# Synthese und Charakterisierung mesostrukturierter und mesoporöser Thiogermanate

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie, Biologie und Geowissenschaften
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von
NADINE OBERENDER
aus Hamburg

Gießen 2002

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1997 bis April 2002 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg sowie am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen.

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael Fröba
2. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Janek

Tag der mündlichen Prüfung: 12.4.2002

Diese Arbeit ist meinen Eltern Margitta und Wolfgang gewidmet.

Alles wird gut…

☺ ☺ ☺

# INHALTSVERZEICHNIS


| | | |
|---|---|---|
| **I.** | **Einleitung** | 1 |
| | 1. Poröse Festkörper | 1 |
| | 2. Mesostrukturierte Thiogermanate | 5 |
| **II.** | **Experimentelles** | 11 |
| | 1. Röntgenpulverdiffraktometrie | 11 |
| | 2. Thermische Analyse (TG/DTA/MS) | 11 |
| | 3. Differenzial-Raster-Kalorimetrie | 12 |
| | 4. Infrarotspektroskopie | 12 |
| | 5. Elementaranalyse | 12 |
| | 6. Temperaturprogrammierte Reduktion | 12 |
| | 7. Ramanspektroskopie | 13 |
| | 8. Elektronenspinresonanzspektroskopie | 15 |
| | 9. UV/VIS-Spektroskopie | 16 |
| | 10. NMR-Spektroskopie | 18 |
| | 11. Röntgenabsorptionsspektroskopie | 29 |
| | 12. Stickstoffphysisorption | 25 |
| | 13. Optische Polarisationsmikroskopie | 29 |
| | 14. Transmissionselektronenmikroskopie | 31 |
| | 15. Mikrowellenofen | 33 |
| | 16. Synthesen | 35 |
| | 17. Extraktionen | 40 |
| **III.** | **Untersuchungen an mesostrukturierten Thiogermanaten** | 41 |
| | 1. Untersuchungen an mesostrukturierten Thiogermanaten | 41 |
| | 2. Bildung der mesostrukturierten Thiogermanate: Temperaturabhängigkeit | 48 |
| **IV.** | **Neue mesostrukturierte Thiogermanate** | 53 |
| | 1. Synthesen mit verschiedenen Tensiden | 53 |
| | 2. Synthesen mit verschiedenen Zusätzen | 60 |
| | 3. Synthesen in der Mikrowelle | 66 |
| | 4. Synthesen mit zeitlicher Variation des pH-Wertes | 73 |
| **V.** | **Zinn-Einlagerungsverbindungen** | 76 |
| | 1. Einleitung | 76 |
| | 2. Röntgenpulverdiffraktometrie | 77 |
| | 3. Elementaranalyse | 78 |
| | 4. Thermoanalyse | 79 |
| | 5. Temperaturprogrammierte Reduktion | 81 |
| | 6. Stickstoffphysisorption | 84 |
| | 7. Röntgenabsorptionsspektroskopie | 87 |
| **VI.** | **Tenside** | 91 |
| | 1. Darstellung | 91 |
| | 2. Charakterisierung | 94 |
| **VII.** | **Zusammenfassung** | 149 |
| **VIII.** | **Summary** | 156 |
| **IX.** | **Anhang** | 163 |
| | A Sicherheit und Entsorgung | 163 |
| | B Atoms input-Files | 164 |
| | C Abkürzungsverzeichnis | 165 |
| | D Publikationsliste | 166 |
| | E Lebenslauf | 168 |
| | F Kurzzusammenfassung | 169 |

# I. EINLEITUNG

## 1. PORÖSE FESTKÖRPER

In den letzten Jahren haben sich im Bereich der Festkörperchemie viele neue Entwicklungen ergeben. Moderne Synthesemethoden vor allem im Bereich der so genannten "soft chemistry" haben viele neuartige Materialien hervorgebracht.
Im Gegensatz zur klassischen Festkörperchemie, bei der die Synthesen tendenziell bei hohen Temperaturen ohne Lösungsmittel durchgeführt werden und bei der im Regelfall die thermodynamisch stabilsten Phasen erhalten werden, erhält man bei gemäßigteren Bedingungen z.T. sehr komplexe Materialen, welche häufig Compositverbindungen bestehend aus anorganischen und organischen Materialien sind, aus welchen auch poröse Festkörper entstehen können.
Die Verbindungen sind meist metastabil, nicht kristallin, besitzen trotzdem einen hohen Ordnungsgrad und können nur auf dem Wege niedriger Synthesetemperaturen gewonnen werden. Häufige Synthesemethoden sind Solvothermalansätze, d.h. Reaktionen in einem Lösungsmittel, bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Lösungsmittels überschreitet. Ein entsprechender Druck baut sich innerhalb des Reaktionsgefäßes auf. Eine besondere Struktur wird häufig erreicht, indem man organische Moleküle an der Reaktion teilnehmen lässt. Der Bereich ihres Einflusses erstreckt sich hierbei von Funktionen als einfache Platzhalter über echte Templateffekte bis zu den bisher kaum verstandenen hochkomplizierten Prozessen bei der Biomineralisation in der Natur. Es werden drei verschiedene Effekte unterschieden: die einfachste strukturierende Wirkung beschränkt sich auf die bloße Anwesenheit des Platzhalters, der ansonsten keinerlei Wechselwirkung mit der reaktiven Spezies eingeht. Strukturdirektoren hingegen sind in der Lage, auf die anorganischen Baueinheiten einen gewissen ordnenden Effekt auszuüben und sie auf eine bestimmte Art zu strukturieren. Template haben einen sehr großen Effekt auf die zu strukturierende Spezies, jedes Templat ist einzigartig in seiner Auswirkung auf die Umgebung, welche nach der Synthese genau die Form des ursprünglich eingesetzten Templates widerspiegelt.
Vor allem im Bereich poröser Materialien ist der Einsatz von organischen Molekülen als Strukturdirektoren unerlässlich, um zu geordneten Porenstrukturen zu gelangen.
Poröse Festkörper teilt man ihrer Porengröße nach in drei verschiedene Bereiche ein[1]. Mikroporen mit einem Durchmesser bis zu 2 nm findet man z.B. bei den Zeolithen. Mesoporen haben Durchmesser zwischen 2 und 50 nm und Makroporen liegen oberhalb von 50 nm.
Für die Synthese von Zeolithen verwendet man im Allgemeinen kleine organische Moleküle wie z.B. Tetralkylammoniumkationen. Je nach Größe und Art des Strukturdirektors erhält man unterschiedliche Zeolithe mit unterschiedlichen Porenweiten. Dieser Zusammenhang endet allerdings bezüglich der Porenweite bei Durchmessern von etwa 1.8 nm, oberhalb derer auch durch Vergrößerung des Strukturdirektors kein Zeolith mehr erhalten werden kann. Regelmäßige Porensysteme im mesoporösen Bereich wurden erst 1992 zugänglich, als Mitarbeiter der Mobil Oil Company einen neuartigen Syntheseweg entdeckten, der zu einer Reihe von neuartigen, mesoporösen Verbindungen führten[2,3]. Die Mitglieder diese Familie von silicatischen Verbindungen werden als M41S-Phasen bezeichnet. Auch hier dienten organische Moleküle als Strukturdirektor, allerdings nicht die einzelnen Moleküle, sondern lyotrope Flüssigkristalle, welche bei geeigneten Temperaturen und Konzentrationen von organischen Tensid-

[1] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part1, *Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem.*, **1972**, *31*, 578
[2] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **1992**, *359*, 710-712
[3] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olsen, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10834-10843

molekülen in einem Lösungsmittel erhalten werden. In den meisten Fällen ist dieses Lösungsmittel Wasser. Die Tenside, die ja aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Kette bestehen können sowohl in der Beschaffenheit der Kopfgruppe wie auch in der Kettenlänge variieren. Die ersten mesoporösen Verbindungen der Mobil Oil Company wurden unter Verwendung des Tensides Hexadecyltrimethylammoniumbromids (CTAB = Cetyltrimethylammoniumbromid) in dem Lösungsmittel Wasser und mit Hilfe der anorganischen Vorläuferverbindung Tetraethylorthosilicat (TEOS) hergestellt.
Für CTAB gibt es ein Phasendiagramm, welches die verschiedenen lyotropen Phasen in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration darstellt (Abbildung 1.1).

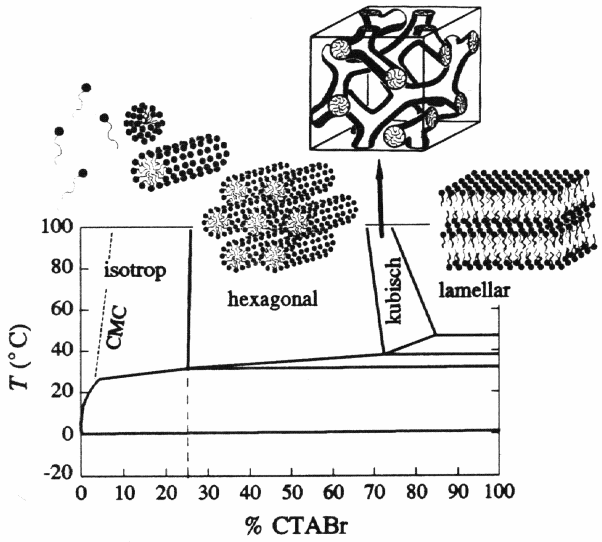


Abbildung 1.1: Phasendiagramm von CTAB[4]

Bei sehr geringen Konzentrationen von CTAB (unterhalb von 5 bis 10 Gew%) liegen die Moleküle einzeln solvatisiert im Wasser vor. Je nach Temperatur liegen dann ab ca. 5 Gew% bei Überschreitung der kritischen Mizellenkonzentration (critical micelle concentration = cmc) Mizellen vor. Dieser Zustand ist energetisch günstiger, da die hydrophoben Ketten geschützt vor dem Wasser im Inneren der Mizelle vorliegen. Diese Mizellen können entweder kugel- oder stäbchenförmig sein. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration (ab etwa 25 Gew%) lagern sich die einzelnen Mizellen zu einem noch größeren Aggregat zusammen, dem hexagonalen Flüssigkristall. Dieser geht bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration erst in die kubische Phase Ia $\overline{3}$ d und dann schließlich in die lamellare Phase über.
Diese supramolekularen Aggregate organischer Tenside können als Strukturdirektor verwendet werden. Der schematisch dargestellte Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 1.2 gezeigt.

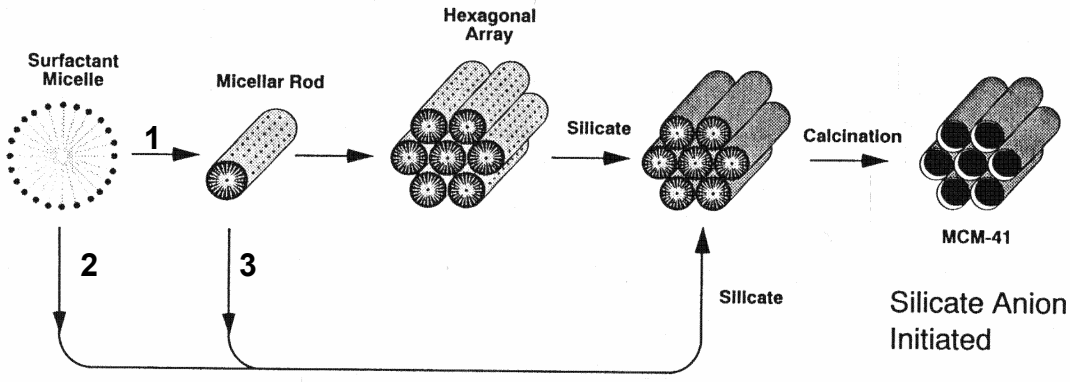


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung einer MCM-41-Synthese[5]

[4] X. Auvray, C. Petipas, R. Anthore, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *73*, 7458-7464
[5] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **1992**, *359*, 710-712

Die Siliciumdioxidvorläuferverbindung wird – je nach vorgelegter Tensidkonzentration - zu den einzelnen Kugel- oder Stäbchenmizellen bzw. zu dem lyotropen Flüssigkristall gegeben (siehe Reaktionsweg 1, 2 oder 3). Die anorganischen Baueinheiten wechselwirken mit den hydrophilen Kopfgruppen, lagern sich an der Außenseite der Mizellen an und reagieren miteinander zum Siliciumdioxid. Durch Calcination bei entsprechenden Temperaturen kann das Tensid nahezu vollständig entfernt werden und der poröse Festkörper wird erhalten.
Bei Verwendung des hexagonal lyotropen Flüssigkristalls als Strukturdirektor bezeichnet man das erhaltene mesoporöse silicatische Produkt als MCM-41 (MCM = Mobil's Composition of Matter). Bei Verwendung der kubischen Phase heißt das entstandene Produkt MCM-48 und in dem entsprechenden lamellaren Fall handelt es sich um MCM-50. Die lamellare Verbindung kann nicht unter Erhalt der Struktur calciniert werden. Als Überbegriff für diese Art von Verbindungen wurde M41S-Phasen gewählt.
Es zeigte sich, dass das Phasendiagramm der Tenside nicht uneingeschränkt zur Betrachtung des Reaktionssystems herangezogen werden konnte, da die Anwesenheit der anorganischen Reaktionspartner dieses ausgeprägt veränderten. So reichen in den meisten Fällen Tensidkonzentrationen unterhalb 5 Gew% aus, um nach der Umsetzung mit TEOS eine MCM-41 Verbindung zu erhalten[6]. Bei der Bildung lyotroper Flüssigkristalle in Anwesenheit von anorganischen Verbindungen scheint es sich um einen kooperativen Prozess zu handeln, bei dem es nach Zugabe des zweiten Reaktionspartners zu einer völligen Neuorganisation des Systems kommt. Bevor es zur Kondensation der anorganischen Baueinheiten kommt, können sich die lamellare und hexagonale Phase reversibel ineinander umwandeln[7].
Die Existenzbereiche der verschiedenen lyotropen Flüssigkristalle hängen vor allem vom strukturellen Aufbau des Tensides selbst ab. Variiert wird die Art der Kopfgruppe und die Länge der Kette. Der Packungsparameter g beschreibt dann qualitativ die Form der sich bildenden Mizellen[8].

$$g = \frac{V}{a} l$$

| | |
|---|---|
| g | Packungsparameter |
| V | Volumen der hydrophoben Kette |
| a | Fläche der Kopfgruppe |
| l | Kettenlänge |

Die Größe des Packungsparameters liegt im Allgemeinen zwischen 0 und 1. Mit dem genauen Wert lassen sich folgende Existenzbereiche für die verschiedenen Mizellentypen abschätzen:

| | | |
|---|---|---|
| $g < 1/3$ | Kugelmizellen | isotrope Lösung |
| $1/3 < g < 1/2$ | Stäbchenmizellen | hexagonale/kubische lyotrope Phase |
| $1/2 < g < 1$ | Doppelschichten / Vesikel | lamellare lyotrope Phase |

Tendenziell führt also eine Vergrößerung der Kopfgruppe und/oder eine Verkürzung der hydrophoben Kette zu einer größeren Krümmung in der entstehenden Mizelle. In Abbildung 1.3 und 1.4 ist dieser Zusammenhang schematisch dargestellt. Bei gleichen Kettenlängen besitzt das Hexadecylamin die kleinste Kopfgruppe, gefolgt von Hexadecyltrimethylammoniumbromid. Die voluminöseste Kopfgruppe in dieser Reihe besitzt das Geminitensid $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ (Nomenklatur siehe Anhang C), welches zwei durch einen Spacer getrennte hydrophile Zentren aufweist.

[6] C.J. Glinka, J.M. Nicol, G.D. Stucky, E. Ramli, D. Margolese, Q. Huo, J.B. Higgins, M. E. Leonowicz, *J. of Porous Mater*., **1996**, *3*, 93
[7] A. Firouzi, A. Monnier, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zansandzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *Science*, **1995**, *267*, 1138
[8] J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W.J. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1976**, 72, 1525

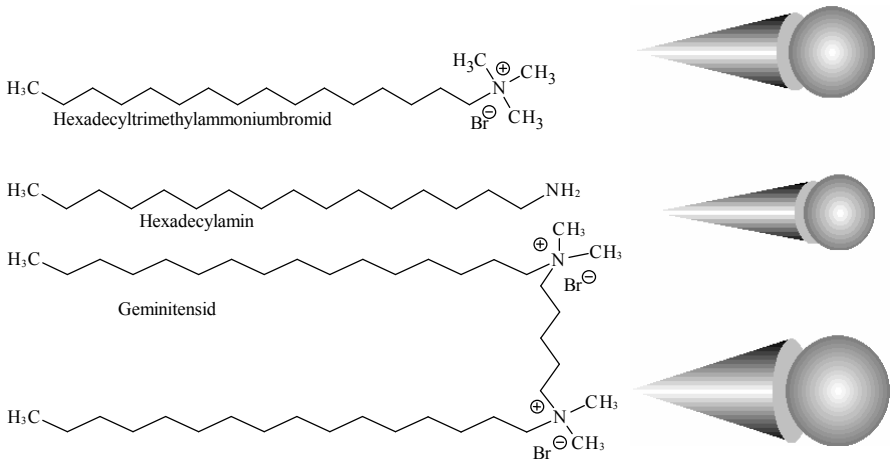



Abbildung 1.3: Schematische Darstellung des Raumbedarfs von Kopfgruppe und Kette verschiedener Tenside

Aus rein geometrischen Gründen müssen nun die Zusammenlagerungen dieser Tensidmoleküle verschiedene Krümmungen aufweisen, wie in Abbildung 1.4 dargestellt ist.
Es sollte also durch gezielte Variation einzelner Parameter wie Kettenlänge oder Größe der Kopfgruppe möglich sein, die entstehenden lyotropen Phasen in die gewünschte Richtung zu beeinflussen und so systematisch die Gestalt der mesoporösen Festkörper zu steuern, indem man den Grad der Krümmung der entstehenden Mizelle beeinflusst.

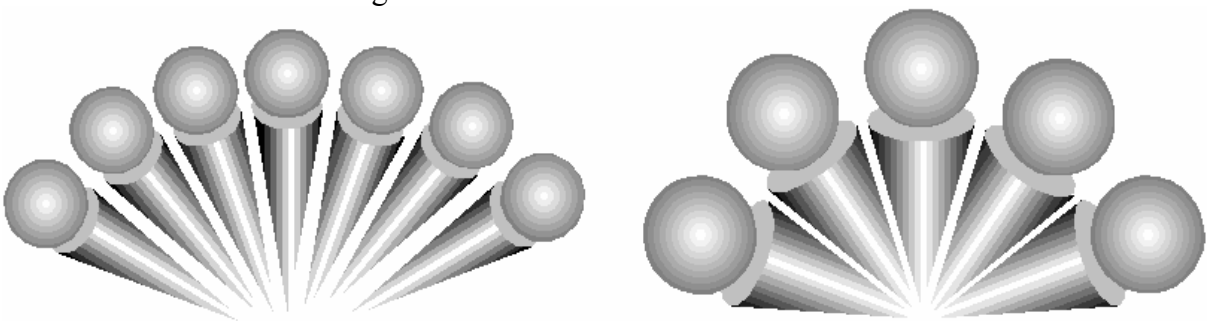


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung des Mizellenaufbaus in Abhängigkeit der unterschiedlichen Tensidgeometrien

Die Komplexität von anorganisch-organischen Hybridverbindungen erfordert eine große Vielfalt an unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden. Häufig erhält man strukturierte Materialien, deren sich wiederholende Einheiten im Bereich einiger Nanometer liegen, so auch bei den mesoporösen Festkörpern. Durch die Röntgenpulverdiffraktometrie erhält man Informationen über die Art dieser Anordnung. Meist handelt es sich um einen lamellar, hexagonal oder kubisch aufgebauten Festkörper. Bezüglich der mesostrukturierten Festkörper soll diese Methode in Kapitel I.2 näher erläutert werden.
Wenn Informationen über die Bindungsverhältnisse und die Anordnung innerhalb der anorganischen Gerüststruktur erhalten werden sollen, kann man sich der Ramanspektroskopie oder der Röntgenabsorptionsspektroskopie bedienen. Auch diese Methoden werden in Kapitel I.2 ausführlicher darlegt.
Für Hinweise über den Zustand des Tensids oder organische Gruppen auf der Porenoberfläche ist z.B. die Infrarotspektroskopie geeignet.
Informationen über die langreichweitige Ordnung kann durch transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen erhalten werden. Die Eigenschaften, welche durch die Porosität an sich hervorgerufen werden, wie z.B. die innere Oberfläche oder die Porenradienverteilung werden

mit Hilfe der Stickstoffphysisorption ermittelt. Auch die beiden letztgenannten Meßmethoden werden in Kapitel I.2 näher erläutert.
Auch die temperaturabhängigen Eigenschaften und die thermische Stabilität wurden mit Hilfe der Thermogravimetrie, kombiniert mit der Differenzthermoanalyse und der Massenspektrometrie, untersucht.

## 2. MESOSTRUKTURIERTE THIOGERMANATE

Bereits kurze Zeit nach der ersten Veröffentlichung über die M41S-Familie wurde versucht, diese neue Darstellungsmethode auch auf andere anorganische Systeme zu übertragen. Speziell Übergangsmetallmetalloxide waren im Hinblick auf mögliche Anwendungen sehr interessant, da viele dieser Oxide in ihrer „bulk"-Form bereits als Katalysatoren eingesetzt werden.
Ebenso lag es nahe, den Sauerstoff gegen Schwefel auszutauschen, da viele Metallsulfide halbleitende Eigenschaften zeigen. Für halbleitende Nanopartikel aus Cadmiumsulfid konnte bereits gezeigt werden, dass sich die Bandlücke durch die Größe der Partikel beeinflusst werden kann, sie nimmt mit abnehmender Teilchengröße zu. Dieser Effekt wird als Größenquantisierungseffekt bezeichnet.
Nach dem Vorbild der Zeolithe waren schon früh Versuche unternommen worden, auch mikroporöse Sulfide herzustellen. Dies gelang zuerst der Gruppe um Bedard und ist 1989 zum Patent angemeldet worden[9]. Hierbei wurden einzelne Moleküle, wie z.B. Tetramethylammoniumionen als Strukturdirektoren verwendet und hydrothermal mit amorphem $GeS_2$ bzw. $SnS_2$ umgesetzt.
Die ersten mesostrukturierten Sulfide (Mo, W, Co, Fe, Zn, Ga, Sn, Sb) waren lamellar[10] und es war dementsprechend nicht möglich, das Tensid ($C_{16}$TAB, Nomenklatur siehe Anhang C) unter Erhalt der Struktur zu entfernen und einen porösen Festkörper zu erhalten.
Anorganische Systeme, die sich zu einer derartigen Strukturierung eignen, müssen einige Bedingungen erfüllen.

1. Es muss eine Vorläuferverbindung existieren, die sich unter den Reaktionsbedingungen zur gewünschten Verbindung umsetzt.
2. Die anorganische Verbindung muss Kondensationsreaktionen eingehen können.
3. Das Tensid muss unter Bedingungen zu entfernen sein, die das anorganische Gerüst intakt zurücklassen.

Unter Berücksichtigung all dieser Bedingungen erscheint Germaniumdisulfid als geeignetes System, da es sich oberhalb von 100 °C direkt in wässriger Lösung mit dem Strukturdirektor umsetzen lässt. Weiterhin kann es in Abhängigkeit vom pH-Wert verschiedene mehrkernige Formen annehmen, es kann also auf vielfältige Arten Kondensationsreaktionen eingehen. Diese Eigenschaften entspringen der Ähnlichkeit des Germaniumdisulfids mit dem Siliciumdioxid, dessen beteiligte Atomsorten im Periodensystem nur je eine Periode höher liegen.
Metallsulfide sind zwar im Allgemeinen gegenüber Calcinationen oberhalb 200 °C nicht stabil, sondern reagieren zum jeweiligen Oxid, aber gegenüber Lösungen und verdünnten Säuren, die zum Extrahieren der Tenside geeignet sind, verhalten sie sich zumeist reaktionsträge.

[9] R.L. Bedard, L.D. Vail, S.T. Wilson, E.M. Flanigen, *United States Patent*, **1989**, Patent No. 4,880,761
[10] M.T. Anderson, P. Newcomer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*., **1995**, *371*, 117-121

Die vielfältige Chemie, die das Germaniumdisulfid in Abhängigkeit vom pH-Wert zeigt, wurde 1983 eingehend von Krebs beschrieben[11]. Abbildung 1.5 zeigt die verschiedenen mehrkernigen Moleküle und ihre Existenzbereiche in wässriger Lösung.

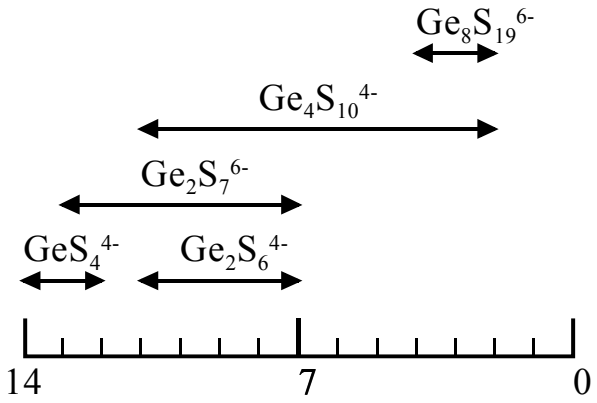



Abbildung 1.5: pH-Abhängigkeit des Kondensationsgrades von Thiogermanaten in wässriger Lösung

Tendenziell nimmt der Kondensationsgrad mit sinkendem pH-Wert zu. Bei pH 14 liegt in wässriger Lösung nur das Monomer vor. Die verschiedenen mehrkernigen Verbindungen die bei Erhöhung des pH-Wertes durchlaufen werden, sind in Abbildung 1.6 dargestellt. Es gibt zwei verschiedene zweikernige Thiogermanate, eines besteht aus zwei kantenverknüpften ($Ge_2S_6^{4-}$), das andere aus zwei eckenverknüpften Tetraedern ($Ge_2S_7^{6-}$). Das vierkernige Thiogermanat besitzt eine adamantanartige Struktur, das achtkernige besteht aus zwei solchen adamantanartigen Einheiten.

