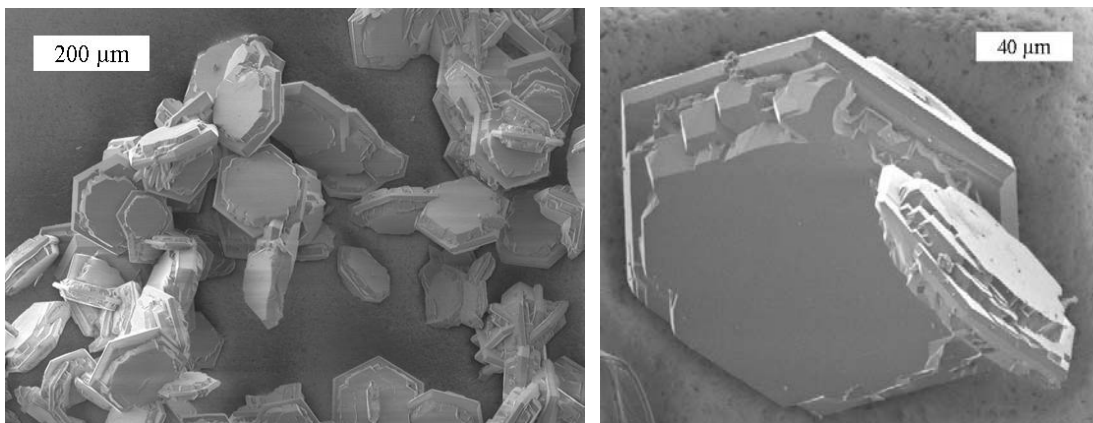


Abbildung 61: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter Verwendung von AAD als primäres SDA ohne zusätzlichen Einfluss eines Gases nach einer Synthesezeit von sieben Tagen. Links: Übersicht über einen Teil des Produktes; rechts: einzelne Kristalle.

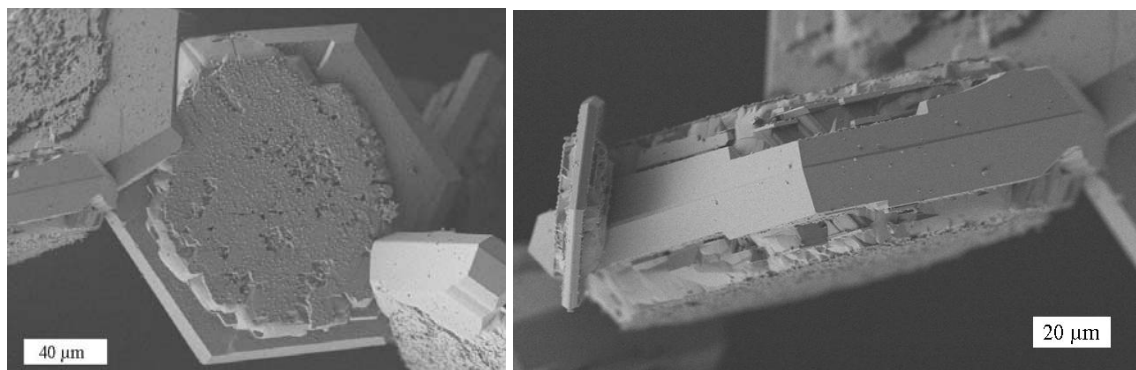


Abbildung 62: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter Verwendung von AAD als primäres SDA ohne zusätzlichen Einfluss eines Gases nach einer Synthesezeit von 14 Tagen. Links: einzelne Kristalle; rechts: Kristall von der Seite aus gesehen.

Das Produkt aus der Synthese über einen Zeitraum von 21 Tagen besteht aus hexagonalen Plättchen, die ebenfalls das amorphe Nebenprodukt auf der Oberfläche aufweisen (siehe Abbildung 63). Die Kristalle sind teilweise vollständig mit den sphärischen Partikeln überwachsen. Bei einigen hexagonalen Plättchen erkennt man jedoch, dass sie in der Mitte auch Aufwachsungen besitzen, die keine glatte Oberfläche aufweisen, sondern einem Auflösungsprozess unterlagen. Eine derartige Entwicklung ist auch bei dem Pro-

dukt nach einer Syntheszeit von 28 Tagen erkennbar (siehe Abbildung 64). Im Unterschied zu den unter hohem SF_6 -Druck synthetisierten „Löcherkristallen“ treten hier jedoch keine durchgängigen Löcher innerhalb des Kristallplättchens auf.

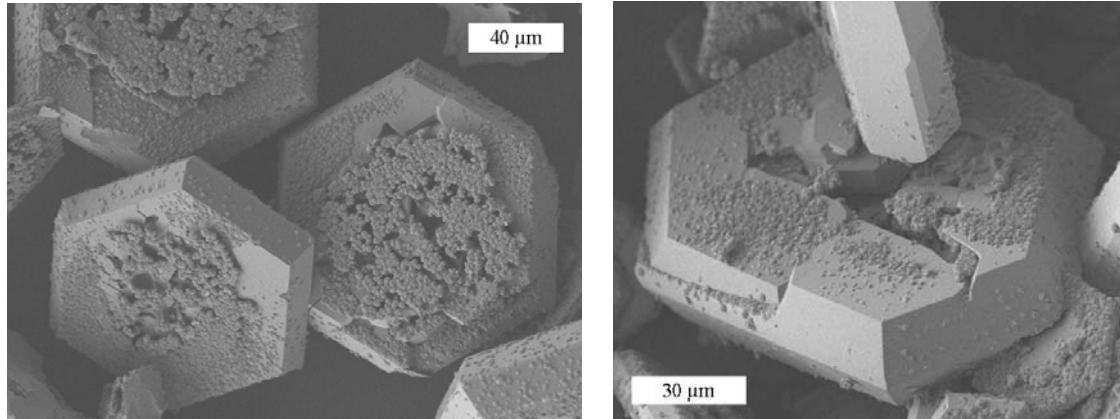


Abbildung 63: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter Verwendung von AAD als primäres SDA ohne zusätzlichen Einfluss eines Gases nach einer Syntheszeit von 21 Tagen. Links: einzelne Kristalle mit Nebenprodukt auf der Oberfläche; rechts: Kristall mit Auflösungserscheinungen in der Mitte.

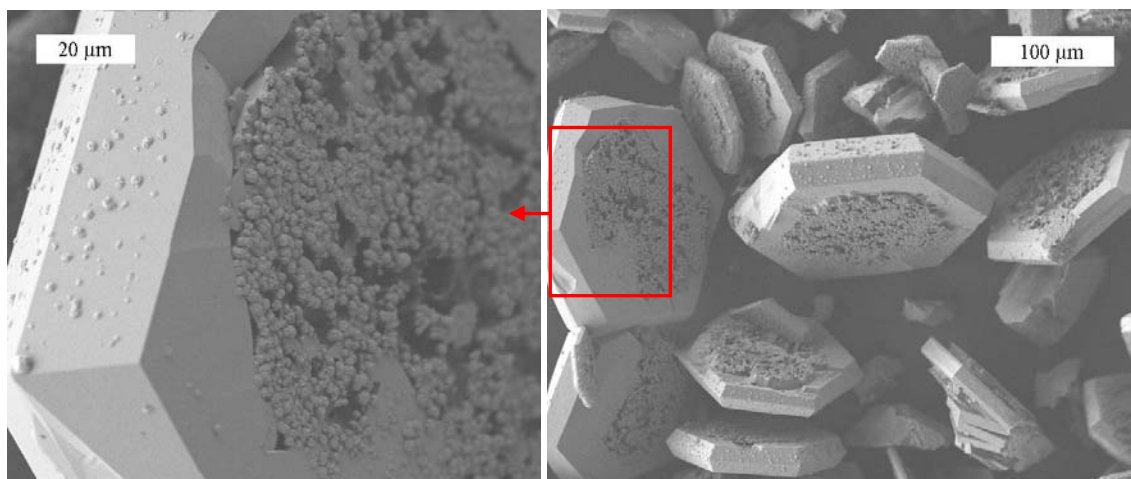


Abbildung 64: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter Verwendung von AAD als primäres SDA ohne zusätzlichen Einfluss eines Gases nach einer Syntheszeit von 28 Tagen. Rechts: Übersicht über einen Teil des Produktes; links: Nahaufnahme des Mittelteils eines Kristalls.

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte zeigen, dass bei allen Syntheszeiten ein Gemisch aus DDR und DOH entstanden ist. In Abbildung 65 sind Ausschnitte der Röntgen-Pulverdiffraktogramme aller vier Produkte dargestellt. Die Reflexe, die ausschließlich der DDR-Struktur zugeordnet werden können, sind mit einem Rechteck gekennzeichnet. Die Reflexe, die auf die DOH-Struktur zurückzuführen sind, sind mit einem Stern markiert. Die übrigen Reflexe entsprechen Überlagerungen von Reflexen beider Strukturen.

Im Gegensatz zu den Diffraktogrammen der Produkte, die bei unterschiedlichen Synthesenzeiten unter hohem SF_6 -Druck hergestellt wurden (siehe Kapitel 5.5.1), führt ein Vergleich der Intensitäten aller Reflexe, die der DDR- und der DOH-Struktur zugeordnet werden können, nicht zu eindeutigen Ergebnissen: Es lässt sich zwar eine Zunahme der Intensitäten der DOH-Struktur mit steigender Synthesezeit feststellen, aber auch die Reflexintensitäten der DDR-Struktur nehmen teilweise zu. Dies ist möglicherweise eine Folge der steigenden Kristallinität der Produkte mit zunehmender Synthesezeit.

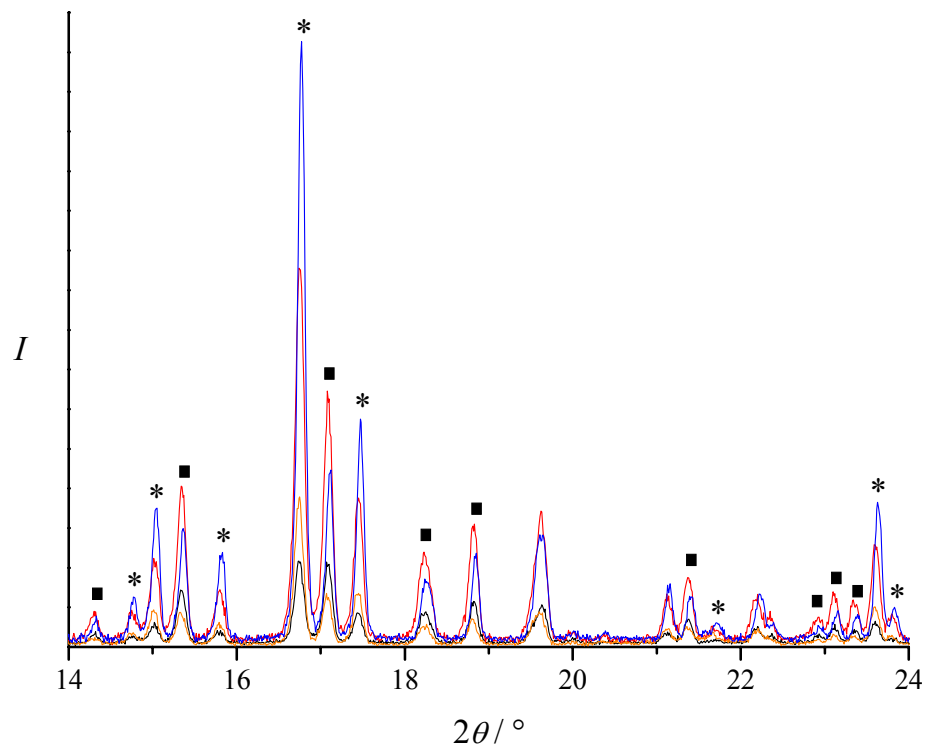


Abbildung 65: Ausschnitt aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Produkte aus den Synthesen unter Verwendung von AAD als primäres SDA ohne zusätzlichen Einfluss eines Gases nach Synthesenzeiten von sieben (schwarz), 14 (rot), 21 (orange) und 28 Tagen (blau). Die Reflexe der DOH-Struktur sind jeweils mit einem Stern, die der DDR-Struktur mit einem Rechteck gekennzeichnet. Die nicht gekennzeichneten Reflexe entsprechen Überlagerungen von Reflexen beider Strukturen.

Vergleicht man jedoch die Intensitäten entsprechender Reflexe beider Strukturen, lässt sich wie im Fall der unter hohem SF_6 -Druck hergestellten Verbindungen (siehe Kapitel 5.5.1) eine zeitliche Entwicklung in Bezug auf die unterschiedlichen Synthesenzeiten feststellen. Der intensivste Reflex der DOH-Struktur tritt bei $16.75^\circ 2\theta$ auf, der intensivste Reflex der DDR-Struktur bei $17.09^\circ 2\theta$, sie liegen in den abgebildeten Diffraktogrammen nebeneinander. In Abbildung 66 sind Ausschnitte aus den Diffraktogrammen aller vier Produkte dargestellt, die nur diese beiden Reflexe zeigen.

Man erkennt im Diffraktogramm des Produktes nach einer Synthesezeit von sieben Tagen (schwarz dargestellt), dass beide Reflexe die gleiche Intensität aufweisen. Bei dem Produkt mit einer Synthesezeit von 14 Tagen (rot dargestellt) ist der Reflex der DOH-Struktur intensiver, beide Reflexe weisen ein Intensitätsverhältnis von etwa 3:2 auf. Das Diffraktogramm des Produktes mit einer Synthesezeit von 21 Tagen (orange dargestellt) weist einen deutlich intensiveren DOH-Reflex im Vergleich zum entsprechenden DDR-Reflex auf, das Verhältnis beider Reflexe beträgt etwa 3:1. Im Diffraktogramm des Produktes, das über einen Zeitraum von 28 Tagen hergestellt wurde, beträgt das Verhältnis der beiden Reflexe 3.5:1.

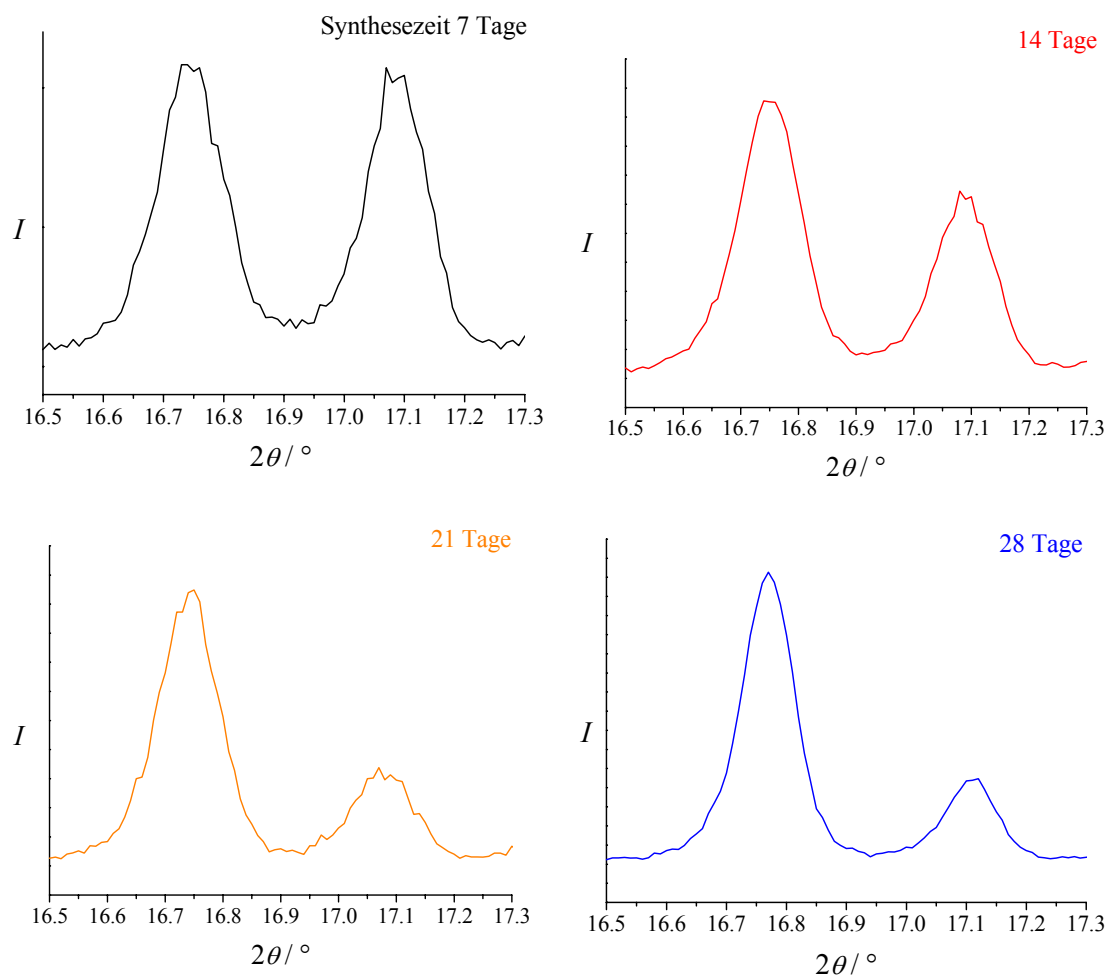


Abbildung 66: Ausschnitte aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Produkte aus den Synthesen unter Verwendung von AAD als primäres SDA ohne zusätzlichen Einfluss eines Gases bei verschiedenen Synthesenzeiten. Dargestellt sind jeweils der intensivsten Reflex der Struktur des DOH bei $16.75^\circ 2\theta$ und der intensivsten Reflex der Struktur des DDR bei $17.09^\circ 2\theta$. Oben links: Reaktionszeit sieben Tage (schwarz); oben rechts: Reaktionszeit 14 Tage (rot); unten links: Reaktionszeit 21 Tage (orange); unten rechts: Reaktionszeit 28 Tage (blau).

Der Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme weist daraufhin, dass hier vermutlich ein ähnlicher Entwicklungsprozess vorliegt wie im Fall der „Löcherkristalle“, die

unter hohem SF₆-Druck dargestellt wurden (siehe Kapitel 5.5.1.1 und 5.5.1.2): Bei kürzeren Synthesezeiten liegen Kristalle vor, die aus einem Gemisch der Strukturen des DDR und des DOH bestehen. Bei zunehmender Synthesezeit nimmt der Anteil der DDR-Struktur ab, da die Struktur sich nach und nach auflöst. Es ist anhand der Ergebnisse der Röntgen-Pulverdiffraktogramme zu vermuten, dass auch bei dem ohne Einfluss eines Gases hergestellten Produkt der hexagonale Rand der Plättchen aus DOH besteht, während die Aufwachsungen, die sich mit der Zeit auflösen, aus DDR bestehen.

Allerdings scheint das SF₆ diesen Auflösungsprozess stärker zu beschleunigen: Vergleicht man das höchste Intensitätsverhältnis der intensivsten Reflexe der DOH-Struktur und der DDR-Struktur in den Diffraktogrammen der Produkte, die unter hohem SF₆-Druck hergestellt wurden (siehe Abbildung 58) mit dem entsprechend höchsten Intensitätsverhältnis in den Diffraktogrammen der Produkte, die ohne Einfluss eines Gases hergestellt wurde (siehe Abbildung 66), ergibt sich ein deutlicher Unterschied. Das höchste Intensitätsverhältnis tritt im Fall der Produkte, die unter hohem SF₆-Druck hergestellt wurden, im Diffraktogramm der „Löcherkristalle“ mit einer Synthesezeit von 20 Tagen auf (siehe Abbildung 58) und beträgt etwa 54.8:1. Im Falle der Produkte, die ohne Einfluss eines Gases hergestellt wurden, beträgt das höchste Intensitätsverhältnis dagegen nur 3.5:1 und tritt im Diffraktogramm des Produktes mit einer Synthesezeit von 28 Tagen auf (siehe Abbildung 66).

5.5.3 Zeitabhängige Synthesen mit 1-Aminoadamantan unter hohem Ar-Druck

Es wurden Synthesen bei hohem Argon-Druck unter Verwendung von AAD als primäres SDA durchgeführt, bei denen die Synthesezeit von sieben über 14 bis 21 Tage variiert wurde.

Morphologische Untersuchungen

Synthesezeit: sieben Tage. Nach einer Synthesezeit von sieben Tagen erhielt man ein vollständig kristallines Produkt. Die REM-Aufnahmen des Produktes zeigen (siehe Abbildung 67), dass es sich um hexagonale Kristalle handelt, bei denen die Form allerdings noch nicht sehr gut ausgeprägt ist. Außerdem erkennt man deutlich ein schichtartiges Wachstum der Kristalle, ähnlich den schichtartigen Aufwachsungen der Produkte der zeitabhängigen Synthesen unter hohem SF₆-Druck und ohne Verwendung eines Gases (siehe Kapitel 5.5.1 und 5.5.2). Die Oberflächen der Kristalle sind nicht ganz glatt, sondern weisen Unregelmäßigkeiten auf.

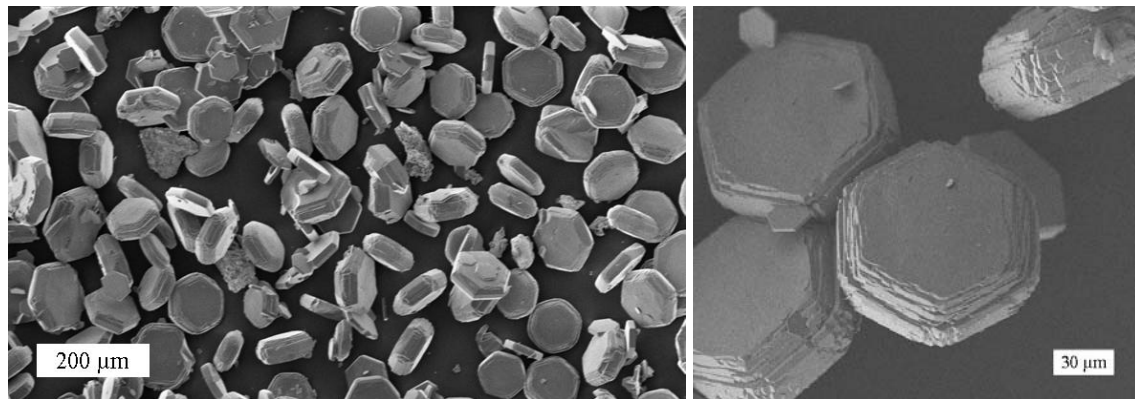


Abbildung 67: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter hohem Argon-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach einer Synthesezeit von sieben Tagen. Links: Übersicht über einen Teil des Produktes; rechts: einzelne schichtartig gewachsene Kristalle.

Synthesezeit: 14 Tage und 21 Tage. Die REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 68 und Abbildung 69) der Produkte, die nach Synthesezeiten von 14 und 21 Tagen erhalten wurden, zeigen Kristalle, die einander sehr ähnlich sind. Das schichtartige Wachstum ist nicht mehr so stark ausgeprägt ist wie bei den Kristallen, die nach einer Synthesezeit von sieben Tagen erhalten wurden. Die Kristalle sind regelmäßiger gewachsen, flacher und größer und ihre hexagonale Form ist deutlicher erkennbar. Bei einigen Kristallen tritt kein schichtartiges Wachstum mehr auf. Es sind ebenfalls keine Auflösungserscheinungen in der Mitte der Kristalle erkennbar, wie sie bei den Produkten der zeitabhängigen Synthesen unter hohem SF_6 -Druck und ohne Verwendung eines Gases bei längeren Synthesezeiten auftraten (siehe Kapitel 5.5.1 und 5.5.2). Allerdings zeigt die REM-Aufnahme eines einzelnen Kristalls des Produktes, das über eine Synthesezeit von 21 Tagen dargestellt wurde, dass der Kristall Unregelmäßigkeiten auf der Kristalloberfläche aufweist.

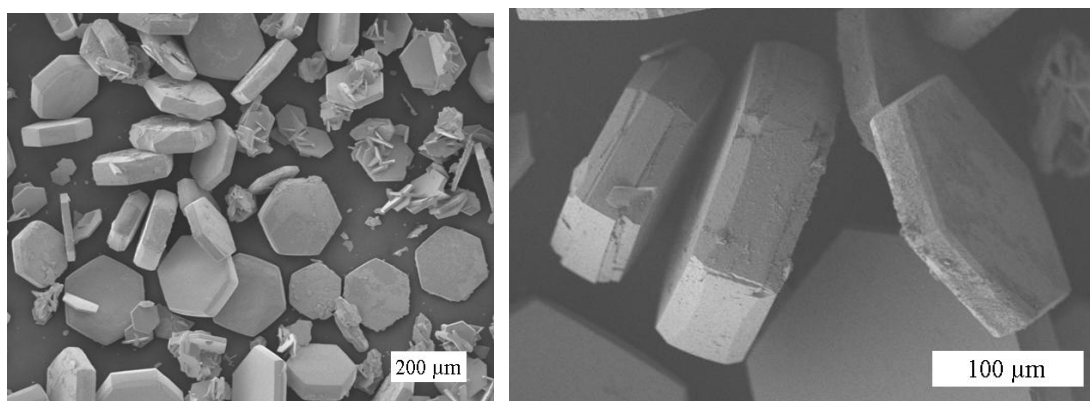


Abbildung 68: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter hohem Argon-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach einer Synthesezeit von 14 Tagen. Links: Übersicht über einen Teil des Produktes; rechts: einzelne Kristalle von der Seite aus gesehen.

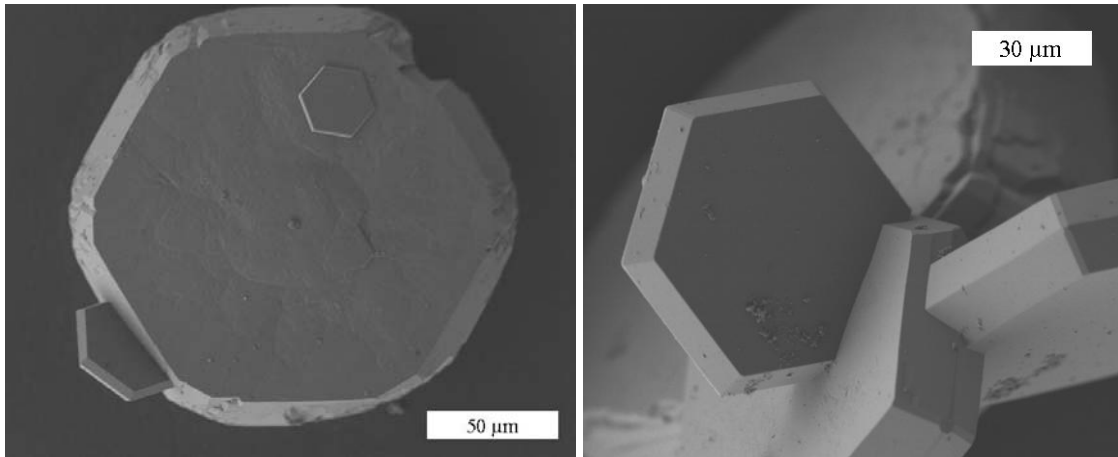


Abbildung 69: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter hohem Argon-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach einer Synthesezeit von 21 Tagen. Links: einzelner Kristall; rechts: mehrere verwachsene Kristalle mit stark ausgeprägter hexagonaler Form.

Synthesezeit: 28 Tage. In Kapitel 5.1 wurde bereits das Produkt einer Synthese unter Verwendung von AAD als primäres SDA bei hohem Argon-Druck mit einer Reaktionszeit von 28 Tagen vorgestellt. Abbildung 70 zeigt REM-Aufnahmen dieses Produktes. Auf der Oberfläche der Kristalle sind ebenfalls Unregelmäßigkeiten erkennbar, die auf leichte Auflösungserscheinungen hinweisen. Scheinbar tritt auch bei diesen Kristallen in allerdings weitaus geringerem Maße ein ähnlicher Auflösungsprozess auf wie im Falle der unter hohem SF_6 -Druck und ohne Verwendung eines Gases synthetisierten Kristalle (siehe Kapitel 5.5.1 und 5.5.2).

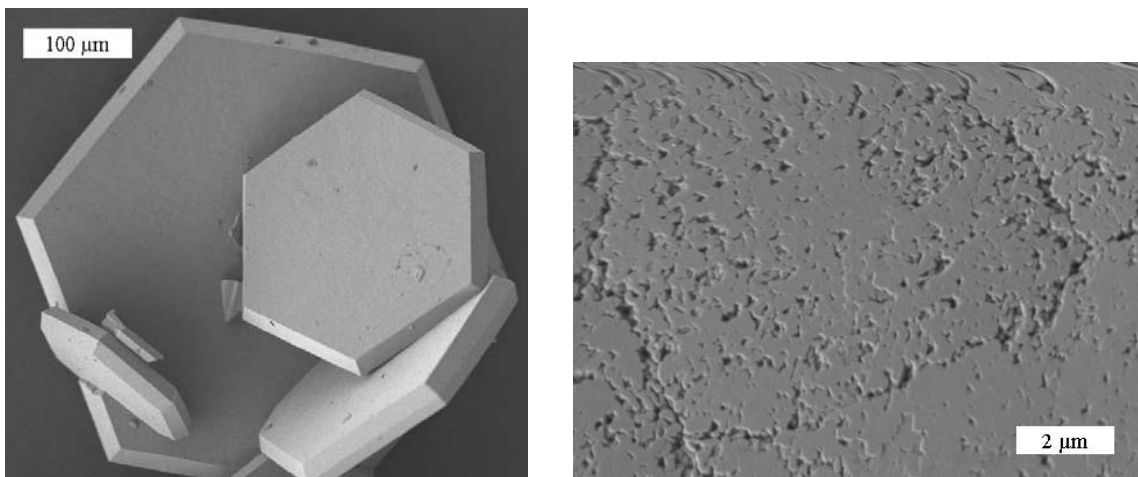


Abbildung 70: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter hohem Argon-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach einer Synthesezeit von 28 Tagen. Links: einzelne Kristalle; rechts: Oberfläche eines einzelnen Kristalls.

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte (siehe Abbildung 71) zeigen, dass bei Synthesenzeiten von sieben, 14, 21 und 28 Tagen ausschließlich die DOH-Struktur entstanden ist.

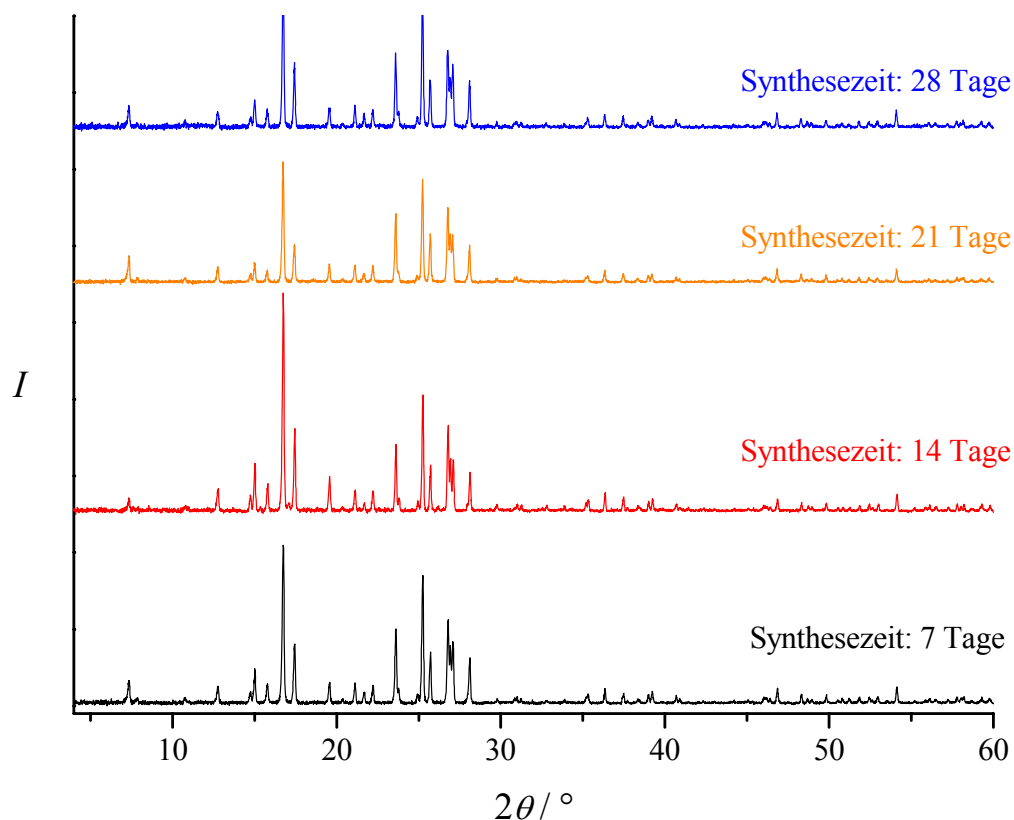


Abbildung 71: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus den Synthesen unter hohem Argon-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach Reaktionszeiten von sieben (schwarz), 14 (rot), 21 (orange) und 28 Tagen (blau).

Die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen lassen in Kombination mit den morphologischen Untersuchungen den Schluss zu, dass bei den Synthesen unter hohem Argon-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA wie bei den unter hohem SF_6 -Druck und ohne einen zusätzlichen Gasdruck dargestellten Kristallen (siehe Kapitel 5.5.1 und 5.5.2) ein über die Lösung gekoppeltes Gleichgewicht zwischen den Strukturen des DDR und des DOH auftritt. Dieses „Gleichgewicht“ wird jedoch so durch den hohen Argon-Druck beeinflusst, dass hauptsächlich DOH entsteht. Das gestörte, schichtartige Wachstum der Kristalle, die bei kürzeren Synthesedauern dargestellt wurden, könnte darauf hindeuten, dass hier sehr dünne Lagen der DDR-Struktur im Sinne von Zwillingsgrenzen eingezogen sind, die nicht durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie nachweisbar sind.

5.5.4 Zeitabhängige Synthesen mit 1-Aminoadamantan unter hohem Kr-Druck

Um einen Vergleich der Auswirkungen von hohen Drücken verschiedener Edelgase zu ermöglichen, wurden zeitabhängige Synthesen bei hohem Krypton-Druck unter Verwendung von AAD als primäres SDA durchgeführt. Die Synthesenzeiten betragen sieben, 14 und 21 Tage. Das Produkt der Synthese über einen Zeitraum von 28 Tagen wurde bereits in Kapitel 5.2 vorgestellt. Man erhielt dort ähnliche Ergebnisse wie bei den unter hohem Argon-Druck durchgeführten Synthesen.

Morphologische Untersuchungen

Die REM-Aufnahmen (Abbildung 72 bis Abbildung 75) der Kristalle, die bei hohem Krypton-Druck unter Verwendung von AAD als primäres SDA dargestellt wurden, zeigen prinzipiell ein ähnliches Wachstum wie die Kristalle, die unter hohem Argon-Druck dargestellt wurden (siehe Kapitel 5.5.3), allerdings ist das Kristallwachstum deutlicher gestört: Bei kurzer Synthesedauer sind die Kristalle schichtartig gewachsen, wobei die Schichten sehr unregelmäßig verwachsen sind. Der Querschnitt eines in der Mitte gespaltenen Kristalls (siehe Abbildung 73, rechts) lässt im Inneren keine Unregelmäßigkeiten erkennen. Die hexagonale Form der Kristalle ist noch nicht sehr deutlich ausgeprägt. Mit zunehmender Synthesedauer wird der Schichtaufbau weniger ausgeprägt, die Kristalle sind regelmäßiger gewachsen und die hexagonale Form tritt deutlicher hervor (siehe Abbildung 74).

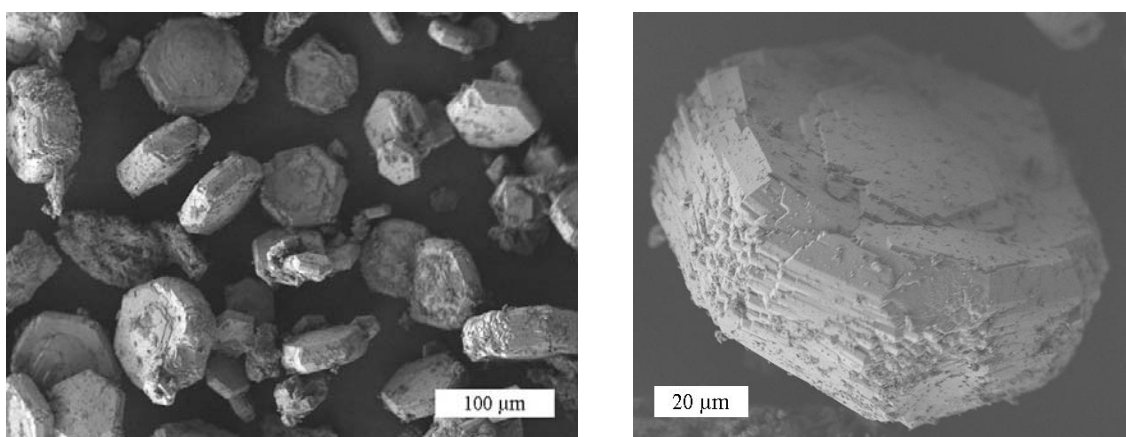


Abbildung 72: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter hohem Krypton-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach einer Synthesezeit von sieben Tagen. Links: Übersicht über einen Teil des Produktes; rechts: einzelner schichtartig gewachsener Kristall.

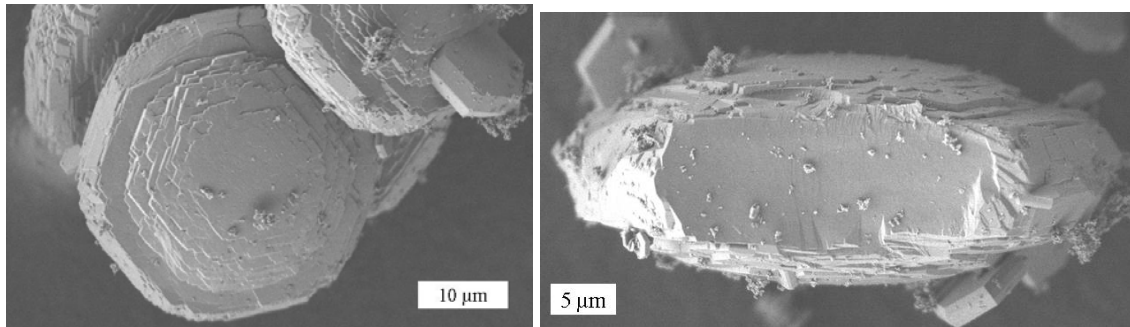


Abbildung 73: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter hohem Krypton-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach einer Synthesezeit von 14 Tagen. Links: einzelne schichtartig gewachsene Kristalle; rechts: Querschnittsfläche eines gespaltenen Kristalls.

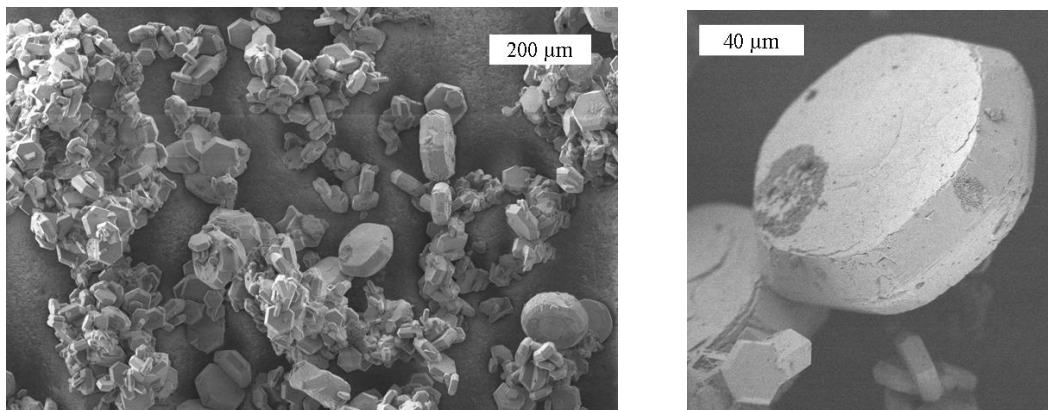


Abbildung 74: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter hohem Krypton-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach einer Synthesezeit von 21 Tagen. Links: Übersicht über einen Teil des Produktes; rechts: einzelner Kristall.

Allerdings zeigt sich – wie bei den unter hohem Argon-Druck synthetisierten Kristallen – bei allen Produkten unabhängig von der Synthesedauer deutlich, dass die Oberflächen der Kristalle sehr unregelmäßig sind: In Abbildung 75, rechts ist eine REM-Aufnahme der Oberfläche eines Kristalls aus der Synthese, die über einen Zeitraum von 28 Tagen durchgeführt wurde, dargestellt.

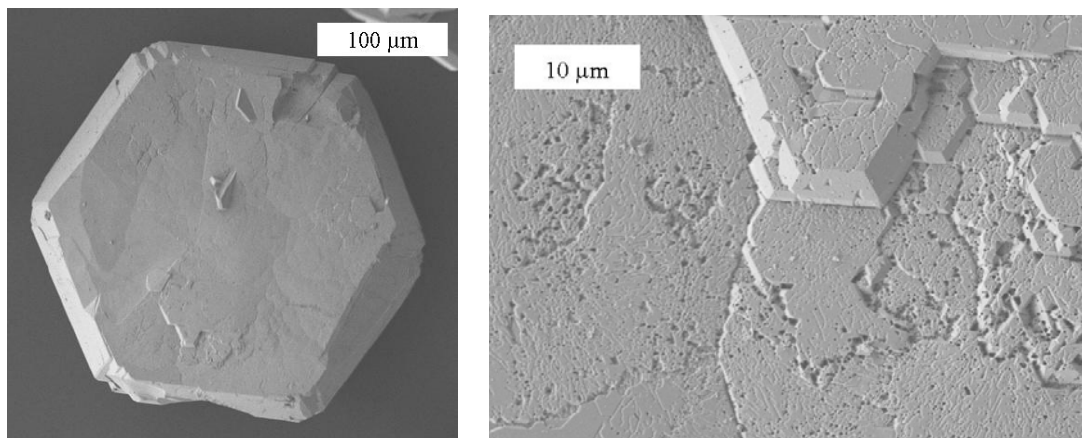


Abbildung 75: REM-Aufnahmen des Produktes der Synthese unter hohem Krypton-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach einer Synthesezeit von 28 Tagen. Links: einzelner Kristall; rechts: Oberfläche des Kristalls.

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Bei allen Produkten wurde durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie nachgewiesen, dass es sich jeweils ausschließlich um die DOH-Struktur handelte. Reflexe der DDR-Struktur wurden nicht beobachtet. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der vier Produkte sind in Abbildung 76 dargestellt.

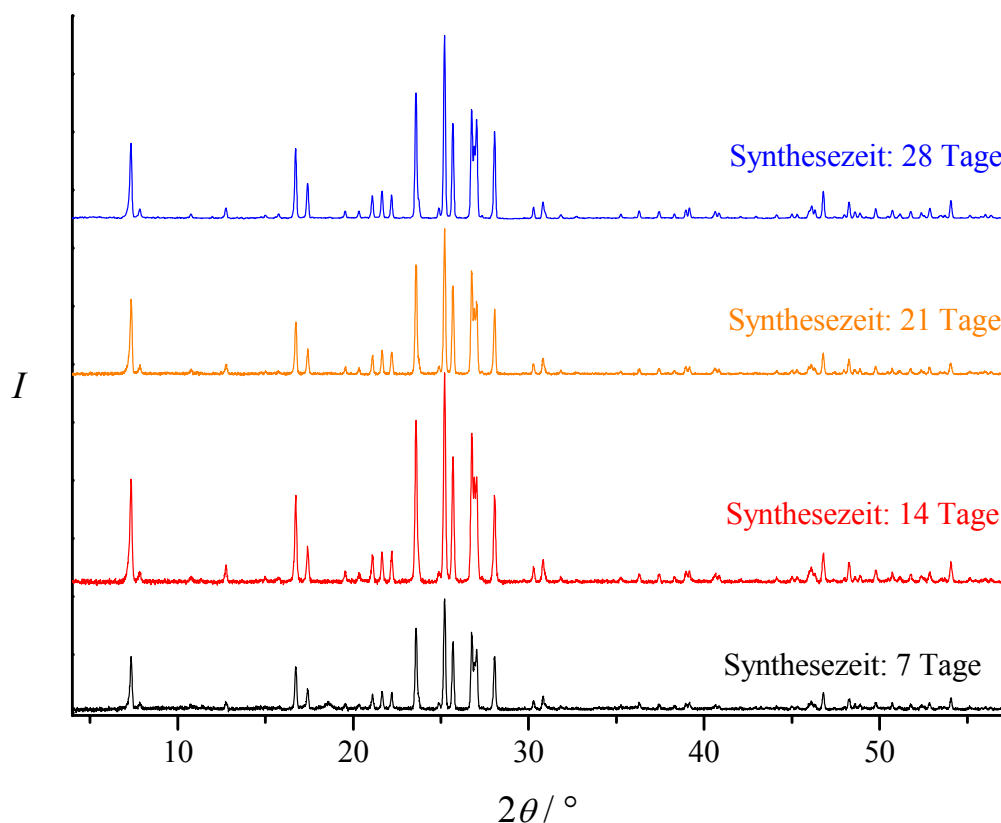


Abbildung 76: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus den Synthesen unter hohem Krypton-Druck und unter Verwendung von AAD als primäres SDA nach Reaktionszeiten von sieben (schwarz), 14 (rot), 21 (orange) und 28 Tagen (blau).

Die morphologischen Untersuchungen der unter hohem Krypton-Druck dargestellten Kristalle lassen darauf schließen, dass wie im Fall der unter hohem Argon-Druck synthetisierten Kristalle (siehe Kapitel 5.5.3) ein über die Lösung gekoppeltes „Gleichgewicht“ zwischen den Strukturen des DDR und des DOH auftritt und durch den Einfluss des Gases Krypton in Richtung der DOH-Struktur verschoben wird. Bei den vorliegenden Produkten lässt sich durch das schichtartige Wachstum der Kristalle darauf schließen, dass wiederum dünne Lagen der DDR-Struktur in Form von Zwillingsgrenzen eingezogen sind, an der das Kristallwachstum gestört wird, die durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie jedoch nicht nachweisbar sind.

5.5.5 Versuche zur Synthese von SF₆-haltigem DDR

Um weitere Hinweise auf die Rolle des SF₆ im betrachteten Synthesystem zu erhalten, wurde versucht, SF₆ gezielt in die Struktur des DDR zu „zwingen“. Dafür wurde einerseits eine Synthese durchgeführt, bei der die gleiche Zusammensetzung der Synthesemischung gewählt wurde wie bei allen anderen Synthesen, in denen AAD als primäres SDA eingesetzt wurde. Allerdings wurde das AAD hier durch drei Milligramm fein gemahlene DDR-Impfkristalle ersetzt. Pillep hatte festgestellt [Pill99], dass bei der Synthese von DOH unter hohem Argon-Druck kein AAD als SDA eingesetzt werden muss, wenn stattdessen DOH-Impfkristalle hinzugegeben werden. Auf diese Weise erhielt er ein Produkt mit der Struktur des DOH, in der auch die großen Käfige mit Argon besetzt waren [Pill99]. Es sollte nun versucht werden, ob ein entsprechender Effekt ebenfalls mit DDR-Impfkristallen unter hohem SF₆-Druck möglich ist.

Die zweite Synthesevariante zur Herstellung eines SF₆-haltigen DDR wurde mit AAD als SDA unter hohem SF₆-Druck durchgeführt. Es sollte untersucht werden, ob es möglich ist, das über die Lösung gekoppelte „Gleichgewicht“ zwischen DDR und DOH (siehe Kapitel 5.5.1.2) durch Veränderung der Synthesebedingungen auf die Seite des DDR zu verschieben und dabei SF₆ in die DDR-Struktur einzulagern. Dazu wurde zunächst die gleiche Synthesemischung verwendet wie für alle anderen Hochdrucksynthesen unter Verwendung von AAD als primäres SDA, aber eine niedrigere Reaktionstemperatur von etwa 150 °C gewählt, da niedrigere Temperaturen die DDR-Struktur begünstigen [GiMa92, GMWe98]. Diese Synthese wurde noch ein weiteres Mal durchgeführt, wobei allerdings eine doppelt so hohe Menge an AAD eingesetzt wurde, da höhere SDA-Konzentrationen ebenfalls die Ausbildung der DDR-Phase fördern [GiMa92, GMWe98].

Alle drei Synthesen führten jedoch zu amorphen Produkten. In keinem der Produkte konnte SF₆ nachgewiesen werden. Es erscheint demnach nicht möglich, SF₆ in die DDR-Struktur einzulagern; stattdessen scheint das Gas die Bildung der DDR-Struktur eher zu behindern.

5.5.6 Schlussfolgerungen zur Bildung der Strukturen des DOH und des DDR unter verschiedenen Synthesebedingungen

Die zeitabhängigen Synthesen unter Verwendung von AAD als primäres SDA und unter dem Einfluss hoher Drücke verschiedener Gase als Co-SDAs zeigen im Vergleich zu den analogen Synthesen ohne Einfluss eines Gases (siehe Kapitel 5.5.1 bis 5.5.4), dass

die unterschiedlichen Gase die Produktbildung beeinflussen: Während bei den Synthesen ohne Verwendung eines Gases Kristalle gebildet werden, die aus der DDR- und der DOH-Struktur bestehen, entsteht unter hohem Druck der Edelgase Argon und Krypton ein Produkt, das praktisch ausschließlich aus der Struktur des DOH besteht. Aufgrund des unregelmäßigen Kristallwachstums ist allerdings nicht auszuschließen, dass die Kristalle einen sehr geringen Anteil der DDR-Struktur enthalten, der jedoch nicht röntgenographisch nachweisbar ist. Unter hohem SF_6 -Druck entstehen ähnlich wie bei der entsprechenden Synthese ohne hohen Gasdruck Kristalle, die aus den Strukturen des DDR und des DOH bestehen. Allerdings weisen die Untersuchungen aller Kristalle, die aus einem Gemisch der beiden Strukturen bestehen, darauf hin, dass der Anteil der DDR-Struktur mit zunehmender Synthesedauer abnimmt. Im Falle der unter hohem SF_6 -Druck hergestellten Kristalle nimmt der Anteil der DDR-Struktur jedoch schneller ab als bei den Kristallen, die ohne Einwirkung eines Gases hergestellt wurden. Dieses unterschiedliche Verhalten der Systeme in Abhängigkeit des eingesetzten Gases kann mit verschiedenen Faktoren in Zusammenhang gebracht werden.

Nach Untersuchungen von Navrotsky und Mitarbeitern [PLYC00, PYND02, YaNa02] beeinflussen thermodynamische Faktoren das Kristallwachstum, so dass durch exergonische Wechselwirkungen zwischen SDA und Silica eine Porosilstruktur ausgebildet wird und kein amorphes Produkt oder α -Quarz entsteht. Zu Beginn der Synthese steht die Bildung des Produktes jedoch unter kinetischer Kontrolle [YaNa02]. Das Kristallwachstum läuft dann sehr schnell ab, so dass Defekte innerhalb der Struktur auftreten. Da das Kristallwachstum in Nachbarschaft von Defekten teilweise behindert ist, bilden sich Stufen aus, die zu einem terrassenartigen Wachstum führen. Ein derartiges Wachstum wurde von Anderson *et al.* bei der Kristallisation verschiedener Zeolithe beschrieben [AAHT01].

Aus den vorliegenden Reaktionssystemen können Produkte auskristallisieren, die entweder die Struktur des DDR oder die des DOH aufweisen, da AAD als SDA für beide Strukturtypen dient. Gleichzeitig üben – wie bereits in Kapitel 5.5.1.2 erwähnt – auch die Reaktionsbedingungen einen Einfluss darauf aus, welche Struktur gebildet wird: Bei hohen Reaktionstemperaturen von 200 °C entsteht eher die Struktur des DOH, die Struktur des DDR wird bevorzugt bei etwa 160 °C gebildet [GMWe98]. Bei einer hohen SDA-Konzentration bildet sich eher die Struktur des DDR aus, während sich eine niedrigere SDA-Konzentration positiv auf die Bildung der DOH-Struktur auswirkt. Da die Reaktion zu Beginn noch nicht unter thermodynamischer Kontrolle steht, wird zu-

nächst unter kinetischer Kontrolle die Struktur des DDR gebildet, bei der es sich um die offenere Struktur handelt: Die Tetraedernetzwerkdichte beträgt im DDR 17.6 Tetraeder pro 1000 \AA^3 , während die DOH-Struktur eine Tetraedernetzwerkdichte von 18.5 Tetraedern pro 1000 \AA^3 aufweist [BmOl01]. Thermodynamische Kontrolle begünstigt dagegen generell dichtere Phasen [PLYC00]. In Kapitel 5.5.1.2 wurde bereits erläutert, dass bei den hier gewählten Reaktionsbedingungen vermutlich ein über die Lösung gekoppeltes Gleichgewicht zwischen den Strukturen des DOH und des DDR vorliegt. Es handelt sich dabei genauer gesagt um zwei Kristallisations- und Auflösungsgleichgewichte zwischen der entsprechenden Struktur und der Lösung, aus der beide Strukturen gebildet werden können. Abbildung 77 zeigt schematisch die auftretenden Kristallisations- und Auflösungsgleichgewichte bei der Kristallisation der Strukturen des DOH und des DDR.

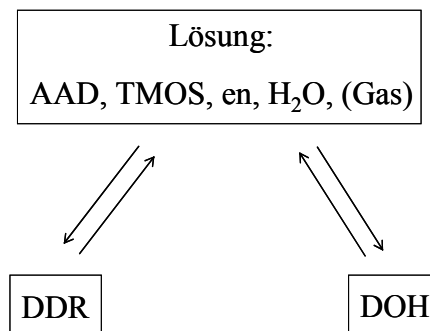


Abbildung 77: Auftretende Auflösungs- und Kristallisationsgleichgewichte bei der Bildung der Strukturen DDR und DOH unter Verwendung von AAD als SDA.

Diese Gleichgewichte werden einerseits, wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts erläutert, durch die vorherrschenden Reaktionsbedingungen beeinflusst (siehe Abbildung 78), andererseits lässt sich aus den Untersuchungen der dargestellten Produkte schließen, dass die eingesetzten Gase die Kristallisations- und Auflösungsgleichgewichte ebenfalls in unterschiedlicher Weise beeinflussen (siehe Abbildung 79).

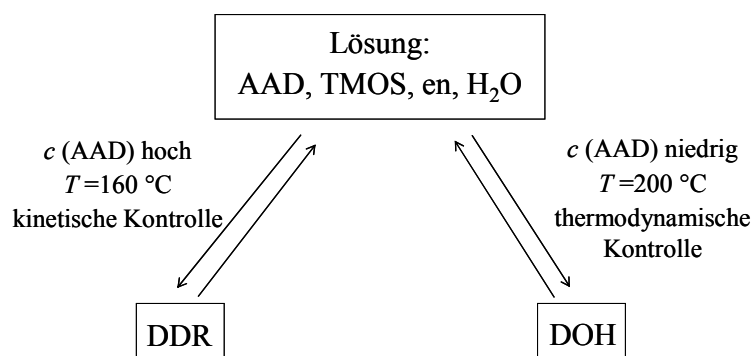


Abbildung 78: Beeinflussung der Auflösungs- und Kristallisationsgleichgewichte durch verschiedene Syntheseparameter bei der Bildung der Strukturen DDR und DOH unter Verwendung von AAD als SDA.

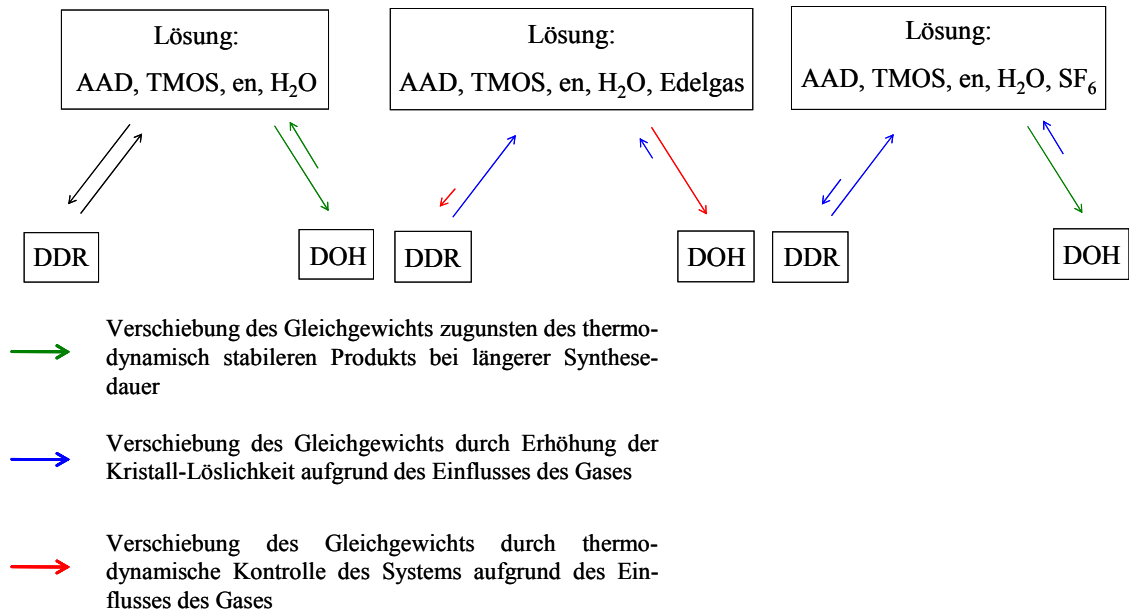


Abbildung 79: Beeinflussung der Auflösungs- und Kristallisationsgleichgewichte bei der Bildung der Strukturen des DDR und des DOH unter Verwendung von AAD als SDA. Links: Gleichgewichtslage ohne Einfluss eines Gases; Mitte: Gleichgewichtslage unter dem Einfluss eines Edelgases; rechts: Gleichgewichtslage unter dem Einfluss von SF₆.

Betrachtet man zunächst die Gleichgewichtslage ohne Einfluss eines Gases (siehe Abbildung 79, links), lässt sich aus den Untersuchungen der verschiedenen Produkte schließen, dass unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen und bei kürzeren Reaktionszeiten beide Strukturen gleichzeitig auskristallisieren, allerdings mit deutlichen Störungen im Wachstum. Es handelt sich daher um ein instabiles System. Aufgrund der recht hohen Reaktionstemperatur von 180 °C und gleichzeitig einer ebenfalls recht hohen AAD-Konzentration von 282.6 mg/ml Silica-Lösung wird vermutlich keine der beiden Strukturen besonders bevorzugt. Da bei längeren Reaktionszeiten die thermodynamische Kontrolle des Systems zunimmt, werden die Kristallisations- und Auflösungsgleichgewichte dann möglicherweise in Richtung der Auflösung der DDR-Struktur und der Bildung der DOH-Struktur verschoben. Dies führt dazu, dass die Kristalle des Produkts nach längerer Synthesedauer einem Auflösungsprozess unterliegen und der Anteil der DDR-Struktur etwas abnimmt, aber nicht vollständig aufgelöst wird.

Eine andere Situation liegt vor, wenn ein hoher Druck der Edelgase Argon und Krypton auf das System ausgeübt wird (siehe Abbildung 79, Mitte). Die Produkte dieser Synthesen bestehen nach den Ergebnissen der Röntgen-Pulverdiffraktometrie ausschließlich aus der Struktur des DOH. Wie bereits in Kapitel 5.5.3 erwähnt, lassen die morphologischen Untersuchungen der Produkte jedoch aufgrund des schichtartigen Wachstums und der unregelmäßigen Kristalloberflächen darauf schließen, dass bei allen

Produkten auch ein sehr geringer Anteil der DDR-Struktur gebildet wurde: Das gestörte Wachstum der Kristalle, die bei kürzeren Synthesedauern dargestellt wurden, könnte darauf hindeuten, dass hier sehr dünne Lagen der DDR-Struktur im Sinne von Zwillingsgrenzen eingezogen sind. Die unregelmäßigen Kristalloberflächen, die sich besonders bei den Kristallen, die mit längeren Synthesenzeiten hergestellt wurden, durch kleine „Löcher“ in der Oberfläche auszeichnen, weisen daraufhin, dass vermutlich auch hier ein Auflösungsprozess des geringen Anteils der DDR-Struktur stattfindet. Bei der Produktbildung unter hohem Argon-Druck treten daher wahrscheinlich auch die gleichen Auflösungs- und Kristallisationsgleichgewichte auf wie bei den Synthesen ohne Einfluss eines Gases, die Gleichgewichte sind aber deutlich auf die Seite des DOH verschoben (siehe Abbildung 79, Mitte). Dies ist vermutlich auf zwei Ursachen zurückzuführen: Bei Verwendung der Edelgase wurden Drücke von durchschnittlich etwa 500 bar erzeugt. Ein hoher Druck, der auf das Reaktionsgemisch ausgeübt wird, verändert die Lösungseigenschaften des Wassers und bewirkt, dass die Löslichkeit der Silica-Partikel erhöht wird, was zu einer Auflösung gebildeter Kristalle führt. Gleichzeitig können Edelgase wie Argon und Krypton als Co-SDA für die Struktur des DOH wirken (siehe Kapitel 5.1 und 5.2) und so die Bildung dieser Struktur fördern (siehe unten). Dadurch wird das eine Kristallisationsgleichgewicht auf die Seite des DOH verschoben, während das andere Kristallisationsgleichgewicht des DDR aufgrund der erhöhten Löslichkeit der Silica-Partikel auf die Seite der Lösung verschoben wird. Die Kombination dieser beiden Gleichgewichtsverschiebungen führt dazu, dass die geringfügig gebildete DDR-Struktur nahezu vollständig aufgelöst wird und sich ausschließlich die thermodynamisch stabile Struktur des DOH bildet.

Wie bereits in Kapitel 5.1 und 5.2 erläutert, ist die Voraussetzung für den Einfluss der Edelgase als Co-SDA, dass die Gase in kleine Käfige der der Porosilstrukturen eingebaut werden können. Aufgrund der Strukturen des DOH und des DDR ist dabei eine deutlich stärker stabilisierende Wirkung auf die DOH-Struktur anzunehmen. Die DOH-Struktur besitzt insgesamt fünf kleine Käfige pro Elementarzelle, die $[5^{12}]$ - und die $[4^3 5^6 6^3]$ -Käfige, die groß genug sind, um ein Edelgas-Atom einzulagern. Eine Elementarzelle des DOH enthält 34 SiO_2 -Einheiten, so dass die Anzahl der besetzbaren kleinen Käfige pro SiO_2 -Einheit 0.147 beträgt. Die DDR-Struktur enthält neben den $[5^{12}]$ -Käfigen weitere kleine Käfige, die $[4^3 5^6 6^1]$ -Käfige, die allerdings zu klein für die Einlagerung der Edelgase sind. Aus diesem Grund liegen pro Elementarzelle des DDR neun Käfige vor, die ein Edelgas-Atom aufnehmen können. Da die Elementarzelle des DDR

120 SiO₂-Einheiten enthält, ergibt sich für die Anzahl der besetzbaren kleinen Käfige pro SiO₂-Einheit in der Struktur des DDR ein Wert von 0.075. Die DOH-Struktur besitzt also pro SiO₂-Einheit mehr Käfige, die die Edelgas-Atome aufnehmen können, wodurch die Bildung dieser Struktur unter hohem Edelgas-Druck stark begünstigt wird. Tatsächlich zeigen viele Untersuchungen zum Einfluss hoher Gasdrücke auf Synthesen, die mit verschiedenen SDAs durchgeführt wurden, dass die Bildung der DOH-Struktur durch hohe Drücke von Edelgasen stark bevorzugt wird [Pill99, Hart02]. Die Edelgase sind damit in der Lage, das hier vorliegende, ohne Einfluss eines Gases sehr instabile Synthesesystem zu stabilisieren und zum thermodynamisch stabileren Produkt zu führen, so dass besonders bei längeren Reaktionszeiten weniger Störungen im Wachstum auftreten als bei den Produkten der vergleichbaren Synthesen ohne Einfluss eines Gases.

Unter hohem SF₆-Druck ergibt sich eine neue Situation. SF₆ ließ sich in keinem der Produkte nachweisen und kann somit nicht als Co-SDA für eines der beiden Strukturen agieren. Modellrechnungen haben auch gezeigt, dass das SF₆-Molekül nicht in die kleinen Käfige der DOH- oder der DDR-Struktur hineinpasst. Aus diesem Grund bilden sich bei kürzeren Synthesezeiten beide in Abbildung 77 dargestellten Gleichgewichte aus und es entstehen zunächst ähnliche Kristalle wie bei einer Synthese ohne Einfluss eines Gases, die aus einem Gemisch der Strukturen des DDR und des DOH bestehen und die deutliche Störungen im Kristallwachstum zeigen. Bei längeren Synthesezeiten wird dann – ebenfalls analog – die DDR-Struktur aufgelöst und die thermodynamisch stabilere Struktur des DOH wird nachgebildet. Diese Umwandlungsreaktion allerdings wird durch die Anwesenheit von SF₆ deutlich beschleunigt, ein Umstand der angesichts der Inertheit des Gases und der Tatsache, dass SF₆ nicht in die Kristalle eingebaut werden kann, nicht leicht zu erklären ist. Am wahrscheinlichsten ist es, dass das SF₆ auf die Löslichkeit der Produkte Einfluss nimmt. Entweder verändert wie bereits für den Fall der Edelgase beschrieben der zusätzliche Druck die Eigenschaften des Lösemittels Wasser (siehe oben), oder es ist von einem Lösemittelgemisch Wasser – SF₆ auszugehen, das dann veränderte Lösungseigenschaften zeigt. Vergleich man jedoch die Löslichkeit des Gases SF₆ mit den Löslichkeiten der Edelgase bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen (siehe Kapitel 4.1.3), ergibt sich eine deutlich höhere Löslichkeit der Edelgase: Bei einem Druck von 460 bar und einer Temperatur von 180 °C beträgt die Molalität des Gases Argon im Lösungsmittel Wasser 0.115 mol/kg. Bei den unter hohem SF₆-Druck durchgeführten Synthesen wurden Drücke von etwa 30 bar erreicht. Die

Molalität des Gases SF₆ beträgt unter diesem Druck bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C nur $5 \cdot 10^{-4}$ mol/kg.

Aus diesem Grund ist der Einfluss von SF₆ daher vermutlich eher auf die Veränderung des Druckes zurückzuführen. In jedem Fall erhöht jedoch der SF₆-Druck die Löslichkeit beider Clathrasile. Dies führt dann zu einer beschleunigten Bildung der thermodynamisch günstigeren DOH-Struktur. Auf diese Weise ist es ebenfalls erklärbar, dass die zusätzlichen Versuche zur Synthese von SF₆-haltigem DDR unter veränderten Bedingungen oder unter Einsatz von DDR-Keimkristallen fehlschlagen: Aufgrund der erhöhten Löslichkeit wird die Bildung kristalliner Phasen unter diesen Bedingungen verhindert, und Impfkristalle, die vorher in die Synthesemischung eingebracht wurden, werden aufgelöst. Daher entstanden bei diesen Synthesen unter hohem SF₆-Druck ausschließlich amorphe Produkte (siehe Kapitel 5.5.5).

Da es aufgrund des apparativen Aufbaus nicht möglich war, bei jeder Synthese exakt den gleichen Druck einzustellen und der maximal erreichbare SF₆-Druck nur etwa 30 bar beträgt, treten vermutlich Druckunterschiede zwischen den einzelnen zeitabhängigen Synthesen auf, so dass der beobachtete Auflösungsprozess nicht streng zeitlich verläuft (siehe auch Kapitel 5.5.1.1). Auf diese Weise ist es zu erklären, dass der Auflösungsprozess der DDR-Struktur bei den früher über einen Zeitraum von 20 Tagen synthetisierten „Löcherkristallen“ deutlich weiter fortgeschritten ist als bei den hier über einen Zeitraum von 21 bzw. 25 Tagen im Rahmen der zeitabhängigen Synthesen dargestellten Kristalle (siehe Kapitel 5.5 und 5.5.1).

5.5.7 Synthesen mit dem [Co(cp)₂]⁺- bzw. dem [Co(mecp)₂]⁺-Kation unter hohem SF₆-Druck

Bei einer Synthese mit dem [Co(mecp)₂]⁺-Kation als primäres SDA, die unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurde wie im Rahmen der dieser Arbeit vorhergehenden Diplomarbeit (siehe auch Kapitel 5.5) [Boke03], konnte kein kristallines Produkt erhalten werden. Stattdessen erhielt man einen schwarzen Feststoff, der nicht identifiziert werden konnte. Es ist aber zu vermuten, dass sich wie im Falle der ersten Synthese der Komplex vollständig zersetzt hat. Das gleiche Ergebnis wurde bei einer Synthese unter Verwendung des [Co(cp)₂]⁺-Kations als primäres SDA und unter hohem SF₆-Druck erhalten. Es ist möglich, dass ein vergleichbarer Effekt auftritt wie bei Synthesen unter hohem SF₆-Druck bei Verwendung von AAD als SDA, die über lange Reaktionszeiten von mehr als 28 Tagen dargestellt wurden: Das SF₆ kann nicht in die kleinen Kä-

fige des DOH eingebaut werden und fördert gleichzeitig durch den hohen Druck die Auflösung von gebildeten DOH-Keimkristallen, so dass nur ein amorphes Produkt entsteht. Da der Cobalt-Komplex nicht in die „schützende“ Silica-Struktur eingebaut wird, zersetzt er sich unter den drastischen Synthesebedingungen.

5.5.8 SF₆ als alleiniges SDA

Gies und Marler hatten 1992 kurz erwähnt, dass SF₆ als SDA für die Struktur des MTN dienen würde [GiMa92], diese Verbindung jedoch nicht näher charakterisiert. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit SF₆ in einer Synthese ohne Verwendung eines weiteren SDAs auf seine Wirkung als primäres SDA getestet. Es wurde zunächst eine Synthese im Fluorid-Medium ohne Verwendung eines zusätzlichen SDAs unter hohem SF₆-Druck durchgeführt (siehe Kapitel 4.1.3). Erst nach einer Synthesezeit von 59 Tagen konnte ein kristallines Produkt erhalten werden. Dabei handelte es sich tatsächlich um MTN in seiner tetragonalen Form. Allerdings war das Produkt mit einem unbekanntem Nebenprodukt verunreinigt, das sich nicht entfernen ließ. Es handelt sich dabei möglicherweise um mehrere dichte Phasen. Abbildung 80 zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes. Die Reflexe der unbekanntem Phase sind mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Das IR-Spektrum des Produktes (siehe Abbildung 81) zeigt zwei scharfe Banden bei 930 cm⁻¹ und 614 cm⁻¹, die darauf zurückzuführen sind, dass SF₆ in die Verbindung eingelagert ist. Bei der intensiveren Bande handelt es sich um die asymmetrische Streckschwingung der S–F-Bindungen entlang einer Achse des SF₆-Oktaeders, die Bande mit etwas geringerer Intensität ist einer Deformationsschwingung der S–F-Bindungen zuzuordnen [Sieb66, Gmel78].

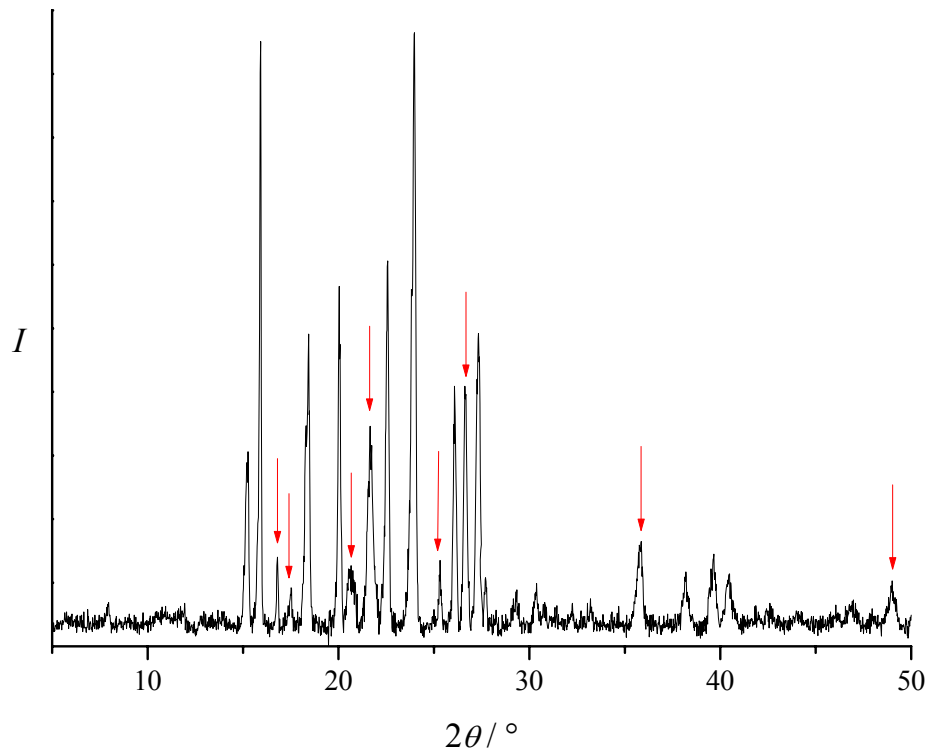


Abbildung 80: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des $[\text{SF}_6][\text{SiO}_2]_{136} - \text{MTN}$. Die Reflexe eines unbekanntes Nebenproduktes sind mit einem Pfeil gekennzeichnet.

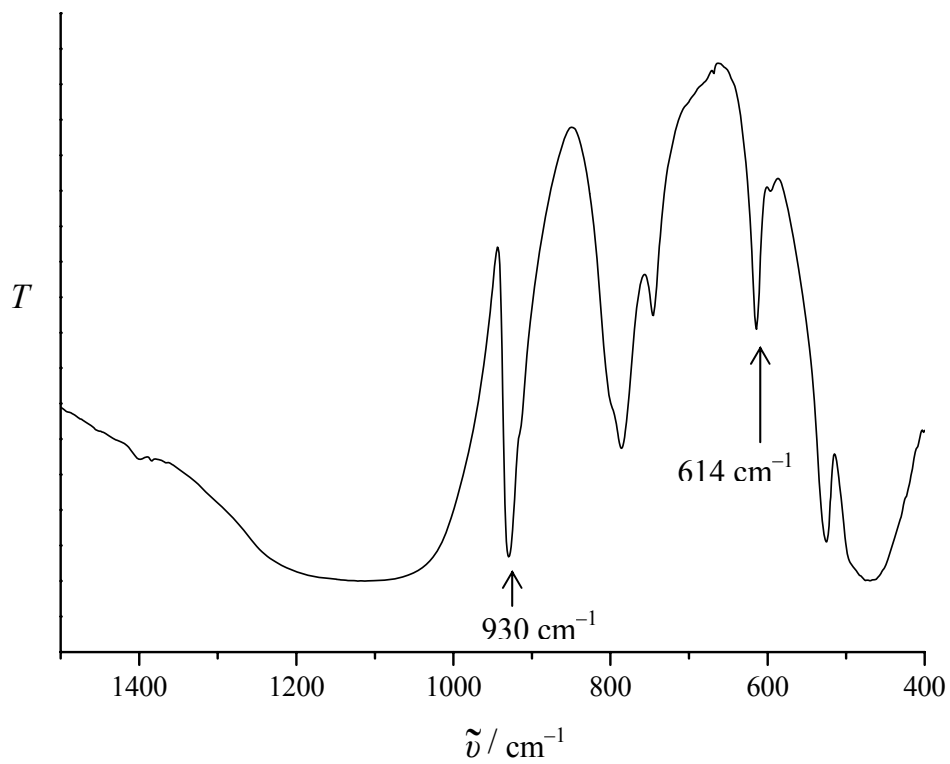


Abbildung 81: IR-Spektrum des $[\text{SF}_6][\text{SiO}_2]_{136} - \text{MTN}$. Die gekennzeichneten Banden sind auf SF_6 zurückzuführen.

Diese Untersuchungen zeigen, dass das Gas SF₆ – wie bereits von Gies und Marler erwähnt (siehe oben) – als SDA für die Struktur des MTN dient. Hier zeigt sich eine Analogie des SiO₂-Systems mit dem H₂O-System: SF₆ bildet ein Clathrathydrat mit der Struktur des Gashydrat II, die isotyp zur Struktur des Dodecasil 3C ist [StMu54]. Allerdings deuten die lange Reaktionszeit und das Auftreten eines unbekanntes Nebenproduktes bei der Synthese des SF₆-haltigen MTN daraufhin, dass die Wirkung des Gases als SDA nicht so stark ausgeprägt ist wie bei anderen SDAs. Beispielsweise führt eine Hydrothermalsynthese bei 140 °C unter Verwendung des [Co(cp)₂]⁺-Kations als SDA schon nach wenigen Tagen zu einem kristallinen Produkt [Goor95], während unter hohem SF₆-Druck eine Temperatur von 180 °C und eine Synthesezeit von 59 Tagen notwendig sind. Dies hängt mit den besonderen Eigenschaften des Gases SF₆ zusammen. Die in Kapitel 5.5.6 beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, dass der hohe Gasdruck allgemein die Löslichkeit der kristallinen Phase beschleunigt. Wie im Fall der Edelgase kann der Auflösungsprozess dadurch unterbunden werden, dass das entsprechende Gas gleichzeitig die Bildung einer kristallinen Phase unterstützt, in dem die Gasatome oder -Moleküle in das gebildete Produkt eingelagert werden. Im Fall des Gases SF₆ wird dieser Prozess jedoch dadurch erschwert, dass es sich um ein Inertgas handelt, das sehr schlecht in Wasser löslich ist: Unter den bei dieser Synthese angewendeten Reaktionsbedingungen beträgt die Molalität des Gases 2·10⁻³ mol/kg, während die Molalität des [Co(cp)₂]⁺-Kations in einer vergleichbaren Synthese 0.44 mol/kg beträgt. Die Ursache, dass trotz der für eine Reaktion ungünstigen Eigenschaften des Gases SF₆ ein Produkt gebildet wird, in dem das Molekül eingelagert ist, hängt mit der Größe und der Form des SF₆-Moleküls zusammen. Strukturmodellierungsstudien des SF₆-Moleküls innerhalb des großen [5¹²6⁴]-Käfigs der MTN-Struktur zeigen, dass das Molekül sehr gut in den Käfig passt (siehe Abbildung 82). Das Schwefelatom des SF₆-Moleküls befindet sich auf der Atomposition (3/8 3/8 3/8) in der Mitte des Käfigs. Die vier dreizähligen Drehachsen des SF₆ zeigen dabei auf die Mittelpunkte der vier Sechseringfenster des Käfigs.

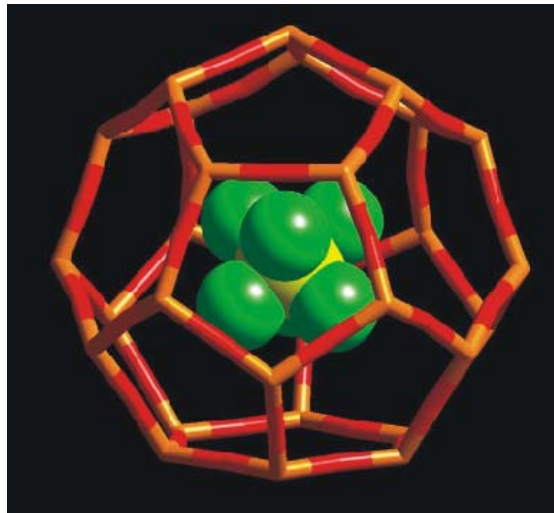


Abbildung 82: Strukturmodellierungsstudie des SF₆-Moleküls im [5¹²6⁴]-Käfig der MTN-Struktur.

Anhand des Modells wurde die Simulation eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms für eine MTN-Struktur, die SF₆ in den großen [5¹²6⁴]-Käfigen enthält, durchgeführt. Die Intensitäten der Reflexe des simulierten Diffraktogramms und die Reflexe des tatsächlich gemessenen Diffraktogramms, die dem MTN zugeordnet werden konnten, stimmen gut überein (siehe Abbildung 83).

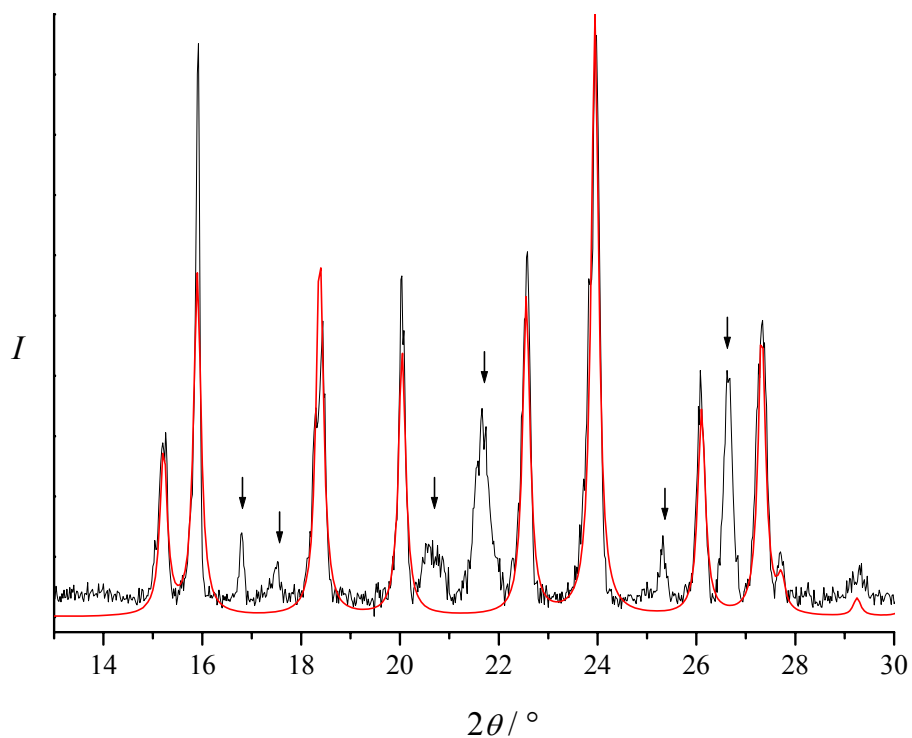


Abbildung 83: Vergleich zwischen dem gemessenen (schwarz) und dem simulierten (rot) Röntgen-Pulverdiffraktogramm des SF₆[(SiO₂)₁₃₆ – MTN]. Die Reflexe des Nebenproduktes sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

Thermogravimetrische Messungen des SF₆-haltigen Produktes in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 1000 °C führen zu einem Masseverlust von 8.0 %. Wenn man davon ausgeht, dass die Gasmoleküle während der Messung vollständig aus dem Produkt entfernt wurden und berücksichtigt, dass das SF₆ in den [5¹²6⁴]-Käfigen des MTN eingeschlossen ist, lässt sich aus diesen Ergebnissen schließen, dass fünf der acht Käfige mit je einem SF₆-Molekül besetzt sind. Allerdings blieb die MTN-Struktur des Produktes nach Beendigung der Messung erhalten. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass während der Messung nicht alle SDA-Moleküle entfernt wurden. Das IR-Spektrum des Produktes nach der Thermogravimetrie zeigt ebenfalls noch schwache Banden, die auf das SF₆ zurückgeführt werden können. Aus diesem Grund ist die thermogravimetrische Messung des Produktes fehlerbehaftet, da es nicht möglich war, das gesamte SDA aus dem Produkt zu entfernen. Diese Schwierigkeit wurde bereits bei verschiedenen thermogravimetrischen Messungen der Clathrasile beschrieben (siehe Kapitel 5.1.1). Zusätzlich wird die thermogravimetrische Messung durch das unbekannte Nebenprodukt beeinflusst. Geht man davon aus, dass das SF₆ ausschließlich in der MTN-Struktur und nicht im Nebenprodukt enthalten ist, ergibt sich aus dem Masseverlust, dass das Produkt mit MTN-Struktur mehr als fünf SF₆-Moleküle pro Elementarzelle enthält. Es ist demnach zu vermuten, dass alle großen Käfige des MTN mit SF₆ besetzt sind.

Um ein reines Produkt ohne die unbekannte Phase zu erhalten, wurde eine analoge Synthese unter hohem SF₆-Druck ohne Verwendung eines primären SDAs nach der Ethylendiamin-Methode anstelle der Fluorid-Methode durchgeführt. Es entstand jedoch ein stark verunreinigtes Produkt, das aus SF₆-haltigem MTN und dem gleichen unbekanntem Nebenprodukt sowie einem amorphen Nebenprodukt bestand. Auch in diesem Fall war die MTN-Phase tetragonal. Im IR-Spektrum des Produktes traten jedoch in den Bereichen von 3400 cm⁻¹ bis 3300 cm⁻¹, 2900 cm⁻¹ bis 2800 cm⁻¹ und 1500 cm⁻¹ Banden auf, die dem Ethylendiamin-Molekül zugeordnet werden können. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass Ethylendiamin-Moleküle in Konkurrenz zu den SF₆-Molekülen ebenfalls in die großen Käfige des MTN eingelagert wurden. Ripmeester *et al.* [RDHT88] beschrieben ebenfalls, dass das als Hilfsbase eingesetzte Ethylendiamin in geringem Maße in die Struktur des MTN eingelagert werden kann, selbst wenn andere SDAs zur Verfügung stehen.

5.5.8.1 Phasenumwandlungen des $|\text{SF}_6|[\text{SiO}_2]_{136}$ – MTN

Wie bereits in Kapitel 5.1.2 erläutert, treten bei der Struktur des MTN häufig Phasenumwandlungen auf, die je nach Gastmolekül oder -atom bei unterschiedlichen Temperaturen stattfinden. Um zu ermitteln, ob auch bei dem SF_6 -haltigen MTN Phasenumwandlungen auftreten und in welchem Temperaturbereich diese gegebenenfalls beobachtet werden, wurde eine DSC-Messung des Produktes durchgeführt (siehe Abbildung 84). Die Messung zeigt jeweils zwei Signale in einem Bereich zwischen $-5\text{ }^\circ\text{C}$ und $0\text{ }^\circ\text{C}$ während des Erhitzens und zwischen $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und $-45\text{ }^\circ\text{C}$ während des Abkühlens.

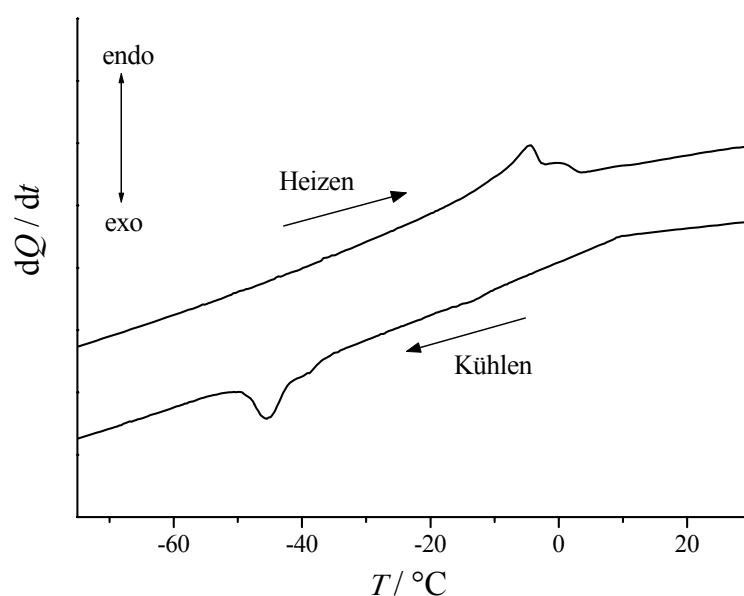


Abbildung 84: Differential-Thermokalorimetrie des $|\text{SF}_6|[\text{SiO}_2]_{136}$ – MTN.

Das eine Signal, das jeweils bei der tieferen Temperatur auftritt, ist intensiver und schärfer als jenes bei der höheren Temperatur. Dies deutet auf zwei unterschiedliche Phasenumwandlungen hin, wie es von Tse *et al.* für eine MTN-Struktur beschrieben wurde, die THF als Gastmolekül enthielt [TDRH93]. Tse und Mitarbeiter ermittelten folgende Abfolge der Symmetrien ihres Produktes in Abhängigkeit der Temperatur: Die Hochtemperaturphase des THF-MTN wies kubische Symmetrie auf, dann folgte unterhalb einer Temperatur von $3\text{ }^\circ\text{C}$ eine Phase tetragonaler Symmetrie und bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ eine Phase orthorhombischer Symmetrie. Bei einer Temperatur von $-193\text{ }^\circ\text{C}$ trat eine monokline MTN-Struktur auf. Die DSC-Messung des Produktes zeigte für die tetragonale Phasenumwandlung ein schwaches Signal, für die orthorhombische Phasenumwandlung dagegen ein scharfes Signal und ähnelt damit der Messung des im Rahmen dieser Arbeit dargestellten SF_6 -haltigen MTN. Die Autoren stellten fest, dass diese Phasenumwand-

lungen bei einer MTN-Struktur ohne Gastmoleküle nicht auftreten, so dass man daraus schließen kann, dass die Phasenumwandlungen von der Gestalt der Gastmoleküle und ihren dynamischen Bewegungen innerhalb der Struktur verursacht werden (siehe auch Kapitel 5.1.2 und 5.7).

Zur genaueren Untersuchung der Phasenumwandlung des SF₆-haltigen MTN wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen (siehe Abbildung 85). Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme, die in einem Temperaturbereich von -50 °C bis 140 °C aufgenommen wurden, zeigen mit abnehmender Temperatur eine Aufspaltung des (400)-Reflexes (siehe Abbildung 86).

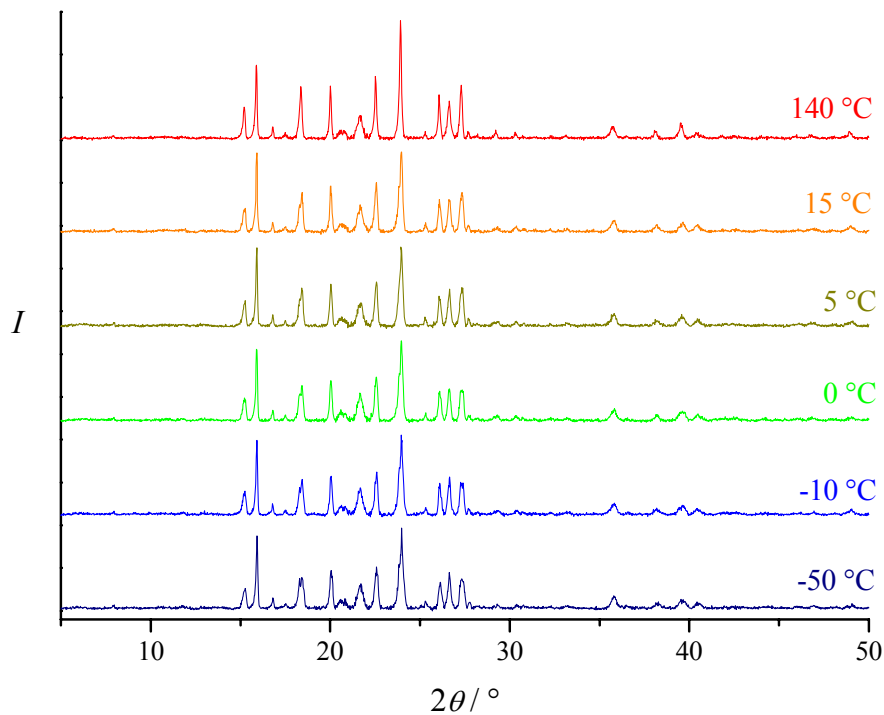


Abbildung 85: Röntgen-Pulverdiffraktogramme des $|\text{SF}_6|[\text{SiO}_2]_{136}$ – MTN bei verschiedenen Temperaturen.

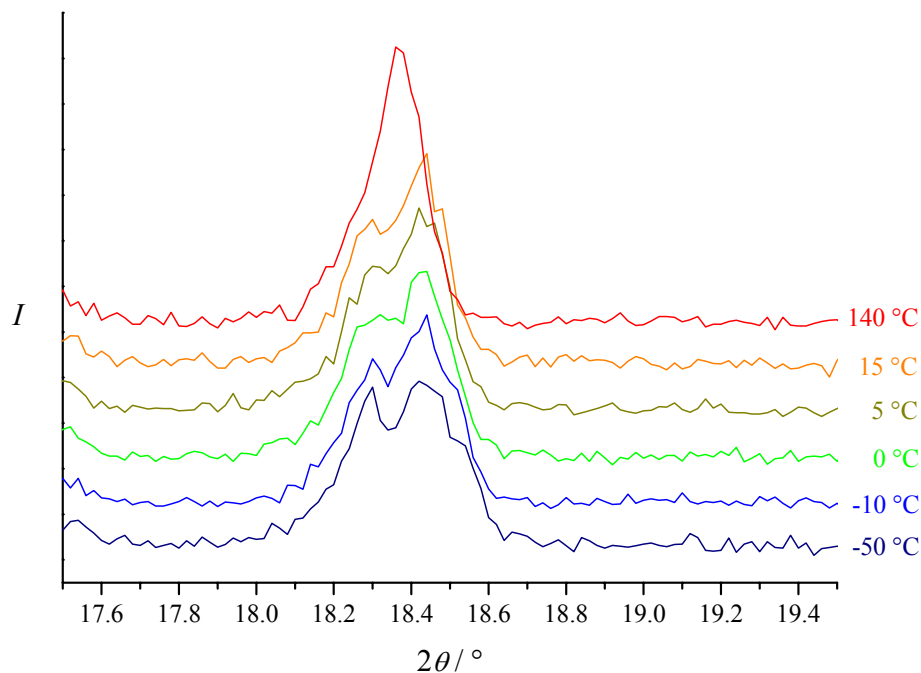


Abbildung 86: Aufspaltung des (400)-Reflexes im Röntgen-Pulverdiffraktogramm des $[\text{SF}_6][\text{SiO}_2]_{136}$ – MTN bei abnehmender Temperatur.

Die Indizierung der Diffraktogramme, bei denen eine Aufspaltung dieses Reflexes auftrat, war jedoch nur in einem Fall eindeutig: Die Messung, die bei 15 °C durchgeführt wurde, konnte mit der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ indiziert werden. Bei den übrigen Messungen, die bei tieferen Temperaturen durchgeführt wurden, ließen sich die meisten Reflexe häufig sowohl tetragonalen als auch orthorhombischen Kristallsystemen zuordnen, aber es war bei beiden Symmetrien nicht möglich, alle Reflexe zu indizieren. Könneke und Fuess [KöFu95] beobachteten für eine MTN-Struktur, die Pyrrolidin als Gastmolekül enthielt, eine ähnliche Aufspaltung des kubischen (400)-Reflexes. Die Autoren gingen von einer Aufspaltung in drei Reflexe aus, bei der jedoch zwei Reflexe teilweise überlappen. Die Autoren beschrieben zur Begründung zwei Modelle: Eine Möglichkeit bestand in der Ausbildung einer orthorhombischen Phase. Dann hätte jedoch eine Aufspaltung in drei Reflexe gleicher Intensitäten erfolgen müssen. Da dies nicht der Fall war, favorisierten die Autoren die zweite Möglichkeit: Danach handelte es sich um die Koexistenz zweier Phasen. Einerseits trat weiterhin die ursprüngliche kubische Phase auf, andererseits bildete sich eine tetragonale Phase aus. Dieses Verhalten kann dann zu der beobachteten Aufspaltung des (400)-Reflexes in zwei Reflexe mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2 führen. Die Aufspaltung des (400)-Reflexes des im Rahmen dieser Arbeit dargestellten SF_6 -haltigen MTN lässt sich jedoch eher so interpretieren, dass sich drei Reflexe annähernd gleicher Intensität ausbilden, von denen al-

lerdings zwei stark überlappen (bei $18.45^\circ 2\theta$). Daraus kann man schließen, dass hier – wie bei dem von Tse *et al.* untersuchten Produkt [TDRH93] (siehe oben) – eine Phasenumwandlung von der kubischen Hochtemperaturphase zu einer Phase mit tetragonaler Symmetrie auftritt. Bei tiefen Temperaturen findet eine weitere Umwandlung zur orthorhombischen Symmetrie statt. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme, die bei hohen Temperaturen (ab 110°C) gemessen wurden, lassen sich dementsprechend kubisch indizieren (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, $a = 19.324(3)\text{ \AA}$). Die Messung, die bei 15°C durchgeführt wurde, zeigt eine Phase mit tetragonaler Symmetrie (siehe oben) und das Röntgen-Pulverdiffraktogramm, das bei -50°C gemessen wurde, lässt sich orthorhombisch indizieren (Raumgruppe $Fdd2$, $a = 19.29(1)\text{ \AA}$, $b = 19.26(5)\text{ \AA}$, $c = 19.44(2)\text{ \AA}$). Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme, die bei Temperaturen zwischen 15°C und -50°C gemessen wurden, lassen jedoch keine eindeutigen Schlüsse zu. Dies ist auf einen zeitlichen Effekt zurückzuführen, da zu Beginn der jeweiligen Messung die Phasenumwandlung möglicherweise noch nicht vollständig abgelaufen war. Da die Umwandlungstemperaturen der beiden Phasenumwandlungen von tetragonaler zu orthorhombischer Symmetrie sehr dicht beieinander liegen (siehe Abbildung 84), lassen sich diese beiden Phasen mit den hier durchgeführten temperaturabhängigen pulverdiffraktometrischen Messungen nicht getrennt voneinander untersuchen, da die Möglichkeiten zur Einstellung sehr kleiner Temperaturunterschiede bei der hier verwendeten Apparatur nicht ausreichten. Bei Messungen im Bereich der Umwandlungstemperaturen treten dann mehrere Phasen parallel auf.

5.6 Hoher Tetrafluormethan-Druck

Als weiteres Gas für Hydrothermalsynthesen unter hohen Drücken wurde Tetrafluormethan ausgewählt. Erste Untersuchungen dazu wurden bereits in der dieser Arbeit vorhergehenden Diplomarbeit durchgeführt [Boke03]. Hier wurde CF_4 in Kombination mit den primären SDAs AAD und dem $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kation eingesetzt. Bei Verwendung von AAD als SDA konnte erneut die DOH-Struktur erhalten werden. Allerdings trat zusätzlich ein unbekanntes Nebenprodukt auf und weder durch IR- noch durch Raman-Spektroskopie konnte CF_4 innerhalb des Produktgemisches nachgewiesen werden. Auch in Kombination mit dem $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kation konnte die Rolle des Tetrafluormethans in der Synthese nicht eindeutig geklärt werden, da ein Produktgemisch gebildet wurde, das aus den Strukturen DOH und NON bestand. In beiden Strukturen konnte kein CF_4 nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurden die Synthesen im Rahmen dieser Ar-

beit erneut durchgeführt. In einer weiteren Synthese unter hohem CF_4 -Druck wurde das $[\text{Co}(\text{mecp})_2]^+$ -Kation als primäres SDA eingesetzt.

5.6.1 Synthese mit 1-Aminoadamantan unter hohem CF_4 -Druck

Bei der Synthese mit AAD als primäres SDA unter hohem CF_4 -Druck wurden einerseits Kristalle mit der Struktur des DOH erhalten, andererseits aber auch Kristalle eines unbekanntes Nebenproduktes. Die Kristalle des unbekanntes Nebenproduktes bestehen aus sphärischen Partikeln, die jedoch aus plättchenartigen Kristalliten zusammengesetzt sind, welche vom Mittelpunkt des Partikels nach außen wachsen. Abbildung 87 zeigt REM-Aufnahmen dieses Nebenproduktes.

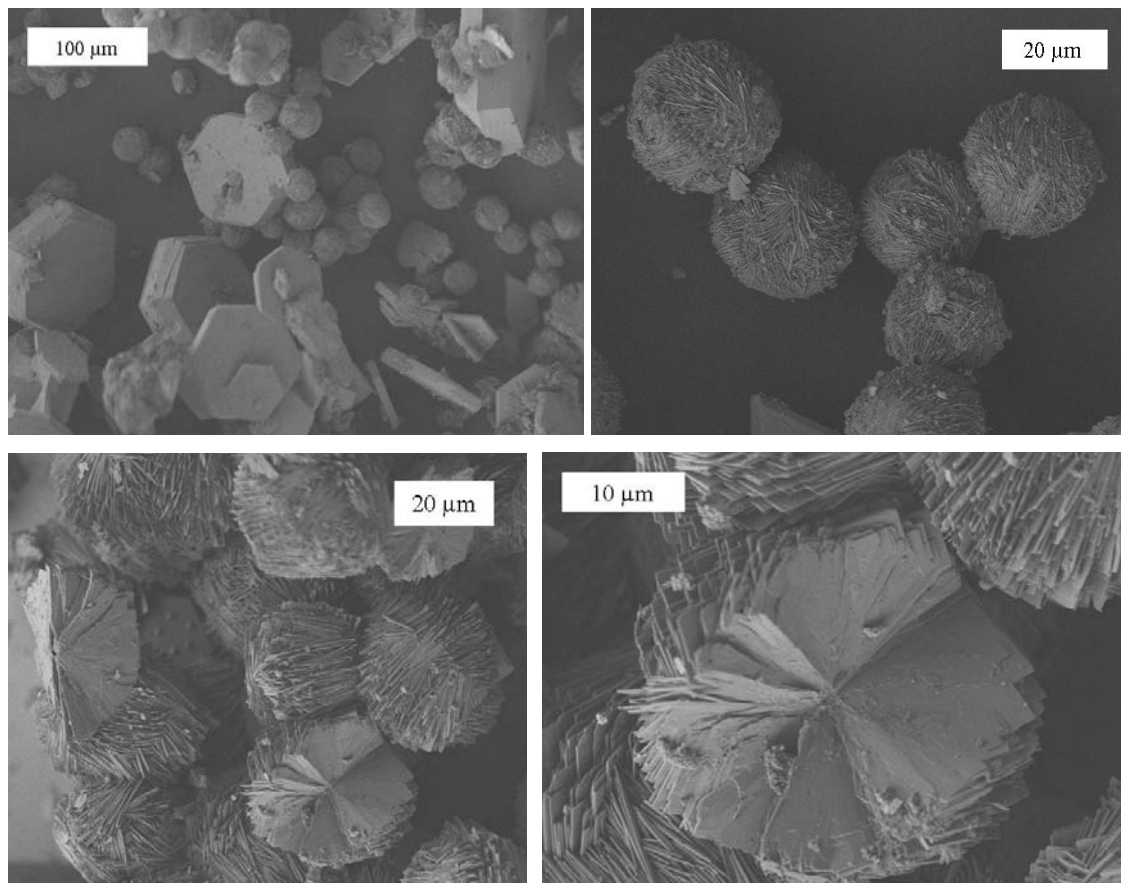


Abbildung 87: REM-Aufnahmen der Produkte aus einer unter hohem CF_4 -Druck bei Verwendung von AAD als primäres SDA durchgeführten Synthese. Oben links: Gemisch aus hexagonalen DOH-Kristallen und sphärischen Partikeln; oben und unten rechts, unten links: Sphärische Partikel, die aus plättchenartigen Kristalliten zusammengesetzt sind.

Das unbekannte Nebenprodukt und die DOH-Kristalle wurden unter dem Mikroskop von Hand voneinander getrennt. Dies erwies sich als sehr mühsam und langwierig, da die sphärischen Partikeln vollständig von den hexagonalen Plättchen entfernt werden mussten, um eine eindeutige Charakterisierung zu gewährleisten. Aus diesem Grund konnte von beiden reinen Produktphasen nur eine geringe Menge erhalten werden, die jeweils nicht zur Aufnahme eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms reichte. Abbildung 88 zeigt daher das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktgemisches. Die Reflexe des Nebenproduktes sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Die von Hand getrennten Mengen beider Phasen reichten jedoch aus, um jeweils ein IR-Spektrum aufzunehmen. Die IR-Spektren sind in Abbildung 89 dargestellt.

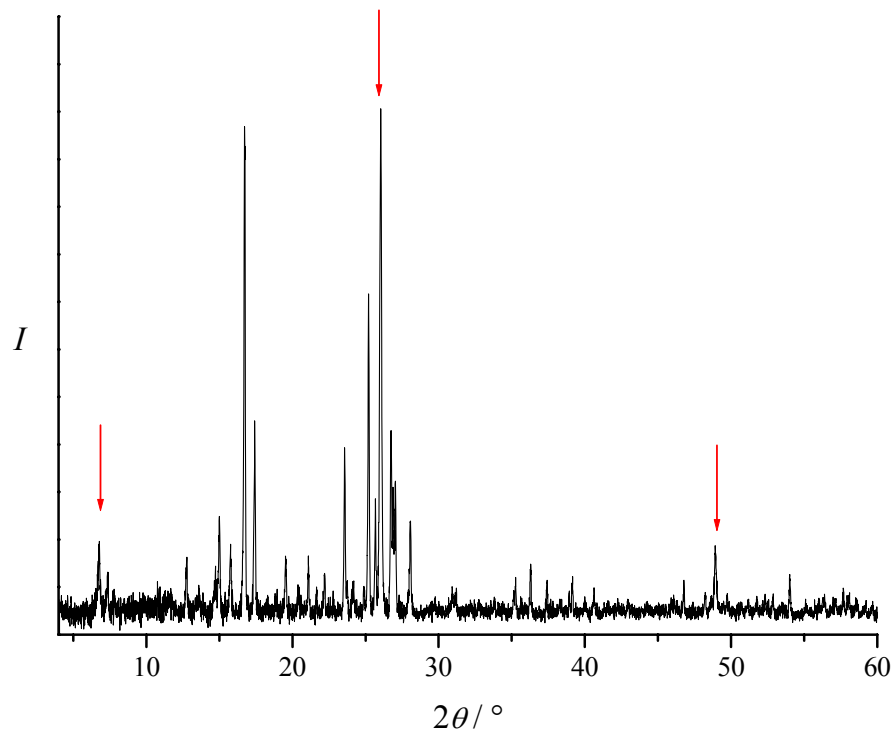


Abbildung 88: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produkts $[\text{AAD-CF}_4][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$. Die Reflexe des unbekannten Nebenproduktes sind mit roten Pfeilen gekennzeichnet.

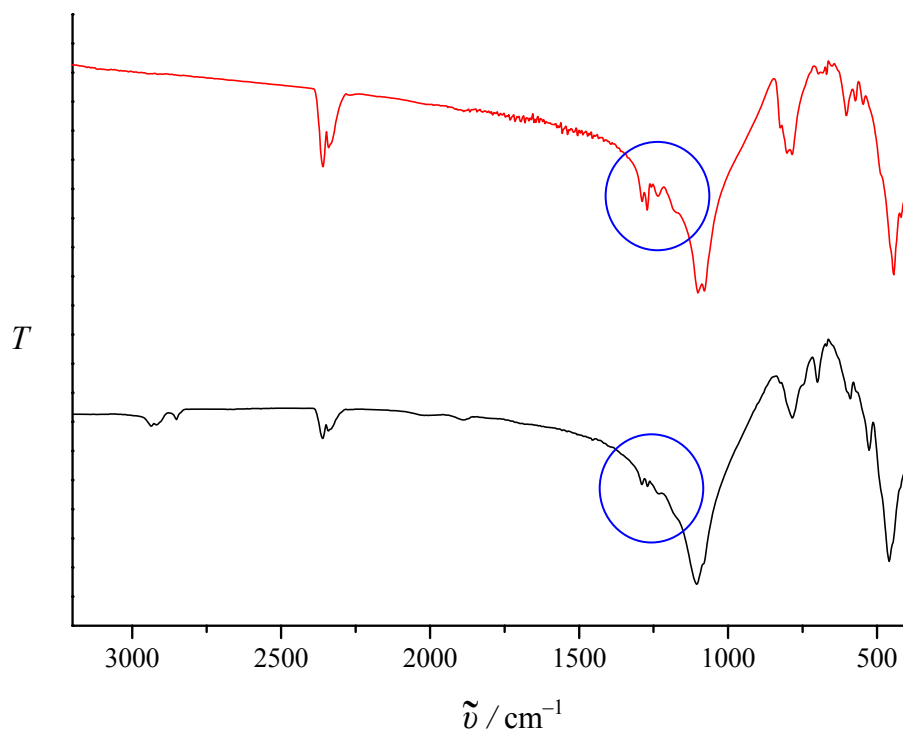


Abbildung 89: IR-Spektren des Produkts $[\text{AAD}-\text{CF}_4][\text{SiO}_2]_{34}-\text{DOH}$ (schwarz) und des unbekannten Nebenprodukts (rot). Die Banden des CF_4 sind blau gekennzeichnet.

Die IR-Spektren beider Produktphasen zeigen im Bereich zwischen 1290 cm^{-1} und 1230 cm^{-1} mehrere deutlich ausgeprägte Banden, die auf zwei dreifach entartete asymmetrische Schwingungen des CF_4 -Moleküls zurückzuführen sind [Gmel74]. In beiden Produkten ist demnach das Gas enthalten. Bei einem Vergleich der IR-Spektren fällt jedoch auf, dass nur im IR-Spektrum der DOH-Kristalle zwischen 2800 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} Banden der symmetrischen CH-Streckschwingungen des AAD zu erkennen sind. Das Nebenprodukt enthält also kein SDA und ist demnach möglicherweise auf einen strukturdirigierenden Einfluss des Gases zurückzuführen. Eine Untersuchung dieses Phänomens ist in Kapitel 5.6.3 beschrieben.

Aus diesen Untersuchungen lässt sich schließen, dass CF_4 zwar in die DOH-Struktur eingelagert werden kann, aber keine ausgeprägten Eigenschaften als Hilfgas aufweist, da kein positiver Effekt auf die Kristallbildung erkennbar ist, sondern stattdessen ein Nebenprodukt auftritt. Möglicherweise lässt sich dies auf einen Größeneffekt zurückführen, da das CF_4 -Molekül mit 4.7 \AA einen deutlich höheren kinetischen Durchmesser aufweist als beispielsweise das Argon-Atom mit 3.4 \AA [Brec74]. Nimmt man eine kugelförmige Gestalt der Moleküle an, besitzt das CF_4 -Molekül ein Volumen von 54.3 \AA^3 , das Argon-Atom besitzt jedoch nur ein Volumen von 20.6 \AA^3 . Da die kleinen Käfige der DOH-Struktur ein Volumen von etwa 80 \AA^3 aufweisen, ist es zwar mög-

lich, beide Gase in die kleinen Käfige einzulagern, aber die Einlagerung der Argon-Atome ist vermutlich begünstigt. Ein weiterer Grund könnte die relativ schlechte Löslichkeit des Gases in Wasser sein. Unter den Reaktionsbedingungen, die bei der mit AAD durchgeführten Synthese vorlagen, betrug die Molalität des Gases CF_4 etwa 0.016 mol/kg. Die Molalität des Gases Argon betrug dagegen bei den durchgeführten Synthesen etwa 0.1 mol/kg bis 0.2 mol/kg und lag damit im Bereich der Molalität des SDAs AAD mit 0.16 mol/kg (siehe Kapitel 4.1.3).

Andererseits ist das CF_4 dazu in der Lage, das in den Kapiteln 5.5.1.2 und 5.5.6 beschriebene über die Lösung gekoppelte Gleichgewicht, das bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen zwischen den Strukturen des DDR und des DOH auftritt, auf die Seite des DOH zu verschieben. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass mit dem Gas CF_4 Drücke von bis zu 600 bar erzeugt wurden, so dass die Löslichkeit der Clathrasile durch den hohen Druck deutlich erhöht wird. Da das Gas jedoch in die Struktur des DOH eingelagert werden kann, wird trotz der hohen Löslichkeit bevorzugt diese Struktur gebildet. Es handelt sich also möglicherweise um einen vergleichbaren Effekt wie unter dem Einfluss der Edelgase.

5.6.2 Synthesen mit $[\text{Co}(cp)_2]^+$ - bzw. $[\text{Co}(mcp)_2]^+$ -Kationen unter hohem CF_4 -Druck

Die erneute Synthese bei hohem CF_4 -Druck unter Verwendung des $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kations als SDA führte zu der Struktur des Octadecasil (AST). Das IR-Spektrum der Kristalle zeigte, dass der Cobalt-Komplex in die Struktur eingelagert wurde, worauf auch die gelbe Farbe der Kristalle hindeutete, aber es traten keine charakteristischen Banden des CF_4 auf. Die im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführte analoge Synthese [Boke03] (siehe Kapitel 5.6) hatte zu einem Gemisch aus zwei Kristallsorten mit den Strukturen des NON und des DOH geführt, die ebenfalls den Cobalt-Komplex, aber nicht das Gas enthielten. Untersuchungen von van de Goor [GFBe95] zur strukturdirigierenden Wirkung des $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kations hatten ergeben, dass je nach Konzentrationsverhältnissen, Synthesetemperatur und Synthesedauer unter Hydrothermalbedingungen ohne Verwendung eines zusätzlichen Gasdruckes die Strukturen des NON, AST und DOH gebildet werden (siehe Kapitel 2.3.3). Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Eduktkonzentrationen führen nach van de Goor bei einer Synthesetemperatur von 172 °C und einer Synthesedauer von sieben Tagen zur Struktur des AST. Bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Hochdrucksynthese war die Synthesedauer mit 32 Tagen zwar

etwas länger, es wurde aber ebenfalls die Struktur des AST erhalten. Daraus und aus den oben erläuterten Ergebnissen der Diplomarbeit lässt sich schließen, dass das CF_4 in diesem Fall weder als Hilfsgas noch als Co-SDA dient. Unabhängig vom zugesetzten CF_4 können je nach Reaktionsbedingungen alle drei Strukturen entstehen, die prinzipiell vom $[\text{Co}(cp)_2]^+$ -Kation gebildet werden. Obwohl die Gas-Moleküle offensichtlich nicht in die Produkte eingelagert wurden, führt der hohe Gasdruck hier nicht – wie im Fall der unter hohem SF_6 -Druck mit diesem SDA durchgeführten Synthesen – zu einer Auflösung der Kristalle und anschließender Zersetzung des SDAs.

Die Hydrothermalsynthese bei hohem CF_4 -Druck unter Verwendung des $[\text{Co}(mep)_2]^+$ -Kations als primäres SDA führte zu einem Gemisch aus DOH-Kristallen und einem amorphen Feststoff. Die Kristalle waren gelb gefärbt, der amorphe Feststoff war dagegen farblos. Das IR-Spektrum des Produktgemisches zeigte charakteristische Banden des Cobalt-Komplexes, doch aufgrund der Färbung beider Produktphasen kann man davon ausgehen, dass der Cobalt-Komplex nur in das kristalline Produkt mit DOH-Struktur eingeschlossen wurde. Das IR-Spektrum ergab jedoch keinen Hinweis darauf, dass das Produkt CF_4 enthielt. Daher ist es in diesem Fall schwierig, die Rolle des Gases während der Synthese festzulegen, da einerseits kein Gas in den Kristallen nachgewiesen werden konnte, so dass man nicht auf einen direkten Einfluss schließen kann. Andererseits führt eine Hydrothermalsynthese unter den vorliegenden Bedingungen bei Verwendung des $[\text{Co}(mep)_2]^+$ -Kations als SDA ohne den zusätzlichen Einfluss eines Gases nicht zu einem kristallinen Produkt, sondern nur zu einer Auflösung der Edukte in der wässrigen Phase [GLFB95]. Daher muss der hohe CF_4 -Druck einen Einfluss auf die Synthese ausüben, die bei Verwendung des $[\text{Co}(mep)_2]^+$ -Kations als SDA zur Ausbildung der DOH-Struktur führt, ohne dass nachweisbare Mengen an Gas in das Produkt eingelagert werden. Aus diesem Grund lässt sich diese Synthese nicht mit den anderen Synthesen, die unter hohem Gasdruck durchgeführt wurden, vergleichen: Bei analogen Synthesen wirkt entweder das Gas eindeutig als Co-SDA (z. B. im Fall der Edelgase oder des CO_2), da es auch in den Produkten nachgewiesen werden kann, oder es beschleunigt durch den hohen Gasdruck die Auflösung der kristallinen Phase, wenn es nicht in das Produkt eingelagert werden kann (wie im Fall des SF_6).

5.6.3 CF₄ als alleiniges SDA

Um zu untersuchen, ob CF₄ allein als SDA wirkt, wurde eine Synthese unter hohem CF₄-Druck ohne Verwendung eines primären SDAs durchgeführt. Dabei wurde ein kristallines Produkt mit der Struktur von α -Quarz erhalten, in dem durch IR-Spektroskopie kein Gas nachweisbar war. Das in Kapitel 5.6.1 beschriebene unbekanntes Nebenprodukt, das CF₄ enthielt, trat bei dieser Synthese nicht auf. Daher ist ein alleiniger strukturdirektierender Effekt des Gases CF₄ auszuschließen. Die Tatsache, dass CF₄ in dem unbekanntem Nebenprodukt nachgewiesen werden konnte, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass sich aufgrund von Verunreinigungen ein Nebenprodukt ausgebildet hat, das entsprechende Hohlräume besitzt, in die das CF₄-Molekül eingelagert werden kann. Ein vergleichbares Phänomen konnte bei der in Kapitel 5.4.3 beschriebenen Synthese unter hohem CO₂-Druck beobachtet werden: Ohne ein zusätzliches SDA bildete sich unter hohem CO₂-Druck ein Gemisch aus α -Quarz und einem amorphen Produkt. Da die Struktur des α -Quarzes keine entsprechenden Hohlräume besitzt, wurde das CO₂ bei dieser Synthese in abgeschlossene Zwischenräume des amorphen Produktes eingelagert.

5.7 Übergreifende Diskussion

Die durchgeführten Synthesen verdeutlichen den unterschiedlichen Einfluss von hohen Drücken verschiedener Gase auf die Bildung der Porosile. Wie schon von Gies [Gies83] und Gunawardane *et al.* [GGLi87] beschrieben und von Pillep [Pill99] und Hartl [Hart02] weitergehend untersucht, können die Gase in Kombination mit anderen primären SDAs als Hilfgase oder Co-SDAs wirken. Es bildet sich dann eine Struktur aus, die kleine Käfige besitzt, die das Gas einschließen können, und große Käfige, in die das primäre SDA eingelagert wird. Als geeignet haben sich die Strukturen des MTN (Dodecasil 3C) und besonders die des DOH (Dodecasil 1H) erwiesen. Der MTN besitzt einen großen [5¹²6⁴]-Käfig mit einem Volumen von etwa 240 Å³ und einen kleinen [5¹²]-Käfig mit einem Volumen von etwa 80 Å³ (siehe Kapitel 2.2.2). Der DOH besteht aus einem großen [5¹²6⁸]-Käfig, der ein Volumen von etwa 430 Å³ aufweist, und zwei kleinen Käfigen, dem [5¹²]-Käfig und dem [4³5⁶6³]-Käfig, die jeweils ein Volumen von etwa 80 Å³ besitzen (siehe Kapitel 2.2.1). Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden bei Synthesen, in denen verschiedene primäre SDAs und hohe Drücke unterschiedlicher Gase eingesetzt wurden, hauptsächlich diese beiden Strukturen erhalten.

Es konnte gezeigt werden, dass das Gas Argon in Verbindung mit den organischen Molekülen 1,3,5-Trioxan und AAD als primäre SDAs hervorragende Eigenschaften als Co-SDA und als Hilfgas aufweist (siehe Kapitel 5.1 und 5.1.1). Wurde Trioxan als primäres SDA unter hohem Argon-Druck eingesetzt, bildete sich die Struktur des MTN, da der $[5^{12}6^4]$ -Käfig des MTN groß genug ist, um ein Trioxan-Molekül aufzunehmen. Bei Verwendung des AAD-Moleküls als primäres SDA unter hohem Argon-Druck bildete sich dagegen die DOH-Struktur, da das AAD-Molekül zu groß ist, um in den $[5^{12}6^4]$ -Käfig der MTN-Struktur eingebaut zu werden. Der $[5^{12}6^8]$ -Käfig der DOH-Struktur ist jedoch größer, so dass das AAD eingelagert werden kann. Die Ergebnisse von Pillep [Pill99] zur Rolle des Gases Argon in der Synthese von Clathrasilen wurden somit bestätigt.

Auch das Edelgas Krypton zeigt gute Eigenschaften als Hilfgas und als Co-SDA. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch lediglich der Einfluss von Krypton als Hilfgas in Kombination mit AAD als primäres SDA nachgewiesen (siehe Kapitel 5.2).

Die positive Wirkung eines hohen Druckes verschiedener Edelgase auf die Porensynthese hängt einerseits damit zusammen, dass die Gas-Atome sehr gut in die kugelförmigen kleinen Käfige der Strukturen eingelagert werden können, so dass es zu günstigen van der Waals-Wechselwirkungen kommt. Andererseits liegen die näherungsweise bestimmten Molalitäten der Edelgase bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen in der gleichen Größenordnung wie die Molalitäten der eingesetzten SDAs (siehe Kapitel 4.1.3): Die Molalitäten der Gase betragen je nach erzeugtem Druck zwischen 0.1 mol/kg und 0.2 mol/kg. Die Molalität des SDAs AAD betrug bei allen durchgeführten Synthesen 0.16 mol/kg, während die Molalität der Cobalt-Komplexe 0.44 mol/kg betrug. Daraus ergibt sich, dass die gelöste Menge an Gas in der Reaktionsmischung mit der gelösten Menge des jeweiligen primären SDAs vergleichbar ist.

Das CO_2 -Molekül weist ebenfalls Eigenschaften als Hilfgas und Co-SDA auf. Es konnte gezeigt werden, dass das Gas bei Verwendung der Cobalt-Komplexe $[\text{Co}(\text{mecip})_2]^+$ und $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ als Co-SDA für die DOH-Struktur wirkte. Wurden Pyrrolidin oder AAD als primäre SDAs eingesetzt, ergab sich eine Wirkung des CO_2 als Hilfgas (siehe Kapitel 5.4.1 und 5.4.2). Im Gegensatz zu den Edelgasen ist das CO_2 -Molekül aufgrund seiner Polarisierung in der Lage, Wirt-Gast-Wechselwirkungen mit dem SiO_2 -Gerüst einzugehen, was sich sowohl positiv als auch negativ auf die Einlagerung in das Gerüst auswirken kann. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass es sich beim CO_2 -Molekül nicht um ein sphärisches Molekül handelt. Trotzdem zeigt es ähnli-

che Auswirkungen auf die Synthese von Porosilen wie die Edelgase. Die Einkristallstrukturanalyse des Clathrasils $[(\text{Co}(\text{mecip})_2\text{F})(\text{CO}_2)_3][\text{SiO}_2]_{34}$ – **DOH** ergab (siehe Kapitel 5.4.2.2), dass sich das Molekül gerade wegen der möglichen Wirt-Gast-Wechselwirkungen und seiner länglichen Form sehr gut in die gebildete DOH-Struktur einfügt, da die Gestalt der kleinen Käfige des DOH nicht kugelsymmetrisch ist. Es konnten für die CO_2 -Moleküle in beiden kleinen Käfigen Fehlordnungsmodelle gefunden werden, die darauf hindeuten, dass sich die Gastmoleküle ihrer Umgebung anpassen: Die Moleküle ordnen sich so innerhalb der Käfige an, dass abstoßende Wechselwirkungen verringert und anziehende Wechselwirkungen verstärkt werden. Gleichzeitig führen diese Wirt-Gast-Wechselwirkungen zu Änderungen einiger Bindungswinkel innerhalb des SiO_2 -Gerüsts, wodurch im Fall des $[5^{12}]$ -Käfigs die Abweichung von der Gestalt einer Kugel noch verstärkt wird. Es ist anzunehmen, dass ähnliche Effekte auch bei jenen Produkten auftreten, die mit anderen primären SDAs unter hohem CO_2 -Druck synthetisiert wurden. Das CO_2 -Molekül ist daher aufgrund der günstigen Wirt-Gast-Wechselwirkungen mit dem SiO_2 -Gerüst als Co-SDA und Hilfsgas gut geeignet.

Das Gas SF_6 zeigt einen völlig anderen Einfluss auf die Synthese von Clathrasilen als die anderen eingesetzten Gase. Es konnte in Verbindung mit den primären SDAs AAD, dem $[\text{Co}(\text{mecip})_2]^+$ -Kation und dem $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ -Kation weder eine Wirkung als Hilfsgas noch eine Wirkung als Co-SDA festgestellt werden (siehe Kapitel 5.5.7). Synthesen mit AAD als primäres SDA unter hohem SF_6 -Druck führten zu Kristallen, die aus einem Gemisch der Strukturen des DOH und des DDR bestanden und je nach Synthesedauer ungewöhnliche Morphologien aufweisen (siehe Kapitel 5.5 und 5.5.1). Diese Morphologien entstehen vermutlich durch einen Auflösungsprozess der zunächst gebildeten DDR-Struktur zugunsten der DOH-Struktur. In den Kristallen konnte jedoch kein SF_6 nachgewiesen werden. Die Synthesen unter hohem SF_6 -Druck unter Verwendung der Cobalt-Komplexe als primäre SDAs führten zu keinen kristallinen Produkten; stattdessen trat eine Zersetzung der Komplexe auf. Diese ungewöhnlichen Ergebnisse hängen vermutlich mit der Größe des SF_6 -Moleküls zusammen: Es besitzt mit 5.5 Å den größten kinetischen Durchmesser aller im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gase [Brec74]. Geht man von einem kugelförmigen Molekül aus, beträgt das Volumen des SF_6 -Moleküls 87.1 \AA^3 und ist damit zu groß für die Einlagerung in die kleinen Käfige der Struktur des DOH, die bevorzugt von den verwendeten primären SDAs bei Synthesen unter hohen Drücken verschiedener Gase gebildet wird. Außerdem ist das Gas im Vergleich zu den Edelgasen deutlich schlechter in Wasser löslich: Unter den vorliegen-

den Reaktionsbedingungen beträgt die Molalität nur etwa $5 \cdot 10^{-4}$ mol/kg (siehe Kapitel 4.1.3). Somit ist die im Reaktionsgemisch enthaltene Menge an SDA im Vergleich zur gelösten Menge des Gases SF₆ im Fall des AAD etwa 300 mal so hoch, im Fall der Cobalt-Komplexe etwa 880 mal so hoch (siehe oben). Daher handelt es sich beim Einfluss des Gases SF₆ auf die verschiedenen Synthesen möglicherweise nur um einen Effekt des hohen Druckes, der eine Erhöhung der Löslichkeit der kristallinen Phase bewirkt. Untersuchungen zur Löslichkeit von Quarz in Wasser unter hohen Drücken und hohen Temperaturen haben ebenfalls gezeigt, dass die Löslichkeit unter Erhöhung des Druckes bei konstanter Temperatur stark ansteigt [AnBu65, Mann94]. Ein derartiger Effekt ist bei den hier durchgeführten Synthesen nicht auszuschließen.

Dies zeigt sich besonders bei Verwendung des primären SDAs AAD im Vergleich zu analogen Reaktionen unter hohen Drücken anderer Gase: Bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen tritt zwischen den Strukturen des DDR und des DOH ein über die Lösung gekoppeltes Gleichgewicht auf (siehe Kapitel 5.5.6). Durch den hohen Druck des Gases SF₆ wird die Löslichkeit beider Clathrasile erhöht, so dass die thermodynamisch günstigere Struktur des DOH beschleunigt gebildet wird, während die DDR-Struktur aufgelöst wird. Auf diese Weise entstehen Kristalle, die je nach Reaktionsdauer unterschiedliche Anteile der beiden Strukturen enthalten und dadurch verschiedene Morphologien aufweisen. Bei sehr langen Reaktionszeiten wird die kristalline Phase schließlich vollständig aufgelöst.

Das über die Lösung gekoppelte Gleichgewicht tritt auch bei den vergleichbaren Synthesen unter hohem Druck der Edelgase auf, aber im Unterschied zum Gas SF₆ wirken die Edelgase als Co-SDAs für die Struktur des DOH. Der im Vergleich zu SF₆ deutlich höhere Gasdruck der Edelgase führt zwar ebenfalls zu einer Erhöhung der Löslichkeit beider Clathrasilstrukturen, aber gleichzeitig wird die Bildung der DOH-Struktur durch die Edelgase begünstigt. Aus diesem Grund kristallisiert unter hohem Edelgasdruck ausschließlich die DOH-Struktur aus (siehe oben). Da das SF₆-Molekül dagegen weder in die kleinen Käfige der DOH-Struktur noch in die kleinen Käfige der DDR-Struktur eingebaut werden kann, ist ein derartiger Effekt unter hohem SF₆-Druck nicht möglich.

Eine vergleichbare Synthese ohne Einfluss eines hohen Gasdruckes führt ähnlich wie unter hohem SF₆-Druck zu Kristallen, die aus den Strukturen des DDR und des DOH bestehen, da ebenfalls das über die Lösung gekoppelte Gleichgewicht zwischen beiden Strukturen auftritt. Hier wird jedoch die Löslichkeit der gebildeten Kristalle

nicht durch den hohen Druck eines Gases beschleunigt: Der Druck innerhalb des Autoklaven beträgt nach Kennedy und Holser bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen etwa 10 bar [KeHo66]. Die Berechnungen der Autoren beziehen sich jedoch auf reines Wasser, so dass der tatsächliche Druck innerhalb des Reaktionsgemisches vermutlich niedriger ist. Bei längerer Reaktionszeit nimmt die thermodynamische Kontrolle des Systems zu und die DOH-Struktur wird begünstigt. Dadurch findet ein geringer Auflösungsprozess der DDR-Struktur zugunsten der DOH-Struktur statt. Dies führt dazu, dass ohne Einfluss eines Gases der Anteil der DDR-Struktur mit zunehmender Syntheszeit nur geringfügig abnimmt, während unter hohem SF₆-Druck von etwa 30 bar die DDR-Struktur fast vollständig aufgelöst wird.

Bei Verwendung der Cobalt-Komplexe als primäre SDAs unter hohem SF₆-Druck führt die Erhöhung der Löslichkeit dazu, dass eine gebildete kristalline Phase wieder aufgelöst wird, da sie nicht – wie im Fall der Edelgase – durch eine Einlagerung des Gases stabilisiert werden kann. Der entsprechende Cobalt-Komplex wird schließlich zersetzt, da er nicht in eine schützende Silica-Verbindung eingeschlossen wird.

Eine andere Situation liegt vor, wenn kein primäres SDA in der Reaktionslösung vorhanden ist. Es konnte gezeigt werden, dass sich unter hohem SF₆-Druck ohne ein zusätzliches SDA – wie bereits von Gies und Marler erwähnt [GiMa92] – die Struktur des MTN bildet (siehe Kapitel 5.5.8). Das SF₆-Molekül kann auf diese Weise selbst als primäres SDA wirken. Es bildet sich die Struktur des MTN, da das Molekül in den großen Käfig dieser Struktur vorteilhaft eingebaut werden kann. Dies konnte durch Strukturmodellierungsstudien belegt werden. Allerdings zeigte sich, dass die Wirkung des Gases SF₆ als primäres SDA eher schwach ist: Weder durch eine Synthese unter Verwendung von Fluorid-Ionen, noch durch eine Synthese, bei der Ethylendiamin als Base eingesetzt wurde, konnte ein reines Produkt erhalten werden. Bei beiden Synthesemethoden wurde trotz langer Reaktionszeiten von 59 Tagen bzw. 42 Tagen zusätzlich zu dem SF₆-haltigen Produkt mit MTN-Struktur ein unbekanntes Nebenprodukt erhalten. In dem mit Ethylendiamin synthetisierten Produkt konnte außer dem Gas SF₆ auch das Ethylendiamin selbst nachgewiesen werden. Das SF₆ und das Ethylendiamin traten bei dieser Synthese also vermutlich zueinander in Konkurrenz um die Besetzung der großen Käfige, da das organische Molekül zu groß für die kleinen Käfige des MTN ist. Dadurch wurde ein deutlich schlechter kristallisiertes und stärker verunreinigtes Produkt erhalten als unter Verwendung von Fluorid-Ionen als Mineralisatoren. Ein günstiger strukturdirigierender Einfluss des SF₆ kann demnach nur dann erhalten werden, wenn

kein weiteres Molekül in der Reaktionslösung vorhanden ist, das mit dem SF₆-Molekül in Konkurrenz zur Besetzung der Käfige treten kann.

Es gibt mehrere Gründe für die eher schwache Wirkung des Gases SF₆ als primäres SDA (siehe Kapitel 5.5.8). Bei der Untersuchung der Wirkung von SF₆ als Hilfsgas oder Co-SDA wurde festgestellt, dass ein hoher SF₆-Druck die Auflösung einer kristallinen Phase beschleunigt. Außerdem handelt es sich bei SF₆ um ein Inertgas, das sich sehr schlecht in Wasser löst: Die Molalität des Gases betrug bei den durchgeführten Synthesen unter hohem SF₆-Druck ohne ein zusätzliches SDA nur etwa 0.002 mol/kg, während bei gewöhnlichen Hydrothermalsynthesen ohne Einfluss eines Gases die Molalität des jeweiligen SDAs im allgemeinen etwa 0.2 mol/kg bis 0.4 mol/kg beträgt (siehe oben).

Das Gas SF₆ kann also nur als primäres SDA einen positiven Einfluss auf den Kristallisationsprozess von Clathrasilen ausüben. Im Unterschied zu allen anderen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gasen kann es nicht als Hilfsgas oder Co-SDA dienen.

Die Rolle des Gases CF₄ lässt sich nicht eindeutig festlegen, da sich die Ergebnisse der Synthesen unter hohem CF₄-Druck nicht mit den Ergebnissen der übrigen Hochdrucksynthesen in einen Zusammenhang einordnen lassen. In einer Synthese bei hohem CF₄-Druck mit AAD als primäres SDA konnte ein Einfluss des CF₄ als Hilfsgas festgestellt werden, da das Gas in die dargestellte DOH-Struktur eingelagert wurde. Gleichzeitig bildete sich jedoch ein unbekanntes Nebenprodukt, in das das Gas ebenfalls eingelagert wurde. Daher ist CF₄ offensichtlich als Hilfsgas nicht so gut geeignet wie beispielsweise die Edelgase. Dies lässt sich – wie in Kapitel 5.6.1 beschrieben – vermutlich einerseits auf die Größe des Moleküls zurückführen, andererseits auf die schlechtere Löslichkeit des Gases in Wasser im Vergleich zu anderen Gasen, die als Co-SDAs wirken (z. B. die Edelgase): Die Molalität des Gases Argon unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen ist mit etwa 0.1 mol/kg bis 0.2 mol/kg ungefähr 10 mal so hoch wie die des CF₄ mit 0.016 mol/kg. Es entstanden bei dieser Synthese trotz der schlechten Löslichkeit jedoch keine Kristalle, die – wie unter hohem SF₆-Druck (siehe oben) – aus einem Gemisch der Strukturen des DDR und des DOH bestehen. Dabei handelt es sich jedoch vermutlich um einen Effekt des hohen Druckes, aufgrund dessen die Löslichkeit des DDR-Anteils der Kristalle erhöht wird, so dass nur die Struktur des DOH gebildet wird, da die Einlagerung des Gases die Bildung der Struktur fördert.

In Synthesen, die bei Verwendung der $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ - und $[\text{Co}(\text{mecp})_2]^+$ -Kationen als primäre SDAs unter hohem CF_4 -Druck durchgeführt wurden, zeigte sich, dass das CF_4 nicht in den gebildeten Verbindungen nachgewiesen werden konnte (siehe Kapitel 5.6.2). Auf die Synthese mit dem $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ -Kation als primäres SDA übte das Gas keinen Einfluss aus, da die gleichen Strukturen gebildet wurden, die bei den gewählten Reaktionsbedingungen auch ohne Verwendung eines Gases entstehen. Bei der Synthese mit dem $[\text{Co}(\text{mecp})_2]^+$ -Kation als primäres SDA entstand ein kristallines Produkt mit der Struktur des DOH, das ohne Verwendung eines Gases nicht gebildet wird [GLFB95], so dass das Gas einen Einfluss auf die Synthese ausgeübt haben muss, obwohl CF_4 mit Hilfe der IR-Spektroskopie in dem Produkt nicht nachweisbar war. Daher lässt sich der Einfluss des Gases CF_4 auf die durchgeführten Synthesen auf der Grundlage dieser Untersuchungen nicht festlegen.

In Tabelle 18 ist der Einfluss der eingesetzten Gase auf die Synthese von Clathrasilen zusammengefasst.

Tabelle 18: Einfluss der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Gase auf die Synthese von Clathrasilen.

Gas / Wirkung als	Hilfsgas	Co-SDA	primäres SDA
Ar	ja	ja	nein
Kr	ja	<i>nicht untersucht</i>	ja [Gies83]
CO_2	ja	ja	nein
SF_6	nein	nein	ja
CF_4	eingeschränkt	nicht eindeutig	nein

Des Weiteren konnte im Rahmen dieser Arbeit am Beispiel der durchgeführten Synthesen des Dodecasil 3C (MTN) gezeigt werden, dass die eingelagerten Gase einen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der Clathrasile ausüben können. Von verschiedenen Autoren wurden bereits temperaturabhängige Phasenumwandlungen des MTN beschrieben, die von der Art der eingelagerten Gastmoleküle abhängen, während die calcinierte MTN-Struktur keine Phasenumwandlung zeigt. [CKPS91, TDRH93, KöFu95, KnDe97, KnDe98] (siehe Kapitel 5.1.2 und 5.5.8.1). Es handelte sich dabei jedoch ausschließlich um organische Gastmoleküle, die in den großen Käfig des MTN eingelagert waren. Die hier durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Einlagerung von Gasen einerseits als Co-SDAs und andererseits als primäre SDAs ebenfalls einen Einfluss auf die gebildete Phase des MTN ausübt. Bei der Synthese, die mit 1,3,5-Trioxan als primäres SDA unter hohem Argon-Druck durchgeführt wurde,

wurde je nach Argon-Gehalt eine unterschiedliche Phase erhalten (siehe Kapitel 5.1.1). Bei hohem Argon-Gehalt erhielt man bei Raumtemperatur eine stabile kubische Phase des MTN. Bei niedrigerem Argon-Gehalt entstand eine tetragonale Phase, die bei hohen Temperaturen von 100 °C bis 150 °C in eine kubische Phase umgewandelt werden konnte. Hier zeigt sich ein Effekt, der von van de Goor für Phasenumwandlungen verschiedener Silica-Sodalithe, unter anderem auch mit 1,3,5-Trioxan als SDA, untersucht wurde [Goor95]: Ein Unterschied in der Symmetrie zwischen den hochsymmetrischen Wirtskäfigen und den niedersymmetrischen Gastmolekülen wird als „Symmetrie-Misfit“ bezeichnet. Das System hat dann zwei Möglichkeiten, um auf diesen Symmetrie-Misfit zu reagieren. Eine Möglichkeit ist, dass das Gastmolekül durch eine dynamische Fehlordnung im zeitlichen Mittel oder durch eine statisch-statistische Fehlordnung im räumlichen Mittel eine höhere Symmetrie „vortäuscht“. Die dynamische Fehlordnung tritt eher bei höheren Temperaturen auf, die statisch-statistische Fehlordnung eher bei tieferen Temperaturen. Die zweite Möglichkeit besteht in einer Anpassung des Gerüsts an die niedrigere Symmetrie des Gastes. Dabei „faltet“ sich das Gerüst um das Gastmolekül, um so verstärkte Wechselwirkungen mit diesem eingehen zu können. Dadurch wird dann auch die (momentane) Symmetrie des Gerüsts erniedrigt. Bei hohen Temperaturen hingegen wird eine gemeinsame niedriger symmetrische Phase beobachtet. Sind bei hohem Gehalt an Argon auch die großen Käfige der MTN-Struktur zu einem großen Teil durch Argon-Atome besetzt, so besteht kein wesentlicher Symmetrie-Misfit, die Substanz hat kubische Symmetrie. Da nur sehr wenige Trioxan-Moleküle eingelagert wurden, muss sich das Gerüst nicht an die niedersymmetrischen Trioxan-Moleküle anpassen. Bei sehr geringem Argon-Gehalt und einer damit verbundenen stärkeren Beladung des Gerüsts mit Trioxan-Molekülen passt sich das Gerüst der niedrigeren Symmetrie der Trioxan-Moleküle an, so dass die MTN-Struktur eine tetragonale Symmetrie aufweist. Bei hohen Temperaturen tritt dann eine gemeinsame dynamische Fehlordnung des Gerüsts und der Gastmoleküle auf, so dass eine Umwandlung von der tetragonalen Symmetrie zur kubischen Symmetrie stattfindet.

Die Synthese von MTN unter hohem SF₆-Druck ohne ein weiteres SDA führt zu einer tetragonalen Phase des MTN. Wegen der hohen Symmetrie des SF₆-Moleküls (siehe Kapitel 5.5.8) tritt bei Raumtemperatur nur ein geringer Symmetrie-Misfit zwischen Gerüst und Gastmolekül auf. Trotzdem lässt sich bei tiefen Temperaturen eine Phasenumwandlung zu einer niedrigeren Symmetrie feststellen. Verantwortlich dafür ist wahrscheinlich, dass die Dynamik des SF₆-Moleküls bei tiefen Temperaturen ein gewis-

ses Ausmaß unterschreitet. Zur Verbesserung der Wirt-Gast-Wechselwirkungen tritt dann nach und nach eine Verzerrung des Gerüsts auf, die sich in einer niedrigeren Symmetrie äußert. Aus diesem Grund können zwei dicht aufeinander folgende Phasenumwandlungen beobachtet werden. Im Gegenzug findet bei hohen Temperaturen aufgrund der hohen Dynamik von Wirtsgelüst und Gastmolekül eine Phasenumwandlung zur kubischen Phase statt.

5.8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Synthesen von Clathrasilen unter hohen Drücken verschiedener Gase haben im Einklang mit vorhergehenden Untersuchungen [Gies83, GGLi87, Pill99, Hart02, Boke03] gezeigt, dass Gase einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur des gebildeten Produktes ausüben können. Dabei ergaben sich für verschiedene Gase deutliche Unterschiede. Die Edelgase Argon und Krypton, aber auch das Gas CO₂ erwiesen sich als geeignete Hilfsgase und Co-SDAs. Sie bildeten mit verschiedenen primären SDAs die Strukturen DOH oder MTN aus, da die Käfige dieser Strukturen sowohl den Gasen als auch den SDAs Platz bieten. Als günstig hat sich die erhöhte Löslichkeit dieser Gase unter hohen Drücken erwiesen, da auf diese Weise jeweils ähnliche Mengen an primärem SDA und dem entsprechenden Gas in der Reaktionsmischung gelöst waren.