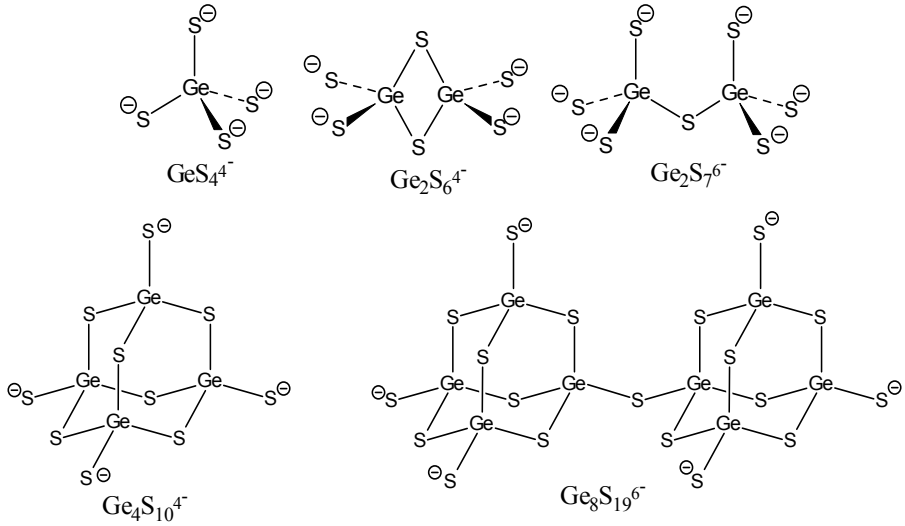



Abbildung 1.6: Verschiedene ein- und mehrkernige Thiogermanate

Im Rahmen der dieser Dissertation vorangegangenen Diplomarbeit[12] ergab sich, dass sich Thiogermanate tatsächlich für die Strukturierung mittels Alkyltrimethylammoniumbromiden eignen. Es ist eine gewisse minimale Reaktionstemperatur erforderlich, unterhalb derer das Germaniumdisulfid nicht reaktiv ist, ansonsten zeigten sich die erhaltenen Produkte mehr oder weniger unbeeinflusst von Reaktionsdauer, Tensidkonzentation und Germaniumdisulfid/Tensid-Verhältnis. Einen Einfluss auf die erhaltenen Produkte hatte allerdings auch der pH-Wert. Es zeigte sich, dass oberhalb von etwa pH 8 salzartige, schwach vernetzte Thioger-

[11] B. Krebs, *Angew. Chemie*, **1983**, *95*, 113-134
[12] N. Oberender, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **1997**

manate entstehen wohingegen unterhalb dieses Wertes stärker kondensierte und somit stabilere Produkte entstehen.
Germaniumdisulfid kommt in vier verschiedenen Kristallmodifikationen vor. Die $\alpha$-$GeS_2$ Raumtemperaturmodifikation ist eine Schichtverbindung, bestehend aus ecken- und kantenverknüpften $GeS_4$-Tetraeder (Raumgruppe Pc)[13]. Die $\beta$-$GeS_2$ Hochtemperaturmodifikation besteht ausschließlich aus eckenverknüpften $GeS_4$-Tetraedern (Raumgruppe $P2_1/c$)[14], ebenso wie die $\gamma$-$GeS_2$ Hochdruck-/Hochtemperaturmodifikation mit der Raumgruppe I42d[15]. Erst kürzlich wurde die vierte Modifikation, die $\delta$-$GeS_2$ Hydrothermalmodifikation entdeckt. Hier sind sechs Adamantaneinheiten eckenverknüpft zu einem Ring (Raumgruppe $I4_1/acd$)[16].

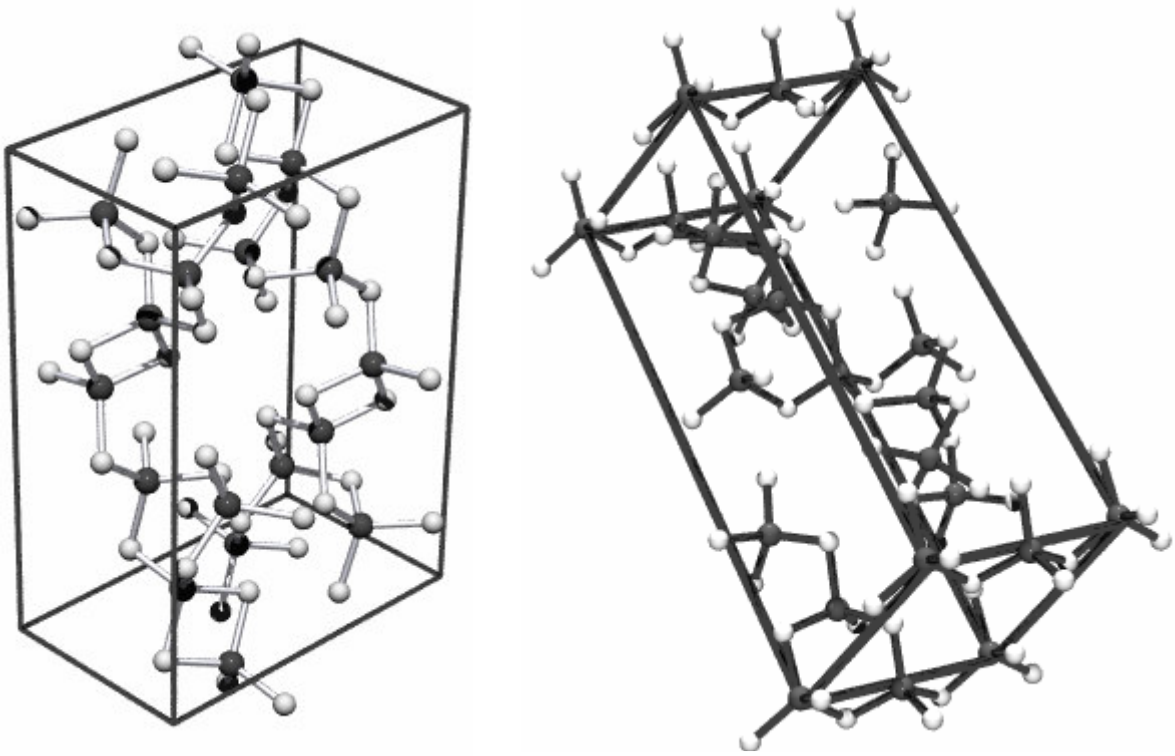


Abbildung 1.7: $\alpha$-$GeS_2$ Raumtemperaturmodifikation (links) und $\beta$-$GeS_2$ Hochtemperaturmodifikation (rechts)

[13] G. Dittmar, H. Schäfer, *Acta Cryst*., **1976**, B32, 1188
[14] G. Dittmar, H. Schäfer, *Acta Cryst*., **1975**, B31, 2060
[15] C.T. Prewitt, H.S. Young, *Science*, **1965**, 149, 535
[16] M.J. MacLachlan, S. Petrov, R.L. Bedard, I. Manners, G.A. Ozin, *Angew. Chem*., **1998**, 110, 2186

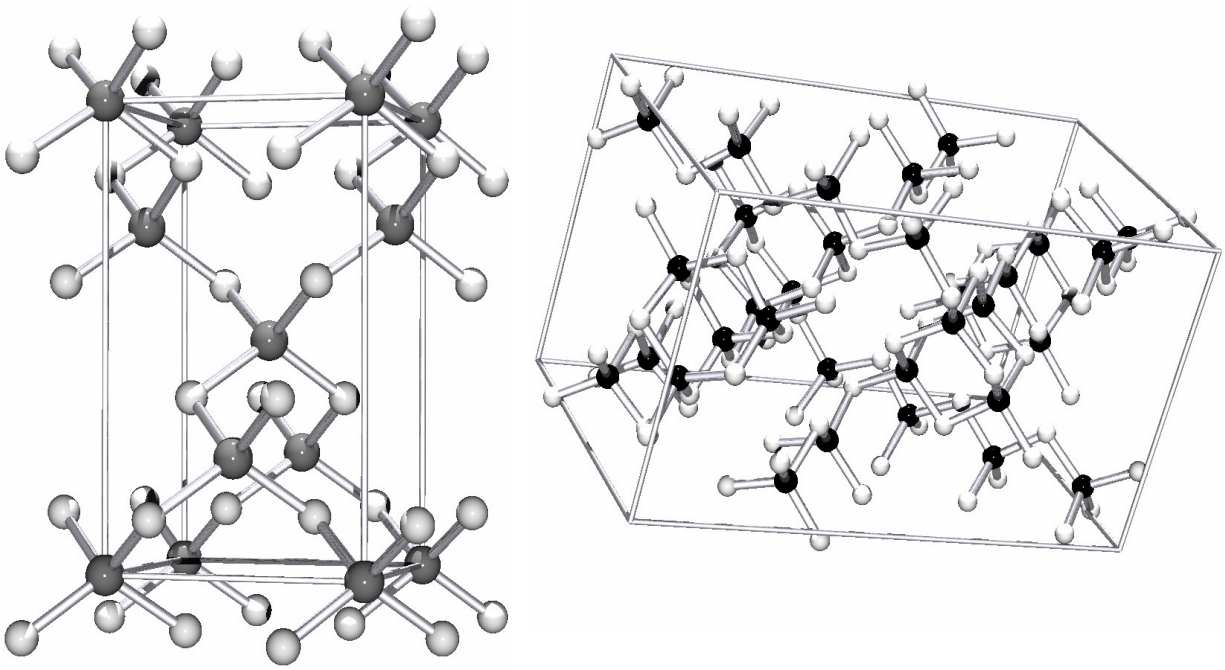


Abbildung 1.8: γ-$GeS_2$ Hochtemperatur-/Hochdruckmodifikation (links) und δ-$GeS_2$ Hydrothermalmodifikation (rechts)

Über die ersten mesostrukturierten Thiogermanatverbindungen wurde 1997 durch die Gruppe von M. Fröba berichtet, wobei es sich um Auszüge aus der genannten Diplomarbeit handelt[17]. Hier konnte zum ersten Mal über die Synthese, welche hydrothermal mit $C_{16}$TAB als Strukturdirektor erfolgte, über die Auswirkung der verschiedenen Syntheseparameter wie Temperatur, Dauer und Zusammensetzung der Synthesemischung sowie über Charakterisierungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie und kombinierter Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse/Massenspektrometrie berichtet werden.

Die Gruppe von M.G. Kanatzidis veröffentlichte ab 1998 eine Reihe von Artikeln zum Thema der mesostrukturierten Thiogermanate[18,19,20,21], ebenso wie sich die Gruppe um G.A. Ozin[22,23] ab 1999 mit diesem Thema befasste.

Während zunächst nur über die Darstellung lamellarer Salze bestehend aus $Ge_4S_{10}^{4-}$-Einheiten und CTAB berichtet werden konnte[18], wurde schon bald das erste hexagonal strukturierte Thiogermanat bekannt[22,23], hergestellt wiederum mittels $Ge_4S_{10}^{4-}$-Einheiten, verschiedener Tenside und Übergangsmetallsalzen als vernetzende Einheiten in Formamid als Lösungsmittel. Auch in wässriger Lösung konnten hexagonal strukturierte Thiogermanate dargestellt werden[19]. Erneut wurde $Na_4Ge_4S_{10}$ mit Übergangsmetallsalzen als Netzbildner zusammen mit $C_{14}$TAB eingesetzt. In allen drei letztgenannten Berichten existieren in den mesostrukturierten Thiogermanaten $Ge_4S_{10}$-Einheiten, welche über die jeweiligen Metallatome miteinander ver-

[17] M. Fröba, N. Oberender, *Chem. Commun*, **1997**, 1729-1730
[18] F. Bonhomme, M.G. Kanatzidis, *Chem. Mater*., **1998**, *10*, 1153-1159
[19] K.K. Rangan, S.J.L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M.G. Kanatzidis, *Chem. Mater*., **1999**, *11*, 2629-2632
[20] M. Wachhold, K.K. Rangan, M. Lei, M.F. Thorpe, S.J.L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M.G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem*., **2000**, *152*, 21-36
[21] M. Wachhold, K.K. Rangan, S.J.L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M.G. Kanatzidis, *Adv. Mater*., **2000**, *12*, 85-91
[22] M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, *Nature*, **1999**, *397*, 681-684
[23] M.J. MacLachlan, N. Coombs, R.L. Bedard, S. White, L.K. Thompson, G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc*., **1999**, *121*, 12005-12017

knüpft sind. Verwendung von Wasser/Alkohol-Gemischen als Lösungsmittel führt zu wurmartig strukturierten Thiogermanaten[20,21].

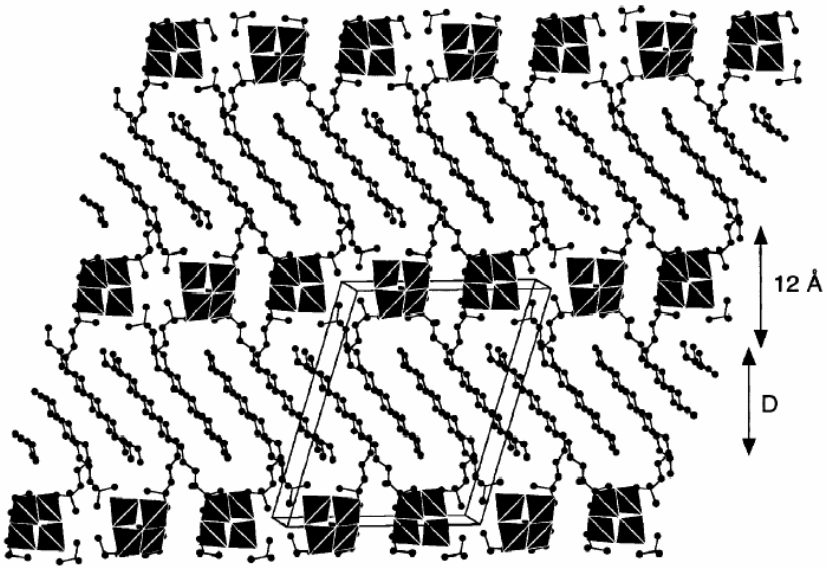



Abbildung 1.9: Die salzartige Struktur der von Bonhomme et al. synthetisierten lamellar strukturierten Thiogermanatverbindung[18]

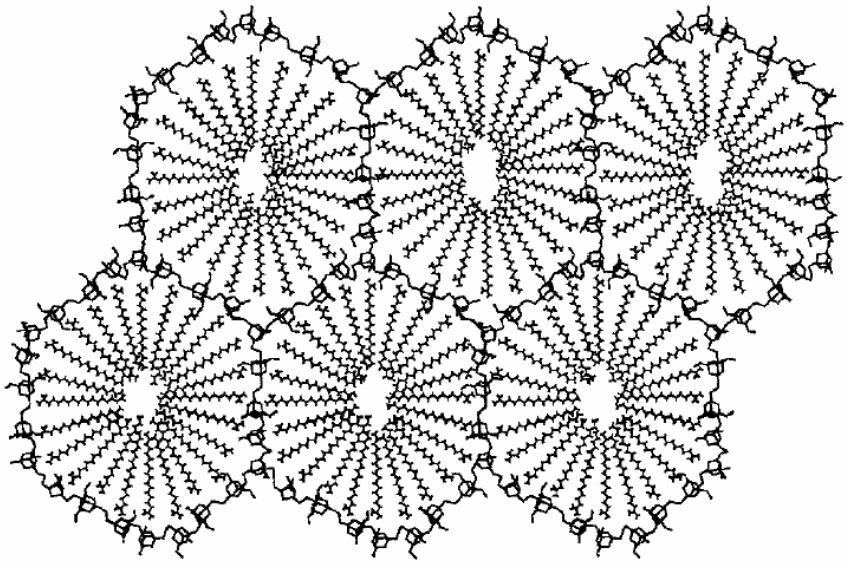


Abbildung 1.10: Idealisiertes Model der von MacLachlan synthetisierten hexagonal strukturierten Thiogermanatverbindung[23]

Keine der Forschergruppen konnte über die erfolgreiche Entfernung des Tensids berichten, die zu einer BET-Oberfläche führte, welche über die feiner Pulver hinausging. In allen Berichten wurde das bereits dargestellte $M_4Ge_4S_{10}$-Molekül zur Synthese verwendet.
Im Rahmen dieser Dissertation sind drei Veröffentlichungen erschienen, deren Inhalt unter anderem im Ergebnisteil (Kapitel III und IV) besprochen werden sollen[24,25,26].

[24] N. Oberender, M. Fröba, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*., **1999**, *547*, 433-438
[25] P. Klar, L. Chen, W. Heimbrodt, D. Kempe, N. Oberender, M. Fröba, *Appl. Phys. Lett*., **2000**, *77*, 26
[26] N. Oberender, M. Fröba, *Stud. Surf. Science*, **2000**, *129*, 367-374

## Zielsetzung

Die Zielsetzung dieser Arbeit ergab sich aus dem Stand der Forschung. Im Gegensatz zu allen anderen Gruppen wurde im Rahmen dieser Arbeit amorphes Germaniumdisulfid als Edukt eingesetzt und nicht die $Ge_4S_{10}^{4-}$-Einheit bereits vorgegeben. Die Möglichkeit, den anorganischen Teil der entstehenden Mesostruktur in Abhängigkeit verschiedener Reaktionsparameter und verschiedener Tenside zu untersuchen, wurde hier erstmalig genutzt. Ebenso wurden in allen anderen Ansätzen Übergangsmetallverbindungen zugesetzt, die als Netzbildner dienen sollten. Es war nicht gelungen, ein hexagonal strukturiertes *reines* Thiogermanat zu erhalten. Weiterhin stand die erfolgreiche Entfernung des Tensids aus, die zu mesoporösen Thiogermanaten mit entsprechenden inneren Oberflächen führt. Hierzu muss naturgemäß ein dreidimensional versetztes Thiogermanat vorliegen, damit überhaupt eine erfolgreiche Entfernung des Tensids unter Erhalt der Struktur stattfinden kann. Zur Realisierung dieser Aufgabe sollten im Rahmen dieser Arbeit vor allem verschiedenste Tenside zum Einsatz kommen, um durch die Optimierung des Packungsparameters g von lamellaren zu hexagonalen oder kubischen Bereichen im System $GeS_2$/Tensid/Wasser zu gelangen. Da über viele der zu verwenden geplanten Tenside wenig bekannt ist, ist eine der Zielsetzungen außerdem eine genaue Beschreibung der Darstellung sowie eine umfassende Charakterisierung der Tenside.
Im Anschluss daran sollte eine geeignete Methode zur Entfernung des Tensids gefunden werden. Thermoanalytische Untersuchungen hatten bereits ergeben, dass die thermische Stabilität der Thiogermanate nicht hoch genug ist, um eine Calcination durchzuführen[12].
Besonderes Augenmerk sollte auch auf die Erforschung der Mechanismen gerichtet werden, die vom amorphen Germaniumdisulfid zur vernetzten mesostrukturierten Verbindung führen.
Weiterhin sollten einige ausgewählte Zinnverbindungen in MCM-48 Silica Verbindungen eingelagert werden, um so zu nanostrukturierten Wirt-Gast-Systemen zu gelangen. Die entstandenen Einlagerungsverbindungen sollten dann im Hinblick auf ihre Zusammensetzung, ihre thermochemische Stabilität, ihre Reduzierbarkeit und ihre strukturellen Eigenschaften untersucht werden.

# II. EXPERIMENTELLES

## 1. RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOMETRIE

Die Röntgenpulverdiagramme wurden mit einem Bruker AXS Advance D8 aufgenommen. Hierzu wurde Cu Kα-Strahlung sowie ein Sekundärmonochromator verwendet. Die verwendeten Flachprobenträger bestehen aus Plexiglas.

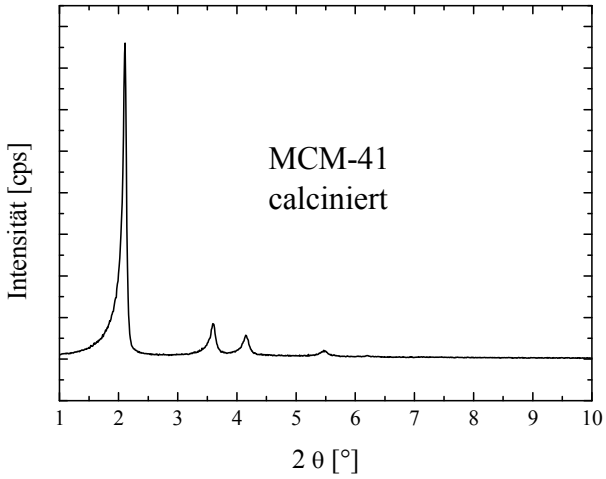



Abbildung 2.1: Röntgenpulverdiagramm einer calcinierten MCM-41 Verbindung

Die auftretenden Reflexe befinden sich alle bei sehr kleinen Beugungswinkeln, sind also entsprechend der Braggschen Gleichung großen d-Werten zuzuordnen. Typische d-Werte des jeweils ersten Reflexes liegen für MCM-41, MCM-48 und MCM-50 je nach Tensidkettenlänge zwischen 2 und 8 nm.
Man kann anhand der Reflexlagen die jeweilige Anordnung (hexagonal, kubisch oder lamellar) bestimmen und aufgrund der d-Werte eine Abschätzung über den Größenbereich der Poren machen. Reflexe der reinen anorganischen Verbindung, welche das Gerüst um die Mizellen herum bildet, treten normalerweise bei höheren Beugungswinkeln auf. Sie sind jedoch in den Röntgenpulverdiagrammen der meisten mesostrukturierten bzw. mesoporösen Verbindungen nicht zu beobachten, da die Wände vorwiegend aus röntgenamorphen Strukturen aufgebaut sind.

## 2. THERMISCHE ANALYSE (TG/DTA/MS)

Die thermogravimetrischen bzw. differenzthermoanalytischen Messungen wurden mit einer Simultan-Thermoanalyse-Anlage STA 409C/MS der Firma Netzsch durchgeführt. Dieses Gerät ist über ein Kapillarkopplungssystem 403/4 mit einem Quadrupolmassenspektrometer QMS 421 der Firma Balzers verbunden. Die verwendeten TG-Tiegel bestehen aus Aluminiumoxid.
Die Sulfide wurden in dynamischer Sauerstoffatmosphäre mit einer Durchflussrate von 50 ml/min vermessen. Die Einwaage der Substanzen lag durchschnittlich bei 50 mg. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 5 °C/min im Bereich zwischen 35 °C und 800 °C auf ihr thermochemisches Verhalten hin untersucht.
Die Reaktionsgase wurden im Massenspektrometer durch Elektronenstöße über die Crossbeam-Elektronenquelle ionisiert. Bei allen Messungen wurde im Multiple Ion Detection Mode (MID) der zeitliche Verlauf der Massen/Ladungsverhältnisse m/z untersucht.

# 3. DIFFERENTIAL-RASTER-KALORIMETRIE

Die DSC-Charakterisierungen wurden mit einem Gerät der Firma Mettler (CSC 27HP) durchgeführt. Als Steuereinheit wurde der TC 11 TA Processor ebenfalls von der Firma Mettler verwendet.
Die verwendeten Tiegel bestehen aus Aluminium, das Temperaturprogramm heizt mit einer Heizrate von 10 °C/min von 30°C auf 300°C. Die Temperaturen, bei denen thermische Ereignisse stattfinden, werden als onset-Temperatur angegeben. Dies ist die Anfangstemperatur, welche aus dem Schnittpunkt der Extrapolationen der Basislinie und der Steigungslinie des Signals resultiert.

# 4. INFRAROTSPEKTROSKOPIE

Die infrarotspektroskopischen Messungen wurden zum einen mit dem FT-IR-Gerät 1720 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Dieses Gerät vermisst den Bereich des mittleren Infrarots von 4000-400 $cm^{-1}$. Zum anderen wurde der Bereich des fernen Infrarots mit dem Gerät 1700 X wiederum der Firma Perkin Elmer vermessen.
Das Gerät wird im Shuttle-Modus betrieben, d.h. es werden immer abwechselnd ein Scan der Probe und eine Leermessung als Referenz durchgeführt. Für alle Messungen wurden jeweils vier Scans gefahren. Die verschiedenen Sulfide und anderen Substanzen wurden an Luft mit getrocknetem KBr (Mittleres IR) oder PE (Fernes IR) gemörsert und bei 1,25 $10^7$ Pa zu Presslingen geformt.

# 5. ELEMENTARANALYSE

Die Elementaranalyse des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanteils erfolgte in der Analytik des Fachbereiches Chemie der Universität Hamburg mit den üblichen Methoden der Verbrennungsanalyse.

# 6. TEMPERATURPROGRAMMIERTE REDUKTION

Die TPR-Messungen (Temperature Programmed Reduction) wurden mit der ChemBET-3000 durchgeführt. Als Gasmischeinheit wurde der Linear Mass Controller verwendet und die Steuerung des Ofens erfolgte mit dem Gerät Watlow Series 899. Alle Geräte sind von der Firma Quantachrome.

Als Gaszusammensetzung wird für die Reduktion Wasserstoff und Stickstoff im Verhältnis 1:3 eingesetzt. Das Temperaturprogramm heizt mit einer Heizrate von 10 °C/min auf die jeweilige Endtemperatur (abhängig von der Reaktionstemperatur) und hält diese für mehrere Stunden, bis keine Reaktion mehr zu beobachten ist.

# 7. RAMANSPEKTROSKOPIE

Die Ramanspektren wurden in Marburg in der Arbeitsgruppe für Experimentelle Halbleiterphysik, Fachbereich Physik, an der Philipps-Universität Marburg aufgenommen. Hierzu wurde als Anregungsquelle ein HeNe Laser der Firma Melles-Griot verwendet. Als Monochromator diente das SpectraPro-500 der Firma Acton Research Corporation und die Detektion erfolgte mit Hilfe des Spectra One CCD Detection System der Firma Jobin Yvon-Spex. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur im Bereich zwischen 100 und 600 $cm^{-1}$ gemessen.