Bei dem Gas SF₆ zeigte sich, dass es als alleiniges SDA für die Struktur des MTN wirkt. Es wies jedoch weder Eigenschaften als Hilfsgas noch als Co-SDA auf, da das Molekül für die Einlagerung in die kleinen Käfige einer Clathrasilstruktur neben einem primären SDA zu groß ist. Wird es gemeinsam mit einem primären SDA in einer Synthese eingesetzt, ergibt sich vermutlich durch den hohen Gasdruck eine erhöhte Löslichkeit der kristallinen Phase. Dies zeigte sich in Synthesen, die unter hohem SF₆-Druck mit dem primären SDA AAD durchgeführt wurden. Bei Verwendung dieses SDA bildet sich ein über die Lösung gekoppeltes Gleichgewicht zwischen den Strukturen des DDR und des DOH aus, die miteinander verwachsen. Durch die erhöhte Löslichkeit werden zunächst nur die Anteile der Kristalle mit DDR-Struktur schrittweise aufgelöst und die DOH-Struktur wird nachgebildet, da es sich bei der Struktur des DOH um die thermodynamisch stabilere Struktur handelt. Dadurch wurden Kristalle mit außergewöhnlichen Morphologien erhalten. Bei längeren Reaktionszeiten löste sich die kristalline Phase schließlich vollständig auf.

Vergleichbare Beobachtungen wurden ebenfalls bei Synthesen unter hohem SF₆-Druck gemacht, in denen das [Co(*mecp*)₂]⁺ und das [Co(*cp*)₂]⁺-Kation als primäre SDAs

eingesetzt wurden. Hier wurden keine kristallinen Produkte erhalten und die Cobalt-Komplexe zersetzten sich. Dies lässt sich möglicherweise auch auf die erhöhte Löslichkeit der kristallinen Phase aufgrund des hohen Drucks zurückführen.

Die Rolle des Gases CF_4 lässt sich dagegen nicht einordnen, da das Gas während einer Synthese mit dem AAD-Molekül als primäres SDA zwar ebenfalls in die DOH-Struktur eingelagert werden konnte, aber dabei keine positiven Auswirkungen auf die Kristallisation im Sinne eines Hilfgases beobachtet wurden. Auch eine Rolle des CF_4 als Co-SDA konnte nicht eindeutig festgestellt werden, da ein hoher CF_4 -Druck in einer Synthese mit dem $[\text{Co}(\text{mecip})_2]^+$ als primäres SDA zwar einen Einfluss auf die Synthese ausübte, das Gas in dem entsprechenden Produkt jedoch nicht nachweisbar war. In einer Synthese mit dem $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ -Kation als primäres SDA konnte dagegen kein Einfluss des hohen CF_4 -Drucks festgestellt werden.

Die eingelagerten Gase beeinflussen die Eigenschaften des gebildeten Produktes. Bei mehreren Verbindungen mit der Struktur des MTN konnten temperaturabhängige Phasenumwandlungen festgestellt werden, die entsprechende Produkte ohne Einlagerung eines Gases nicht aufweisen. Außerdem war die Symmetrie der gebildeten Struktur von der Menge des eingelagerten Gases abhängig.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass es von großem Interesse ist, den Mechanismus der Kristallbildung genauer aufzuklären. Dabei muss besonders der Einfluss der Gase berücksichtigt werden. Eine Möglichkeit besteht in der Durchführung von Modellierungsstudien. Dadurch können einerseits Rückschlüsse auf Wechselwirkungen zwischen den entsprechenden Gasen und dem Silica-Gerüst gezogen werden. Andererseits kann ermittelt werden, ob die Käfige der entsprechenden Struktur den eingelagerten Gasen Platz bieten und wie die Bewegungsmöglichkeiten der Moleküle oder Atome innerhalb der Käfige sind. Erste Untersuchungen zur Einlagerung der Moleküle CO_2 und SF_6 in verschiedene Clathrasil-Käfige wurden im Rahmen dieser Arbeit bereits durchgeführt und konnten wichtige Hinweise geben. Es bieten sich weitere Untersuchungen zum Einfluss des Gases CF_4 auf die Synthese von Clathrasilen an, da die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen keine Rückschlüsse zuließen.

Besonders im Hinblick auf die außergewöhnliche Rolle des SF_6 sollten die Auswirkungen von hohen Drücken auf die Kristallbildung und auf die Löslichkeit der Kristalle genauer betrachtet werden. Zwar haben Untersuchungen zur Löslichkeit von Quarz gezeigt, dass die Löslichkeit unter Erhöhung des Druckes bei konstanter Temperatur

stark ansteigt [AnBu65, Mann94], aber ein Vergleich mit der Löslichkeit der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ist aus verschiedenen Gründen schwierig: Zunächst handelt es sich jeweils um unterschiedliche Kristallstrukturen, die verschiedene kinetische und thermodynamische Stabilitäten aufweisen. Außerdem wurden die Untersuchungen zur Löslichkeit von Quarz unter anderen Bedingungen durchgeführt: Die Quarz-Kristalle wurden in reinem Wasser gelöst und der stärkste Anstieg der Löslichkeit wurde bei Temperaturen zwischen 500 °C und 900 °C bei Drücken von 5 kbar bis 20 kbar erzielt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen wurden bei deutlich niedrigeren Drücken zwischen 30 bar und 600 bar und bei niedrigeren Temperaturen von 180 °C durchgeführt, dafür aber meist in stark basischer Lösung. Um zu ermitteln, ob es sich bei dem Einfluss des Gases SF₆ tatsächlich lediglich um einen Druckeffekt handelt, wäre es daher sinnvoll, die gleiche Reaktion unter einem hohen Druck durchzuführen, der nicht mit Hilfe eines zusätzlichen Gases ausgeübt oder unter Hydrothermalbedingungen erzeugt wird, sondern beispielsweise mit einer Belt-Apparatur [BeEv96]. Auf diese Weise lassen sich möglicherweise auch Rückschlüsse auf das bei Synthesen mit dem primären SDA AAD auftretende, über die Lösung gekoppelte Gleichgewicht zwischen den Strukturen des DDR und des DOH ziehen.

Weiterhin ist es von Interesse, eine genaue Methode zur Bestimmung des Gasgehaltes der Produkte zu entwickeln, da der Gasgehalt Auswirkungen auf die Eigenschaften der Produkte hat. Dieser Aspekt konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht werden, da es mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht möglich war, den Gasgehalt genau zu bestimmen. Gerade im Hinblick auf Anwendungen ist es wichtig zu ermitteln, wie sich unterschiedliche Gasgehalte auf die Eigenschaften der Produkte auswirken. Es wäre dann möglich, durch Einlagerung bestimmter Gasmengen die Eigenschaften der Produkte gezielt zu beeinflussen. Als Beispiel sind die temperaturabhängigen Phasenumwandlungen von gashaltigen Produkten mit MTN-Struktur zu nennen. Es ist möglich, dass diese Produkte auch ferroelastische Eigenschaften aufweisen und dass sich diese Eigenschaft durch bestimmte Gasgehalte beeinflussen lassen. Aufgrund der hohen thermischen und mechanischen Stabilität dieser Materialien könnten sich daraus Anwendungen ergeben, so dass eine nähere Untersuchung dieser Effekte von Interesse ist.

Gashaltige Clathrasile wurden häufig im Hinblick auf eine Anwendung als günstige Gasspeicher diskutiert. Bei Betrachtung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen ist diese Anwendung jedoch nicht empfehlenswert, da die Herstellung der

gashaltigen Clathrasile recht aufwändig ist. Außerdem ist es natürlich wichtig, dass die Gase anschließend leicht aus dem Material zu entfernen sind. Da diese jedoch in die kleinen Käfige der Struktur eingeschlossen werden, ist die Entfernung der Gase nur durch starkes Erhitzen auf 600 °C bis 1000 °C oder durch Auflösen des Silica-Gerüsts mit heißer, konzentrierter Natronlauge oder 40 %iger Flusssäure möglich. Daher bietet sich eine großtechnische Anwendung der Materialien für diesen Bereich nicht an. Aus diesem Grund ist es für mögliche Anwendungen eher interessant, besondere Eigenschaften der gashaltigen Clathrasile näher zu untersuchen wie beispielsweise ferroelastische Effekte.

6. Periodisch-mesoporöse Organosilica-Materialien

Um zu ermitteln, ob sich mit Hilfe von organisch-substituierten Alkoxysilanen der Form $(\text{EtO})_3\text{Si-R-Si}(\text{OEt})_3$ kristalline Produkte mit Porosilstrukturen synthetisieren lassen, die in ihrem Gerüst organische funktionelle Gruppen aufweisen, wurden Synthesevorschriften zur Herstellung von Porosilen als Grundlage verwendet und die Silica-Quelle wurde schrittweise durch eine bissilylierte Organosilica-Vorstufe ersetzt (siehe Kapitel 4.2). Eine zuverlässige Porosilsynthese ist die des Dodecasil 1H nach Pillep unter Verwendung von Ethylendiamin als Base [Pill99], bei der verschiedene SDAs eingesetzt werden können. Diese Synthesemethode wurde als Modellsystem ausgewählt. Die Silica-Quelle Tetramethoxysilan (TMOS) wurde dann Schritt für Schritt durch eine bissilylierte Organosilica-Vorstufe ersetzt. Eine weitere zuverlässige Synthese ist jene des Silica-Sodaliths, in der Trioxan als SDA dient [Goor95]; diese wurde als weiteres Modellsystem ausgewählt. Zunächst wurde in beiden Modellsystemen TMOS durch Bis(triethoxysilyl)methan (BTEM) ersetzt, doch beide Synthesemethoden führten trotz Variation der Eduktkonzentrationen lediglich zu amorphen Produkten. Die Verwendung von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB) in dem Modellsystem des Silica-Sodaliths führte ebenfalls nur zu amorphen Produkten. Dagegen konnten bei der Verwendung von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB) in dem Modellsystem nach Pillep strukturierte Produkte mit interessanten Eigenschaften erhalten werden.

Zunächst sollte ermittelt werden, von welchen Reaktionsbedingungen die Eigenschaften der mit BTEB erhaltenen Produkte abhängig sind und ob sich in dem System möglicherweise auch eine vollständig kristalline Struktur ausbilden kann. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Syntheseparameter variiert.

6.1 Einfluss organischer Zusätze

Da es sich bei BTEB um ein aromatisches System handelt, wurde zunächst ein organischer Zusatz gesucht, der ebenfalls ein aromatisches System aufweist und möglicherweise eine ähnliche Funktion in der Synthese übernimmt wie SDAs in der Porosilsynthese. Es sollte sich die Möglichkeit von Wechselwirkungen zwischen den Aromaten ergeben, die sich positiv auf die Produktbildung auswirken könnten. Es wurde die Verbindung $[\text{Co}(cp)_2]\text{PF}_6$ gewählt, da sich dieser Komplex als SDA in der Porosilsynthese bewährt hat [GFBe95, Pill95]. Als Modellsystem aus der Porosilsynthese wurde die Synthesemethode mit TMOS und Ethylendiaminlösung nach Pillep (siehe Kapitel 6) verwendet. Anstelle eines SDAs wurde der Cobalt-Komplex eingesetzt und

das TMOS schrittweise durch BTEB ersetzt. Außerdem wurden die eingesetzten Mengen des Cobalt-Komplexes und des Ethylendiamins als Base variiert. Da immer eine zweimolare Ethylendiaminlösung eingesetzt wurde, um den pH-Wert konstant zu halten, variierte mit dem Anteil an Ethylendiamin auch der Anteil an Wasser in der Reaktionsmischung. Die Synthesedauer von 14 Tagen und die Synthesetemperatur von 150 °C blieben bei allen Synthesen konstant. Die Produkte bestanden jeweils aus einem gelbgrünen Pulver und glasartigen, unförmigen Stücken, die transparent, gelbgrün und spröde waren und damit gefärbten Glassplittern ähnelten. Die Charakterisierung ergab, dass es sich jedoch nicht um zwei verschiedene Phasen handelte, sondern dass das Pulver vermutlich beim Entfernen des Produktes aus dem Autoklaveneinsatz durch die Zerstörung glasartiger Partikel entstand. Im Autoklaveneinsatz befand sich bei allen untersuchten Produkten eine feste, monolith-ähnliche Schicht, die mit Hilfe eines Spatels durchstoßen werden musste. Dabei handelte es sich um das glasartige Produkt, das durch die Behandlung teilweise pulverisiert wurde.

In Abbildung 90 sind einige Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte in einem Messbereich von $10^\circ 2\theta$ bis $40^\circ 2\theta$ dargestellt. Bei allen Diffraktogrammen tritt zusätzlich bei etwa $1^\circ 2\theta$ ein Signal von sehr hoher Intensität auf: In Abbildung 91 ist stellvertretend das Diffraktogramm eines Produktes mit molaren Verhältnissen von BTEB : TMOS : $[\text{Co}(\text{mecip})_2]\text{PF}_6$ von 1 : 0 : 0.5 in einem Messbereich von $1^\circ 2\theta$ bis $40^\circ 2\theta$ dargestellt. Vielfältige Messungen an unterschiedlichen Diffraktometern und mit verschiedenen Messparametern gaben jedoch keinen Hinweis darauf, dass es sich um einen charakteristischen Reflex handelt, der von der entsprechenden Probe verursacht wird. Es scheint sich dabei stattdessen um ein gerätebedingtes Signal zu handeln. Aus diesem Grund sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der in Kapitel 6 und in den entsprechenden Unterkapiteln beschriebenen Organosilica-Verbindungen erst ab $10^\circ 2\theta$ dargestellt, obwohl alle Produkte auch in einem Winkelbereich von $1^\circ 2\theta$ bis $10^\circ 2\theta$ vermessen wurden. Einige wenige Diffraktogramme, die in diesem Bereich Reflexe aufweisen, werden ab einem niedrigeren Winkelbereich gezeigt.

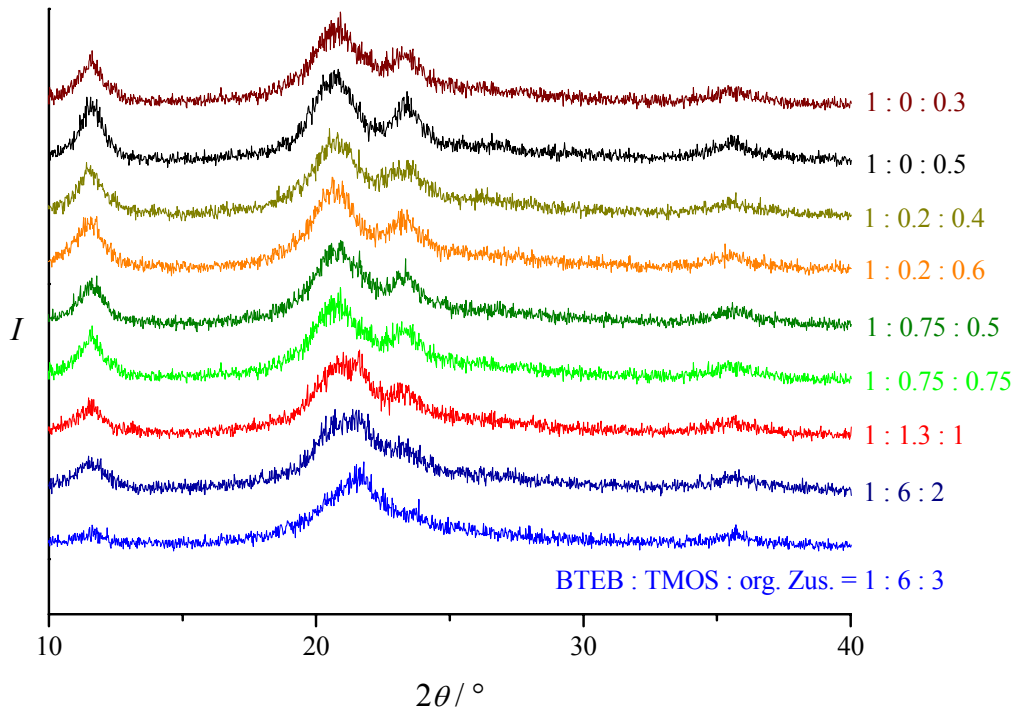


Abbildung 90: Röntgen-Pulverdiffraktogramme einiger Organosilica-Verbindungen, dargestellt mit $[\text{Co}(\text{cp})_2]\text{PF}_6$ als organischer Zusatz (org. Zus.) bei verschiedenen molaren Verhältnissen.

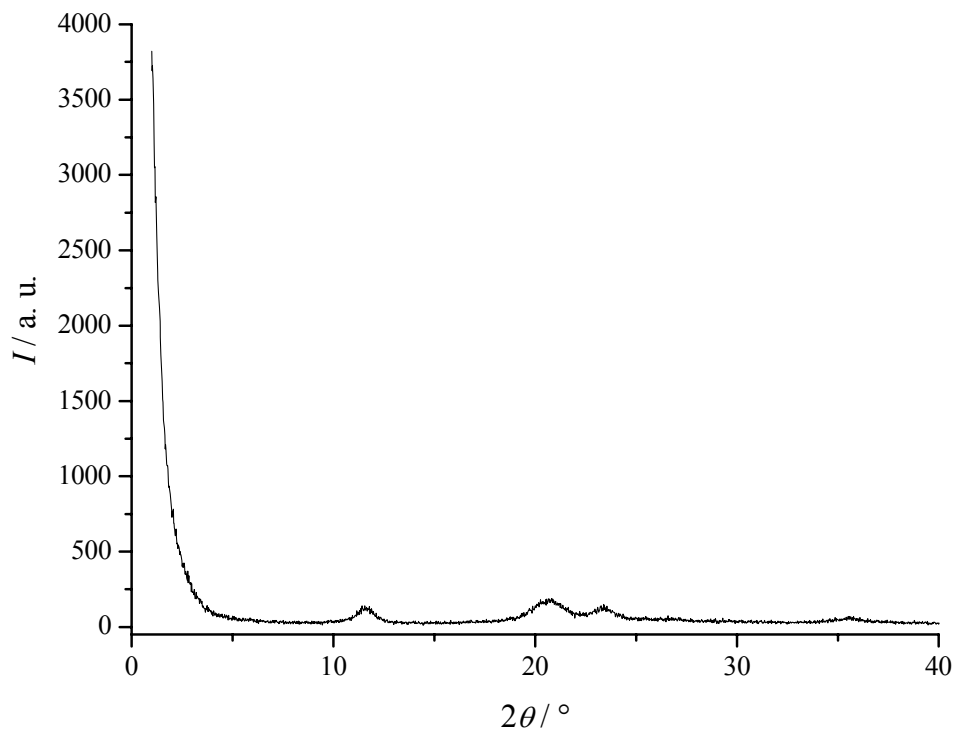


Abbildung 91: Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Messbereich $1^\circ 2\theta$ bis $40^\circ 2\theta$) einer Organosilica-Verbindung, hergestellt mit $[\text{Co}(\text{cp})_2]\text{PF}_6$ als organischer Zusatz bei einem molaren Verhältnis von BTEB : $[\text{Co}(\text{mecp})_2]\text{PF}_6$ von 1 : 0.5 ohne Verwendung von TMOS.

Unabhängig von der eingesetzten Menge an organischem Zusatz weisen die Röntgen-Pulverdiffraktogramme ab einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und TMOS von 1 : 1.3 bzw. 1 : 0.75 (siehe Abbildung 90) vier charakteristische Reflexe auf, die auf eine geordnete Struktur des Produktes hinweisen. Diese liegen bei $11.6^\circ 2\theta$, $20.6^\circ 2\theta$, $23.4^\circ 2\theta$ und $35.5^\circ 2\theta$. Allerdings sind die Reflexe recht breit, woraus sich schließen lässt, dass die Strukturierung der Produkte nicht in dem Maße ausgeprägt ist wie bei einer kristallinen Verbindung. Im Folgenden werden diese Verbindungen, die in ihren Röntgen-Pulverdiffraktogrammen die genannten vier Reflexe aufweisen, als „strukturiert“ bezeichnet. Ist der Anteil an TMOS in der Reaktionsmischung höher (in Abbildung 90 bei einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und TMOS von 1 : 6), tritt nur ein breiter Reflex bei $23.4^\circ 2\theta$ auf, der auch eine geringere Intensität aufweist als der entsprechenden Reflex in den Diffraktogrammen der Produkte, die mit einem niedrigeren Anteil an TMOS hergestellt wurden. Die weiteren drei Reflexe sind dagegen nicht deutlich erkennbar. Die Verbindungen, die in ihren Röntgen-Pulverdiffraktogrammen nicht alle oben genannten vier charakteristischen Reflexe aufweisen, werden im Folgenden als „unstrukturiert“ bezeichnet.

Abbildung 92 zeigt einen Ausschnitt aus den mit Hilfe der ATR-Technik aufgenommenen charakteristischen IR-Spektren eines unstrukturierten und eines strukturierten Produktes im Vergleich.

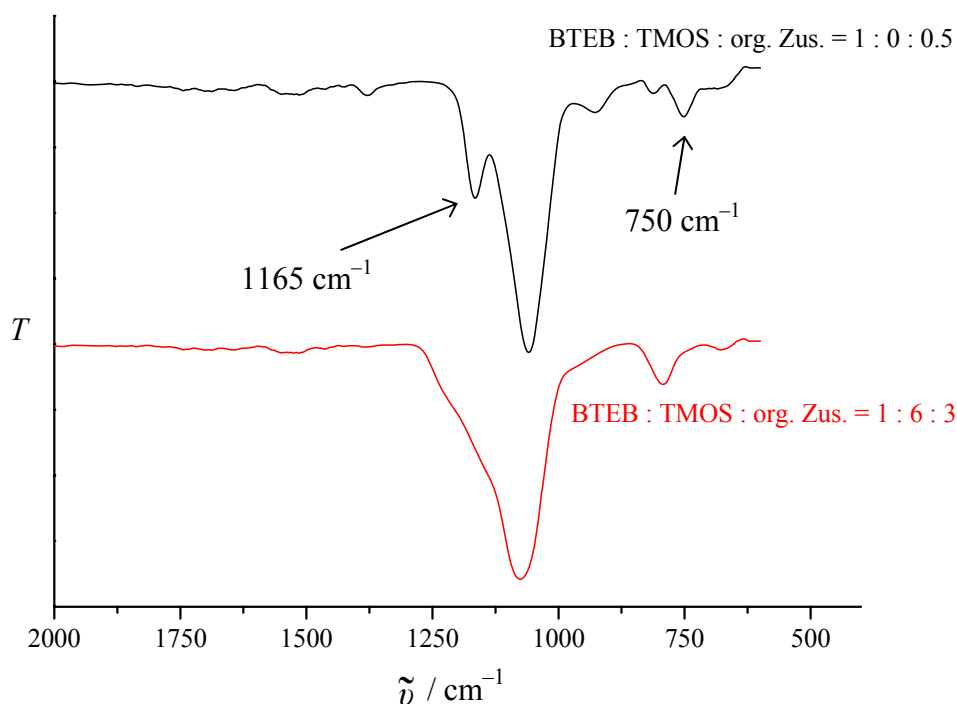


Abbildung 92: Mit Hilfe der ATR-Technik aufgenommene IR-Spektren eines unstrukturierten (rot) und eines strukturierten Produktes (schwarz) im Vergleich.

Das IR-Spektrum des unstrukturierten Produktes zeigt nur zwei für SiO₂ typische Banden. Eine sehr breite Bande im Bereich von 900 cm⁻¹ bis 1250 cm⁻¹ wird von der asymmetrischen Si–O–Si-Streckschwingung verursacht. Eine scharfe Bande bei etwa 780 cm⁻¹ kann auf die Si–O–Si-Deformationsschwingung zurückgeführt werden. Bei den strukturierten Produkten findet man dagegen zusätzlich zu diesen Banden weitere Signale bei 1165 cm⁻¹ und 750 cm⁻¹. Bei der Bande bei 1165 cm⁻¹ handelt es sich um eine Deformationsschwingung des aromatischen Ringes, die durch die Bindung zum Silicium-Atom beeinflusst wird [Bell75]. Die Bande bei 750 cm⁻¹ ist der Si–C-Streckschwingung zuzuordnen [RJPF04]. Außerdem tritt eine schwächere Bande bei etwa 1350 cm⁻¹ auf, die auf die aromatische C=C-Streckschwingung zurückzuführen ist. Daraus kann man schließen, dass das BTEB in den strukturierten Produkten enthalten ist und möglicherweise für die Strukturierung verantwortlich ist. Ein Vergleich der IR-Spektren aller Produkte mit einem gemessenen IR-Spektrum des Cobalt-Komplexes zeigt keine Übereinstimmungen, so dass man davon ausgehen kann, dass der Cobalt-Komplex nicht in die Produkte eingeschlossen ist. Die grünliche Färbung des Produktes deutet darauf hin, dass sich der Komplex stattdessen zersetzt hat.

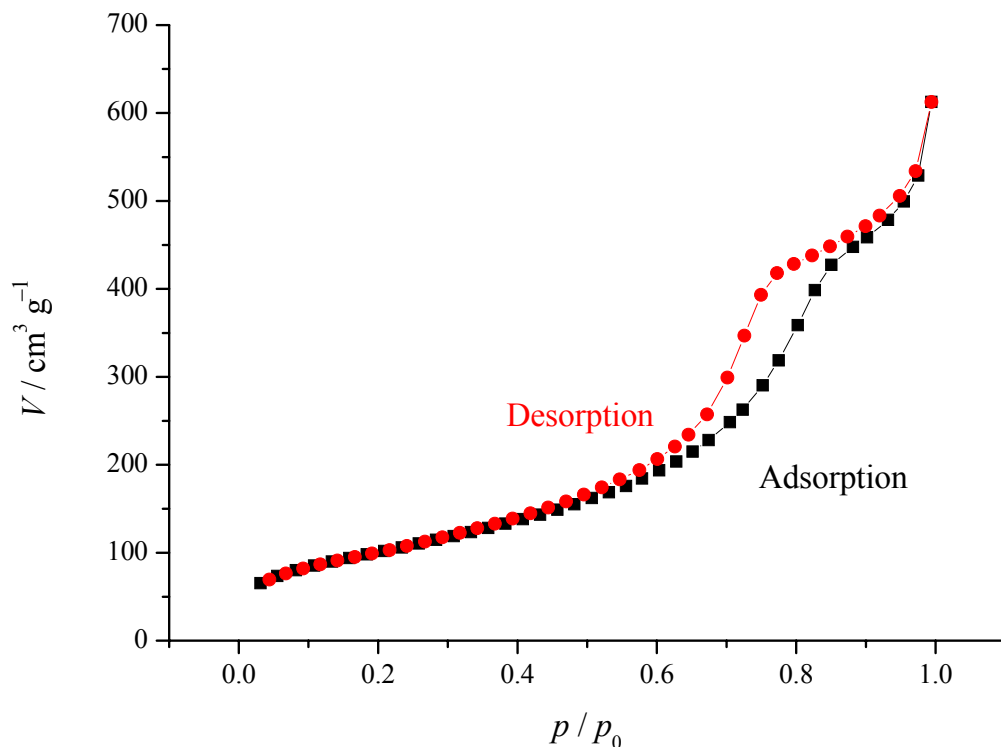


Abbildung 93: Stickstoffsorptionsisothermen eines strukturierten Produktes mit einem Verhältnis zwischen BTEB und SDA von 1 : 0.5 ohne Verwendung von TMOS. Die BET-Oberfläche beträgt 370 m²/g, der mittlere Porendurchmesser beträgt 74 Å und das Porenvolumen beträgt 0.77 cm³/g.

An einigen der strukturierten Produkte wurden Stickstoffsorptionsmessungen durchgeführt. In allen Fällen treten Typ IV-Isothermen auf, die charakteristisch für mesoporöse Feststoffe sind, obwohl in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Produkte keine entsprechenden Reflexe bei kleinen Winkeln ($< 5^\circ 2\theta$) nachgewiesen werden konnten. In Abbildung 93 sind die typischen Isothermen eines strukturierten Produktes dargestellt, Abbildung 94 zeigt die dazugehörige Porenweitenverteilung.

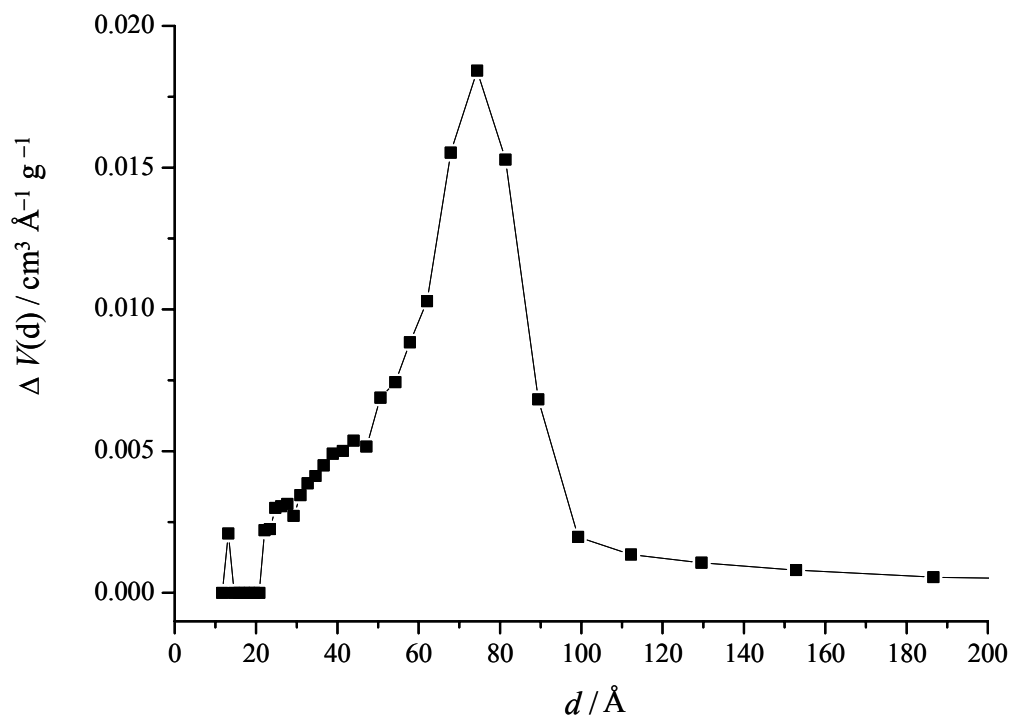


Abbildung 94: Porenweitenverteilung (ermittelt nach der BJH-Methode) eines strukturierten Produktes mit einem Verhältnis zwischen BTEB und SDA von 1 : 0.5 ohne Verwendung von TMOS. Der mittlere Porendurchmesser beträgt 74 Å.

In Tabelle 19 sind die Ergebnisse einer Reihe von Stickstoffsorptionsmessungen zusammengefasst. Die BET-Oberflächen und die Porenvolumina der Produkte nehmen mit steigendem Anteil an BTEB in der Reaktionsmischung zu. Das Produkt mit dem geringsten Anteil an BTEB besitzt eine BET-Oberfläche von $109 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$, während das Produkt mit dem größten BTEB-Anteil eine BET-Oberfläche von $388 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von $0.78 \text{ m}^3/\text{g}$ aufweist. Die mittleren Porendurchmesser liegen dagegen alle im gleichen Bereich und bewegen sich zwischen 74 Å und 82 Å. Vergleicht man diese Daten mit den Ergebnissen an Proben, die ausschließlich mit BTEB, aber mit unterschiedlichen Mengen an $[\text{Co}(cp)_2]\text{PF}_6$ dargestellt wurden, fällt auf, dass die BET-Oberflächen und die Porenvolumina der Produkte zunehmen, wenn die eingesetzte Menge des Cobalt-Komplexes abnimmt: Das Produkt mit

dem größten Anteil an eingesetztem Komplex weist eine BET-Oberfläche von 109 m²/g und ein Porenvolumen von 0.22 cm³/g auf. Das Produkt mit der geringsten Menge an eingesetztem Komplex besitzt dagegen eine BET-Oberfläche von 464 m²/g und ein Porenvolumen von 0.96 m³/g. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Zersetzungsprodukte des Komplexes die Poren teilweise blockieren und diese dann für die Stickstoffmoleküle nicht vollständig zugänglich sind. Ist die Konzentration des Komplexes gering, werden nur wenige Poren durch die Zersetzungsprodukte des Komplexes blockiert, so dass die gemessene Oberfläche und das Porenvolumen zunehmen.

Tabelle 19: Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen strukturierter Produkte, dargestellt in Gegenwart von [Co(cp)₂]PF₆ als organischer Zusatz.

Molare Verhältnisse			BET-Oberfläche / m ² · g ⁻¹	Mittlerer Porendurchmesser (BJH) / Å	Porenvolumen / cm ³ · g ⁻¹
Org. Zusatz	BTEB	TMOS			
3.0	1	6.0	109	74	0.22
1.0	1	1.30	282	81	0.59
0.75	1	0.75	347	81	0.72
0.60	1	0.20	388	74	0.78
0.50	1	-	370	74	0.77
0.30	1	-	463	74	0.94
0.17	1	-	342	82	0.73
0.07	1	-	464	82	0.96

Im weiteren Verlauf wurde dann untersucht, ob die ermittelte Struktur des Produktes auf den eingesetzten organischen Zusatz zurückzuführen ist. Dazu wurden entsprechende Synthesen mit einem anderen organischen Zusatz als dem [Co(cp)₂]⁺-Kation durchgeführt. Es wurde AAD gewählt, da dieses Molekül auch als SDA in der als Modellsystem verwendeten Synthese des Dodecasil 1H eingesetzt wird (siehe Kapitel 6). Die Synthese wurde über einen Zeitraum von 21 Tagen bei 150 °C durchgeführt. Bei den Produkten handelte es sich jeweils um farblose Pulver und farblose, transparente, glasartige Splitter. Die beiden Produktbestandteile unterschieden sich nicht in ihren physikalischen Daten. Wiederum entstand das Pulver durch die mechanische Beanspruchung bei der Entfernung des monolithartigen Primärprodukts aus dem Autoklaveneinsatz. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme einiger Produkte sind in Abbildung 95 dargestellt. Sie zeigen ebenfalls unabhängig der eingesetzten Menge an organischem Zusatz die Ausbildung einer Strukturierung mit zunehmendem Gehalt an BTEB. Es treten ab

einem Verhältnis von BTEB zu TMOS von 1 : 0.75 die gleichen vier charakteristischen Reflexe auf wie bei der Verwendung des organischen Zusatzes $[\text{Co}(cp)_2]\text{PF}_6$. Mit einem höheren Anteil an TMOS (bei einem Verhältnis von BTEB zu TMOS von 1 : 1.3 und 1 : 6) bilden sich stattdessen lediglich zwei schärfere Reflexe bei $21.5^\circ 2\theta$ und bei $35.5^\circ 2\theta$ aus. Die Reflexe deuten darauf hin, dass sich möglicherweise eine kristalline SiO_2 -Phase ausbildet, bei der es sich um Cristobalit handeln könnte. Das ist vermutlich auf den erhöhten Anteil an TEOS in der Reaktionsmischung zurückzuführen, das bei der verwendeten Synthesedauer von 21 Tagen statt 14 Tagen eine kristalline Phase bildet anstatt mit dem Organosilica-Anteil zu reagieren.

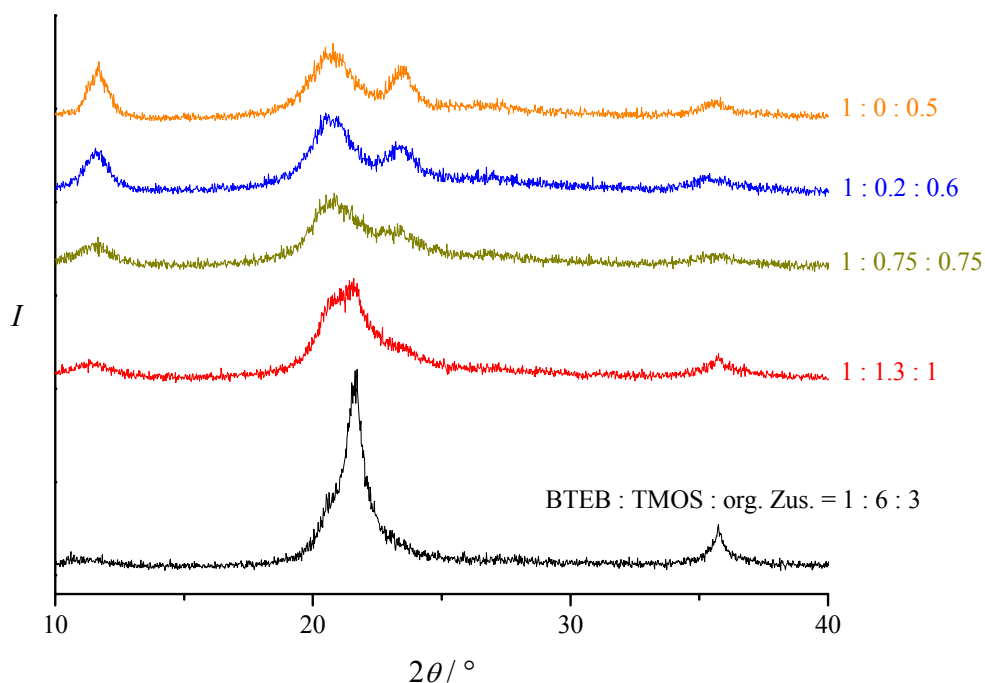


Abbildung 95: Röntgen-Pulverdiffraktogramme einiger Organosilica-Verbindungen, dargestellt mit AAD als organischer Zusatz bei verschiedenen molaren Verhältnissen.

Die IR-Spektren der strukturierten Produkte (aufgenommen mit Hilfe der ATR-Technik) verhalten sich wie die IR-Spektren der Produkte aus den Synthesen mit $[\text{Co}(cp)_2]\text{PF}_6$ als organischer Zusatz: Es treten neben den Banden der asymmetrischen Streckschwingung und der Deformationsschwingung des SiO_2 auch Banden der Si–C-Schwingung und der C=C-Schwingung des Aromaten auf, die BTEB zuzuordnen sind. Die IR-Spektren der Produkte, bei denen sich möglicherweise eine kristalline SiO_2 -Phase ausbildet, weisen nur Banden der asymmetrischen Streckschwingung und der Deformationsschwingung des SiO_2 auf. Dies zeigt, dass sich der organische Anteil der Produkte tatsächlich zersetzt hat. In Abbildung 96 sind die IR-Spektren eines struk-

turierten Produktes und eines Produktes, bei dem sich möglicherweise eine kristalline SiO_2 -Phase ausbildet, im Vergleich dargestellt.

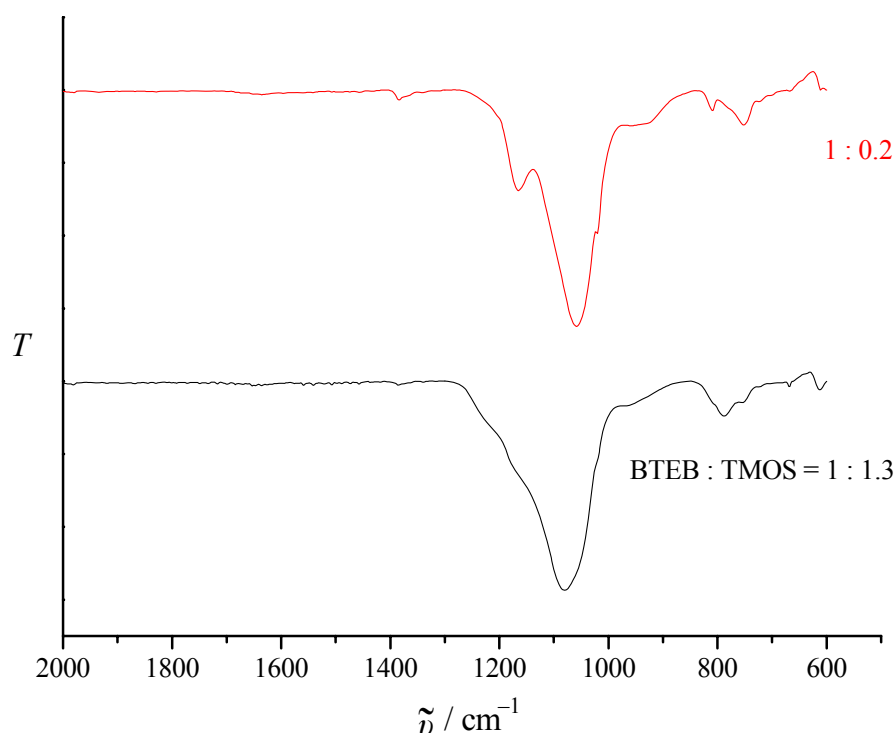


Abbildung 96: IR-Spektren eines strukturierten (rot) und eines unstrukturierten Produktes (schwarz) im Vergleich, aufgenommen mit Hilfe der ATR-Technik.

Ein Vergleich mit einem IR-Spektrum des AAD zeigt keine Übereinstimmungen, so dass man davon ausgehen kann, dass der organische Zusatz AAD, wie das $[\text{Co}(\text{mecp})]^{2+}$ -Kation, nicht in das Produkt eingeschlossen ist.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich kein Zusammenhang zwischen der Strukturierung der Produkte und dem jeweils eingesetzten organischen Zusatz. Stattdessen zeigen die Ergebnisse, dass die Strukturierung der Produkte umso besser ausgeprägt ist, je höher der eingesetzte Anteil an BTEB gegenüber TMOS ist. Die beste Strukturierung weisen die Produkte auf, die ausschließlich aus BTEB ohne die Zugabe von TMOS dargestellt wurden. Aus diesem Grund wurden die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Produkte ohne Verwendung eines zusätzlichen organischen Zusatzes und ohne Verwendung von TMOS synthetisiert.

6.2 Einfluss der Ethylendiaminkonzentration

Da verschiedene organische Zusätze keinen erkennbaren Einfluss auf die Strukturierung des Produktes ausüben und die Verwendung eines Gemisches aus BTEB und TMOS die

Strukturierung der Produkte negativ beeinflusst (siehe Kapitel 6.1), wurde als nächstes untersucht, ob der Anteil an Ethylendiamin in der Reaktionsmischung für die Strukturierung verantwortlich ist. Es wurden daher Synthesen ohne Verwendung eines zusätzlichen SDAs und ohne Verwendung von TMOS durchgeführt, bei denen stattdessen die molaren Verhältnisse von BTEB und Ethylendiamin variiert wurden. Da immer eine zweimolare Ethylendiaminlösung eingesetzt wurde, um den pH-Wert nicht zu verändern, änderte sich gleichzeitig auch der Stoffmengenanteil an H_2O in der Reaktionsmischung. Außerdem wurden Ansätze mit BTEB und unterschiedlichen Mengen an H_2O ohne Ethylendiamin durchgeführt. Die Synthesetemperatur betrug bei allen Produkten $150\text{ }^\circ\text{C}$. Die Synthesedauer betrug normalerweise jeweils 14 Tage, einige Synthesen mit unterschiedlichen Ethylendiamingehalten wurden jedoch über 19 Tage durchgeführt. Die Produkte sahen äußerlich genauso aus wie die Produkte der Synthesen, die in Gegenwart von AAD durchgeführt wurden.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme einiger Verbindungen, die ohne einen organischen Zusatz synthetisiert wurden, sind in Abbildung 97 dargestellt.

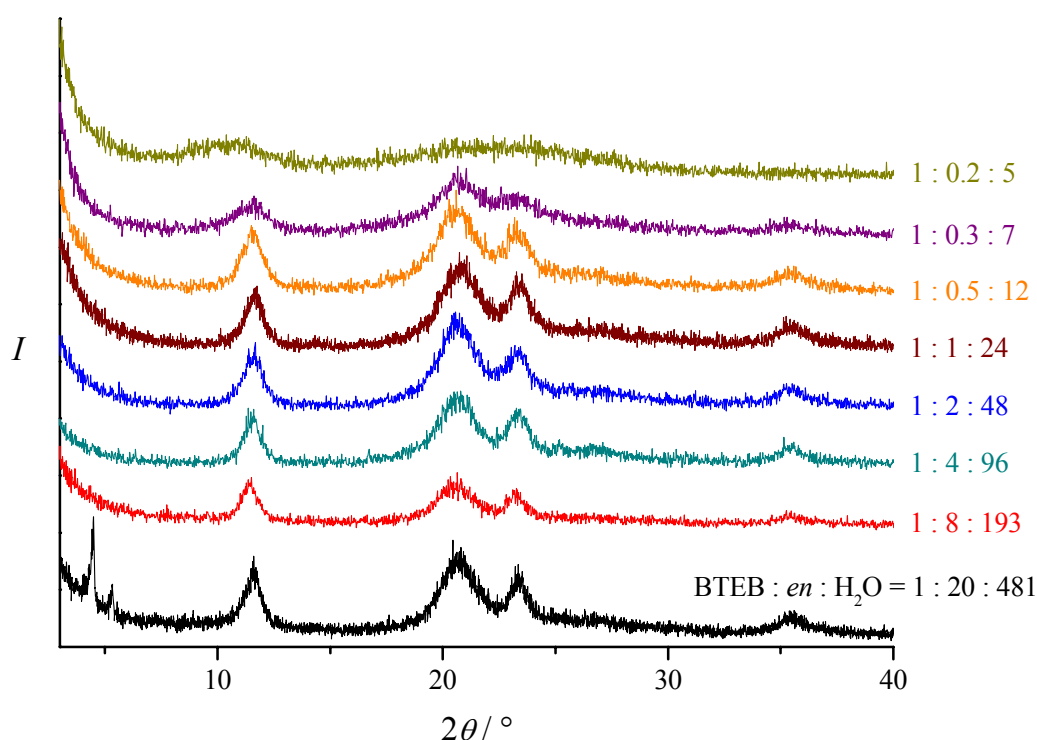


Abbildung 97: Röntgen-Pulverdiffraktogramme einiger Organosilica-Verbindungen, dargestellt ohne organischen Zusatz bei verschiedenen molaren Verhältnissen von BTEB, Ethylendiamin und H_2O .

Man kann erkennen, dass bei einigen Produkten die gleiche Strukturierung auftritt wie bei den Synthesen unter Verwendung eines organischen Zusatzes. Die Strukturierung ist

demnach nicht von einem zusätzlichen organischen Zusatz abhängig. Allerdings ist auffällig, dass die Struktur nur bei molaren Verhältnissen zwischen BTEB und Ethylendiamin im Bereich von 1 : 0.3 bis 1 : 20 auftritt. Auch die Produkte, deren Röntgen-Pulverdiffraktogramme hier nicht dargestellt sind, wiesen diese Struktur auf, wenn das molare Verhältnis von BTEB zu Ethylendiamin höchstens 1 : 0.3 betrug oder kleiner war. Ab einem molaren Verhältnis von 1 : 0.2 und bei einem geringeren Ethylendiaminanteil trat die Strukturierung nicht mehr auf.

Betrachtet man den molaren Anteil des Wassers in der Reaktionsmischung bei diesen geringen Mengen an Ethylendiamin, kann man feststellen, dass das molare Verhältnis von BTEB zu Wasser kleiner als 1 : 6 und damit zu gering für eine vollständige Hydrolyse aller Ethoxygruppen eines BTEB-Moleküls ist. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von zwei Produkten, die nur mit Wasser, aber ohne Ethylendiamin dargestellt wurden (BTEB : H₂O = 1 : 20 und 1 : 5), weisen keine Strukturierung auf. Die Synthese mit dem geringsten H₂O-Gehalt (BTEB : H₂O = 1 : 0.1) führte erwartungsgemäß zu keinem Produkt. Das bedeutet, dass die Ausbildung der Struktur nur dann möglich ist, wenn mindestens die sechsfache molare Menge an Wasser im Vergleich zu BTEB vorliegt, um alle Ethoxygruppen der BTEB-Moleküle zu hydrolysieren, und wenn eine Mindestmenge an Ethylendiamin vorhanden ist. Es ist außerdem erkennbar, dass die Intensitäten der Reflexe in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der strukturierten Produkte ab einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 0.5 und geringeren Ethylendiaminanteilen abnehmen, d. h. wenn der molare Anteil an Ethylendiamin weniger als die Hälfte des molaren Anteils von BTEB beträgt. Man kann also einerseits davon ausgehen, dass für eine Strukturierung der Produkte eine Mindestmenge an Ethylendiamin nötig ist, um die Struktur überhaupt ausbilden zu können, dass andererseits die Ausbildung der Struktur aber deutlich besser verläuft, wenn das molare Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin höchstens 1 : 0.5 beträgt oder der Anteil an Ethylendiamin höher ist.

Ein Sonderfall scheint bei dem Produkt der Synthese mit einem Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 20 vorzuliegen. Bei diesem Produkt treten im Röntgen-Pulverdiffraktogramm zwischen $4^{\circ}2\theta$ und $6^{\circ}2\theta$ zusätzliche Reflexe auf (Abbildung 97, unteres Diffraktogramm). Es besteht die Möglichkeit, dass sich bei hohen Ethylendiaminkonzentrationen zusätzlich eine kristalline Phase ausbildet (siehe Kapitel 6.5).

Von allen Proben, die mit unterschiedlichem Ethylendiamingehalt synthetisiert wurden, wurden IR-Spektren im Transmissionsmodus aufgenommen, da so ein größerer Teil des Fingerprintbereiches untersucht werden kann. Einige IR-Spektren strukturierter und unstrukturierter Produkte sind in Abbildung 98 dargestellt. In Abbildung 99 ist der Fingerprintbereich dieser IR-Spektren gezeigt. Die strukturierten Produkte, die mit molaren Verhältnissen zwischen BTEB, Ethylendiamin und H₂O von 1 : 0.5 : 12 bis 1 : 20 : 481 hergestellt wurden, weisen alle die gleichen Banden auf. Man erkennt erneut die charakteristischen Banden der Si–O–Si-Schwingungen, der Si–C-Schwingung und der C=C-Schwingung und zusätzliche Banden im Fingerprintbereich. Außerdem treten im Bereich von 3000 cm⁻¹ bis 3100 cm⁻¹ charakteristische Banden der aromatischen C–H-Schwingung auf. Im Vergleich dazu weisen die IR-Spektren aller unstrukturierter Produkte, die mit molaren Verhältnissen zwischen BTEB, Ethylendiamin und H₂O von 1 : 0.2 : 5 bzw. 1 : 0.1 : 2 hergestellt wurden, Unterschiede im Fingerprintbereich auf (siehe Abbildung 99). Dies lässt darauf schließen, dass die Produkte zwar die Sauerstoff-Silicium-Phenyl-Einheiten des Eduktes enthalten, diese jedoch anders verknüpft sind als bei den strukturierten Proben, was ebenfalls durch die Ergebnisse der Röntgen-Pulverdiffraktogramme bestätigt wird.

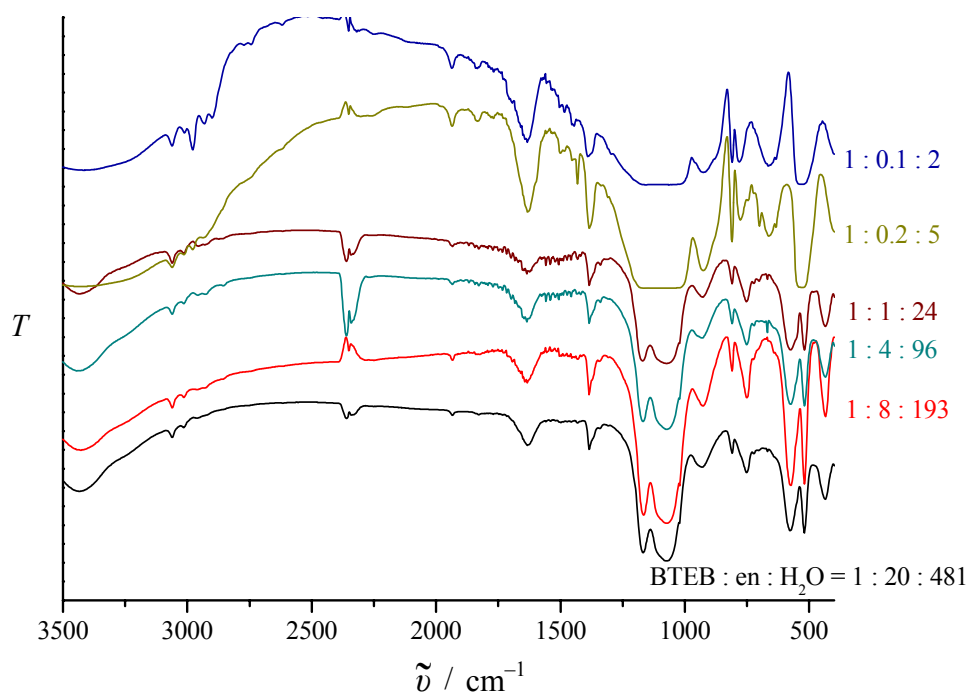


Abbildung 98: IR-Spektren einiger Organosilica-Verbindungen, dargestellt ohne organischen Zusatz bei verschiedenen molaren Verhältnissen von BTEB, Ethylendiamin und H₂O.

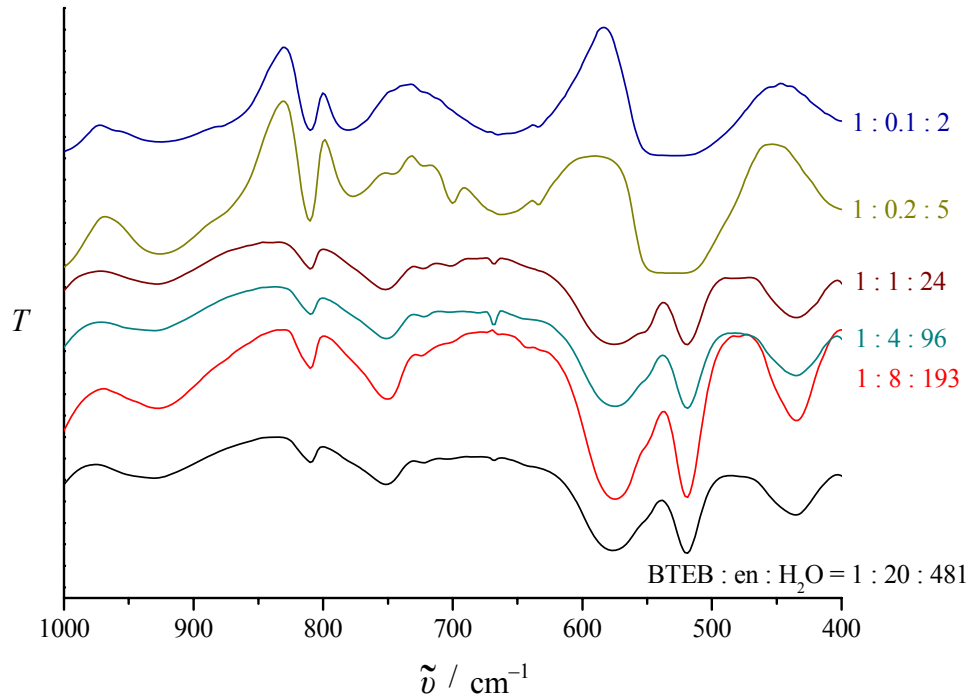


Abbildung 99: Fingerprintbereich der IR-Spektren einiger Organosilica-Verbindungen, dargestellt ohne organischen Zusatz bei verschiedenen molaren Verhältnissen von BTEB, Ethylendiamin und H₂O.

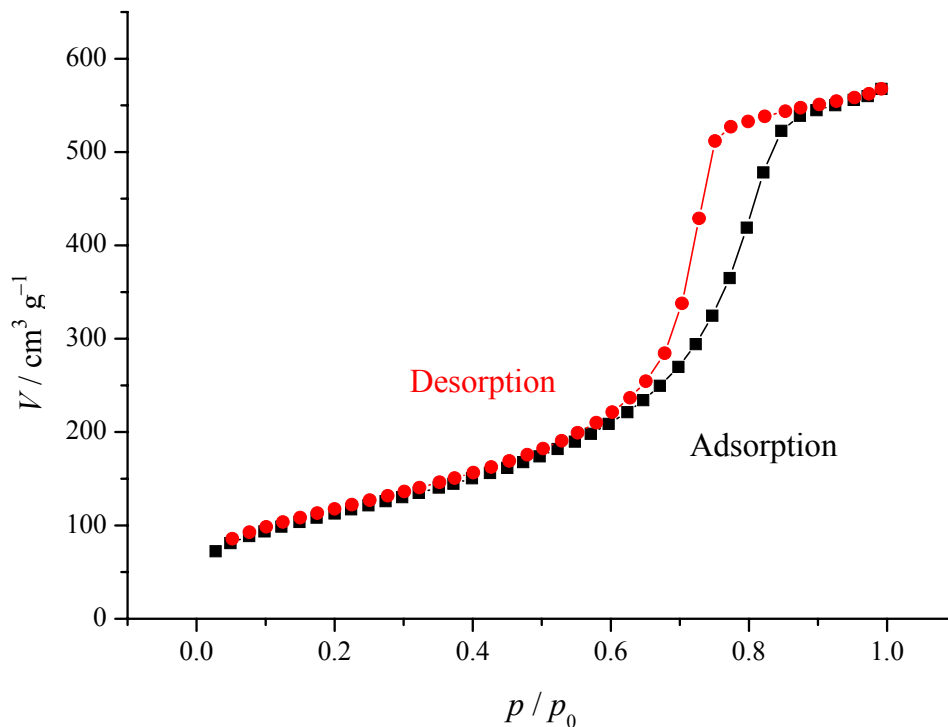


Abbildung 100: Stickstoffsorptionsisothermen eines strukturierten Produktes, das mit molaren Verhältnissen BTEB : en : H₂O von 1 : 4 : 96 hergestellt wurde. Die BET-Oberfläche beträgt 411 m²/g.

Ein typisches Beispiel für die Stickstoffsorptionsisothermen eines Produkts zeigt Abbildung 100, in Abbildung 101 ist die dazugehörige Porenweitenverteilung darge-

stellt, die durch die BJH-Methode ermittelt wurde. Die Stickstoffsorptionsmessungen aller strukturierten Proben ergeben Typ IV-Isothermen, so dass es sich bei den Produkten um mesoporöse Materialien handelt. Die zugehörigen Porenweitenverteilungen der Materialien sind jeweils sehr einheitlich.

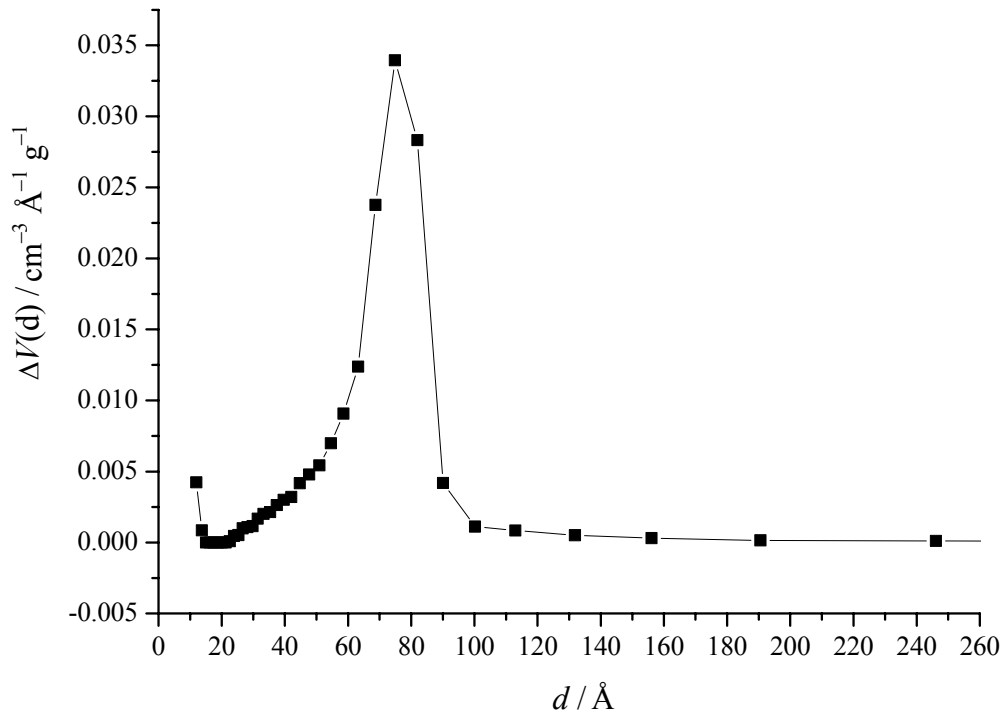


Abbildung 101: Porenweitenverteilung (ermittelt nach der BJH-Methode) des strukturierten Produktes, das mit molaren Verhältnissen von BTEB : en : H₂O von 1 : 4 : 96 hergestellt wurde. Der mittlere Porendurchmesser beträgt 75 Å.

Trotzdem treten bei den Sorptionseigenschaften der Produkte Unterschiede auf. Die Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen sind in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen strukturierter Produkte, dargestellt mit unterschiedlichen Verhältnissen von BTEB zu Ethylendiamin. Die mit einem Stern* gekennzeichneten Synthesen wurden mit einer Synthesezeit von 19 Tagen statt 14 Tagen durchgeführt.

Molare Verhältnisse		BET-Oberfläche /m ² · g ⁻¹	Mittlerer Porendurchmesser (BJH) / Å	Porenvolumen / cm ³ · g ⁻¹
BTEB	<i>en</i>			
1*	20.0	486	81	0.98
1*	9.8	640	82	1.42
1	8.0	404	59	0.77
1*	6.6	505	82	1.25
1*	5.0	382	83	0.89
1	4.0	411	75	0.86
1	3.0	403	69	0.81
1	2.0	416	63	0.80
1*	1.0	442	69	0.88
1*	0.5	482	63	0.88

Die BET-Oberflächen der Verbindungen liegen im Bereich von 400 m²/g bis 500 m²/g. Die mittleren Porendurchmesser aller Proben sind zwar für die jeweilige Probe einheitlich, aber zeigen untereinander deutliche Unterschiede. Die Werte bewegen sich zwischen 59 Å und 83 Å. Dementsprechend variieren auch die Porenvolumina der Proben stark: Die Verbindungen weisen Porenvolumina zwischen 0.77 cm³/g und 1.25 cm³/g auf. Eine Ausnahme stellt die Probe dar, die mit einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 9.8 hergestellt wurde: Die Verbindung weist zwar einen vergleichbaren mittleren Porendurchmesser von 82 Å auf, aber die BET-Oberfläche und das Porenvolumen sind mit 640 m²/g bzw. 1.42 cm³/g höher als die entsprechenden Werte der anderen Proben.

Allerdings muss bei den Ergebnissen der Stickstoff-Sorptionsmessungen berücksichtigt werden, dass die Werte der mittleren Porendurchmesser mit Hilfe der BJH-Methode bestimmt wurden. Wie in Kapitel 4.4.8 erläutert, setzt diese Methode zylinderförmige Poren voraus. Aus den Untersuchungen der vorliegenden Verbindungen lassen sich jedoch keine Rückschlüsse auf die Porenform ziehen, so dass die ermittelten Werte für die Porendurchmesser möglicherweise fehlerbehaftet sind.

Trotzdem ergibt sich aus diesen Untersuchungen kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Ethylendiamingehalt der Reaktionsmischung und den Sorptionseigenschaften des gebildeten Produktes. Es ist daher nicht möglich, aufgrund der Ergebnisse der durchgeführten Synthesen die Sorptionseigenschaften eines Produktes durch geeignete Wahl des Ethylendiamingehalts gezielt zu beeinflussen.

Ein Unterschied in den Sorptionseigenschaften im Vergleich zu den anderen Produkten tritt bei der Probe mit einem sehr hohen Ethylendiamingehalt (BTEB : Ethylendiamin = 1 : 20) auf. Hier bildet sich zwar ähnlich wie bei den anderen Proben eine Hysterese aus, doch die Porenweitenverteilung ist unregelmäßig und weist auf gewisse mikroporöse Eigenschaften des Produktes hin. Dies ergänzt die Ergebnisse der Röntgen-Pulverdiffraktometrie (Abbildung 97, unteres Diffraktogramm), dass sich bei dieser Synthese durch den hohen Ethylendiamingehalt möglicherweise ein partiell kristallines, mikroporöses Nebenprodukt gebildet hat. Die Stickstoffsorptionsisothermen des Produktes sind in Abbildung 102 dargestellt, Abbildung 103 zeigt die dazugehörige Porenweitenverteilung.

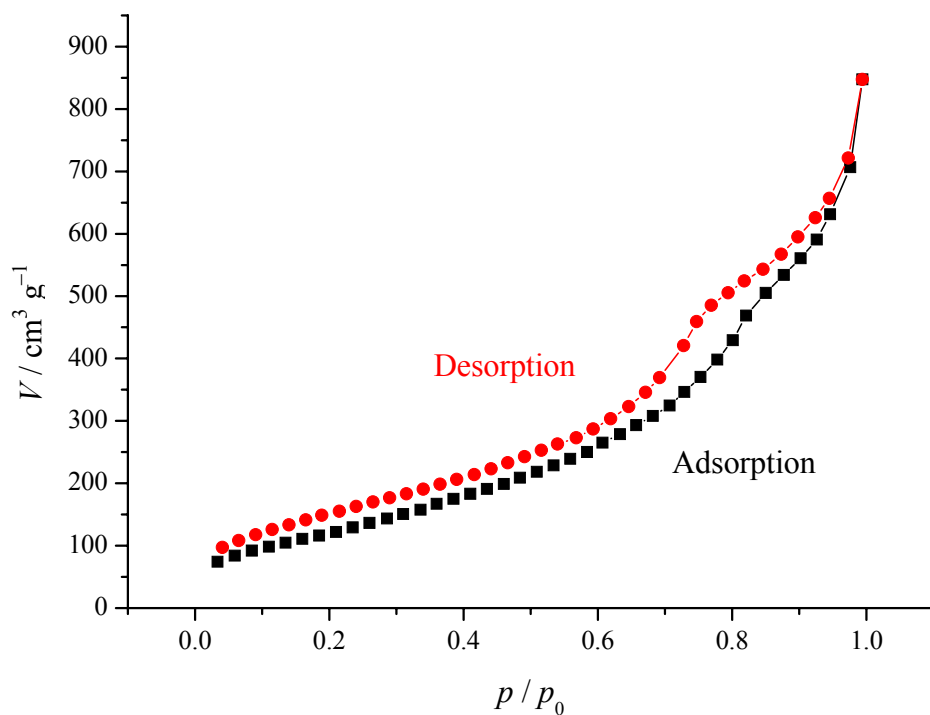


Abbildung 102: Stickstoffsorptionsisothermen des strukturierten Produktes, das mit molaren Verhältnissen von BTEB : en : H₂O von 1 : 20 : 481 hergestellt wurde. Die BET-Oberfläche beträgt 486 m²/g.

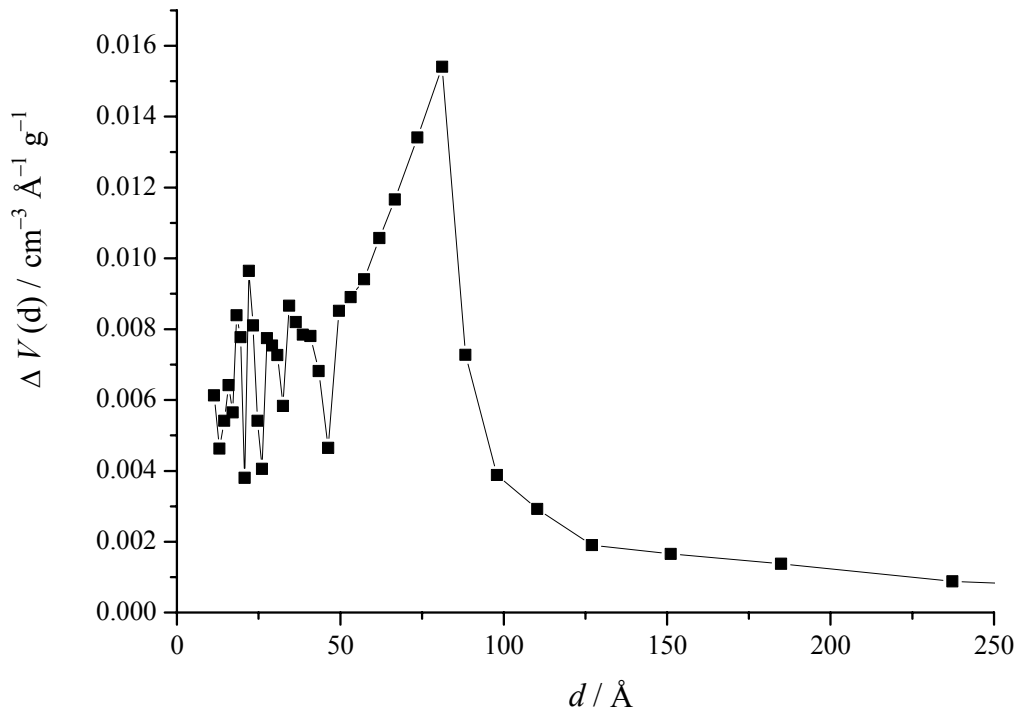


Abbildung 103: Porenweitenverteilung (ermittelt nach der BJH-Methode) des strukturierten Produktes, das mit molaren Verhältnissen von BTEB : en : H₂O von 1 : 20 : 481 dargestellt wurde.

6.2.1 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Das strukturierte Material, das mit einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 4 dargestellt wurde, wurde stellvertretend für die vergleichbaren strukturierten Verbindungen mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Methoden auf seine Oberflächeneigenschaften untersucht.

Die hochauflösten rasterelektronenmikroskopischen (REM-) Aufnahmen dieses Produktes zeigen eine poröse Oberfläche mit einer unregelmäßigen Porenanordnung, aber ähnlicher Porengröße (siehe Abbildung 104).

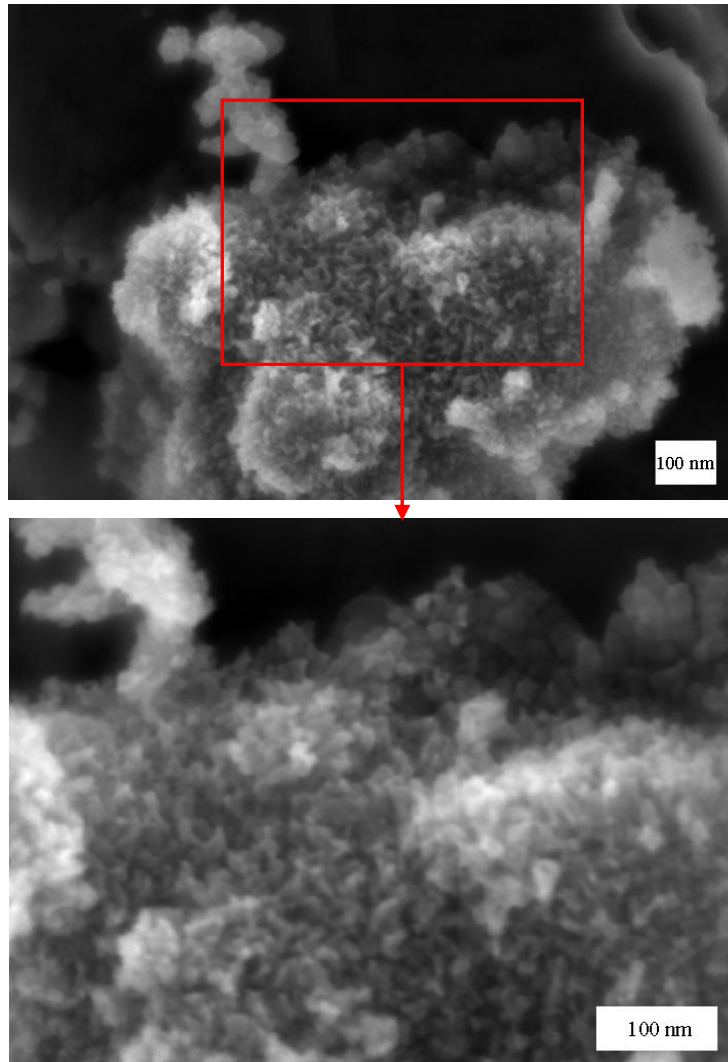


Abbildung 104: REM-Aufnahmen des strukturierten Produktes, das mit einem Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 4 synthetisiert wurde.