Die Ramanspektroskopie beruht auf der Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung. Das Material wird mit monochromatischem Licht bestrahlt und ein Teil der auftretenden Streustrahlung besitzt eine Frequenzverteilung, welche durch Wechselwirkung des Laserlichts mit den Molekülschwingungen- verbunden mit Schwingungsanregungen oder -löschungen - entsteht.
Frequenzen, welche energetisch tiefer liegen als das eingestrahlte Licht, werden dem Stokes-Effekt zugeschrieben. Im umgekehrten Fall handelt es sich um den Anti-Stokes-Effekt. Für das Auftreten dieses Raman-Effektes muss sich die Polarisierbarkeit des Moleküls während der angeregten Schwingung ändern. Im Gegensatz zur Infrarotspektroskopie, bei der eine Änderung des Dipolmomentes erforderlich ist, sind also nur Schwingungen, welche symmetrisch zum Symmetriezentrum verlaufen, raman-aktiv.

Die Anzahl der Molekülgruppen bzw. Baueinheiten der Thiogermanate, dessen Schwingungen im Ramanspektrum auftreten könnten, sind begrenzt. Das Germanium ist in allen bekannten $GeS_2$-Modifikationen tetraedrisch von Schwefel umgeben. Diese Tetraeder können nun ecken- oder kantenverknüpft vorliegen und so übergeordnete Strukturen ausbilden, wie z.B. eine adamantanartige Einheit in Abbildung 2.2.

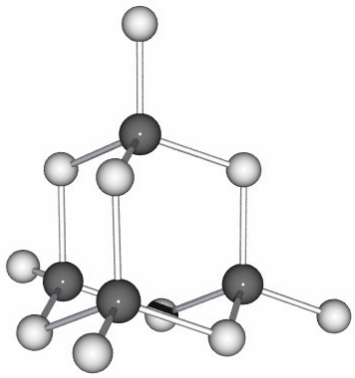


Abbildung 2.2: Adamantanartige aus vier $GeS_4$-Tetraedern aufgebaute $Ge_4S_{10}$-Einheit (Germanium: dunkel, Schwefel: hell)

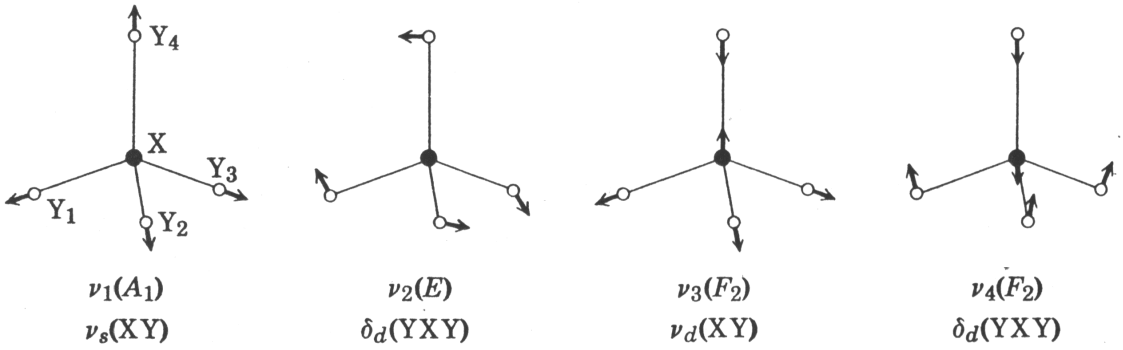



Abbildung 2.3: Schwingungsmoden eines $XY_4$-Tetraeders – $\nu_1$; nicht entartete $A_1$-Mode, $\nu_2$: zweifach entartete E-Mode, $\nu_3$, $\nu_4$: dreifach entartete $F_2$-Moden

Ein Molekül mit Tetraedersymmetrie besitzt vier verschiedene Schwingungsmoden (Abbildung 2.3). Im Falle eines $GeS_4^{4-}$-Tetraeders tauchen diese bei folgenden Wellenzahlen auf:

| | |
|---|---|
| $\nu_1$ ($A_1$) | 386 $cm^{-1}$ |
| $\nu_2$ (E) | 170 $cm^{-1}$ |
| $\nu_3$ ($F_2$) | 417 $cm^{-1}$ |
| $\nu_4$ ($F_2$) | 205 $cm^{-1}$ |

Der $A_1$-Streckschwingungsmodus ist im Allgemeinen am intensivsten und ist in den meisten mesostrukturierten Thiogermanaten bei 340 $cm^{-1}$ zu beobachten. Die beiden $F_2$-Moden und die E-Mode sind meist nicht zu erkennen.
Darüber hinaus können auch die Schwingungen von Tetraederverknüpfungen sowie von übergeordneten Baueinheiten wie z.B. der Adamantaneinheit angeregt und im Ramanspektrum unterschieden werden. Das $Ge_4S_{10}^{4-}$-Molekül besitzt zwölf ramanaktive Schwingungsmoden: $3A_1 + 3E + 6F_2$. Eine $A_1$-Schwingung bei 460 $cm^{-1}$ ist einzigartig für die Adamantanstruktur. Diese Bande, welche bei den mesostrukturierten Thiogermanaten i.A. bei 480 $cm^{-1}$ auftaucht, repräsentiert die $A_1$-Schwingung der äußeren Schwefelatome gegen das Adamantangerüst (Abbildung 2.2).
Weitere Banden, die manchmal in den Spektren der mesostrukturierten Thiogermanate zu finden sind (208, 364, 438 $cm^{-1}$), repräsentieren die verschiedenen Verknüpfungen zwischen den einzelnen $Ge_4S_{10}$-Einheiten.
Bei etwa 430 $cm^{-1}$ erkennt man die Streckschwingung von S-S-verbrückten Einheiten.

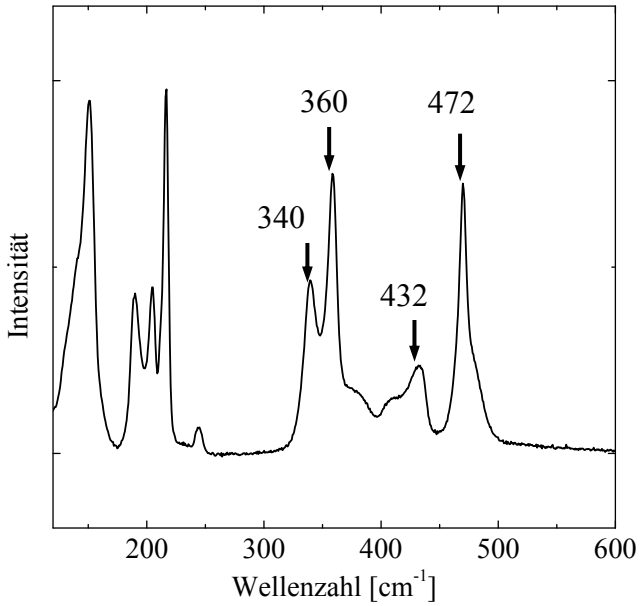



Abbildung 2.4: Ramanspektrum eines mesostrukturierten Thiogermanats – die Schwingungsmoden sind den einzelnen Banden folgendermaßen zugeordnet: 340 $cm^{-1}$ repräsentiert die $A_1$ Streckschwingung des $GeS_4$-Tetraeders, 360 $cm^{-1}$ eine Verknüpfung zwischen $GeS_4$-Tetraedern, 432 $cm^{-1}$ eine S-S Streckschwingung, 472 $cm^{-1}$ die $A_1$ Atmungsschwingung des $Ge_4S_{10}$-Moleküls

# 8. ELEKTRONENSPINRESONANZSPEKTROSKOPIE ESR

Die ESR-Messungen wurden an der Universität Augsburg an einem Spektrometer Elexsys 500 CW der Firma Bruker durchgeführt.
Der Resonator (Bruker ER4102ST) hat eine Frequenz von 9.75 GHz. Die Probe wird in einer kleinen Glasampulle innerhalb des Resonators gemessen.
Die ESR-Spektroskopie beruht auf Messungen am magnetischen Moment eines Elektrons, dem Elektronenspin. Zeeman entdeckte eine Aufspaltung von Linien in optischen Spektren durch Anlegen eines Magnetfelds. Während sich dieser normale Zeeman-Effekt später mit dem Bahndrehmoment der Elektronen erklären ließ, beobachtete man bald auch anomale Zeeman-Effekte mit komplizierteren Aufspaltungsmustern. Später wurde dann gezeigt, dass das magnetische Moment des Elektrons im Magnetfeld nur diskrete Orientierungen einnehmen kann. Diese Ergebnisse und der anomale Zeeman-Effekt wurden dahingehend interpretiert, dass eine bis dahin unbekannte Quantenzahl des Elektrons, die Spinquantenzahl existieren müsse. Sie charakterisiert einen "Eigendrehimpuls" des Elektrons, seinen sogenannten Spin. Darunter sollte man sich nicht eine Drehung des Elektrons um sich selbst vorstellen. Vielmehr ist der Elektronenspin ein quantenmechanischer Drehimpuls, für den es kein klassisches Analogon gibt. Jeder Drehimpuls ist mit einem magnetischen Moment verknüpft, die jeweiligen Vektoren haben die gleiche Richtung.

Bringt man das Elektron in ein Magnetfeld, so führt sein magnetisches Moment zu einem von der Magnetquantenzahl $m_S$ des Spins abhängigen Energieterm

$$E = m_S \, g_e \, \mu_B \, B_0$$

$m_S$ Magnetquantenzahl
$g_e$ Korrekturfaktor, der die relativistischen Effekte beim freien Elektron berücksichtigt
$\mu_B$ Bohrsches Magneton
$B_0$ Magnetfeldstärke

Diese Beziehung macht deutlich, wie klein die Aufspaltung der Energieniveaus im Vergleich zu chemisch relevanten Energien ist. Die Messung erfolgt dadurch, dass man ein elektromagnetisches Wechselfeld kontinuierlich oder gepulst auf die Probe einstrahlt. Wenn die Energie des Feldes der Energiedifferenz zweier Zustände mit (Auswahlregel) entspricht, kommt es zu einer Resonanzabsorption von Energie aus dem Feld, die mit einer geeigneten Messanordnung beobachtet werden kann. Aus historischen Gründen arbeitet man heute am häufigsten bei Frequenzen von etwa 9-10 GHz.

Die Eignung dieses Messverfahrens als spektroskopische Methode resultiert daraus, dass die Resonanzfrequenz von der Umgebung des Elektronenspins abhängt. Es kommt zu einer merklichen Kopplung zwischen Spin- und Bahndrehmoment, die zu Abweichungen des g-Werts von demjenigen des freien Elektrons führt. Mn kann so Aussagen treffen über die Bindungsumgebung und beispielsweise auch die Oxidationsstufe der paramagnetischen Spezies.

# 9. UV/VIS-SPEKTROSKOPIE

Die UV/VIS-Spektren dieser Arbeit sind mit einem Varian CARY 4 Zweikanalspektrometer aufgenommen worden. Bei dem verwendeten Gerät dreht sich der Monochromator nicht kontinuierlich, sondern steht während der Intensitätsmessung auf einer Wellenlänge. Zur Messung der diffusen Reflexion einer Probe wurde die Praying Mantis (PM) verwendet, bei der die Probe in einer bestimmten Anordnung bestrahlt, und das diffus reflektierte Licht konzentriert und detektiert wird. Bei Messungen mit der PM befindet sich diese im Primärstrahl, während der Sekundärstrahl den Probenraum unverändert durchquert. Die Spiegel der PM erfassen nur einen kleinen Winkelbereich.
Die Kubelka-Munk-Theorie (KMT, siehe unten) ist nur bei nicht zu stark absorbierenden Materialien gültig. Stark absorbierende Proben wurden deshalb mit $BaSO_4$ verdünnt.
Um die Reflektivität R eines Stoffes zu ermitteln, müssen zwei Messungen durchgeführt werden: die reflektierte Strahlung $J_{Referenz}$ einer Referenz bekannter Reflektivität und die reflektierte Strahlung $J_{Probe}$ der Probe wird gemessen.

Die relative Reflektivität R' wird dann berechnet gemäß

$$R'_{\frac{\text{Probe}}{\text{Referenz}}} = \frac{J_{\text{Probe}}}{J_{\text{Referenz}}}$$

Halbleiter verändern ihre Eigenschaften, wenn die Ausdehnung der Teilchen im Nanometerbereich liegt. Die Veränderung beruht auf quantenmechanischen Effekten und wird Größenquantisierungseffekt genannt. Kennzeichnend für diesen Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül ist, dass bei den Halbleitern der Exzitonenradius in etwa der Teilchengröße entspricht. Im Bändermodell ist dies verbunden mit einer Diskretisierung der Elektronenniveaus.
Die Zustände sind auf die kleinen Teilchen und somit auch in ihrer Zahl beschränkt und nicht über weite Bereiche delokalisiert wie im makroskopischen Kristall. Deutlich wird dies in einer Blauverschiebung der Absorptionskante im UV-VIS Spektrum bei abnehmender Teilchengröße. Dieser Effekt beschränkt sich nicht nur auf so genannte Nanoteilchen, sondern ist auch dann zu beobachten, wenn die Skalierung im Nanometerbereich nur in einer Dimension auftritt, wie z.B. bei lamellar aufgebauten Verbindungen.

Elektronenübergänge zwischen äußeren Energiezuständen sind verbunden mit Energieänderungen im Bereich von etwa $10^4$ bis $10^5$ $cm^{-1}$ bzw. $10^2$ bis $10^3$ kJ $mol^{-1}$. Diese Energien liegen im Bereich vom nahen Infrarot über den sichtbaren bis in den ultravioletten Bereich und sind daher oft mit Farben verbunden. Viele verschiedene elektronische Übergänge treten auf und können spektroskopisch untersucht werden.

Für die Interpretation der Reflektionsspektren ist im UV-Bereich besonders die Wahl der Referenz von Bedeutung. Bei streuenden Medien, also kolloidalen Lösungen oder Pulvern, wird der einfallende Lichtstrahl nicht nur durch Absorption geschwächt, sondern auch durch Streuung des Lichtes. Ist die Teilchengröße mit der Lichtwellenlänge vergleichbar, lassen sich die Phänomene Reflexion, Brechung und Beugung nicht mehr unterscheiden und es wird allgemein von Streuung gesprochen.
Es gibt keine Theorie, die, ausgehend von den Eigenschaften eines Teilchens, die Streustrahlung beschreibt. Mit Hilfe der phänomenologischen Kubelka-Munk-Theorie (KMT) lassen sich allerdings aus der diffusen Reflexion einer Probe zwei Materialkonstanten gewinnen, die ihre absorbierenden und streuenden Eigenschaften beschreiben. Von diffuser Reflexion an einer Oberfläche wird gesprochen, wenn die Intensität der reflektierten Strahlung in alle

Raumrichtungen gleich ist und damit auch unabhängig von der Einfallsrichtung des Lichtes ist.
Die KMT gilt nur unter bestimmten Voraussetzungen: die Einstrahlung muss diffus sein, die Probe muss homogen sein, sie darf nicht fluoreszieren und nur schwach absorbieren und muss eine unendliche Ausdehnung besitzen (= 2 mm). Außerdem darf an der äußeren Grenzschicht keine Rückreflexion auftreten.
Die Kubelka-Munk-Funktion (KMF) gibt nur dann den spektralen Verlauf der Funktion wieder, wenn für ihre Berechnung die absolute Reflektivität verwendet wird und der Streukoeffizient als wellenlängenunabhängig angesehen werden kann.
Die absolute Reflektivität der Probe ergibt sich durch Messung gegen das Referenzmaterial und durch Messung des Referenzmaterials gegen einen Standard. Als Standard wird ein Material mit bekannter absoluter Reflektivität benötigt, z.B. $BaSO_4$ Weißstandardpulver.
Bei der Reflektionsspektroskopie beschreibt die KMF die Absorption der Probe. Wenn sich die zu untersuchende Spezies nun auf einem Träger in einem Verdünnungsmittel befindet, die beide selber absorbieren, so muss deren Anteil abgezogen werden. Diese ist nach der Berechnung der KMF eine einfache Subtraktion, wenn vorausgesetzt werden kann, dass die Streukoeffizienten gleich sind.

Bei vielen Stoffen ist die **Bestimmung der Absorptionskante** des Spektrums von Interesse. Bei makroskopischen Halbleitern entspricht die Lage der Absorptionskante der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Bei realen Spektren ist der Absorptionsbeginn keine Kante, sondern ein schneller Anstieg der Absorption in einem kleinen Energie- bzw. Wellenlängenbereich. Die Bandlücke ist jeweils charakteristisch für ein Material. Nahe der Absorptionskante $E_g$ wächst der Absorptionskoeffizient $\alpha$ mit steigender Photonenenergie $h\nu$ an. Für Halbleiter wird von folgendem Zusammenhang ausgegangen:

$$\alpha \; h\nu \propto \left(h\nu - E_g\right)^n$$

Bei einer geeigneten Auftragung ($(\alpha\, h\nu)^2$ als Ordinate) ergibt sich für den Energiebereich, in dem obige Gleichung gilt, eine Gerade. Die Extrapolation zur Abszisse liefert dann den gewünschten Wert der Bandlücke $E_g$.

# 10. KERNRESONANZSPEKTROSKOPIE NMR

Die $^1$H-NMR-Spektren der Tenside wurden mit dem Spektrometer AMX-400 der Firma Bruker aufgenommen. Die Larmorfrequenz für Protonen betrug 400 MHz.
Die Tenside wurden in Chloroform $d_3$ mit dem internem Standard Tetramethylsilan der Firma Avocado gelöst.

Alle NMR-Spektren wurden zusätzlich als korrelierte 2D-NMR-Spektren aufgenommen (COSY-Verfahren), um eine vollständige und zuverlässige Zuordnung der Protonen zu den chemischen Verschiebungen zu gewährleisten.
Bei dieser Methode werden auf beiden Frequenzachsen die chemischen Verschiebungen aufgetragen. Auf diese Art und Weise ist es möglich, Kopplungen zwischen den Protonen sichtbar zu machen, da sie als Kreuzungspunkte zwischen den Signalen zu erkennen sind.

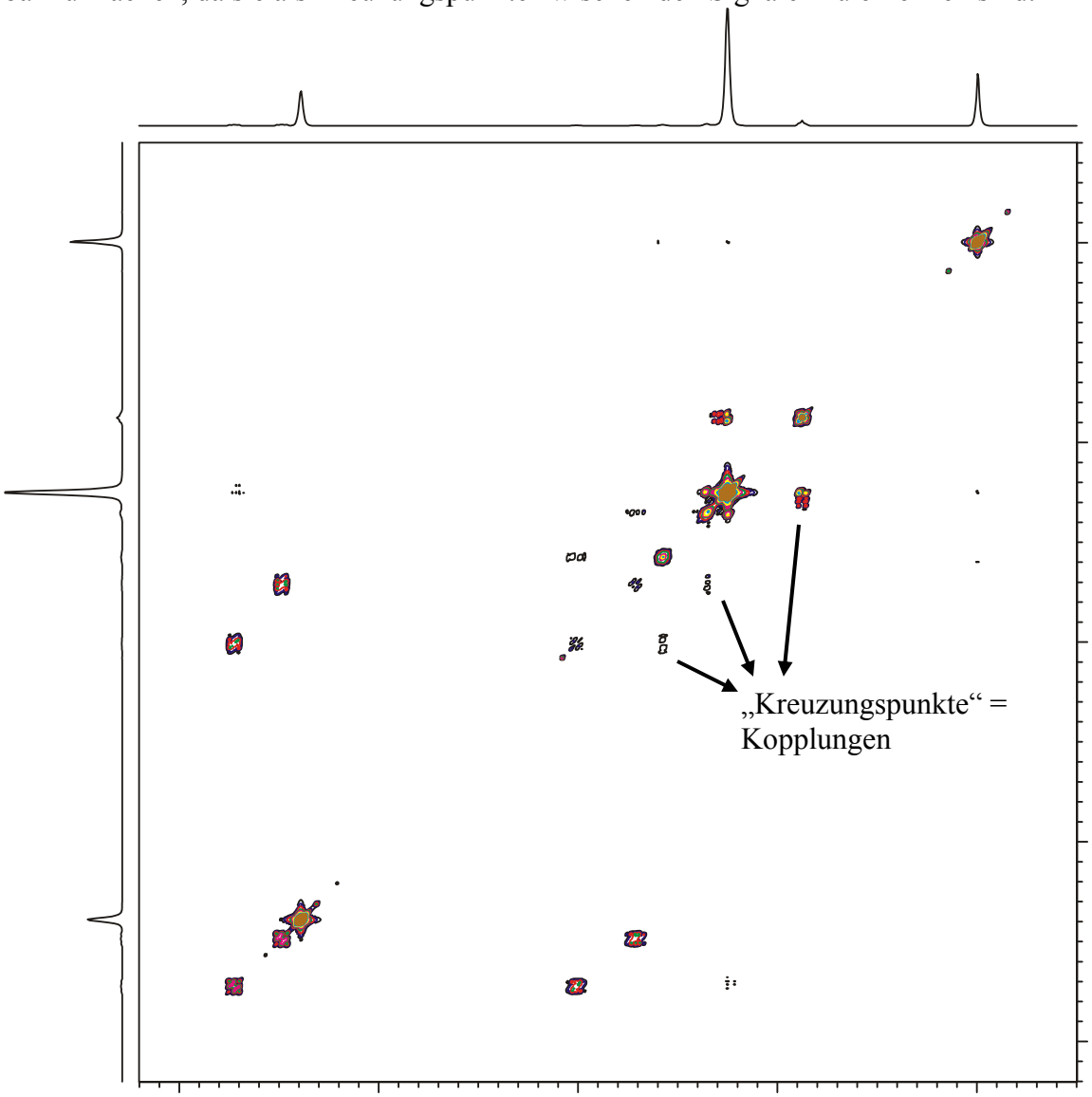



Abbildung 2.5: $^1$H-Shift korreliertes 2D-NMR-Spektrum des Tensids $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ in Chloroform $d_3$ (COSY Experiment)

# 11. RÖNTGENABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

Die Röntgenabsorptionsspektren der Ge-K und der Sn-K Absorptionskante wurden am Hamburger-Synchrotron-Strahlungslabor (HASYLAB) am DORIS III Speicherring (Energie: 4,432 GeV, Ströme: 50-100 mA) aufgenommen. Die Messungen wurden am Messplatz ROEMO II mit einem Si (311) Doppelkristallmonochromator durchgeführt. Um den Beitrag höherer harmonischer Wellenlängen zu reduzieren, wurde der zweite Monochromatorkristall auf ca. 50 % der maximalen Intensität verstimmt. Die Höhe der Blende vor dem Monochromator sowie vor der ersten Ionisationskammer betrug 1 mm. Die Spektren wurden alle in Transmission aufgenommen, wobei drei Ionisationskammern (Füllgas: Ar) in Reihe aufgestellt waren. Zwischen den ersten beiden Ionisationskammern befand sich die Probe und zwischen der zweiten und dritten eine Ge-Folie (Ge K-Absorptionskante: 11103 eV), die gleichzeitig mitgemessen wurde und später zur Energiekalibrierung des jeweiligen Probenspektrums verwendet wurde. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur oder bei $N_2$-Temperatur aufgenommen. Die Zählzeit pro Datenpunkt lag zwischen 0,2 und 0,65 s und die Schrittweite zwischen 0,5 und 1 eV.
Die Röntgenabsorptionsspektren an der S-K Absorptionskante wurden an der JUMBO Beamline am SSRL (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory) in Kalifornien und an der SA32 Beamline am LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique) in Paris gemessen. Alle Spektren wurden hier mittels Gesamtelektronenausbeute (TEY: total electron yield) aufgenommen. In regelmäßigen Abständen wurde elementarer Schwefel zur Energiekalibrierung gemessen.

Es gibt zahlreiche Charakterisierungsmethoden, die auf der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie beruhen. Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie wird die Energie so gewählt, dass Elektronen der inneren Schalen angeregt bzw. aus dem Atomverband entfernt werden. Beim Durchgang durch eine Probe verliert Röntgenstrahlung an Intensität. Für die Absorption gilt

$$\mu(E)\, d = \ln\left(\frac{I_0}{I_1}\right)$$

$I_0$ und $I_1$ sind die Intensitäten vor und hinter der Probe, d die Schichtdicke und $\mu(E)$ der lineare Absorptionskoeffizient der Probe. Ein typisches Röntgenabsorptionsspektrum, bei dem die Energie kontinuierlich erhöht wird, ist in Abbildung 2.6 zu sehen.

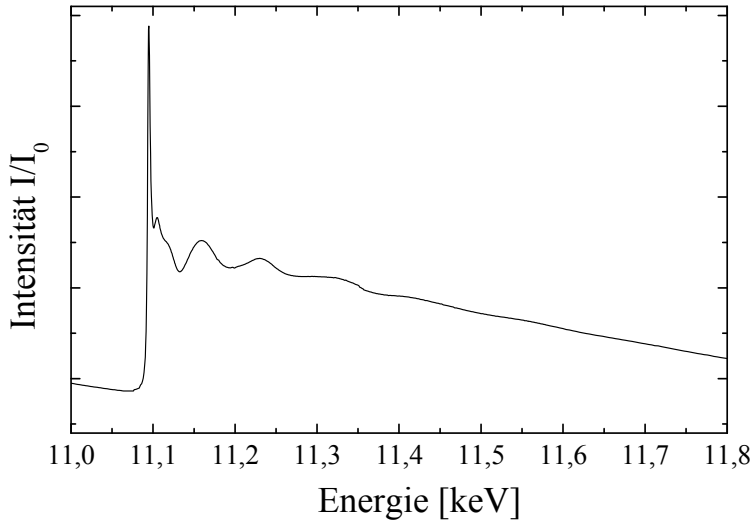



Abbildung 2.6: Röntgenabsorptionsspektrum eines mesostrukturierten Thiogermanats gemessen an der Ge K-Kante

Als Ordinate wird die Absorption aufgetragen. Ein auftretender Effekt ist, dass die Absorption mit steigender Energie abnimmt, d.h. die Probe wird für energiereichere Röntgenstrahlung immer transparenter. Für den Massenabsorptionskoeffizienten μ/ρ hat Victoreen folgende Formel aufgestellt.

$$\mu / \rho = C\lambda^3 - D\lambda^4 + \sigma_{K-N}\ N_L\ Z / A$$

$N_L$ ist die Avogadro-Zahl, Z die Ordnungszahl und A die Atommasse. C und D sind Konstanten und $\sigma_{K\text{-}N}$ der Klein-Nishina-Streukoeffizient.
Ein Ereignis, welches bei einer bestimmten Energie eintritt, ist der plötzliche, steile Anstieg der Absorption – die Absorptionskante - gefolgt von einem so genannten Nahkantenbereich (XANES = X-ray absorption near edge structure). In diesem Bereich reicht die Energie der Röntgenstrahlung noch nicht zur vollständigen Ionisation aus. Die Elektronen gehen in unbesetzte gebundene Zustände über. Dieser Bereich wird weitestgehend charakterisiert durch das Auftreten von Vorkantenpeaks und/oder „weißen Linien“. Weiterhin treten hier auch Mehrfachstreueffekte auf (Abbildung 2.7 a).

Die Übergänge erfolgen gemäß den Auswahlregeln für elektronische Übergänge dipolselektiv, d.h. für die Nebenquantenzahl l und die magnetische Quantenzahl $m_S$ gelten die Auswahlregeln:

$$\Delta\ell = \pm 1, \quad \Delta m_S = 0, \pm 1$$

Bei weiterer Entfernung von der Kante kommt man in den so genannten EXAFS-Bereich (extended X-ray absorption fine structure). Dieser Bereich ist gekennzeichnet durch oszillatorische Schwingungen um die Grundlinie. Die Grundlinie ist in diesem Fall die Absorptionskante eines einzelnen Atoms, welches keine Nachbarn besitzt. Wie die Oszillationen zustande kommen, ist schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt.

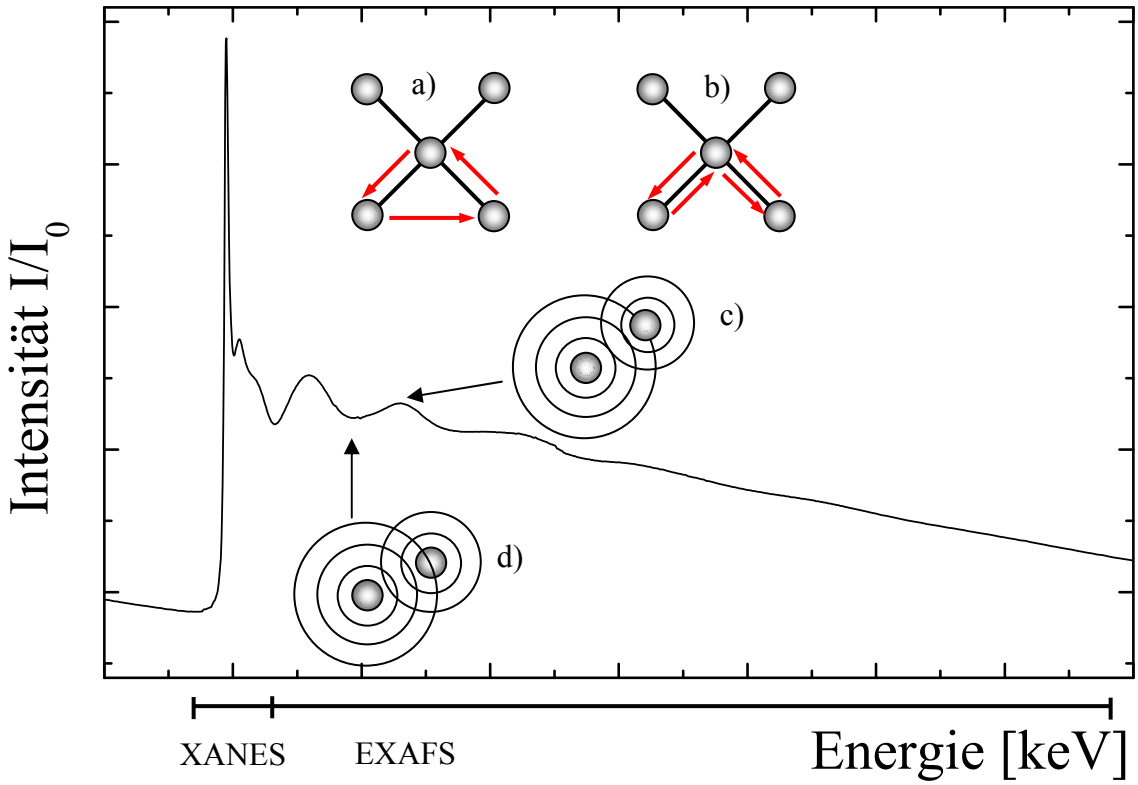



Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Vorgänge in den verschiedenen Bereichen des Röntgenabsorptionsspektrums an der Ge K-Kante: a) Mehrfachstreueffekte, b) Einfachstreueffekte, c) konstruktive Interferenz, d) destruktive Interferenz

Das Elektron, welches das Absorberatom verlässt, kann als Kugelwelle betrachtet werden. Besitzt das Absorberatom nächste Nachbarn, so wird die austretende Kugelwelle an diesen gestreut. Austretende und zurückgestreute Kugelwelle interferieren miteinander und können sich im Extremfall maximal verstärken oder auslöschen. Diese Effekte ändern sich periodisch mit Erhöhung der Energie und sind die Ursache für die beobachteten Oszillationen.

Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung λ, dem Wellenvektor k und dem Impuls eines Photoelektrons p wird im Folgenden dargestellt:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \qquad \lambda = \frac{h}{p} \qquad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

k Wellenvektor
λ Wellenlänge
p Impuls
h Plancksches Wirkungsquantum

Das Photoelektron besitzt eine kinetische Energie gemäß

$$\mathrm{E_{kin}} = \mathrm{E} - \mathrm{E_0} = \frac{\mathrm{p}^2}{2\mathrm{m}} = \frac{\hbar^2 \mathrm{k}^2}{2\mathrm{m}}$$

E Energie der Röntgenstrahlung
$E_0$ Bindungsenergie des Elektrons

Für den Wellenvektor ergibt sich somit

$$\mathrm{k} = \sqrt{\frac{2\mathrm{m}}{\hbar^2}(\mathrm{E} - \mathrm{E_0})}$$

Während sich die Prozesse im XANES-Bereich aufgrund ihrer Komplexität einer einheitlichen Beschreibung entziehen, lassen sich die Oszillationen im EXAFS-Bereich durch folgende Formel beschreiben:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 \; N_j \; \left|F_j(k)\right| \frac{\sin\left(2kR + \phi_{ij}(k)\right)}{kR_j^2} \; e^{-2\sigma_j^2 k^2} \; e^{-2R_j/\lambda_j(k)}$$

$S_0^2$ Amplitudenreduktionsfaktor
Nj Anzahl der Rückstreuatome
Rj Abstand der j-ten Schale vom Absorberatom
$\left|F_j(k)\right|$ Betrag der Streuamplitude
$\phi_{ij}(k)$ Phasenverschiebung, die das Photoelektron an Absorber- und Rückstreuatom erfährt
$\sigma_j^2$ Mittlere quadratische Auslenkung des Rückstreuatoms (durch thermische und statische Unordnung)
λ Mittlere freie Weglänge des Photoelektrons
$e^{-2R_j/\lambda_j(k)}$ Inelastische Verluste aufgrund von Streuprozessen

Diese stark vereinfachende Formel wurde unter der Annahme entwickelt, dass nur ebene Wellen auftreten und dass nur Einfachstreuprozesse eine Rolle spielen. Unter Anwendung dieser Formel auf gemessene Röntgenabsorptionsspektren können die meist interessantesten Parameter wie Anzahl der Rückstreuatome in den verschiedenen Schalen, Abstand der einzelnen Schalen oder die mittlere quadratische Auslenkung, der Debye-Waller-Faktor ermittelt wer-

den. Voraussetzung für verlässliche Daten sind bereits bekannte strukturelle Informationen über das System, mit deren Hilfe man die unbekannten Faktoren ermitteln kann.

Die Auswertung des EXAFS-Bereiches der Spektren erfolgte mit der WinXAS-Software von T. Ressler[27] und FEFF 7.0[28]. Bevor die Daten einer Fitprozedur unterzogen werden können, ist zunächst eine Datenreduktion notwendig. Diese besteht im Wesentlichen aus sieben Schritten:

1.Energiekalibrierung
Die Energiekalibrierung findet mittels einer gleichzeitig vermessenen Referenz statt. Die Spektren werden gegen den ersten Wendepunkt der Absorptionskanten des entsprechenden Metalls kalibriert.

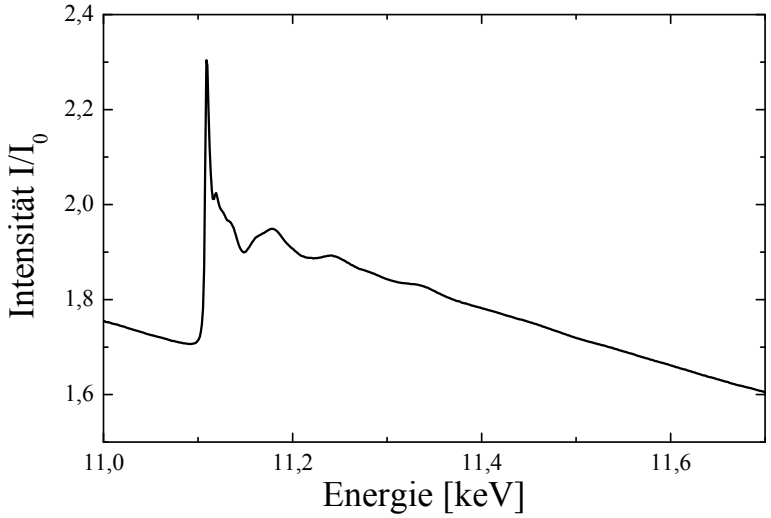



Abbildung 2.8: Energiekalibriertes Röntgenabsorptionsspektrum

2. Untergrundkorrektur
Bei allen Spektren wird der monotone Verlauf vor der jeweiligen Kante mittels einer Victoreen-Funktion angefittet, über das gesamte Spektrum extrapoliert und dann subtrahiert.

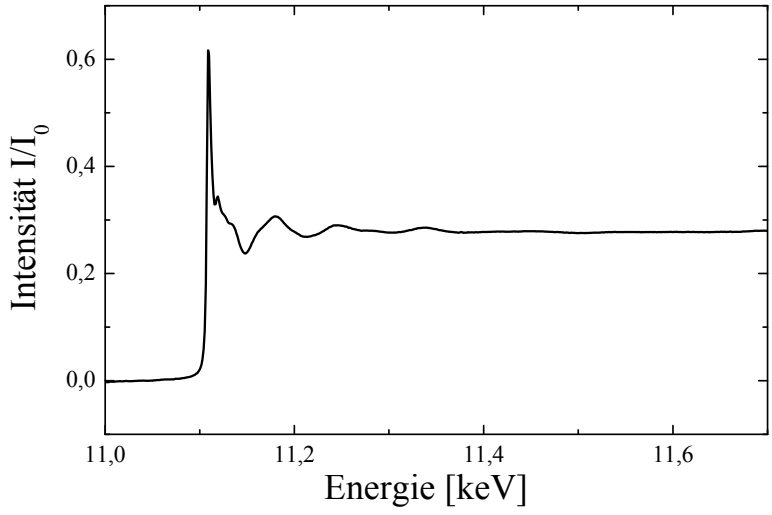



Abbildung 2.9: Untergrundkorrigiertes Röntgenabsorptionsspektrum

[27] T. Ressler, *J. Synchrotron Rad.*, **1998**, *5*, 118
[28] J.J. Rehr, J. Mustre de Leon, S.I. Zabinsky, R.C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5135

3. Normierung
Die Höhe des Kantenhubs (Höhe der Absorption hinter der weißen Linie) wird auf 1 normiert.

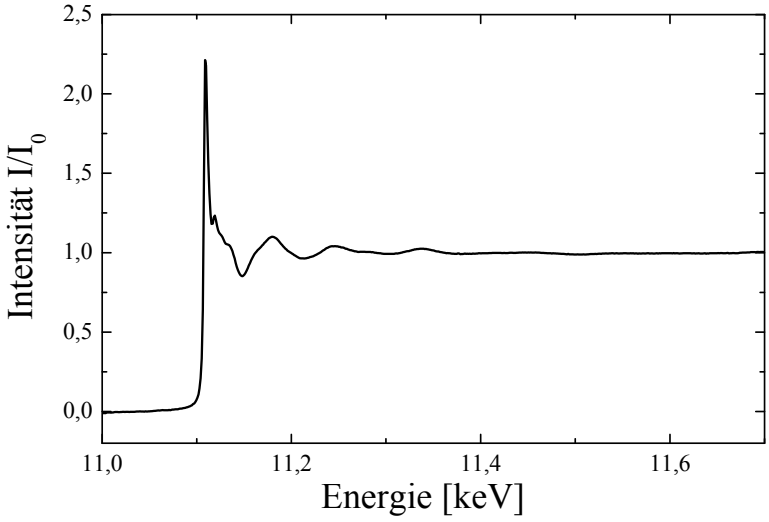



Abbildung 2.10: Normiertes Röntgenabsorptionsspektrum

4. Konvertierung
Entsprechend der Gleichung für den Wellenvektor (siehe oben) wird das gesamte Spektrum in den energieunabhängigen k-Raum transformiert. Als $E_0$-Wert dient hier der erste Wendepunkt der Absorptionskante.

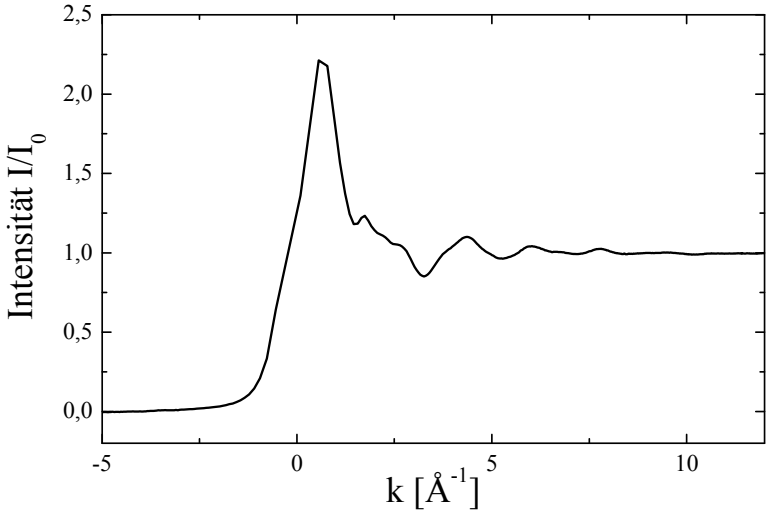



Abbildung 2.11: In den k-Raum konvertiertes Röntgenabsorptionsspektrum

5. $\mu_0$-Fit

In diesem Schritt wird die eigentliche EXAFS-Oszillation von dem hypothetischen Verlauf der Absorptionskante im Falle des Fehlens jeglicher Nachbaratome getrennt. Das geschieht durch ein Polynom siebten Grades, mit dessen Hilfe die Grundlinie hinter der weißen Linie so angefittet wird, dass sich die Schwingungen möglichst symmetrisch verteilen.

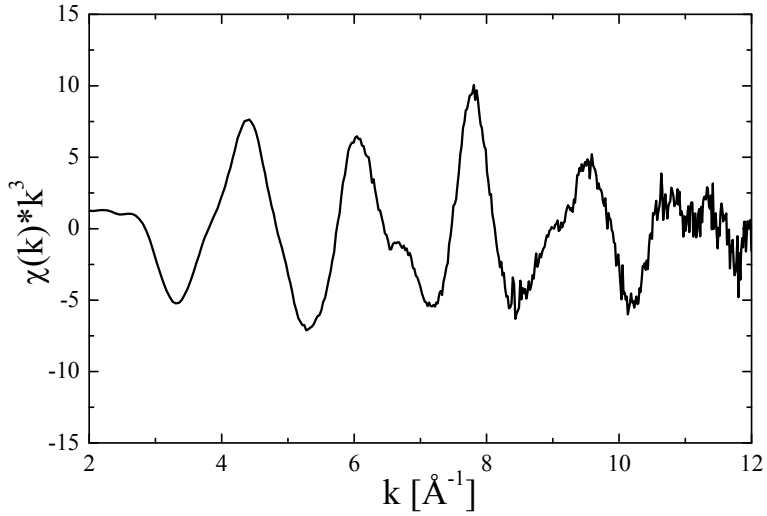



Abbildung 2.12: Resultierende mit $k^3$ gewichtete $\chi(k)$-Funktion

6. $k^n$-Wichtung

Da die Amplitude der Oszillationen im Regelfall mit steigender Energie stark abnehmen kann (hängt ab von den Dämpfungsfaktoren und von der Art der Rückstreuatome), wird der hintere Teil der Spektren stärker gewichtet, indem mit dem Faktor $k^n$ multipliziert wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde immer mit n = 3 gewichtet (siehe Abbildung 2.12).

7. Fouriertransformation

Mittels Fouriertransformation werden die Schwingungen verschiedener Frequenzen, aus denen sich die EXAFS-Oszillationen zusammensetzen, aufgetrennt und man erhält die so genannte modifizierte radiale Verteilungsfunktion. Hier stellen sich die Nachbaratom"schalen" in Abhängigkeit von ihrem Abstand zum Absorberatom als Peaks dar.

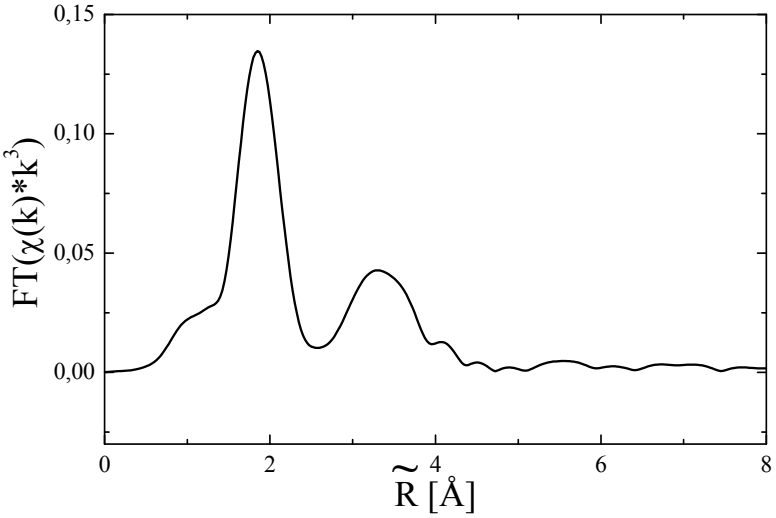



Abbildung 2.13: Modifizierte radiale Verteilungsfunktion $FT(\chi(k)*k^3)$

Um die Schalen getrennt voneinander anzufitten, wurden dieselben mit Hilfe der Fouriertransformation einzeln in den k-Raum zurücktransformiert. Durch die Verwendung von geeigneten Strukturmodellen als Startparameter werden mit Hilfe von Least-squares-Fits die einzelnen Parameter verfeinert:

- Die Koordinationszahl N beschreibt die Anzahl der in jeder Koordinationssphäre befindlichen Atome
- R beschreibt den Abstand zwischen dem im Ursprung befindlichen Absorberatom und der jeweiligen Koordinationssphäre
- Der Debye-Waller-Faktor $\sigma^2$ beschreibt die thermische und statische Unordnung als mittlere quadratische Auslenkung
- Der Phasenshift $\Delta E_0$ beschreibt den Unterschied zwischen dem willkürlich gewählten $E_0$ (Wendepunkt der Absorptionskante) und dem tatsächlichen Wert

# 12. STICKSTOFFPHYSISORPTION

Die Stickstoffphysisorptionsmessungen wurden mit dem Gerät Autosorb 1 der Firma Quantachrome durchgeführt. Vor der Messung wurde die Probe für mindestens 12 Stunden bei 60°C und an der Turbomolekularpumpe ausgeheizt. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach BET-Theorie und die Bestimmung der Porendurchmesserverteilung nach der BJH-Methode.
Poröse Festkörper können unter anderem mit Hilfe der Stickstoffphysisorption charakterisiert werden. Hierbei können sowohl die spezifische Oberfläche, das Volumen, der Durchmesser der Poren und die Porendurchmesserverteilung ermittelt werden.
Ganz allgemein wird in diesem Verfahren der zu adsorbierende Stoff (Adsorptiv) zu dem mit dem Adsorptiv zu belegenden Stoff (Adsorbens) gegeben. Das adsorbierte Adsorptiv wird dann als Adsorbat bezeichnet.
Bei diesem Verfahren werden zu der definierten Menge einer ausgeheizten und evakuierten Probe schrittweise bestimmte Volumina gasförmiger Stickstoff gegeben, während die Probe mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Nach jeder Stickstoffzugabe wird nach einer Gleichgewichtseinstellung der Druck im Probengefäß gemessen. Die Auftragung des Relativdruckes gegen die adsorbierte Menge n (mol Adsorptiv/g Adsorbens) ergibt die Stickstoffisotherme.
Prinzipiell gibt es mehrere Verläufe der Stickstoffisotherme, die auftreten können (Abb. 2.14). Diese Einteilung ist von der IUPAC vorgenommen worden[29].

[29] IUPAC Reporting physisorption data for gas/solid system, *Pure Appl. Chem*., **1985**, *57*, 603

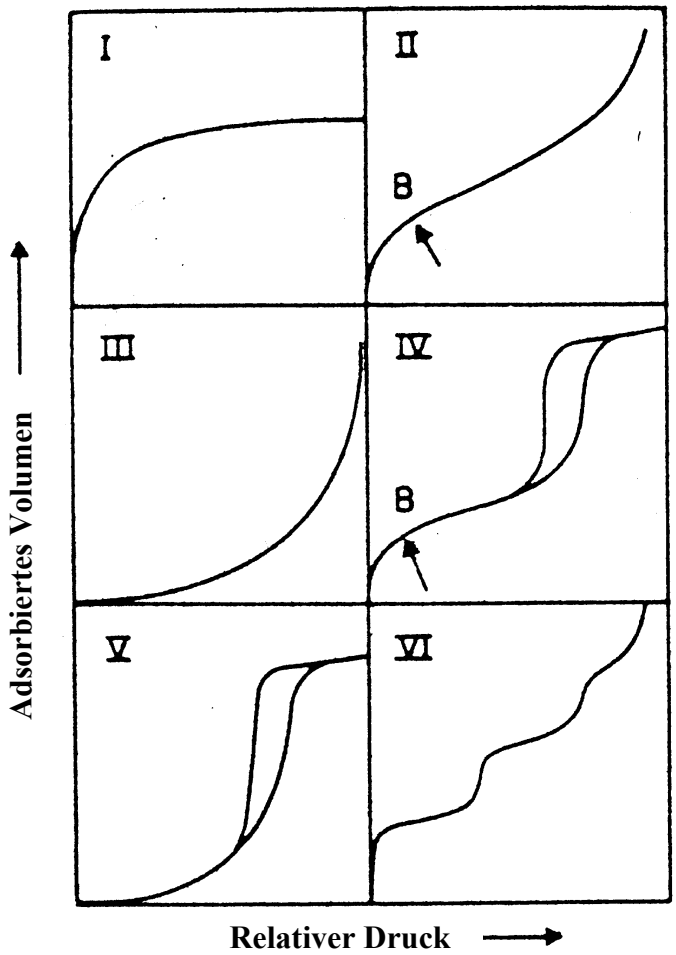



Abbildung 2.14: Die verschiedenen Isothermentypen bei Auftragung des Relativdrucks $p/p_0$ gegen die adsorbierte Menge n

Der Isothermentyp I ist typisch für mikroporöse Substanzen. Die hier auftretenden Wechselwirkungen sind relativ stark und fallen meist in den Bereich der Chemisorption. Dementsprechend wird schon bei verhältnismäßig kleinen Relativdrücken viel Stickstoff eingelagert, so dass die Poren schnell gefüllt sind und bei weiterem Anstieg des Relativdruckes wird nur noch interpartikulär Stickstoff aufgenommen. Charakteristisch für unporöse oder makroporöse Feststoffe ist der Isothermentyp II. Hier wird die Substanz zunächst mit einer Monoschicht belegt, die an dem mit B bezeichneten Punkt komplett ist. Danach werden bei Erhöhung des Relativdruckes weitere Schichten aufgebaut und nahe dem Sättigungsdampfdruck kommt es zum Auffüllen der interpartikulären Zwischenräume. Isothermentyp III ist ein Sonderfall von II im Falle von geringen Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkungen. Mesoporöse Feststoffe zeichnen sich durch den Isothermentyp IV aus. Besonders charakteristisch sind hierbei der starke Anstieg im hinteren Teil und die ebenfalls dort auftretende Hysterese. Auch hier findet im Bereich kleiner Relativdrücke eine Monoschichtadsorption statt, welche am Punkt B in eine Mehrschichtadsorption übergeht. Der steile Anstieg bei höheren Relativdrücken wird verursacht durch die so genannte Kapillarkondensation, bei der schlagartig eine Füllung der Poren stattfindet. Die Hysterese ist darin begründet, dass die Kondensation einem anderen Mechanismus folgt als die Verdampfung. Isothermentyp V ist wiederum der Sonderfall für von Isothermentyp IV im Falle schwacher Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens. Ein sehr seltener Fall wie der Isothermentyp VI tritt ein, wenn die Schichten einzeln nacheinander aufgebaut werden.

Zur Ermittelung der spezifischen Oberfläche bedient man sich im allgemeinen der Theorie von Brunauer, Emmet und Teller (BET) aus dem Jahr 1938[30], welche das Problem der Mehrschichtadsorption behandelt. Unter der Annahme, dass keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen innerhalb einer Schicht bestehen und dass die Adsorptionswärmen für die Anlagerung aller Schichten mit Ausnahme der ersten gleich sind, wurde die Langmuirtheorie auf Mehrschichtsysteme ausgedehnt.

$$\frac{p}{n^a(p^0-p)} = \underbrace{\frac{1}{n_m^a C}}_{a} + \underbrace{\frac{C-1}{n_m^a C}}_{b}\frac{p}{p^0}$$

$n^a$ Gesamte adsorbierte Menge
$n^a_m$ Menge zur Bedeckung mit monomolekularer Schicht
C Materialkonstante, experimentell ermittelt
$p/p_0$ Relativer Gleichgewichtsdruck

Die Auftragung von $\frac{p}{n^a(p^0-p)}$ gegen $\frac{p}{p^0}$ ergibt im Bereich von $\frac{p}{p^0}$ = 0.01 bis 0.3 eine Gerade mit der Steigung mit Steigung b und dem Ordinatenabschnitt a. Die absolute Oberfläche $A_s$ bzw. die spezifische Oberfläche $a_s$ ergeben sich dann folgendermaßen:

$$A_s = n_m^a L a_m \qquad\qquad a_s = \frac{A_s}{m}$$

$N_L$ Avogadro-Zahl: $6.02205 \cdot 10^{23}$ mol$^{-1}$
$a_m$ Platzbedarf eines Adsorptivmoleküls: $1.62 \cdot 10^{19}$ m$^2$
m Menge an Probensubstanz

Da der Platzbedarf der Adsorptivmoleküle wahrscheinlich nicht über den gesamten Relativdruckbereich konstant bleibt, stellt sich die Frage nach der Verlässlichkeit dieses Modells vor allem in Bereichen höheren Relativdrucks.