Auch die transmissionselektronenmikroskopischen (TEM-) Aufnahmen des Materials zeigen Poren ähnlicher Größe, lassen jedoch keine Rückschlüsse auf eine symmetrische Anordnung der Poren zu. Die aus diesen Aufnahmen ermittelte Porengröße des Materials beträgt etwa 75 Å und stimmt damit sehr gut mit den Ergebnissen der Stickstoff-Sorptionsmessungen überein.

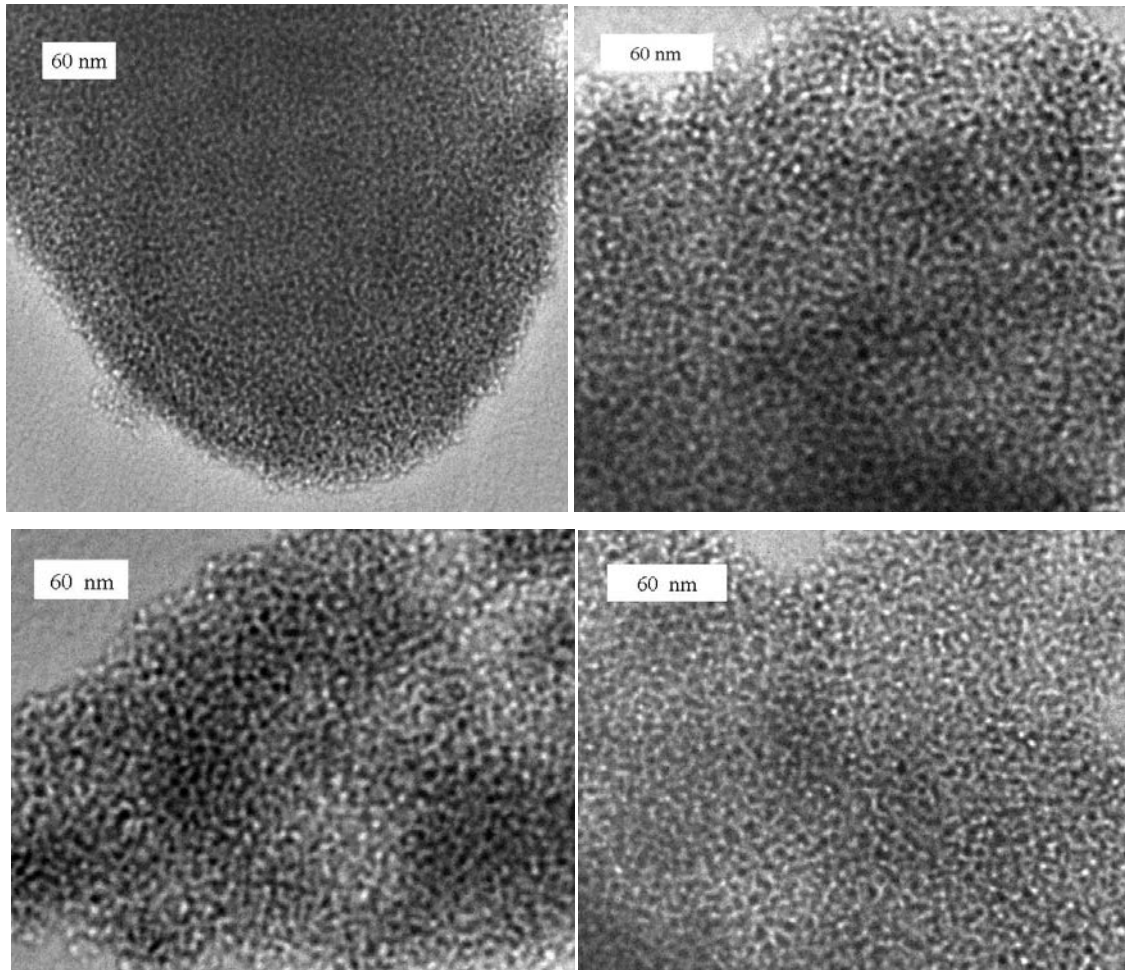


Abbildung 105: TEM-Aufnahmen des strukturierten Produktes, das mit einem Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 4 synthetisiert wurde.

Aus den TEM-Aufnahmen lässt sich vermuten, dass das Material aus „wurmartigen“ Kanälen besteht, wie sie in den so genannten MSU-X-Materialien auftreten, die von Bagshaw und Pinnavaia synthetisiert wurden [BaPi96]. In Kapitel 6.8 wird dieses Thema näher diskutiert.

Die in den Kapiteln 6.2 und 6.2.1 beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, auch ohne Verwendung eines Tensids geordnete Organosilica-Verbindungen zu synthetisieren. In den folgenden Abschnitten werden Untersuchungen zur Abhängigkeit der Eigenschaften dieser Verbindungen von unterschiedlichen Syntheseparametern vorgestellt.

6.3 Einfluss der Reaktionstemperatur

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Synthese der Organosilica-Verbindungen ist die Reaktionstemperatur. Sie wurde zunächst auf 150 °C festgesetzt, da sich die durchgeführten Synthesen an Porosilsynthesen orientieren sollten und Porosile hohe Temperaturen

benötigen, um zu kristallisieren (siehe Kapitel 2.3.3). Es sollte nun untersucht werden, ob die Bildung der gefundenen Strukturierung temperaturabhängig ist. Da der Einfluss des Ethylendiamingehaltes im Rahmen dieser Untersuchungen nicht vollständig geklärt werden konnte (siehe Kapitel 6.2), wurde in Analogie zu den Porosilsynthesen ein molares Verhältnis von BTEB zu Ethylendiamin von 1 : 4 verwendet und bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen konstant gehalten. In Abbildung 106 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte dargestellt, die bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisiert wurden.

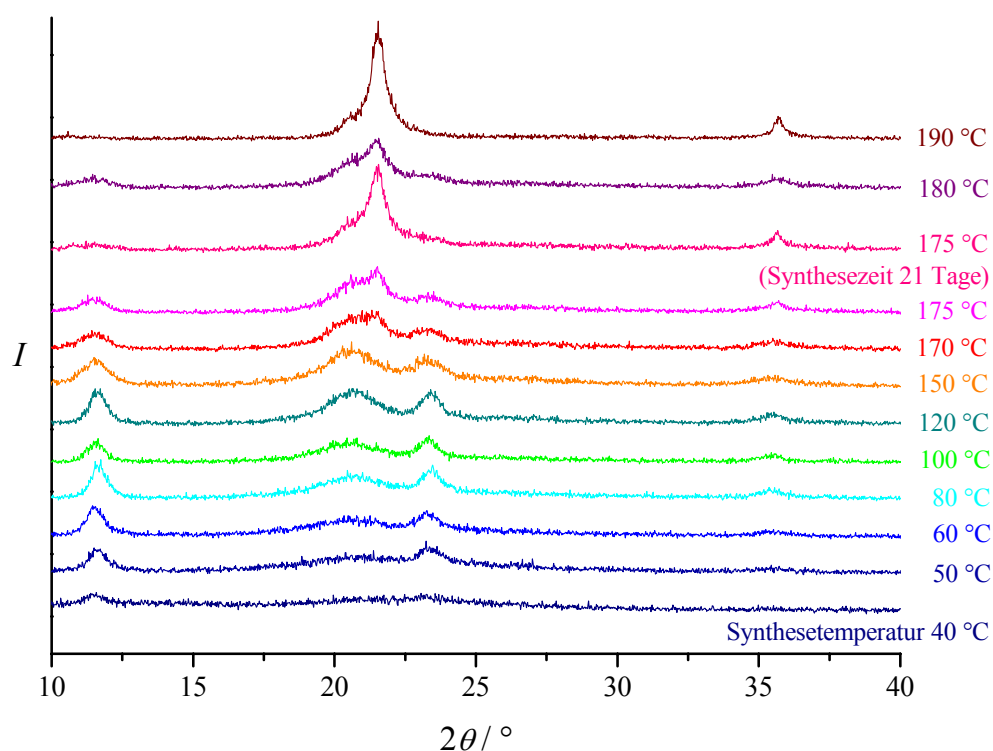


Abbildung 106: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Organosilica-Verbindungen, die bei Temperaturen von 40 °C bis 190 °C dargestellt wurden (Standardsynthesezeit: 14 Tage). Das Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin betrug bei allen Synthesen 1 : 4.

Die Diffraktogramme zeigen, dass in einem Temperaturbereich von 80 °C bis 170 °C die gleiche Strukturierung auftritt wie bei den Produkten, die mit unterschiedlichem Ethylendiamingehalt bei 150 °C dargestellt wurden (siehe Abbildung 97). Bei Synthesetemperaturen von 40 °C und 50 °C ist kaum eine Strukturierung des Produktes erkennbar, während bei 60 °C eine erste Strukturierung zu erkennen ist. Ab einer Synthesetemperatur von 175 °C tritt bei $21.5^\circ 2\theta$ ein weiterer Reflex auf, der mit steigender Temperatur an Intensität und Schärfe zunimmt. Die gleiche Entwicklung zeigt der Reflex bei $35.5^\circ 2\theta$, bis bei einer Temperatur von 190 °C beide als einzige Reflexe vorliegen. Dabei kann es sich um die Anfänge der Entstehung einer kristallinen SiO_2 -Phase

handeln, da die beiden Reflexe auch im Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Cristobalit auftreten (siehe Abbildung 107).

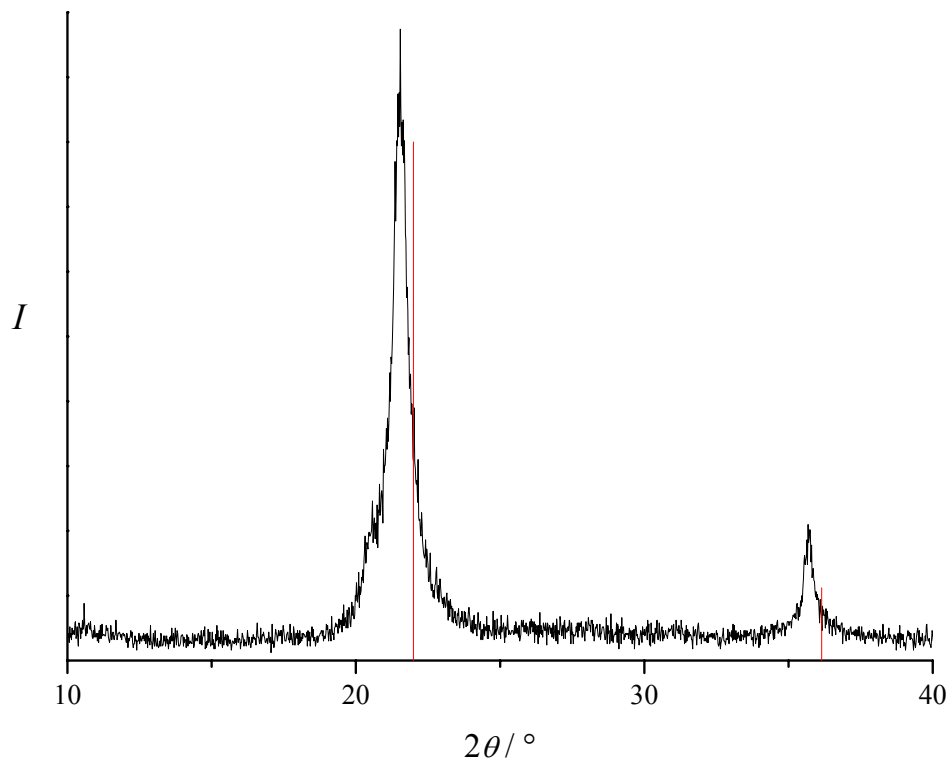


Abbildung 107: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des bei 190 °C dargestellten Produktes im Vergleich mit den entsprechenden Reflexen des Diffraktogramms von Cristobalit (rot).

In Abbildung 108 sind die IR-Spektren der Produkte dargestellt, die bei Temperaturen von 40 °C bis 190 °C hergestellt wurden.

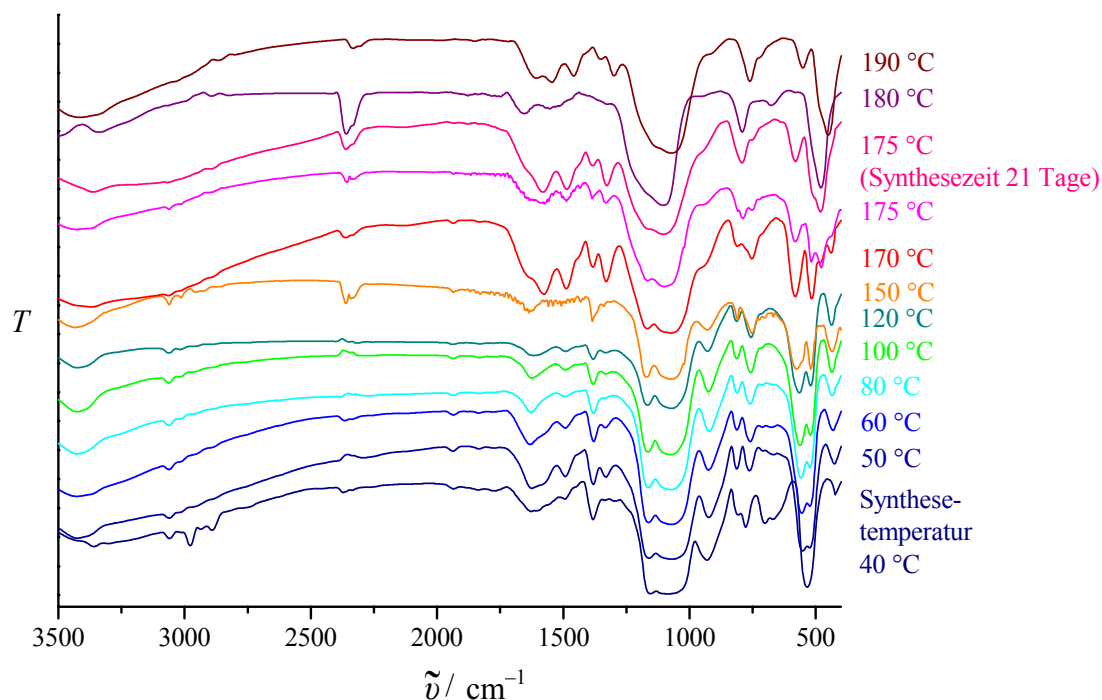


Abbildung 108: IR-Spektren von Organosilica-Verbindungen, die bei Temperaturen von 40 °C bis 190 °C dargestellt wurden (Standardsynthesezeit: 14 Tage). Das Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin betrug bei allen Synthesen 1 : 4.

Das IR-Spektrum des unstrukturierten Produktes, das bei 40 °C synthetisiert wurde, weist im Vergleich zu den IR-Spektren der strukturierten Produkte geringfügige Unterschiede im Fingerprintbereich auf. Dies ist, analog zu den unstrukturierten Produkten, die mit einem geringen Ethylendiamingehalt bei 150 °C synthetisiert wurden (siehe Abbildung 99), auf die unterschiedliche Verknüpfung der Sauerstoff-Silicium-Phenyl-Einheiten zurückzuführen. Das IR-Spektrum des Produktes, das bei 50 °C synthetisiert wurde, zeigt die gleichen Banden wie das strukturierte Produkt, das bei 150 °C dargestellt wurde, in Übereinstimmung damit, dass das Röntgen-Pulverdiffraktogramm dieser Verbindung die geringfügige Ausbildung einer Strukturierung aufweist (siehe Abbildung 106). Die IR-Spektren der strukturierten Produkte, die im Temperaturbereich von 60 °C bis 120 °C synthetisiert wurden (siehe Abbildung 108), weisen ebenfalls die gleichen Banden auf wie das bei 150 °C dargestellte strukturierte Produkt. Auch das IR-Spektrum des Produktes, das bei 170 °C synthetisiert wurde, zeigt noch die gleichen Banden. Man erkennt jedoch Unterschiede in den IR-Spektren der Produkte, die bei höheren Temperaturen synthetisiert wurden. Vergleicht man die IR-Spektren der Produkte, die bei 175 °C und höheren Temperaturen dargestellt wurden, mit denen der strukturierten Produkte, fällt auf, dass mit steigender Reaktionstemperatur die C=C-Bande bei 1165 cm^{-1} und die Si-C-Bande bei 760 cm^{-1} abnehmen, bis sie bei ei-

ner Reaktionstemperatur von 190 °C nicht mehr auftreten. Auch der Fingerprintbereich verändert sich mit zunehmender Reaktionstemperatur, indem die Anzahl der Banden abnimmt. Das IR-Spektrum des Produktes, das bei 190 °C synthetisiert wurde, gleicht dem IR-Spektrum von amorphem SiO₂. Bei höheren Temperaturen ist demnach die Silicium-Kohlenstoff-Bindung nicht mehr stabil. Aus dem Hydrolyseprodukt Si(OH)₄ kann sich dann mäßig kristalliner Cristobalit bilden und der organische Anteil der Verbindung wird nicht in das feste Produkt aufgenommen.

Die Stickstoffsorptionsmessungen der verschiedenen Produkte ergeben je nach Reaktionstemperatur unterschiedliche Isothermen, die im Einklang mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen und den IR-Spektren stehen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Bei Reaktionstemperaturen von 40 °C, 50 °C und 60 °C treten Isothermen auf, die eher auf nicht poröse Verbindungen schließen lassen (siehe Abbildung 109).

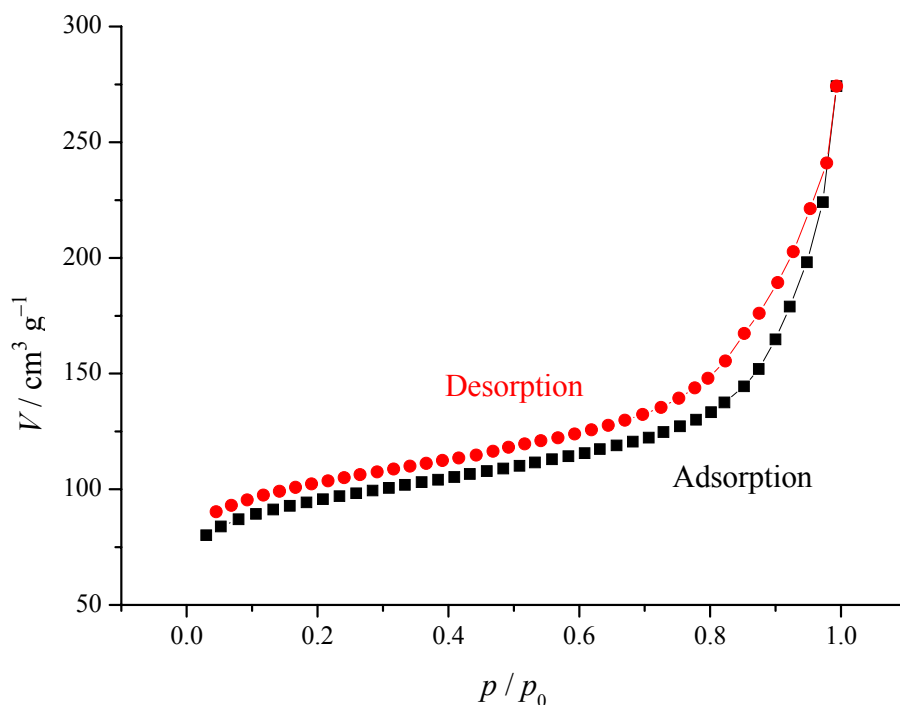


Abbildung 109: Stickstoffsorptionsisothermen des bei 40 °C synthetisierten Produktes.

Die Porenweitenverteilungen der Produkte sind sehr uneinheitlich, so dass durch die BJH-Methode keine Werte für die mittlere Porenweitenverteilung bestimmt werden können. Lediglich im Fall der bei 50 °C synthetisierten Probe besteht bereits ein mesoporöser Anteil, und die Porenweitenverteilung ist etwas einheitlicher. Die BET-Oberfläche der Proben nimmt mit steigender Reaktionstemperatur immer weiter zu. Ab

einer Reaktionstemperatur von 80 °C tritt bereits eine Typ IV-Isotherme auf. Bei dieser Probe beträgt die BET-Oberfläche 512 m²/g. Bei Reaktionstemperaturen von 100 °C, 120 °C, 150 °C und 170 °C treten vollständige Hysteresen auf, bei denen es sich um Typ IV-Isothermen handelt (siehe Abbildung 110).

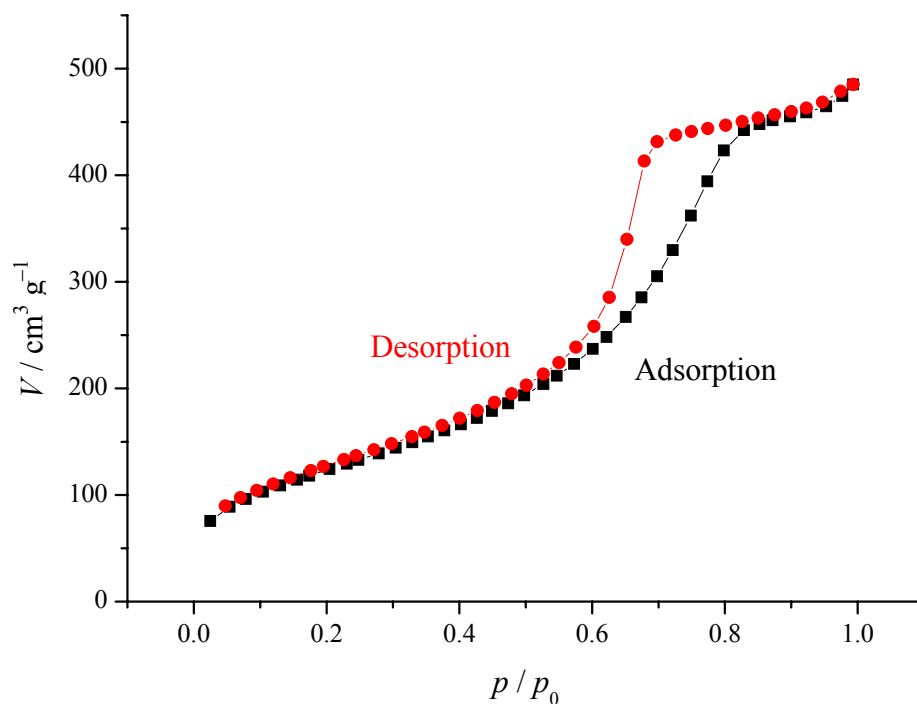


Abbildung 110: Stickstoffsorptionsisothermen des bei 120 °C synthetisierten Produktes.

Auch die Porenweitenverteilungen der Proben, die bei Reaktionstemperaturen von 100 °C, 120 °C, 150 °C und 170 °C synthetisiert wurden, sind sehr einheitlich. Der mittlere Porendurchmesser nimmt mit steigender Synthesetemperatur stetig zu und weist bei einer Synthesetemperatur von 150 °C mit 75 Å ein Maximum auf. Die BET-Oberfläche besitzt bei einer Synthesetemperatur von 100 °C mit 515 m²/g den höchsten Wert und nimmt bei höheren Synthesetemperaturen wieder leicht ab, die Werte liegen jedoch alle zwischen 400 m²/g und 500 m²/g. Die Porenvolumina zeigen eine ähnliche Tendenz, steigen bis zu einer Temperatur von 80 °C auf 0,95 cm³/g an und nehmen bei höheren Temperaturen wieder ab.

Bei Synthesetemperaturen von 175 °C und 180 °C ergeben sich zwar Typ IV-Isothermen, (siehe Abbildung 111), aber die Porenweitenverteilung wird uneinheitlicher. Die mittleren Porendurchmesser, die BET-Oberflächen und die Porenvolumina dieser Proben nehmen deutlich ab. Das Produkt, das bei einer Synthesetemperatur von 190 °C dargestellt wurde, weist Sorptionsisothermen auf, die eher einer Typ III-Isotherme entsprechen (siehe Abbildung 112), so dass es sich nicht mehr um ein porö-

ses Material handelt. Dementsprechend nehmen die BET-Oberfläche und das Porenvolumen sehr stark ab und betragen nur noch $92 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$.

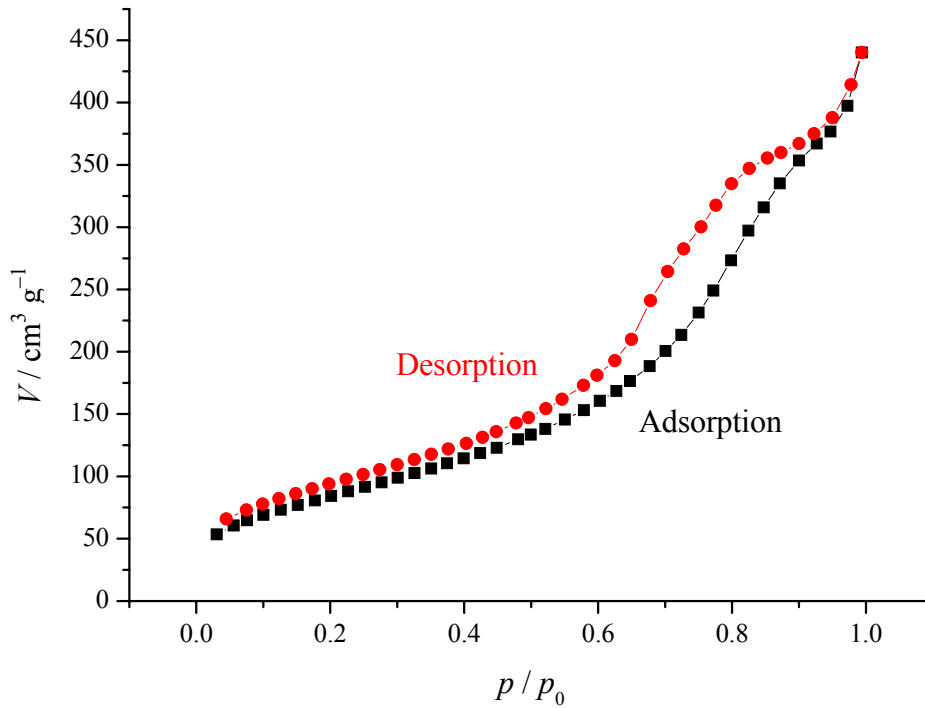


Abbildung 111: Stickstoffsorptionsisothermen des bei 180 °C synthetisierten Produktes.

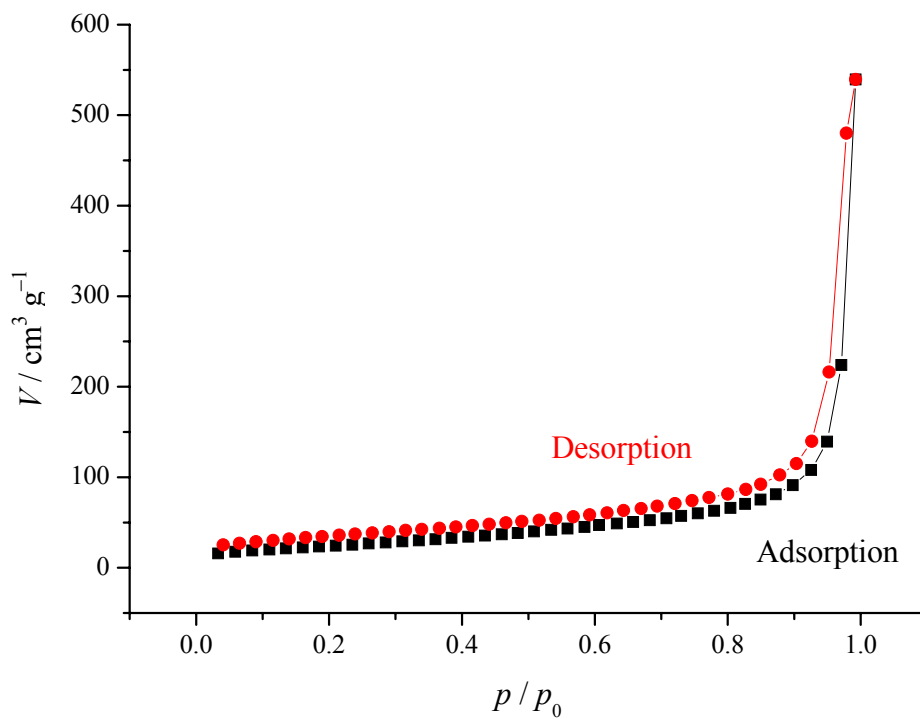


Abbildung 112: Stickstoffsorptionsisothermen des bei 190 °C synthetisierten Produktes.

Tabelle 21 fasst die Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen der Produkte, die bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisiert wurden, zusammen.

Tabelle 21: Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen der bei verschiedenen Reaktionstemperaturen synthetisierten Produkte.

$T / ^\circ\text{C}$	t / d	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Mittlerer Porendurchmesser (BJH) / Å	Porenvolumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
40	14	291	- ^a	0.31
50	14	462	37	0.58
60	14	439	- ^a	0.63
80	14	512	54	0.95
100	14	515	54	0.74
120	14	452	63	0.72
150	14	411	75	0.86
170	14	391	69	0.73
175	14	313	63	0.58
175	21	167	54	0.33
180	14	314	63	0.58
190	14	92	- ^a	0.22

^a Uneinheitliche Porenweitenverteilung

Diese Ergebnisse stimmen mit den Untersuchungen der Röntgen-Pulverdiffraktometrie und der IR-Spektroskopie überein: In einem Temperaturbereich von 80 °C bis 170 °C wird ein mesoporöses Organosilica-Material mit einer geordneten Struktur, einheitlichem Porendurchmesser und hoher spezifischer Oberfläche ausgebildet. Unterhalb dieses Temperaturbereiches treten ungeordnete Organosilica-Phasen auf, oberhalb des Bereiches bildet sich eine reine, dichte Silica-Phase aus, die jedoch noch nicht vollständig kristallin ist.

Da das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des bei 175 °C synthetisierten Produktes bereits die geringfügige Ausbildung der Silica-Phase zeigt (siehe Abbildung 106), wurde die gleiche Synthese über einen längeren Zeitraum von 21 Tagen durchgeführt. Dabei zeigt sich eine Abhängigkeit der Produktbildung von der Synthesedauer. Vergleicht man die Röntgen-Pulverdiffraktogramme beider Produkte, die bei 175 °C über Zeiträume von 14 Tagen und von 21 Tagen synthetisiert wurden (siehe Abbildung 106), erkennt man bei dem über längere Zeit synthetisierten Produkt eine deutliche Zunahme

der reinen Silica-Phase. Das Diffraktogramm des Produktes ähnelt bereits dem bei 190 °C synthetisierten Produkt. Auch das IR-Spektrum zeigt (siehe Abbildung 108), dass die C=C-Bande bei 1165 cm^{-1} und die Si-C-Bande bei 760 cm^{-1} kaum mehr auftreten, so dass sich der organische Teil des Produkts größtenteils zersetzt hat. Die Stickstoffsorptionsmessungen ergeben, dass das Produkt sowohl mikro- als auch mesoporöse Anteile aufweist. Der mittlere Porendurchmesser sinkt auf 54 \AA und die BET-Oberfläche ist mit $167\text{ m}^2/\text{g}$ deutlich geringer als bei dem Produkt, das über einen Zeitraum von zwei Wochen synthetisiert wurde. Auch das Porenvolumen nimmt mit $0.33\text{ cm}^3/\text{g}$ stark ab.

Um zu überprüfen, ob die im Temperaturbereich von 80 °C-170 °C auftretende Organosilica-Phase in die bei 190 °C auftretende Phase umgewandelt werden kann und ob der Vorgang reversibel ist, wurden an zwei Produkten temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie Messungen durchgeführt. Bei der einen Probe handelte es sich um das Produkt aus einer Synthese bei einer Temperatur von 100 °C, die andere Probe wurde bei einer Temperatur von 190 °C synthetisiert. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 200 °C vermessen. Es erfolgte bei beiden Proben zunächst die Messung eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms bei 30 °C. Die Probe, die bei 100 °C synthetisiert worden war, wurde dann bei folgenden Temperaturen in der angegebenen Reihenfolge vermessen: 70 °C – 100 °C – 120 °C – 150 °C – 170 °C – 175 °C – 180 °C – 190 °C – 200 °C. Die Probe, die bei 190 °C synthetisiert worden war, wurde bei folgenden Temperaturen in der angegebenen Reihenfolge vermessen: 150 °C – 170 °C – 175 °C – 180 °C – 190 °C – 200 °C. Beide Proben wurden anschließend erneut bei 30 °C vermessen, um Unterschiede vor und nach dem Heizprozess feststellen zu können. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der beiden Produkte weisen während der gesamten Messung keine Unterschiede auf und zeigen bei allen Temperaturen das gleiche Beugungsmuster wie die Diffraktogramme in Abbildung 106. Auch die Diffraktogramme vor und nach den temperaturabhängigen Messungen sind identisch. Diese Ergebnisse bestätigen die bisherigen Untersuchungen, dass es sich bei der bei hohen Synthesetemperaturen auftretenden neuen Phase nicht um eine reversibel auftretende zusätzliche Phase der Organosilica-Verbindung handelt, sondern dass während der Synthese eine Zerstörung der Si-C-Bindung auftritt und so eine reine SiO₂-Phase gebildet wird.

Diese Ergebnisse lassen in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit der Synthesen folgende Schlüsse zu:

- Für die Entstehung der strukturierten Organosilica-Produkte ist eine Mindesttemperatur von 80 °C erforderlich.
- Der ideale Temperaturbereich zur Synthese dieser Produkte liegt zwischen 80 °C und 170 °C.
- Ab einer Reaktionstemperatur von 175 °C bildet sich zwar noch eine Organosilica-Phase aus, doch der organische Anteil der Produkte beginnt sich zu zersetzen, die Si–C-Bindung bricht auf und es bildet sich zusätzlich eine SiO₂-Phase aus. Der Prozess schreitet mit zunehmender Synthesedauer fort, so dass die Organosilica-Phase nach einer Synthesedauer von 21 statt 14 Tagen kaum mehr auftritt.
- Bei einer Reaktionstemperatur von 190 °C bildet sich die Organosilica-Phase nicht mehr aus, da die Silicium-Kohlenstoff-Bindung bei dieser Temperatur nicht stabil ist. Der organische Anteil des Eduktes BTEB zersetzt sich und es entsteht eine SiO₂-Phase, bei der es sich möglicherweise um mäßig kristallinen Cristobalit handelt.

6.4 Thermische Stabilität der Organosilica-Verbindungen

Um die thermische Stabilität der synthetisierten Organosilica-Verbindungen zu untersuchen, wurde das Produkt des Ansatzes mit einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 4, das ohne Verwendung von TMOS und ohne Verwendung eines organischen Zusatzes bei 150 °C über 14 Tage synthetisiert wurde, ausgewählt. Dieses Produkt weist Eigenschaften auf, die charakteristisch für die meisten der hier dargestellten Verbindungen sind.

Ein Teil dieses Ansatzes wurde nach dem Trocknen für 5 Stunden bei 600 °C calciniert. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des calcinierten Produktes (Abbildung 113) zeigt, dass es sich nun um ein amorphes Material ohne jegliche Strukturierung handelt.

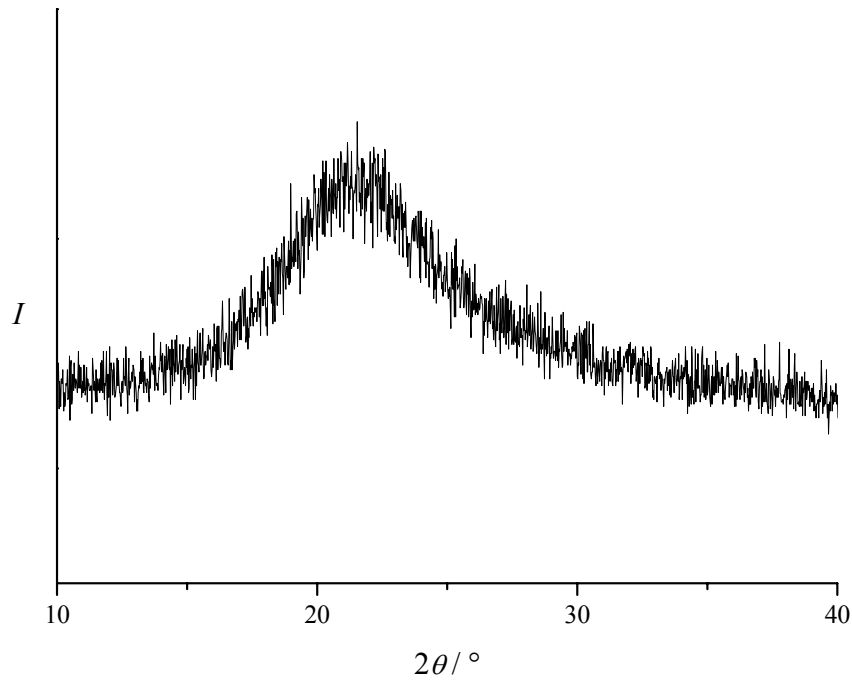


Abbildung 113: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des calcinierten Produktes mit einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 4.

Im IR-Spektrum des calcinierten Produktes (siehe Abbildung 114) sind nur noch Banden von amorphem SiO_2 erkennbar. Der organische Anteil des Produktes hat sich demnach bei der Calcination zersetzt, was zu einer Zerstörung der Struktur führt.

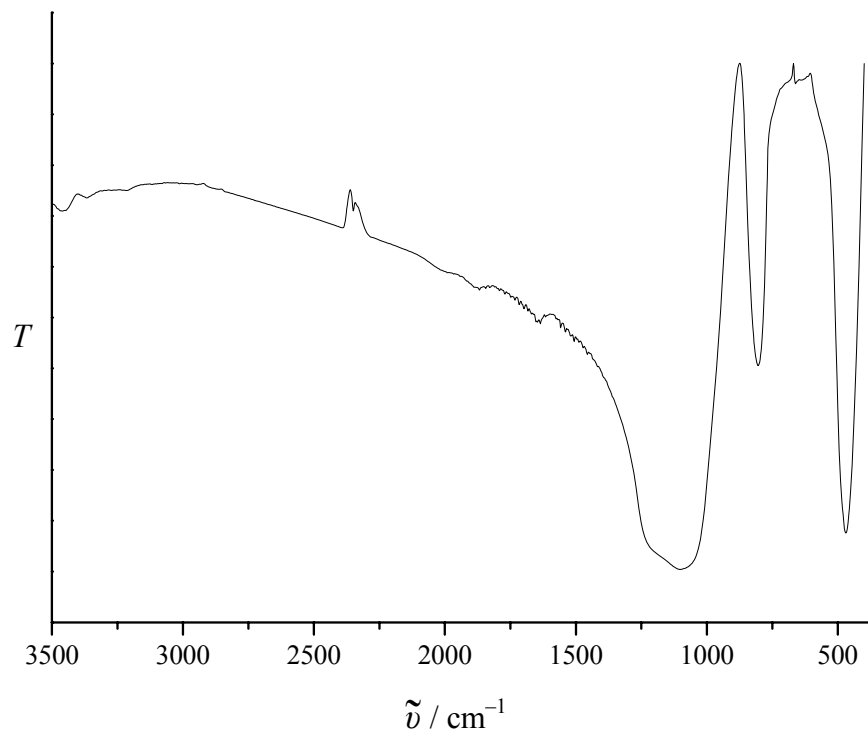


Abbildung 114: IR-Spektrum des calcinierten Produktes mit einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 4.

Die Thermoanalyse des uncalcinierten Produktes (siehe Abbildung 115) zeigt, dass bei einer Temperatur von 100 °C zunächst ein Masseverlust von 26.7 % auftritt, wobei es sich um an der Produktoberfläche adsorbiertes Wasser handeln dürfte. Bis zu einer Temperatur von 550 °C bleibt die Masse des Produktes konstant, bis im Bereich von 600 °C bis 800 °C ein weiterer Masseverlust von 23.7 % auftritt. Hierbei handelt es sich um den oxidativen Abbau des organischen Anteils und die damit einhergehende Zerstörung der Struktur des Produktes. Nach der Messung liegt also nur noch amorphes SiO₂ vor. Berücksichtigt man bei der thermogravimetrischen Messung, dass das Produkt einen Massenanteil von 23.7 % an adsorbiertem Wasser enthielt, entspricht der organische Anteil des Produktes nicht 23.7 % sondern 32.3 %. Geht man von einer vollständigen Kondensation des gesamten Eduktes aus, kann das resultierende Produkt mit folgender Summenformel beschrieben werden: [O_{1.5}SiC₆H₄SiO_{1.5}]. Bei der vollständigen Reaktion dieses Produktes zu SiO₂ ergibt sich dann ein Masseverlust von 33.3 %. Dieser Wert stimmt gut mit dem experimentell ermittelten Masseverlust überein, so dass man davon ausgehen kann, dass bereits das frisch synthetisierte Material eine vollständige Kondensation aufweist.

Außerdem wird aus den Messungen deutlich, dass die Struktur bis zu einer Temperatur von etwa 550 °C stabil ist.

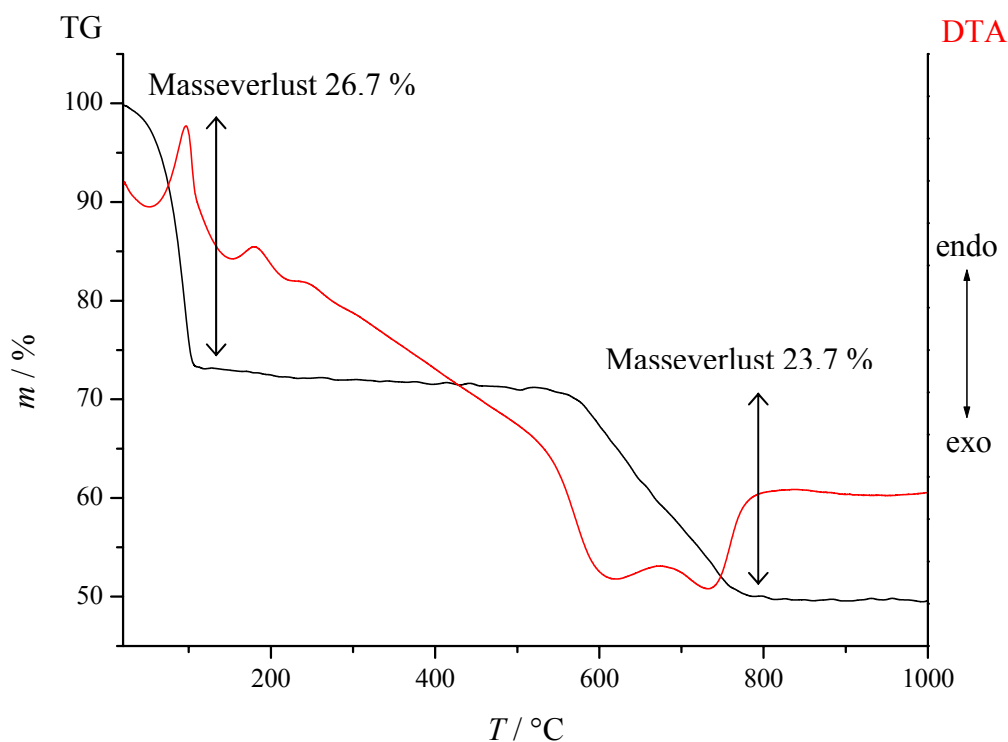


Abbildung 115: Thermogravimetrie (TG, schwarz) und Differentialthermoanalyse (DTA, rot) des Produktes mit einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 4.

6.5 Einfluss der Synthesedauer

Das Produkt der Synthese mit einem Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 20 zeigt nach einer Synthesedauer von 14 Tagen im Röntgen-Pulverdiffraktogramm zusätzlich zu den bei allen anderen strukturierten Produkten auftretenden Reflexen zwei weitere Reflexe bei $4.49^\circ 2\theta$ und $5.33^\circ 2\theta$ (siehe Abbildung 97, Kapitel 6.2). Auch die Stickstoffsorptionsmessung weist im Vergleich zu den anderen untersuchten Proben einen Unterschied auf, der auf ein mikroporöses Produkt deuten könnte, da die Porenweitenverteilung unregelmäßig ist (siehe Abbildung 103, Kapitel 6.2). Daher wurde zunächst vermutet, dass sich zusätzlich eine mikroporöse Phase bildet. Aus diesem Grund wurde die gleiche Synthese bei einer längeren Synthesedauer von 28 Tagen durchgeführt. Das Produkt dieser Synthese zeigt im Röntgen-Pulverdiffraktogramm die bekannten vier Reflexe, sowie einen weiteren scharfen Reflex von geringer Intensität bei $27.1^\circ 2\theta$. Da dieser Reflex nicht mit einem der zusätzlichen Reflexe aus der Synthese über kurze Reaktionszeit übereinstimmt, kann man nicht davon ausgehen, dass sich die gleiche Phase wie vorher ausbildet. Die IR-Spektren beider Produkte (kurze und lange Synthesezeit) sind identisch mit denen der strukturierten Produkte aus den anderen Synthesen. Bei der Stickstoffsorptionsmessung des Produktes mit längerer Synthesezeit tritt eine Typ IV-Isotherme auf. Der mittlere Porendurchmesser beträgt 81 \AA und ist damit genauso groß wie bei der Probe, die über einen kürzeren Zeitraum synthetisiert wurde. Die BET-Oberfläche nimmt mit $336.7 \text{ m}^2/\text{g}$ dagegen etwas ab. Ein deutlicher Unterschied tritt allerdings bei dem Porenvolumen der Probe auf: Bei einer kürzeren Synthesezeit beträgt das Porenvolumen des Produktes $0.98 \text{ cm}^3/\text{g}$, bei einer langen Synthesezeit weist das Produkt nur noch ein Porenvolumen von $0.08 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf. Möglicherweise bewirkt der hohe Ethylendiamingehalt eine Spaltung der Si-C-Bindung und damit die Bildung von unterschiedlichen mikroporösen Silica-Phasen, die die Poren der bestehenden mesoporösen Organosilica-Verbindung teilweise blockieren.

Das Produkt einer Synthese mit einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 4, das über einen Zeitraum von sieben Tagen hergestellt wurde, zeigt keine Veränderung der Sorptionseigenschaften im Vergleich zu einem Produkt der analogen über 14 Tage durchgeführten Synthesen (siehe Tabelle 20, Kapitel 6.2): In beiden Fällen beträgt der mittlere Porendurchmesser 75 \AA . Auch die BET-Oberflächen und die Porenvolumina unterscheiden sich kaum: Im Fall der Synthese über sieben Tage beträgt die BET-Oberfläche $420 \text{ m}^2/\text{g}$ und das Porenvolumen $0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$. Das Produkt der Synthese über 14 Tage besitzt eine BET-Oberfläche von $410 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvo-

lumen von $0.86 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dagegen weist eine Probe mit dem gleichen Verhältnis von Ethylendiamin zu BTEB, bei der die Synthesedauer 35 Tage betrug, Unterschiede in den Stickstoffsorptionsmessungen auf. Die Sorptionsisothermen scheinen aus zwei Hysteresen zusammengesetzt zu sein, und die Porenweitenverteilung ist dementsprechend bimodal (siehe Abbildung 116 und Abbildung 117). Man erkennt zwei Maxima, wobei das erste Maximum deutlich intensiver ist und bei 59 \AA auftritt, das zweite weniger intensive Maximum dagegen bei 116 \AA . Die BET-Oberfläche mit $436 \text{ m}^2/\text{g}$ und das Porenvolumen mit $0.87 \text{ cm}^3/\text{g}$ bleiben jedoch in der gleichen Größenordnung wie bei den Proben, die über einen Zeitraum von 14 Tagen synthetisiert wurden. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme und IR-Spektren aller Proben, die mit einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von $1 : 4$ in verschiedenen Zeiträumen synthetisiert wurden, weisen keine Besonderheiten auf und gleichen den Untersuchungen der strukturierten Proben, die über einen Zeitraum von 14 Tagen synthetisiert wurden (siehe Abbildung 97 und Abbildung 98, Kapitel 6.2).

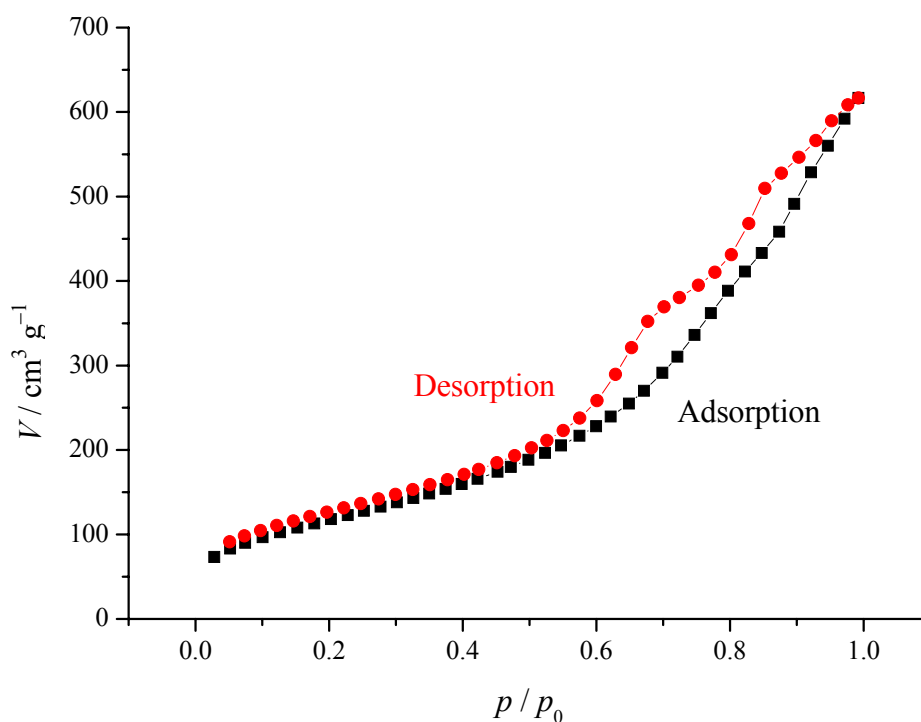


Abbildung 116: Stickstoffsorptionsisothermen des strukturierten Produktes, das mit einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von $1 : 4$ bei einer Synthesedauer von 35 Tagen hergestellt wurde. Die BET-Oberfläche beträgt $436 \text{ m}^2/\text{g}$.

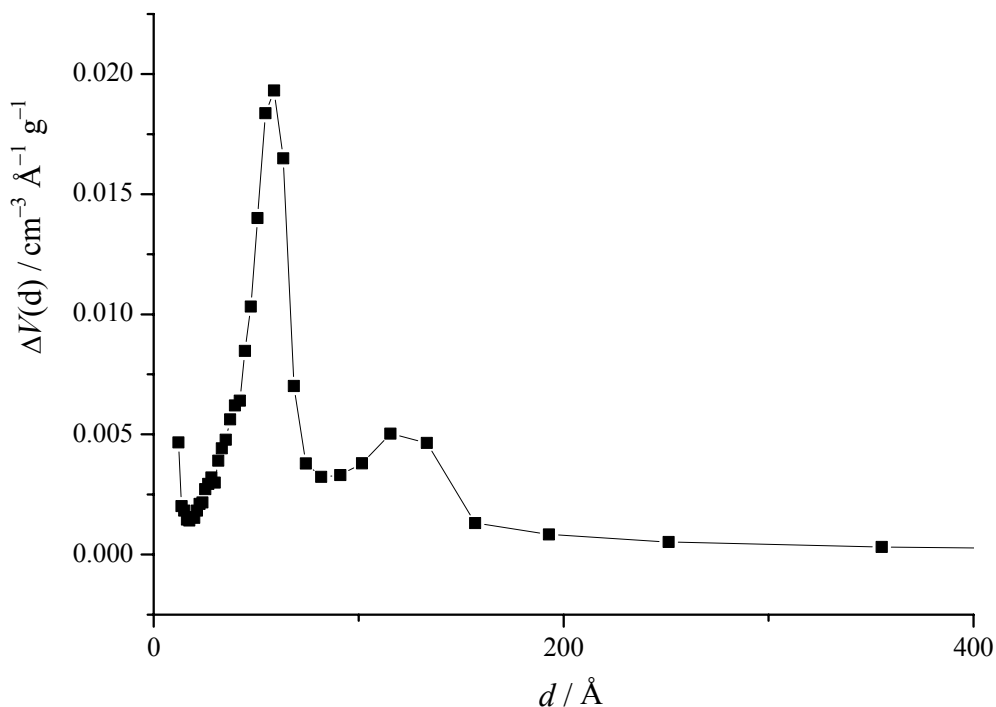


Abbildung 117: Porenweitenverteilung des strukturierten Produktes, das mit einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 4 bei einer Synthesedauer von 35 Tagen hergestellt wurde.

Einige Ansätze mit unterschiedlichem Ethylendiamingehalt wurden statt für 14 Tage 19 Tage bei 150 °C im Ofen belassen. Trotzdem zeigen diese Ansätze die gleiche Strukturierung im Röntgen-Pulverdiffraktogramm wie die Ansätze, die nur 14 Tage im Ofen belassen wurden. Auch die IR-Spektren sind identisch. Unterschiede ergeben sich jedoch in den Sorptionseigenschaften der Produkte (siehe auch Kapitel 6.2). In Tabelle 22 und Tabelle 23 sind die in Kapitel 6.2 diskutierten Sorptionseigenschaften der Produkte, die bei verschiedenen molaren Verhältnissen zwischen BTEB und Ethylendiamin hergestellt wurden, erneut dargestellt, diesmal jedoch getrennt nach der Synthesedauer. Tabelle 22 zeigt die Ergebnisse für die Produkte, die nach einer Synthesedauer von 14 Tagen erhalten wurden, in Tabelle 23 sind die Ergebnisse für die Produkte, die nach einer Synthesedauer von 19 Tagen isoliert wurden, aufgeführt.

6. Periodisch mesoporöse Organosilica-Materialien

Tabelle 22: Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen an strukturierten Produkten, dargestellt mit unterschiedlichen Verhältnissen von BTEB zu Ethylendiamin bei einer Synthesedauer von 14 Tagen.

Molare Verhältnisse		BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Mittlerer Porendurchmesser (BJH) / Å	Porenvolumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
BTEB	<i>en</i>			
1	8	404	59	0.77
1	4	411	75	0.86
1	3	403	69	0.81
1	2	416	63	0.80

Tabelle 23: Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen an strukturierten Produkten, dargestellt mit unterschiedlichen Verhältnissen von BTEB zu Ethylendiamin bei einer Synthesedauer von 19 Tagen.

Molare Verhältnisse		BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Mittlerer Porendurchmesser (BJH) / Å	Porenvolumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
BTEB	<i>en</i>			
1	20	486	81	0.98
1	9.8	640	82	1.42
1	6.6	505	82	1.25
1	5	382	83	0.89
1	1	442	69	0.88
1	0.5	482	63	0.88

Bei den Proben, die über 19 Tage synthetisiert wurden, treten Schwankungen in den Sorptionseigenschaften auf. Bei den vier Proben, die mit molaren Verhältnissen zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 20, 1 : 9.8, 1 : 6.6 und 1 : 5 hergestellt wurden, liegt der mittlere Porendurchmesser zwischen 81 Å und 83 Å und ist damit höher als bei den Proben, die über 14 Tage synthetisiert wurden. Bei drei dieser Verbindungen (molare Verhältnisse von 1 : 20, 1 : 9.8 und 1 : 6.6) sind auch die Porenvolumina und BET-Oberflächen höher. Die beiden anderen Verbindungen, die über 19 Tage synthetisiert wurden, zeigen aber keine erhöhten Werte.

Aus diesen Ergebnissen kann kein einfacher Rückschluss auf einen Einfluss der Synthesedauer auf die Sorptionseigenschaften der Produkte gezogen werden. Eine längere Synthesedauer als 14 Tage scheint sich zwar auf die Sorptionseigenschaften der Produkte auszuwirken, aber es treten je nach Bedingungen Verbesserungen oder Verschlechterungen der Sorptionseigenschaften auf. Bei einer stark verlängerten Synthesedauer von 14 Tage auf 35 Tage scheinen sich allerdings zusätzliche Poren auszubilden, deren Porendurchmesser fast doppelt so groß ist wie jener der Poren des ursprünglichen Materials. Möglicherweise werden während der langen Synthesedauer Porenwände zer-

stört, so dass aus mehreren kleinen Poren jeweils eine größere Pore entsteht. Wie bereits in Kapitel 6.2 erläutert, muss allerdings auch hierbei berücksichtigt werden, dass die Werte der mittleren Porendurchmesser fehlerbehaftet sein können, da sie mit Hilfe der BJH-Methode bestimmt wurden.

Die Strukturierung der Materialien wird dagegen durch die Synthesedauer bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C nicht beeinflusst, soweit sich dies durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie feststellen lässt. Nur die Synthese mit dem höchsten Ethylendiaminanteil weist Unterschiede im Röntgen-Pulverdiffraktogramm auf, die aber auf ein unerwünschtes, mikroporöses Nebenprodukt hindeuten.

Bei Reaktionstemperaturen, die sich außerhalb des für die Synthese günstigen Bereiches bewegen, kann eine Abhängigkeit des Produktes von der Synthesedauer beobachtet werden (siehe Kapitel 6.3). Bei einer Synthesetemperatur von 175 °C und einer Synthesedauer von 21 Tagen statt 14 Tagen tritt eine Zersetzung der Organosilica-Verbindung auf, verbunden mit der zunehmenden Bildung einer reinen Silica-Phase. Dies ist jedoch nicht ungewöhnlich, da ab dieser Temperatur eine Spaltung der Si-C-Bindung eintritt, die mit steigender Synthesedauer weiter fortschreitet.

6.6 Einfluss verschiedener Amine

Als ein weiterer Parameter der Synthese von Organosilica-Verbindungen wurde der Einfluss des Ethylendiamins untersucht. Dabei stellte sich die Frage, ob das Ethylendiamin essentiell für die Ausbildung der bisher beobachteten Struktur ist und damit die Rolle eines SDAs übernimmt oder ob es nur für eine gewisse Alkalinität der Lösung sorgt, die notwendig ist, um die Hydrolyse des Eduktes zu katalysieren. Daher wurde die Ethylendiaminlösung durch KOH-Lösung ersetzt und ein molares Verhältnis zwischen BTEB und KOH von 1 : 4 gewählt. Bei der Synthese mit KOH konnte kein Produkt erhalten werden, das Reaktionsgemisch blieb bis zum Ende der Reaktionszeit flüssig. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass das Ethylendiamin oder andere ähnliche Moleküle entscheidend für die erfolgreiche Synthese der strukturierten Organosilica-Verbindungen sind.

Daraus ergibt sich die Frage, ob auch andere Amine in der Lage sind, in Verbindung mit BTEB derartige Produkte zu bilden. Es wurden daraufhin Synthesen mit verschiedenen Aminen anstelle von Ethylendiamin durchgeführt. Dazu wurde – analog zu den Synthesen mit Ethylendiamin – jeweils eine zweimolare wässrige Lösung des Amins eingesetzt. Wenn sich das Amin nicht in Wasser löste, wurde eine entsprechende

Suspension verwendet. Die molaren Verhältnisse zwischen BTEB und dem eingesetzten Amin betragen bei allen Synthesen 1 : 4. Folgende Amine wurden verwendet:

- N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propylamin
- 2-Aminobiphenyl
- Anilin
- 4-Aminoacetophenon
- 6-Aminohexansäure
- 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure

N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propylamin wurde ausgewählt, da es sich um ein sehr verzweigtes Amin handelt und so die Möglichkeit besteht, dass sich aus sterischen Gründen eine andere Strukturierung ausbildet. Die beiden aromatischen Amine 2-Aminobiphenyl und Anilin wurden verwendet, da sie mit dem Benzolring des BTEB wechselwirken und damit möglicherweise einen besonderen Einfluss auf die Strukturierung nehmen können. Die drei weiteren Amine wurden aufgrund ihrer verschiedenen funktionellen Gruppen eingesetzt. Dadurch können sich einerseits spezifische Wechselwirkungen mit der Organosilica-Verbindung ergeben, andererseits lassen sich diese Gruppen gut mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachweisen, falls sie im Produkt eingelagert sein sollten.

Die Synthesen mit den Aminen N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propylamin, 2-Aminobiphenyl und 6-Aminohexansäure führten zu den gleichen strukturierten Produkten wie die Synthesen mit Ethylendiamin. Man beobachtete die gleichen Röntgen-Pulverdiffraktogramme wie im Falle aller anderen strukturierten Produkte (siehe Abbildung 97, Kapitel 6.2). In den IR-Spektren der Produkte konnten die verwendeten Amine nicht eindeutig nachgewiesen werden.

In Abbildung 118 ist das IR-Spektrum des Produktes im Vergleich mit dem IR-Spektrum der reinen 6-Aminohexansäure dargestellt. Es zeigt bei 2940 cm^{-1} und 2869 cm^{-1} schwache Banden von aliphatischen C–H-Valenzschwingungen, die bei den anderen Organosilica-Materialien nicht auftraten und somit ein Hinweis darauf sein können, dass geringe Mengen des Amins in die Poren des Produkts eingelagert sind. Auch die Banden der aromatischen C=C-Schwingungen bei 1634 cm^{-1} , 1555 cm^{-1} und 1381 cm^{-1} sind bei diesem Produkt etwas stärker ausgeprägt als bei den anderen Organosilica-Verbindungen.

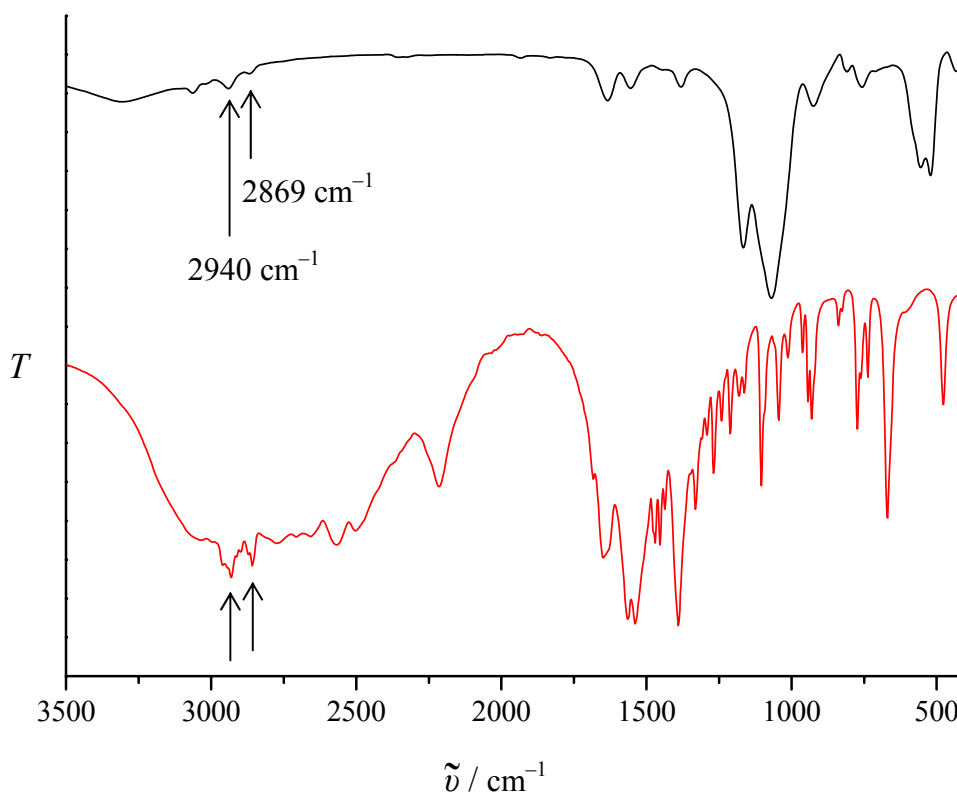


Abbildung 118: IR-Spektrum des mit 6-Aminohexansäure dargestellten Produktes (schwarz) im Vergleich zum IR-Spektrum der reinen 6-Aminohexansäure (rot).

Das Produkt der Synthese mit Anilin anstelle von Ethylendiamin unterscheidet sich von den anderen Produkten. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm weist zwar jene vier Reflexe auf, die auch alle anderen strukturierten Proben zeigen. Ein Unterschied ergibt sich jedoch im IR-Spektrum des Produktes. Man erkennt die für die strukturierten Produkte typischen Banden, aber auch schwache zusätzliche Banden und eine breite Schulter bei etwa 3600 cm^{-1} , die auf Anilin zurückgeführt werden können. In Abbildung 119 ist das IR-Spektrum des Produktes im Vergleich mit einem strukturierten Produkt, das mit Ethylendiamin synthetisiert wurde, dargestellt. Die Banden, die bei dem mit Ethylendiamin synthetisierten Produkt nicht auftreten und nach einem Vergleich mit der Literatur [SDOC06] dem Anilin zugeordnet werden konnten, sind mit einem Pfeil gekennzeichnet. Daraus lässt sich schließen, dass das Anilin in geringen Mengen in die Struktur eingeschlossen wurde.

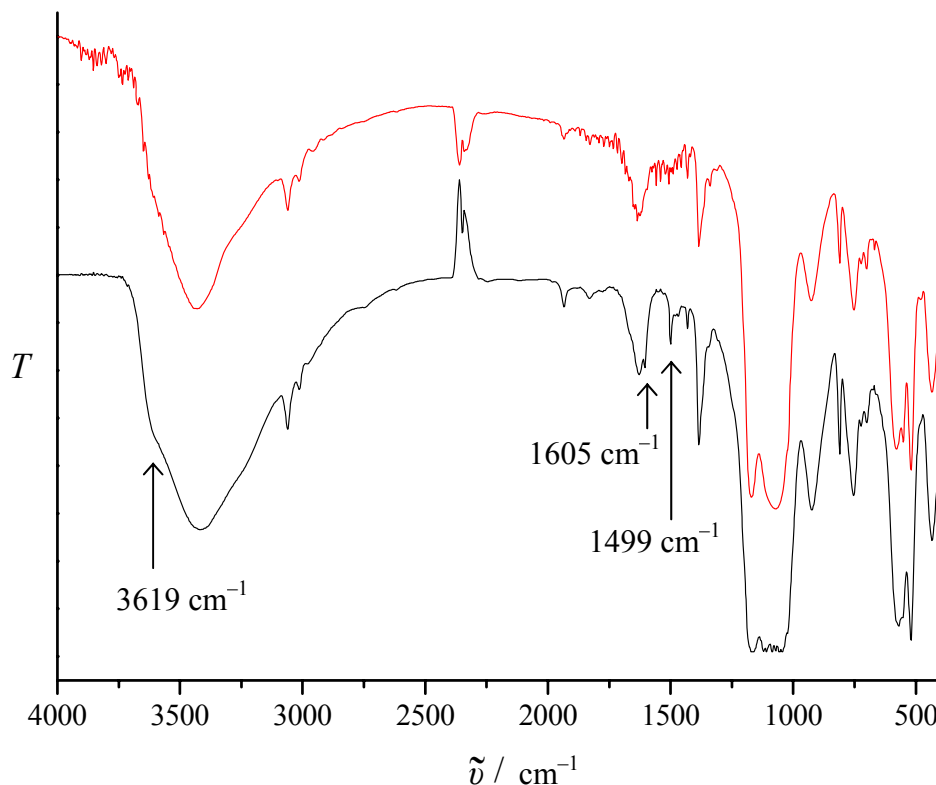


Abbildung 119: IR-Spektrum des mit Anilin dargestellten Produktes (schwarz) im Vergleich zum IR-Spektrum eines mit Ethylendiamin dargestellten Produktes (rot). Die mit Pfeilen gekennzeichneten Banden lassen sich auf Anilin zurückführen.

Ähnliche Ergebnisse erhält man aus der Synthese mit 4-Aminoacetophenon als Amin. Das Produkt wies drei verschiedene Bestandteile auf: ein gelbes Pulver, glasartige, farblose Partikel und glasartige Partikel mit gelblichen Einschlüssen. Zunächst wurde das gesamte Produktgemisch mit Hilfe von IR-Spektroskopie und Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. Sowohl das Röntgen-Pulverdiffraktogramm als auch das IR-Spektrum (siehe Abbildung 119 und Abbildung 121) gleichen den strukturierten Produkten der bisherigen Synthesen, weisen jedoch auch weitere Signale auf. Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm erkennt man zusätzliche Reflexe, die mit den Reflexen des reinen 4-Aminoacetophenons übereinstimmen, das ebenfalls vermessen wurde (siehe Abbildung 120). Auch die zusätzlichen Banden im IR-Spektrum stimmen mit dem IR-Spektrum des reinen festen 4-Aminoacetophenons überein (siehe Abbildung 121). Beides deutet daraufhin, dass im Produktgemisch reines Amin vorliegt, das nicht durch Waschen mit Wasser entfernt wurde.

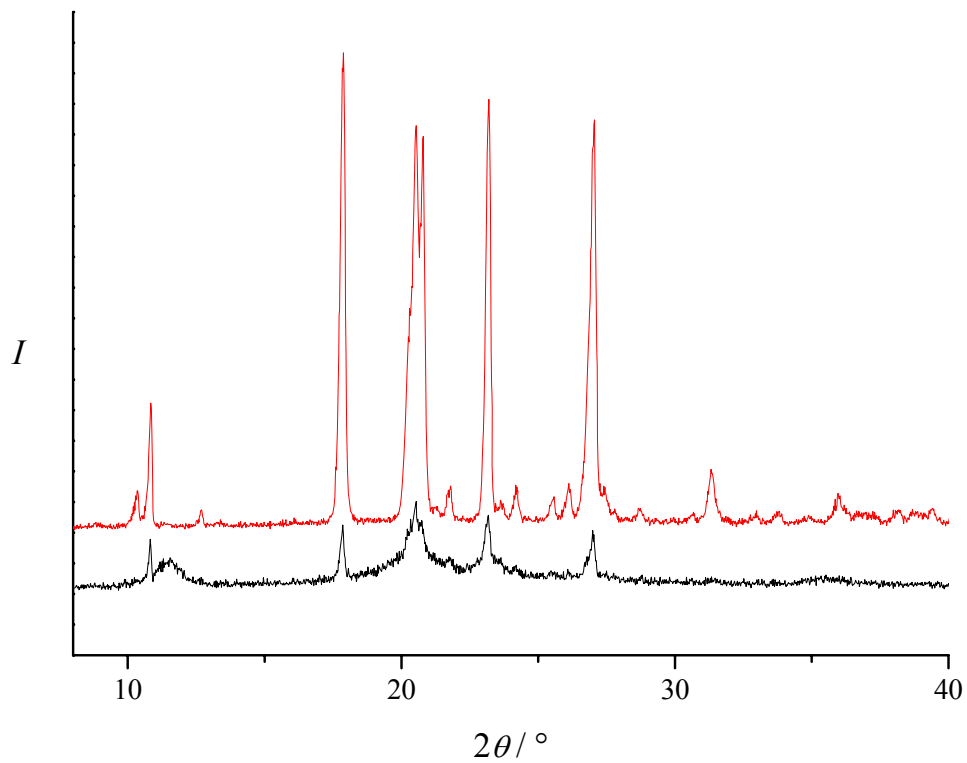


Abbildung 120: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des mit 4-Aminoacetophenon dargestellten Produktes (schwarz) im Vergleich mit dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm des reinen 4-Aminoacetophenons (rot).