Die Porenradien bzw. die Porenradienverteilung wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit Hilfe der BJH-Methode (Barrett, Joyner und Halenda, 1951) berechnet[31]. Dieser Ansatz ist eine Erweiterung der Kelvin-Gleichung, welche unter der Annahme, dass bei Erreichen eines kritischen Radius $r_k$ spontane Kapillarkondensation einsetzt, einen Zusammenhang herstellt zwischen dem Dampfdruck und dem mittleren Krümmungsradius.

$$r_k = \frac{2\gamma V_{liq}}{RT\ln(p^0/p)}$$

$r_k$ Kelvin-Radius
γ Oberflächenspannung
$V_{liq}$ molares Volumen des Adsorbats

Die BJH-Theorie beruht auf den Annahmen, dass auf den Porenoberflächen Physisorption stattfindet, dass Kapillarkondensation auftritt und dass zylindrische Poren verschiedener Radien vorliegen.

[30] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 309
[31] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 373

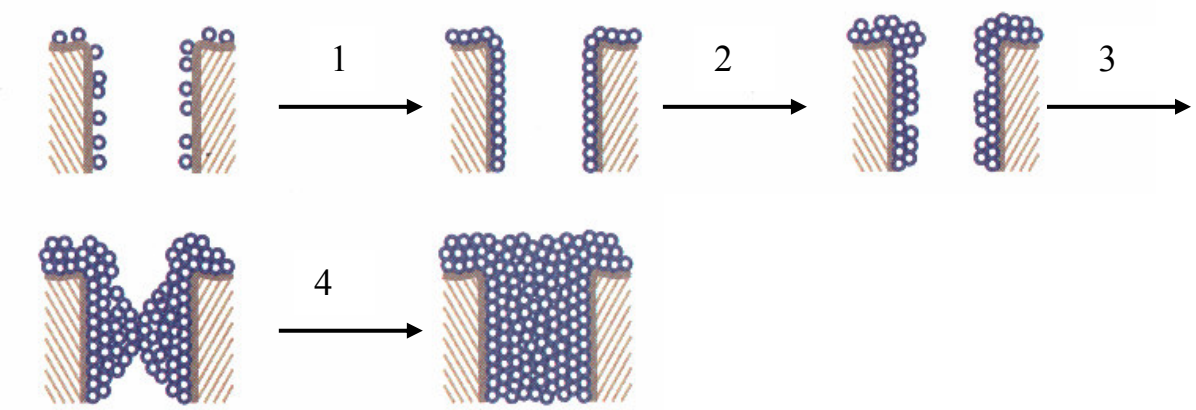



Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Physisorption in einer zylindrischen Pore

In Abbildung 2.15 ist dargestellt, wie sich bei portionsweiser Zugabe von Stickstoff die Poren gefüllt werden. In Schritt 1 wird die Monoschicht ausgebildet. Dieser Druckbereich wird für die Berechnung der spezifischen Oberfläche nach BET verwendet. Es kommt dann in Schritt 2 zur Ausbildung von Mehrfachschichten, welche in Schritt 3 bei Erreichen eines kritischen Radius dem Effekt der Kapillarkondensation unterliegen. In Schritt 4 wird die vollständige Füllung der Poren erreicht.

Die Formel, mit der die Porenradienverteilung berechnet wird, ist über einige weitere Annahmen hergeleitet worden. Zur Berechnung wird in der Regel der Desorptionsast verwendet, da die Kapillarverdampfung eher einem Gleichgewichtsphasenübergang entspricht.

$$V_{pn} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} c_j A_{pj}$$

$$R_n = \frac{r_{pn}^2}{(r_{kn} + \Delta t_n)^2}$$

| | |
|---|---|
| $V_{pn}$ | Volumen aller n-ten Poren |
| $\Delta V_n$ | Volumenänderung |
| $\Delta t_n$ | Abnahme der Schichtdicke |
| $c_j$ | Materialkonstante |
| $A_{pj}$ | Fläche aller n-ten Poren |
| $r_{pn}$ | Radius der n-ten Pore |
| $r_{kn}$ | Kelvin-Radius der n-ten Pore |

Ähnlich wie bei der BET-Theorie ist auch dieses Modell mit Fehlern behaftet, die mit den oben erwähnten vereinfachenden Annahmen einhergehen, welche bei der Herleitung vorgenommen wurden.

# 13. OPTISCHE POLARISATIONSMIKROSKOPIE

Die mikroskopischen Aufnahmen mit optisch polarisiertem Licht wurden mit dem Mikroskop BX50 der Firma Olympus durchgeführt. Der verwendete Heiztisch FP82HT Hot Stage und die dazugehörige Steuereinheit FP90 Central Processor stammen von der Firma Mettler Toledo.

Lyotrope Flüssigkristalle - wie sie im Rahmen dieser Arbeit als Strukturdirektor zur Strukturierung mesostrukturierter Thiogermanate verwendet werden - sind optisch nicht ohne weiteres als solche zu erkennen. Wenn das Phasendiagramm eines Tensids bzw. der Einfluss einzelner Parameter auf das Phasendiagramm nicht bekannt ist, so wird eine Methode benötigt, mit der diese lyotropen Phasen sichtbar zu machen sind.
Eine isotrope Flüssigkeit von einer anisotropen Flüssigkeit zu unterscheiden ist möglich, wenn man sie durch gekreuzte Polfilter betrachtet (Abb. 2.16). Das begründet sich in der Tatsache, dass der Polarisationszustand eines linear polarisierten Lichtstrahls beim Durchqueren eines anisotropen Mediums verändert wird.
Ein Flüssigkristall besitzt zumindest in einer Richtung eine Fernordnung. Diese einheitliche Vorzugsorientierung wird als Direktor $\hat{n}$ bezeichnet.
In Richtung dieses Direktors $\hat{n}$ liegt offenbar ein Extremwert der elektronischen Polarisierbarkeit $\alpha$ der Strukturbausteine des Flüssigkristalls vor:

$$\Delta\alpha = \alpha_{||} - \alpha_{\perp} \neq 0$$

Ein Lichtbündel, dessen elektrischer Feldvektor parallel zum Direktor polarisiert ist, wird deswegen eine andere Lichtgeschwindigkeit aufweisen, als ein senkrecht zum Direktor polarisiertes, das Medium ist doppelbrechend.

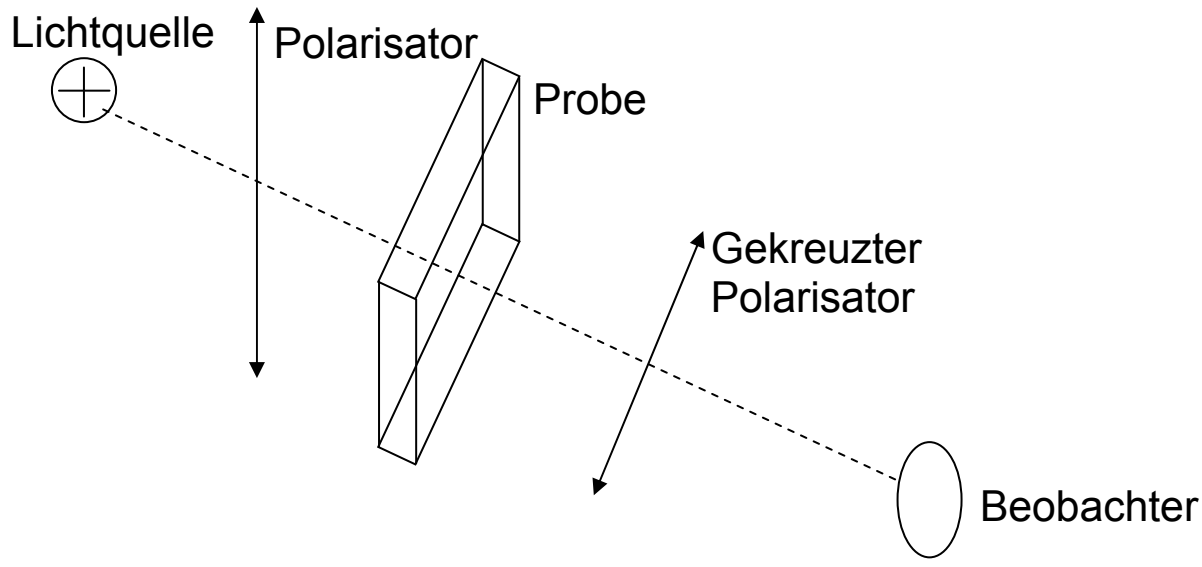



Abbildung 2.16: Beobachtung doppelbrechender Stoffe mit Hilfe gekreuzter Polarisation

Sichtbar wird dieses Verhalten im Polarisationsmikroskop, in dem die Doppelbrechung ortsabhängig dargestellt wird, als so genannte Textur, die je nach Art der lyotropen Phase charakteristische Merkmale zeigt.

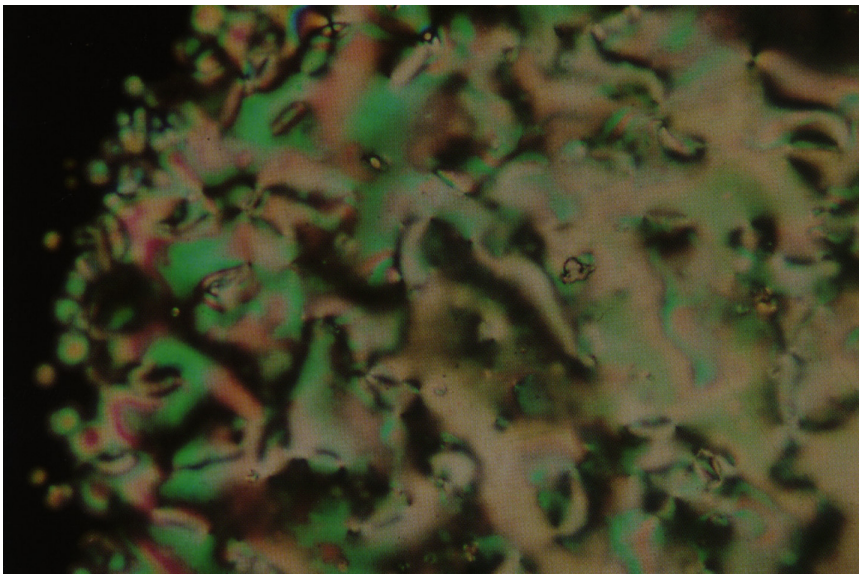


Abbildung 2.17: Schlierentextur eines nematischen Flüssigkristalls

Abbildung 2.17 zeigt die optisch-polarisationsmikroskopische Aufnahme eines thermotropen Flüssigkristalls, der eine relativ geringe Ordnung aufweist (nematisch). Diese Ordnung besteht in der mehr oder weniger einheitlichen Ausrichtung der Moleküle längs der Molekülachse. Die farbigen Schlieren weisen zwar daraufhin, dass keine isotrope Flüssigkeit vorliegt, in welchem Falle keine farbigen Erscheinungen zu erkennen wären, aber der vorherrschende Ordnungsgrad ist offensichtlich niedrig.

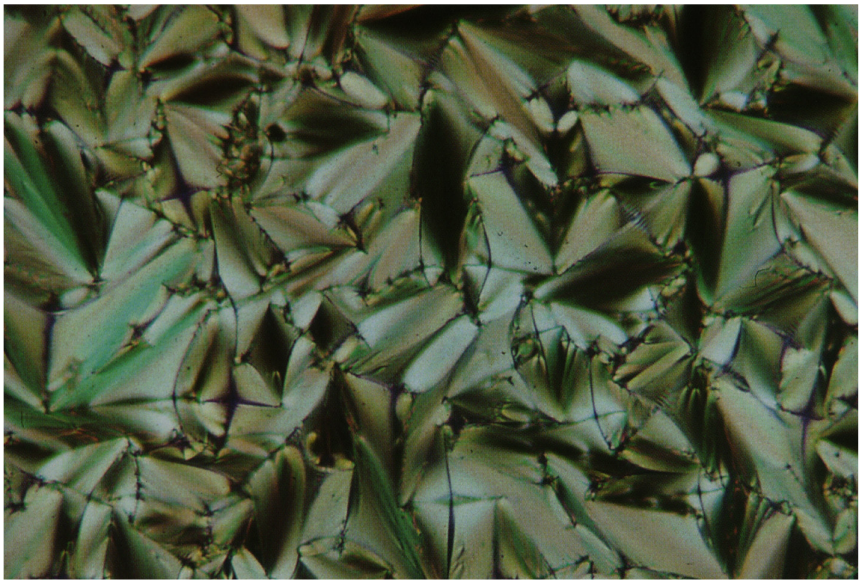


Abbildung 2.18: Fächerartige Textur eines smektischen Flüssigkristalls

Abbildung 2.18 zeigt die optisch-polarisationsmikroskopische Aufnahme eines thermotropen Flüssigkristalls, der eine relativ hohe Ordnung aufweist (smektisch). Hier besteht die Ordnung in der Richtungs- und Schwerpunktskorrelation bezüglich der Ausrichtung der Moleküle.
Auch hier ist bereits bei bloßer Betrachtung zu erkennen, dass der Ordnungsgrad höher ist als in Abbildung 2.17.

# 14. TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen, in deren Rahmen die EDX-Messungen durchgeführt wurden, wurden an einem CM30-ST der Firma Philips ausgeführt.

Das Auflösungsvermögen d (der Abstand, bei dem zwei Punkte gerade noch unterschieden werden können) eines Mikroskops ist gemäß Abbé

$$d = \frac{\lambda}{A_N}$$

$\lambda$ ist hier die Wellenlänge und $A_N = n \sin \alpha$, wobei n die Ordnung der gebeugten Strahlen anzeigt und $\alpha$ den Beugungswinkel angibt. Aus dieser Beziehung geht hervor, dass das Auflösungsvermögen mit sinkender Wellenlänge zunimmt. Um Dimensionen von wenigen Nanometern (wie im Falle mesostrukturierter Systeme) sichtbar zu machen, ist ein Transmissionselektronenmikroskop vonnöten.

Elektronen, welche gemäß DeBroglies Welle-Teilchen-Dualismus auch als Welle aufgefasst werden können, haben eine sehr viel kleinere Wellenlänge als sichtbares Licht. Das Prinzip und der Aufbau des Elektronenmikroskops ähneln dem des Lichtmikroskops (Abbildung 2.19).

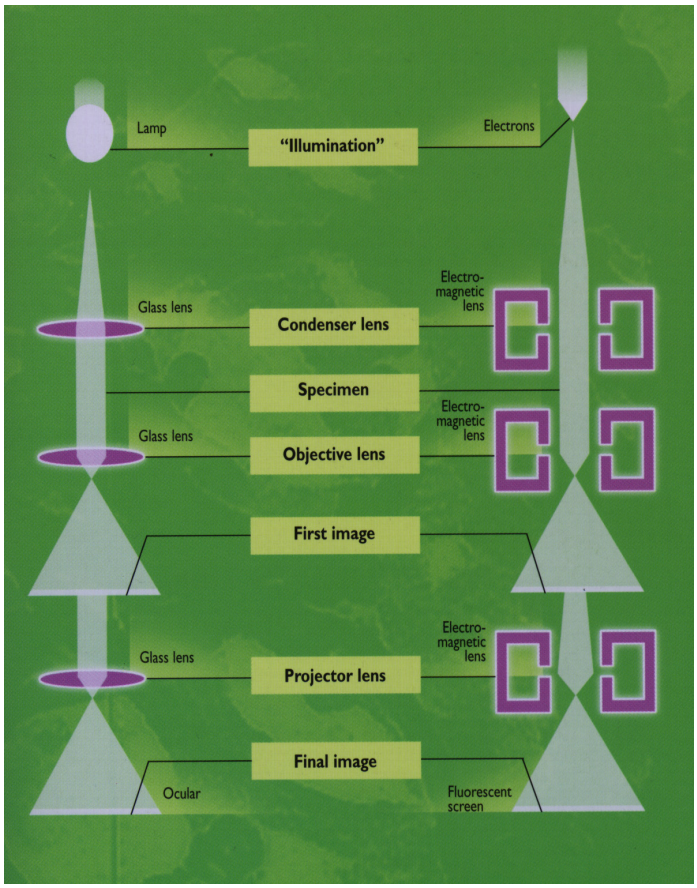



Abbildung 2.19: Schematischer Vergleich zwischen Licht- und Elektronenmikroskop[32]

Die zur mikroskopischen Aufnahme nötige Strahlung wird hier von Elektronen geliefert. Als Elektronenquelle dient eine Haarnadelelektrode, ein $LaB_6$-Kristall. Die Kathode (Filament) wird durch Stromzufuhr erhitzt, die Elektronen können das Material verlassen und werden durch die hohe Spannung (hier 300 kV) in Richtung der Anode beschleunigt. Direkt darunter

[32] FEI, *All You Wanted to Know about Electron Microscopy…*, ISBN 90-9007755-3

befindet sich der Wehnelt Zylinder, ein mit negativer Spannung belegter Zylinder, in dem ein cross-over der Elektronen stattfindet. Nur ein relativ kleiner Teil der Elektronen erreicht das Kondensorlinsensystem durch die kleine Blende, die sich in der Anode befindet.
Klassischerweise betrachtet man die Wellenlänge, die sich bei der Beschleunigungsspannung U ergibt, mit folgendem Zusammenhang:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\,e\,U\,m_0}}$$

Da bei den im Elektronenmikroskop verwendeten hohen Spannungen sich derartig große Geschwindigkeiten der Elektronen ergeben, dass die Ruhemasse $m_0$ nicht mehr der des beschleunigten Elektrons m entspricht, muss dieser Zusammenhang relativistisch betrachtet werden:

$$\lambda_r = \frac{h}{v\,m} \qquad v = c\sqrt{1\frac{1}{\left(\sqrt{\frac{e\,U}{m_0\,c^2}+1}\right)^2}}$$

Ein Kondensor lenkt und fokussiert den Elektronenstrahl auf die Probe. Als Linsen werden stromdurchflossene Spulen verwendet, deren Magnetfeld und somit deren Brennweite sich mit der Stromstärke ändert. Hinter der Probe wird mit Hilfe der Objektivlinse das hinter der Probe entstandene Bild auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht. Das ganze System befindet sich in einem Vakuum von etwa $10^{-6}$ Torr.

Ein Beispiel für eine hochauflösende Aufnahme einer MCM-48 Verbindung mittels Transmissionselektronenmikroskopie ist in Abbildung 2.20 gezeigt.

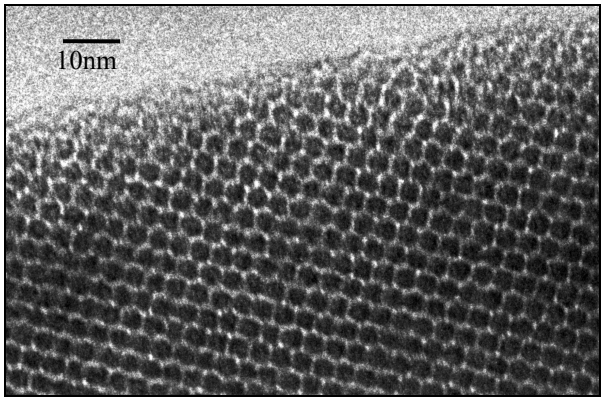


Abbildung 2.20: TEM-Aufnahme von MCM-48 Silica

Die hexagonale Symmetrie der Porenstruktur ist eindeutig zu erkennen, die hellen Bereiche zeichnen sich durch eine starke Streukraft gegenüber dem Elektronenstrahl aus.

Neben den mikroskopischen Anwendungen können mit einem Elektronenmikroskop auch weitere Methoden genutzt werden, wie z.B. die Analyse der energieaufgelösten Röntgenstrahlen (EDX = energy dispersive X-ray analysis), mit deren Hilfe man eine quantitative Bestimmung der einzelnen in der Probe enthaltenen Elemente durchführen kann.
Theoretische Grundlage hierfür ist der unter anderem auftretende Effekt, dass einzelne Elektronen des Elektronenstrahls in der Lage sind, Elektronen aus dem Atomverband der Probe herauszuschlagen. Die freiwerdende Lücke wird von Elektronen höherer Schalen aufgefüllt. Hierbei wird Energie in Form von Röntgenstrahlung freigesetzt, welche charakteristisch für jedes einzelne Element ist (charakteristische Röntgenstrahlung). Integration über das energieaufgelöste Spektrum ergibt den Mengenanteil des jeweiligen Elementes.

# 15. MIKROWELLENOFEN

Ein Teil der Synthesen wurden in dem Mikrowellengerät Mars 5 der Firma CEM in Teflonautoklaven durchgeführt. Je nach Reaktionsmenge konnte die Leistung wahlweise 300, 600 oder 1200 W betragen. Während der Reaktion wurde in einem Kontrollgefäß die Temperatur über die gesamte Synthesezeit kontrolliert.

Die meisten Mikrowellen besitzen eine Frequenz von 2.45 GHz, das entspricht einer Wellenlänge von 12.2 cm.
In der Mikrowellenspektroskopie werden Moleküle in der Gasphase gemessen. Das Mikrowellenspektrum eines Moleküls zwischen 3 und 60 GHz zeigt mehrere scharfe Banden, die sich aus dem Übergang zwischen verschiedenen Rotationszuständen ergeben:

Rotationsenergie $Ej = J(J + 1)h^2/8\pi I^2$

J Rotationsquantenzahl
I Trägheitsmoment
h Planck-Konstante

In Flüssigkeiten und Festkörpern können Moleküle nicht frei und unabhängig voneinander rotieren und die Banden werden zu breit, um noch beobachtet werden zu können. In solchen Systemen kann das so genannte „microwave dielectric heating“ stattfinden. Zu diesem Thema sind bereits einige Übersichtsartikel erschienen[33,34,35].

Beim der mikrowellengesteuerten Synthese wird sich die Eigenschaft einiger Flüssigkeiten zunutze gemacht, elektromagnetische Strahlung in Wärme umzusetzen. Befinden sich in einer Lösung geladene Teilchen, induziert man mit elektromagnetischer Strahlung eine Art Strom. Sind die Ladungsträger in irgendeiner Art und Weise gebunden, bewegen sie sich, bis eine Gegenkraft wirkt, so dass insgesamt eine dielektrische Polarisation, also Dipole, entstehen. Dieser Effekt bewirkt das Aufheizen der Probe, welches von der Frequenz und auch von der Leistung abhängig ist.

Dielektrische Polarisation
Ein Grund für den Heizeffekt liegt in der Fähigkeit des elektrischen Feldes, Polarisationen in Materialien zu induzieren, welche dem schnellen Richtungswechsel des elektrischen Feldes nicht folgen können. Die Gesamtpolarisation ist die Summe von mehreren Einzelkomponenten:

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i$$

$\alpha_e$: Polarisation der Elektronen
$\alpha_a$: Polarisation des Atomkerns
$\alpha_d$: Polarisation permanenter Dipole
$\alpha_i$: Polarisation an Grenzflächen

Bei dem oszillierenden Feld elektromagnetischer Strahlung hängt das Verhalten des Materials von dem zeitlichen Verhältnis der Ordnungs- und Unordnungsprozesse relativ zu der Fre-

[33] S.A. Galema, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, *26*, 233-238
[34] D.M.P. Mingos, D.R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, *21*, 1-47
[35] D. Copson, Microwave Heating, *AVI*, **1975**

quenz der Strahlung ab. Zeitlich gesehen sind die Polarisation und Depolarisation von $\alpha_e$ und $\alpha_a$ sehr viel schneller als die Mikrowellenfrequenz und tragen somit zu dem dielektrischen Heizeffekt nichts bei. Demgegenüber haben $\alpha_d$ und $\alpha_i$ eine der Mikrowellenfrequenz vergleichbare Dauer. Hier soll daher vor allem $\alpha_d$ diskutiert werden.
Polarisation von **permanenten Dipolen** findet z.B. bei $H_2O$-Molekülen aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten statt. Bei kleinen Frequenzen dauert die Änderung des elektrischen Feldes länger als die Dipole brauchen um darauf zu reagieren, so befinden sich die Dipole immer in Phase. Energie wird aufgenommen, um die Dipole in Phase zu halten oder um Dipole, die zufällig in Unordnung geraten sind, wieder in Phase zu bringen. Dieser Energieübertrag ist so gering, dass die Temperatur kaum steigt. Wenn die Frequenz sehr hoch ist, können die Dipole nicht auf den Wechsel reagieren. Da sie gar nicht rotieren, wird überhaupt keine Energie absorbiert und die Temperatur ändert sich gar nicht. Bei den Mikrowellen ist die Frequenz genau so hoch, dass sich die Dauer einer Phase im Bereich der Reaktionszeit der Dipole befindet. Die Polarisation liegt immer ein wenig hinter der Phase zurück. Wenn das elektrische Feld seine größte Stärke in einer Richtung hat, hat die Polarisation noch nicht das Maximum erreicht, sondern erst dann, wenn das Feld wieder am Abklingen ist. So wird immer Energie aufgenommen (maximaler Energieübertrag) und die Temperatur erhöht sich.

Zwei Parameter beschreiben die dielektrischen Eigenschaften von Materialien:
Die Dielektrizitätskonstante ε' beschreibt die Fähigkeit der Moleküle, durch ein elektrisches Feld polarisiert zu werden. Dieser Parameter hat bei kleinen Frequenzen den höchsten Wert, da hier am meisten Energie aufgenommen werden kann (weil jeder Richtungswechsel "mitgemacht" wird).