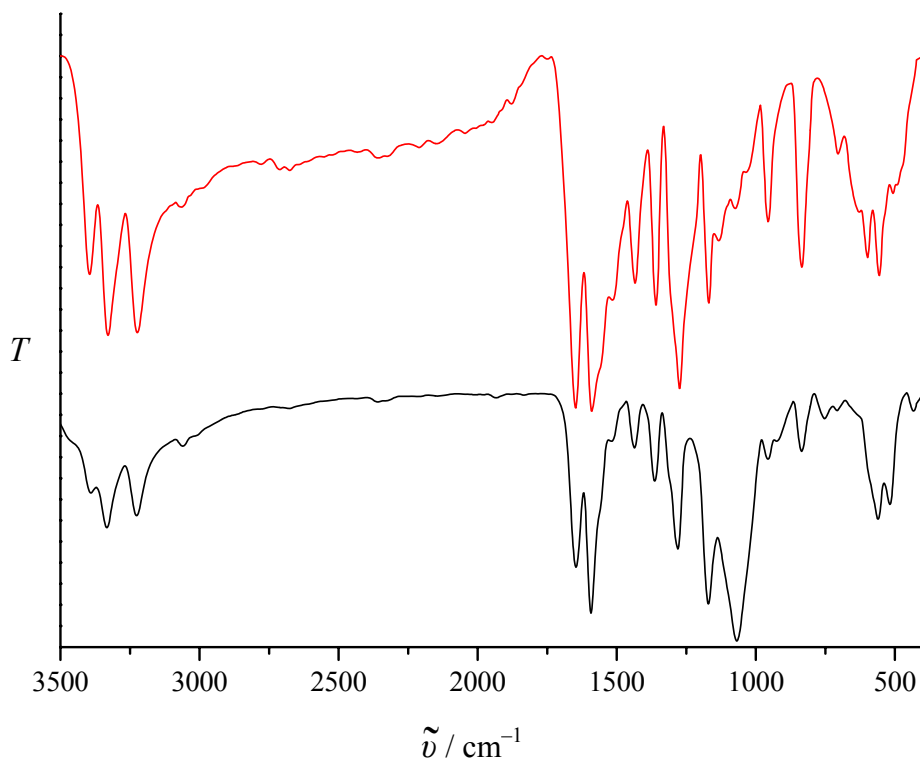


Abbildung 121: IR-Spektrum des mit 4-Aminoacetophenon dargestellten Produktes (schwarz) im Vergleich mit dem IR-Spektrum des reinen 4-Aminoacetophenons (rot).

Daraufhin wurden die einzelnen Komponenten des Produktgemisches voneinander getrennt und untersucht. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm und das IR-Spektrum des gelben Pulvers stimmen mit den entsprechenden Daten des reinen 4-Aminoacetophenons überein, so dass man daraus schließen kann, dass es sich bei dem gelben Pulver um nicht umgesetztes 4-Aminoacetophenon handelt. Auch bei den gelben Einschlüssen in den glasartigen Partikeln handelt es sich demnach um 4-Aminoacetophenon. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm der glasartigen Partikel ohne Einschlüsse zeigt die gleichen Reflexe wie bei allen bisher synthetisierten strukturierten Produkten. Es treten keine Reflexe des reinen 4-Aminoacetophenons auf. Dagegen erkennt man im IR-Spektrum zusätzlich zu den Banden, die bei allen strukturierten Produkten auftraten, Banden des Amins. In Abbildung 122 ist das IR-Spektrum der glasartigen Partikel ohne Einschlüsse im Vergleich mit dem IR-Spektrum des reinen 4-Aminoacetophenons dargestellt. Es ist demnach gelungen, das Amin in die bekannte Struktur einzulagern.

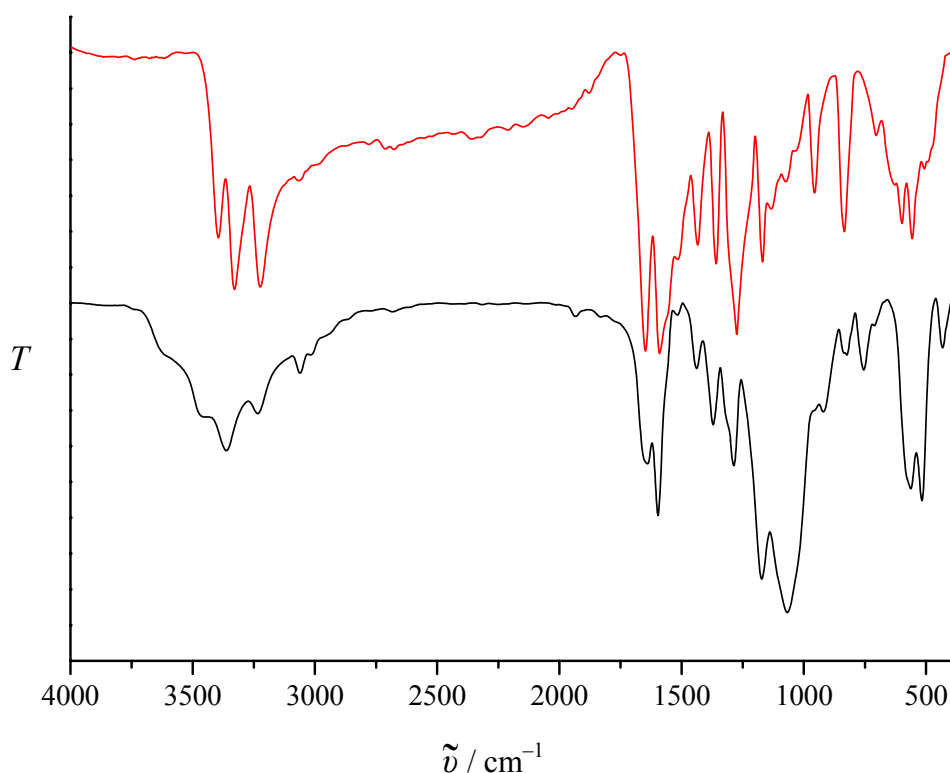


Abbildung 122: IR-Spektrum der glasartigen Partikel ohne Einschlüsse des mit 4-Aminoacetophenon dargestellten Produktes (schwarz) im Vergleich mit dem IR-Spektrum des reinen 4-Aminoacetophenons (rot).

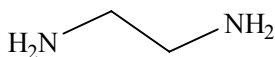
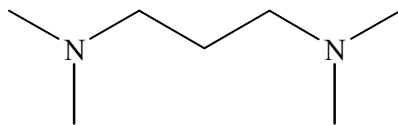
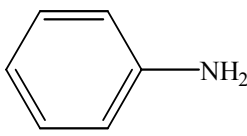
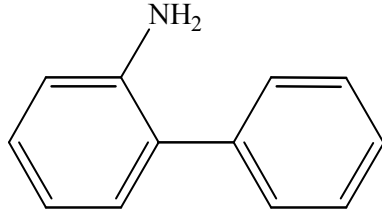
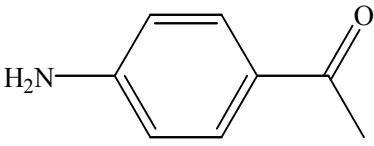
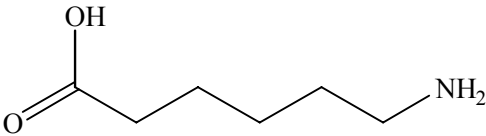
Die Synthese, die mit 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure als Amin durchgeführt wurde, führte zu völlig anderen Ergebnissen. Bei dem Produkt handelte es sich um ungleichmäßig geformte, stäbchenartige, rotbraune Partikel. Glasartige Partikel wie bei

den anderen Materialien traten nicht auf. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes weist nur zwei schwache, sehr breite Reflexe bei $18.5^\circ 2\theta$ und $21.5^\circ 2\theta$ auf und zeigt nicht die charakteristischen Reflexe der anderen strukturierten Verbindungen. Auch Reflexe der 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure sind nicht erkennbar, so dass es sich bei dem Produkt nicht um unreaktiertes Amin handeln kann. Im IR-Spektrum erkennt man allerdings die charakteristischen Banden der Si–O–Si- und Si–C-Schwingungen. Zusätzlich treten andere Banden auf, die vermutlich auf die 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure zurückzuführen sind. Die Stickstoffsorptionsmessungen an diesem Produkt ergaben keine Isothermen, die sich auf ein poröses Material zurückführen lassen. Es konnte demnach bei der Synthese mit 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure kein mesoporöses, strukturiertes Organosilica-Material erhalten werden. Es ist eher davon auszugehen, dass es sich bei dem Produkt um Zersetzungsprodukte der Edukte handelt.

Die Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen an den strukturierten Produkten, die mit unterschiedlichen Aminen dargestellt wurden, sind in Tabelle 24 dargestellt. Es wird aus diesen Untersuchungen deutlich, dass verschiedene Amine die Sorptionseigenschaften der Organosilica-Verbindungen in unterschiedlicher Weise beeinflussen. Das N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propylamin ist zwar stärker verzweigt und etwas länger als das bisher eingesetzte Ethylendiamin, aber im Vergleich zu den anderen eingesetzten Aminen ist es dem Ethylendiamin am ähnlichsten. Dies wird auch anhand der Sorptionseigenschaften des Produktes deutlich, das mit N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propylamin dargestellt wurde. Der mittlere Porendurchmesser mit 69 \AA , die BET-Oberfläche mit $426 \text{ m}^2/\text{g}$ und das Porenvolumen mit $0.84 \text{ cm}^3/\text{g}$ liegen im Bereich der mit Ethylendiamin synthetisierten Produkte. Deutliche Unterschiede treten bei den Produkten auf, die mit aromatischen Aminen dargestellt wurden. Bei Verwendung von Anilin besitzt das synthetisierte Produkt eine geringere BET-Oberfläche von $268 \text{ m}^2/\text{g}$, aber einen etwas höheren mittleren Porendurchmesser von 83 \AA . Bei Verwendung von 2-Aminobiphenyl sind sowohl BET-Oberfläche mit $573 \text{ m}^2/\text{g}$ als auch der mittlere Porendurchmesser mit 102 \AA höher als bei Verwendung von Ethylendiamin. Das Porenvolumen verdoppelt sich fast auf $1.61 \text{ cm}^3/\text{g}$. Wird 4-Aminoacetophenon anstelle von Ethylendiamin eingesetzt, nehmen die BET-Oberfläche mit $159 \text{ m}^2/\text{g}$, der mittlere Porendurchmesser mit 69 \AA und das Porenvolumen mit $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ stark ab und sind geringer als bei der Verwendung von Ethylendiamin. Bei der Verwendung von 6-Aminohexansäure beträgt der mittlere Porendurchmesser nur noch 63 \AA und nimmt damit weiter ab, während die BET-Oberfläche mit $313 \text{ m}^2/\text{g}$ und das Porenvolumen mit $0.57 \text{ cm}^3/\text{g}$ zuneh-

men und in einem ähnlichen Bereich liegen wie bei dem Produkt, das mit Anilin synthetisiert wurde.

Tabelle 24: Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen von Organosilica-Verbindungen, dargestellt mit verschiedenen Aminen.

Amin	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Mittlerer Porendurchmesser / Å	Porenvolumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
 Ethyldiamin	410	75	0.86
 N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propylamin	426	69	0.84
 Anilin	268	83	0.59
 2-Aminobiphenyl	573	102	1.61
 4-Aminoacetophenon	159	69	0.28
 6-Aminohexansäure	313	63	0.57

^a Als Referenzverbindung wurde das Produkt einer Synthese mit einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Ethyldiamin von 1 : 4 ausgewählt, die für 14 Tage bei 150 °C durchgeführt wurde.

Aus diesen Synthesen lässt sich schließen, dass Amine zur Synthese der strukturierten Organosilica-Verbindungen notwendig sind, dass jedoch verschiedene Arten von Aminen eingesetzt werden können, die dann die Sorptionseigenschaften des Produktes bestimmen. Es wird ein Zusammenhang zwischen den verschiedenen funktionellen Gruppen der eingesetzten Amine und den Oberflächeneigenschaften der damit synthetisierten Produkte deutlich: Die einfachen Amine, die außer ihrem aliphatischen oder aromatischen Rest und der Aminogruppe keine zusätzlichen funktionellen Gruppen besitzen (Ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propylamin, Anilin, 2-Aminobiphenyl), bilden mit zunehmender Größe des Amins Produkte mit einem größeren mittleren Porendurchmesser aus. Auch die BET-Oberfläche und das Porenvolumen nehmen zu. Dies lässt sich möglicherweise darauf zurückführen, dass diese Amine einerseits mit ihrer Aminogruppe und andererseits (wenn vorhanden) mit ihrem aromatischen Rest Wechselwirkungen mit dem hydrolysierten Edukt eingehen, dadurch bei der Bildung des Produktes in die Poren eingelagert werden und so die Größe der Poren bestimmen. Die Amine werden beim anschließenden Waschen des Produktes aus den Poren entfernt. Eine Ausnahme bildet dabei das Produkt, das mit Anilin dargestellt wurde. Das IR-Spektrum dieses Produktes weist Banden des Anilins auf (siehe Abbildung 119). Man kann also davon ausgehen, dass im Gegensatz zu den anderen verwendeten Aminen in diesem Fall noch geringe Mengen Anilin in den Poren des Produktes adsorbiert sind, was zu einer Verringerung der BET-Oberfläche und des Porenvolumens führt. Dies lässt sich einerseits darauf zurückführen, dass Anilin schlecht wasserlöslich ist und deswegen durch Waschen mit Wasser nicht gut aus den Poren zu entfernen ist, andererseits könnten die aromatischen Systeme des Anilins mit denen des Produktes Wechselwirkungen eingehen, die zu einer stärkeren Adsorption des Amins in den Poren führt.

Bei den Materialien, die mit Aminen hergestellt wurden, welche außer ihrem aliphatischen oder aromatischen Rest und der Aminogruppe weitere funktionelle Gruppen tragen (4-Aminoacetophenon, 6-Aminohexansäure), tritt ebenfalls der Effekt auf, dass das Material mit dem größten mittleren Porendurchmesser mit Hilfe des größten Aminmoleküls (4-Aminoacetophenon) gebildet wurde. Allerdings ist der Porendurchmesser dieser Verbindung mit 69 Å deutlich geringer als beispielsweise der Porendurchmesser des mit Anilin dargestellten Produktes mit 83 Å. Das Produkt, das mit 6-Aminohexansäure synthetisiert wurde, weist mit 63 Å den geringsten Porendurchmesser der mit unterschiedlichen Aminen dargestellten Materialien auf. Auch bei diesen Verbin-

dungen ist zu vermuten, dass das jeweilige Amin Wechselwirkungen mit dem hydrolysierten Edukt eingeht, dadurch bei der Bildung des Produktes in die Poren eingelagert wird und so die Größe der Poren bestimmt. Aufgrund der größeren Anzahl an funktionellen Gruppen sind die Wechselwirkungen jedoch stärker als bei den einfachen Aminen, die außer ihrem aliphatischen oder aromatischen Rest und der Aminogruppe keine zusätzlichen funktionellen Gruppen besitzen, was vermutlich zu Materialien mit geringeren mittleren Porendurchmessern führt.

Das Produkt, das mit 6-Aminohexansäure synthetisiert wurde, weist außerdem auch ein geringeres Porenvolumen und eine geringere BET-Oberfläche auf als die Produkte, die mit den einfachen Aminen synthetisiert wurden (siehe Tabelle 24). Die 6-Aminohexansäure ist aufgrund ihrer funktionellen Gruppen hydrophiler als einfache Amine, so dass das Molekül einerseits bei der Produktbildung stärkere Wechselwirkungen mit den Silanolgruppen des hydrolysierten Eduktes eingehen kann, aber andererseits ebenfalls mit Silanolgruppen an der Oberfläche des gebildeten Organosilica-Materials wechselwirken kann. Das Amin ist durch IR-Spektroskopie innerhalb des Produktes zwar nicht mehr eindeutig nachzuweisen, im IR-Spektrum sind aber Banden von aliphatischen CH-Valenzschwingungen erkennbar (siehe Abbildung 118). Es ist daher möglich, dass geringe Mengen der 6-Aminohexansäure in den Poren des Organosilica-Materials adsorbiert sind, die durch Waschen nicht vollständig entfernt wurden und damit die BET-Oberfläche des Materials verringern.

Das 4-Aminoacetophenon besitzt ebenfalls außer der Aminogruppe noch eine weitere funktionelle Gruppe, mit der es stärkere Wechselwirkungen mit den Silanolgruppen des hydrolysierten Eduktes eingehen kann. Außerdem können möglicherweise Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Systemen des 4-Aminoacetophenons und des Eduktes auftreten. Dies zeigt sich vermutlich darin, dass der mittlere Porendurchmesser geringer ist als im Fall des mit Anilin synthetisierten Produktes, obwohl beide Amine einen aromatischen Ring tragen. Im Vergleich zu dem mit 6-Aminohexansäure synthetisierten Produkt ist der Porendurchmesser wegen des aromatischen Ringes jedoch etwas größer (siehe Tabelle 24). Gleichzeitig führen die Wechselwirkungen möglicherweise dazu, dass sich das 4-Aminoacetophenon schlechter aus den Poren des Materials entfernen lässt. Außerdem ist es nur schlecht wasserlöslich. Daher ist die BET-Oberfläche des Produktes und das Porenvolumen am geringsten im Vergleich zu den anderen mit unterschiedlichen Aminen synthetisierten Produkten, da die Poren vermutlich zum Teil mit den Aminmolekülen belegt und damit für die Stickstoffsorp-

tionsmessung nur noch begrenzt zugänglich sind. Aus diesem Grund ist das Amin auch durch IR-Spektroskopie im Produkt nachweisbar.

Man kann aus diesen Untersuchungen schließen, dass die Größe der Poren und die Oberfläche des Produkts durch die Größe und die Art des Amins beeinflusst werden. Dadurch, dass offensichtlich sowohl die Art und die Anzahl der funktionellen Gruppen, als auch die Größe der Aminmoleküle einen Einfluss auf die Porengröße nehmen, kann man vermuten dass die Wechselwirkungen zwischen den Aminen und der Silica-Oberfläche eine wichtige Rolle für den Mechanismus der Produktbildung spielen. Andererseits sind aber auch die Wechselwirkungen der Aminmoleküle untereinander von Bedeutung, da es wahrscheinlich ist, dass sich die Amine im Verlauf der Synthese ähnlich den Tensiden zu Aggregaten zusammenlagern und so in der Lage sind, die Bildung von Poren mit Durchmessern im mesoporösen Bereich zu steuern. Die ursprünglich als Base eingesetzten Amine übernehmen damit im weitesten Sinne eine Funktion als SDA in der Synthese. Durch geeignete Wahl der funktionellen Gruppen des Amins lassen sich eventuell die Eigenschaften der Organosilica-Produkte steuern.

6.7 Einfluss der Hydrothermalbedingungen

Die bisher in der Literatur beschriebenen Organosilica-Verbindungen wurden meist nicht unter hydrothermalen Bedingungen dargestellt, sondern unter Normaldruck bei Raumtemperatur oder durch druckloses Erhitzen auf maximal 95 °C (siehe Kapitel 3). Daher sollte nun untersucht werden, ob die in dieser Arbeit dargestellten strukturierten Produkte auch unter nicht-hydrothermalen Bedingungen synthetisiert werden können. Dafür wurde zunächst eine Synthesevorschrift von Inagaki *et al.* [IGOT 02] ausgewählt, die mit BTEB als Edukt zu einem Produkt mit kristallähnlichen Porenwänden führt, das eine regelmäßige Anordnung von Benzol- und Si–O–Si-Einheiten aufweist und mesoporös ist (siehe Kapitel 3.2.3.2). Die Vorschrift wurde mit einer Ausnahme übernommen: Die Base NaOH wurde durch eine äquivalente Menge an Ethylendiamin ersetzt. Das Produkt bestand aus einem farblosen Pulver. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes erweckte zunächst den Eindruck, dass eine vollständig kristalline Struktur vorläge. Ein Vergleich mit dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm des als SDA eingesetzten Tensids zeigte jedoch, dass es sich dabei um jenes handelte. Das Produkt wurde daraufhin gemäß der Vorschrift nach Inagaki *et al.* mit einem Gemisch aus Ethanol und Salzsäure extrahiert, um herauszufinden, ob das Produkt tatsächlich ausschließlich aus dem Tensid besteht oder ob im dargestellten Röntgen-Pulverdiffraktogramm die Refle-

xe des Tensids möglicherweise vorhandene Reflexe einer gebildeten Organosilica-Verbindung überlagert haben. Abbildung 123 zeigt einen Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte vor und nach der Extraktion mit dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Tensids. Zur Verdeutlichung ist das Diffraktogramm des extrahierten Produktes in Abbildung 124 noch einmal vergrößert dargestellt.

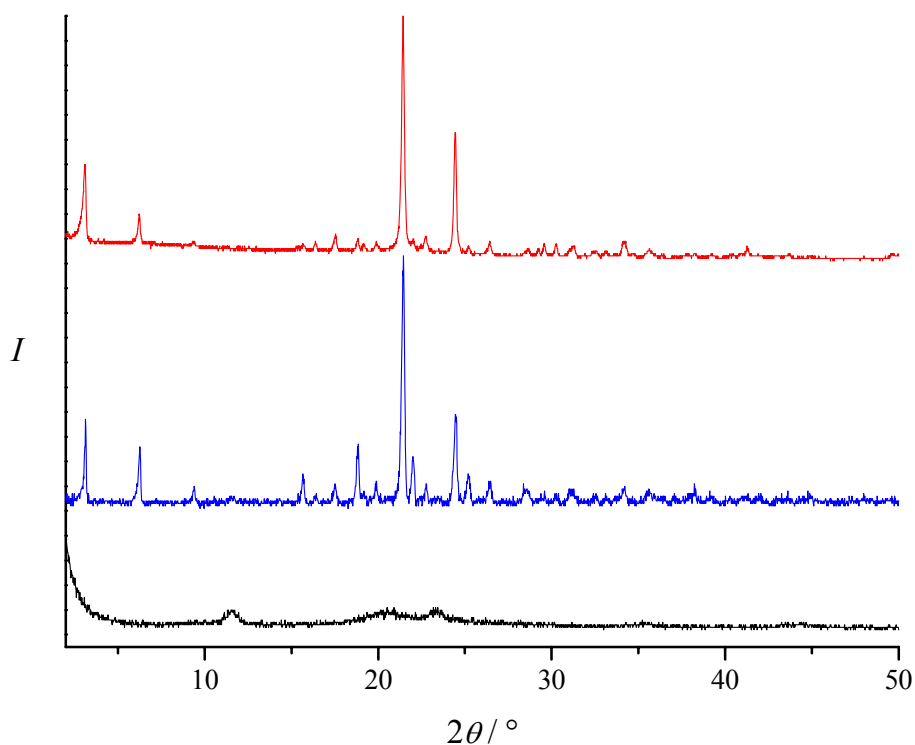


Abbildung 123: Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Produkts, synthetisiert nach Inagaki *et al.* [IGOT02], vor der Extraktion (blau) und nach der Extraktion (schwarz) im Vergleich mit dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm des als SDA eingesetzten Tensids (rot).

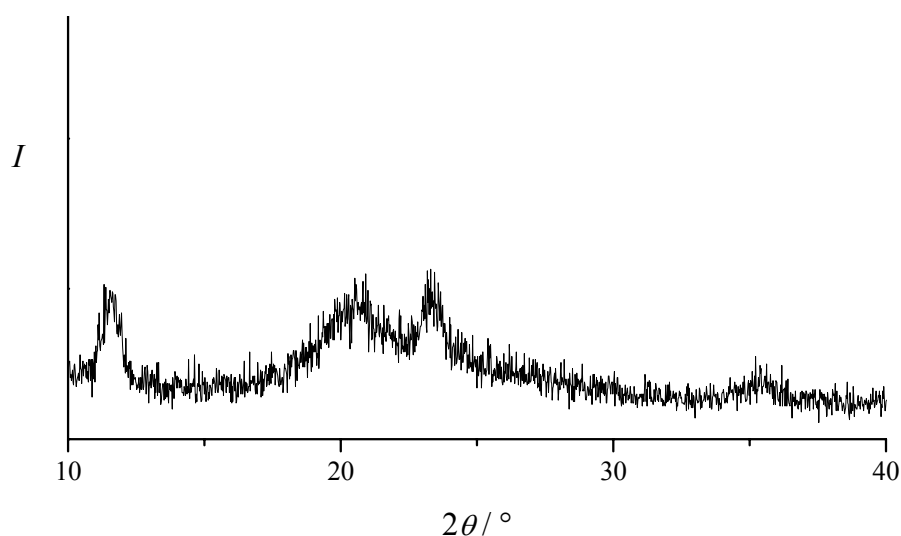


Abbildung 124: Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Produkts, synthetisiert nach Inagaki [IGOT02], nach der Extraktion.

Die Diffraktogramme zeigen, dass das Produkt nach der Entfernung des Tensids durch Extraktion die gleiche Strukturierung aufweist wie die Produkte der Hydrothermalsynthesen mit Ethylendiamin als Base. Auch im IR-Spektrum treten die gleichen Banden auf. Allerdings zeigt die Stickstoffsorptionsmessung des Produktes eine Typ I-Isotherme mit einer schwach ausgeprägten Hysterese, so dass es sich eher um eine mikroporöse Verbindung mit einem geringen Anteil an Mesoporen handelt. Die Porenweitenverteilung des Produktes ist völlig uneinheitlich, so dass kein mittlerer Porendurchmesser des Produktes angegeben werden kann. Auffällig ist jedoch, dass das Produkt trotzdem eine sehr hohe BET-Oberfläche von $887 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzt. Diese Ergebnisse zeigen, dass es zwar möglich ist, die bekannte Strukturierung auch unter nicht hydrothermalen Synthesebedingungen zu erhalten, aber das entstehende Produkt weist nicht die gleichen mesoporösen Eigenschaften mit einer regelmäßigen Anordnung der Poren auf.

Es wurden weitere Synthesen unter nicht-hydrothermalen Bedingungen durchgeführt und zum Vergleich Reaktionsmischungen analog der Synthesen unter hydrothermalen Bedingungen gewählt. Die Synthesetemperaturen sollten dabei eine Temperatur von 95 °C nicht überschreiten. Die erhaltenen Produkte bestanden aus braun gefärbtem Pulver und ebenfalls braun gefärbten, glasartigen Splittern. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme (siehe Abbildung 125) und IR-Spektren (siehe Abbildung 126) der Produkte gleichen bis auf zwei Ausnahmen den Daten der unter hydrothermalen Bedingungen dargestellten strukturierten Produkte (siehe Abbildung 97 und Abbildung 98, Kapitel 6.2).

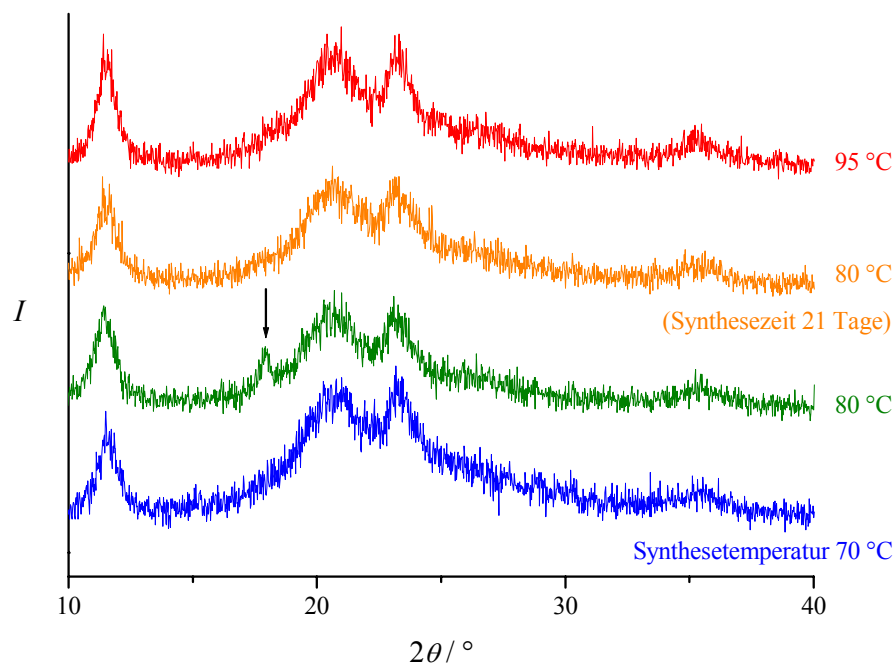


Abbildung 125: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der bei verschiedenen Temperaturen unter Rückfluss synthetisierten Produkte (Standardsynthesezeit: 14 Tage). Bei einer Synthesetemperatur von 80 °C tritt ein zusätzlicher schwacher Reflex auf, der mit einem Pfeil gekennzeichnet ist.

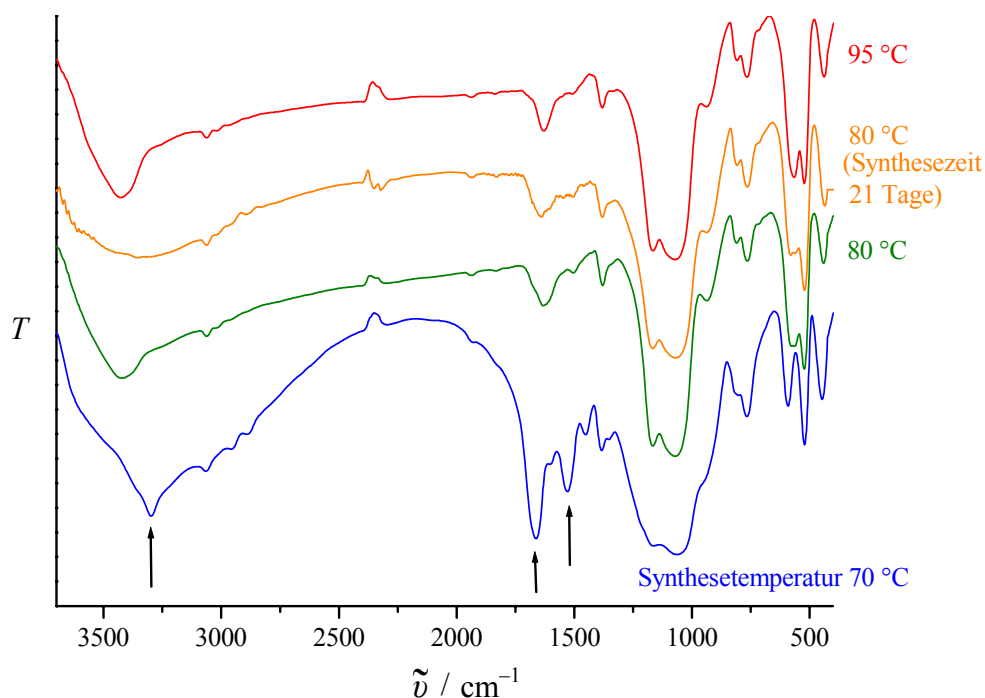


Abbildung 126: IR-Spektren der bei verschiedenen Temperaturen unter Rückfluss synthetisierten Produkte (Standardsynthesezeit: 14 Tage). Bei einer Synthesetemperatur von 70 °C treten zusätzliche Banden auf, die jeweils mit einem Pfeil gekennzeichnet sind.

Eine Ausnahme bildet das IR-Spektrum des Produkts, das bei 70 °C synthetisiert wurde, denn hier treten zusätzliche Banden auf, die vermutlich auf ein Amin zurückzu-

führen sind (in Abbildung 126 jeweils mit einem Pfeil gekennzeichnet). Möglicherweise hat es eine Nebenreaktion des BTEB mit dem Ethylendiamin gegeben oder das Ethylendiamin konnte durch Waschen mit Wasser nicht vollständig entfernt werden. Ein weiterer Unterschied ergibt sich beim Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes, das bei 80 °C synthetisiert wurde. Hier tritt ein schwacher zusätzlicher Reflex bei $17.9^\circ 2\theta$ auf (in Abbildung 125 mit einem Pfeil gekennzeichnet), der jedoch bei einer längeren Synthesezeit von drei Wochen nicht mehr erkennbar ist. Es handelt sich demnach nicht um die Ausbildung einer stabilen Phase.

Deutlichere Unterschiede ergeben sich jedoch in den Stickstoffsorptionsmessungen der unter nicht hydrothermalen Bedingungen dargestellten Produkte im Vergleich zu den unter hydrothermalen Bedingungen erhaltenen Materialien. Während die Materialien, die bei Reaktionstemperaturen von 70 °C über einen Zeitraum von zwei Wochen und 80 °C über einen Zeitraum von drei Wochen hergestellt wurden, Typ IV-Isothermen aufweisen, handelt es sich bei den Isothermen der übrigen Materialien um Typ III-Isothermen, so dass keine mesoporösen Verbindungen vorliegen. Die Porenweitenverteilungen aller unter nicht hydrothermalen Bedingungen hergestellten Produkte sind sehr uneinheitlich. Die BET-Oberflächen der Produkte sind in Tabelle 25 aufgeführt. Sie zeigen trotz der uneinheitlichen Porenweitenverteilung die gleiche Tendenz wie die BET-Oberflächen der unter Hydrothermalbedingungen synthetisierten Produkte und nehmen in diesem Temperaturbereich mit steigender Temperatur zu. Die Werte bewegen sich jedoch zwischen $161 \text{ m}^2/\text{g}$ und $302 \text{ m}^2/\text{g}$ und sind damit deutlich geringer als bei den unter Hydrothermalbedingungen mit Ethylendiamin synthetisierten Materialien.

Tabelle 25: Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen der bei verschiedenen Reaktionstemperaturen unter nicht hydrothermalen Bedingungen synthetisierten Produkte.

$T / ^\circ\text{C}$	t / d	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
70	14	161
80	14	266
80	21	248
95	14	302

Sayari und Wang veröffentlichten vor kurzem einen Artikel zu Organosilica-Verbindungen, die analog zu den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Materialien ohne ein Tensid als SDA hergestellt wurden [SaWa05]. Diese Substanzen weisen im Röntgen-

Pulverdiffraktogramm ähnliche Reflexe auf. Es wurde dort jedoch kein Ethylendiamin eingesetzt, sondern NaOH als Base verwendet. Bei der Organosilica-Vorstufe handelte es sich um 1,4-Bis[(*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl]benzol (BTEVB). Um einen Vergleich zwischen den Produkten, die von Sayari und Wang synthetisiert wurden, und den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Materialien zu erhalten, wurde eine analoge Synthese statt mit BTEVB mit BTEB durchgeführt. Bei einer weiteren Synthese wurde ebenfalls BTEB eingesetzt, aber anstelle von NaOH Ethylendiamin verwendet. Da die Autoren keine genauen Angaben über die Synthesebedingungen machten, wurde jeweils ein Ansatz unter nicht hydrothermalen Bedingungen in einem abgedeckten Becherglas im Ofen erhitzt und zum Vergleich ein zweiter Ansatz bei gleicher Temperatur unter Hydrothermalbedingungen in einem Autoklav. Ziel dieser Synthesen war es einerseits, herauszufinden, ob es möglich ist, das gleiche Produkt wie Sayari und Wang mit BTEB als Edukt zu erhalten, andererseits, ob die Synthese durch Verwendung von Ethylendiamin als Base anstelle von NaOH beeinflusst wird.

Das Produkt, das mit BTEB und NaOH im abgedeckten Becherglas synthetisiert wurde, bestand aus farblosem Feststoff und wies im Röntgen-Pulverdiffraktogramm mehrere Reflexe auf. Allerdings zeigte es im IR-Spektrum keine Si–C-Banden, so dass sich das Edukt während der Synthese zersetzt haben muss und so keine Organosilica-Verbindung entstehen konnte.

Bei dem unter Hydrothermalbedingungen mit BTEB und NaOH durchgeführten Ansatz entstand nur sehr wenig Produkt, das aus einem farblosen Pulver bestand. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm weist einen einzigen Reflex bei etwa $11.6^\circ 2\theta$ auf. Es treten keine Reflexe bei den in der Literatur beschriebenen Werten auf, so dass es nicht gelungen ist, das von Sayari und Wang beschriebene Produkt mit BTEB zu synthetisieren. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass ohne Anwesenheit eines Amins keine strukturierten Produkte synthetisiert werden können.

Die analogen Synthesen mit BTEB und Ethylendiamin ergaben keine strukturierten Produkte. Dies steht im Einklang mit den bisher erzielten Ergebnissen, dass einerseits hydrothermale Bedingungen und andererseits Synthesenzeiten von mindestens sieben Tagen verwendet werden müssen, um mesoporöse strukturierte Produkte zu erhalten.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass es unter Verwendung von Ethylendiamin als Base nicht möglich ist, ein strukturiertes mesoporöses Organosilica-Material unter nicht-hydrothermalen Bedingungen zu erhalten. Die zusätzliche Verwen-

ung eines Tensids als SDA führt zwar zu einem strukturierten Material mit hoher spezifischer Oberfläche, es zeigt jedoch weder die mesoporösen Eigenschaften der unter Hydrothermalbedingungen dargestellten Materialien, noch entsteht ein mesoporöses Material mit kristallähnlichen Porenwänden.

6.8 Übergreifende Diskussion

Aus den mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden erhaltenen Daten lassen sich verschiedene Eigenschaften der dargestellten Organosilica-Verbindungen ableiten. Es ist gelungen, durch Kondensation des organisch-substituierten Alkoxysilans BTEB unter basischen Bedingungen ohne Verwendung eines Tensids als SDA eine mesostrukturierte Verbindung mit strukturierten Porenwänden, großer spezifischer Oberfläche und einheitlichem Porendurchmesser darzustellen, die die organische Einheit des Eduktes in ihrer Struktur aufweist. Die molekulare Struktur des Produktes ist auch bei Variation verschiedener Reaktionsparameter äußerst stabil: Das strukturierte Produkt ist in einem Temperaturbereich von 80 °C-170 °C bei verschiedenen Syntheszeiten ausschließlich unter Hydrothermalbedingungen synthetisierbar, wobei eine Syntheszeit von 14 Tagen zu einer optimalen Ausbildung der Strukturierung führt. Bei Syntheszeiten zwischen sieben und 21 Tagen ergeben sich günstige Sorptionseigenschaften der Produkte mit hohen BET-Oberflächen, großen mittleren Porendurchmessern und Porenvolumina. Zur Bildung des Produktes ist die Anwesenheit einer wässrigen Aminlösung erforderlich, bei der das Wasser mindestens in sechsfacher molarer Menge im Vergleich zum BTEB vorliegen muss. Die Art und Größe des Amins nimmt Einfluss auf die Poreneigenschaften des Materials: Größere Moleküle führen zu einem größeren mittleren Porendurchmesser. Allerdings hängt die Porengröße ebenfalls von der Art und Anzahl der funktionellen Gruppen des Amins ab. Besitzt das Amin mehrere funktionelle Gruppen, die Wechselwirkungen mit dem hydrolysierten Edukt eingehen können, nimmt der mittlere Porendurchmesser des gebildeten Materials im Vergleich zur Verwendung von Aminen gleicher Größe mit einer geringeren Anzahl an funktionellen Gruppen ab. Der Einfluss auf die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen der Materialien ist aus den durchgeführten Untersuchungen nicht eindeutig festzulegen, da die eingesetzten Amine teilweise Wechselwirkungen mit der Organosilica-Oberfläche eingehen oder nur schlecht wasserlöslich sind, so dass sie durch Waschen mit Wasser nicht vollständig aus den Poren der Produkte entfernt wurden. Durch die Adsorption der Amine in den Poren wurden die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen der entsprechenden Verbin-

dungen verringert. Die thermische Stabilität des Produktes ist beachtlich: Die Struktur ist bis etwa 550 °C stabil, bevor sich der organische Anteil des Produktes zersetzt und die Struktur damit zerstört wird. In Tabelle 26 ist der Einfluss der Syntheseparameter auf die Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Organosilica-Verbindungen zusammengefasst.

Tabelle 26: Einfluss der untersuchten Reaktionsparameter auf die Eigenschaften der Organosilica-Verbindungen.

Syntheseparameter	Strukturierung der Porenwände	BET-Oberfläche	Mittlerer Porendurchmesser	Porenvolumen
Konzentration von Ethylendiamin	Mindestmenge zur Ausbildung der Strukturierung notwendig	Einfluss nicht eindeutig		
Reaktionstemperatur	nur im Temperaturbereich von 80 °C bis 170 °C	Zunahme mit steigender Temperatur, bei Temperaturen über 175 °C deutliche Abnahme		
Synthesedauer	günstig: 14 Tage	Einfluss nicht eindeutig		
Hydrothermalbedingungen	Strukturierung auch unter nicht hydrothermalen Bedingungen möglich	geringere Werte als unter Hydrothermalbedingungen oder keine Mesoporosität		
Anwesenheit verschiedener Amine	kein Einfluss	Einfluss nicht eindeutig	Zunahme durch größere Aminmoleküle	Einfluss nicht eindeutig

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Produkte unterscheiden sich in ihren Eigenschaften von den Verbindungen, die von anderen Arbeitsgruppen mit BTEB als molekularer Vorstufe unter ähnlichen Bedingungen dargestellt wurden (siehe auch Kapitel 3).

Die ersten Produkte, die durch Sol-Gel-Kondensation von BTEB synthetisiert wurden, stellten Shea und Loy vor [ShLo89, SWLo90]. Die Synthesen fanden ebenfalls unter basischen Bedingungen ohne Verwendung eines Tensids als SDA statt, führten jedoch zu unstrukturierten Xerogelen, die teilweise als Monolithe vorlagen. Sie besaßen große spezifische Oberflächen zwischen 250 cm²/g und 1150 cm²/g und waren mikroporös. Die organische Einheit konnte im Produkt nachgewiesen werden und es trat kei-

ne Spaltung der Si–C-Bindungen des Edukts auf. In späteren Untersuchungen gelang dieser Arbeitsgruppe die Synthese weiterer Xerogele, die unterschiedliche organische Einheiten enthielten [SLWe92]. Alle Produkte waren mikroporös und wiesen teilweise einen geringen mesoporösen Anteil auf. Die Autoren konnten keinen Zusammenhang zwischen der Größe der organischen Einheit und dem mittleren Porendurchmesser des Produktes feststellen. Den mesoporösen Anteil dieser Proben begründeten die Autoren damit, dass die Produkte aus kleinen Kugeln mit Durchmessern von 2.5 nm bis 4 nm bestanden, die sich zu größeren, ebenfalls kugelförmigen Aggregaten zusammenlagerten und dadurch Mesoporen bildeten. Bei den in dieser Arbeit dargestellten Produkten wurde zunächst ebenfalls vermutet, dass sie aus sphärischen Partikeln bestünden, die sich so zusammenlagern, dass eine mesoporöse Struktur entsteht. Allerdings unterscheiden sich die Stickstoffsorptionsisothermen der hier vorgestellten Materialien deutlich von den Daten der Produkte von Shea und Loy. Die hier dargestellten Verbindungen weisen Typ IV-Isothermen auf, die charakteristisch für mesoporöse Stoffe sind. Die Verbindungen von Shea und Loy zeigten Typ I-Isothermen, charakteristisch für mikroporöse Verbindungen, die jedoch darauf hindeuteten, dass die Materialien einen gewissen mesoporösen Anteil aufwiesen. Außerdem zeigten die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Produkte deutlich sphärische Teilchen, während die REM- und TEM-Aufnahmen der hier dargestellten Produkte eher für die Ausbildung regelmäßiger Mesoporen sprechen (siehe Kapitel 6.2.1).

Ein weiterer Unterschied besteht in der eingesetzten Konzentration des Eduktes BTEB. Die Autoren zeigten in verschiedenen Untersuchungen [SLWe92, LJBM96], dass die Mindestkonzentration der Organosilica-Vorstufe im Reaktionsgemisch zur Bildung eines Xerogels 0.2 mol/l betragen muss. Im Rahmen dieser Arbeit ist es jedoch gelungen, strukturierte Produkte bei einer geringeren Konzentration des Eduktes BTEB von 0.12 mol/l darzustellen (entspricht dem Ansatz bei einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Wasser von 1 : 481). Ähnliche Beobachtungen machten Corriu *et al.* [CMTW92], die durch Sol-Gel-Kondensation bei Normalbedingungen aus Bis(trimethoxysilyl)benzol (BTMB) ebenfalls Xerogele erhielten, wobei die Konzentration des Eduktes 0.1-0.3 mol/l betrug. Die Produkte wurden jedoch im Gegensatz zu den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen unter Katalyse von Fluorid-Ionen dargestellt, was zu einem höheren Kondensationsgrad der Produkte führte als unter Säure- oder Basekatalyse. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme wiesen nur zwei sehr breite Reflexe mit d -Werten von 3.7 Å bis 3.9 Å und 7.2 Å bis 8.0 Å auf, so dass

keine geordnete Strukturierung des Produktes vorlag. Das Material war mikroporös und besaß hohe spezifische Oberflächen, die je nach Reaktionsbedingungen bis zu $1260 \text{ m}^2/\text{g}$ betrugen. Es unterscheidet sich damit deutlich von den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Produkten.

Die Arbeitsgruppe um Corriu hat sich in mehreren Publikationen mit den Auswirkungen verschiedener Syntheseparameter auf die Eigenschaften von Organosilica-Xerogelen beschäftigt. Es wurden verschiedene Katalysatoren [CCLe97, CCFr99b], unterschiedliche Synthesetemperaturen [CCFr00], unterschiedliche Lösungsmittel [CCLM98, CCFL99], unterschiedliche Eduktkonzentrationen [CCFL99] und Organosilica-Vorstufen mit unterschiedlichen organischen Resten [CCLe97, CCLM98, CCFL99, CCFr99b, CCFr00] verwendet, wobei es sich immer um Verbindungen vom Typ $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si}-\text{R}-\text{Si}(\text{OR}')_3$ handelte. Es zeigte sich, dass die Eigenschaften der verschiedenen Produkte hauptsächlich von der Art der Organosilica-Vorstufe abhängen, je nachdem, ob das Molekül eine „starre“ organische Brücke besaß, wie beispielsweise bei BTEB der Fall, oder eine „flexible“ organische Brücke, die zwischen Phenylrest und Silicium-Atom noch Alkylreste trägt (siehe Kapitel 3.2.2). Interessant ist ein Vergleich zwischen den von Corriu *et al.* erhaltenen Verbindungen und den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Materialien in Bezug auf den Einfluss der Synthesetemperatur auf das entstehende Produkt. Um den Temperatureinfluss zu untersuchen, führte die Gruppe um Corriu die Sol-Gel-Kondensation von verschiedenen Edukten bei Temperaturen von $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zu $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durch [CCFr00]. Bei Edukten mit starren organischen Brücken zeigte sich ein Temperatureinfluss der Oberflächeneigenschaften der Produkte: Die spezifische Oberfläche der Produkte stieg mit zunehmender Temperatur an. Dieser Effekt konnte bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Proben bis zu einer Temperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls beobachtet werden (siehe Kapitel 6.3). Weiterhin konnten Corriu und Mitarbeiter feststellen, dass unterhalb einer Synthesetemperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ mikroporöse Verbindungen gebildet wurden, erst bei höheren Synthesetemperaturen entstanden Produkte mit Mesoporen. Die Porenweitenverteilung der bei niedrigeren Temperaturen synthetisierten Materialien war uneinheitlich, doch ab einer Synthesetemperatur von $110 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden Materialien mit einheitlichen Porenweitenverteilungen gebildet. Ein ähnlicher Effekt ist bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen festzustellen. Nur die bei Synthesetemperaturen von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ und höher dargestellten Produkte zeigen mesoporöse Eigenschaften sowie einheitliche Porenweitenverteilungen.

Ein Unterschied zwischen den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Materialien und den Verbindungen von Corriu und Mitarbeitern besteht in der Struktur. Bei den Produkten von Corriu handelte es sich ausschließlich um amorphes Silica, während die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen zwar nicht als kristallin bezeichnet werden können, aber eine strukturelle Ordnung aufweisen, wie die Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigen. Corriu und Mitarbeiter konnten jedoch bei einigen Xerogelen eine anisotrope Ordnung feststellen, die sich darin zeigte, dass die Materialien doppelbrechende Eigenschaften aufwiesen [BBCS00]. Diese Eigenschaft konnte bei den hier synthetisierten Produkten nicht beobachtet werden. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigen aber deutlich, dass eine regelmäßig auftretende Struktureinheit vorliegen muss. Daher bietet sich ein Vergleich der hier dargestellten Materialien mit den periodischen mesoporösen Organosilica (PMO)-Materialien an. Tabelle 27 fasst die Vergleiche zwischen einigen im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Organosilica-Verbindungen mit aromatischen PMO-Materialien aus der Literatur zusammen. Die Mesostruktur der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Produkte wird aufgrund der in Abbildung 105 dargestellten TEM-Aufnahmen als „wurmartig“ bezeichnet. Weitere Erläuterungen erfolgen in den folgenden Abschnitten.

Tabelle 27: Vergleich der Eigenschaften einiger im Rahmen dieser Arbeit synthetisierter Organosilica-Verbindungen mit Literaturdaten von aromatischen PMO-Materialien (CPC: Cetylpyridiniumchlorid, CTAB: Cetyltrimethylammoniumbromid, CTAC: Cetyltrimethylammoniumchlorid, OTAB: Octadecyltrimethylammoniumbromid, OTAC: Octadecyltrimethylammoniumchlorid, TTAB: Tetradecyltrimethylammoniumbromid).

Vorläufer	SDA / Amin	Struktur	Mittlerer Porendurchmesser / Å	Spezifische Oberfläche / $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Literatur
5	Ethylendiamin	wurmartig, strukturierte Porenwände	75	410	<i>diese Arbeit</i> ^a
5	N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propylamin	wurmartig, strukturierte Porenwände	69	426	<i>diese Arbeit</i>
5	Anilin	wurmartig, strukturierte Porenwände	83	268	<i>diese Arbeit</i>
5	2-Aminobiphenyl	wurmartig, strukturierte Porenwände	102	573	<i>diese Arbeit</i>
5	4-Aminoacetophenon	wurmartig, strukturierte Porenwände	69	159	<i>diese Arbeit</i>

6. Periodisch mesoporöse Organosilica-Materialien

Fortsetzung Tabelle 27

Vorläufer	SDA / Amin	Struktur	Mittlerer Porendurchmesser / Å	Spezifische Oberfläche / $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Literatur
5	6-Amino-hexansäure	wurmartig, strukturierte Porenwände	63	313	<i>diese Arbeit</i>
5 und 6	CTAB	hexagonal	20	1365	[YACM99]
13	CPC	hexagonal	23	794	[TABO01]
14	CPC	hexagonal	23	1108	[TABO01]
15	CPC	hexagonal	23	568	[TABO01]
5	OTAC	hexagonal, kristallähnliche Porenwände	38	818	[IGOT02]
12	OTAC	hexagonal, kristallähnliche Porenwände	30.6	563	[SaWa05]
12	ohne	ungeordnet	nicht angegeben	202	[SaWa05]
7	OTAC	hexagonal, kristallähnliche Porenwände	35.4	869	[KYIN02]
5	TTAB	hexagonal, kristallähnliche Porenwände	32	674	[BFVG03]
5	CTAC	hexagonal, kristallähnliche Porenwände	36	622	[BFVG03]
5	OTAB	hexagonal, kristallähnliche Porenwände	39	653	[BFVG03]
8	CPC	hexagonal	22	880	[KAWK02]
9	CPC	hexagonal	22	880	[KAWK02]
8	CTAB	ungeordnet	26	1110	[KAWK02]
5	P123	hexagonal	60 74 ^b	792 1029 ^b	[GoIn02]
5	Brij 56	hexagonal	35	899	[WZSa03]
5	Brij 76	hexagonal	39	840	[WZSa03]
5	Brij 56 + NaCl	hexagonal	29	1073	[HuOz04]
11	Brij 56 + NaCl	hexagonal	29	1134	[HuOz04]

^a Als Referenzverbindung wurde das Produkt einer Synthese mit einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 4 ausgewählt, die für 14 Tage bei 150 °C durchgeführt wurde.

^b Bei nachträglicher hydrothermalen Behandlung des Produktes.

Abbildung 127 zeigt die in den zitierten Arbeiten eingesetzten Vorläufer-Moleküle (die Nummerierung entspricht der in Abbildung 12 in Kapitel 3.2.1 eingeführten Auflistung).

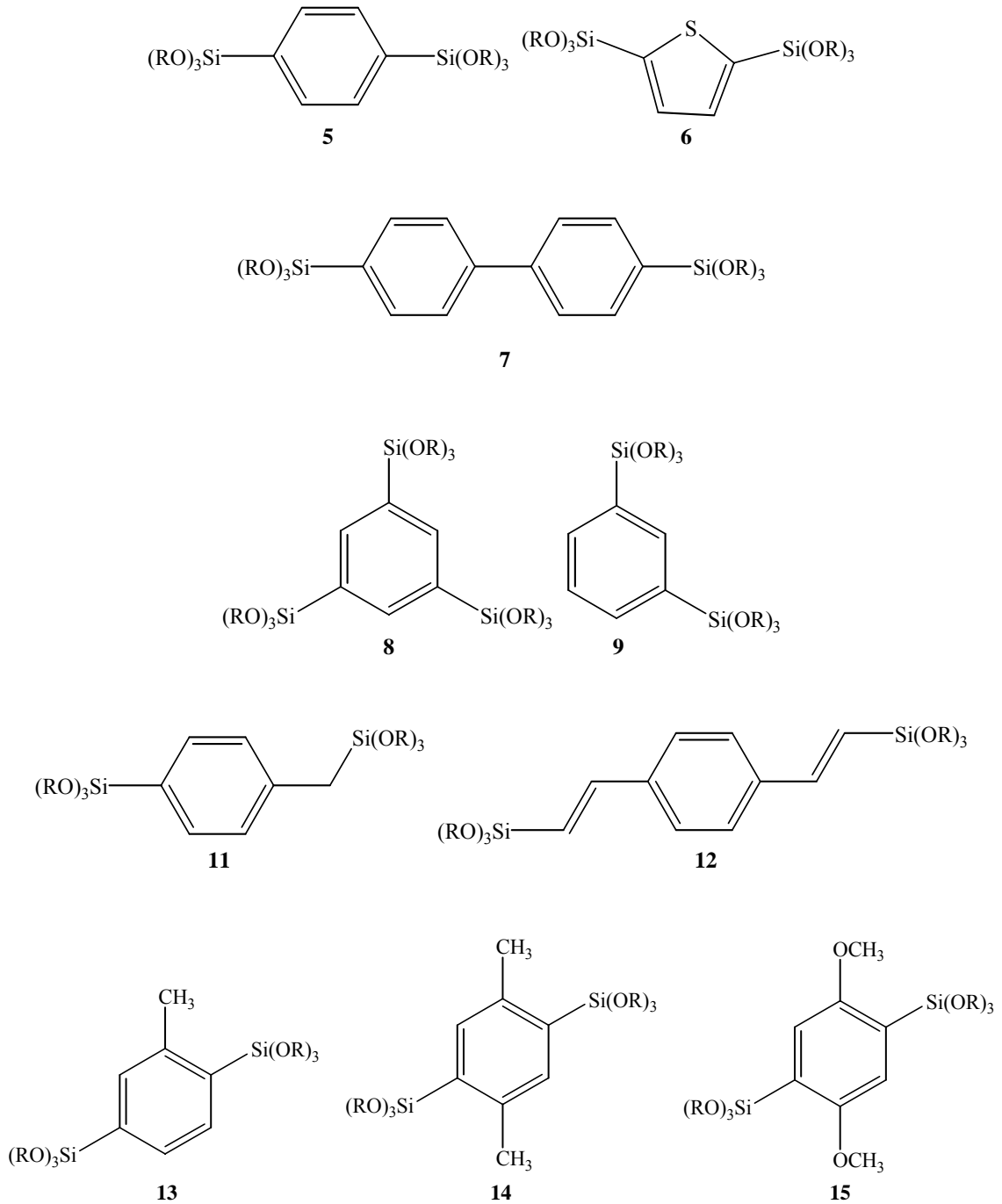


Abbildung 127: Vorläufermoleküle für aromatische PMO-Materialien. Bei den mit „R“ bezeichneten Resten handelt es sich um Methoxy- oder Ethoxygruppen.

Neue geordnete mesoporöse Materialien, die im Gegensatz zu den ersten PMO-Materialien [IGFO99, AMCO99, MHBS99] aus Vorläufer-Molekülen mit aromatischen Funktionen wie z. B. BTEB synthetisiert wurden stellten Ozin und Mitarbeiter im Jahr 1999 vor [YACM99] (siehe Kapitel 3.2.3.2). Die Arbeitsgruppe führte Untersuchungen mit verschiedenen Vorläufer-Molekülen durch. Die Produkte wurden im Gegensatz zu den von Corriu hergestellten Materialien mit Hilfe eines Tensids als SDA synthetisiert und man erhielt mesoporöse Verbindungen mit hexagonalen Poren. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit vorgestellten Materialien traten jedoch im Röntgen-Pulverdiffraktogramm keine Reflexe bei höheren Winkeln (über $5^\circ 2\theta$) auf, die auf eine langreichweitige Ordnung deuten könnten. Ein weiterer Unterschied ergibt sich in den Synthesebedingungen. Die Gruppe um Ozin stellte fest, dass unter basischen Bedingungen eine Spaltung aller Si–C-Bindungen auftrat. Ein geordnetes Material konnte nur erhalten werden, indem die Synthesemischung unter sauren Bedingungen hergestellt, anschließend neutralisiert und mit NH_4F versetzt wurde, bevor eine Reaktion bei Raumtemperatur erfolgte. Im Gegensatz dazu konnte bei den in dieser Arbeit vorgestellten strukturierten Materialien keine Spaltung der Si–C-Bindung festgestellt werden, da die IR-Spektren der Produkte die Banden dieser Gruppierung zeigen. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass eine teilweise Spaltung dieser Bindungen auftritt.

Unter den gleichen Synthesebedingungen mit Cetylpyridiniumchlorid (CPC) als SDA stellte ebenfalls eine Gruppe um Ozin PMO-Materialien her, bei denen BTEB-Derivate als Vorläufer eingesetzt wurden [TABO01]: Die Phenyl-Einheiten besaßen in ortho-Stellung zu einem oder beiden Si-Atomen zusätzliche Methylgruppen bzw. Methoxygruppen. Diese Materialien wiesen hexagonal-geordnete Poren und recht hohe spezifische Oberflächen zwischen $568 \text{ m}^2/\text{g}$ und $1108 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Die Porendurchmesser betragen bei allen Materialien 23 \AA und lagen damit deutlich unter den Werten der in dieser Arbeit synthetisierten strukturierten Produkte. Auch die Porenvolumina der Materialien waren geringer und betragen je nach organischem Rest zwischen $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ und $0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$. In den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Produkte trat ein sehr breiter Reflex bei etwa $8^\circ 2\theta$ auf, den die Autoren so interpretierten, dass eine gewisse Ordnung der Porenwände vorläge und Ordnungsprozesse der Edukt-Moleküle sowohl unter Einfluss der Tenside als auch durch Wechselwirkungen der organischen Reste untereinander auftreten würde. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Materialien zeigen dagegen im Röntgen-Pulverdiffraktogramm mehrere Reflexe bei hohen Winkeln ($> 5^\circ 2\theta$), die auf eine höhere Ordnung in den Porenwänden hinweisen. Auch die ther-

chemische Stabilität der hier dargestellten Materialien ist höher als die thermische Stabilität der von Ozin *et al.* synthetisierten Materialien: Die Produkte sind bis zu einer Temperatur von etwa 550 °C stabil, während bei den von Ozin *et al.* synthetisierten Verbindungen in einem Temperaturbereich von 340 °C bis 360 °C eine Zersetzung der organischen Funktionen beobachtet wurde.

Inagaki *et al.* stellten ein PMO-Material vor [IGOT02], das mit unsubstituiertem BTEB als Vorläufer dargestellt wurde und dadurch eine Phenyl-Funktion in seiner Struktur aufwies. Es wurde ebenfalls mit Hilfe von Tensiden als SDAs dargestellt, besaß hexagonale Poren und zeigte durch eine regelmäßige Anordnung der Silica- und der Benzol-Einheiten kristallähnliche Porenwände (siehe Kapitel 3.2.3.2). Die Reflexe in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen treten bei den gleichen d -Werten auf wie die Reflexe im Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes nach Inagaki (siehe Tabelle 28), sie sind jedoch im Vergleich nicht so scharf. Dies lässt einerseits darauf schließen, dass die Poren der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Materialien weniger gut geordnet sind, andererseits, dass die Porenwände der hier dargestellten Produkte auch aus alternierenden Benzol- und Silicium-Sauerstoff-Einheiten bestehen (siehe Kapitel 3.2.3.2, Abbildung 16). Aus den Reflexen im Röntgen-Pulverdiffraktogramm ergibt sich der gleiche Abstand von 7.6 Å zwischen zwei Silicium-Sauerstoff-Schichten, der durch die Länge der Phenylbrücke vorgegeben wird.

Die Ergebnisse der Sorptionsmessungen lassen darauf schließen, dass es sich bei dem hier dargestellten Produkt ebenfalls um ein mesoporöses Material mit hoher BET-Oberfläche und einer gleichmäßigen Porenweitenverteilung handelt. Der mittlere Porendurchmesser ist mit 59 Å bis zu 102 Å je nach Menge und Art des eingesetzten Amins sogar deutlich größer als der des Produktes nach Inagaki *et al.* (38 Å).

Allerdings werden bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben keine Reflexe im niedrigen Winkelbereich beobachtet, die auf eine hexagonale (oder anderweitig definiert strukturierte) Porenanordnung schließen lassen könnten. Eine mesoskopische Ordnung liegt demnach nicht vor.

Tabelle 28: Vergleich der d -Werte eines im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Produktes im Vergleich mit dem Produkt nach Inagaki *et al.* [IGOT02].

d -Werte / Å	
Mit Ethylendiamin dargestelltes Produkt ^a	Produkt nach Inagaki <i>et al.</i> [IGOT02]
breiter Reflex um 7.6	7.6
breiter Reflex um 4.3	breiter Reflex um 4.3
breiter Reflex um 3.8	3.8
breiter Reflex um 2.5	2.5

^a Produkt einer Synthese mit einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 4 bei einer Synthesedauer von 14 Tagen und einer Reaktionstemperatur von 150 °C.

Der entscheidende Unterschied zwischen den in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen und den Synthesen von Inagaki *et al.* besteht darin, dass die Autoren ein Tensid als SDA eingesetzt haben, während es hier gelungen ist, ein PMO-ähnliches Material ohne Verwendung eines Tensids zu synthetisieren. Sayari und Wang [SaWa05] beschreiben ebenfalls die Synthese einer geordneten porösen Organosilica-Verbindung, die ohne ein Tensid als SDA dargestellt werden konnte und die im Röntgen-Pulverdiffraktogramm ebenfalls vier Reflexe zeigte. Die Reflexe traten jedoch bei etwas anderen d -Werten auf als die Reflexe in den Diffraktogrammen der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen. Als Edukt wurde 1,4-Bis[(*E*)-2-(triethoxysilyl)-vinyl]benzol (BTEVB) verwendet. Allerdings besitzt dieses Material im Vergleich eine geringere Oberfläche von 202 m²/g und eine uneinheitliche Porenweitenverteilung der Mesoporen. Zusätzlich führten die Autoren noch eine weitere Synthese mit der gleichen Organosilica-Verbindung durch, bei der jedoch ein Tensid als SDA eingesetzt wurde. Das gebildete Produkt weist ähnliche Eigenschaften auf wie das Produkt mit kristallähnlichen Porenwänden nach Inagaki *et al.*: Aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm ließ sich sowohl eine Ordnung auf mesoskopischer Ebene als auch auf molekularer Ebene feststellen. Es handelte sich nach Interpretation der Autoren um ein Material mit hexagonaler Porenanordnung und lamellar geordneten Porenwänden.

Sayari und Wang gingen davon aus, dass ihre Produkte zwar eine höhere Ordnung aufwiesen, die Struktur der Produkte aber vergleichbar wäre mit der Struktur, die Cerveau *et al.* durch thermische Polykondensation von 1,4-Bistrihydroxysilyl)benzol (BTHB) erhalten hatten [CCCD02]. Bei dieser Synthese wurde das kristalline Edukt über verschiedene Zeiträume bei 180 °C erhitzt. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme

der entstandenen Produkte zeigten zu Beginn der Polykondensationsreaktion einen Verlust der kristallinen Struktur, da nur zwei breite Reflexe bei 3.7 Å (Abstand der Si–O–Si-Einheiten) und 6.5 Å auftraten. Allerdings zeigte sich ebenfalls ein sehr schwacher Reflex bei 8.7 Å, der bei zunehmender Reaktionszeit, aber auch bei einer höheren Reaktionstemperatur von 350 °C an Intensität zunahm und sich zu einem Wert von 8.2 Å verschob. Die Autoren führten diesen Reflex auf eine schichtartige Strukturierung innerhalb des Feststoffes zurück, die zu einer plättchenartigen Morphologie führte. Diese Vermutung konnte durch REM- und TEM-Aufnahmen bestätigt werden. Außerdem konnte durch Messungen der Dichte der Produkte festgestellt werden, dass die organischen Funktionen umso dichter gepackt sind, je länger das Produkt erhitzt wird oder je höher die Reaktionstemperatur ist. Die BET-Oberfläche war bei allen Produkten kleiner als 10 m²/g. Diese Ergebnisse sprechen nicht dafür, dass die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Produkte den Strukturen der Produkte von Cerveau *et al.* ähneln. Die Materialien besitzen zwar eine schichtartig aufgebaute Struktur (siehe unten), die Schichten sind jedoch nicht dicht gepackt, sondern bilden Mesoporen aus. Dadurch ergibt sich eine große BET-Oberfläche. Außerdem weisen die Röntgenpulverdiffraktogramme eine höhere Ordnung auf.

Im Vergleich zu PMO-Materialien, die mit aromatischen Organosilica-Vorstufen und verschiedenen Tensiden als SDAs dargestellt wurden, besitzen die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen sehr große mittlere Porendurchmesser, die zwischen 59 Å und 102 Å variieren. Da bei der Verwendung von NaOH als Base unter hydrothermalen Bedingungen kein strukturiertes Produkt erhalten werden konnte, bei den Synthesen unter Verwendung von unterschiedlichen Aminen jedoch Produkte mit unterschiedlichen Porengrößen entstehen, die alle gleich strukturierte Porenwände besitzen, kann man daraus schließen, dass die als Base eingesetzten Amine wie die Tensid-Moleküle als SDAs wirken. Das Amin hat also einen Einfluss auf die Porengröße. Es ist insbesondere in der Lage, die Bildung größerer Porendurchmesser zu veranlassen als die bisher in den Synthesen von PMOs eingesetzten Tenside.

Verschiedene Untersuchungen an Xerogelen haben gezeigt, dass die Größe oder Länge der organischen Brücke der Organosilica-Vorstufe keinen Einfluss auf die Porengröße des entstehenden Materials nimmt [SLWe92, LJBM96], sondern dass nur die Wahl zwischen starren (z. B. bei BTEB) oder flexiblen organischen Resten bestimmt, ob ein meso- oder mikroporöses Material gebildet wird [CCLM98, CCFL99], wobei die Porengröße und die spezifische Oberfläche auch von den Reaktionsbedingungen abhän-

gen [CCFr00]. Lediglich bei langkettigen aliphatischen Resten konnte festgestellt werden, dass sich die Porengröße des Materials mit zunehmender Kettenlänge vergrößert [ShLo01a und b]. Einen entscheidenden Einfluss auf die Porengröße üben dagegen die bei der Synthese von PMOs als SDAs eingesetzten Tenside aus. Vergleicht man die mesoporösen Produkte mit kristallähnlichen Porenwänden, die von Inagaki *et al.* [IGOT02] mit BTEB als Organosilica-Vorstufe dargestellt wurden, mit denen, die ebenfalls von Inagaki und Mitarbeitern mit 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl als Organosilica-Vorstufe synthetisiert wurden [KYIN02], zeigt sich, dass die Produkte trotz unterschiedlich langer organischer Einheiten innerhalb des Gerüsts ähnliche Porendurchmesser aufwiesen. Das Produkt mit einer Phenylgruppe als organischer Einheit besaß einen Porendurchmesser von 38 Å, der Porenradius des Produkts mit einer Biphenylgruppe als organischer Einheit war mit 35 Å sogar etwas kleiner. Bei der Synthese beider Produkte war als SDA das Tensid Octadecyltrimethylammoniumchlorid eingesetzt worden. Bion *et al.* [BFVG03] konnten dagegen zeigen, dass man bei Verwendung der gleichen Organosilica-Vorstufe unterschiedliche Porengrößen erzielen kann, indem man Tenside mit unterschiedlichen Kettenlängen als SDAs einsetzt. Die Produkte waren vergleichbar mit denen von Inagaki *et al.* und zeigten ebenfalls hexagonale Mesoporen und kristallähnliche Porenwände. Allerdings wiesen die Gitterparameter der hexagonalen Gitter bei Verwendung der verschiedenen Tenside Unterschiede auf und die Stickstoffsorptionsmessungen zeigten, dass die Porengröße umso geringer wurde, je kürzer die Kettenlänge des eingesetzten Tensides war. Für das längste Tensid ergab sich ein Porendurchmesser von 39 Å, für das mittelgroße ein Porendurchmesser von 36 Å und für das kürzeste ein Porendurchmesser von 32 Å. Diese Werte sind ebenfalls geringer, als bei den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Produkten.

Auch Kuroki *et al.* [KAWK02] zeigten, dass die gleichen Organosilica-Vorstufen mit unterschiedlichen SDAs zu unterschiedlichen Produkten führen, während umgekehrt unterschiedliche Organosilica-Vorstufen mit gleichen SDAs zu ähnlichen Produkten führen. Die Autoren verwendeten CPC und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als SDAs und setzten 1,3-BTEB und eine dreifach-verbrückte Organosilica-Vorstufe (1,3,5-Tris(triethoxysilyl)benzol) als Edukte ein. Mit CPC als SDA erhielten sie in beiden Fällen Materialien mit einem hexagonalen Porensystem, das mit einem Porendurchmesser von weniger als 22 Å im Grenzbereich zwischen mikro- und mesoporösen Materialien einzuordnen ist. Die spezifische Oberfläche der Materialien betrug 880 m²/g. Das Produkt, das mit CTAB als SDA und 1,3,5-Tris(triethoxysilyl)benzol als

Vorstufe hergestellt wurde, besaß ein ungeordnetes Porensystem mit einem mittleren Porendurchmesser von 26 Å und einer sehr hohen spezifischen Oberfläche von 1110 m²/g.

Diese Untersuchungen zeigen, dass die Materialeigenschaften von PMOs durch die geeignete Wahl eines Tensids beeinflusst werden können. Trotzdem scheint es mit Hilfe der Alkyltrimethylammonium- und Alkylpyridinium-Tenside nicht möglich zu sein, aus Organosilica-Vorstufen, die aromatische Reste tragen, Materialien mit Porengrößen von über 40 Å zu erhalten, wie es im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe verschiedener Amine gelang.

Ein weiterer Ansatz bestand darin, statt der bisher verwendeten ionischen Tenside nicht-ionische Tenside wie Poly(ethylenoxid)-Poly(propylenoxid)-Poly(ethylenoxid) Triblock-Copolymere einzusetzen (siehe Kapitel 3.2.3.2). Erste Untersuchungen dazu wurden von Goto und Inagaki [GoIn02] durchgeführt, die in einer Synthese mit BTEB als Organosilica-Vorstufe unter Säurekatalyse P123 als SDA einsetzten. Sie erhielten ein mesoporöses Produkt mit einer hexagonalen Porenanordnung, jedoch ohne eine kristallähnliche Strukturierung der Porenwände. Mit dieser Methode konnte ein höherer mittlerer Porendurchmesser von 60 Å erzielt werden. Die spezifische Oberfläche des Materials bewegte sich mit 792 m²/g im gleichen Bereich wie beispielsweise jene des mit ionischen Tensiden dargestellten Materials mit kristallähnlichen Porenwänden (818 m²/g), das von Inagaki *et al.* beschrieben wurde [IGOT02]. Eine Steigerung sowohl der spezifischen Oberfläche als auch des Porendurchmessers des Produktes gelang durch eine nachträgliche hydrothermale Behandlung, die zu einem Porendurchmesser von 74 Å und einer spezifischen Oberfläche von 1029 m²/g führte. Diese Produkte sind die einzigen Beispiele für Materialien, die aus aromatischen Vorläufer-Molekülen mit Tensiden als SDAs dargestellt wurden und die Porendurchmesser in der Größenordnung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen aufweisen.

Weitere Synthesen von Organosilica-Verbindungen mit nicht-ionischen Tensiden als SDAs wurden von Sayari und Mitarbeitern durchgeführt [WZSa03]. Es wurde BTEB als Vorstufe verwendet und verschiedene Alkylpoly(oxyethylen)-Tenside (C_nH_{2n+1}EO_mOH) als SDAs unter sauren Bedingungen eingesetzt: Brij 56 (C₁₆H₃₃(EO)₁₀OH) bzw. Brij 76 (C₁₈H₃₇(EO)₁₀OH). Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte wiesen auf eine zweidimensionale hexagonale Struktur hin. Anhand der TEM-Aufnahmen des Materials konnte man von geordneten Porenwänden ausgehen, die vergleichbar mit den kristallähnlichen Porenwänden des Materials nach

Inagaki waren. Allerdings schien innerhalb der Porenwände nur eine partielle Ordnung vorzuliegen, da keine scharfen Reflexe bei höheren Winkeln im Röntgen-Pulverdiffraktogramm auftraten. Die Stickstoffsorptionsmessungen ergaben für diese Materialien sehr ähnliche spezifische Oberflächen von $840 \text{ m}^2/\text{g}$ (Brij 76) und $899 \text{ m}^2/\text{g}$ (Brij 56), die Porendurchmesser waren jedoch abhängig vom eingesetzten Tensid. Sie betrugen 39 \AA für Brij 76 und 35 \AA für Brij 56 und lagen damit unterhalb der Werte, die im Rahmen dieser Arbeit mit Aminen erzielt werden konnten.

Hunks und Ozin führten ebenfalls Untersuchungen mit Brij 56 als SDA durch [HuOz04], verwendeten aber außer BTEB noch andere Organosilica-Vorstufen, die zusätzlich zu einer Arylfunktion weitere Methylreste trugen und damit flexibler waren, unter anderem 1,4-(Triethoxysilylmethyl)benzol. In allen Fällen wurde ein zweidimensionales hexagonales Porensystem erhalten. Die Produkte, die Phenyl- und 4-Benzylreste als organische Funktionen trugen, wiesen die gleichen Gitterparameter und die gleichen Porendurchmesser von 29 \AA auf. Auch die spezifischen Oberflächen waren mit $1073 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $1134 \text{ m}^2/\text{g}$ sehr ähnlich.

Alle Untersuchungen zeigen, dass verschiedene Tenside als SDAs Einfluss auf die Porengröße des PMO-Materials nehmen, dabei aber ein Porendurchmesser von 40 \AA nur in einem Fall (bei Verwendung von P123 und spezieller Behandlung des Materials) überschritten wurde, wodurch ein Porendurchmesser von 74 \AA erzielt wurde. Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Amine sind jedoch in der Lage, die Bildung deutlich größerer Poren zu bewirken als die bisher verwendeten Tenside. Sie spielen daher eine ähnlich Rolle in der Synthese, indem sie die Porengrößen gezielt steuern können, besitzen aber den Vorteil, dass sie leichter aus den Poren zu entfernen sind. Während die Tenside nur durch mehrstündige Extraktion mit Ethanol/Salzsäuregemischen entfernt werden können, genügt bei den eingesetzten Aminen in den meisten Fällen intensives Waschen mit Wasser.

Aus diesen Vergleichen ergibt sich die Frage, welche Art von Poren die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen aufweisen und welche Funktion die Amine bei der Produktbildung einnehmen. Da die Materialien zwar geordnete Porenwände besitzen, die Röntgen-Pulverdiffraktogramme jedoch keinen Hinweis auf eine mesoskopische Ordnung geben, weil im Vergleich zu anderen PMOs im niedrigen Beugungsbereich keine Reflexe auftreten, scheint es sich um unregelmäßig angeordnete Poren zu handeln, die aber einen gleichmäßigen Porendurchmesser zeigen. Diese Vermutungen werden durch die REM- und TEM-Aufnahmen des strukturierten Materials,

das mit einem molaren Verhältnis zwischen BTEB und Ethylendiamin von 1 : 4 dargestellt wurde und das stellvertretend für die vergleichbaren strukturierten Verbindungen untersucht wurde, bestätigt (siehe Kapitel 6.2.1).

Die TEM-Aufnahmen weisen darauf hin, dass das Material aus „wurmartigen“ Kanälen besteht, wie sie in den so genannten MSU-X-Materialien auftreten, die von Bagshaw und Pinnavaia synthetisiert wurden, bei denen es sich jedoch um Materialien aus Aluminiumoxid handelte [BaPi96]. Auch die Gruppe um Stein interpretierte TEM-Aufnahmen einiger ihrer ersten PMO-Materialien [MHBS99] in der Weise, dass das Material aus wurmartigen Poren bestünde (siehe Kapitel 3.2.3.1). Ähnliche TEM-Aufnahmen erhielten McInall *et al.* [MSMK01] von ihren Materialien, wobei BTME als Organosilica-Vorstufe und langkettige Alkylamine als SDAs eingesetzt wurden. Auch hier schlossen die Autoren auf wurmartige Kanäle. Allerdings zeigten die Röntgen-Diffraktogramme aller dieser Produkte mit wurmartigen Kanälen einen Reflex im niedrigen Winkelbereich. Hierin liegt ein Unterschied zu den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen, die alle im Röntgen-Diffraktogramm Reflexe bei hohen Winkeln aufweisen und damit eine langreichweitige Ordnung zeigen, aber keinen Reflex im niedrigen Winkelbereich (siehe Kapitel 6.1). Trotzdem kann man annehmen, dass das hier vorliegende Material ebenfalls aus wurmartigen Poren besteht, die allerdings sehr ungeordnet vorliegen. Die Porenwände weisen jedoch eine Ordnung auf und die mittleren Porendurchmesser sind größer als die in der Literatur beschriebenen Porendurchmesser der wurmartigen Poren: Die Poren der mit Blockcopolymeren als SDAs dargestellten Alumina-Materialien nach Bagshaw und Pinnavaia [BaPi96] wiesen Durchmesser zwischen 24 Å und 47 Å auf (ermittelt nach der BJH-Methode). Die Porendurchmesser der Organosilica-Materialien nach McInall *et al.* [MSMK01], die mit Alkylaminen als SDAs dargestellt wurden, bewegten sich zwischen 10 Å und 20 Å, so dass es sich nicht um meso-, sondern um mikroporöse Materialien handelte. Ein derartiger Unterschied ist erstaunlich, da es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten SDAs teilweise ebenfalls um Alkylamine handelt. McInall *et al.* vermuteten für ihre Materialien folgenden Reaktionsmechanismus: Die Micellen der Alkylamin-Tenside gehen aufgrund ihrer fehlenden Ladung im Vergleich zu Alkylammoniumtensiden nur schwache Wechselwirkungen mit dem Organosilica-Material über Wasserstoffbrückenbindungen ein. Da die Vorläufer-Moleküle hydrophobe Eigenschaften aufweisen, dringen sie in den hydrophoben inneren „Kern“ der Micellen ein, und es entsteht bei der abschließenden Kondensation ein Material mit Poren geringer Größe. Obwohl das im

Rahmen dieser Arbeit verwendete BTEB auch stark hydrophob ist, kann dieser Mechanismus bei den vorgestellten Materialien nicht zutreffen, da diese keine mikroporösen Eigenschaften zeigen. Es ist eher zu vermuten, dass es sich um einen S^0I^0 -Mechanismus handelt (siehe auch Kapitel 3.1). Tanev und Pinnavaia stellten diesen Mechanismus zum ersten Mal für die Bildung mesoporöser, hexagonaler Silica-Materialien mit primären Aminen unterschiedlicher Kettenlänge (C_8 bis C_{18}) als SDAs vor [TaPi95]. Die gebildeten Produkte besitzen im Vergleich zu M41S-Materialien verbesserte Eigenschaften wie z. B. dickere Porenwände, die zu erhöhter Stabilität führen. Der S^0I^0 -Mechanismus basiert auf Selbstorganisation der neutralen primären Amine (S^0), welche Micellen ausbilden, mit neutralen anorganischen Vorläufer-Molekülen (I^0) über Wasserstoffbrückenbindungen. Die Autoren vermuteten für ihre Materialien, dass die Amine zunächst stäbchenförmige Micellen ausbilden und diese mit den hydrolysierten TEOS-Molekülen über Wasserstoffbrücken wechselwirken würden. Durch weitere Hydrolyse und Kondensation entstände dann die hexagonale Anordnung der Poren. Ein ähnlicher Mechanismus ist auch bei den hier dargestellten Materialien zu vermuten, obwohl nur kurzkettenige Amine und Amine mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen eingesetzt wurden. Vermutlich bilden auch diese Amine micellenartige Aggregate, die Wechselwirkungen mit dem hydrolysierten Vorläufer-Molekül BTEB eingehen und auf diese Weise die Porenstruktur der Produkte bilden (siehe unten).

Es besteht ein Zusammenhang zwischen den verschiedenen funktionellen Gruppen der eingesetzten Amine und den Eigenschaften der damit synthetisierten Produkte, der auf den unterschiedlichen Wechselwirkungen der Amine untereinander und der Amine mit dem Edukt BTEB beruht. Bei jenen Aminen, die nur aus einem Arylrest oder einer aliphatischen Kohlenstoffkette und der Aminfunktion bestehen, kommt es gemäß dem S^0I^0 -Mechanismus zu Wechselwirkungen zwischen den Aminogruppen und den Silanolgruppen der hydrolysierten BTEB-Moleküle in Form von Wasserstoffbrückenbindungen. Vermutlich lagern sich die Amine mit ihren aliphatischen Resten zusammen, so dass die Aminogruppen nach außen zeigen und bilden auf diese Weise micellenartige Aggregate aus. Bei den eingesetzten aromatischen Aminen können Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Systemen untereinander auftreten, so dass sich möglicherweise Aggregate bilden, bei denen die Aromaten schichtartig übereinander liegen. Eventuell lagern sich die Amine auch so zusammen, dass ihre aromatischen Systeme mit den Aromaten des Eduktes BTEB wechselwirken können. Auf diese Weise ist es erklärbar, dass die Porengröße des Produktes durch die Größe des Amins

bestimmt wird. Daher besitzt das mit 2-Aminobiphenyl synthetisierte Produkt, das durch seine beiden aromatische Ringe ein voluminöses Molekül darstellt, den größten mittleren Porendurchmesser aller synthetisierten Produkte (102 Å).

Amine mit zusätzlichen funktionellen Gruppen wie die hier eingesetzten Verbindungen 4-Aminoacetophenon und 6-Aminohexansäure bilden vermutlich ebenfalls Aggregate aus und gehen gemäß dem S^0I^0 -Mechanismus Wechselwirkungen mit den Silanolgruppen des hydrolysierten Eduktes ein. Daher besteht ebenfalls die Tendenz, dass die größeren Moleküle zur Bildung von größeren Poren führen, so dass das mit 4-Aminoacetophenon hergestellte Material einen größeren mittleren Porendurchmesser (68 Å) aufweist als das mit 6-Aminohexansäure synthetisierte Produkt (63 Å). Allerdings treten geringere Porendurchmesser auf als bei der Verwendung von Aminen, die keine weiteren funktionellen Gruppen tragen. Dies kann zwei Gründe haben: Einerseits können die Amine über ihre zusätzlichen funktionellen Gruppen möglicherweise stärkere Wechselwirkungen mit dem Edukt eingehen und so engere Poren ausbilden. Andererseits besitzen die Amine aus sterischen Gründen und aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen untereinander vermutlich nur eingeschränkte Möglichkeiten, Aggregate auszubilden. Beispielsweise könnte sich das 4-Aminoacetophenon bevorzugt schichtartig anordnen, so dass die aromatischen Systeme untereinander Wechselwirkungen eingehen können. Gleichzeitig könnten Wechselwirkungen zwischen dem Stickstoffatom der Aminogruppe und dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe auftreten. Der erzielte Porendurchmesser ist bei den mit diesen Aminen hergestellten Materialien aber immer noch größer als bei den PMO-Materialien, die mit verschiedenen Tensiden als SDAs dargestellt wurden.

Da es sich bei allen eingesetzten Aminen jedoch um kurzkettige Amine handelt, die außerdem verschiedene funktionelle Gruppen mit unterschiedlichen sterischen Ansprüchen aufweisen, ordnen sich die gebildeten Aggregate bei der Bildung des Materials vermutlich unregelmäßig an. Daher entsteht keine mesoskopische Ordnung der Poren, sondern es bildet sich eine wurmartige Struktur des Produktes aus.

Die Ordnung der Porenwände der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Produkte wird durch die Anordnung der BTEB-Moleküle zueinander bestimmt. Diese ist vergleichbar mit dem von Inagaki *et al.* aus BTEB synthetisierten Produkt mit kristallähnlichen Porenwänden [IGOT02] (siehe Kapitel 3.2.3.2). Die Anordnung orientiert sich an der Struktur des Molekülkristalls von 1,4-Bis(trihydroxysilyl)benzol (BTHB) [CCDB00]. Dort findet man eine schichtartige Anordnung der BTHB-Moleküle, die mit

ihren OH-Gruppen zueinander ausgerichtet sind (siehe Abbildung 128). Die Anordnung wird durch hydrophobe und hydrophile Wechselwirkungen bestimmt, so dass die jeweils drei OH-Gruppen am Ende eines Moleküls hydrophile Schichten bilden, während durch die Phenylgruppen in der Mitte der Moleküle eine hydrophobe Schicht gebildet wird. Innerhalb eines Moleküls stehen die OH-Gruppen des einen Si-Atoms ekliptisch zu den OH-Gruppen des anderen Si-Atoms.

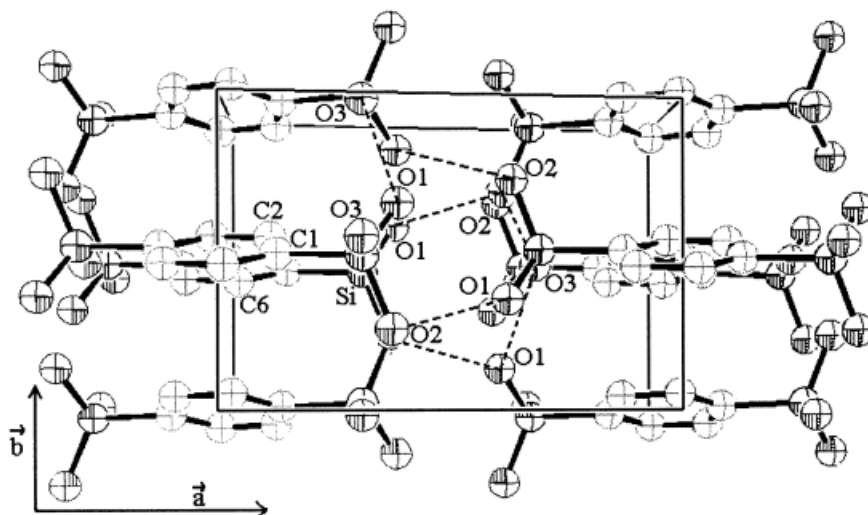


Abbildung 128: Kristallstruktur von 1,4-Bis(trihydroxysilyl)benzol. Blick entlang der c -Achse auf den schichtartigen Aufbau der Moleküle. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome der OH-Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt [CCDB00].

Die Stabilisierung der Struktur erfolgt über Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Silanol-Gruppen sowohl innerhalb einer hydrophilen Schicht als auch zwischen benachbarten Schichten (siehe Abbildung 128). Die Phenylgruppen liegen innerhalb der hydrophoben Schichten etwas aus der Ebene gekippt. Inagaki *et al.* beschreiben die Anordnung der BTEB-Moleküle innerhalb ihres Produktes mit kristallähnlichen Porenwänden so, dass ausgehend von der BTHB-Struktur die Wasserstoffbrücken gegen kovalente Si–O–Si-Bindungen ersetzt werden (siehe Abbildung 16, Kapitel 3.2.3.2). Die geringere molekulare Ordnung der in dieser Arbeit dargestellten Produkte im Vergleich zu den Produkten mit kristallähnlichen Porenwänden nach Inagaki, die sich in den breiteren Reflexen der Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigt, ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Aminmoleküle nicht so starke Wechselwirkungen mit dem Produkt eingehen wie die von Inagaki verwendeten ionischen Tenside. Dies zeigt sich auch darin, dass die Amine in den meisten Fällen durch Waschen mit Wasser aus den Poren entfernt werden können, während die Tenside nur durch Extraktion zu entfernen sind.

6.9 Zusammenfassung und Ausblick

Es ist gelungen, durch Kondensation des organisch-substituierten Alkoxysilans BTEB mesoporöse Organosilica-Materialien mit großen Porendurchmessern und strukturierten Porenwänden zu synthetisieren, die eine hohe thermische Stabilität aufweisen. Die Verbindungen weisen jedoch keine mesoskopische Ordnung auf, sondern die Untersuchungen deuten darauf hin, dass es sich um eine wurmartige Anordnung der Poren handelt. Die Produkte lassen sich in einem Temperaturbereich von 80 °C bis 170 °C unter Hydrothermalbedingungen bei Synthesenzeiten zwischen sieben und 21 Tagen herstellen. Entscheidend für die Bildung dieser Materialien ist vermutlich die Umsetzung des Eduktes mit einer wässrigen Aminlösung, wobei verschiedene Amine zu der gleichen Strukturierung der Porenwände, aber zu unterschiedlichen Porendurchmessern führen. Daher scheinen die Oberflächeneigenschaften hauptsächlich von der Art und Größe des Amins beeinflusst zu werden. Die Verwendung von Tensiden als SDAs ist für die Ausbildung dieser Organosilica-Materialien nicht erforderlich. Es ist daher zu vermuten, dass die Amine hier eine ähnliche Rolle übernehmen wie die Tenside bei der Bildung von PMOs: Die Moleküle lagern sich zu Aggregaten zusammen, welche wiederum Wechselwirkungen mit der Organosilica-Vorstufen eingehen. Dadurch kann eine regelmäßige Strukturierung der Porenwände erfolgen. Da die Aggregate jedoch vermutlich nicht so regelmäßig aufgebaut sind wie die aus Tensiden gebildeten Micellen, ordnen sie sich auch nicht derartig strukturiert an (beispielsweise hexagonal), so dass die Poren lediglich eine wurmartige Anordnung aufweisen.

Da es sich bei dem beschriebenen Mechanismus zur Bildung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Organosilica-Materialien jedoch um Vermutungen handelt und es bisher keine direkten Nachweise dafür gibt, ist es von Interesse, den genauen Bildungsmechanismus aufzuklären. Wichtig ist dabei die Rolle der Amine im Rahmen der Synthese, um zu ermitteln, ob sich tatsächlich Aggregate ausbilden und wie diese aufgebaut und angeordnet sind. Dadurch sollte es möglich sein, Sorptionseigenschaften der Produkte mit bestimmten Aminen gezielt zu steuern, um sie für Anwendungen zu nutzen. Wichtig ist dabei auch die Bestimmung der Porendurchmesser der synthetisierten Materialien mit anderen Methoden als der BET-Methode. Aus der Form der Hysteresen von Sorptionsisothermen ist es schwierig, Rückschlüsse auf die Form der Poren zu ziehen. Da die im Rahmen dieser Arbeit angegebenen Porendurchmesser der Materialien alle aus dem Desorptionszweig mittels der BJH-Methode bestimmt wurden, sind diese Werte sicherlich in ihrem Absolutwert fehlerbehaftet, da die BJH-Methode auf der

Gültigkeit der Kelvin-Gleichung beruht. Bei der Herleitung der Kelvin-Gleichung geht man jedoch von gleichmäßigen zylinderförmigen Poren aus, die bei den hier vorliegenden Materialien vermutlich nicht auftreten (siehe Kapitel 4.4.8). Daher ist es für eine genaue Analyse der Rolle der Amine in der Synthese notwendig, Porenform und Porengröße mit Hilfe anderer Methoden zu bestimmen. Eine Möglichkeit wäre beispielsweise die Quecksilberporosimetrie.

Weiterhin wurde im Rahmen dieser Arbeit zwar ein erster Überblick über die Auswirkungen unterschiedlicher Syntheseparameter auf die gebildeten Organosilica-Materialien gegeben, jedoch können diese Untersuchungen noch ausgeweitet werden. Nicht vollständig geklärt werden konnte beispielsweise der Einfluss der Synthesedauer auf die Eigenschaften der Produkte. Auch der Einfluss der Aminkonzentration innerhalb der Synthesemischung wurde zwar ansatzweise für die Verwendung von Ethylendiamin, nicht aber für die anderen eingesetzten Amine untersucht.

Außerdem könnten weitere Amine mit verschiedenen funktionellen Gruppen bzw. mit unterschiedlichen Molekül-Größen eingesetzt werden, um den Einfluss der Amine auf die Produktbildung und die Eigenschaften der Materialien zu untersuchen. Weiterhin bietet sich auch der Einsatz von unterschiedlichen Organosilica-Vorstufen an. Da es im Rahmen dieser Arbeit nur mit der aromatischen Verbindung BTEB gelungen ist, strukturierte Organosilica-Materialien zu erhalten, wären Synthesen mit aliphatischen Vorstufen von Interesse, um zu ermitteln, ob die Bildung dieser Produkte von der aromatischen Funktion des Eduktes abhängt.

Literaturangaben

- [AAHT01] M. W. Anderson, J. R. Agger, N. Hanif, O. Terasaki, T. Ohsuna, *Solid State Sci.* **3** (2001) 809.
- [AGGö95] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **378** (1995) 366.
- [AlBe03] S. Altmaier, P. Behrens, in: *Silicon Chemistry - From the Atom to Extended Systems*, Hrsg. P. Jutzi, U. Schubert, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- [Altm03] S. Altmaier, Dissertation Universität Hannover, 2003.
- [AMCO99] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **402** (1999) 867.
- [AnBu65] G. M. Anderson, C. W. Burnham, *Amer. J. Sci.* **263** (1965) 494.
- [BaPi96] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem.* **35**, No. 10 (1996) 1102.
- [Barr82] R. M. Barrer, *Hydrothermal chemistry of zeolites*, Academic Press, London 1982.
- [BBCS00] F. Ben, B. Boury, R. J. P. Corriu, V. Le Strat, *Chem. Mater.* **12** (2000) 3249.
- [BBFG96] C. M. Braunbarth, P. Behrens, J. Felsche, G. van de Goor, G. Wildermuth, G. Engelhardt *Zeolites* **16** (1996) 207.
- [BBFG97] C. M. Braunbarth, P. Behrens, J. Felsche, G. van de Goor, *Solid State Ionics* **101-103** (1997) 1273.
- [BBKL99] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghir, *Chem. Mater.* **11** (1999) 2633.
- [BeEv96] P. Behrens, J. Evers, *Einsichten (Forschung an der Ludwig-Maximilians-Universität München)* (1996) 30.
- [Behr96] P. Behrens, *Angew. Chem.* **108** (1996) 561.
- [Bell75] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Vol. 1, 3rd edition, Chapman and Hall, London 1975.
- [BETe38] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- [BeTi01] P. Behrens, C. Tintemann, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135** (2001) 06-P-25.
- [BFVG03] N. Bion, P. Ferreira, A. Valente, I. S. Goncalves, J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 1910.
- [BJHa51] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373.
- [BMOI01] C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 5th ed. Elsevier, Amsterdam 2001.

- [BMSG02] M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 9712.
- [Boke03] K. Bokelmann, Diplomarbeit, Universität Hannover, 2003.
- [BRAL95] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V. Lakshmi, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 6951.
- [Brec74] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, Wiley, New York 1974.
- [BSMA96] S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, *Chem. Commun.* (1996) 1367.
- [BuDa94] S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 4647.
- [BVRL92] 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, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.
- [CCCD02] G. Cerveau, S. Chappellet, R. J. P. Corriu, B. Dabiens, *Silicon Chem.* **1** (2002) 321.
- [CCDB00] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, B. Dabiens, J. Le Bideau, *Angew. Chem.* **39** (2000) 4533.
- [CCFL99] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, C. Fischmeister-Lepeytre, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 1149.
- [CCFr00] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, E. Framery, *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 1617.
- [CCFr00b] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, E. Framery, *Polyhedron* **19** (2000) 307.
- [CCLe97] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, C. Lepeytre, *J. Organomet. Chem.* **548** (1997) 99.
- [CCLM98] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, C. Lepeytre, P. H. Mutin, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 2707.
- [CCLP98] C. R. A. Catlow, D. S. Coombes, D. W. Lewis, J. C. G. Pereira, *Chem. Mater.* **10** (1998) 3249.
- [CGHL91] P. Caultet, J. L. Guth, J. Hazm, J. M. Lamblin, H. Gies, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28** (1991) 345.
- [ChBe91] C. D. Chang, A. T. Bell, *Catal. Lett.* **8** (1991) 305.
- [ChCh04] E-B. Cho, K. Char, *Chem. Mater.* **16** (2004) 270.
- [CKPS91] H.K. Chae, W.G. Klemperer, G.W. Wagner, S.R. Wilson, D.A. Payne, C.T.A. Suchicital, *Proc. VII ISAF IEEE Symp.* (1991) 491.
- [CLEn03] L. B. McCuster, F. Liebau, G. Engelhardt, *Microporous Mesoporous Mater.* **58** (2003) 3.
- [CMTW92] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thepot, M. W. C. Man, *Chem. Mater.* **4** (1992) 1217.
- [CPSS05] P. Caultet, J.-L. Paillaud, A. Simon-Masseron, M. Soulard, J. Patarin, C. R. Chimie **8** (2005) 245.

- [CVDi99] M. A. Cambor, L. A. Villaescusa, M. J. Díaz-Cabañas, *Top. Catal.* **9** (1999) 59.
- [DaLo92] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **4** (1992) 756.
- [DFKM96] V. W. Day, D. J. Finnie, W. G. Klemperer, T. A. Marquart, P. Han, D. A. Payne, in: *Taylor-made Silicon-Oxygen Compounds - From Molecules to Materials*, Vieweg, Braunschweig 1996, S. 223.
- [FBMa97] C. E. Fowler, S. L. Burkett, S. Mann, *Chem. Commun.* (1997) 1769.
- [FlPa78] E. M. Flanigen, R. L. Patton, *U. S. Patent* 4, 073, 865 (1978).
- [FrLo89] K. R. Franklin, B. M. Lowe, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49** (1989) 179.
- [FSGI01] A. Fukuoka, Y. Sakamoto, S. Guan, S. Inagaki, N. Sugimoto, Y. Fukushima, K. Hirahara, S. Iijima, M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 3373.
- [FTLB96] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davis, *Nature* **381** (1996) 295.
- [GDBI84] Z. Gabelica, E. G. Derouane, N. Blom, *ACS Symp. Ser.* **248** (1984) 219.
- [GeGi84] H. Gerke, H. Gies, *Z. Kristallogr.* **166** (1984) 11.
- [GFBe95] G. van de Goor, C. C. Freyhardt, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995) 311.
- [GGLi87] R. P. Gunarwardane, H. Gies, F. Liebau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **546** (1987) 189.
- [GHKM96] G. van de Goor, K. Hoffmann, S. Kallus, F. Marlow, F. Schüth, P. Behrens, *Adv. Mater.* **8** (1996) 65.
- [Gies83] H. Gies, *Z. Kristallogr.* **162** (1983) 82.
- [Gies84a] H. Gies, *J. Inclusion Phen.* **2** (1984) 275.
- [Gies84b] H. Gies, *Z. Kristallogr.* **167** (1984) 73.
- [Gies86a] H. Gies, *J. Inclusion Phen.* **4** (1986) 85.
- [Gies86b] H. Gies, *Z. Kristallogr.* **175** (1986) 93.
- [GiMa92] H. Gies, B. Marler, *Zeolites* **12** (1992) 42.
- [GiMa96] H. Gies, B. Marler, in: *Supramolecular Chemistry*, Vol 6, Elsevier Science, Oxford 1996, S. 851.
- [GKHa03] W. Guo, I. Kim and C.-S. Ha, *Chem. Commun.* (2003) 2692.
- [GLFB95] G. van de Goor, B. Lindlar, J. Felsche, P. Behrens, *Chem. Commun.* (1995) 2559.

- [Gmel74] Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Kohlenstoff Teil D2, 8. Auflage, Springer, Berlin 1974.
- [Gmel78] Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefel, Ergänzungsband 2, 8. Auflage, Springer, Berlin 1978.
- [GMWe98] H. Gies, B. Marler, U. Werthmann, in: Molecular Sieves, Vol. 1, Springer, Berlin 1998, S. 35.
- [GoIn02] Y. Goto, S. Inagaki, Chem. Commun. (2002) 2410.
- [Goor95] G. van de Goor, Dissertation Universität Konstanz, 1995.
- [GrSi82] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd edition, Academic Press, London 1982.
- [GuCa86] J.-L. Guth, P. Caultet, Chim. Phys. **83** (1986), 155.
- [Hart02] M. Hartl, Dissertation Universität Hannover, 2002.
- [HCMF06] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Angew. Chem. **118** (2006) 3290.
- [Higg94] J. B. Higgins, Rev. Miner. **29** (1994) 507.
- [HMCD94] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, Chem. Mater. **6** (1994) 1176.
- [HMZe91] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1991.
- [Hufn00] V. Hufnagel, Dissertation Ludwig-Maximilians-Universität München, 2000.
- [HuOz04] W. J. Hunks, G. A. Ozin, Chem. Mater. **16** (2004) 5465.
- [HuOz05a] W. J. Hunks, G. A. Ozin, J. Mater. Chem. **15** (2005) 3716.
- [HuOz05b] W. J. Hunks, G. A. Ozin, Adv. Funct. Mater. **15** (2005) 259.
- [ICSD04] <http://icsd.ill.fr/icsd/index.html>, Stand: Dezember 2004.
- [IGFO99] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, J. Am. Chem. Soc. **121** (1999) 9611.
- [IGOT02] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, Nature **416** (2002) 304.
- [InLe05] P. Innocenzi, B. Lebeau, J. Mater. Chem. **15** (2005) 3821.
- [Jahn07] M. Jahns, Dissertation Leibniz-Universität Hannover, 2007.
- [JKJS98] C. P. Jaroniec, M. Kruk, M. Jaroniec, J. Phys. Chem. B **102** (1998) 5503.
- [Jone03] C. W. Jones, Science **300** (2003) 439.

- [JSBH04] R. Jäger, A. M. Schneider, P. Behrens, B. Henkelmann, K.-W. Schramm, D. Lenoir, *Chem. Eur. J.* **10** (2004) 247.
- [KaIn02] M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **14** (2002) 3509.
- [KAIN04] M. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Lett.* **33** (2004) 88.
- [KAWK02] M. Kuroki, T. Asefa, W. Whitnal, M. Kruk, C. Yoshina-Ishii, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13886.
- [KCAK04] D.-J. Kim, J.-S. Chung, W.-S. Ahn, G.-W. Kang, W.-J. Cheong, *Chem. Lett.* **33** (2004) 422.
- [KeHo66] G. C. Kennedy, W. T. Holser, in: *Handbook of Physical Constants*, Hrsg. S. P. Clark, The Geological Society of America, New York 1966.
- [KLRV92] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **359** (1992) 710.
- [KnDe97] K. Knorr, W. Depmeier, *Acta Cryst.* **B53** (1997) 18.
- [KnDe98] K. Knorr, W. Depmeier, *J. Solid State Chem.* **137** (1998) 87.
- [KöFu95] M. Könnecke, H. Fuess, *Zeolites* **15** (1995) 264.
- [KRLJ99] C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, L. Van Looveren, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4972.
- [KWEP97] H. Koller, A. Wölker, H. Eckert, C. Panz, P. Behrens, *Angew. Chem.* **36** (1997) 2823.
- [KYIN02] M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 15176.
- [KYIN04] M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **16** (2004) 1209.
- [LGGM86] F. Liebau, H. Gies, R. P. Gunawardane, B. Marler, *Zeolites* **6** (1986) 373.
- [LHAn05] Y. Liang, M. Hanzlik, R. Anwender, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 3919.
- [Lieb83] F. Liebau, *Zeolites* **3** (1983) 191.
- [Lind06] <http://www.linde-gase.de/produkte/industriegase/industriegase.html>, Sicherheitsdatenblätter, Stand: August 2006.
- [LJBM96] D. A. Loy, G. M. Jamison, B. M. Baugher, S. A. Myers, R. A. Assink, K. J. Shea, *Chem. Mater.* **8** (1996) 656.
- [LLPC97] C.-J. Liu, S.-G. Li, W.-Q. Pang, C.-M. Che, *Chem. Commun.* (1997) 65.
- [LLYL04] B. Lee, H. Luo, C. Y. Yuan, J. S. Lin, S. Dai, *Chem. Commun.* (2004) 240.
- [LPCL93] R. F. Lobo, M. Pan, I. Chan, H.-X. Li, R. C. Medrud, S. I. Zones, P. A. Crozier, M. E. Davis, *Science* **262** (1993) 1543.

- [LPCP01] C. H. Lee, S. S. Park, S. J. Choe, D. H. Park, *Microporous Mesoporous Mater.* **46** (2001) 257.
- [LZDA95] R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recogn. Chem.* **21** (1995) 47.
- [Mann94] C. E. Manning, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (1994) 4831.
- [MBSa99] P.-P. E. A. de Moor, T. P. M. Beelen, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 1639.
- [MDEG86] B. Marler, N. Dehnbostel, H.-H. Eulert, H. Gies, F. Liebau, *J. Inclusion Phenom.* **4** (1986) 339.
- [MGBE99] F. Marlow, G. Van de Goor, P. Behrens, *Adv. Mater.* **11** (1999) 238.
- [MHBS99] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **11** (1999) 3302.
- [MKMJ02] J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, T. Asefa, N. Coombs, G. A. Ozin, T. Kamiyama, O. Terasaki, *Chem. Mater.* **14** (2002) 1903.
- [MOBe99] S. Mintova, N. H. Olson, T. Bein, *Angew. Chem.* **38** (1999) 3201.
- [MSHK93] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **261** (1993) 1299.
- [MSMK01] M. D. McInall, J. Scott, L. Mercier, P. J. Kooyman, *Chem. Commun.* (2001) 2282.
- [NIST07] <http://webbook.nist.gov/chemistry>, Stand: März 2007.
- [NZSU04] C-F. Nie, R. Zhao, J-S. Suo, *J. Porous Mater.* **11** (2004) 141.
- [OGOIO5] O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, S. Inagaki, *Chem. Lett.* **34** (2005) 1342.
- [ORHC68] R. Oberly, K. N. Rao, J. H. Hahn, T. K. McCubbin, *J. Mol. Spectrosc.* **25** (1968) 138.
- [PeZa05] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, New York 2005.
- [PHPB04] J.-L. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, N. Bats, *Science* **304** (2004) 990.
- [Pill99] B. Pillep, *Dissertation Ludwig-Maximilians-Universität München*, 1999.
- [PLCC01] S. S. Park, C. H. Lee, J. H. Cheon, S. J. Choe, D. H. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **22** (2001) 948.
- [PLYC00] P. M. Piccione, C. Laberty, S. Yang, M. A. Cambor, A. Navrotsky, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 10001.

- [PYND02] P. M. Piccione, S. Yang, A. Navrotsky, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 3629.
- [RDHT88] J. A. Ripmeester, M. A. Desando, Y. P. Handa, J. S. Tse, *Chem. Commun.* (1988) 608.
- [RJPF04] V. Rebbin, M. Jakubowski, S. Pötz, M. Fröba, *Microporous Mesoporous Mater.* **72** (2004) 99.
- [SaWa05] A. Sayari, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 12194.
- [ScBe98] A. M. Schneider, P. Behrens, *Chem. Mater.* **10** (1998) 679.
- [Schn97] A. M. Schneider, Dissertation Ludwig-Maximilians-Universität München, 1997.
- [Schü01] F. Schüth, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **5** (2001) 389.
- [SDOC06] Spectral Database for Organic Compounds:
http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi, Stand Oktober 2006.
- [SEHM85] K. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603.
- [ShLo01a] K. J. Shea, D. A. Loy, *Mater. Res. Sci. Bull.* (2001) 368.
- [ShLo01b] K. J. Shea, D. A. Loy, *Chem. Mater.* **13** (2001) 3306.
- [ShLo89] K. J. Shea, D. A. Loy, O. W. Webster, *Chem. Mater.* **1** (1989) 572.
- [Sieb66] H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin 1966.
- [SLWe92] K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 6700.
- [SmMo97] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg, Braunschweig 1997.
- [StMu54] M. von Stackelberg, H. R. Müller, *Z. Elektrochem.* **58** (1954) 25.
- [SWLo90] K. J. Shea, O. Webster, D. A. Loy, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **180** (1990) 975.
- [TABO01] G. Temtsin, T. Asefa, S. Bittner, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 3202.
- [TaPi95] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **267** (1995) 865.
- [TDRH93] J. S. Tse, M. Desando, J. A. Ripmeester, Y. P. Handa, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 281.
- [Trea03] M. M. J. Treacy, *Microporous Mesoporous Mater.* **58** (2003) 1.

- [Wieb06] Persönliche Kommunikation mit Dr. M. Wiebcke.
- [WZSa03] W. Wang, W. Zhou, A. Sayari, *Chem. Mater.* **15** (2003) 4886.
- [YACM99] C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* (1999) 2539.
- [YaNa02] S. Yang, A. Navrotsky, *Chem. Mater.* **14** (2002) 2803.
- [YKIN02] Q. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 9694.
- [YSNT03] K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi, T. Tatsumi, *Science* **300** (2003) 470.
- [ZHEO05] S. I. Zones, S.-J. Hwang, S. Elomari, I. Ogino, M. E. Davis, A. W. Burton, *C. R. Chim.* **8** (2005) 267.
- [ZHFC98] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 6024.
- [ZYTS05] Z. Zhang, X. Yan, B. Tian, S. Shen, D. Chen, G. Zhu, S. Qiu, D. Zhao, *Chem. Lett.* **34** (2005) 182.
- [ZZZD05] L. Zhao, G. Zhu, D. Zhang, Y. Di, Y. Chen, O. Terasaki, S. Qiu, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 764.

Tabellen der Röntgen-Beugungsdaten

A 1 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils |AAD-Ar| [SiO₂]₃₄ – DOH (Synthesezeit 28 Tage)

Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: *P6 / mmm*

Gitterkonstanten: $a = b = 13.8544(17) \text{ \AA}$, $c = 11.2209(13) \text{ \AA}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
1	0	0	7.339	12.0357	11.9983	14.5
1	0	1	10.771	8.2074	8.1954	5.1
1	1	0	12.759	6.9323	6.9272	10.5
2	0	0	14.769	5.9931	5.9991	7.0
1	1	1	15.010	5.8977	5.8944	18.3
0	0	2	15.780	5.6115	5.6104	12.3
2	0	1	16.730	5.2949	5.2905	100.0
1	0	2	17.430	5.0839	5.0823	43.1
2	1	0	19.566	4.5334	4.5349	12.4
1	1	2	20.360	4.3584	4.3598	2.8
2	1	1	21.110	4.2052	4.2045	14.7
2	0	2	21.680	4.0959	4.0977	9.5
3	0	0	22.211	3.9991	3.9994	11.7
3	0	1	23.589	3.7685	3.7673	49.8
0	0	3	23.780	3.7387	3.7403	10.7
1	0	3	24.909	3.5717	3.5708	7.4
2	1	2	25.240	3.5256	3.5269	84.6
2	2	0	25.679	3.4663	3.4636	31.6
3	1	0	26.767	3.3279	3.3277	51.3
2	2	1	26.911	3.3105	3.3095	33.1
1	1	3	27.078	3.2903	3.2912	42.2
2	0	3	28.097	3.1733	3.1739	31.4
4	0	0	29.740	3.0017	2.9996	4.1
4	0	1	30.810	2.8998	2.8978	3.0
2	1	3	30.980	2.8842	2.8855	4.1
3	1	2	31.231	2.8617	2.8621	3.4
1	0	4	32.759	2.7316	2.7316	3.0
4	0	2	33.839	2.6468	2.6452	2.8
2	2	3	35.279	2.5420	2.5413	6.7
3	2	2	36.333	2.4707	2.4712	8.7
5	0	0	37.459	2.3989	2.3997	7.8
5	0	1	38.340	2.3458	2.3466	3.6
3	3	0	38.958	2.3100	2.3091	4.6
3	0	4	39.190	2.2969	2.2966	7.7
3	2	3	40.668	2.2167	2.2170	5.3
1	0	5	40.888	2.2053	2.2059	2.5
1	1	5	42.310	2.1344	2.1349	1.8
4	0	4	44.161	2.0492	2.0489	2.1

Fortsetzung A 1

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
5	1	2	45.019	2.0121	2.0114	2.0
4	3	0	45.971	1.9726	1.9725	3.8
3	3	3	46.129	1.9662	1.9648	3.8
3	0	5	46.371	1.9565	1.9571	3.0
4	2	3	46.819	1.9388	1.9390	9.9
6	0	2	48.279	1.8836	1.8836	5.8
0	0	6	48.652	1.8700	1.8701	4.0
4	3	2	48.890	1.8615	1.8608	3.3
6	1	0	49.800	1.8295	1.8297	4.6
6	1	1	50.471	1.8068	1.8059	1.8
4	0	5	50.769	1.7969	1.7969	2.9
3	3	4	51.210	1.7824	1.7828	2.3
4	2	4	51.821	1.7628	1.7634	4.3
4	3	3	52.440	1.7435	1.7447	4.1
2	1	6	52.910	1.7291	1.7289	4.3
3	0	6	54.100	1.6938	1.6941	11.5
6	2	0	55.191	1.6629	1.6639	2.2
5	0	5	56.079	1.6387	1.6391	3.2
6	0	4	56.450	1.6288	1.6283	2.9
3	3	5	57.181	1.6097	1.6093	2.5
6	2	2	57.747	1.5952	1.5952	4.3
5	2	4	58.159	1.5849	1.5851	4.8
4	4	3	58.690	1.5718	1.5715	1.5
7	0	3	59.232	1.5587	1.5582	3.5
3	2	6	59.718	1.5472	1.5469	3.0

A 2 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils [TR–Ar] [SiO₂]₁₃₆ – MTN

(Synthesezeit 5 Tage)

Symmetrie: kubisch

Raumgruppe: $Fd\bar{3}$

Gitterkonstanten: $a = b = c = 19.3310(16) \text{ \AA}$

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
1	1	1	7.886	11.2025	11.1608	9.0
2	2	0	12.916	6.8488	6.8345	20.6
3	1	1	15.162	5.8389	5.8285	60.1
2	2	2	15.844	5.5890	5.5804	61.2
4	0	0	18.319	4.8390	4.8328	31.2
3	3	1	19.980	4.4403	4.4348	31.5
4	2	2	22.493	3.9496	3.9459	45.7
5	1	1	23.878	3.7235	3.7203	100.0
4	4	0	26.025	3.4211	3.4173	49.9
5	3	1	27.247	3.2703	3.2675	89.6
4	4	2	27.640	3.2247	3.2218	10.1
6	2	0	29.190	3.0570	3.0565	9.2
5	3	3	30.276	2.9497	2.9480	6.6
6	2	2	30.678	2.9119	2.9143	3.8
7	1	1	33.089	2.7051	2.7069	1.8
6	4	2	34.704	2.5828	2.5832	1.4
7	3	1	35.628	2.5179	2.5167	8.1
7	3	3	38.064	2.3622	2.3617	5.8
6	6	0	39.519	2.2785	2.2782	10.0
7	5	1	40.354	2.2333	2.2322	6.1
8	4	0	41.782	2.1602	2.1613	1.7
9	1	1	42.552	2.1229	2.1219	1.1
9	3	1	44.712	2.0252	2.0264	1.0
8	4	4	45.973	1.9725	1.9730	2.4
7	7	1	46.706	1.9433	1.9428	4.3
10	2	0	47.957	1.8954	1.8956	2.0
9	5	1	48.693	1.8685	1.8688	2.5
10	2	2	48.936	1.8598	1.8601	6.4
9	5	3	50.597	1.8026	1.8026	4.6
10	4	2	51.784	1.7640	1.7647	3.2
10	6	0	55.383	1.6576	1.6576	2.0
11	3	3	56.062	1.6391	1.6396	1.7
12	0	0	57.126	1.6111	1.6109	2.2
11	5	1	57.823	1.5933	1.5944	2.9
12	2	2	58.852	1.5679	1.5680	3.5
11	5	3	59.470	1.5531	1.5527	3.6

A 3 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils [TR-Ar] [SiO₂]₁₃₆ – MTN

(Syntheszeit 38 Tage, gemessen bei Raumtemperatur)

Symmetrie: tetragonal

Raumgruppe: $I 4_1 / a$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.6336(10) \text{ \AA}$, $c = 19.4394(19) \text{ \AA}$

k	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
1	0	1	7.898	11.1855	11.1621	10.2
1	1	2	12.912	6.8506	6.8447	20.9
1	0	3	15.141	5.8467	5.8524	50.5
2	1	1	15.200	5.8244	5.8177	56.4
2	0	2	15.861	5.5832	5.5810	66.1
0	0	4	18.234	4.8615	4.8598	20.2
2	2	0	18.390	4.8205	4.8202	36.6
2	1	3	20.001	4.4357	4.4404	30.4
2	2	2	20.550	4.3185	4.3183	6.1
3	1	2	22.541	3.9414	3.9410	45.8
1	0	5	23.789	3.7372	3.7388	51.4
3	2	1	23.927	3.7161	3.7117	100.0
2	2	4	26.016	3.4222	3.4223	57.3
4	0	0	26.096	3.4119	3.4084	28.0
2	1	5	27.206	3.2751	3.2781	64.1
3	2	3	27.300	3.2641	3.2659	83.6
3	1	4	27.643	3.2244	3.2251	14.5
1	1	6	29.056	3.0708	3.0711	6.9
3	3	2	29.258	3.0499	3.0510	12.2
4	1	3	30.313	2.9461	2.9453	7.0
4	2	2	30.711	2.9089	2.9088	6.5
5	0	1	33.157	2.6997	2.7003	4.2
4	1	5	35.631	2.5177	2.5188	9.3
5	0	3	35.691	2.5136	2.5133	9.5
3	0	7	37.931	2.3702	2.3696	4.5
5	2	3	38.148	2.3572	2.3581	9.5
1	1	8*	38.148	2.3572	2.3562	9.5
2	0	8	39.321	2.2895	2.2889	5.9
3	3	6	39.458	2.2819	2.2816	7.5
6	0	0	39.623	2.2728	2.2723	15.6
5	0	5	40.358	2.2330	2.2324	6.9
6	2	4	46.035	1.9700	1.9705	2.8
5	0	7	46.631	1.9462	1.9456	5.3
6	3	3	46.819	1.9388	1.9392	5.2
2	0	10	48.669	1.8694	1.8694	5.8
6	0	6	48.928	1.8601	1.8603	6.5
6	4	2	49.042	1.8560	1.8559	6.9
4	1	9	50.430	1.8081	1.8083	4.0
7	2	3	50.689	1.7995	1.7991	7.0
3	1	10	51.530	1.7721	1.7721	3.6
7	3	2	51.876	1.7611	1.7606	5.8

Fortsetzung A 3

k	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
8	1	1	54.433	1.6842	1.6847	5.1
7	1	6	55.468	1.6552	1.6569	2.7
6	3	7	56.031	1.6399	1.6401	3.4
6	2	8	57.061	1.6128	1.6126	2.2
3	2	11	57.506	1.6013	1.6010	2.8
8	3	1	57.936	1.5905	1.5903	4.2
5	1	10	58.675	1.5722	1.5723	2.7
7	5	2	59.018	1.5639	1.5642	5.5
8	1	5	59.582	1.5504	1.5507	4.0

(*): Mehrfachzuordnung möglich

A 4 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils [TR–Ar] [SiO₂]₁₃₆ – MTN

(Synthesezeit 38 Tage, gemessen bei 150 °C)

Symmetrie: kubisch

Raumgruppe: $F d 3$

Gitterkonstanten: $a = b = c = 19.404(5) \text{ \AA}$

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
2	2	0	12.870	6.8732	6.8603	19.3
3	1	1	15.110	5.8588	5.8505	52.7
2	2	2	15.793	5.6069	5.6014	40.3
4	0	0	18.260	4.8547	4.8510	28.9
3	3	1	19.920	4.4536	4.4516	25.4
4	2	2	22.430	3.9606	3.9608	39.6
5	1	1	23.810	3.7341	3.7343	100.0
4	4	0	25.969	3.4283	3.4302	39.5
5	3	1	27.179	3.2784	3.2799	80.5
6	2	0	29.100	3.0662	3.0680	10.8

A 5 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils |AAD–Kr| [SiO₂]₃₄ – DOH

(Syntheszeit 28 Tage)

Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: *P6 / mmm*Gitterkonstanten: $a = b = 13.8599(11) \text{ \AA}$, $c = 11.2330(8) \text{ \AA}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
1	0	0	7.338	12.0378	12.0030	41.0
0	0	1	7.840	11.2677	11.2330	5.0
1	0	1	10.756	8.2185	8.2016	2.2
1	1	0	12.747	6.9389	6.9299	5.5
1	1	1	14.996	5.9032	5.8979	1.7
0	0	2	15.754	5.6206	5.6165	2.3
2	0	1	16.719	5.2985	5.2934	38.1
1	0	2	17.404	5.0914	5.0871	19.0
2	1	0	19.541	4.5390	4.5367	3.9
1	1	2	20.327	4.3653	4.3634	3.9
2	1	1	21.090	4.2090	4.2066	12.1
2	0	2	21.642	4.1029	4.1008	14.8
3	0	0	22.188	4.0032	4.0010	12.6
3	0	1	23.578	3.7702	3.7691	68.5
0	0	3	23.733	3.7461	3.7443	10.4
1	0	3	24.883	3.5754	3.5745	5.5
2	1	2	25.206	3.5304	3.5292	100.0
2	2	0	25.680	3.4662	3.4650	51.7
3	1	0	26.750	3.3299	3.3290	59.2
2	2	1	26.902	3.3114	3.3110	39.3
1	1	3	27.031	3.2960	3.2942	54.2
3	0	2	27.340	3.2594	3.2587	1.5
2	0	3	28.060	3.1774	3.1768	47.5
2	2	2	30.278	2.9495	2.9489	6.0
4	0	1	30.814	2.8994	2.8991	8.7
0	0	4	31.838	2.8085	2.8083	1.9
1	0	4	32.722	2.7346	2.7344	0.9
2	0	4	35.252	2.5439	2.5436	2.1
3	2	2	36.299	2.4729	2.4725	3.7
5	0	0	37.431	2.4007	2.4006	3.7
5	0	1	38.307	2.3477	2.3476	2.3
3	3	0	38.958	2.3100	2.3100	4.4
3	0	4	39.158	2.2987	2.2986	5.6
3	2	3	40.631	2.2187	2.2184	3.7
1	0	5	40.839	2.2078	2.2083	2.8
3	1	4	42.059	2.1466	2.1465	0.9
2	0	5	42.951	2.1041	2.1040	1.0
4	0	4	44.128	2.0506	2.0504	1.8
5	1	2	45.002	2.0126	2.0126	2.2
6	0	0	45.300	2.0003	2.0005	2.1
3	2	4	46.126	1.9663	1.9662	6.6

Fortsetzung A 5

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
3	0	5	46.322	1.9585	1.9589	4.5
4	2	3	46.789	1.9400	1.9401	14.7
4	1	4	47.416	1.9158	1.9154	0.9
5	2	1	47.984	1.8944	1.8945	1.9
6	0	2	48.255	1.8844	1.8845	8.9
0	0	6	48.595	1.8720	1.8722	3.5
4	3	2	48.880	1.8618	1.8617	2.8
1	0	6	49.233	1.8493	1.8498	0.8
6	1	0	49.778	1.8303	1.8304	5.1
6	1	1	50.468	1.8069	1.8066	1.1
4	0	5	50.721	1.7985	1.7984	4.4
3	3	4	51.167	1.7838	1.7840	2.3
6	0	3	51.773	1.7643	1.7645	3.7
4	3	3	52.375	1.7455	1.7457	2.9
3	2	5	52.534	1.7406	1.7408	1.3
2	1	6	52.862	1.7306	1.7306	5.4
4	4	1	53.483	1.7119	1.7122	1.4
4	1	5	53.714	1.7051	1.7053	1.6
7	0	1	54.057	1.6951	1.6951	9.6
6	2	0	55.140	1.6643	1.6645	1.6
7	0	2	56.027	1.6401	1.6400	2.0
3	1	6	56.342	1.6316	1.6318	1.6
3	3	5	57.168	1.6100	1.6105	0.9
6	2	2	57.730	1.5957	1.5959	1.8
7	1	0	57.965	1.5897	1.5898	2.4
5	2	4	58.114	1.5860	1.5861	2.5
7	0	3	59.230	1.5588	1.5590	2.3
3	2	6	59.669	1.5484	1.5482	1.4

A 6 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils



Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: $P6/mmm$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.813(3) \text{ \AA}$, $c = 11.207(3) \text{ \AA}$

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
1	0	0	7.409	11.9230	11.9627	8.9
1	1	0	12.830	6.8945	6.9067	5.4
2	0	0	14.821	5.9725	5.9813	3.7
1	1	1	15.099	5.8629	5.8798	7.6
0	0	2	15.830	5.5937	5.6035	7.7
2	0	1	16.809	5.2704	5.2768	100.0
1	0	2	17.479	5.0696	5.0744	31.9
2	1	0	19.639	4.5168	4.5215	21.9
1	1	2	20.364	4.3574	4.3515	3.6
2	1	1	21.190	4.1895	4.1931	20.0
2	0	2	21.743	4.0841	4.0893	7.7
3	0	0	22.291	3.9850	3.9876	17.5
3	0	1	23.679	3.7545	3.7568	52.6
1	0	3	24.971	3.5630	3.5659	5.7
2	1	2	25.309	3.5162	3.5188	55.8
2	2	0	25.788	3.4519	3.4533	36.5
3	1	0	26.862	3.3164	3.3179	37.4
2	2	1	27.012	3.2983	3.3002	24.7
1	1	3	27.127	3.2845	3.2858	30.5
2	0	3	28.152	3.1672	3.1685	20.6
2	1	3	31.026	2.8801	2.8799	4.3
3	1	2	31.319	2.8538	2.8549	5.9
3	2	0	32.610	2.7437	2.7444	3.9
2	0	4	35.350	2.5371	2.5372	5.2
3	2	2	36.424	2.4647	2.4647	15.7
5	0	0	37.568	2.3922	2.3925	9.6
2	1	4	37.721	2.3829	2.3816	2.5
5	0	1	38.450	2.3394	2.3398	4.2
3	3	0	39.084	2.3028	2.3022	6.1
3	0	4	39.267	2.2925	2.2925	5.2
4	2	1	40.664	2.2170	2.2161	4.0
3	2	3	40.735	2.2133	2.2117	4.5
3	2	4	46.261	1.9609	1.9606	3.2
4	2	3	46.932	1.9344	1.9341	4.1
2	2	5	48.391	1.8795	1.8801	5.3
6	1	0	49.940	1.8247	1.8243	2.3
3	3	4	51.297	1.7796	1.7787	2.6
4	2	4	51.928	1.7595	1.7594	4.2
4	3	3	52.528	1.7408	1.7402	4.2
2	1	6	53.001	1.7263	1.7263	2.5
7	0	1	54.241	1.6898	1.6894	10.9

Fortsetzung A 6

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
6	2	1	55.990	1.6410	1.6410	3.0
5	0	5	56.181	1.6359	1.6357	2.8
4	2	5	57.890	1.5916	1.5917	3.8
7	1	0	58.130	1.5856	1.5845	3.0

A 7 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils $[\text{AAD-CO}_2][\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$

Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: $P6/mmm$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.8787(13) \text{ \AA}$, $c = 11.2361(11) \text{ \AA}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
1	0	0	7.325	12.0595	12.0193	24.2
0	0	1	7.840	11.2677	11.2361	3.6
1	0	1	10.752	8.2213	8.2080	3.0
1	1	0	12.730	6.9484	6.9393	12.3
2	0	0	14.717	6.0145	6.0097	4.7
1	1	1	14.979	5.9095	5.9041	10.7
0	0	2	15.740	5.6256	5.6181	8.4
2	0	1	16.701	5.3042	5.2993	100.0
1	0	2	17.397	5.0934	5.0895	36.8
2	1	0	19.510	4.5462	4.5429	14.4
1	1	2	20.305	4.3699	4.3665	2.5
2	1	1	21.067	4.2136	4.2117	12.9
2	0	2	21.628	4.1055	4.1040	7.8
3	0	0	22.157	4.0088	4.0064	13.3
3	0	1	23.549	3.7748	3.7737	51.5
1	0	3	24.876	3.5765	3.5758	6.7
2	1	2	25.181	3.5339	3.5325	81.3
2	2	0	25.639	3.4717	3.4697	36.5
3	1	0	26.714	3.3343	3.3336	58.7
2	2	1	26.859	3.3167	3.3152	32.7
1	1	3	27.021	3.2971	3.2959	42.4
2	0	3	28.043	3.1793	3.1786	31.7
4	0	0	29.699	3.0057	3.0048	2.7
2	1	3	30.908	2.8908	2.8899	3.0
3	1	2	31.163	2.8677	2.8669	2.5
3	2	0	32.449	2.7570	2.7574	1.8
1	0	4	32.713	2.7353	2.7353	2.3
4	0	2	33.801	2.6497	2.6496	2.4
4	1	1	35.108	2.5540	2.5542	4.9
2	2	3	35.231	2.5454	2.5453	6.3
3	2	2	36.260	2.4755	2.4753	12.0
5	0	0	37.370	2.4044	2.4039	9.9

Fortsetzung A 7

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
2	1	4	37.615	2.3893	2.3892	1.3
5	0	1	38.269	2.3500	2.3507	2.4
3	3	0	38.900	2.3133	2.3131	4.3
3	0	4	39.130	2.3003	2.3000	6.9
3	2	3	40.597	2.2205	2.2205	5.3
5	0	2	40.800	2.2099	2.2100	1.2
2	2	4	41.323	2.1831	2.1832	1.4
1	1	5	42.241	2.1378	2.1379	1.3
4	2	2	42.914	2.1058	2.1058	1.3
4	0	4	44.087	2.0524	2.0520	0.9
5	1	2	44.950	2.0150	2.0151	1.0
4	3	0	45.920	1.9747	1.9760	2.9
3	3	3	46.074	1.9684	1.9680	2.9
3	0	5	46.288	1.9598	1.9600	2.1
4	2	3	46.737	1.9421	1.9422	7.9
6	0	2	48.193	1.8867	1.8869	4.8
0	0	6	48.585	1.8724	1.8727	2.8
6	1	0	49.707	1.8327	1.8329	4.8
6	1	1	50.409	1.8089	1.8090	1.2
4	0	5	50.700	1.7991	1.7996	2.5
3	3	4	51.115	1.7855	1.7856	1.9
4	2	4	51.721	1.7660	1.7662	2.9
4	3	3	52.313	1.7474	1.7477	3.5
3	2	5	52.497	1.7417	1.7420	2.3
2	1	6	52.845	1.7311	1.7313	4.0
4	4	1	53.390	1.7147	1.7145	1.2
7	0	1	53.992	1.6970	1.6973	11.4
6	2	0	55.057	1.6666	1.6668	1.0
2	2	6	55.730	1.6481	1.6480	1.6
5	0	5	55.975	1.6415	1.6416	3.4
6	0	4	56.369	1.6309	1.6310	2.7
3	3	5	57.109	1.6115	1.6118	2.5
4	2	5	57.658	1.5975	1.5975	4.8
1	0	7	57.895	1.5915	1.5910	2.5
5	2	4	58.056	1.5875	1.5877	3.9
7	1	1	58.550	1.5752	1.5763	1.3
7	0	3	59.151	1.5607	1.5608	3.0
3	2	6	59.635	1.5491	1.5492	3.5

A 8 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils [PYR-CO₂] [SiO₂]₁₃₆ – MTN

Symmetrie: kubisch

Raumgruppe: $Fd\bar{3}$ Gitterkonstanten: $a = b = c = 19.3885(8) \text{ \AA}$

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
1	1	1	7.878	11.2133	11.1940	18.9
2	2	0	12.898	6.8583	6.8549	19.6
3	1	1	15.142	5.8463	5.8459	37.7
2	2	2	15.819	5.5976	5.5970	27.9
4	0	0	18.288	4.8473	4.8471	24.6
3	3	1	19.941	4.4489	4.4480	17.7
4	2	2	22.448	3.9574	3.9577	35.4
5	1	1	23.830	3.7310	3.7313	100.0
4	4	0	25.978	3.4271	3.4274	37.9
5	3	1	27.191	3.2769	3.2773	86.1
4	4	2	27.555	3.2344	3.2314	6.3
6	2	0	29.111	3.0650	3.0656	9.7
5	3	3	30.206	2.9564	2.9567	3.9
7	1	1	32.920	2.7186	2.7149	3.8
7	3	1	35.541	2.5239	2.5242	7.4
7	3	3	37.960	2.3684	2.3687	8.2
6	6	0	39.409	2.2846	2.2850	13.5
7	5	1	40.238	2.2394	2.2388	2.0
8	4	0	41.633	2.1676	2.1677	1.8
7	7	1	46.571	1.9486	1.9486	4.8
10	2	0	47.806	1.9011	1.9012	2.2
10	2	2	48.778	1.8655	1.8657	7.3
9	5	3	50.438	1.8079	1.8080	4.4
10	4	2	51.605	1.7697	1.7699	4.3
11	3	1	54.103	1.6937	1.6940	2.4
8	8	2	54.311	1.6878	1.6876	2.9
10	6	0	55.205	1.6625	1.6626	2.8
12	0	0	56.940	1.6159	1.6157	2.8
11	5	1	57.596	1.5991	1.5991	4.9
12	2	2	58.663	1.5725	1.5726	5.5
11	5	3	59.287	1.5574	1.5573	3.1

A 9 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils**|AAD| [SiO₂]_{120/34} – DDR/DOH**(„Löcherkristalle“, dargestellt unter hohem SF₆-Druck, Synthesezeit 20 Tage)

DDR: Symmetrie: trigonal

Raumgruppe: $R\bar{3}m$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.874(4) \text{ \AA}$, $c = 40.999(16) \text{ \AA}$

DOH: Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: $P6 / mmm$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.8527(13) \text{ \AA}$, $c = 11.2122(12) \text{ \AA}$

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DOH	1	0	0	7.337	12.0390	11.9968	4.2
DOH	0	0	1	7.851	11.2525	11.2122	0.9
DOH	1	0	1	10.774	8.2052	8.1916	1.9
DDR*	1	1	0	12.759	6.9326	6.9369	9.5
DOH*	1	1	0	12.759	6.9326	6.9263	9.5
DOH	2	0	0	14.741	6.0045	5.9984	8.0
DOH	1	1	1	15.000	5.9017	5.8926	22.2
DDR	2	0	2	15.351	5.7674	5.7651	1.2
DOH	0	0	2	15.780	5.6115	5.6061	13.9
DOH	2	0	1	16.730	5.2949	5.2891	100.0
DDR	0	2	4	17.100	5.1812	5.1829	2.2
DOH	1	0	2	17.435	5.0825	5.0789	35.7
DDR	0	1	8	18.841	4.7061	4.7140	1.0
DDR*	0	0	9	19.550	4.5371	4.5430	14.0
DOH*	2	1	0	19.550	4.5371	4.5343	14.0
DOH	2	1	1	21.103	4.2065	4.2036	9.3
DDR	2	1	4	21.380	4.1526	4.1520	0.9
DOH	2	0	2	21.670	4.0978	4.0958	3.3
DDR*	3	0	0	22.202	4.0008	4.0050	7.5
DOH*	3	0	0	22.202	4.0008	3.9989	7.5
DOH	3	0	1	23.600	3.7669	3.7665	27.8
DOH	0	0	3	23.779	3.7388	3.7374	5.9
DOH	1	0	3	24.920	3.5702	3.5683	4.0
DOH	2	1	2	25.231	3.5269	3.5255	50.6
DDR*	2	2	0	25.693	3.4646	3.4685	17.3
DOH*	2	2	0	25.693	3.4646	3.4632	17.3
DOH	3	1	0	26.760	3.3288	3.3273	34.1
DOH	2	2	1	26.910	3.3105	3.3089	22.5
DDR*	3	1	2	27.080	3.2902	3.2892	21.9
DOH*	1	1	3	27.080	3.2902	3.2891	21.9
DDR*	1	3	4	28.100	3.1729	3.1691	15.9
DOH*	2	0	3	28.100	3.1729	3.1721	15.9
DDR*	4	0	1	29.760	2.9996	2.9957	2.4

Fortsetzung A 9

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DOH*	4	0	0	29.760	2.9996	2.9992	2.4
DDR*	4	0	4	30.990	2.8833	2.8825	2.7
DOH*	2	1	3	30.990	2.8833	2.8840	2.7
DOH	3	1	2	31.224	2.8622	2.8613	2.8
DDR*	3	2	1	32.500	2.7528	2.7502	0.9
DOH*	3	2	0	32.500	2.7528	2.7522	0.9
DDR*	2	3	2	32.790	2.7291	2.7319	2.1
DOH*	3	0	3	32.790	2.7291	2.7305	2.1
DOH**	1	0	4	32.790	2.7291	2.7295	2.1
DOH	4	0	2	33.861	2.6452	2.6445	1.8
DOH	4	1	1	35.179	2.5490	2.5493	3.7
DDR*	1	1	15	35.310	2.5399	2.5430	5.2
DOH*	2	2	3	35.310	2.5399	2.5403	5.2
DOH**	2	0	4	35.310	2.5399	2.5395	5.2
DOH	3	2	2	36.321	2.4714	2.4706	7.8
DDR*	0	5	1	37.449	2.3996	2.3989	5.4
DOH*	5	0	0	37.449	2.3996	2.3994	5.4
DDR*	5	0	2	37.701	2.3841	2.3867	1.3
DOH*	2	1	4	37.701	2.3841	2.3843	1.3
DOH	5	0	1	38.340	2.3458	2.3462	2.2
DDR*	0	5	4	38.450	2.3394	2.3396	1.5
DDR**	0	4	11	38.450	2.3394	2.3388	1.5
DOH*	4	0	3	38.450	2.3394	2.3391	1.5
DDR*	5	0	5	38.980	2.3087	2.3060	3.4
DOH*	3	3	0	38.980	2.3087	2.3088	3.4
DOH	3	0	4	39.212	2.2956	2.2953	5.6
DDR*	2	4	1	39.740	2.2664	2.2672	0.9
DOH*	4	2	0	39.740	2.2664	2.2672	0.9
DDR*	2	4	4	40.671	2.2166	2.2169	3.5
DDR**	2	3	11	40.671	2.2166	2.2162	3.5
DOH*	3	2	3	40.671	2.2166	2.2162	3.5
DOH	5	0	2	40.870	2.2063	2.2058	1.2
DOH	2	2	4	41.410	2.1787	2.1788	1.3
DDR*	1	5	2	42.105	2.1444	2.1461	0.5
DOH*	4	1	3	42.105	2.1444	2.1442	0.5
DOH**	3	1	4	42.105	2.1444	2.1437	0.5
DOH	3	3	2	42.320	2.1339	2.1348	1.4
DOH**	1	1	5	42.320	2.1339	2.1334	1.4
DOH	4	2	2	42.999	2.1018	2.1018	0.9
DOH**	2	0	5	42.999	2.1018	2.1005	0.9
DOH	4	0	4	44.198	2.0475	2.0479	0.6
DOH	5	1	2	45.049	2.0108	2.0112	0.6
DOH**	2	1	5	45.049	2.0108	2.0101	0.6
DDR*	4	3	1	46.000	1.9714	1.9730	2.1
DOH*	4	3	0	46.000	1.9714	1.9723	2.1
DDR*	3	4	2	46.081	1.9682	1.9662	1.6
DOH*	6	0	1	46.081	1.9682	1.9684	1.6
DOH	3	3	3	46.186	1.9639	1.9642	1.5
DOH**	3	2	4	46.186	1.9639	1.9639	1.5
DDR*	3	1	17	46.399	1.9554	1.9537	1.6

Fortsetzung A 9

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DOH*	3	0	5	46.399	1.9554	1.9559	1.6
DDR*	4	2	11	46.830	1.9384	1.9391	5.5
DOH*	4	2	3	46.830	1.9384	1.9384	5.5
DOH	6	0	2	48.291	1.8831	1.8833	3.2
DOH**	2	2	5	48.291	1.8831	1.8823	3.2
DDR*	1	5	11	48.720	1.8676	1.8675	1.7
DDR**	1	2	20	48.720	1.8676	1.8684	1.7
DOH*	0	0	6	48.720	1.8676	1.8687	1.7
DOH**	5	1	3	48.720	1.8676	1.8667	1.7
DOH	4	3	2	48.929	1.8600	1.8605	1.3
DOH**	3	1	5	48.929	1.8600	1.8596	1.3
DDR*	1	6	1	49.801	1.8295	1.8305	3.0
DOH*	6	1	0	49.801	1.8295	1.8295	3.0
DOH	6	1	1	50.500	1.8058	1.8056	1.3
DOH**	1	1	6	50.500	1.8058	1.8042	1.3
DDR*	4	2	14	50.801	1.7958	1.7944	1.3
DOH*	4	0	5	50.801	1.7958	1.7960	1.3
DDR*	5	1	13	51.210	1.7824	1.7810	1.4
DOH*	3	3	4	51.210	1.7824	1.7821	1.4
DDR*	0	1	23	51.839	1.7623	1.7633	2.0
DOH*	6	0	3	51.839	1.7623	1.7630	2.0
DOH**	4	2	4	51.839	1.7623	1.7628	2.0
DDR*	3	4	11	52.415	1.7442	1.7453	2.4
DOH*	4	3	3	52.415	1.7442	1.7443	2.4
DDR*	1	5	14	52.611	1.7382	1.7373	1.3
DOH*	6	1	2	52.611	1.7382	1.7392	1.3
DOH**	3	2	5	52.611	1.7382	1.7385	1.3
DDR*	6	0	12	52.970	1.7273	1.7276	2.4
DOH*	2	1	6	52.970	1.7273	1.7277	2.4
DDR*	5	3	2	53.520	1.7108	1.7105	0.5
DOH*	4	4	1	53.520	1.7108	1.7113	0.5
DDR*	0	4	20	54.100	1.6938	1.6932	6.8
DDR**	7	0	4	54.100	1.6938	1.6929	6.8
DOH*	7	0	1	54.100	1.6938	1.6941	6.8
DOH**	3	0	6	54.100	1.6938	1.6930	6.8
DDR*	6	2	1	55.159	1.6638	1.6648	0.9
DOH*	6	2	0	55.159	1.6638	1.6637	0.9
DDR*	2	3	20	55.829	1.6454	1.6449	1.2
DDR**	6	2	4	55.829	1.6454	1.6446	1.2
DDR**	6	1	11	55.829	1.6454	1.6443	1.2
DOH*	6	2	1	55.829	1.6454	1.6456	1.2
DOH**	2	2	6	55.829	1.6454	1.6446	1.2
DDR*	3	4	14	56.079	1.6387	1.6376	2.2
DOH*	7	0	2	56.079	1.6387	1.6389	2.2
DOH**	5	0	5	56.079	1.6387	1.6383	2.2
DDR*	5	3	8	56.488	1.6278	1.6276	2.0
DOH*	6	0	4	56.488	1.6278	1.6278	2.0
DDR*	1	5	17	57.240	1.6081	1.6082	1.7
DOH*	3	3	5	57.240	1.6081	1.6086	1.7
DOH	6	2	2	57.764	1.5948	1.5949	3.4