Der Dielektrizitätsverlust ε" beschreibt die Effektivität, mit der die Energie der elektromagnetischen Strahlung in Wärme umgewandelt werden kann. Dieser Faktor erreicht die maximale Größe, wenn ε' kleiner wird.

$$\varepsilon''/\varepsilon' = \tan \rho$$

tan ρ beschreibt die Fähigkeit eines Materials bei gegebener Frequenz und Temperatur, elektromagnetische Energie in Wärme umzuwandeln.
ε" hat sein Maximum zwar bei 20 GHz, die meisten Mikrowellen arbeiten aber bei 2,45 GHz. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Mikrowellen bei dem Maximum von ε" eine geringe Eindringtiefe besitzen.
Reaktionen, die sich diese Eigenschaften von Lösungsmitteln zunutze machen, sind alle Reaktionen in Lösungsmitteln mit kleiner Molmasse und großem Dipolmoment, wie z.B. $H_2O$, MeOH, EtOH oder in selteneren Fällen auch MeCN, DMF und $CH_2Cl_2$. Nicht polare organische Lösungsmittel sind ungeeignet, man kann aber durch Zusatz von Alkohol oder Wasser auch einen Effekt erreichen. Ebenso kann die Anwesenheit von Salzen in polaren Lösungsmitteln den dielektrischen Effekt sehr verstärken.

Die Vorteile durch Erhitzen mit Mikrowellen liegen im schnellen Erreichen der Reaktionstemperatur, der effektive Mischung der Reaktionsteilnehmer und der schnelleren Diffusion. Hierdurch kann man bei Zeolithen und Intercalationsverbindungen höhere Kristallinität erzeugen und man erreicht eine höhere Effektivität, da Mikrowellen nicht die Reaktionsgefäße mit erwärmen. Häufig werden die Mikrowellen sogar direkt von den Reaktanden und nicht in erster Linie vom Lösungsmittel absorbiert, dadurch ergeben sich unter Umständen andere Reaktionswege. Des Weiteren kann man die Reaktionsbedingungen (Temperaturprogramm, Druck) genau kontrollieren.

# 16. SYNTHESEN

**Mesostrukturierte Thiogermanate**

In einer bestimmten Menge Lösungsmittel (meist 9 g) wird eine entsprechende Menge Tensid durch Rühren bei Raumtemperatur oder durch leichtes Erwärmen gelöst. Eventuelle Zusätze werden nun gefolgt von der gewünschten Menge amorphem Germaniumdisulfid (meist 300 mg) unter Rühren zugegeben. Anschließend erfolgt die Einstellung des gewünschten pH-Wertes. Die Mischung wird in einen Autoklaven gegeben und für mindestens 24 h bei einer bestimmten Temperatur zur Reaktion in einen Ofen bzw. für mindestens 5 min in einen Mikrowellenofen gestellt. Die Reaktionsparameter sind den Tabellen 2.1 und 2.2 zu entnehmen.

| Nr. | Tensid | Zusatz | pH | Temp [°C] | Gew % | Kommentar |
|---|---|---|---|---|---|---|
| D100 | Plantacare | n | 1 | 100 | 10 | |
| D101 | Plantacare | n | 1 | 100 | 30 | |
| D102 | Plantacare | n | 1 | 120 | 10 | |
| D103 | Plantacare | n | 1 | 120 | 30 | |
| D104 | Plantacare | n | 1 | 140 | 10 | |
| D105 | Plantacare | n | 1 | 140 | 30 | |
| D106 | Stearinsäure | n | 3 | 100 | 10 | |
| D107 | Stearinsäure | n | 3 | 100 | 20 | |
| D108 | Dodecylsulfat | $BaCO_3$ | 3 | 100 | 10 | |
| D109 | Dodecylsulfat | $BaCO_3$ | 3 | 100 | 30 | |
| D110 | Dodecylsulfat | n | 3 | 100 | 10 | |
| D111 | Dodecylsulfat | n | 3 | 100 | 30 | |
| D112 | Laurinsäure | n | 7 | 120 | 10 | |
| D113 | Laurinsäure | n | 7 | 120 | 20 | |
| D114 | Laurinsäure | $Na_2S$ | 3 | 120 | 5 | |
| D115 | Laurinsäure | Na2S | 7 | 120 | 5 | |
| D116 | Dodecylsulfat | $Na_2S$ | 7 | 120 | 5 | |
| D117 | Dodecylsulfat | $Na_2S$ | 3 | 120 | 10 | |
| D118 | $C_{16}$TAB | n | 1 | 120 | 10 | |
| D119 | $C_{16}$TAB | n | 10 | 120 | 10 | |
| D120 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 120 | 10 | Besonderes Temperaturprogramm |
| D121 | $C_{16}$TAB | n | 1 | 120 | 10 | |
| D122 | $C_{16}$TAB | n | 10 | 120 | 10 | |
| D123 | $C_{12}$TAB | n | 10 | 120 | 10 | |
| D124 | $C_{14}$TAB | n | 10 | 120 | 10 | |
| D125 | $C_{18}$TAB | n | 10 | 120 | 10 | |
| D126 | $C_{16}$TAB | n | 10 | 120 | 10 | |
| D127 | $C_{16}$TAB | n | 10 | 120 | 10 | |
| D132 | $C_{16}$TAB | n | 1 | 120 | 10 | Edukte $GeO_2$ und $H_2S$ |
| D133 | $C_{16}$TAB | n | 7 | 120 | 10 | Edukte $GeO_2$ und Thioacetamid |
| D134 | $C_{16}$TAB | n | n | RT | 10 | Lömi Glycerin, Edukte $Ge(OCH_3)_4$ und $H_2S$ |
| D140 | $C_{16}$TAB | MnS | 7 | 120 | 10 | |
| D141 | $C_{16}$TAB | MnS | 7 | 120 | 10 | |
| D142 | $C_{16}$TAB | n | 7 | 80 | 10 | |
| D143 | n | n | 7 | 80 | n | kein Tensid |
| D144 | $C_{16}$TAB | n | 7 | 120 | 10 | |
| D145 | n | n | 7 | 120 | n | kein Tensid |
| D146 | $C_{16}$TAB | n | 7 | 100 | 10 | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| D147 | n | n | 7 | 100 | n | kein Tensid |
| D148 | $C_{16}$TAB | n | 7 | 60 | 10 | |
| D149 | n | n | 7 | 60 | n | kein Tensid |
| D150 | $C_{16}$TAB | $EuCl_2$ | 7 | 120 | 10 | |
| D151 | $C_{16}$TAB | $Eu_2O_3$ | 7 | 120 | 10 | |
| D152 | $C_{16}$TAB | n | 14--1 | 80 | 10 | |
| D153 | $C_{16}$TAB | n | 14--1 | 80 | 10 | |
| D154 | $C_{16}$TAB | FeS | 7 | 120 | 10 | |
| D155 | $C_{16}$TAB | FeS | 7 | 120 | 10 | |
| D156 | Bolatensid | n | 7 | 80 | 5 | |
| D157 | Bolatensid | n | 7 | 80 | 3 | |
| D158 | Bolatensid | n | 7 | 80 | 1 | |
| D159 | $C_{16}$TAB | n | 14--1 | 80 | 10 | |
| D160 | $C_{16}$TAB | CoS | 7 | 120 | 10 | |
| D161 | $C_{16}$TAB | CoS | 7 | 120 | 10 | |
| D162 | $C_{16}$TAB | n | 14--1 | 80 | 10 | |
| D163 | $C_{16}$TAB | n | 14--1 | 80 | 10 | |
| D164 | $C_{16}$TAB | n | 14--1 | 80 | 10 | |
| D165 | $C_{16}$TAB | n | 14--1 | 80 | 10 | |
| B1 | $B_{16}$DAC | n | 3 | 100 | 5 | |
| B2 | $B_{16}$DAC | n | 3 | 100 | 10 | |
| B3 | $B_{16}$DAC | n | 4 | 100 | 15 | |
| B4 | $B_{16}$DAC | n | 4 | 100 | 20 | |
| B5 | $B_{16}$DAC | n | 4 | 100 | 25 | |
| B6 | $B_{16}$DAC | n | 3 | 60 | 5 | |
| B7 | $B_{16}$DAC | n | 4 | 60 | 10 | |
| B8 | $B_{16}$DAC | n | 3 | 60 | 15 | |
| B9 | $B_{16}$DAC | n | 3 | 60 | 20 | |
| B10 | $B_{16}$DAC | n | 4 | 60 | 25 | |
| B11 | $B_{16}$DAC | n | 3 | 90 | 10 | |
| B12 | $B_{16}$DAC | n | 3 | 90 | 10 | |
| B13 | $B_{16}$DAC | n | 3 | 100 | 10 | |
| B14 | $B_{18}$DAC | n | 3 | 90 | 10 | |
| B15 | $B_{18}$DAC | n | 3 | 90 | 10 | |
| B16 | $B_{18}$DAC | n | 3 | 100 | 10 | |
| B17 | $B_{18}$DAC | n | 3 | 100 | 2,5 | |
| B18 | $B_{18}$DAC | n | 3 | 100 | 5 | |
| B19 | $B_{18}$DAC | n | 3 | 100 | 7,5 | |
| B20 | $B_{18}$DAC | n | 3 | 100 | 10 | |
| B21 | $B_{18}$DAC | n | 3 | 100 | 12,5 | |
| B22 | $B_{18}$DAC | n | 3 | 100 | 15 | |
| B23 | $B_{18}$DAC | n | 3 | 100 | 17,5 | |
| B24 | $B_{18}$DAC | n | 3 | 100 | 20 | |
| A1 | Hexadecylamin | n | 7 | 120 | 5 | |
| A2 | Hexadecylamin | n | 7 | 120 | 5 | |
| G1 | $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | n | 3 | 120 | 5 | |
| G2 | $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | n | 3 | 120 | 5 | |
| G3 | $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | n | 3 | 120 | 5 | |
| G4 | $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | n | 3 | 120 | 5 | |
| G5 | $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | n | 3 | 110 | 10 | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| G6 | $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | n | 3 | 110 | 5 | |
| G7 | $C_{16\text{-}12\text{-}16}$ | n | 3 | 110 | 5 | |
| G9 | $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | n | 3 | 140 | 10 | |
| G10 | $C_{16\text{-}8\text{-}16}$ | n | 3 | 140 | 10 | |
| G11 | $C_{16\text{-}10\text{-}16}$ | n | 3 | 140 | 10 | |
| G12 | $C_{16\text{-}12\text{-}16}$ | n | 3 | 140 | 2 | |
| Z1 | $C_{16}$TAB | $Na_2S$ | 9 | 120 | 15 | |
| Z2 | $C_{16}$TAB | $Na_2S$ | 3 | 120 | 15 | |
| Z3 | $C_{16}$TAB | $FeSO_4/Na_2S$ | 3 | 120 | 15 | |
| Z4 | $C_{16}$TAB | $FeSO_4/Na_2S$ | 3 | 120 | 15 | |
| Z5 | $C_{16}$TAB | $Mn(CH_3COO)_2/Na_2S$ | 3 | 120 | 15 | |
| Z6 | $C_{16}$TAB | $Mn(CH_3COO)_2/Na_2S$ | 3 | 120 | 15 | |
| Z7 | $C_{16}$TAB | $Na_2S$ | 9 | 150 | 10 | |
| Z8 | $C_{16}$TAB | $Na_2S$ | 9 | 150 | 10 | |
| Z9 | $C_{16}$TAB | $Mn(CH_3COO)_2$ | 3 | 150 | 10 | |
| Z10 | $C_{16}$TAB | $Mn(CH_3COO)_2$ | 3 | 150 | 10 | |
| N1 | $C_{16}$TAB | $Na_2S$ | 5 | 120 | 15 | |
| N2 | $C_{16}$TAB | $Na_2S$ | 4 | 120 | 15 | |
| N3 | $C_{16}$TAB | $Na_2S$ | 9 | 120 | 15 | |
| N4 | $C_{16}$TAB | $Na_2S$ | 9 | 120 | 15 | |
| N5 | $C_{16}$TAB | $Na_2S$ | 9 | 120 | 15 | |
| N6 | $C_{16}$TAB | $Na_2S$ | 9 | 120 | 15 | |
| N7 | $C_{16}$TAB | $Na_2S$ | 9 | 120 | 15 | |
| N8 | $C_{16}$TAB | $Na_2S$ | 9 | 120 | 15 | |
| E1 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 120 | 10 | Ge und S elementar eingesetzt |
| E2 | $B_{16}$DAC | n | 3 | 120 | 10 | Ge und S elementar eingesetzt |
| E3 | $C_{16}$TAB | n | 4 | 120 | 10 | Ge und S elementar eingesetzt |
| E4 | $B_{16}$DAC | n | 3 | 120 | 10 | Ge und S elementar eingesetzt |
| E5 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 120 | 10 | Ge und S elementar eingesetzt |
| E6 | $C_{16}$TAB | n | 4 | 120 | 10 | Ge und S elementar eingesetzt |
| E7 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 120 | 20 | Ge und S elementar eingesetzt |
| E8 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 120 | 20 | Ge und S elementar eingesetzt |
| E9 | $C_{16}$TAB | n | 4 | 120 | 10 | Ge und S elementar eingesetzt |
| E10 | $C_{16}$TAB | n | 4 | 120 | 10 | Ge und S elementar eingesetzt |
| Et1 | $C_{16}$TEAB | n | 3 | 120 | 10 | |
| Et2 | $C_{16}$TEAB | n | 3 | 120 | 10 | |
| P1 | PEO | n | 2 | 120 | 10 | Tensid: Tergitol 15-2-12 |
| P2 | PEO | n | 2 | 120 | 30 | Tensid: Tergitol 15-2-12 |
| P3 | PEO | n | 6 | 85 | 10 | Tensid: Tergitol 15-2-12 |
| P4 | PEO | n | 6 | 85 | 20 | Tensid: Tergitol 15-2-12 |
| P5 | PEO | n | 6 | 85 | 30 | Tensid: Tergitol 15-2-12 |
| P6 | PEO | n | 6 | 85 | 40 | Tensid: Tergitol 15-2-12 |
| P7 | PEO | n | 6 | 85 | 50 | Tensid: Tergitol 15-2-12 |
| P8 | PEO | n | 6 | 90 | 5 | Tensid: Tergitol 15-2-12 |
| P9 | PEO | n | 6 | 100 | 5 | Tensid: Tergitol 15-2-12 |
| P10 | PEO | n | 6 | 100 | 10 | Tensid: Tergitol 15-2-12 |
| P11 | PEO | n | 6 | 100 | 30 | Tensid: Tergitol 15-2-12 |
| HS1 | Hexadecylamin | n | 7 | RT | 5 | Lösungsm. Ethanol, Edukte $Ge(OCH_3)_4 + H_2S$ |
| HS2 | $C_{16}$TAB | n | 7 | RT | 10 | Lösungsm. Ethanol, Edukte $Ge(OCH_3)_4 + H_2S$ |
| F1 | $C_{16}$TAB | n | n | 120 | 10 | Lösungsmittel Formamid |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| F2 | $C_{16}$TAB | n | n | 140 | 10 | Lösungsmittel Formamid |
| Me1 | $C_{16}$TAB | n | n | 120 | 13 | Lösungsmittel Methanol |
| Me2 | $C_{16}$TAB | | n | 150 | 13 | Ge und S elementar eingesetzt |
| Me3 | $C_{16}$TAB | | n | 150 | 13 | Sn und S elementar eingesetzt |

Tabelle 2.1: Nummerierte Ansätze im Ofen mit Variation der Tenside / Zusätze / pH-Werte / Temperatur (alles im Lösungsmittel Wasser, wenn nicht anders angegeben), Nomenklatur siehe Anhang C

| | **Tensid** | **Zusatz** | **pH** | **Temp [°C]** | **Zeit [h]** | **Gew%** | **Kommentar** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| M100 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 120 | 2 | 10 | |
| M101 | $C_{16}$TAB | n | 7 | 120 | 2 | 10 | |
| M102 | $C_{16}$TAB | n | 7 | 140 | 2 | 10 | |
| M103 | $C_{16}$TAB + $GeO_2$ | n | 7 | 140 | 2 | 10 | $GeO_2$ und S |
| M104 | n | n | 7 | 140 | 2 | n | $GeO_2$ und S |
| M105 | $C_{16}$TAB | n | 7 | 140 | 2 | 10 | $SnS_2$ statt $GeS_2$ |
| M106 | n | $H_2SO_4$ | 1 | 140 | 2 | n | $GeO_2$ und S |
| M107 | $C_{16}$TAB | n | 7 | 140 | 2 | 10 | $GeO_2$ statt $GeS_2$ |
| M108 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 2 | 10 | |
| M109 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 2 | 10 | $Cs_4Ge_4S_{10}$ statt $GeS_2$ |
| M110 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 2 | 10 | |
| M111 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 2 | 10 | |
| M112 | $C_{16}$TAB | n | 7 | 140 | 2 | 10 | |
| M113 | $C_{16}$TAB | n | n | 140 | 2 | 10 | Lösungsmittel Glycerin |
| M114 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 8 | 10 | |
| M115 | $C_{16}$TAB | $Na_2S$ | 3 | 140 | 8 | 10 | |
| M116 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 6 | 10 | |
| M117 | $C_{16}$TAB | $Mn(CH_3COO)_2$ | 3 | 140 | 6 | 10 | |
| M118 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 4 | 10 | |
| M119 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 4 | 10 | |
| M120 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 2 | 10 | |
| M121 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 2 | 10 | |
| M122 | $C_{16}$TAB | n | 7 | 140 | 1 | 10 | |
| M123 | $C_{16}$TAB | n | 7 | 140 | 1 | 10 | |
| M124 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 0,5 | 10 | |
| M125 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 0,5 | 10 | |
| M126 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 6 | 10 | |
| M127 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 6 | 10 | |
| M128 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 2 | 10 | |
| M129 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 2 | 10 | |
| M130 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 2 | 5 | |
| M131 | $C_{16}$TAB | n | 3 | 140 | 2 | 5 | |
| M132 | $C_{14}$TAB | n | 3 | 120 | 7 | 10 | |
| M133 | $C_{14}$TAB | n | 3 | 120 | 7 | 10 | |
| M134 | $C_{12}$TAB | n | 3 | 120 | 7 | 10 | |
| M135 | $C_{12}$TAB | n | 3 | 120 | 7 | 10 | |
| M136 | $C_{16}$TEAB | n | 7 | 120 | 7 | 5 | |
| M137 | $C_{16}$TAB | TMABr | 7 | 120 | 7 | 10 | |
| M138 | $C_{16}$TAB | TMABr | 7 | 120 | 7 | 10 | |
| M139 | $C_{16}$TAB | TMABr | 7 | 120 | 7 | 10 | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| M140 | $C_{16}TAB$ | n | 3 | 120 | 7 | 10 | |
| M141 | $C_{16}TAB$ | n | 3 | 120 | 7 | 10 | |
| M142 | $C_{16}TAB$ | n | 7 | 120 | 7 | 10 | |
| M143 | $C_{16}TAB$ | TMABr | 3 | 120 | 7 | 10 | |
| M144 | $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | n | 3 | 120 | 7 | 10 | |
| M145 | $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | n | 3 | 120 | 7 | 10 | |
| M146 | $C_{16}TAB$ | $Mn(CH_3COO)_2$ | 3 | 120 | 7 | 10 | |
| M147 | $C_{16}TAB$ | $Mn(CH_3COO)_2$ | 3 | 120 | 7 | 10 | |
| D128 | $C_{16}TAB$ | S | 7 | 140 | 2 | 5 | |
| D129 | $C_{16}TAB$ | $Mn(CH_3COO)_2$ | 7 | 140 | 4 | 10 | |
| D130 | $C_{16}TAB$ | Thioacetamid | | 120 | 2 | 10 | $GeO_2$ statt $GeS_2$ |
| D131 | $C_{16}TAB$ | Thioharnstoff | | 120 | 2 | 10 | $GeO_2$ statt $GeS_2$ |

Tabelle 2.2: Nummerierte Ansätze in der Mikrowelle mit Variation der Tenside / Zusätze / pH-Werte / Temperatur (alles im Lösungsmittel Wasser, wenn nicht anders angegeben), Nomenklatur siehe Anhang C

**Vierkerniges Thiogermanat $Cs_4Ge_4S_{10} \cdot 3\ H_2O$**

Das vierkernige Thiogermanat wird durch die Umsetzung des Cäsiumsulfids $Cs_2S$ mit $GeS_2$ in wässriger Lösung und anschließende Ausfällung in Aceton erhalten. In eine Lösung von 3 g (20 mmol) CsOH in 10 ml $H_2O$ wird unter Luftausschluss bis zur Sättigung $H_2S$ eingeleitet. Unter Rühren werden bei 70-80 °C portionsweise insgesamt 3,42g (25 mmol) $GeS_2$ hinzugefügt. Nach einstündiger Reaktionsdauer und Abkühlen wird die Lösung abfiltriert und in Aceton gegossen, wobei sich das Salz abscheidet. Falls dies nicht sofort geschieht, sollte mehr Aceton hinzugefügt werden. Das Aceton wird abdekantiert, der Festkörper in wenig Wasser aufgenommen und durch Eindunsten an der Luft zur Kristallisation gebracht. Die Ausbeute beträgt 96%.

**Zweikerniges Thiogermanat $Na_4Ge_2S_6\ 14 \cdot H_2O$**

Das zweikernige Thiogermanat wird durch Umsetzung des Natriumsulfids in stöchiometrischer Menge mit $GeS_2$ und anschließende Ausfällung in Aceton dargestellt. 6,85 g (50 mmol) $GeS_2$ werden unter leichtem Erwärmen portionsweise in einer Lösung von 12,0 g (50 mmol) $Na_2S \cdot 9H_2O$ in 20 ml $H_2O$ aufgelöst. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 7,5-8,0 ein. Die filtrierte schwach gelbliche Lösung wird in 500 ml Aceton gegossen, wobei sich das Salz abscheidet. Nach Abdekantieren des Acetons wird der Feststoff in wenig Wasser aufgenommen und im Exsikkator unter $H_2S$-Atmosphäre zur Kristallisation gebracht. Das erhaltene Dimer ist stark hygroskopisch. Die Ausbeute beträgt 93%.

**Einlagerungsverbindungen**

Etwa 150 mg MCM-48 Silica wurden zusammen mit 1.00 g $SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$ in 5 ml $H_2O$ eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, danach wurde der entstandene Feststoff abzentrifugiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Zur Umsetzung des Zinnchlorids zum Zinnsulfid innerhalb der Poren wurde das getrocknete Produktes für mehrere Minuten einem $H_2S$-Strom ausgesetzt, wobei sich das zunächst weiße Produkt gelb färbte.

# 17. EXTRAKTIONEN

Die verschiedenen Versuche, die mesostrukturierten Thiogermanate zu extrahieren, ergaben, dass die erfolgreichste Methode folgendermaßen funktioniert. Etwa 500 mg der mesostrukturierten Thiogermanate wurden in einer Lösung von 1 ml konzentrierter Salzsäure in 10 ml absolutiertem Ethanol etwa eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und danach noch eine Stunde stehen gelassen. Der verbliebene Feststoff wurde mit absolutiertem Ethanol gewaschen, abfiltriert und an der Luft getrocknet.

| | Extraktionsmittel | Dauer [h] |
|---|---|---|
| M17 | 5 ml $H_2O$, 5 ml Ethanol, 1 ml $CH_3COOH$ | 1 |
| M18 | 5 ml $H_2O$, 5 ml Ethanol, 1 ml $CH_3COOH$ | 2 |
| M19 | 5 ml $H_2O$, 5 ml Ethanol, 1 ml $CH_3COOH$ | 3 |
| M20 | 5 ml $H_2O$, 5 ml Ethanol, 1 ml $CH_3COOH$ | 17 |
| M32 | 15 ml Ethanol, 0.1 g NaCl | 1 |
| M37 | 20 ml Ethanol, 1 g NaCl | 1 |
| M36 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 2 |
| G3 | 10 ml Ethanol, 1 g NaCl, 1 ml HCl | 2 |
| M34 | 10 ml Ethanol, 1 g NaCl, 1 ml HCl | 2 |
| M29 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 2 |
| M38 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 21 |
| M15 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 2 |
| F1 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 1 |
| M115 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 1 |
| M117 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 1 |
| M132 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 1 |
| M134 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 1 |
| M133 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 24 |
| M135 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 24 |
| M138 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 24 |
| M139 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 24 |
| M136 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 2 |
| M137 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 2 |
| D152 | 10 ml $H_2O$, 1 ml HCl | 1 |
| D153 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 2 |
| D159 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 1 |
| D162 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 1 |
| D163 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 1,5 |
| D164 | 10 ml Ethanol, 1 ml HCl | 2 |

Tabelle 2.3: Extraktionsversuche für die angegebene Dauer mit den angegebenen Extraktionsmitteln bei Raumtemperatur

# III. UNTERSUCHUNGEN AN MESOSTRUKTURIERTEN THIOGERMANATEN

## 1. UNTERSUCHUNGEN AN MESOSTRUKTURIERTEN THIOGERMANATEN

### 1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

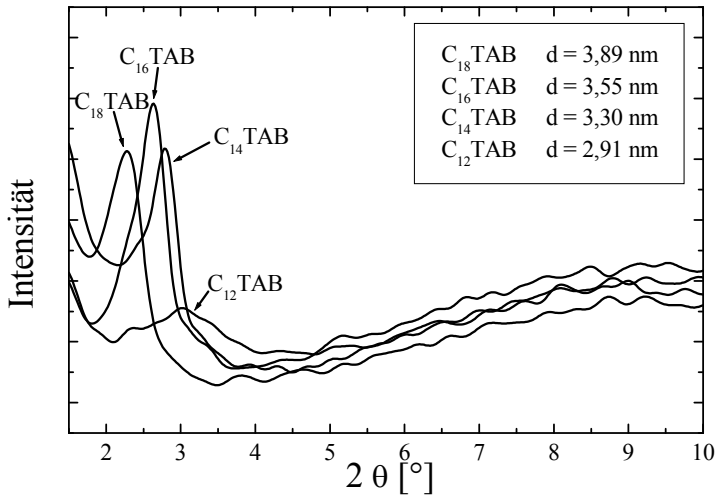



Abbildung 3.1: Röntgenpulverdiagramm von mesostrukturierten Thiogermanaten dargestellt mit $C_{12}$TAB, $C_{14}$TAB, $C_{16}$TAB und $C_{18}$TAB als Strukturdirektor

Die Verwendung von Alkyltrimethylammoniumbromiden verschiedener Kettenlängen führt zu mesostrukturierten Produkten mit Reflexen unterschiedlicher d-Werte (Abbildung 3.1). Der d-Wert des ersten Reflexes entspricht im Falle lamellarer Verbindungen, welche zwischen den anorganischen Schichten eine Doppelschicht Tensid (all-trans) enthalten, direkt dem Schichtabstand. Es ist daher davon auszugehen, dass sich die Verlängerung der Tensidkettenlänge unmittelbar auf diesen Schichtabstand auswirkt.

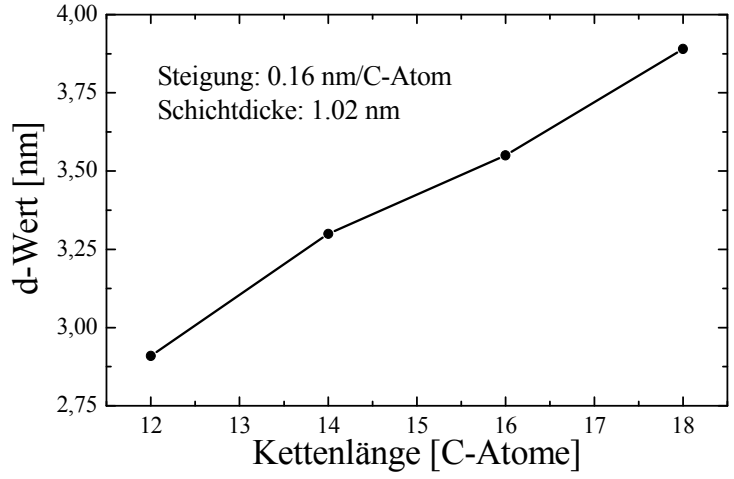



Abbildung 3.2: Auftragung der Kettenlänge der verwendeten Alkyltrimethylammoniumbromide gegen die d-Werte der entstandenen mesostrukturierten Thiogermanate

Gegeneinander aufgetragen, ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit einer Steigung von 0.16 nm/C-Atom. Extrapoliert man die Funktion zu einer gedachten Kettenlänge von Null, erhält man die Schichtdicke der anorganischen Schicht inklusive der Kopfgruppe (davon ausgehend, dass der lineare Zusammenhang für den gesamten Bereich gilt).

Anhand der ermittelten Steigung kann eine Aussage gemacht werden über die Anordnung der Tenside innerhalb der organischen Schicht der Kompositverbindung[36]. Eine gewöhnliche Doppelschicht würde eine Steigung von 2.52 Å/C-Atom aufweisen, während eine ineinander verzahnte Doppelschicht (all-trans) einen Wert von 1.25 Å/C-Atom hätte. Der hier vorliegende Wert von 1.60 Å/C-Atom kann dementsprechend auf eine halbverzahnte oder auch schräggestellte Anordnung der Tensidketten hindeuten (Abbildung 3.3).

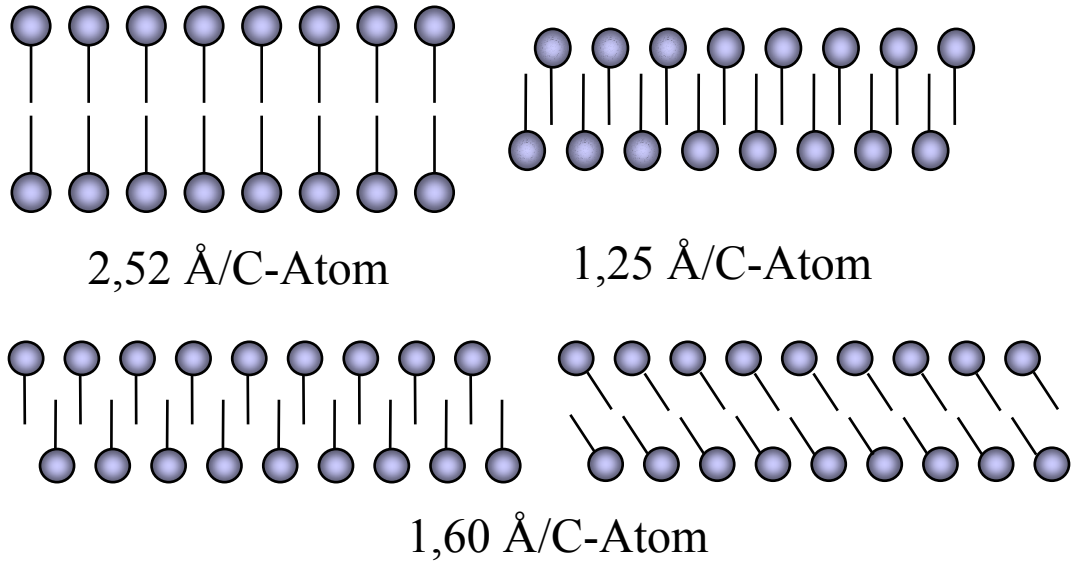



Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Anordnung der Tensidketten

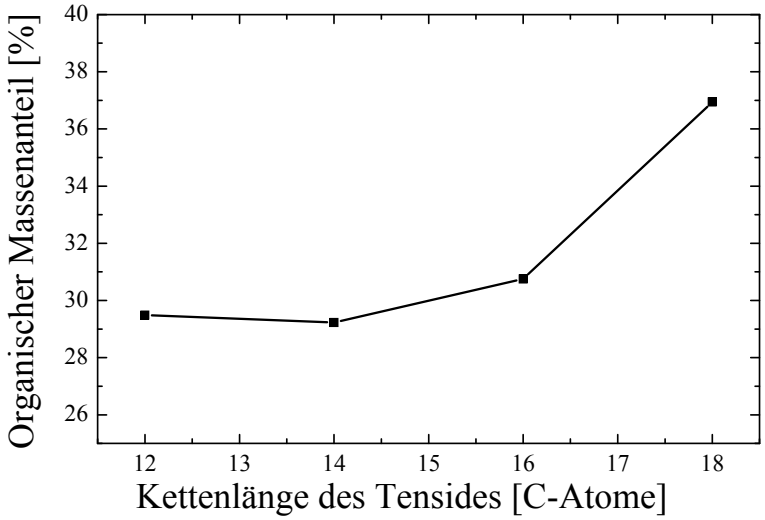



Abbildung 3.4: Auftragung der Kettenlänge der verwendeten Alkyltrimethylammoniumbromide gegen organischen Massenanteil entstandenen mesostrukturierten Thiogermanate

Die Auswertung der Elementaranalysen zeigt den Trend zu höheren organischen Anteilen mit steigender Tensidkettenlänge. Die Anzahl der eingebauten Tensidmoleküle bleibt dementsprechend ansatzweise konstant.

[36] A. Weiss, *Organic Geochemistry*, Springer Verlag, Berlin, **1969**, 737

## 1.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

In welcher Form die Germanium/Schwefel-Verbindung innerhalb der anorganischen Schicht vorliegt, kann durch Röntgenpulverdiffraktometrie nicht geklärt werden, da man dort nur erkennen kann, ob und in welcher Art sich Mesostrukturen, wie z.B. lamellare, hexagonale oder kubische Phasen ausgebildet haben. Die eigentliche Germanium/Schwefel-Verbindung zeigt zwar eine Nah-, aber keine Fernordnung und ist somit röntgenamorph.
Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Ge-K-Kante wird daher herangezogen, um die Nahordnung innerhalb der anorganischen Schicht aufzuklären.

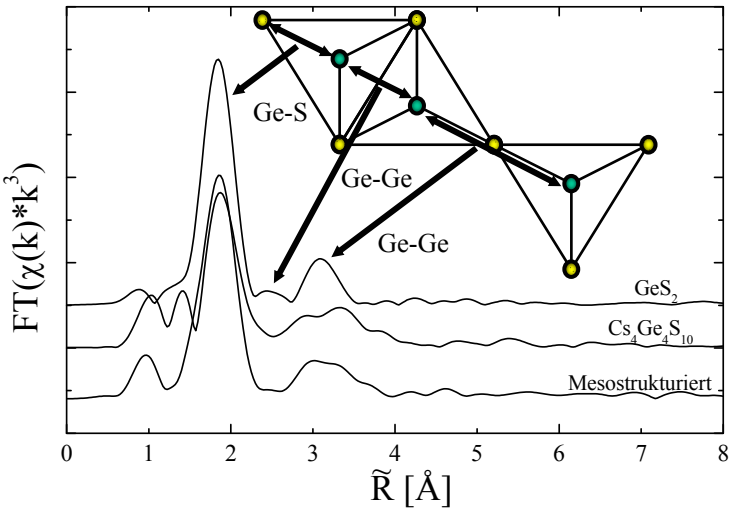



Abbildung 3.5: $FT(\chi(k))k^3$ der Ge-S bzw. Ge-Ge Koordinationssphären von amorphem $GeS_2$, $Cs_4Ge_4S_{10}$ und mesostrukturiertem Thiogermanat

Es gibt prinzipiell zwei verschiedene Möglichkeiten der Anordnung bezüglich der Germanium- und Schwefelatome. Das Germanium ist immer tetraedrisch von Schwefel umgeben, aber diese Tetraeder können kanten- oder eckenverknüpft vorliegen. Dadurch ergeben sich fast immer die gleichen Germanium-Schwefel-Abstände, aber es können zwei verschiedene Germanium-Germanium-Abstände auftreten, wie es schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt ist.

In der radialen Verteilungsfunktion (nicht phasenkorrigiert) in Abbildung 3.5 sieht man die nächsten Koordinationssphären des Ge-Absorberatoms an der Position R = 0. Im Abstand von 2.22 Å erscheint die Ge-S-Koordinationssphäre, zwischen 3.00 Å und 3.60 Å kommen dann die verschiedenen Ge-Ge-Koordinationssphären, der kürzere Abstand (3.00 Å) wird durch die Kantenverknüpfung zweier Tetraeder, der längere (3.50 – 3.60 Å) durch deren Eckenverknüpfung verursacht.
Kantenverknüpfte Tetraeder können nur im amorphen Germaniumdisulfid gefunden werden, das vierkernige Thiogermanat $Cs_4Ge_4S_{10}$ (Abbildung 3.12) enthält erwartungsgemäß nur eckenverknüpfte Tetraeder, ebenso wie die mesostrukturierte Verbindung.
Die Koordinationszahlen der ersten Germanium-Schwefel-Schale betragen für alle Verbindungen etwa vier, die Koordinationszahlen für die durch Eckenverknüpfung entstandenen Germanium-Germanium-Schalen liegt bei 2.27 für das Germaniumdisulfid, bei 4.23 für $Cs_4Ge_4S_{10}$ und bei 2.72 für die mesostrukturierte Verbindung (Tabelle 3.1). Die Verknüpfungsrate der einzelnen Tetraeder ist dementsprechend bei dem amorphen Germaniumdisulfid am geringsten, höher bei der mesostrukturierten Verbindung und das kristalline vierkernige Thiogermanat besitzt erwartungsgemäß die höchste Verknüpfungsrate, da immer vier Tetraeder zu einem adamantanartigen Gerüst verbunden sind.

Die beiden unterschiedlichen Ge-Ge-Abstände im $Cs_4Ge_4S_{10}$, die in der Radialverteilung zu erkennen sind, entstehen wahrscheinlich durch eine leichte Verzerrung innerhalb des Adamantangerüstes.

| | **Ge-S** | | **Ge-Ge kantenverknüpft** | | **Ge-Ge eckenverknüpft** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **N** | **R [Å]** | **N** | **R [Å]** | **N** | **R [Å]** |
| $GeS_2$ | 4.22 | 2.22 | 0.39 | 3.00 | 2.27 | 3.53 |
| $Cs_4Ge_4S_{10}$ | 4.00 | 2.23 | - | - | 4.23 | 3.59 |
| Mesostruktur | 3.92 | 2.23 | - | - | 2.72 | 3.53 |
| $\alpha$-$GeS_2$[37] | 4.00 | 2.22 | 0.50 | 2.92 | 3.00 | 3.41 |
| $GeS_2$-Glas[37] | 3.84 | 2.22 | 0.30 | 2.93 | 1.83 | 3.44 |

Tabelle 3.1: Verfeinerte EXAFS-Parameter (Koordinationszahl N, Abstand R), erhalten aus dem Anfitten der rücktransformierten Koordinationssphären, verglichen mit Literaturdaten

Der Vergleich von $GeS_2$, $Cs_4Ge_4S_{10}$ und einem mesostrukturierten Thiogermanat mit den Literaturdaten des kristallinen $\alpha$-$GeS_2$ und denen eines amorphen $GeS_2$-Glases zeigt, dass die erhaltenen Werte für Abstand und Koordinationszahl recht einheitlich sind. Weiterhin kann die Anwesenheit von ecken- und kantenverknüpften $GeS_4$-Tetraedern in den entsprechenden Verbindungen eindeutig nachgewiesen und ansatzweise quantifiziert werden.

[37] P. Armand, A. Ibanez, H. Dexpert, E. Philippot, *J. Non-Crystalline Solids*, **1992**, *139*, 137-145

## 1.3 Ramanspektroskopie

Trotz aller Erkenntnisse ist eine vollständige Aufklärung der entstandenen Spezies mit der Röntgenabsorptionspektroskopie alleine nicht möglich. Es kann zwar die Anwesenheit von kanten- und eckenverknüpften Tetraedern untersucht werden, da aber weiter entfernte Koordinationssphären sehr schwach ausgeprägt sind, kann nur die Nahordnung, d.h. die ersten drei Koordinationssphären, bestimmt werden. Dies liefert keine Aussage über eventuell vorhandene größere $Ge_xS_y$-Baueinheiten.
Daher wurde die Ramanspektroskopie als weitere Methode herangezogen.

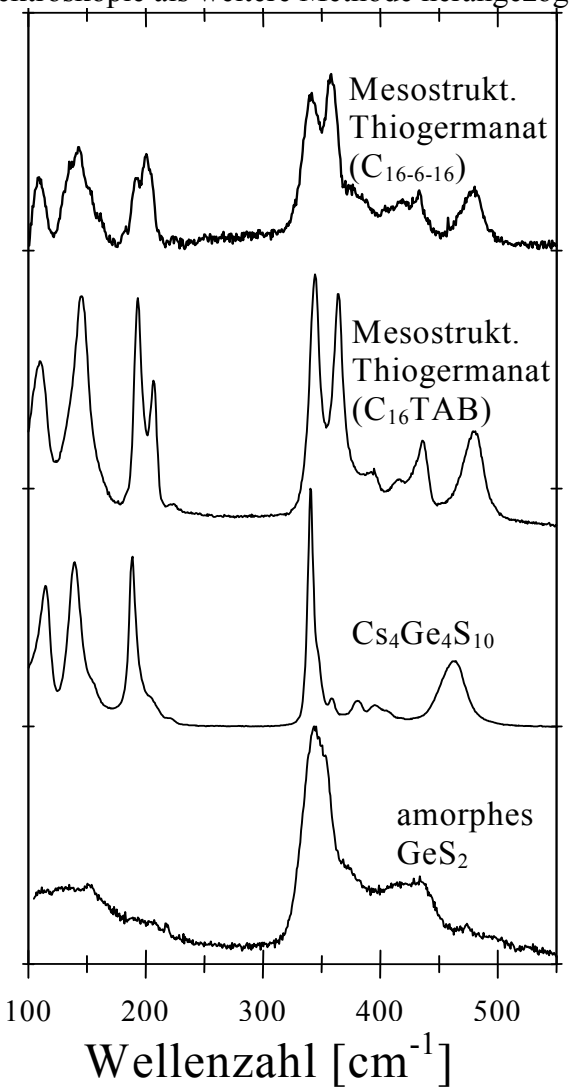



Abbildung 3.6: Ramanspektren von amorphem $GeS_2$, $Cs_4Ge_4S_{10}$, mesostrukturiertem Thiogermanat dargestellt mit Hexadecyltrimethylammoniumbromid und dem Geminitensid $C_{16\text{-}6\text{-}16}$

Der Vergleich der in Abbildung 3.6 gezeigten Ramanspektren zeigt die unterschiedlichen Ordnungsgrade, die schmaleren Banden des vierkernigen Thiogermanats und des mesostrukturierten Thiogermanats ($C_{16}$TAB) zeigen die höchste Ordnung.
Die Bande um 480 $cm^{-1}$, welche nur bei $GeS_2$ nicht zu sehen ist, repräsentiert die so genannte Apexschwingung des Adamantangerüstes[38] (Abbildung 3.12). Weitere Banden, die nur in den Spektren der mesostrukturierten Thiogermanate zu finden sind (208, 364, 438 $cm^{-1}$), repräsentieren die verschiedenen Verknüpfungen zwischen den einzelnen $Ge_4S_{10}$-Einheiten[39].

[38] S. Pohl, B. Krebs, *Z. anorg. Allg. Chem*., **1976**, *424*, 265
[39] M. J. Mac Lachlan, S. Petrov, R. L. Bedard, I. Manners, G. A. Ozin, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 2186

Offensichtlich werden also aus dem amorphen Germaniumdisulfid während des Prozesses der Bildung der Mesostruktur miteinander vernetzte adamantanartige $Ge_4S_{10}$-Einheiten aufgebaut. Die strukturdirigierende Wirkung scheint bei CTAB größer zu sein als bei $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ (siehe Kapitel IV.1.3), da die einzelnen Banden hier viel verrauschter und weniger stark ausgeprägt sind.

| | a | b | c | d |
|---|---|---|---|---|
| $GeS_2$ | 344 | - | - | - |
| $Cs_4Ge_4S_{10}$ | 341 | - | - | 464 |
| Mesostr. Thiogermanat | 340 | 359 | 432 | 470 |

Tabelle 3.2: Liste der auftretenden Ramanbanden (a: $\nu_1A_1$ Streckschwingung $GeS_4$, b: Verknüpfung zwischen zwei $GeS_4$, c: S-S Streckschwingung, d: $Ge_4S_{10}$-Apexschwingung)

In Kapitel III.1.1 wird die Schichtdicke der anorganischen Schicht mit 1.02 nm ermittelt. Die $Ge_4S_{10}$-Einheit, aus welchen die mesostrukturierten Thiogermanate nun nachgewiesenermaßen aufgebaut sind, hat eine Höhe von etwa 0.6 nm. Man kann dementsprechend davon ausgehen, dass die anorganischen Schichten jeweils aus zwei übereinander liegenden Schichten von $Ge_4S_{10}$-Käfigen aufgebaut sind, welche direkt mit den Kopfgruppen wechselwirken. Die Tenside bilden derartige Doppelschichten, dass die Kopfgruppen nach außen ragen (Abbildung 3.7).

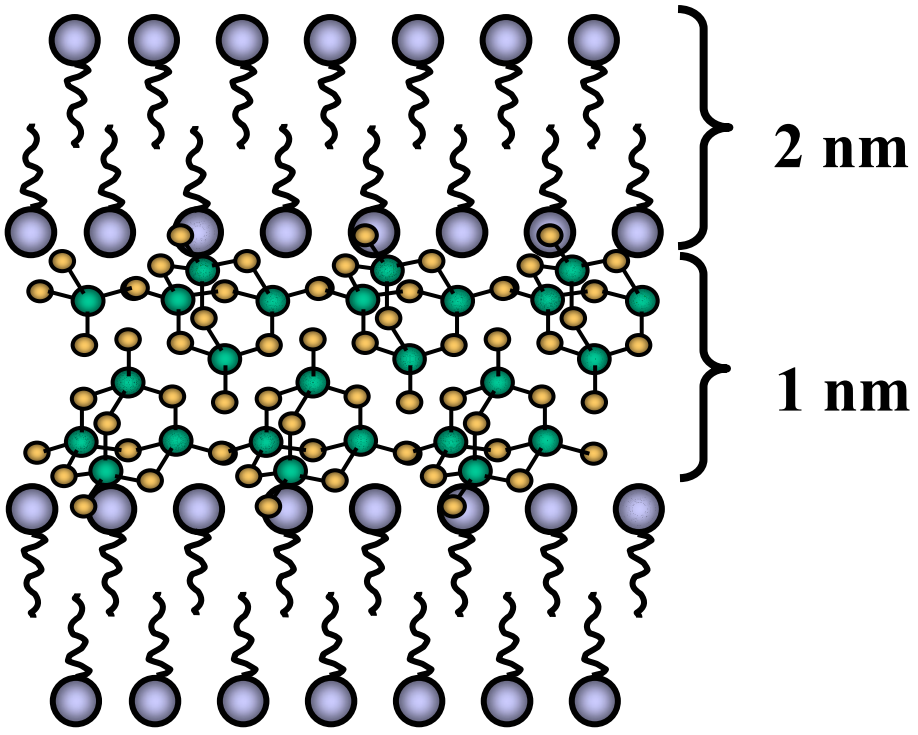



Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Aufbaus eines lamellar mesostrukturierten Thiogermanates

Obwohl das Vorhandensein der $Ge_4S_{10}$-Käfige bewiesen ist, ist über die Verknüpfung untereinander wenig bekannt. Die Ordnung ist mittelreichweitig gesehen jedoch eher gering, wie vor allem aus der Röntgenabsorptionsspektroskopie hervorgeht. Dass sich diese Art von Verbindungen als thermisch und chemisch recht instabil gezeigt hat, lässt sich durch die geringe Wandstärke der anorganischen Schicht erklären. Der Tensidanteil der Hybridverbindungen hat sich mit bis zu 50 Gew% als sehr hoch erwiesen.

## 1.4 UV/VIS-Spektroskopie

Von Nanopartikeln ist bekannt, dass sich die Bandlücke bei zunehmender Teilchengröße verringert, da dieser Trend einen Übergang vom Molekül zum Festkörper darstellt. In den hier behandelten schichtartig aufgebauten mesostrukturierten Verbindungen gibt es in einer Dimension ebenfalls im Nanometerbereich dimensionierte halbleitende Festkörper, die dementsprechend ähnliche Tendenzen zeigen sollten.
Die UV/VIS-Spektroskopie ist eine geeignete Methode, um die Bandlücke von halbleitenden Verbindungen zu ermitteln. Bei makroskopischen Halbleitern entspricht die Lage der Absorptionskante des Spektrums der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Die Extrapolation zur Abszisse liefert dann den gewünschten Wert der Bandlücke $E_g$.

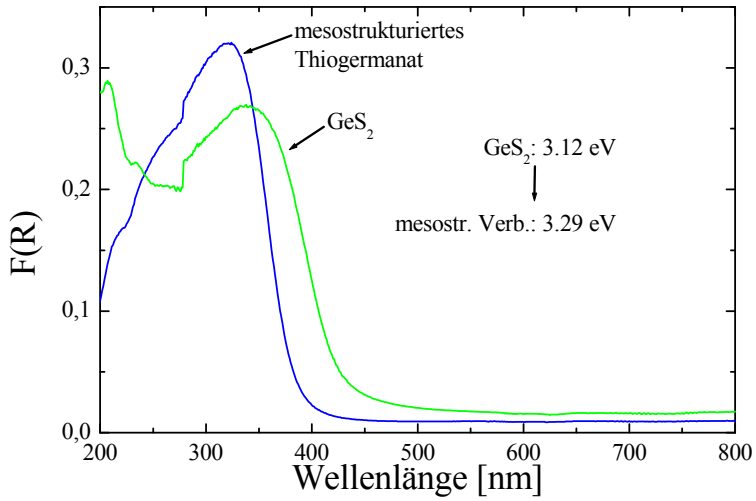



Abbildung 3.8: UV/VIS-Spektren des amorphen $GeS_2$ und eines mesostrukturierten Thiogermanats

Die mesostrukturierte Verbindung zeigt gegenüber dem reinen Germaniumdisulfid eine Blauverschiebung (Abbildung 3.8). Dies lässt sich auf den oben beschriebenen Größenquantisierungseffekt zurückführen, nach dem die Bandlücke mit Verringerung der Partikelgröße immer größer wird.

Die obere Grenze, die noch als halbleitend definiert wird, liegt bei 3 eV, das Germaniumdisulfid ist also streng genommen nicht in diese Kategorie einzuordnen.

# 2. BILDUNG DER MESOSTRUKTURIERTEN THIOGERMANATE: TEMPERATURABHÄNGIGKEIT

In Kapitel III.1.3 wird die Entstehung von $Ge_4S_{10}$-Einheiten aus amorphem Germaniumdisulfid während des Prozesses der Bildung der mesostrukturierten Thiogermanate belegt. Dieser Entstehungsprozess sollte nun genauer untersucht werden. Hierzu wurden Synthesen bei unterschiedlichen Temperaturen (60, 80, 100 und 120°C) unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Diese Synthesen wurden je einmal in Anwesenheit und in Abwesenheit von $C_{16}$TAB durchgeführt.

## 2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

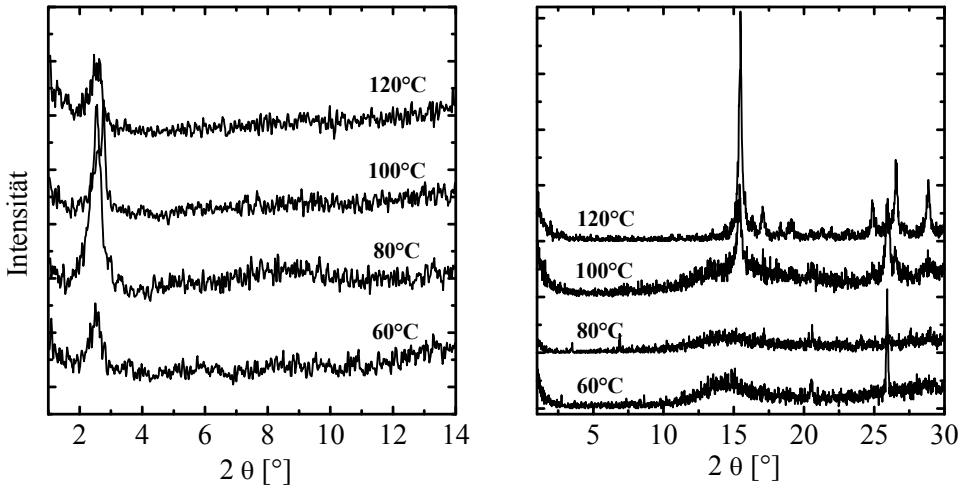



Abbildung 3.9: Röntgenpulverdiagramme von mesostrukturierten Thiogermanaten dargestellt bei verschiedenen Temperaturen mit $C_{16}$TAB als Strukturdirektor (links) und ohne Strukturdirektor (rechts)

An den Röntgenpulverdiagrammen zeigt sich, dass sich in Anwesenheit des Strukturdirektors auch bei geringeren Temperaturen Mesostrukturen bilden (zu erkennen an dem Reflex bei kleinen 2θ-Werten), die sich auch durch Steigerung der Temperatur nicht wesentlich ändern.

Hingegen sind bei Abwesenheit des Strukturdirektors gänzlich andere Reflexe zu beobachten, die sich erst ab einer Reaktionstemperatur von 100 °C deutlich von der amorphen Ausgangssubstanz unterscheiden. Diese Reflexe können als die des α-$GeS_2$, der Raumtemperaturphase des Germaniumdisulfids, indiziert werden. Die α-$GeS_2$-Modifikation besteht aus eckenverknüpften $GeS_4$-Tetraedern (Abbildung 3.12).

| | **mit $C_{16}$TAB** | **ohne $C_{16}$TAB (α-$GeS_2$)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Temp. [°C]** | **$d_{001}$ [nm]** | **$d_{110}$ [nm]** | **$d_{021}$ [nm]** | **$d_{130}$ [nm]** | **$d_{150}$ [nm]** | **$d_{111}$ [nm]** | **$d_{132}$ [nm]** |
| 120 | 3.38 | 0.57 | 0.52 | 0.46 | 0.36 | 0.34 | 0.31 |
| 100 | 3.19 | 0.57 | - | - | - | 0.34 | - |
| 80 | 3.46 | - | - | - | - | - | - |
| 60 | 3.53 | - | - | - | - | - | - |

Tabelle 3.3: d-Werte und Miller Indices der Röntgenreflexe des mit $C_{16}$TAB mesostrukturierten Thiogermanates und des ohne Tensid dargestellten α-$GeS_2$ (bei 120 °C)

## 2.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

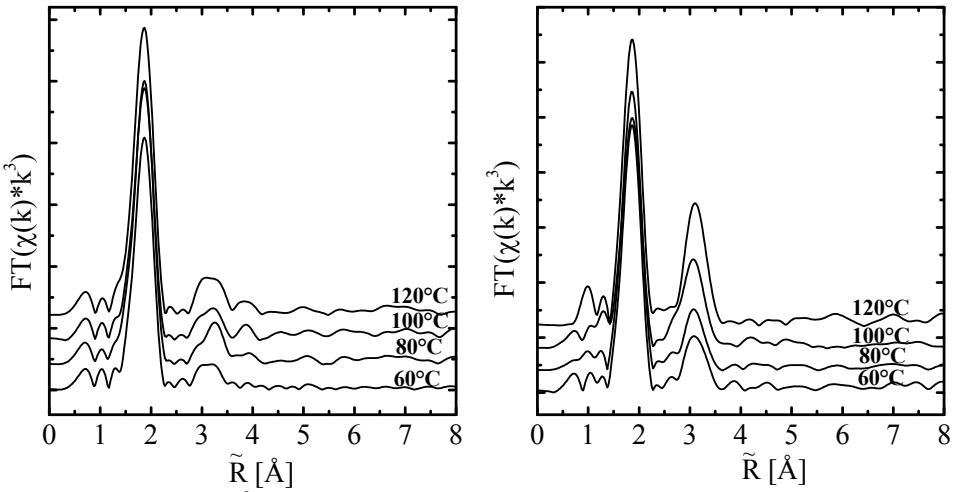



Abbildung 3.10: FT($\chi$(k))$k^3$ der Ge-S bzw. Ge-Ge Koordinationssphären von mesostrukturierten Thiogermanaten dargestellt bei verschiedenen Temperaturen mit $C_{16}$TAB als Strukturdirektor (links) und ohne Strukturdirektor (rechts)

Die modifizierte radiale Verteilungsfunktion (nicht phasenkorrigiert) der an der Ge-K Kante gemessenen Röntgenabsorptionsspektren zeigen für alle Produkte eine nahezu unveränderte Ge-S Koordinationssphäre mit einem Abstand von 2.23 Å und Koordinationszahlen zwischen 3 und 4 (Tabelle 3.4). Dass der Wert meist unterhalb von 4 liegt, könnte mit leicht verzerrten $GeS_4$-Tetraedern erklärt werden.
Es liegen in beiden Fällen keine oder kaum kantenverknüpfte Tetraeder vor, die bei einem Abstand von ca. 3.00 Å erscheinen müssten.
Die beiden Ge-Ge-Koordinationssphären im Abstand von 3.40 bzw. 3.50 Å zeigen tendenziell einen leichten Anstieg der Koordinationszahlen, der durch die Zunahme der Vernetzung verursacht wird. Insgesamt besitzen die zweiten Ge-Ge-Koordinationssphären des ohne Tensid umgesetzten Germaniumdisulfids eine höhere Koordinationszahl.
Das es sich tatsächlich um zwei verschiedene Koordinationssphären handelt, ist nur bei den mesostrukturierten Thiogermanaten deutlich sichtbar und mit der Verzerrung der $Ge_4S_{10}$-Einheiten erklärbar. Bei dem ohne Tensid umgesetzten Germaniumdisulfid kann diese Trennung als formal und der Vergleichbarkeit halber angesehen werden.

| | mit $C_{16}$TAB | | | ohne $C_{16}$TAB | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Temp [°C]** | **$N_1$** | **$N_2$** | **$N_3$** | **$N_1$** | **$N_2$** | **$N_3$** |
| **60** | 3.10 | 0.31 | 0.96 | 3.36 | 1.19 | 1.04 |
| **80** | 3.96 | 0.32 | 1.64 | 3.52 | 1.02 | 0.66 |
| **100** | 3.37 | 0.41 | 1.27 | 2.82 | 1.42 | 0.86 |
| **120** | 4.00 | 0.61 | 1.81 | 3.35 | 2.15 | 1.55 |
| | **$R_1$ [Å]** | **$R_2$ [Å]** | **$R_3$ [Å]** | **$R_1$ [Å]** | **$R_2$ [Å]** | **$R_3$ [Å]** |
| **60** | 2.23 | 3.38 | 3.49 | 2.22 | 3.40 | 3.50 |
| **80** | 2.23 | 3.37 | 3.51 | 2.22 | 3.40 | 3.52 |
| **100** | 2.23 | 3.37 | 3.49 | 2.23 | 3.39 | 3.50 |
| **120** | 2.23 | 3.41 | 3.52 | 2.22 | 3.40 | 3.49 |
| | **$\sigma^2_1$** | **$\sigma^2_2$** | **$\sigma^2_3$** | **$\sigma^2_1$** | **$\sigma^2_2$** | **$\sigma^2_3$** |
| **60** | 0.003 | 0.002 | 0.005 | 0.003 | 0.001 | 0.001 |
| **80** | 0.004 | 0.002 | 0.005 | 0.003 | 0.001 | 0.001 |
| **100** | 0.003 | 0.002 | 0.005 | 0.003 | 0.001 | 0.001 |
| **120** | 0.004 | 0.002 | 0.005 | 0.002 | 0.001 | 0.001 |
| | **$\Delta E_{0(1)}$** | **$\Delta E_{0(2)}$** | **$\Delta E_{0(3)}$** | **$\Delta E_{0(1)}$** | **$\Delta E_{0(2)}$** | **$\Delta E_{0(3)}$** |
| **60** | 4.7 | 3.6 | 3.3 | 4.1 | 5.6 | 0.5 |
| **80** | 4.7 | 2.6 | 3.5 | 4.1 | 3.0 | 3.0 |
| **100** | 4.8 | 4.0 | 0.5 | 4.6 | 1.0 | 0.1 |
| **120** | 4.3 | 6.0 | 2.6 | 4.2 | 5.2 | 0.1 |

Tabelle 3.4: Verfeinerte EXAFS-Parameter (Koordinationszahl N, Abstand R, Debye-Waller-Faktor $\sigma^2$, Phasenshift $\Delta E_0$), erhalten aus dem Anfitten der rücktransformierten Koordinationssphären

Der Debye-Waller-Faktor $\sigma^2$ beschreibt die thermische und statische Unordnung als mittlere quadratische Auslenkung. Die Messungen erfolgten bei 77 K, um diesen Faktor möglichst gering (d.h. unterhalb von 0.01) und somit die Bestimmung der anderen Parameter möglichst genau zu halten. Der Phasenshift $\Delta E_0$ sollte - wie hier auch der Fall - in sich konsistente und nicht zu große Werte annehmen.

## 2.3 Ramanspektroskopie

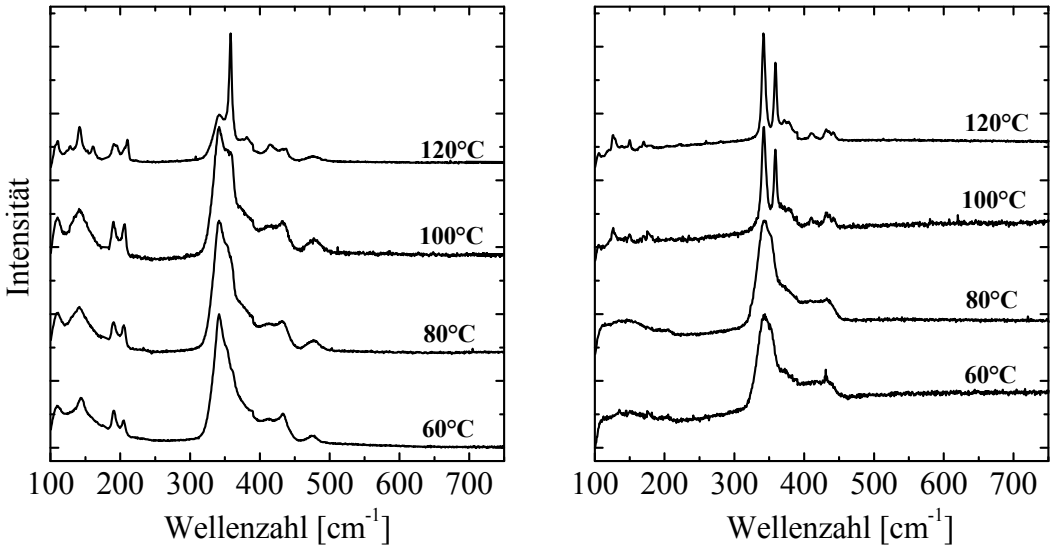



Abbildung 3.11: Ramanspektren von mesostrukturierten Thiogermanaten dargestellt bei verschiedenen Temperaturen mit $C_{16}$TAB als Strukturdirektor (links) und ohne Strukturdirektor (rechts)

Bei geringeren Temperaturen werden die Spektren von den breiten Banden des amorphen Germaniumdisulfids dominiert. Die Bande bei 340 $cm^{-1}$ repräsentiert die symmetrische $A_1$-Streckschwingung der einzelnen $GeS_4$-Tetraeder. Es liegen mehr oder weniger vernetzte $GeS_4$-Einheiten vor. Bei etwa 430 $cm^{-1}$ erkennt man die Streckschwingung von S-S-verbrückten Einheiten[40].

Bei höheren Temperaturen entwickeln sich langsam schmalere Banden, was auf eine zunehmende Ordnung innerhalb der Systeme hindeutet. Die mesostrukturierten Thiogermanate zeigen eine Bande bei 480 $cm^{-1}$, welche die Apexschwingung des $Ge_4S_{10}$-Adamantankäfigs repräsentiert. Weitere Banden sind bei 208, 364, und 438 $cm^{-1}$ zu sehen. Sie kommen durch die verschiedenen Verknüpfungen der $Ge_4S_{10}$-Einheiten untereinander zustande.

Die ohne Tensid umgesetzten Germaniumdisulfide zeigen bei höheren Temperaturen als auffälligstes Merkmal zwei sehr schmale intensive Banden bei 342 und 359 $cm^{-1}$ und sind dem Ramanspektrum der Raumtemperaturphase des $\alpha$-$GeS_2$ sehr ähnlich, welche bereits mit Hilfe der Röntgenpulverdiagramme identifiziert werden konnte.

| $\nu_1A_1$ Streckschwingung des $GeS_4$-Tetraeders | Verknüpfung zwischen zwei $GeS_4$-Tetraedern | S-S Streckschwingung | $Ge_4S_{10}$-Apexschwingung |
|---|---|---|---|
| 340 | 359 | 432 | 470 |

Tabelle 3.5: Liste der wichtigsten auftretenden Ramanbanden in mesostrukturierten Thiogermanaten

[40] P. Boolchand, J. Grothaus, M. Tenhover, M.A. Hazle, R.K. Grasselli, *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 5421

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass es der Einfluss des Strukturdirektors ist, welcher zu der Bildung von $Ge_4S_{10}$-Einheiten (Abbildung 3.12 links) statt der Raumtemperaturphase $\alpha$-$GeS_2$ (Abbildung 3.12 rechts) führt.

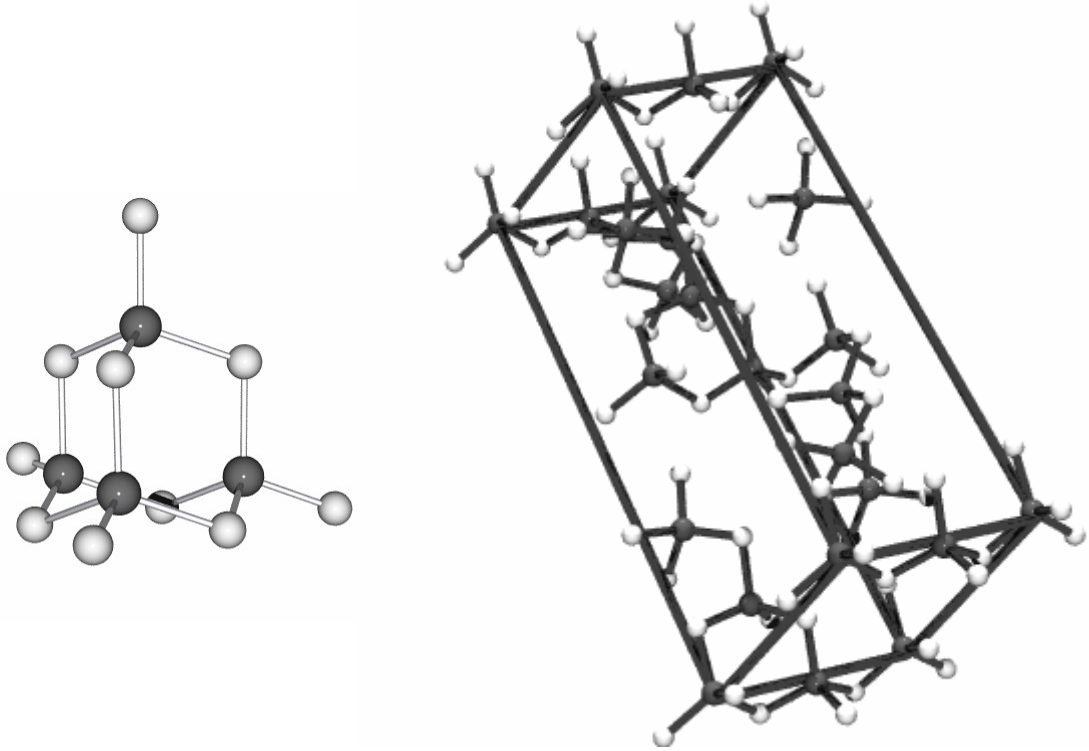


Abbildung 3.12: Darstellung der adamantanartigen $Ge_4S_{10}$-Einheit (links) und der Elementarzelle von $\alpha$-$GeS_2$, der Raumtemperaturphase des Germaniumdisulfids (rechts)

Die Wechselwirkung zwischen den Tensidkopfgruppen der sich bildenden Mizelle und den $GeS_x$-Spezies scheint diese Begünstigung zu verursachen. Die genauen Ursachen können bis jetzt nur vermutet werden. Möglicherweise entsprechen sich die Ladungsdichten beider Systeme (Mizelle und $Ge_4S_{10}^{4-}$) so gut, dass die Vernetzung der $GeS_4$-Tetraeder bevorzugt auf diese Weise stattfindet.

# IV. NEUE MESOSTRUKTURIERTE/MESOPORÖSE THIOGERMANATE

Nachdem in dem System $GeS_2$/Alkyltrimethylammoniumbromid/$H_2O$ der Einfluss von Temperatur, Tensidkonzentration, Germaniumdisulfid/Tensid-Verhältnis, Tensidkettenlänge pH-Wert bereits ausgiebig untersucht wurde[12], soll es im Rahmen dieser Arbeit darum gehen, weitere Parameter zu verändern. Es hatte sich ergeben, dass durch Variation der oben genannten Bedingungen zwar verschiedene lamellar mesostrukturierte Phasen erhalten werden konnten, die ebenfalls erwünschten hexagonal mesostrukturierten Phasen hingegen nicht, ebenso wenig, wie es möglich war, das Tensid unter Erhalt der Struktur aus dem System zu entfernen.
Es boten sich verschiedene Möglichkeiten an. Zum einen kann man die Art der Tenside variieren, zum anderen bietet sich die Zugabe weiterer anorganischer Salze als mögliche Netzbildner an. Es ist sowohl möglich, die Heizquelle zu verändern als auch eine zeitliche Änderung des pH-Wertes während der Reaktion. Andere Lösungsmittelvarianten und die Verwendung anderer Edukte als Germaniumdisulfid stehen ebenfalls zur Verfügung.
Die beiden letzteren Möglichkeiten zeigten nicht die gewünschten Erfolge und werden daher in dieser Arbeit nicht weiter besprochen.

## 1. SYNTHESEN MIT VERSCHIEDENEN TENSIDEN

Bei der Wahl der Tenside ist der Packungsparameter g (siehe Kapitel I) ein wichtiges Kriterium. Daher wurde versucht, möglichst viele sehr unterschiedliche und unterschiedlich große Kopfgruppen zu verwenden. Mit folgenden Tensiden konnte unter keinen Umständen eine Mesostruktur erzeugt werden: Polyethylenoxide (PEO), (hier Tergitol 15-s-15 und 12-s-12), Alkylglucoside (hier Decylglucosid), Alkylsulfate und Carbonsäuren. Im folgenden werden drei Gruppen von Tensiden behandelt, die eine strukturdirigierende Wirkung auf das Germaniumdisulfid ausüben konnten, nämlich die N-Benzyl-N-alkyl-N,N-dimethylammoniumchloride, die Alkylamine und die so genannten Geminitenside.

[12] Nadine Oberender, Diplomarbeit, 1997

### 1.1 N-Benzyl-N-alkyl-N,N-dimethylammoniumchloride

Das Ersetzen einer Methylgruppe in den bisher verwendeten Alkyltrimethylammoniumbromiden durch eine Benzylgruppe vergrößert das Volumen der Kopfgruppe des Tensides deutlich und der Packungsparameter sollte sich dementsprechend hin zu größeren Krümmungen verkleinern. Daher fiel die Wahl zunächst auf diese Art von Tensiden.

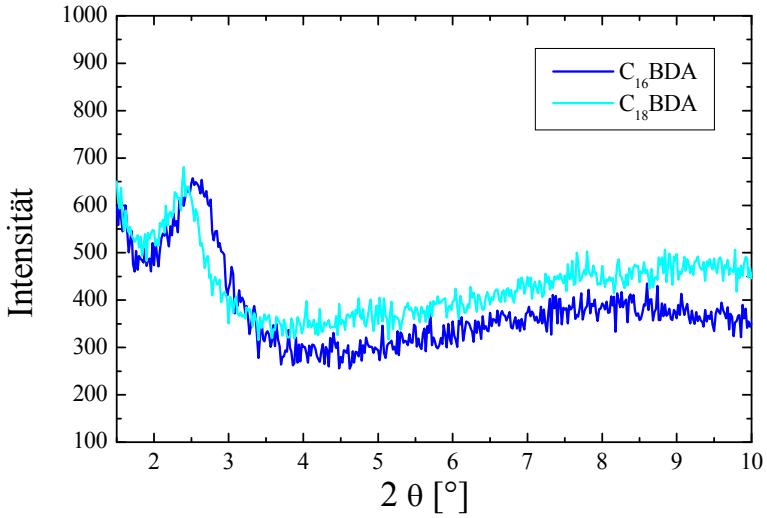



Abbildung 4.1: Röntgenpulverdiagramm von mesostrukturierten Thiogermanaten mit $C_{16}$BDA und $C_{18}$BDA als Strukturdirektor

Der Austausch der Methylgruppe hatte jedoch auch zur Folge, dass das Tensid bei den gegebenen Reaktionsbedingungen gegenüber dem verwendeten Germaniumdisulfid instabil wurde und sich organische Schwefelverbindungen bildeten. Mesostrukturierte Thiogermanate (Abbildung 4.1) konnten nur erhalten werden, wenn bezüglich der Reaktionstemperatur die untere Grenze gewählt wurde, bei der überhaupt noch eine Reaktion des Germaniumdisulfids stattfindet. Selbst bei diesen Temperaturen zersetzte sich allerdings ein Teil des Tensids und die entstandene Mesostruktur ist von keiner besonders hohen Ordnung gekennzeichnet. Die d-Werte von N-Benzyl-N-hexadecyl-N,N-dimethylammoniumchlorid $B_{16}$DAC bzw. N-Benzyl-N-octadecyl-N,N-dimethylammoniumchlorid $B_{18}$DAC liegen mit 3.42 bzw. 3.68 nm zwischen den der entsprechenden Homologen mit drei Methylgruppen in der Kopfgruppe (3.31 bzw. 3.89 nm). Diese unterschiedliche Erhöhung des d-Wertes mit der Verlängerung der Tensidkette deutet daraufhin, dass sich eine andere lyotrope Phase gebildet hat als bei den entsprechenden Trimethyl-Homologen. Falls es sich auch hier um lamellare Phasen handelt, was man nicht mit letzter Sicherheit beweisen kann, da nur ein Reflex zu sehen ist und die Proben zu instabil für transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen sind, haben die hydrophoben Ketten innerhalb der lamellaren Doppelschichten einen entsprechend anderen Verkippungswinkel.

Entsprechend den steigenden Molekulargewichten besitzen die mit $B_{16}$DAC und $B_{18}$DAC dargestellten mesostrukturierten Thiogermanate mit jeweils 38,3 und 42,5 Gew% höhere organische Massenanteile als die mit Alkyltrimethylammonium dargestellten, wobei auch hier wieder mit steigender Kettenlänge der Massenanteil zunimmt. Auch hier scheint das für den konstanten Einbau einer bestimmten Tensidmolekülanzahl pro $GeS_x$-Einheit zu sprechen.

## 1.2 N-Alkylamine

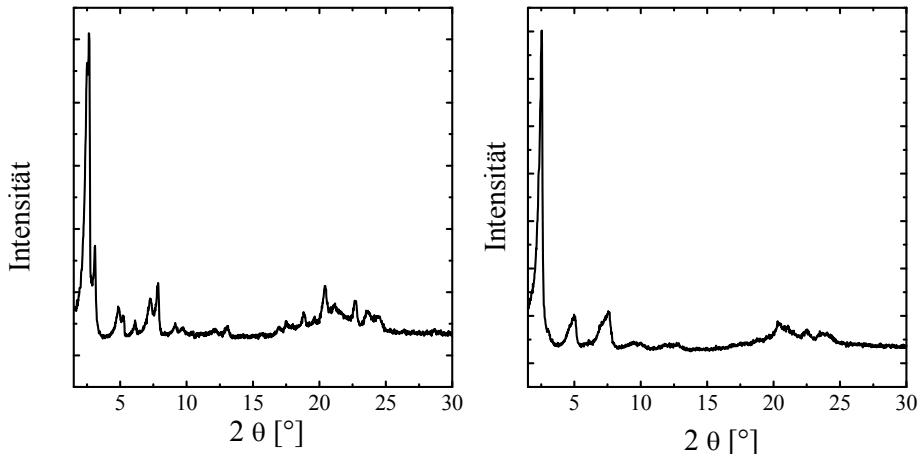



Abbildung 4.2: Röntgenpulverdiagramm von mesostrukturierten Thiogermanaten mit Hexadecylamin als Strukturdirektor

Mit dem Hexadecylamin als Strukturdirektor konnten zwar mesostrukturierte Thiogermanate erhalten werden, diese waren jedoch eindeutig lamellar und bestanden in einigen Fällen sogar aus drei unterschiedlichen lamellaren Phasen (Abbildung 4.2 links). Der d-Wert des ersten Reflexes liegt bei 3.52 nm und ist für diese Kettenlänge somit höher als bei den entsprechenden Tensiden mit Trimethylammonium- und Benzyldimethyl-Kopfgruppen. Da Amine mit ihrer sehr kleinen Kopfgruppe einen recht großen Packungsparameter besitzen, ist es schlüssig, dass vorwiegend lamellare Phasen erhalten werden.

Die Elementaranalyse ermittelt einen Tensidanteil von 71 Gew%. Im Vergleich zu anderen mesostrukturierten Thiogermanaten (dargestellt mit anderen Tensiden), deren Tensidanteil meist zwischen 40 und 50 Gew% liegt, ist dieser Wert sehr hoch. Vor allem weil im Allgemeinen die Verwendung von neutralen Tensiden mit Silica-Verbindungen eher zu der Ausbildung von dickeren Wänden führt[41]. Möglicherweise ist die Wechselwirkung zwischen Kopfgruppe und $GeS_2$ zu schwach, um überhaupt ein stabiles Netzwerk ausbilden zu können.

[41] P. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2068-2079

## 1.3 Geminitenside

Eine weitere Volumenvergrößerung der Kopfgruppe erreicht man durch die Verwendung von so genannten Geminitensiden. In diesen Verbindungen sind zwei Kopfgruppen durch eine Kohlenwasserstoffkette als Spacer getrennt und an jeder Kopfgruppe befindet sich außerdem eine hydrophobe Alkylgruppe. Mit dieser Art von Tensiden konnten silicatische Verbindungen bereits erfolgreich umgesetzt werden[42,43]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Länge der hydrophoben Alkylgruppen konstant gehalten und die Länge der Spacer variiert. Ein Beispiel für die Spacerlänge von sechs $CH_2$-Gruppen ist in Abbildung 4.3 zu sehen.