Fortsetzung A 9

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DOH**	4	2	5	57.764	1.5948	1.5943	3.4
DOH	7	1	0	58.020	1.5884	1.5890	1.7
DOH**	1	0	7	58.020	1.5884	1.5877	1.7
DDR*	2	6	8	58.181	1.5844	1.5846	3.1
DDR**	1	6	13	58.181	1.5844	1.5843	3.1
DOH*	5	2	4	58.181	1.5844	1.5846	3.1
DDR*	3	1	23	58.672	1.5723	1.5718	1.0
DOH*	7	1	1	58.672	1.5723	1.5733	1.0
DOH**	4	4	3	58.672	1.5723	1.5711	1.0
DOH	7	0	3	59.280	1.5576	1.5578	2.5
DDR*	4	4	12	59.770	1.546	1.5464	2.5
DOH*	3	2	6	59.770	1.546	1.5460	2.5

(*): Reflexe beider Strukturen überlagert

(**): Mehrfachzuordnung möglich

A 10 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils|AAD| [SiO₂]_{120/34} – DDR/DOH(dargestellt unter hohem SF₆-Druck, Synthesezeit 7 Tage)

DDR: Symmetrie: trigonal

Raumgruppe: $R\bar{3}m$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.8738(16) \text{ \AA}$, $c = 40.944(6) \text{ \AA}$

DOH: Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: $P6 / mmm$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.8524(21) \text{ \AA}$, $c = 11.2123(19) \text{ \AA}$

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DDR	0	0	3	6.431	13.7339	13.6479	4.0
DOH	1	0	0	7.370	11.9852	11.9966	4.8
DDR	1	0	1	7.639	11.5634	11.5289	19.5
DDR	0	1	2	8.510	10.3819	10.3622	6.2
DDR	1	0	4	11.339	7.7973	7.7918	13.9
DDR*	1	1	0	12.740	6.9426	6.9369	18.1
DOH*	1	1	0	12.740	6.9426	6.9262	18.1
DDR	0	0	6	12.932	6.8403	6.8240	16.5
DDR	1	1	3	14.289	6.1936	6.1840	10.9
DOH	2	0	0	14.740	6.0048	5.9983	7.4
DOH	1	1	1	15.001	5.9012	5.8926	20.5
DDR	2	0	2	15.341	5.7711	5.7645	65.9
DOH	0	0	2	15.778	5.6121	5.6061	12.8
DOH	2	0	1	16.740	5.2918	5.2890	94.1
DDR	0	2	4	17.091	5.1840	5.1811	100.0
DOH	1	0	2	17.435	5.0823	5.0789	31.7
DDR	1	1	6	18.234	4.8614	4.8647	37.2
DDR	0	1	8	18.821	4.7112	4.7086	49.7
DDR*	2	1	1	19.638	4.5169	4.5136	45.2
DOH*	2	1	0	19.638	4.5169	4.5120	45.2
DDR	1	2	2	19.980	4.4404	4.4335	3.6
DOH	2	1	1	21.121	4.2031	4.2036	10.9
DDR	2	1	4	21.380	4.1527	4.1511	28.3
DOH	2	0	2	21.659	4.0997	4.0958	3.7
DDR*	3	0	0	22.173	4.0059	4.0050	16.2
DOH*	3	0	0	22.173	4.0059	3.9989	16.2
DDR	1	2	5	22.359	3.9730	3.9714	9.1
DDR	1	0	10	22.910	3.8787	3.8755	10.4
DDR	3	0	3	23.110	3.8456	3.8430	20.4
DDR	1	1	9	23.360	3.8051	3.8042	16.0
DOH	3	0	1	23.580	3.7699	3.7665	24.9
DOH	0	0	3	23.777	3.7393	3.7374	5.9
DDR	2	1	7	24.810	3.5857	3.5871	9.0

Fortsetzung A 10

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DOH	1	0	3	24.950	3.5660	3.5683	4.2
DOH	2	1	2	25.240	3.5256	3.5255	45.7
DDR*	2	2	0	25.700	3.4636	3.4685	27.3
DOH*	2	2	0	25.700	3.4636	3.4631	27.3
DDR	1	2	8	26.211	3.3973	3.3968	48.7
DDR	2	2	3	26.480	3.3633	3.3616	53.5
DDR*	1	3	1	26.800	3.3239	3.3214	65.1
DOH*	3	1	0	26.800	3.3239	3.3272	65.1
DDR*	3	1	2	27.080	3.2902	3.2891	24.1
DOH*	1	1	3	27.080	3.2902	3.2902	24.1
DDR*	1	3	4	28.130	3.1697	3.1687	24.3
DOH*	2	0	3	28.130	3.1697	3.1721	24.3
DDR	2	2	6	28.901	3.0868	3.0920	10.5
DDR**	3	1	5	28.901	3.0868	3.0866	10.5
DDR	1	1	12	29.150	3.0610	3.0617	15.5
DDR	1	0	13	29.330	3.0426	3.0466	10.1
DDR**	2	1	10	29.330	3.0426	3.0409	10.1
DDR	3	0	9	29.699	3.0057	3.0061	16.0
DDR	0	4	2	30.030	2.9733	2.9720	2.0
DDR*	4	0	4	30.999	2.8825	2.8822	5.5
DDR**	1	2	11	30.999	2.8825	2.8788	5.5
DOH*	2	1	3	30.999	2.8825	2.8840	5.5
DOH	3	1	2	31.201	2.8644	2.8613	3.1
DDR	0	1	14	31.440	2.8431	2.8416	2.8
DDR*	3	2	1	32.499	2.7528	2.7502	3.0
DOH*	3	2	0	32.499	2.7528	2.7502	3.0
DDR*	2	3	2	32.740	2.7331	2.7522	2.5
DDR**	0	0	15	32.740	2.7331	2.7296	2.5
DOH*	3	0	3	32.740	2.7331	2.7305	2.5
DOH**	1	0	4	32.740	2.7331	2.7295	2.5
DDR*	4	0	7	33.518	2.6714	2.6720	5.7
DOH*	3	2	1	33.518	2.6714	2.6729	5.7
DOH	4	0	2	33.883	2.6435	2.6445	1.6
DDR	2	0	14	34.078	2.6288	2.6295	1.7
DDR	0	4	8	34.625	2.5885	2.5906	3.4
DDR**	2	1	13	34.625	2.5885	2.5880	3.4
DDR	4	1	3	34.811	2.5751	2.5748	1.6
DOH	4	1	1	35.180	2.5490	2.5493	4.1
DDR*	1	1	15	35.302	2.5404	2.5400	5.4
DOH*	2	2	3	35.302	2.5404	2.5402	5.4
DOH**	2	0	4	35.302	2.5404	2.5395	5.4
DDR	1	0	16	35.859	2.5022	2.5029	3.2
DDR	3	2	7	35.980	2.4941	2.4934	3.4
DOH	3	2	2	36.330	2.4709	2.4705	7.4
DDR	4	1	6	36.680	2.4481	2.4475	6.3
DDR	2	3	8	37.000	2.4276	2.4269	9.5
DDR*	0	5	1	37.442	2.4000	2.3989	9.3
DOH*	5	0	0	37.442	2.4000	2.3993	9.3
DDR*	5	0	2	37.677	2.3856	2.3866	1.6
DOH*	2	1	4	37.677	2.3856	2.3843	1.6

Fortsetzung A 10

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DDR	0	2	16	38.201	2.3540	2.3543	3.6
DOH	5	0	1	38.329	2.3464	2.3462	2.7
DDR*	0	5	4	38.477	2.3378	2.3394	4.7
DDR**	0	4	11	38.477	2.3378	2.3376	4.7
DOH*	4	0	3	38.477	2.3378	2.3391	4.7
DDR*	5	0	5	39.021	2.3065	2.3058	12.0
DOH*	3	3	0	39.021	2.3065	2.3087	12.0
DOH	3	0	4	39.210	2.2957	2.2953	5.9
DDR	1	3	13	39.370	2.2868	2.2890	3.1
DDR**	3	2	10	39.370	2.2868	2.2866	3.1
DDR	4	1	9	39.660	2.2707	2.2716	3.1
DDR	4	2	2	39.950	2.2549	2.2568	5.8
DDR**	3	0	15	39.950	2.2549	2.2556	5.8
DDR	2	0	17	40.314	2.2354	2.2355	3.4
DDR*	0	5	7	40.590	2.2208	2.2227	3.7
DOH*	4	2	1	40.590	2.2208	2.2222	3.7
DDR*	2	4	4	40.689	2.2156	2.2168	6.3
DDR**	2	3	11	40.689	2.2156	2.2152	6.3
DOH*	3	2	3	40.689	2.2156	2.2162	6.3
DOH	5	0	2	40.900	2.2047	2.2058	1.6
DOH**	1	0	5	40.900	2.2047	2.2043	1.6
DDR	5	0	8	41.470	2.1757	2.1752	2.4
DDR**	4	0	13	41.470	2.1757	2.1737	2.4
DDR	1	1	18	41.749	2.1618	2.1614	3.8
DOH	3	3	2	42.341	2.1329	2.1348	1.7
DOH**	1	1	5	42.341	2.1329	2.1334	1.7
DDR*	2	4	7	42.663	2.1176	2.1167	3.6
DOH*	5	1	1	42.663	2.1176	2.1159	3.6
DDR	4	1	12	43.510	2.0783	2.0790	3.4
DDR	5	1	7	44.770	2.0227	2.0246	1.5
DDR*	5	0	11	44.895	2.0174	2.0188	1.2
DDR**	0	1	20	44.895	2.0174	2.0181	1.2
DOH*	5	0	3	44.895	2.0174	2.0191	1.2
DDR	3	0	18	45.850	1.9775	1.9779	6.1
DDR*	4	3	1	45.963	1.9729	1.9730	5.5
DOH*	4	3	0	45.963	1.9729	1.9722	5.5
DOH	3	3	3	46.182	1.9641	1.9642	1.9
DOH**	3	2	4	46.182	1.9641	1.9638	1.9
DDR	0	0	21	46.554	1.9492	1.9497	4.2
DDR**	4	0	16	46.554	1.9492	1.9479	4.2
DDR*	4	3	4	46.841	1.9380	1.9395	8.8
DDR**	4	2	11	46.841	1.9380	1.9384	8.8
DDR**	2	0	20	46.841	1.9380	1.9378	8.8
DOH*	4	2	3	46.841	1.9380	1.9384	8.8
DDR*	6	0	6	47.270	1.9214	1.9215	3.4
DDR**	3	4	5	47.270	1.9214	1.9202	3.4
DOH*	5	2	0	47.270	1.9214	1.9210	3.4
DDR	4	1	15	48.083	1.8908	1.8909	1.3
DOH	6	0	2	48.300	1.8828	1.8832	2.8
DOH**	2	2	5	48.300	1.8828	1.8823	2.8

Fortsetzung A 10

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DDR*	1	5	11	48.720	1.8675	1.8669	2.7
DDR**	1	2	20	48.720	1.8675	1.8663	2.7
DOH*	0	0	6	48.720	1.8675	1.8687	2.7
DOH**	5	1	3	48.720	1.8675	1.8667	2.7
DOH	4	3	2	48.929	1.8600	1.8605	1.4
DOH**	3	1	5	48.929	1.8600	1.8595	1.4
DDR	5	2	6	49.190	1.8508	1.8518	1.7
DDR	3	4	8	49.450	1.8417	1.8428	5.4
DDR**	2	4	13	49.450	1.8417	1.8419	5.4
DDR*	1	6	1	49.779	1.8303	1.8305	5.8
DOH*	6	1	0	49.779	1.8303	1.8295	5.8
DDR	1	3	19	50.421	1.8085	1.8095	2.3
DOH	4	0	5	50.809	1.7956	1.7959	2.0
DDR	6	1	5	51.031	1.7883	1.7881	4.0
DDR	5	1	13	51.280	1.7801	1.7802	2.6
DDR**	4	3	10	51.280	1.7801	1.7791	2.6
DDR	5	2	9	51.541	1.7717	1.7720	1.7
DDR*	3	3	15	51.801	1.7635	1.7643	4.1
DOH*	6	0	3	51.801	1.7635	1.7630	4.1
DOH**	4	2	4	51.801	1.7635	1.7627	4.1
DDR	3	0	21	52.159	1.7522	1.7530	5.6
DDR**	0	5	16	52.159	1.7522	1.7517	5.6
DDR**	4	0	19	52.159	1.7522	1.7510	5.6
DDR*	3	4	11	52.410	1.7444	1.7448	5.6
DDR**	3	1	20	52.410	1.7444	1.7443	5.6
DOH*	4	3	3	52.410	1.7444	1.7443	5.6
DDR	4	4	0	52.750	1.7339	1.7342	1.8
DDR*	6	0	12	52.977	1.7270	1.7270	4.8
DOH*	2	1	6	52.977	1.7270	1.7277	4.8
DDR	2	1	22	53.158	1.7216	1.7221	4.0
DDR**	4	4	3	53.158	1.7216	1.7204	4.0
DDR*	5	3	2	53.529	1.7105	1.7104	2.8
DOH*	4	4	1	53.529	1.7105	1.7113	2.8
DDR*	7	0	4	54.111	1.6935	1.6928	8.5
DOH*	7	0	1	54.111	1.6935	1.6941	8.5
DOH**	3	0	6	54.111	1.6935	1.6930	8.5
DDR	4	4	6	54.579	1.6801	1.6808	4.8
DDR	5	3	5	54.607	1.6793	1.6799	4.5
DDR*	6	2	1	55.131	1.6646	1.6648	1.6
DOH*	6	2	0	55.131	1.6646	1.6636	1.6
DDR	1	2	23	55.420	1.6566	1.6574	1.3
DDR**	1	1	24	55.420	1.6566	1.6566	1.3
DDR	4	2	17	55.600	1.6516	1.6522	0.9
DDR*	6	2	4	55.869	1.6443	1.6446	5.9
DDR**	6	1	11	55.869	1.6443	1.6439	5.9
DDR**	2	3	20	55.869	1.6443	1.6435	5.9
DOH*	6	2	1	55.869	1.6443	1.6456	5.9
DOH**	2	2	6	55.869	1.6443	1.6446	5.9
DOH**	6	1	3	55.869	1.6443	1.6432	5.9
DDR*	3	4	14	56.099	1.6381	1.6369	1.8

Fortsetzung A 10

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DOH*	7	0	2	56.099	1.6381	1.6389	1.8
DOH**	5	0	5	56.099	1.6381	1.6383	1.8
DDR*	5	3	8	56.510	1.6272	1.6274	3.0
DOH*	6	0	4	56.510	1.6272	1.6278	3.0
DDR	3	3	18	56.761	1.6206	1.6216	2.2
DDR**	4	4	9	56.761	1.6206	1.6205	2.2
DDR	6	0	15	56.980	1.6149	1.6146	1.5
DOH	4	3	4	57.060	1.6128	1.6130	1.1
DDR*	1	5	17	57.230	1.6084	1.6072	1.9
DOH*	3	3	5	57.230	1.6084	1.6086	1.9
DDR*	6	2	7	57.456	1.6026	1.6024	0.9
DOH*	0	0	7	57.456	1.6026	1.6018	0.9
DOH	6	2	2	57.760	1.5949	1.5949	3.2
DOH**	4	2	5	57.760	1.5949	1.5943	3.2
DDR	7	1	0	57.924	1.5908	1.5914	2.4
DDR*	2	6	8	58.200	1.5839	1.5843	8.1
DDR**	1	6	13	58.200	1.5839	1.5838	8.1
DDR**	7	0	10	58.200	1.5839	1.5830	8.1
DOH*	5	2	4	58.200	1.5839	1.5846	8.1
DDR	4	0	22	58.318	1.5810	1.5820	4.2
DDR**	7	1	3	58.318	1.5810	1.5807	4.2
DDR**	0	2	25	58.318	1.5810	1.5801	4.2
DDR*	5	2	15	58.655	1.5727	1.5726	2.5
DOH*	7	1	1	58.655	1.5727	1.5733	2.5
DOH	4	4	3	58.686	1.5719	1.5711	2.8
DDR*	5	3	11	59.262	1.5580	1.5587	5.7
DDR**	5	0	20	59.262	1.5580	1.5584	5.7
DOH*	7	0	3	59.262	1.5580	1.5578	5.7
DDR	6	1	14	59.509	1.5521	1.5527	0.9
DDR*	4	4	12	59.760	1.5462	1.5460	2.9
DOH*	3	2	6	59.760	1.5462	1.5460	2.9

(*): Reflexe beider Strukturen überlagert

(**): Mehrfachzuordnung möglich

A 11 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils

|AAD| [SiO₂]_{120/34} – DDR/DOH

(dargestellt unter hohem SF₆-Druck, Synthesezeit 14 Tage)

DDR: Symmetrie: trigonal

Raumgruppe: $R\bar{3}m$

Gitterkonstanten: $a = b = 13.8756(23) \text{ \AA}$, $c = 40.962(10) \text{ \AA}$

DOH: Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: $P6 / mmm$

Gitterkonstanten: $a = b = 13.8512(12) \text{ \AA}$, $c = 11.2095(12) \text{ \AA}$

Struktur	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
DOH	1	0	0	7.360	12.0011	11.9955	6.2
DDR	1	0	1	7.650	11.5464	11.5307	5.0
DDR	0	1	2	8.510	10.3815	10.3644	2.0
DOH	1	0	1	10.781	8.1998	8.1901	2.7
DDR	1	0	4	11.311	7.8169	7.7942	3.0
DDR*	1	1	0	12.750	6.9374	6.9378	12.8
DOH*	1	1	0	12.750	6.9374	6.9256	12.8
DDR	0	0	6	12.960	6.8253	6.8270	3.3
DDR	1	1	3	14.316	6.1818	6.1851	1.9
DOH	2	0	0	14.760	5.9971	5.9977	11.5
DOH	1	1	1	15.011	5.8973	5.8918	23.5
DDR	2	0	2	15.350	5.7678	5.7653	13.2
DOH	0	0	2	15.790	5.6081	5.6048	14.9
DOH	2	0	1	16.740	5.2919	5.2883	100.0
DDR	0	2	4	17.091	5.1840	5.1822	18.8
DOH	1	0	2	17.441	5.0807	5.0778	38.5
DDR	1	1	6	18.240	4.8600	4.8661	7.2
DDR	0	1	8	18.830	4.7089	4.7105	9.7
DOH	2	1	0	19.563	4.5341	4.5339	19.4
DOH	2	1	1	21.114	4.2044	4.2031	11.3
DDR	2	1	4	21.382	4.1523	4.1518	5.5
DOH	2	0	2	21.681	4.0957	4.0951	3.7
DDR*	3	0	0	22.200	4.0011	4.0055	12.8
DOH*	3	0	0	22.200	4.0011	3.9985	12.8
DDR	1	0	10	22.931	3.8753	3.8771	1.7
DDR	3	0	3	23.120	3.8440	3.8436	4.0
DDR	1	1	9	23.360	3.8050	3.8055	3.3
DOH	3	0	1	23.594	3.7678	3.7661	27.3
DOH	0	0	3	23.780	3.7388	3.7365	6.7
DOH	1	0	3	24.941	3.5672	3.5674	4.5
DOH	2	1	2	25.240	3.5257	3.5249	51.7
DDR*	2	2	0	25.702	3.4634	3.4689	22.0
DOH*	2	2	0	25.702	3.4634	3.4628	22.0

Fortsetzung A 11

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DDR	1	2	8	26.200	3.3986	3.3977	8.0
DDR	2	2	3	26.500	3.3608	3.3621	10.2
DDR*	1	3	1	26.771	3.3274	3.3218	45.8
DOH*	3	1	0	26.771	3.3274	3.3269	45.8
DOH	2	2	1	26.920	3.3094	3.3085	23.2
DDR*	3	1	2	27.100	3.2878	3.2895	23.6
DOH*	1	1	3	27.100	3.2878	3.2884	23.6
DDR*	1	3	4	28.110	3.1692	3.1714	18.5
DOH*	2	0	3	28.110	3.1719	3.1714	18.5
DDR	3	1	5	28.910	3.0859	3.0871	1.9
DDR	1	1	12	29.130	3.0631	3.0628	2.9
DDR	2	1	10	29.359	3.0397	3.0418	2.0
DDR*	4	0	1	29.761	2.9996	2.9961	5.6
DOH*	4	0	0	29.761	2.9996	2.9989	5.6
DDR*	4	0	4	30.990	2.8833	2.8827	3.7
DDR**	1	2	11	30.990	2.8833	2.8797	3.7
DOH*	2	1	3	30.990	2.8833	2.8835	3.7
DOH	3	1	2	31.232	2.8615	2.8609	3.4
DDR*	3	2	1	32.491	2.7535	2.7506	1.5
DOH*	3	2	0	32.491	2.7535	2.7520	1.5
DDR*	2	3	2	32.790	2.7291	2.7322	2.5
DDR**	0	0	15	32.790	2.7291	2.7308	2.5
DOH*	3	0	3	32.790	2.7291	2.7300	2.5
DOH**	1	0	4	32.790	2.7291	2.7289	2.5
DDR*	4	0	7	33.530	2.6705	2.6725	1.3
DOH*	3	2	1	33.530	2.6705	2.6726	1.3
DOH	4	0	2	33.860	2.6452	2.6442	2.3
DOH	4	1	1	35.180	2.5489	2.5491	4.5
DDR*	1	1	15	35.330	2.5385	2.5410	5.3
DOH*	2	2	3	35.330	2.5385	2.5398	5.3
DOH**	2	0	4	35.330	2.5385	2.5389	5.3
DOH	3	2	2	36.330	2.4709	2.4702	7.9
DDR	4	1	6	36.700	2.4468	2.4497	1.3
DDR	2	3	8	37.011	2.4270	2.4273	1.9
DDR*	0	5	1	37.459	2.3989	2.3992	7.6
DOH*	5	0	0	37.459	2.3989	2.3991	7.6
DOH	2	1	4	37.720	2.3830	2.3838	1.7
DOH	5	0	1	38.350	2.3452	2.3460	2.6
DDR*	0	5	4	38.449	2.3394	2.3398	2.0
DDR**	0	4	11	38.449	2.3394	2.3381	2.0
DOH*	4	0	3	38.449	2.3394	2.3388	2.0
DDR*	5	0	5	39.000	2.3076	2.3061	5.2
DOH*	3	3	0	39.000	2.3076	2.3085	5.2
DOH	3	0	4	39.221	2.2951	2.2949	6.5
DDR*	2	4	1	39.720	2.2674	2.2674	1.4
DOH*	4	2	0	39.720	2.2674	2.2669	1.4
DDR*	4	2	2	39.940	2.2555	2.2571	1.2
DDR**	3	0	15	39.940	2.2555	2.2563	1.2
DDR*	2	4	4	40.699	2.2151	2.2171	3.8
DDR**	2	3	11	40.699	2.2151	2.2157	3.8

Fortsetzung A 11

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DOH*	3	2	3	40.699	2.2151	2.2158	3.8
DOH	5	0	2	40.900	2.2047	2.2055	1.5
DOH**	1	0	5	40.900	2.2047	2.2037	1.5
DOH	2	2	4	41.410	2.1787	2.1784	1.6
DDR	1	1	18	41.767	2.1609	2.1623	1.0
DDR*	5	1	1	41.900	2.1544	2.1553	0.9
DOH*	5	1	0	41.900	2.1544	2.1545	0.9
DOH	4	1	3	42.130	2.1431	2.1439	1.0
DOH**	3	1	4	42.130	2.1431	2.1433	1.0
DOH	3	3	2	42.350	2.1325	2.1346	1.5
DOH**	1	1	5	42.350	2.1325	2.1329	1.5
DDR*	2	4	7	42.711	2.1153	2.1171	0.9
DOH*	5	1	1	42.711	2.1153	2.1157	0.9
DOH	4	2	2	42.990	2.1022	2.1015	1.0
DOH**	2	0	5	42.990	2.1022	2.1000	1.0
DDR	4	1	12	43.520	2.0778	2.0795	1.0
DDR**	4	2	8	43.520	2.0778	2.0759	1.0
DOH	4	0	4	44.210	2.0470	2.0475	1.0
DOH	5	1	2	45.018	2.0121	2.0110	0.9
DDR	1	5	8	45.610	1.9874	1.9888	1.0
DDR**	2	4	10	45.610	1.9874	1.9861	1.0
DDR*	4	3	1	45.978	1.9723	1.9732	3.3
DOH*	4	3	0	45.978	1.9723	1.9720	3.3
DOH	3	3	3	46.190	1.9637	1.9639	1.9
DOH**	3	2	4	46.190	1.9637	1.9635	1.9
DOH	3	0	5	46.410	1.9549	1.9555	1.9
DDR	4	0	16	46.573	1.9485	1.9485	1.1
DDR**	2	1	19	46.573	1.9485	1.9476	1.1
DDR*	4	3	4	46.831	1.9383	1.9398	6.5
DDR**	4	2	11	46.831	1.9383	1.9388	6.5
DDR**	2	0	20	46.831	1.9383	1.9386	6.5
DOH*	4	2	3	46.831	1.9383	1.9381	6.5
DDR*	6	0	6	47.260	1.9218	1.9218	1.1
DDR**	3	4	5	47.260	1.9218	1.9205	1.1
DOH*	5	2	0	47.260	1.9218	1.9208	1.1
DDR*	3	3	12	47.463	1.9140	1.9146	0.8
DOH*	4	1	4	47.463	1.9140	1.9129	0.8
DDR	4	1	15	48.080	1.8909	1.8914	0.8
DOH	6	0	2	48.301	1.8828	1.8830	3.2
DOH**	2	2	5	48.301	1.8828	1.8819	3.2
DDR*	1	5	11	48.720	1.8675	1.8673	2.0
DDR**	1	2	20	48.720	1.8675	1.8670	2.0
DOH*	0	0	6	48.720	1.8675	1.8683	2.0
DOH	5	1	3	48.800	1.8646	1.8664	0.9
DOH	4	3	2	48.947	1.8594	1.8603	1.4
DOH*	3	1	5	48.947	1.8594	1.8592	1.4
DDR	2	4	13	49.464	1.8412	1.8423	1.4
DDR**	1	0	22	49.464	1.8412	1.8400	1.4
DDR*	1	6	1	49.811	1.8292	1.8307	4.6
DOH*	6	1	0	49.811	1.8292	1.8293	4.6

Fortsetzung A 11

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DDR*	1	6	4	50.510	1.8055	1.8039	1.8
DOH*	6	1	1	50.510	1.8055	1.8054	1.8
DDR*	4	0	5	50.820	1.7952	1.7956	1.9
DOH*	4	0	5	50.820	1.7952	1.7956	1.9
DDR*	5	1	13	51.240	1.7815	1.7806	2.2
DOH*	3	3	4	51.240	1.7815	1.7818	2.2
DDR*	0	1	23	51.830	1.7626	1.7617	2.4
DOH*	6	0	3	51.830	1.7626	1.7628	2.4
DOH**	4	2	4	51.830	1.7626	1.7625	2.4
DDR	3	0	21	52.160	1.7522	1.7537	1.3
DDR**	0	5	16	52.160	1.7522	1.7522	1.3
DDR**	4	0	19	52.160	1.7522	1.7515	1.3
DDR*	3	4	11	52.430	1.7438	1.7451	3.2
DDR**	3	1	20	52.430	1.7438	1.7449	3.2
DOH*	4	3	3	52.430	1.7438	1.7440	3.2
DDR*	1	5	14	52.620	1.7379	1.7368	1.6
DOH*	6	1	2	52.620	1.7379	1.7390	1.6
DOH**	3	2	5	52.620	1.7379	1.7381	1.6
DDR*	6	0	12	52.970	1.7273	1.7274	2.9
DOH*	2	1	6	52.970	1.7273	1.7274	2.9
DDR	4	4	3	53.181	1.7209	1.7206	0.7
DDR*	5	3	2	53.507	1.7112	1.7107	1.0
DOH*	4	4	1	53.507	1.7112	1.7111	1.0
DDR*	7	0	4	54.110	1.6935	1.6930	8.4
DDR**	0	4	20	54.110	1.6935	1.6922	8.4
DOH*	7	0	1	54.110	1.6935	1.6940	8.4
DOH**	3	0	6	54.110	1.6935	1.6926	8.4
DDR	4	4	6	54.590	1.6798	1.6810	1.4
DDR**	5	3	5	54.590	1.6798	1.6802	1.4
DOH	6	2	0	55.178	1.6633	1.6635	1.3
DDR	7	0	7	55.790	1.6465	1.6472	1.2
DDR*	6	2	4	55.841	1.6451	1.6448	2.1
DDR**	6	1	11	55.841	1.6451	1.6442	2.1
DDR**	2	3	20	55.841	1.6451	1.6440	2.1
DOH*	6	2	1	55.841	1.6451	1.6455	2.1
DOH**	2	2	6	55.841	1.6451	1.6442	2.1
DDR*	3	4	14	56.091	1.6383	1.6373	2.5
DOH*	7	0	2	56.091	1.6383	1.6388	2.5
DOH**	5	0	5	56.091	1.6383	1.6380	2.5
DDR*	5	3	8	56.500	1.6274	1.6276	2.2
DOH*	6	0	4	56.500	1.6274	1.6275	2.2
DDR	4	4	9	56.759	1.6206	1.6207	0.6
DDR*	1	5	17	57.235	1.6083	1.6076	1.8
DOH*	3	3	5	57.235	1.6083	1.6083	1.8
DOH	6	2	2	57.780	1.5944	1.5947	3.8
DOH**	4	2	5	57.780	1.5944	1.5940	3.8
DOH	7	1	0	58.019	1.5884	1.5888	2.2
DOH**	1	0	7	58.019	1.5884	1.5873	2.2
DDR*	2	6	8	58.200	1.5839	1.5846	4.3
DDR**	1	6	13	58.200	1.5839	1.5841	4.3

Fortsetzung A 11

Struktur	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
DDR**	7	0	10	58.200	1.5839	1.5832	4.3
DOH*	5	2	4	58.200	1.5839	1.5844	4.3
DDR*	5	2	15	58.671	1.5723	1.5729	1.6
DOH*	7	1	1	58.671	1.5723	1.5731	1.6
DOH	7	0	3	59.279	1.5576	1.5576	3.0
DDR*	4	4	12	59.770	1.5460	1.5463	3.3
DOH*	3	2	6	59.770	1.5460	1.5457	3.3

(*): Reflexe beider Strukturen überlagert

(**): Mehrfachzuordnung möglich

A 12 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils|AAD| [SiO₂]_{120/34} – DDR/DOH(dargestellt unter hohem SF₆-Druck, Synthesezeit 21 Tage)

DDR: Symmetrie: trigonal

Raumgruppe: $R\bar{3}m$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.8849(20)$ Å, $c = 40.970(7)$ Å

DOH: Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: $P6 / mmm$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.8598(16)$ Å, $c = 11.2124(16)$ Å

Struktur	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
DOH	1	0	0	7.330	12.0503	12.0029	4.8
DDR	1	0	1	7.619	11.5934	11.5380	7.2
DDR	0	1	2	8.500	10.3943	10.3701	2.2
DOH	1	0	1	10.790	8.1925	8.1936	2.3
DDR	1	0	4	11.308	7.8184	7.7973	4.6
DDR*	1	1	0	12.740	6.9426	6.9425	11.6
DOH*	1	1	0	12.740	6.9426	6.9299	11.6
DDR	0	0	6	12.950	6.8306	6.8284	5.8
DDR	1	1	3	14.280	6.1976	6.1887	4.3
DOH	2	0	0	14.731	6.0088	6.0015	7.3
DOH	1	1	1	15.009	5.8981	5.8949	22.0
DDR	2	0	2	15.340	5.7715	5.7690	22.8
DOH	0	0	2	15.778	5.6121	5.6062	13.9
DOH	2	0	1	16.730	5.2949	5.2912	100.0
DDR	0	2	4	17.080	5.1873	5.1850	35.2
DOH	1	0	2	17.430	5.0839	5.0795	36.7
DDR	1	1	6	18.230	4.8626	4.8682	13.5
DDR	0	1	8	18.810	4.7138	4.7118	17.5
DOH	2	1	0	19.579	4.5304	4.5367	20.0
DDR	1	2	2	19.990	4.4382	4.4370	1.4
DOH	1	1	2	20.341	4.3625	4.3685	1.1
DOH	2	1	1	21.101	4.2070	4.2055	9.5
DDR	2	1	4	21.370	4.1546	4.1543	9.2
DOH	2	0	2	21.651	4.1014	4.0968	3.1
DDR*	3	0	0	22.180	4.0046	4.0082	9.8
DOH*	3	0	0	22.180	4.0046	4.0010	9.8
DDR	1	2	5	22.340	3.9763	3.9745	2.9
DDR	1	0	10	22.937	3.8742	3.8781	3.5
DDR	3	0	3	23.097	3.8477	3.8460	6.3
DDR	1	1	9	23.338	3.8085	3.8068	11.5
DOH	3	0	1	23.590	3.7684	3.7683	27.1
DOH	0	0	3	23.771	3.7401	3.7375	6.3
DDR	2	1	7	24.800	3.5873	3.5897	4.0

Fortsetzung A 12

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DOH	1	0	3	24.920	3.5702	3.5685	4.7
DOH	2	1	2	25.220	3.5284	3.5266	50.1
DDR*	2	2	0	25.680	3.4662	3.4712	20.7
DOH*	2	2	0	25.680	3.4662	3.4650	20.7
DDR	1	2	8	26.191	3.3998	3.3993	16.5
DDR	2	2	3	26.470	3.3645	3.3643	18.2
DDR*	1	3	1	26.763	3.3284	3.3241	44.7
DOH*	3	1	0	26.763	3.3284	3.3290	44.7
DOH	1	1	3	27.009	3.2986	3.2895	47.7
DDR*	1	3	4	28.090	3.1740	3.1712	18.5
DOH*	2	0	3	28.090	3.1740	3.1726	18.5
DDR	3	1	5	28.882	3.0888	3.0890	3.3
DDR	1	1	12	29.122	3.0639	3.0637	5.7
DDR	1	0	13	29.309	3.0448	3.0486	4.1
DDR**	2	1	10	29.309	3.0448	3.0431	4.1
DDR*	3	0	9	29.708	3.0048	3.0083	7.0
DOH*	4	0	0	29.708	3.0048	3.0007	7.0
DDR	0	4	2	30.009	2.9753	2.9743	1.0
DDR*	4	0	4	30.970	2.8852	2.8845	3.3
DDR**	1	2	11	30.970	2.8852	2.8808	3.3
DOH*	2	1	3	30.970	2.8852	2.8846	3.3
DOH	3	1	2	31.197	2.8647	2.8624	2.6
DDR	0	1	14	31.430	2.8440	2.8435	1.0
DDR*	3	2	1	32.492	2.7534	2.7524	1.6
DOH*	3	2	0	32.492	2.7534	2.7537	1.6
DDR*	2	3	2	32.770	2.7307	2.7340	2.7
DDR**	0	0	15	32.770	2.7307	2.7314	2.7
DOH*	3	0	3	32.770	2.7307	2.7312	2.7
DOH**	1	0	4	32.770	2.7307	2.7297	2.7
DDR*	4	0	7	33.480	2.6744	2.6741	1.9
DOH*	3	2	1	33.480	2.6744	2.6742	1.9
DOH	4	0	2	33.830	2.6475	2.6456	2.0
DDR	2	1	13	34.620	2.5888	2.5898	1.2
DDR**	1	3	10	34.620	2.5888	2.5865	1.2
DOH	4	1	1	35.151	2.5510	2.5506	3.8
DDR*	1	1	15	35.300	2.5406	2.5417	5.4
DOH*	2	2	3	35.300	2.5406	2.5410	5.4
DOH**	2	0	4	35.300	2.5406	2.5397	5.4
DDR	1	0	16	35.840	2.5035	2.5045	1.3
DDR	3	2	7	35.960	2.4954	2.4954	1.3
DOH	3	2	2	36.320	2.4715	2.4716	7.7
DDR	4	1	6	36.671	2.4487	2.4494	2.2
DDR	2	3	8	36.971	2.4295	2.4287	3.2
DDR*	0	5	1	37.440	2.4001	2.4008	6.5
DOH*	5	0	0	37.440	2.4001	2.4006	6.5
DOH	2	1	4	37.690	2.3847	2.3846	1.3
DDR*	0	4	11	38.570	2.3324	2.3393	20.5
DOH*	5	0	1	38.570	2.3324	2.3474	20.5
DDR*	5	0	5	38.974	2.3091	2.3076	5.5
DOH*	3	3	0	38.974	2.3091	2.3100	5.5

Fortsetzung A 12

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DOH	3	0	4	39.203	2.2961	2.2957	5.4
DDR	4	2	2	39.906	2.2573	2.2586	1.5
DDR**	3	0	15	39.906	2.2573	2.2571	1.5
DDR	2	0	17	40.284	2.2370	2.2370	1.1
DDR*	2	4	4	40.670	2.2166	2.2185	4.8
DDR**	2	3	11	40.670	2.2166	2.2168	4.8
DOH*	3	2	3	40.670	2.2166	2.2169	4.8
DOH	5	0	2	40.860	2.2068	2.2068	1.4
DOH**	1	0	5	40.860	2.2068	2.2043	1.4
DDR*	5	0	8	41.404	2.1790	2.1769	1.9
DOH*	2	2	4	41.404	2.1790	2.1793	1.9
DDR	1	1	18	41.739	2.1623	2.1629	1.8
DOH	3	3	2	42.320	2.1339	2.1358	1.6
DOH**	1	1	5	42.320	2.1339	2.1336	1.6
DDR*	2	4	7	42.661	2.1177	2.1184	1.6
DOH*	5	1	1	42.661	2.1177	2.1170	1.6
DOH	4	2	2	42.998	2.1018	2.1027	1.2
DOH**	2	0	5	42.998	2.1018	2.1006	1.2
DDR	4	1	12	43.470	2.0801	2.0805	1.5
DOH	4	0	4	44.180	2.0483	2.0484	0.6
DDR	2	4	10	45.599	1.9878	1.9872	2.9
DDR	3	0	18	45.822	1.9787	1.9793	2.2
DDR*	4	3	1	45.941	1.9738	1.9745	2.8
DOH*	4	0	3	45.941	1.9738	1.9733	2.8
DOH	3	3	3	46.181	1.9641	1.9650	1.8
DOH**	3	2	4	46.181	1.9641	1.9644	1.8
DOH	3	0	5	46.391	1.9557	1.9562	1.5
DDR	3	1	17	46.490	1.9518	1.9534	1.4
DDR**	0	0	21	46.490	1.9518	1.9510	1.4
DDR*	4	2	11	46.813	1.9391	1.9399	6.4
DDR**	2	0	20	46.813	1.9391	1.9391	6.4
DOH*	4	2	3	46.813	1.9391	1.9391	6.4
DDR*	6	0	6	47.240	1.9225	1.9230	1.5
DDR**	3	4	5	47.240	1.9225	1.9217	1.5
DOH	5	2	0	47.240	1.9225	1.9220	1.5
DDR	2	2	18	47.709	1.9047	1.9034	6.1
DOH	6	0	2	48.269	1.8839	1.8841	3.0
DOH**	2	2	5	48.269	1.8839	1.8826	3.0
DDR*	1	5	11	48.681	1.8689	1.8683	1.9
DDR**	1	2	20	48.681	1.8689	1.8676	1.9
DOH*	0	0	6	48.681	1.8689	1.8687	1.9
DOH**	5	1	3	48.681	1.8689	1.8674	1.9
DOH	4	3	2	48.917	1.8605	1.8613	1.3
DOH**	3	1	5	48.917	1.8605	1.8599	1.3
DDR	5	2	6	49.142	1.8525	1.8532	0.6
DDR	3	4	8	49.420	1.8427	1.8442	1.9
DDR**	2	4	13	49.420	1.8427	1.8432	1.9
DDR*	1	6	1	49.770	1.8306	1.8319	3.4
DOH*	6	1	0	49.770	1.8306	1.8304	3.4
DDR*	1	6	4	50.479	1.8065	1.8050	0.9

Fortsetzung A 12

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DOH*	6	1	1	50.479	1.8065	1.8065	0.9
DDR*	4	2	14	50.809	1.7955	1.7949	1.4
DOH*	4	0	5	50.809	1.7955	1.7963	1.4
DDR	6	1	5	50.999	1.7893	1.7895	1.1
DDR*	5	1	13	51.221	1.7821	1.7815	1.7
DOH*	3	3	4	51.221	1.7821	1.7827	1.7
DDR	5	2	9	51.510	1.7727	1.7734	0.6
DDR*	0	1	23	51.809	1.7632	1.7621	2.4
DOH*	6	0	3	51.809	1.7632	1.7637	2.4
DOH*	4	2	4	51.809	1.7632	1.7633	2.4
DDR	3	0	21	52.132	1.7530	1.7542	1.9
DDR**	0	5	16	52.132	1.7530	1.7530	1.9
DDR**	4	0	19	52.132	1.7530	1.7522	1.9
DDR	1	6	7	52.261	1.7490	1.7499	1.3
DDR*	3	4	11	52.389	1.7450	1.7461	3.3
DDR**	3	1	20	52.389	1.7450	1.7455	3.3
DOH*	4	3	3	52.389	1.7450	1.7450	3.3
DDR*	1	5	14	52.597	1.7386	1.7377	1.5
DOH*	6	1	2	52.597	1.7386	1.7400	1.5
DOH**	3	2	5	52.597	1.7386	1.7388	1.5
DDR*	6	0	12	52.947	1.7280	1.7283	3.1
DOH*	2	1	6	52.947	1.7280	1.7279	3.1
DDR	2	1	22	53.129	1.7225	1.7232	1.4
DDR**	4	4	3	53.129	1.7225	1.7218	1.4
DDR*	5	3	2	53.481	1.7120	1.7118	1.1
DOH*	4	4	1	53.481	1.7120	1.7118	1.1
DDR*	7	0	4	54.080	1.6944	1.6942	7.6
DOH*	7	0	1	54.080	1.6944	1.6950	7.6
DOH**	3	0	6	54.080	1.6944	1.6932	7.6
DDR	4	4	6	54.551	1.6809	1.6821	1.7
DDR**	5	3	5	54.551	1.6809	1.6813	1.7
DOH	6	2	0	55.131	1.6646	1.6645	0.9
DDR	1	2	23	55.391	1.6574	1.6585	0.6
DDR**	1	1	24	55.391	1.6574	1.6577	0.6
DDR	7	0	7	55.690	1.6492	1.6483	3.1
DDR*	6	2	4	55.820	1.6456	1.6459	3.0
DDR**	6	1	11	55.820	1.6456	1.6452	3.0
DDR**	2	3	20	55.820	1.6456	1.6447	3.0
DOH*	6	2	1	55.820	1.6456	1.6465	3.0
DOH**	2	2	6	55.820	1.6456	1.6448	3.0
DDR*	3	4	14	56.082	1.6386	1.6381	2.2
DOH*	7	0	2	56.082	1.6386	1.6397	2.2
DOH**	5	0	5	56.082	1.6386	1.6387	2.2
DDR*	5	3	8	56.460	1.6285	1.6286	2.4
DOH*	3	1	6	56.460	1.6285	1.6295	2.4
DOH**	6	0	4	56.460	1.6285	1.6283	2.4
DDR	3	3	18	56.710	1.6219	1.6227	0.8
DDR**	4	4	9	56.710	1.6219	1.6217	0.8
DDR*	1	5	17	57.220	1.6087	1.6084	1.9
DOH*	3	3	5	57.220	1.6087	1.6090	1.9

Fortsetzung A 12

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DOH	6	2	2	57.740	1.5954	1.5957	3.3
DOH**	4	2	5	57.740	1.5954	1.5947	3.3
DOH	7	1	0	57.960	1.5899	1.5898	1.8
DDR*	2	6	8	58.170	1.5846	1.5856	4.4
DDR**	1	6	13	58.170	1.5846	1.5850	4.4
DDR**	7	0	10	58.170	1.5846	1.5842	4.4
DOH*	5	2	4	58.170	1.5846	1.5856	4.4
DDR*	5	2	15	58.640	1.5730	1.5737	1.7
DOH*	7	1	1	58.640	1.5730	1.5737	1.7
DDR*	5	0	20	59.250	1.5583	1.5595	3.5
DOH*	7	0	3	59.250	1.5583	1.5585	3.5
DDR*	4	4	12	59.760	1.5462	1.5472	2.7
DOH*	4	4	12	59.760	1.5462	1.5463	2.7

(*): Reflexe beider Strukturen überlagert

(**): Mehrfachzuordnung möglich

A 13 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils

|AAD| [SiO₂]_{120/34} – DDR/DOH

(Synthesezeit 7 Tage)

DDR: Symmetrie: trigonal

Raumgruppe: $R\bar{3}m$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.879(4) \text{ \AA}$, $c = 40.940(13) \text{ \AA}$

DOH: Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: $P6 / mmm$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.856(3) \text{ \AA}$, $c = 11.2046(22) \text{ \AA}$

Struktur	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
DDR*	1	0	0	7.344	12.0284	12.0200	7.4
DOH	1	0	0	7.344	12.0284	11.9994	7.4
DDR	1	0	1	7.641	11.5605	11.5332	22.7
DDR	1	0	2	8.541	10.3446	10.3651	7.7
DDR	1	0	4	11.330	7.8036	7.7926	14.3
DDR*	1	1	0	12.760	6.9320	6.9397	20.4
DOH*	1	1	0	12.760	6.9320	6.9279	20.4
DDR	1	1	1	12.950	6.8307	6.8421	21.5
DDR**	0	0	6	12.950	6.8307	6.8233	21.5
DDR	1	1	3	14.319	6.1805	6.1858	14.3
DOH	1	1	1	15.020	5.8938	5.8925	25.4
DDR	2	0	2	15.334	5.7737	5.7666	64.7
DOH	0	0	2	15.807	5.6020	5.6023	15.0
DOH*	2	0	1	16.737	5.2928	5.2892	100.0
DDR	0	2	4	17.070	5.1902	5.1811	99.0
DOH	1	0	2	17.444	5.0797	5.0763	37.1
DDR	1	1	6	18.248	4.8576	4.8654	38.7
DDR**	2	0	5	18.248	4.8576	4.8449	38.7
DDR	1	0	8	18.823	4.7107	4.7085	51.1
DDR	2	1	1	19.632	4.5184	4.5154	47.0
DDR**	2	0	6	19.632	4.5184	4.5100	47.0
DOH	2	1	1	21.130	4.2013	4.2040	13.7
DDR	2	1	4	21.376	4.1534	4.1524	29.2
DDR*	3	0	0	22.204	4.0005	4.0067	19.8
DOH*	3	0	0	22.204	4.0005	3.9998	19.8
DDR	3	0	3	23.119	3.8441	3.8444	23.1
DDR	1	1	9	23.352	3.8062	3.8044	16.7
DOH	3	0	1	23.600	3.7669	3.7670	26.7
DDR	2	1	7	24.810	3.5858	3.5878	11.6
DDR*	1	1	10	25.232	3.5267	3.5261	49.9
DOH*	2	1	2	25.232	3.5267	3.5250	49.9
DDR*	2	2	0	25.688	3.4651	3.4699	30.6
DOH*	2	2	0	25.688	3.4651	3.4639	30.6

Fortsetzung A 13

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DDR	2	1	8	26.191	3.3998	3.3975	46.1
DDR	2	2	3	26.472	3.3644	3.3629	50.9
DDR*	3	1	1	26.803	3.3235	3.3227	70.2
DOH*	3	1	0	26.803	3.3235	3.3280	70.2
DDR*	3	1	2	27.080	3.2902	3.2904	28.5
DDR**	2	2	4	27.080	3.2902	3.2862	28.5
DOH*	1	1	3	27.080	3.2902	3.2876	28.5
DDR*	3	1	4	28.131	3.1696	3.1698	26.1
DDR**	2	0	11	28.131	3.1696	3.1642	26.1
DOH*	2	0	3	28.131	3.1696	3.1707	26.1
DDR	2	2	6	28.892	3.0878	3.0929	8.9
DDR**	3	1	5	28.892	3.0878	3.0876	8.9
DDR	1	1	12	29.141	3.0620	3.0617	16.1
DDR	1	0	13	29.310	3.0447	3.0464	9.9
DDR**	2	1	10	29.310	3.0447	3.0413	9.9
DDR*	4	0	0	29.752	3.0004	3.0050	18.0
DDR**	4	0	1	29.752	3.0004	2.9969	18.0
DOH*	4	0	0	29.752	3.0004	2.9999	18.0
DDR*	4	0	4	30.991	2.8833	2.8833	10.3
DDR**	2	1	11	30.991	2.8833	2.8791	10.3
DOH*	2	1	3	30.991	2.8833	2.8831	10.3
DDR*	3	0	10	31.259	2.8592	2.8635	4.5
DOH*	3	1	2	31.259	2.8592	2.8613	4.5
DDR	1	0	14	31.470	2.8405	2.8414	4.6
DDR*	0	0	15	32.820	2.7267	2.7293	4.7
DDR**	2	1	12	32.820	2.7267	2.7281	4.7
DDR**	3	0	11	32.820	2.7267	2.7269	4.7
DOH*	3	0	3	32.820	2.7267	2.7298	4.7
DOH**	1	0	4	32.820	2.7267	2.7278	4.7
DDR*	4	0	7	33.461	2.6759	2.6728	5.4
DOH*	3	2	1	33.461	2.6759	2.6734	5.4
DDR*	4	1	4	35.344	2.5375	2.5409	6.4
DDR**	1	1	15	35.344	2.5375	2.5399	6.4
DDR**	2	2	11	35.344	2.5375	2.5380	6.4
DOH*	2	2	3	35.344	2.5375	2.5398	6.4
DOH**	2	0	4	35.344	2.5375	2.5381	6.4
DDR	4	1	5	35.950	2.4961	2.4979	5.2
DDR**	3	2	7	35.950	2.4961	2.4942	5.2
DOH	3	2	2	36.331	2.4708	2.4707	9.7
DDR	4	1	6	36.660	2.4494	2.4483	7.0
DDR	3	2	8	36.989	2.4283	2.4276	8.9
DDR*	1	1	16	37.451	2.3994	2.4007	10.8
DDR**	5	0	1	37.451	2.3994	2.3999	10.8
DOH*	5	0	0	37.451	2.3994	2.3999	10.8
DDR	2	0	16	38.200	2.3541	2.3542	4.9
DDR*	5	0	4	38.470	2.3382	2.3403	6.5
DDR**	2	1	15	38.470	2.3382	2.3396	6.5
DDR**	4	0	11	38.470	2.3382	2.3380	6.5
DOH*	4	0	3	38.470	2.3382	2.3388	6.5
DDR*	3	3	1	38.989	2.3082	2.3096	13.7

Fortsetzung A 13

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DDR**	5	0	5	38.989	2.3082	2.3066	13.7
DOH*	3	3	0	38.989	2.3082	2.3093	13.7
DOH	3	0	4	39.239	2.2941	2.2941	6.6
DDR	4	2	2	39.920	2.2565	2.2577	5.4
DDR**	3	3	4	39.920	2.2565	2.2563	5.4
DDR**	3	0	15	39.920	2.2565	2.2557	5.4
DDR**	4	0	12	39.920	2.2565	2.2550	5.4
DDR	2	2	14	40.300	2.2361	2.2361	5.1
DDR**	2	0	17	40.300	2.2361	2.2354	5.1
DDR**	1	0	18	40.300	2.2361	2.2348	5.1
DDR*	4	2	4	40.700	2.2151	2.2176	8.1
DDR**	3	2	11	40.700	2.2151	2.2157	8.1
DOH*	3	2	3	40.700	2.2151	2.2160	8.1
DDR	1	1	18	41.798	2.1594	2.1613	5.4
DDR**	5	1	0	41.798	2.1594	2.1589	5.4
DDR*	4	2	7	42.689	2.1163	2.1175	4.3
DOH*	5	1	1	42.689	2.1163	2.1164	4.3
DDR	4	1	12	43.480	2.0797	2.0794	5.4
DDR	2	2	17	45.841	1.9779	1.9784	8.1
DDR**	3	0	18	45.841	1.9779	1.9780	8.1
DDR**	4	3	0	45.841	1.9779	1.9761	8.1
DDR	3	1	17	46.521	1.9506	1.9521	6.3
DDR**	5	1	9	46.521	1.9506	1.9504	6.3
DDR**	0	0	21	46.521	1.9506	1.9495	6.3
DDR*	3	2	15	46.837	1.9381	1.9398	9.4
DDR**	4	2	11	46.837	1.9381	1.9389	9.4
DDR**	2	0	20	46.837	1.9381	1.9377	9.4
DOH*	4	2	3	46.837	1.9381	1.9384	9.4
DDR*	4	0	17	48.359	1.8806	1.8792	4.2
DDR**	3	1	18	48.359	1.8806	1.8788	4.2
DOH*	2	2	5	48.359	1.8806	1.8815	4.2
DDR*	5	1	11	48.720	1.8675	1.8674	5.7
DDR**	2	1	20	48.720	1.8675	1.8663	5.7
DOH*	0	0	6	48.720	1.8675	1.8674	5.7
DOH**	5	1	3	48.720	1.8675	1.8667	5.7
DDR	4	3	8	49.429	1.8424	1.8434	5.4
DDR**	4	2	13	49.429	1.8424	1.8423	5.4
DDR*	6	1	0	49.745	1.8314	1.8330	5.8
DDR**	4	1	16	49.745	1.8314	1.8316	5.8
DDR**	6	1	1	49.745	1.8314	1.8312	5.8
DDR**	2	2	19	49.745	1.8314	1.8305	5.8
DOH*	6	1	0	49.745	1.8314	1.8299	5.8
DDR	6	1	5	51.011	1.7889	1.7888	4.4
DDR	0	0	23	51.334	1.7784	1.7800	3.7
DDR**	4	3	10	51.334	1.7784	1.7796	3.7
DDR**	2	0	22	51.334	1.7784	1.7776	3.7
DDR*	3	3	15	51.785	1.7640	1.7647	4.1
DDR**	6	0	11	51.785	1.7640	1.7640	4.1
DDR**	2	2	20	51.785	1.7640	1.7631	4.1

Fortsetzung A 13

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DOH*	6	0	3	51.785	1.7640	1.7631	4.1
DOH**	4	2	4	51.785	1.7640	1.7625	4.1
DDR	3	0	21	52.142	1.7527	1.7530	6.2
DDR**	5	0	16	52.142	1.7527	1.7520	6.2
DDR*	6	0	12	52.987	1.7268	1.7275	5.6
DDR**	6	1	8	52.987	1.7268	1.7257	5.6
DOH*	2	1	6	52.987	1.7268	1.7268	5.6
DDR*	7	0	2	53.530	1.7105	1.7111	3.9
DDR**	4	4	4	53.530	1.7105	1.7105	3.9
DDR**	4	3	12	53.530	1.7105	1.7099	3.9
DDR**	5	2	11	53.530	1.7105	1.7096	3.9
DOH*	4	4	1	53.530	1.7105	1.7116	3.9
DDR*	7	0	4	54.129	1.6930	1.6935	10.8
DDR**	5	1	15	54.129	1.6930	1.6932	10.8
DDR**	4	0	20	54.129	1.6930	1.6918	10.8
DOH*	3	0	6	54.129	1.6930	1.6921	10.8
DDR	4	4	6	54.580	1.6801	1.6814	5.0
DDR**	7	0	5	54.580	1.6801	1.6806	5.0
DDR*	6	2	4	55.880	1.6440	1.6452	6.4
DDR**	6	1	11	55.880	1.6440	1.6444	6.4
DDR**	3	2	20	55.880	1.6440	1.6436	6.4
DDR**	4	4	8	55.880	1.6440	1.6431	6.4
DOH*	2	2	6	55.880	1.6440	1.6438	6.4
DOH**	6	1	3	55.880	1.6440	1.6433	6.4
DDR*	7	0	8	56.489	1.6277	1.6279	4.3
DDR**	3	0	23	56.489	1.6277	1.6267	4.3
DOH*	3	1	6	56.489	1.6277	1.6286	4.3
DOH**	6	0	4	56.489	1.6277	1.6276	4.3
DDR*	6	2	8	58.189	1.5842	1.5849	7.9
DDR**	6	1	13	58.189	1.5842	1.5842	7.9
DDR**	2	2	23	58.189	1.5842	1.5838	7.9
DDR**	7	0	10	58.189	1.5842	1.5835	7.9
DOH*	4	0	6	58.189	1.5842	1.5854	7.9
DOH**	5	2	4	58.189	1.5842	1.5845	7.9
DDR*	7	1	4	58.680	1.5721	1.5732	3.5
DDR**	5	2	15	58.680	1.5721	1.5729	3.5
DDR**	4	4	11	58.680	1.5721	1.5725	3.5
DOH*	4	4	3	58.680	1.5721	1.5712	3.5
DDR*	7	0	11	59.240	1.5585	1.5592	6.9
DDR**	5	0	20	59.240	1.5585	1.5585	6.9
DOH*	1	1	7	59.240	1.5585	1.5596	6.9
DOH**	7	0	3	59.240	1.5585	1.5579	6.9
DOH	3	2	6	59.810	1.5450	1.5454	2.7

(*) : Reflexe beider Strukturen überlagert

(**) : Mehrfachzuordnung möglich

A 14 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils

|AAD| [SiO₂]_{120/34} – DDR/DOH

(Synthesezeit 14 Tage)

DDR: Symmetrie: trigonal

Raumgruppe: $R\bar{3}m$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.8798(21) \text{ \AA}$, $c = 40.976(7) \text{ \AA}$

DOH: Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: $P6 / mmm$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.8556(19) \text{ \AA}$, $c = 11.2001(17) \text{ \AA}$

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DOH	1	0	0	7.351	12.0168	11.9993	4.9
DDR	1	0	1	7.641	11.5602	11.5332	13.1
DDR	0	1	2	8.522	10.3677	10.3203	4.1
DOH	1	0	1	10.811	8.1773	8.1876	3.0
DDR	1	0	4	11.319	7.8108	7.7780	10.2
DOH	1	1	0	12.770	6.9265	6.9278	15.4
DDR	0	0	6	12.969	6.8206	6.8323	11.2
DDR	1	1	3	14.320	6.1800	6.1858	7.6
DOH	2	0	0	14.750	6.0010	5.9997	7.9
DDR*	0	2	1	15.010	5.8974	5.9100	21.9
DOH*	1	1	1	15.010	5.8974	5.8918	21.9
DDR	2	0	2	15.350	5.7677	5.7666	41.3
DOH	0	0	2	15.800	5.6045	5.6000	13.5
DOH	2	0	1	16.741	5.2915	5.2887	100.0
DDR	0	2	4	17.080	5.1873	5.1838	66.8
DOH	1	0	2	17.450	5.0780	5.0746	38.1
DDR	1	1	6	18.227	4.8633	4.8537	23.7
DDR	0	1	8	18.830	4.7089	4.7092	31.1
DDR	2	1	1	19.624	4.5201	4.5154	34.5
DDR	1	2	2	20.017	4.4323	4.4335	2.2
DOH	1	1	2	20.403	4.3492	4.3551	1.4
DOH	2	1	1	21.119	4.2034	4.2037	12.3
DDR	2	1	4	21.375	4.1537	4.1524	16.7
DOH	2	0	2	21.660	4.0996	4.0938	3.7
DDR*	3	0	0	22.200	4.0010	4.0068	12.2
DOH*	3	0	0	22.200	4.0010	3.9998	12.2
DDR	1	2	5	22.350	3.9745	9.9735	7.7
DDR	1	0	10	22.924	3.8764	3.8774	6.1
DDR	3	0	3	23.100	3.8472	3.8444	12.8
DDR	1	1	9	23.339	3.8084	3.8007	10.7
DOH	3	0	1	23.596	3.7675	3.7668	25.6
DOH	0	0	3	23.801	3.7355	3.7334	6.9
DDR	2	1	7	24.780	3.5901	3.5891	6.8

Fortsetzung A 14

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DOH	2	1	2	25.240	3.5256	3.5245	49.9
DOH	2	2	0	25.700	3.4636	3.4639	24.0
DDR	1	2	8	26.210	3.3973	3.3988	30.9
DDR	2	2	3	26.480	3.3633	3.3629	33.3
DDR*	1	3	1	26.792	3.3249	3.3228	55.4
DOH*	3	1	0	26.792	3.3249	3.3280	55.4
DOH	2	2	1	26.909	3.3106	3.3093	23.6
DDR*	3	1	2	27.110	3.2865	3.2905	23.0
DOH*	1	1	3	27.110	3.2865	3.2865	23.0
DDR*	1	3	4	28.140	3.1685	3.1702	24.3
DDR**	2	0	11	28.140	3.1685	3.1662	24.3
DOH*	2	0	3	28.140	3.1685	3.1698	24.3
DDR	2	2	6	28.880	3.0890	3.0929	6.5
DDR**	3	1	5	28.880	3.0890	3.0876	6.5
DDR	1	1	12	29.131	3.0629	3.0612	9.4
DDR	2	1	10	29.329	3.0427	3.0428	6.2
DDR*	4	0	1	29.739	3.0017	2.9977	9.8
DOH*	4	0	0	29.739	3.0017	2.9998	9.8
DDR	0	4	2	30.050	2.9714	2.9720	2.2
DDR*	1	3	7	30.830	2.8979	2.8969	3.1
DOH*	4	0	1	30.830	2.8979	2.8977	3.1
DDR*	4	0	4	30.960	2.8860	2.8836	4.7
DOH*	2	1	3	30.960	2.8860	2.8824	4.7
DOH	3	1	2	31.230	2.8617	2.8609	3.5
DDR	0	1	14	31.412	2.8455	2.8439	2.2
DDR*	3	2	1	32.524	2.7508	2.7514	2.4
DOH*	3	2	0	32.524	2.7508	2.7528	2.4
DDR*	0	0	15	32.786	2.7294	2.7329	2.4
DOH*	3	0	3	32.786	2.7294	2.7292	2.4
DOH**	1	0	4	32.786	2.7294	2.7268	2.4
DDR*	4	0	7	33.471	2.6751	2.6734	3.5
DOH*	3	2	1	33.471	2.6751	2.6733	3.5
DDR*	3	2	4	33.869	2.6446	2.6473	2.1
DOH*	4	0	2	33.869	2.6446	2.6443	2.1
DDR	0	4	8	34.610	2.5896	2.5919	2.3
DDR**	2	1	13	34.610	2.5896	2.5898	2.3
DDR**	1	3	10	34.610	2.5896	2.5860	2.3
DOH	4	1	1	35.190	2.5482	2.5497	3.8
DDR*	1	1	15	35.320	2.5392	2.5407	5.5
DOH*	2	2	3	35.320	2.5392	2.5393	5.5
DOH**	2	0	4	35.320	2.5392	2.5373	5.5
DDR	1	0	16	35.838	2.5036	2.5051	1.9
DDR	3	2	7	35.960	2.4954	2.4947	2.2
DOH	3	2	2	36.329	2.4709	2.4705	8.3
DDR	4	1	6	36.650	2.4500	2.4486	4.4
DDR	2	3	8	36.959	2.4302	2.4281	5.6
DDR*	0	5	1	37.450	2.3995	2.3999	7.4
DOH*	5	0	0	37.450	2.3995	2.3999	7.4
DOH	2	1	4	37.720	2.3829	2.3825	1.8
DDR	0	2	16	38.182	2.3552	2.3546	2.2

Fortsetzung A 14

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DDR*	0	5	4	38.460	2.3387	2.3405	3.4
DDR**	0	4	11	38.460	2.3387	2.3398	3.4
DOH*	4	0	3	38.460	2.3387	2.3385	3.4
DOH	3	3	0	38.989	2.3082	2.3093	8.4
DDR*	5	0	5	39.249	2.2936	2.2936	5.1
DOH*	3	0	4	39.249	2.2936	2.2938	5.1
DDR	4	2	2	39.910	2.2571	2.2578	3.0
DDR**	3	0	15	39.910	2.2571	2.2571	3.0
DDR*	2	0	17	40.270	2.2377	2.2360	2.7
DOH*	0	0	5	40.270	2.2377	2.2400	2.7
DDR*	2	4	4	40.678	2.2162	2.2177	4.8
DDR**	2	3	11	40.678	2.2162	2.2164	4.8
DOH*	3	2	3	40.678	2.2162	2.2156	4.8
DOH	5	0	2	40.921	2.2036	2.2058	1.5
DOH**	1	0	5	40.921	2.2036	2.2020	1.5
DDR*	5	0	8	41.470	2.1757	2.1763	2.2
DDR*	4	0	13	41.470	2.1757	2.1750	2.2
DOH*	2	2	4	41.470	2.1757	2.1776	2.2
DDR	1	1	18	41.750	2.1617	2.1626	2.8
DDR*	1	2	17	42.409	2.1297	2.1292	1.6
DOH*	1	1	5	42.409	2.1297	2.1314	1.6
DDR*	2	4	7	42.679	2.1168	2.1177	2.0
DOH*	5	1	1	42.679	2.1168	2.1163	2.0
DDR	4	1	12	43.460	2.0806	2.0801	2.1
DDR*	4	3	1	45.952	1.9734	1.9738	3.9
DOH*	4	3	0	45.952	1.9734	1.9727	3.9
DDR*	3	1	17	46.419	1.9546	1.9533	3.2
DOH*	3	0	5	46.419	1.9546	1.9544	3.2
DDR*	2	0	20	46.821	1.9388	1.9387	7.4
DOH*	4	2	3	46.821	1.9388	1.9381	7.4
DDR*	6	0	6	47.250	1.9222	1.9224	2.3
DDR**	3	4	5	47.250	1.9222	1.9214	2.3
DOH*	5	2	0	47.250	1.9222	1.9214	2.3
DOH	6	0	2	48.290	1.8831	1.8834	3.2
DDR*	1	2	20	48.720	1.8675	1.8664	2.5
DOH*	0	0	6	48.720	1.8675	1.8667	2.5
DOH**	5	1	3	48.720	1.8675	1.8665	2.5
DDR*	3	4	8	49.430	1.8424	1.8437	3.4
DDR**	2	4	13	49.430	1.8424	1.8429	3.4
DDR*	1	6	1	49.780	1.8302	1.8312	3.8
DOH*	6	1	0	49.780	1.8302	1.8299	3.8
DDR*	4	2	14	50.841	1.7945	1.7945	1.9
DOH*	4	0	5	50.841	1.7945	1.7948	1.9
DDR	6	1	5	51.020	1.7886	1.7889	2.8
DDR*	5	1	13	51.232	1.7817	1.7812	3.0
DOH*	2	0	6	51.232	1.7817	1.7824	3.0
DOH**	3	3	4	51.232	1.7817	1.7815	3.0
DDR*	0	1	23	51.820	1.7629	1.7628	2.5
DOH*	6	0	3	51.820	1.7629	1.7629	2.5
DOH**	4	2	4	51.820	1.7629	1.7622	2.5

Fortsetzung A 14

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DDR	0	5	16	52.148	1.7525	1.7528	3.3
DDR**	4	0	19	52.148	1.7525	1.7521	3.3
DDR*	3	4	11	52.399	1.7448	1.7457	3.2
DDR**	3	1	20	52.399	1.7448	1.7455	3.2
DOH*	4	3	3	52.399	1.7448	1.7442	3.2
DDR*	1	5	14	52.641	1.7373	1.7374	1.7
DOH*	3	2	5	52.641	1.7373	1.7375	1.7
DDR*	6	0	12	52.964	1.7274	1.7279	3.7
DOH*	2	1	6	52.964	1.7274	1.7262	3.7
DDR*	5	3	2	53.518	1.7109	1.7112	1.6
DOH*	4	4	1	53.518	1.7109	1.7116	1.6
DDR*	7	0	4	54.080	1.6944	1.6936	8.1
DOH*	7	0	1	54.080	1.6944	1.6945	8.1
DDR	4	4	6	54.530	1.6815	1.6816	2.3
DDR**	5	3	5	54.530	1.6815	1.6807	2.3
DDR*	6	2	4	55.849	1.6448	1.6453	4.5
DDR**	6	1	11	55.849	1.6448	1.6447	4.5
DDR**	2	3	20	55.849	1.6448	1.6446	4.5
DOH*	6	2	1	55.849	1.6448	1.6459	4.5
DDR*	5	3	8	56.500	1.6274	1.6281	3.4
DOH*	3	1	6	56.500	1.6274	1.6281	3.4
DOH**	6	0	4	56.500	1.6274	1.6274	3.4
DDR*	1	5	17	57.240	1.6081	1.6081	1.6
DOH*	3	3	5	57.240	1.6081	1.6079	1.6
DOH	6	2	2	57.771	1.5946	1.5951	3.2
DOH**	4	2	5	57.771	1.5946	1.5936	3.2
DDR*	2	6	8	58.179	1.5844	1.5851	5.4
DDR**	1	6	13	58.179	1.5844	1.5846	5.4
DDR**	7	0	10	58.179	1.5844	1.5837	5.4
DOH*	4	0	6	58.179	1.5844	1.5849	5.4
DOH**	5	2	4	58.179	1.5844	1.5843	5.4
DDR*	5	2	15	58.620	1.5735	1.5734	2.9
DOH*	7	1	1	58.620	1.5735	1.5736	2.9
DDR*	5	3	11	59.241	1.5585	1.5595	4.2
DDR**	5	0	20	59.241	1.5585	1.5593	4.2
DOH*	1	1	7	59.241	1.5585	1.5590	4.2
DOH**	7	0	3	59.241	1.5585	1.5578	4.2
DOH	2	0	7	59.800	1.5453	1.5460	2.5
DOH**	3	2	6	59.800	1.5453	1.5450	2.5

(*): Reflexe beider Strukturen überlagert

(**): Mehrfachzuordnung möglich

A 15 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils

|AAD| [SiO₂]_{120/34} – DDR/DOH

(Synthesezeit 21 Tage)

DDR: Symmetrie: trigonal

Raumgruppe: $R\bar{3}m$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.880(6) \text{ \AA}$, $c = 40.968(11) \text{ \AA}$

DOH: Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: $P6 / mmm$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.856(3) \text{ \AA}$, $c = 11.2098(24) \text{ \AA}$

Struktur	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
DDR*	1	0	0	7.376	11.9749	12.0201	4.8
DOH*	1	0	0	7.376	11.9749	11.9993	4.8
DDR	1	0	1	7.629	11.5781	11.5339	7.3
DDR*	0	0	5	10.799	8.1857	8.1936	3.5
DOH*	0	1	0	10.799	8.1857	8.1914	3.5
DDR	1	0	4	11.328	7.8050	7.7958	6.4
DDR*	1	1	0	12.743	6.9414	6.9398	12.1
DOH*	1	1	0	12.743	6.9414	6.9278	12.1
DDR	1	1	1	12.929	6.8420	6.8424	6.9
DDR**	0	0	6	12.929	6.8420	6.8280	6.9
DDR	1	1	3	14.270	6.2017	6.1868	4.0
DDR	2	0	0	14.722	6.0121	6.0101	7.6
DOH	2	0	0	14.770	5.9929	6.0101	7.7
DOH	1	1	1	15.010	5.8977	5.8932	23.3
DDR	2	0	2	15.322	5.7782	5.7670	21.6
DOH	0	0	2	15.790	5.6079	5.6049	15.0
DDR*	1	1	5	16.748	5.2893	5.2956	100.0
DOH*	2	0	1	16.748	5.2893	5.2897	100.0
DDR	2	0	4	17.068	5.1908	5.1835	34.7
DOH	1	0	2	17.448	5.0787	5.0782	34.6
DDR	1	1	6	18.260	4.8546	4.8672	13.7
DDR**	2	0	5	18.260	4.8546	4.8461	13.7
DDR	1	0	8	18.804	4.7153	4.7113	17.2
DDR*	2	1	1	19.601	4.5253	4.5155	22.2
DOH*	2	1	0	19.601	4.5253	4.5353	22.2
DDR*	2	0	7	21.139	4.1996	4.1930	10.5
DOH*	2	1	1	21.139	4.1996	4.2042	10.5
DDR	2	1	4	21.361	4.1563	4.1529	12.1
DDR*	0	0	10	21.664	4.0988	4.0968	8.3
DOH*	2	0	2	21.664	4.0988	4.0957	8.3
DDR*	3	0	0	22.211	3.9992	4.0067	10.8
DOH*	3	0	0	22.211	3.9992	3.9998	10.8
DDR	3	0	3	23.101	3.8471	3.8446	6.9

Fortsetzung A 15

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DDR	1	1	9	23.310	3.8131	3.8063	6.4
DOH	3	0	1	23.594	3.7677	3.7671	25.5
DOH	0	0	3	23.770	3.7403	3.7366	6.0
DDR	2	1	7	24.779	3.5901	3.5888	4.1
DOH	1	0	3	24.930	3.5689	3.5676	4.4
DDR*	1	1	10	25.260	3.5229	3.5279	50.6
DOH*	2	1	2	25.260	3.5229	3.5257	50.6
DDR*	2	2	0	25.698	3.4638	3.4699	22.5
DDR**	2	2	1	25.698	3.4638	3.4575	22.5
DOH*	2	2	0	25.698	3.4638	3.4639	22.5
DDR	2	1	8	26.200	3.3986	3.3985	15.3
DDR	2	2	3	26.458	3.3660	3.3630	16.5
DDR*	3	1	0	26.761	3.3286	3.3338	41.9
DDR**	3	1	1	26.761	3.3286	3.3228	41.9
DOH*	3	1	0	26.761	3.3286	3.3280	41.9
DDR*	3	0	7	26.913	3.3102	3.3062	21.8
DOH*	2	2	1	26.913	3.3102	3.3095	21.8
DDR*	3	1	2	27.076	3.2905	3.2905	21.9
DDR**	2	2	4	27.076	3.2905	3.2864	21.9
DOH*	1	1	3	27.076	3.2905	3.2887	21.9
DDR*	3	1	4	28.125	3.1703	3.1701	18.6
DDR**	2	0	11	28.125	3.1703	3.1658	18.6
DOH*	2	0	3	28.125	3.1703	3.1701	18.6
DDR	2	2	6	28.880	3.0891	3.0934	3.7
DDR**	3	1	5	28.880	3.0891	3.0880	3.7
DDR	1	1	12	29.119	3.0642	3.0634	5.1
DDR	2	1	10	29.340	3.0417	3.0425	4.3
DDR	3	0	9	29.699	3.0056	3.0076	6.5
DDR**	4	0	0	29.699	3.0056	3.0050	6.5
DDR*	4	0	4	30.971	2.8850	2.8835	4.2
DOH*	2	1	3	30.971	2.8850	2.8835	4.2
DOH	3	1	2	31.258	2.8593	2.8616	2.8
DDR*	3	2	2	32.780	2.7299	2.7330	3.4
DDR**	0	0	15	32.780	2.7299	2.7312	3.4
DDR**	2	1	12	32.780	2.7299	2.7293	3.4
DDR**	3	0	11	32.780	2.7299	2.7279	3.4
DOH*	3	0	3	32.780	2.7299	2.7305	3.4
DOH**	1	0	4	32.780	2.7299	2.7290	3.4
DDR*	4	0	7	33.510	2.6720	2.6732	2.4
DOH*	3	2	1	33.510	2.6720	2.6734	2.4
DDR*	2	2	10	33.860	2.6452	2.6478	2.3
DOH*	4	0	2	33.860	2.6452	2.6448	2.3
DOH	4	1	1	35.200	2.5475	2.5498	4.3
DDR*	1	1	15	35.330	2.5385	2.5415	5.6
DDR**	4	1	4	35.330	2.5385	2.5410	5.6
DDR**	2	2	11	35.330	2.5385	2.5388	5.6
DOH*	2	2	3	35.330	2.5385	2.5403	5.6
DOH**	2	0	4	35.330	2.5385	2.5391	5.6
DOH	3	2	2	36.320	2.4715	2.4709	8.1
DDR	2	2	12	36.951	2.4308	2.4336	3.4

Fortsetzung A 15

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DDR	3	2	8	36.951	2.4308	2.4280	3.4
DDR*	1	1	16	37.431	2.4007	2.4022	6.0
DDR**	5	0	1	37.431	2.4007	2.3999	6.0
DOH*	5	0	0	37.431	2.4007	2.4022	6.0
DOH	5	0	1	38.340	2.3458	2.3467	2.9
DDR*	3	3	1	38.970	2.3093	2.3096	6.4
DDR**	5	0	5	38.970	2.3093	2.3068	6.4
DOH*	3	3	0	38.970	2.3093	2.3093	6.4
DDR*	3	3	2	39.190	2.2969	2.2987	5.7
DOH*	3	0	4	39.190	2.2969	2.2951	5.7
DDR*	4	2	4	40.681	2.2161	2.2177	4.4
DDR**	3	2	11	40.681	2.2161	2.2162	4.4
DOH*	3	2	3	40.681	2.2161	2.2163	4.4
DDR*	4	3	1	45.980	1.9722	1.9738	3.0
DOH*	4	3	0	45.980	1.9722	1.9727	3.0
DDR*	3	2	15	46.815	1.9390	1.9405	5.8
DDR**	4	3	4	46.815	1.9390	1.9403	5.8
DDR**	4	2	11	46.815	1.9390	1.9393	5.8
DDR**	2	0	20	46.815	1.9390	1.9389	5.8
DOH*	4	2	3	46.815	1.9390	1.9386	5.8
DOH	6	0	2	48.310	1.8824	1.8824	3.2
DOH**	2	2	5	48.310	1.8824	1.8821	3.2
DDR*	5	1	11	48.700	1.8682	1.8678	2.6
DDR**	2	1	20	48.700	1.8682	1.8674	2.6
DOH*	0	0	6	48.700	1.8682	1.8683	2.6
DOH**	5	1	3	48.700	1.8682	1.8669	2.6
DDR*	4	1	16	49.760	1.8309	1.8322	3.9
DDR**	2	2	19	49.760	1.8309	1.8314	3.9
DDR**	6	1	1	49.760	1.8309	1.8312	3.9
DOH*	6	1	0	49.760	1.8309	1.8299	3.9
DDR*	4	2	14	50.829	1.7949	1.7944	2.5
DOH*	4	0	5	50.829	1.7949	1.7958	2.5
DDR*	0	0	23	51.251	1.7811	1.7812	2.5
DDR**	5	1	13	51.251	1.7811	1.7810	2.5
DDR**	4	3	10	51.251	1.7811	1.7799	2.5
DOH*	3	3	4	51.251	1.7811	1.7822	2.5
DDR*	1	0	23	51.840	1.7622	1.7620	2.6
DOH*	6	0	3	51.840	1.7622	1.7632	2.6
DOH**	4	2	4	51.840	1.7622	1.7628	2.6
DDR*	4	2	15	52.380	1.7453	1.7465	3.0
DDR**	4	3	11	52.380	1.7453	1.7456	3.0
DDR**	3	1	20	52.380	1.7453	1.7453	3.0
DOH*	4	3	3	52.380	1.7453	1.7445	3.0
DDR*	6	0	12	52.981	1.7269	1.7278	3.1
DDR**	6	1	8	52.981	1.7269	1.7258	3.1
DOH*	2	1	6	52.981	1.7269	1.7275	3.1
DDR*	5	1	15	54.100	1.6938	1.6937	6.8
DDR**	7	0	4	54.100	1.6938	1.6935	6.8
DDR**	4	0	20	54.100	1.6938	1.6926	6.8
DOH*	7	0	1	54.100	1.6938	1.6945	6.8

Fortsetzung A 15

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DOH*	3	0	6	54.100	1.6938	1.6927	6.8
DDR*	6	2	4	55.855	1.6447	1.6452	2.4
DDR**	6	1	11	55.855	1.6447	1.6446	2.4
DDR**	3	2	20	55.855	1.6447	1.6444	2.4
DOH*	6	2	1	55.855	1.6447	1.6460	2.4
DOH**	2	2	6	55.855	1.6447	1.6444	2.4
DOH**	6	1	3	55.855	1.6447	1.6434	2.4
DDR*	7	0	8	56.460	1.6285	1.6281	2.3
DDR**	3	0	23	56.460	1.6285	1.6276	2.3
DOH*	3	1	6	56.460	1.6285	1.6291	2.3
DOH**	6	0	4	56.460	1.6285	1.6279	2.3
DDR*	5	2	14	57.220	1.6087	1.6081	2.0
DDR**	5	1	17	57.220	1.6087	1.6080	2.0
DDR**	4	2	18	57.220	1.6087	1.6078	2.0
DOH*	3	3	5	57.220	1.6087	1.6086	2.0
DDR*	1	1	25	57.790	1.5941	1.5949	3.3
DOH*	6	2	2	57.790	1.5941	1.5952	3.3
DOH**	4	2	5	57.790	1.5941	1.5943	3.3
DDR*	6	2	8	58.130	1.5856	1.5850	5.0
DDR**	2	2	23	58.130	1.5856	1.5846	5.0
DDR**	6	1	13	58.130	1.5856	1.5845	5.0
DOH*	4	0	6	58.130	1.5856	1.5859	5.0
DOH**	5	2	4	58.130	1.5856	1.5847	5.0
DDR*	7	0	11	59.234	1.5587	1.5594	1.5
DDR**	5	0	20	59.234	1.5587	1.5592	1.5
DOH*	7	0	3	59.234	1.5587	1.5581	1.5
DDR	6	2	10	59.839	1.5444	1.5440	1.7
DDR**	3	2	22	59.839	1.5444	1.5433	1.7

(*): Reflexe beider Strukturen überlagert

(**): Mehrfachzuordnung möglich

A 16 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils

|AAD| [SiO₂]_{120/34} – DDR/DOH

(Synthesezeit 28 Tage)

DDR: Symmetrie: trigonal

Raumgruppe: $R\bar{3}m$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.863(3) \text{ \AA}$, $c = 40.896(8) \text{ \AA}$

DOH: Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: $P6 / mmm$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.8381(16) \text{ \AA}$, $c = 11.1865(14) \text{ \AA}$

Struktur	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
DDR*	1	0	0	7.380	11.9689	12.0056	4.6
DOH*	1	0	0	7.380	11.9689	11.9841	4.6
DDR	1	0	1	7.667	11.5220	11.5194	5.4
DDR	1	0	2	8.530	10.3577	10.3530	2.0
DDR*	0	0	5	10.838	8.1568	8.1791	2.4
DOH*	1	0	1	10.838	8.1568	8.1775	2.4
DDR	1	0	4	11.341	7.7959	7.7838	3.8
DDR*	1	1	0	12.769	6.9273	6.9314	10.9
DOH*	1	1	0	12.769	6.9273	6.9190	10.9
DDR	1	1	1	12.961	6.8251	6.8339	5.2
DDR**	0	0	6	12.961	6.8251	6.8159	5.2
DDR	1	1	3	14.330	6.1757	6.1786	4.0
DDR*	2	0	0	14.771	5.9924	6.0028	7.2
DOH*	2	0	0	14.771	5.9924	5.9921	7.2
DOH	1	1	1	15.049	5.8826	5.8844	22.0
DDR	2	0	2	15.360	5.7639	5.7597	18.6
DOH	0	0	2	15.829	5.5942	5.5933	14.6
DDR*	1	1	5	16.770	5.2824	5.2880	100.0
DOH*	2	0	1	16.770	5.2824	5.2820	100.0
DDR	2	0	4	17.119	5.1754	5.1765	28.4
DOH	1	0	2	17.470	5.0722	5.0684	36.9
DDR	1	1	6	18.260	4.8546	4.8599	9.7
DDR	1	0	8	18.850	4.7039	4.7033	14.5
DOH	2	1	0	19.611	4.5232	5.2820	17.6
DDR	2	1	1	19.644	4.5155	4.5100	17.5
DDR**	2	0	6	19.644	4.5155	4.5048	17.5
DDR	2	1	2	20.010	4.4337	4.4299	1.5
DOH	1	1	2	20.390	4.3520	4.3498	1.5
DDR*	2	0	7	21.159	4.1956	4.1867	9.4
DOH*	2	1	1	21.159	4.1956	4.1985	9.4
DDR	2	1	4	21.411	4.1467	4.1475	7.2
DDR*	0	0	10	21.710	4.0903	4.0896	2.9
DOH*	2	0	2	21.710	4.0903	4.0888	2.9

Fortsetzung A 16

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DDR*	3	0	0	22.223	3.9970	4.0019	7.7
DOH*	3	0	0	22.223	3.9970	3.9947	7.7
DDR	2	1	5	22.390	3.9676	3.9679	2.9
DDR	1	0	10	22.920	3.8770	3.8711	2.4
DDR	3	0	3	23.159	3.8375	3.8398	4.8
DDR	1	1	9	23.390	3.8001	3.8002	4.3
DOH	3	0	1	23.630	3.7621	3.7620	23.1
DDR*	3	0	4	23.830	3.7309	3.7265	5.4
DOH*	0	0	3	23.830	3.7309	3.7288	5.4
DDR	2	1	7	24.820	3.5843	3.5837	2.2
DOH	1	0	3	24.980	3.5618	3.5605	4.4
DDR*	1	1	10	25.291	3.5187	3.5222	44.0
DOH*	2	1	2	25.291	3.5187	3.5201	44.0
DDR*	2	2	1	25.741	3.4582	3.4533	16.6
DOH*	2	2	0	25.741	3.4582	3.4595	16.6
DDR	2	1	8	26.248	3.3925	3.3936	11.1
DDR	2	2	3	26.517	3.3587	3.3589	12.5
DDR*	3	1	1	26.811	3.3225	3.3188	35.3
DOH*	3	1	0	26.811	3.3225	3.3238	35.3
DDR*	3	0	7	26.972	3.3031	3.3016	18.8
DOH*	2	2	1	26.972	3.3031	3.3051	18.8
DDR*	3	1	2	27.131	3.2841	3.2865	19.2
DDR**	2	2	4	27.131	3.2841	3.2823	19.2
DDR**	1	0	12	27.131	3.2841	3.2784	19.2
DOH*	1	1	3	27.131	3.2841	3.2825	19.2
DOH	3	1	1	28.001	3.1840	3.1861	2.5
DDR*	3	1	4	28.160	3.1664	3.1661	16.3
DOH*	2	0	3	28.160	3.1664	3.1659	16.3
DDR	3	1	5	28.941	3.0827	3.0840	2.7
DDR	1	1	12	29.180	3.0580	3.0583	4.1
DDR	1	0	13	29.368	3.0388	3.0431	2.9
DDR**	2	1	10	29.368	3.0388	3.0379	2.9
DDR*	3	0	9	29.769	2.9988	3.0032	4.0
DDR**	4	0	0	29.769	2.9988	3.0014	4.0
DOH	4	0	0	29.769	2.9988	2.9960	4.0
DDR*	4	0	4	31.040	2.8788	2.8799	2.2
DDR**	2	1	11	31.040	2.8788	2.8758	2.2
DOH*	2	1	3	31.040	2.8788	2.8788	2.2
DDR*	3	0	10	31.280	2.8573	2.8602	2.3
DOH*	3	1	2	31.280	2.8573	2.8574	2.3
DDR*	3	2	0	32.531	2.7502	2.7543	0.9
DDR**	3	2	1	32.531	2.7502	2.7480	0.9
DDR**	4	0	6	32.531	2.7502	2.7469	0.9
DOH*	3	2	0	32.531	2.7502	2.7493	0.9
DDR*	0	0	15	32.841	2.7250	2.7264	2.5
DDR**	2	1	12	32.841	2.7250	2.7250	2.5
DDR**	3	0	11	32.841	2.7250	2.7238	2.5
DOH*	3	0	3	32.841	2.7250	2.7258	2.5
DOH**	1	0	4	32.841	2.7250	2.7235	2.5
DDR*	4	0	7	33.557	2.6684	2.6697	1.1

Fortsetzung A 16

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DOH*	3	2	1	33.557	2.6684	2.6699	1.1
DOH	4	0	2	33.931	2.6399	2.6410	1.7
DDR	4	0	8	34.650	2.5867	2.5882	0.9
DDR**	2	1	13	34.650	2.5867	2.5853	0.9
DOH	4	1	1	35.220	2.5461	2.5465	2.7
DDR*	4	1	4	35.380	2.5350	2.5378	4.0
DDR**	1	1	15	35.380	2.5350	2.5372	4.0
DDR**	2	2	11	35.380	2.5350	2.5351	4.0
DOH*	2	2	3	35.380	2.5350	2.5361	4.0
DOH**	2	0	4	35.380	2.5350	2.5342	4.0
DOH	3	2	2	36.392	2.4668	2.4674	6.3
DDR	4	1	6	36.724	2.4453	2.4454	1.3
DDR	3	2	8	37.030	2.4257	2.4247	2.1
DDR*	1	1	16	37.511	2.3957	2.3981	4.6
DDR**	5	0	1	37.511	2.3957	2.3970	4.6
DOH*	5	0	0	37.511	2.3957	2.3968	4.6
DDR*	3	1	12	37.770	2.3799	2.3817	1.1
DOH*	2	1	4	37.770	2.3799	2.3796	1.1
DOH	5	0	1	38.382	2.3434	2.3436	1.9
DDR*	5	0	4	38.531	2.3346	2.3375	2.0
DDR**	2	1	15	38.531	2.3346	2.3370	2.0
DDR**	4	0	11	38.531	2.3346	2.3353	2.0
DOH*	4	0	3	38.531	2.3346	2.3355	2.0
DDR*	3	3	1	39.061	2.3041	2.3068	4.0
DDR**	5	0	5	39.061	2.3041	2.3039	4.0
DOH*	3	3	0	39.061	2.3041	2.3063	4.0
DOH	3	0	4	39.299	2.2908	2.2910	4.5
DDR	4	2	2	39.941	2.2554	2.2550	1.6
DDR**	3	3	4	39.941	2.2554	2.2536	1.6
DDR**	3	0	15	39.941	2.2554	2.2532	1.6
DDR*	3	2	11	40.760	2.2120	2.2131	3.6
DOH*	3	2	3	40.760	2.2120	2.2129	3.6
DDR*	5	0	8	41.499	2.1742	2.1733	1.5
DOH*	2	2	4	41.499	2.1742	2.1749	1.5
DDR	1	1	18	41.810	2.1588	2.1590	1.4
DDR*	5	1	3	42.432	2.1286	2.1298	1.4
DOH**	1	1	5	42.432	2.1286	2.1288	1.4
DDR*	4	2	7	42.731	2.1144	2.1150	1.0
DOH*	5	1	1	42.731	2.1144	2.1136	1.0
DOH	4	2	2	43.071	2.0984	2.0992	0.6
DDR	4	1	12	43.528	2.0775	2.0770	0.9
DDR*	0	0	20	44.270	2.0444	2.0448	0.7
DOH*	4	0	4	44.270	2.0444	2.0444	0.7
DOH	5	1	2	45.101	2.0086	2.0088	0.8
DOH	6	0	1	46.100	1.9674	1.9663	1.7
DDR*	4	3	3	46.500	1.9514	1.9533	1.2
DDR**	4	1	14	46.500	1.9514	1.9503	1.2
DDR**	3	1	17	46.500	1.9514	1.9500	1.2
DOH*	3	0	5	46.500	1.9514	1.9520	1.2
DDR*	4	2	11	46.910	1.9353	1.9367	3.9

Fortsetzung A 16

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DDR**	2	0	20	46.910	1.9353	1.9356	3.9
DOH*	4	2	3	46.910	1.9353	1.9357	3.9
DDR*	5	2	1	47.310	1.9199	1.9203	0.9
DDR**	6	0	6	47.310	1.9199	1.9199	0.9
DDR**	4	3	5	47.310	1.9199	1.9186	0.9
DOH	5	2	0	47.310	1.9199	1.9203	0.9
DOH	6	0	2	48.360	1.8806	1.8810	1.9
DDR*	5	1	11	48.799	1.8647	1.8652	1.7
DDR**	2	1	20	48.799	1.8647	1.8642	1.7
DDR**	6	0	8	48.799	1.8647	1.8633	1.7
DOH*	0	0	6	48.799	1.8647	1.8644	1.7
DOH**	5	1	3	48.799	1.8647	1.8641	1.7
DDR*	5	0	14	49.040	1.8561	1.8549	1.1
DOH*	3	1	5	49.040	1.8561	1.8560	1.1
DDR	4	2	13	49.519	1.8393	1.8402	1.0
DDR*	6	1	1	49.861	1.8274	1.8290	1.8
DDR**	2	2	19	49.861	1.8274	1.8285	1.8
DDR**	5	2	7	49.861	1.8274	1.8261	1.8
DOH*	6	1	0	49.861	1.8274	1.8290	1.8
DDR*	4	2	14	50.881	1.7932	1.7918	1.1
DOH*	4	0	5	50.881	1.7932	1.7926	1.1
DDR	6	1	5	51.088	1.7864	1.7866	0.8
DDR*	5	1	13	51.320	1.7788	1.7786	1.2
DDR**	0	0	23	51.320	1.7788	1.7781	1.2
DDR**	4	3	10	51.320	1.7788	1.7775	1.2
DOH*	2	0	6	51.320	1.7788	1.7802	1.2
DOH**	3	3	4	51.320	1.7788	1.7793	1.2
DDR*	2	2	20	51.900	1.7603	1.7611	1.4
DDR**	1	0	23	51.900	1.7603	1.7589	1.4
DOH*	6	0	3	51.900	1.7603	1.7607	1.4
DOH**	4	2	4	51.900	1.7603	1.7600	1.4
DDR*	3	1	20	52.500	1.7416	1.7425	1.6
DOH*	4	3	3	52.500	1.7416	1.7420	1.6
DDR*	6	0	12	53.070	1.7242	1.7255	2.0
DDR**	6	1	8	53.070	1.7242	1.7236	2.0
DOH*	2	1	6	53.070	1.7242	1.7241	2.0
DDR*	7	0	2	53.550	1.7099	1.7091	1.0
DDR**	4	4	4	53.550	1.7099	1.7085	1.0
DOH*	4	4	1	53.550	1.7099	1.7094	1.0
DDR*	7	0	4	54.201	1.6909	1.6914	4.2
DDR**	5	1	15	54.201	1.6909	1.6912	4.2
DDR**	4	0	20	54.201	1.6909	1.6899	4.2
DOH*	7	0	1	54.201	1.6909	1.6923	4.2
DDR	4	4	6	54.640	1.6783	1.6794	0.9
DDR**	7	0	5	54.640	1.6783	1.6786	0.9
DDR*	7	0	6	55.220	1.6621	1.6632	0.6
DDR**	4	1	19	55.220	1.6621	1.6631	0.6
DDR**	4	4	7	55.220	1.6621	1.6613	0.6
DOH*	6	2	0	55.220	1.6621	1.6619	0.6
DDR*	6	2	4	55.940	1.6424	1.6432	1.7

Fortsetzung A 16

Struktur	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
DDR**	6	1	11	55.940	1.6424	1.6425	1.7
DDR**	3	2	20	55.940	1.6424	1.6418	1.7
DDR**	4	4	8	55.940	1.6424	1.6411	1.7
DOH*	2	2	6	55.940	1.6424	1.6413	1.7
DDR*	0	0	25	56.219	1.6349	1.6358	1.2
DDR**	4	3	14	56.219	1.6349	1.6354	1.2
DDR**	4	0	21	56.219	1.6349	1.6337	1.2
DOH*	5	0	5	56.219	1.6349	1.6355	1.2
DDR*	7	0	8	56.560	1.6259	1.6260	1.5
DDR**	3	0	23	56.560	1.6259	1.6249	1.5
DOH*	3	1	6	56.560	1.6259	1.6261	1.5
DOH**	6	0	4	56.560	1.6259	1.6254	1.5
DDR*	5	2	14	57.320	1.6061	1.6059	0.6
DDR**	5	1	17	57.320	1.6061	1.6057	0.6
DDR**	4	2	18	57.320	1.6061	1.6054	0.6
DOH*	3	3	5	57.320	1.6061	1.6059	0.6
DDR*	1	1	25	57.860	1.5924	1.5921	2.0
DOH*	6	2	2	57.860	1.5924	1.5931	2.0
DOH**	4	2	5	57.860	1.5924	1.5916	2.0
DDR*	6	2	8	58.271	1.5821	1.5830	1.9
DDR**	6	1	13	58.271	1.5821	1.5824	1.9
DDR**	2	2	23	58.271	1.5821	1.5820	1.9
DDR**	7	0	10	58.271	1.5821	1.5816	1.9
DOH*	4	0	6	58.271	1.5821	1.5829	1.9
DOH**	5	2	4	58.271	1.5821	1.5823	1.9
DDR*	7	1	4	58.760	1.5701	1.5713	0.8
DDR**	5	2	15	58.760	1.5701	1.5711	0.8
DDR**	4	4	11	58.760	1.5701	1.5706	0.8
DOH*	4	4	3	58.760	1.5701	1.5691	0.8
DDR*	5	0	20	59.342	1.5561	1.5568	1.7
DOH*	1	1	7	59.342	1.5561	1.5571	1.7
DOH**	7	0	3	59.342	1.5561	1.5559	1.7
DDR*	4	4	12	59.857	1.5439	1.5446	0.5
DOH*	2	0	7	59.857	1.5439	1.5441	0.5
DOH**	3	2	6	59.857	1.5439	1.5431	0.5

(*): Reflexe beider Strukturen überlagert

(**): Mehrfachzuordnung möglich

A 17 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils |AAD–Ar| [SiO₂]₃₄ – DOH

(Synthesezeit 7 Tage)

Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: *P 6 / mmm*Gitterkonstanten: $a = b = 13.8437(14)$ Å. $c = 11.2122(13)$ Å

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
1	0	0	7.358	12.0052	11.9890	14.2
0	0	1	7.871	11.2231	11.2122	3.4
1	0	1	10.781	8.1994	8.1891	3.6
1	1	0	12.780	6.9212	6.9219	10.6
2	0	0	14.764	5.9955	5.9945	7.4
1	1	1	15.019	5.8940	5.8899	21.8
0	0	2	15.794	5.6066	5.6061	12.3
2	0	1	16.750	5.2886	5.2864	100.0
1	0	2	17.446	5.0791	5.0783	37.4
2	1	0	19.570	4.5324	4.5314	13.1
1	1	2	20.388	4.3524	4.3565	2.7
2	1	1	21.119	4.2034	4.2013	12.7
2	0	2	21.681	4.0957	4.0945	6.4
3	0	0	22.220	3.9975	3.9963	11.1
3	0	1	23.614	3.7646	3.7644	47.0
0	0	3	23.781	3.7386	3.7374	9.5
1	0	3	24.940	3.5674	3.5681	5.7
2	1	2	25.251	3.5241	3.5241	80.7
2	2	0	25.723	3.4605	3.4609	32.3
3	1	0	26.790	3.3251	3.3252	52.8
2	2	1	26.930	3.3081	3.3070	36.1
1	1	3	27.086	3.2894	3.2886	38.5
2	0	3	28.115	3.1713	3.1715	28.5
4	0	0	29.782	2.9975	2.9973	2.8
4	0	1	30.848	2.8963	2.8956	3.4
2	1	3	30.990	2.8833	2.8833	4.0
3	1	2	31.240	2.8608	2.8599	2.9
3	0	3	32.769	2.7307	2.7297	1.5
4	0	2	33.889	2.6431	2.6432	2.3
2	2	3	35.318	2.5393	2.5394	5.7
3	2	2	36.339	2.4703	2.4693	9.3
5	0	0	37.477	2.3978	2.3978	6.1
5	0	1	38.335	2.3461	2.3448	2.4
3	3	0	39.010	2.3071	2.3073	5.4
3	0	4	39.240	2.2941	2.2948	7.5
3	2	3	40.690	2.2156	2.2152	4.8
1	0	5	40.909	2.2042	2.2042	2.8
4	0	4	44.210	2.0470	2.0473	1.9
4	3	0	46.030	1.9702	1.9710	3.9
3	0	5	46.405	1.9552	1.9556	3.0
4	2	3	46.870	1.9368	1.9375	9.4

Fortsetzung A 17

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
6	0	2	48.310	1.8824	1.8822	5.4
0	0	6	48.681	1.8690	1.8687	3.1
4	3	2	48.950	1.8593	1.8594	2.2
6	1	0	49.840	1.8282	1.8283	5.3
6	1	1	50.519	1.8052	1.8045	2.0
4	0	5	50.802	1.7958	1.7955	2.9
3	3	4	51.212	1.7823	1.7814	3.0
4	2	4	51.858	1.7617	1.7621	3.8
4	3	3	52.440	1.7435	1.7434	3.7
3	2	5	52.627	1.7377	1.7380	2.0
2	1	6	52.957	1.7277	1.7276	3.8
4	4	1	53.562	1.7096	1.7102	1.6
7	0	1	54.122	1.6932	1.6931	10.1
6	2	0	55.160	1.6637	1.6626	1.4
6	2	1	55.837	1.6452	1.6446	1.8
7	0	2	56.100	1.6381	1.6380	2.6
6	0	4	56.531	1.6266	1.6271	2.1
3	3	5	57.260	1.6076	1.6081	2.0
6	2	2	57.789	1.5942	1.5940	3.9
1	0	7	58.050	1.5876	1.5876	3.2
5	2	4	58.202	1.5838	1.5839	3.9
7	1	1	58.700	1.5716	1.5723	1.5
7	0	3	59.300	1.5571	1.5570	3.7
3	2	6	59.752	1.5464	1.5457	3.0

A 18 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils |AAD–Ar| [SiO₂]₃₄ – DOH

(Synthesezeit 14 Tage)

Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: *P 6 / mmm*Gitterkonstanten: $a = b = 13.8445(14)$ Å. $c = 11.2038(11)$ Å

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
1	0	0	7.332	12.0474	11.9897	5.9
1	0	1	10.810	8.1780	8.1860	2.4
1	1	0	12.789	6.9162	6.9222	10.2
2	0	0	14.751	6.0004	5.9948	7.2
1	1	1	15.023	5.8926	5.8889	21.8
0	0	2	15.810	5.6008	5.6019	12.4
2	0	1	16.754	5.2873	5.2857	100.0
1	0	2	17.452	5.0773	5.0752	36.2
2	1	0	19.580	4.5301	4.5317	15.9
2	1	1	21.123	4.2027	4.2010	9.2
2	0	2	21.689	4.0941	4.0930	3.6
3	0	0	22.207	3.9999	3.9966	9.1
3	0	1	23.612	3.7649	3.7642	30.6
0	0	3	23.791	3.7371	3.7346	6.1
1	0	3	24.939	3.5675	3.5656	4.3
2	1	2	25.255	3.5235	3.5232	53.0
2	2	0	25.720	3.4609	3.4611	20.8
3	1	0	26.789	3.3252	3.3253	39.3
2	2	1	26.941	3.3068	3.3069	24.0
1	1	3	27.101	3.2876	3.2868	23.5
2	0	3	28.131	3.1696	3.1698	17.8
4	0	0	29.770	2.9987	2.9974	2.8
2	1	3	31.007	2.8818	2.8820	2.7
3	1	2	31.275	2.8577	2.8595	2.4
3	0	3	32.801	2.7282	2.7287	2.7
4	0	2	33.862	2.6451	2.6429	2.5
4	1	1	35.207	2.5471	2.5478	3.8
2	2	3	35.334	2.5382	2.5386	4.8
3	2	2	36.359	2.4690	2.4690	8.3
5	0	0	37.479	2.3977	2.3979	6.5
2	1	4	37.739	2.3818	2.3826	1.4
5	0	1	38.352	2.3451	2.3448	2.4
3	3	0	39.010	2.3071	2.3074	4.2
3	0	4	39.240	2.2941	2.2937	5.5
3	2	3	40.700	2.2151	2.2147	3.1
5	0	2	40.880	2.2057	2.2045	1.6
4	3	0	46.001	1.9714	1.9711	2.2
3	0	5	46.425	1.9544	1.9545	1.7
4	2	3	46.861	1.9372	1.9372	5.5
6	0	2	48.321	1.8820	1.8821	4.0
0	0	6	48.721	1.8675	1.8673	2.3

Fortsetzung A 18

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
4	3	2	48.950	1.8593	1.8593	1.8
6	1	0	49.831	1.8285	1.8284	3.5
6	1	1	50.551	1.8041	1.8045	1.5
4	0	5	50.859	1.7939	1.7947	1.7
3	3	4	51.261	1.7808	1.7809	1.8
6	0	3	51.847	1.7620	1.7619	2.4
4	3	3	52.439	1.7435	1.7432	3.2
3	2	5	52.664	1.7366	1.7373	1.5
2	1	6	53.000	1.7264	1.7265	3.2
7	0	1	54.139	1.6927	1.6931	7.7
6	2	0	55.221	1.6621	1.6627	1.5
6	2	1	55.871	1.6443	1.6447	1.8
5	0	5	56.130	1.6373	1.6372	2.8
6	0	4	56.509	1.6272	1.6267	2.1
3	3	5	57.267	1.6075	1.6075	1.8
6	2	2	57.807	1.5937	1.5939	3.3
7	1	0	58.041	1.5879	1.5881	2.0
5	2	4	58.216	1.5835	1.5836	2.8
7	0	3	59.312	1.5568	1.5569	3.1
3	2	6	59.799	1.5453	1.5449	2.7

A 19 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils |AAD-Ar| [SiO₂]₃₄ – DOH

(Synthesezeit 21 Tage)

Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: *P* 6 / *mmm*Gitterkonstanten: $a = b = 13.8479(20)$ Å. $c = 11.2205(15)$ Å

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
1	0	0	7.362	11.9982	11.9927	21.7
0	0	1	7.830	11.2818	11.2205	3.7
1	0	1	10.790	8.1928	8.1935	3.7
1	1	0	12.760	6.9321	6.9240	12.9
2	0	0	14.759	5.9972	5.9963	7.2
1	1	1	14.990	5.9053	5.8924	16.1
0	0	2	15.763	5.6176	5.6103	9.0
2	0	1	16.736	5.2929	5.2885	100.0
1	0	2	17.430	5.0839	5.0817	31.6
2	1	0	19.550	4.5371	4.5328	15.2
1	1	2	20.371	4.3561	4.3590	3.0
2	1	1	21.131	4.2011	4.2028	14.3
2	0	2	21.675	4.0968	4.0967	7.1
3	0	0	22.207	3.9999	3.9976	13.7

Fortsetzung A 19

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
3	0	1	23.610	3.7653	3.7657	56.9
1	0	3	24.929	3.5690	3.5706	5.8
2	1	2	25.232	3.5268	3.5258	85.5
2	2	0	25.711	3.4621	3.4620	40.0
3	1	0	26.780	3.3263	3.3262	62.0
2	2	1	26.931	3.3081	3.3081	40.1
1	1	3	27.060	3.2925	3.2908	39.3
2	0	3	28.090	3.1741	3.1734	30.7
4	0	0	29.791	2.9967	2.9982	3.4
4	0	1	30.840	2.8970	2.8965	4.0
2	1	3	30.970	2.8851	2.8849	4.5
4	1	1	35.163	2.5502	2.5486	4.0
2	0	4	35.287	2.5415	2.5408	5.3
3	2	2	36.340	2.4702	2.4702	9.8
5	0	0	37.464	2.3986	2.3985	7.1
5	0	1	38.341	2.3457	2.3455	3.1
3	3	0	38.970	2.3093	2.3080	5.5
3	0	4	39.192	2.2968	2.2962	6.7
3	2	3	40.669	2.2167	2.2163	4.3
5	0	2	40.889	2.2053	2.2054	2.9
5	1	2	45.051	2.0107	2.0108	2.5
6	0	1	46.131	1.9662	1.9678	4.8
3	0	5	46.360	1.9570	1.9568	2.9
4	2	3	46.838	1.9381	1.9383	11.0
2	2	5	48.291	1.8831	1.8831	6.9
0	0	6	48.660	1.8697	1.8701	2.5
4	3	2	48.950	1.8593	1.8601	3.1
6	1	0	49.805	1.8293	1.8289	5.5
1	1	6	50.488	1.8062	1.8054	2.4
4	0	5	50.780	1.7965	1.7966	3.6
3	3	4	51.190	1.7831	1.7823	2.5
6	0	3	51.829	1.7626	1.7628	4.1
4	3	3	52.419	1.7441	1.7441	4.0
2	1	6	52.930	1.7285	1.7287	3.5
7	0	0	53.468	1.7123	1.7132	1.9
3	0	6	54.100	1.6938	1.6939	10.9
6	2	0	55.199	1.6627	1.6631	1.5
5	0	5	56.060	1.6392	1.6387	3.2
3	1	6	56.418	1.6296	1.6301	2.1
3	3	5	57.212	1.6089	1.6089	2.1
6	2	2	57.790	1.5941	1.5945	4.1
5	2	4	58.218	1.5834	1.5846	3.8
7	1	1	58.688	1.5719	1.5728	1.7
7	0	3	59.282	1.5575	1.5576	2.7
3	2	6	59.722	1.5471	1.5466	3.6

A 20 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils |AAD-Kr| [SiO₂]₃₄ – DOH

(Synthesezeit 7 Tage)

Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: *P 6 / mmm*Gitterkonstanten: $a = b = 13.8572(24)$ Å. $c = 11.2381(19)$ Å

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
1	0	0	7.350	12.0184	12.0007	47.8
0	0	1	7.830	11.2822	11.2381	6.5
1	0	1	10.750	8.2232	8.2029	4.8
1	1	0	12.730	6.9483	6.9286	7.2
2	0	1	16.720	5.2982	5.2931	38.5
1	0	2	17.390	5.0954	5.0888	18.5
2	1	0	19.530	4.5416	4.5358	4.9
1	1	2	20.349	4.3606	4.3642	4.6
2	1	1	21.102	4.2068	4.2061	13.9
2	0	2	21.659	4.0998	4.1014	16.1
3	0	0	22.210	3.9994	4.0002	15.3
3	0	1	23.580	3.7700	3.7686	73.5
1	0	3	24.910	3.5717	3.5759	5.5
2	1	2	25.211	3.5297	3.5294	100.0
2	2	0	25.690	3.4650	3.4643	61.3
3	1	0	26.750	3.3300	3.3284	69.5
2	2	1	26.911	3.3104	3.3106	42.6
1	1	3	27.038	3.2952	3.2952	54.3
2	0	3	28.060	3.1774	3.1776	47.6
4	0	0	29.780	2.9977	3.0002	2.0
2	2	2	30.280	2.9493	2.9489	8.1
4	0	1	30.840	2.8970	2.8986	11.9
0	0	4	31.838	2.8084	2.8095	3.4
2	2	3	35.260	2.5433	2.5434	4.4
3	2	2	36.280	2.4742	2.4723	6.4
5	0	0	37.430	2.4007	2.4001	4.6
5	0	1	38.350	2.3452	2.3472	3.5
3	3	0	38.940	2.3111	2.3095	5.4
3	0	4	39.171	2.2980	2.2991	6.5
3	2	3	40.647	2.2178	2.2184	4.1
5	0	2	40.859	2.2068	2.2072	3.0
4	0	4	44.110	2.0514	2.0507	3.7
2	1	5	44.988	2.0134	2.0139	2.9
6	0	0	45.319	1.9995	2.0001	3.0
4	3	0	45.930	1.9743	1.9729	5.2
3	2	4	46.100	1.9674	1.9664	7.8
3	0	5	46.276	1.9603	1.9595	4.6
4	2	3	46.800	1.9396	1.9401	15.4
4	1	4	47.439	1.9149	1.9156	1.7
5	2	1	48.014	1.8933	1.8942	2.6
6	0	2	48.290	1.8832	1.8843	9.4

Fortsetzung A 20

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
0	0	6	48.573	1.8728	1.8730	4.4
4	3	2	48.900	1.8611	1.8615	4.0
6	1	0	49.790	1.8299	1.8301	6.2
4	0	5	50.700	1.7991	1.7988	6.2
3	3	4	51.140	1.7847	1.7841	3.0
4	2	4	51.754	1.7650	1.7647	5.0
4	3	3	52.410	1.7444	1.7456	4.2
2	1	6	52.840	1.7312	1.7312	6.3
4	4	1	53.509	1.7111	1.7119	2.5
4	1	5	53.690	1.7058	1.7056	2.6
7	0	1	54.061	1.6950	1.6948	10.0
6	2	0	55.120	1.6649	1.6642	3.4
7	0	2	56.050	1.6394	1.6398	2.4
3	1	6	56.330	1.6319	1.6323	2.1
4	2	5	57.700	1.5964	1.5964	2.9
5	2	4	58.070	1.5871	1.5861	3.5
7	0	3	59.250	1.5583	1.5589	3.0
3	2	6	59.641	1.5490	1.5486	1.9

A 21 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils |AAD-Kr| [SiO₂]₃₄ – DOH
(Syntheszeit 14 Tage)

Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: *P* 6 / *mmm*

Gitterkonstanten: $a = b = 13.8569(23)$ Å. $c = 11.2344(18)$ Å

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
1	0	0	7.340	12.0333	12.0004	49.3
0	0	1	7.830	11.2823	11.2344	4.9
1	0	1	10.780	8.2002	8.2014	2.7
1	1	0	12.750	6.9373	6.9285	8.2
1	1	1	14.970	5.9133	5.8972	2.8
0	0	2	15.731	5.6288	5.6172	2.3
2	0	1	16.730	5.2950	5.2926	41.4
1	0	2	17.400	5.0925	5.0875	17.0
2	1	0	19.548	4.5375	4.5357	5.4
1	1	2	20.330	4.3647	4.3633	4.4
2	1	1	21.091	4.2089	4.2059	13.0
2	0	2	21.631	4.1050	4.1007	14.3
3	0	0	22.209	3.9996	4.0001	14.8
3	0	1	23.580	3.7700	3.7684	77.4
1	0	3	24.880	3.5758	3.5748	5.2
2	1	2	25.210	3.5298	3.5289	100.0
2	2	0	25.688	3.4652	3.4642	59.9

Fortsetzung A 21

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
3	1	0	26.755	3.3294	3.3283	71.4
2	2	1	26.900	3.3117	3.3104	50.3
1	1	3	27.039	3.2950	3.2944	50.3
2	0	3	28.050	3.1785	3.1769	41.5
2	2	2	30.270	2.9502	2.9486	7.5
4	0	1	30.829	2.8981	2.8985	10.7
0	0	4	31.823	2.8097	2.8086	2.8
2	0	4	35.250	2.5440	2.5437	2.3
3	2	2	36.293	2.4733	2.4721	3.7
5	0	0	37.462	2.3988	2.4001	3.7
5	0	1	38.320	2.3470	2.3471	2.7
3	3	0	38.971	2.3093	2.3095	5.0
3	0	4	39.177	2.2976	2.2986	5.4
3	2	3	40.660	2.2172	2.2182	4.3
5	0	2	40.879	2.2058	2.2071	3.2
4	0	4	44.140	2.0501	2.0503	1.8
5	1	2	45.010	2.0124	2.0123	2.7
6	0	0	45.281	2.0011	2.0001	2.6
3	2	4	46.110	1.9670	1.9661	7.2
4	2	3	46.806	1.9393	1.9399	13.9
5	2	1	48.008	1.8935	1.8941	2.1
6	0	2	48.270	1.8839	1.8842	9.4
0	0	6	48.576	1.8727	1.8724	2.5
4	3	2	48.888	1.8615	1.8614	3.1
6	1	0	49.762	1.8308	1.8301	5.7
4	0	5	50.710	1.7988	1.7984	4.8
3	3	4	51.160	1.7840	1.7838	2.7
4	2	4	51.770	1.7645	1.7645	3.7
4	3	3	52.390	1.7450	1.7455	3.0
2	1	6	52.875	1.7302	1.7307	4.8
7	0	1	54.060	1.6950	1.6947	9.8
6	2	0	55.161	1.6637	1.6642	2.2
3	1	6	56.368	1.6309	1.6319	1.5

A 22 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils |AAD–Kr| [SiO₂]₃₄ – DOH

(Syntheszeit 21 Tage)

Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: *P 6 / mmm*Gitterkonstanten: $a = b = 13.8608(18)$ Å. $c = 11.2350(14)$ Å

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
1	0	0	7.350	12.0182	12.0038	51.6
0	0	1	7.850	11.2529	11.2350	6.4
1	0	1	10.750	8.2232	8.2027	3.3
1	1	0	12.770	6.9267	6.9304	6.5
1	1	1	15.009	5.8980	5.8985	2.4
0	0	2	15.750	5.6221	5.6175	2.3
2	0	1	16.740	5.2918	5.2939	36.0
1	0	2	17.410	5.0896	5.0879	17.3
2	1	0	19.571	4.5323	4.5370	5.0
1	1	2	20.330	4.3648	4.3640	4.6
2	1	1	21.101	4.2070	4.2069	12.2
2	0	2	21.659	4.0999	4.1013	15.9
3	0	0	22.199	4.0013	4.0013	14.7
3	0	1	23.580	3.7700	3.7694	75.3
1	0	3	24.902	3.5728	3.5751	5.7
2	1	2	25.216	3.5289	3.5296	100.0
2	2	0	25.685	3.4656	3.4652	61.0
3	1	0	26.750	3.3300	3.3293	71.0
2	2	1	26.910	3.3105	3.3113	45.2
1	1	3	27.031	3.2960	3.2947	50.3
3	0	2	27.330	3.2606	3.2591	1.9
2	0	3	28.070	3.1763	3.1772	44.7
2	2	2	30.291	2.9483	2.9492	7.1
4	0	1	30.820	2.8988	2.8993	10.7
0	0	4	31.827	2.8094	2.8088	2.8
2	2	3	35.260	2.5434	2.5434	2.0
3	2	2	36.320	2.4715	2.4727	3.7
5	0	0	37.440	2.4001	2.4008	3.8
5	0	1	38.309	2.3476	2.3478	2.5
3	3	0	38.969	2.3094	2.3101	5.0
3	0	4	39.171	2.2980	2.2989	5.0
3	2	3	40.594	2.2206	2.2186	4.0
5	0	2	40.851	2.2072	2.2076	3.5
4	0	4	44.140	2.0501	2.0507	2.5
5	1	2	45.000	2.0129	2.0128	2.7
6	0	0	45.280	2.0011	2.0006	3.1
3	2	4	46.100	1.9674	1.9664	6.7
4	2	3	46.792	1.9399	1.9403	14.5
4	1	4	47.430	1.9153	1.9157	1.5
5	2	1	47.960	1.8953	1.8946	3.1
6	0	2	48.250	1.8846	1.8847	10.5

Fortsetzung A 22

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
0	0	6	48.609	1.8715	1.8725	3.0
3	1	5	48.860	1.8625	1.8625	3.9
6	1	0	49.780	1.8302	1.8306	5.2
6	1	1	50.460	1.8071	1.8067	1.7
4	0	5	50.690	1.7995	1.7987	4.3
3	3	4	51.150	1.7844	1.7842	2.6
6	0	3	51.770	1.7644	1.7646	4.1
4	3	3	52.380	1.7453	1.7459	2.9
2	1	6	52.850	1.7309	1.7309	4.7
4	4	1	53.440	1.7132	1.7124	1.8
7	0	1	54.040	1.6956	1.6952	7.4
6	2	0	55.151	1.6640	1.6646	2.1
5	0	5	55.980	1.6413	1.6405	2.1
3	1	6	56.329	1.6320	1.6321	1.9
3	3	5	57.110	1.6115	1.6107	1.2
6	2	2	57.721	1.5959	1.5960	2.2
1	0	7	57.930	1.5906	1.5908	2.3
5	2	4	58.100	1.5864	1.5863	3.0
7	0	3	59.220	1.5590	1.5592	2.7
3	2	6	59.683	1.5480	1.5485	1.4

A 23 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils $|\text{SF}_6|[\text{SiO}_2]_{136}$ – MTN

(gemessen bei 15 °C)

Symmetrie: tetragonal

Raumgruppe: $I4_1/a$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.611(3)$ Å, $c = 19.386(7)$ Å

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
1	0	1	7.960	11.0986	11.1396	4.1
1	0	3	15.200	5.8245	5.8376	27.6
2	1	1	15.261	5.8013	5.8075	29.4
2	0	2	15.919	5.5627	5.5698	98.4
0	0	4	18.300	4.8439	4.8466	33.8
2	2	0	18.438	4.8081	4.8122	49.1
2	1	3	20.040	4.4272	4.4308	57.4
3	0	1	20.080	4.4186	4.4176	47.5
3	1	2	22.579	3.9349	3.9338	61.2
1	0	5	23.820	3.7324	3.7289	56.6
3	0	3	23.979	3.7081	3.7132	100.0
2	2	4	26.080	3.4140	3.4148	40.5
4	0	0	26.146	3.4055	3.4027	28.9
2	1	5	27.219	3.2736	3.2702	33.5
3	2	3	27.340	3.2594	3.2596	49.4
4	1	1	27.408	3.2515	3.2543	35.6
3	1	4	27.699	3.2180	3.2183	8.2
3	3	2	29.300	3.0457	3.0457	5.9
4	2	0*	29.300	3.0457	3.0435	5.9
4	1	3	30.380	2.9398	2.9398	7.3
5	2	3	38.201	2.3541	2.3539	9.2
2	0	8	39.432	2.2833	2.2829	6.4
5	3	2	39.659	2.2708	2.2694	12.2
5	0	5	40.480	2.2266	2.2279	8.9
6	1	1	40.540	2.2235	2.2229	7.4

(*): Mehrfachzuordnung möglich

A 24 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils $[\text{SF}_6][\text{SiO}_2]_{136}$ – MTN

(gemessen bei 110 °C)

Symmetrie: kubisch

Raumgruppe: $Fd\bar{3}m$ Gitterkonstanten: $a = b = c = 19.324(3)$ Å

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
1	1	1	7.899	11.1832	11.1564	2.2
3	1	1	15.226	5.8145	5.8263	27.2
2	2	2	15.880	5.5763	5.5782	76.9
4	0	0	18.354	4.8298	4.8309	42.5
3	3	1	20.019	4.4318	4.4331	52.3
4	2	2	22.524	3.9443	3.9444	56.3
5	1	1	23.911	3.7186	3.7188	100.0
4	4	0	26.060	3.4165	3.4160	39.1
5	3	1	27.279	3.2666	3.2663	50.3
4	4	2	27.690	3.2190	3.2206	6.8
6	2	0	29.219	3.0539	3.0553	4.3
5	3	3	30.338	2.9439	2.9468	4.0
7	3	3	38.083	2.3611	2.3607	6.0
6	6	0	39.521	2.2784	2.2773	12.2
7	5	1	40.385	2.2316	2.2313	5.2

A 25 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasil $|\text{SF}_6|[\text{SiO}_2]_{136}$ – MTN(gemessen bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$)

Symmetrie: orthorhombisch

Raumgruppe: *Fdd2*Gitterkonstanten: $a = 19.29(1)\text{ \AA}$, $b = 19.26(5)\text{ \AA}$, $c = 19.44(2)\text{ \AA}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
1	1	1	7.902	11.1800	11.1618	4.6
1	1	3	15.121	5.8544	5.8523	28.2
3	1	1	15.201	5.8239	5.8216	29.1
1	3	1*	15.201	5.8239	5.8135	29.1
2	2	2	15.859	5.5836	5.5809	80.5
0	0	4	18.240	4.8597	4.8597	38.1
4	0	0	18.372	4.8253	4.8247	45.4
0	4	0	18.456	4.8035	4.8155	31.0
1	3	3	19.960	4.4448	4.4386	47.1
3	1	3	20.000	4.4359	4.4422	57.1
3	3	1	20.080	4.4186	4.4251	31.7
4	2	2	22.539	3.9416	3.9428	60.1
2	4	2	22.576	3.9354	3.9391	49.9
3	3	3	23.921	3.7170	3.7206	100.0
4	0	4	26.038	3.4193	3.4239	45.9
0	4	4*	26.038	3.4193	3.4206	45.9
5	1	3	27.244	3.2706	3.2680	54.9
4	2	4	27.640	3.2247	3.2261	9.6
2	4	4*	27.640	3.2247	3.2240	9.6
4	4	2	27.698	3.2181	3.2163	8.4
6	0	2	29.238	3.0520	3.0536	9.3
6	2	0*	29.238	3.0520	3.0508	9.3
0	6	2*	29.238	3.0520	3.0484	9.3
3	3	5	30.261	2.9511	2.9542	7.0
7	3	3	38.122	2.3587	2.3594	13.8
3	7	3*	38.122	2.3587	2.3567	13.8
8	2	2	39.560	2.2762	2.2751	17.7
1	7	5	40.434	2.2290	2.2310	9.6
7	5	1*	40.434	2.2290	2.2272	9.6

(*): Mehrfachzuordnung möglich

A 26 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils $|\text{AAD-CF}_4|[\text{SiO}_2]_{34} - \text{DOH}$

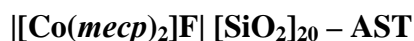
Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: $P6 / mmm$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.8651(18) \text{ \AA}$, $c = 11.2315(18) \text{ \AA}$

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
	nicht	indiziert*	6.803	12.9827		14.4
1	0	0	7.355	12.0099	12.0076	8.4
1	1	0	12.772	6.9254	6.9326	11.4
2	0	0	14.731	6.0088	6.0038	8.9
1	1	1	15.005	5.8997	5.8993	19.7
0	0	2	15.770	5.6150	5.6157	13.8
2	0	1	16.730	5.2950	5.2948	96.7
1	0	2	17.420	5.0867	5.0869	38.3
2	1	0	19.538	4.5397	4.5384	11.0
2	1	1	21.093	4.2086	4.2079	11.1
2	0	2	21.672	4.0974	4.1013	4.8
3	0	0	22.202	4.0007	4.0025	8.2
3	0	1	23.573	3.7711	3.7703	31.5
0	0	3	23.750	3.7433	3.7438	6.7
1	0	3	24.880	3.5758	3.5741	5.6
2	1	2	25.209	3.5299	3.5298	63.6
2	2	0	25.670	3.4676	3.4663	22.8
	nicht	indiziert*	26.030	3.4204		100.0
3	1	0	26.730	3.3324	3.3303	36.3
2	2	1	26.879	3.3143	3.3121	25.2
1	1	3	27.039	3.2950	3.2942	26.4
2	0	3	28.055	3.1780	3.1768	18.4
2	1	3	30.935	2.8883	2.8880	5.3
3	1	2	31.209	2.8636	2.8645	5.1
4	1	1	35.140	2.5517	2.5517	4.7
2	0	4	35.266	2.5429	2.5434	7.1
3	2	2	36.300	2.4728	2.4732	10.0
5	0	0	37.429	2.4008	2.4015	6.7
3	3	0	38.930	2.3116	2.3109	4.7
3	0	4	39.161	2.2985	2.2986	7.4
3	2	3	40.641	2.2182	2.2188	5.2
4	2	3	46.780	1.9404	1.9406	6.8
2	2	5	48.240	1.8850	1.8851	4.3
	nicht	indiziert*	48.924	1.8602		12.4
6	1	0	49.761	1.8309	1.8311	4.2
7	0	1	54.014	1.6963	1.6957	8.0
6	2	2	57.680	1.5969	1.5964	2.8

(*): Reflexe sind auf ein unbekanntes Nebenprodukt zurückzuführen

A 27 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils

(dargestellt unter hohem CF_4 -Druck)

Symmetrie: monoklin

Raumgruppe: –

Gitterkonstanten: $a = 13.160(4) \text{ \AA}$, $b = 9.5416(20) \text{ \AA}$, $c = 9.364(3) \text{ \AA}$,

$$\beta = 90.29(4)$$

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
1	1	0	11.459	7.7159	7.7249	35.7
-1	0	1	11.531	7.6681	7.6479	26.3
0	1	1	13.25	6.6768	6.683	10.3
2	0	0	13.44	6.5829	6.5801	12.3
0	2	0	18.598	4.7671	4.7708	26
-2	1	1	18.902	4.691	4.6974	100
-1	2	1	21.951	4.046	4.0478	55.4
1	1	2	22.214	3.9986	3.9985	61.6
3	0	1	22.403	3.9652	3.9646	41
0	2	2	26.649	3.3423	3.3415	26.3
4	0	0	27.077	3.2905	3.2901	7
1	3	0	28.84	3.0933	3.0915	5.4
-3	2	1	29.221	3.0538	3.0563	7.5
-3	1	2	29.32	3.0436	3.0418	7.8
0	3	1	29.63	3.0126	3.0115	6.3
-2	2	2	29.919	2.9841	2.9838	16
4	1	1	30.299	2.9476	2.9475	7.7
2	3	1	32.699	2.7365	2.7367	8.4
-2	1	3	33.029	2.7099	2.7093	15.5
2	1	3	33.151	2.7002	2.6994	15.2
1	3	2	34.759	2.5788	2.5784	6.7
1	2	3	35.032	2.5593	2.5598	5.2
5	1	0	35.338	2.5379	2.5373	5.3
-5	0	1*	35.338	2.5379	2.5372	5.3
3	0	3*	35.338	2.5379	2.537	5.3
0	4	0	37.677	2.3856	2.3854	8.3
0	0	4	38.417	2.3413	2.3408	15.8
2	4	0	40.16	2.2436	2.2426	7.9
5	1	2	40.499	2.2256	2.2261	8.3
-2	0	4	40.791	2.2103	2.209	8.4
-2	3	3	42.777	2.1122	2.1124	5.2
4	3	3	49.44	1.842	1.8415	6.5
7	0	1*	49.44	1.842	1.8414	6.5
2	5	1	50.739	1.7979	1.7982	4.8
-2	1	5	51.504	1.7729	1.7722	6.6
-1	5	2	52.183	1.7515	1.7519	2.1
1	5	2*	52.183	1.7515	1.751	2.1
5	4	1	52.691	1.7358	1.7358	6.2

Fortsetzung A 27

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
0	4	4	54.91	1.6707	1.6708	7.3
-5	2	4	55.81	1.6459	1.6459	4.6
-3	2	5	56.68	1.6227	1.6226	4.8
-7	1	3	57.913	1.591	1.5915	6.4

(*)Mehrfachzuordnung möglich

A 28 Röntgen-Pulverbeugungsdaten des Clathrasils(dargestellt unter hohem CF_4 -Druck)

Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: $P6 / mmm$ Gitterkonstanten: $a = b = 13.846(3) \text{ \AA}$, $c = 11.229(4) \text{ \AA}$

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	I
1	1	0	12.772	6.9256	6.9230	9.1
2	0	0	14.770	5.9929	5.9955	6.3
1	1	1	14.988	5.9064	5.8931	16.1
0	0	2	15.780	5.6115	5.6147	7.5
2	0	1	16.750	5.2886	5.2889	100.0
1	0	2	17.420	5.0868	5.0848	25.5
2	1	0	19.550	4.5370	4.5322	27.0
1	1	2	20.420	4.3458	4.3607	11.0
2	1	1	21.103	4.2066	4.2028	15.2
	nicht	indiziert*	21.570	4.1165		29.9
3	0	0	22.221	3.9973	3.9970	12.8
3	0	1	23.590	3.7685	3.7656	36.9
2	1	2	25.222	3.5281	3.5266	38.8
2	2	0	25.712	3.4619	3.4615	26.5
3	1	0	26.770	3.3275	3.3257	40.3
2	2	1	26.909	3.3107	3.3079	23.7
1	1	3	27.049	3.2938	3.2927	19.9
2	0	3	28.090	3.1741	3.1751	8.8
3	1	2	31.248	2.8602	2.8614	4.1
4	1	1	35.200	2.5476	2.5484	6.4
	nicht	indiziert*	35.680	2.5144		13.6
3	2	2	36.327	2.4711	2.4703	10.0
5	0	0	37.462	2.3987	2.3982	8.5
5	0	1	38.380	2.3435	2.3453	4.5
3	3	0	38.980	2.3088	2.3077	5.8
4	2	1	40.560	2.2224	2.2213	4.9
4	2	3	46.830	1.9384	1.9385	4.6
2	2	5	48.260	1.8843	1.8841	4.4
6	1	0	49.860	1.8275	1.8286	2.9
4	3	3	52.455	1.7430	1.7442	4.2
7	0	1	54.110	1.6935	1.6934	10.0
4	2	5	57.750	1.5951	1.5952	3.1

(*): Breite Reflexe, die auf ein amorphes Nebenprodukt zurückzuführen sind.

A 29 Röntgen-Einkristallbeugungsdaten des



Parameter der Einkristallstrukturanalyse

Summenformel	$\text{C}_{15.1}\text{H}_{14}\text{CoO}_{74.2}\text{Si}_{34}$
molare Masse	2396.65 g/mol
Temperatur	293 K
Raumgruppe	$P 6 / mmm$
a	13.860(3) Å
b	13.860(3) Å
c	11.256(2) Å
Volumen V	1872.6(7) Å ³
Z	1
berechnete Dichte	2.125 g/cm ³
Kristallabmessungen	0.13 mm · 0.13 mm · 0.02 mm
2θ -Bereich der Datenregistrierung	2.48° - 26.10°
gesammelte Reflexe	26719
unabhängige Reflexe	784
Parameter	82
Goodness-of-fit	1.026
R_{int}	0.058
R_1 (Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$)	0.0759
wR_2	0.1856
restliche Elektronendichte	1.025 / -0.726 e/Å ³

Atompositionen

(mit * gekennzeichnete Wasserstoffatome wurden in die Struktur berechnet, C–H-Abstand: 0.99 Å)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
C10	0.5000	0	1.0000	0.048(9)
O10	0.4176(11)	0	0.9680(30)	0.034(11)
C11	0.3333	0.6667	0.5000	0.030(12)
O11	0.2337(9)	0.6168(4)	0.5000	0.060(20)
O12	0.2835(4)	0.7165(4)	0.5000	0.090(30)
Si1	0.2629(3)	0.1315(2)	1.0000	0.021(1)
Si2	0.3333	0.6667	0.8617(4)	0.017(1)
Si3	0.2095(1)	0.4190(2)	0.7759(2)	0.019(1)
Si4	0.3877(2)	0	0.6377(2)	0.019(1)
O1	0.1842(9)	0	1.0000	0.051(3)
O2	0.2719(4)	0.5437(8)	0.8144(11)	0.086(4)

Fortsetzung Atompositionen

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
O3	0.3617(8)	0	0.5000	0.038(3)
O4	0.5000	0	0.6575(10)	0.055(4)
O5	0.1687(4)	0.3375(8)	0.8853(6)	0.056(3)
O6	0.1060(6)	0.3930(7)	0.6968(6)	0.064(2)
O7	0.3333	0.6667	1.0000	0.079(9)
Co	0.0000	0	0.5000	0.030(1)
C3	0.0270(20)	0.0270(20)	0.3231(10)	0.046(7)
C4	0.1635(9)	0.1056(9)	0.4630(20)	0.046(7)
C5	0.1157(15)	0.0232(19)	0.3765(13)	0.046(7)
C6	-0.0510(30)	-0.0510(30)	0.2310(30)	0.046(7)
H4*	0.227	0.120	0.515	0.055
H5*	0.141	-0.030	0.356	0.055
H6A*	-0.029	-0.107	0.210	0.055
H6B*	-0.049	-0.009	0.160	0.055
H6C*	-0.128	-0.090	0.264	0.055

Anisotrope Auslenkungsparameter

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
Si1	0.018(2)	0.022(2)	0.021(2)	0	0	0.009(1)
Si2	0.017(1)	0.017(1)	0.017(2)	0	0	0.009(1)
Si3	0.016(1)	0.020(1)	0.021(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.010(1)
Si4	0.020(1)	0.019(1)	0.019(1)	0	0.005(1)	0.009(1)
O1	0.036(5)	0.016(6)	0.093(10)	0	0	0.008(3)
O2	0.084(7)	0.026(5)	0.128(10)	-0.035(6)	-0.018(3)	0.013(3)
O3	0.035(4)	0.064(8)	0.023(5)	0	0	0.032(4)
O4	0.038(4)	0.104(11)	0.043(7)	0	0	0.052(6)
O5	0.074(5)	0.063(6)	0.028(4)	0.023(4)	0.011(2)	0.032(3)
O6	0.053(4)	0.089(6)	0.067(4)	-0.006(4)	-0.032(4)	0.048(4)
O7	0.107(15)	0.107(15)	0.022(12)	0	0	0.054(7)
Co	0.027(2)	0.027(2)	0.036(3)	0	0	0.013(1)

Bindungslängen und –winkel

Si1	$d / \text{Å}$	Winkel / °
O1	1.588(3)	
O5	1.571(8)	109.8(3)
	Si1	O1

Si2	$d / \text{Å}$	Winkel / °
O2	1.569(9)	
O7	1.557(4)	109.8(5)
	Si2	O2

Si3	$d / \text{Å}$	Winkel / °	
O2	1.559(9)		
O5	1.573(8)	112.3(6)	
O6	1.569(6)	110.4(4)	108.7(4)
	Si3	O2	O5

Si4	$d / \text{Å}$	Winkel / °	
O3	1.592(3)		
O4	1.572(3)	111.3(6)	
O6	1.581(6)	108.3(3)	110.8(4)
	Si4	O3	O4

O1	$d / \text{Å}$	Winkel / °
Si1	1.588(3)	167.0(9)

O2	$d / \text{Å}$	Winkel / °
Si2	1.569(9)	
Si3	1.559(9)	176.3(10)
	O2	Si2

O3	$d / \text{Å}$	Winkel / °
Si4	1.592(3)	153.8(8)

O4	$d / \text{Å}$	Winkel / °
Si4	1.572(3)	163.7(9)

O5	$d / \text{Å}$	Winkel / °
Si1	1.571(8)	
Si3	1.573(8)	176.2(7)
	O5	Si1

O6	$d / \text{Å}$	Winkel / °
Si3	1.569(6)	
Si4	1.581(6)	166.1(6)
	O6	Si3

Fortsetzung Bindungslängen und –winkel

O7	$d / \text{Å}$	Winkel / °
Si2	1.557(4)	179.951(3)

Co	$d / \text{Å}$
C5	2.023(10)

C3	$d / \text{Å}$	Winkel / °
C5	1.391(7)	
C6	1.502(10)	127.0(10)
	C3	C5

C4	$d / \text{Å}$
C5	1.392(10)

C5	$d / \text{Å}$	Winkel / °
C3	1.391(7)	
C4	1.392(10)	109.6(15)
	C3	C5

C10	$d / \text{Å}$	Winkel / °		
O10 (#1)	1.199(10)			
O10	1.199(10)	180.00(0)		
O10 (#2)	1.199(10)	35(3)	145(3)	
O10 (#3)	1.199(10)	145(3)	35(3)	180.0(4)
	C10	O10 (#1)	O10	O10 (#2)

C11	$d / \text{Å}$	Winkel / °				
O12	1.196(10)					
O11 (#4)	1.196(10)	60.02(0)				
O11	1.196(10)	60.01(0)	120.04(0)			
O12 (#4)	1.196(10)	120.03(0)	60.01(0)	179.95(0)		
O12 (#5)	1.197(10)	120.0(0)	179.97(0)	59.99(0)	119.96(0)	
O11 (#5)	1.197(10)	179.98(0)	120.0(0)	119.97(0)	59.99(0)	59.98(0)
	C11	O12	O11 (#4)	O11	O12 (#4)	O12 (#5)

Symmetrietransformationen

- #1 $-x+1, -y, -z+2$
 #2 $-y+1, x-y, z$
 #3 $y, -x+y, -z+2$
 #4 $-x+y, -x+1, -z+2$
 #5 $-x+1, -y, -z+1$

Veröffentlichungen

Artikel

K. Bokelmann, P. Behrens, *SF₆ as a Structure-directing Agent in the Synthesis of Clathrasils*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 1713.

K. Bokelmann, A. M. Schneider, M. Wiebcke, *The influence of high gas pressures on the synthesis of clathrasils*, *Stud. Surf. Catal.* **158** (2005) 279.

Tagungsbeiträge

K. Bokelmann, M. Hartl, P. Behrens, *Clathrasils as hosts for CO₂ molecules*, Posterbeitrag zur 15. Deutschen Zeolith-Tagung, Kaiserslautern, 5. bis 7. März 2003.

K. Bokelmann, A. M. Schneider, P. Behrens, *SF₆ as a structure-directing agent in the synthesis of clathrasils*, Posterbeitrag zur 16. Deutschen Zeolith-Tagung, Dresden, 3. bis 5. März 2004.

P. Behrens, B. Pillep, M. Hartl, K. Bokelmann, *A Minor, But Sometimes Decisive Influence in the Synthesis of Clathrasils: Inert Gases Present at High Pressures Can Act As Co-Structure-Directing Agents*, Posterbeitrag zur 14th International Zeolite Conference, Kapstadt, 25. bis 30. April 2004.

K. Bokelmann, A. M. Schneider, P. Behrens, *SF₆ as a structure-directing agent in the synthesis of clathrasils*, Posterbeitrag zur 12. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung: „Struktur-Eigenschafts-Beziehungen“, Marburg, 13. bis 15. September 2004; ausgezeichnet mit einem Posterpreis.

K. Bokelmann, C. Rögge, P. Behrens, *The influence of SF₆ on the synthesis of clathrasils*, Kurzvortrag zur 17. Deutschen Zeolith-Tagung, Gießen, 2. bis 5. März 2005.

K. Bokelmann, A. M. Schneider, M. Wiebcke, P. Behrens, *The influence of high gas pressures on the synthesis of clathrasils*, Posterbeitrag zur 3rd FEZA Conference, Prag, 22. bis 26. August 2005.

K. Bokelmann, A. M. Schneider, P. Behrens, *The influence of gas molecules at high pressures on the synthesis of clathrasils*, Posterbeitrag zur 18. Deutschen Zeolith-Tagung, Hannover, 1. bis 3. März 2006.

A. M. Schneider, K. Bokelmann, M. Wiebcke, P. Behrens, *The influence of gas molecules at high pressures on the synthesis of clathrasils*, Posterbeitrag zur 19th annual British Zeolite Association Conference, Ambleside, 30. Juli bis 4. August 2006.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Katrin Bokelmann
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch
Geboren am: 30.04.1979
Geburtsort: Neustadt a. Rbge.

Schulbildung

9/1985 – 7/1989 Grund- und Hauptschule Steinhude
9/1989 – 7/1991 Orientierungsstufe Steinhude
9/1991 – 7/1998 Höltz-Gymnasium Wunstorf
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium

10/1998 – 7/2003 Studium der Chemie an der Universität Hannover
Vordiplom 2000
Diplom 2003
Seit 8/2003 Promotionsstudium am Institut für Anorganische Chemie der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
(Arbeitsgruppe Prof. Dr. Peter Behrens)

Sprachkenntnisse

Englisch, Latein (großes Latinum)

Beschäftigungsverhältnisse

6/2001 – 7/2001 Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie
der Universität Hannover
8/2001 – 10/2001 Werkstudentin bei der Bayer AG Leverkusen
seit 8/2003 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische
Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover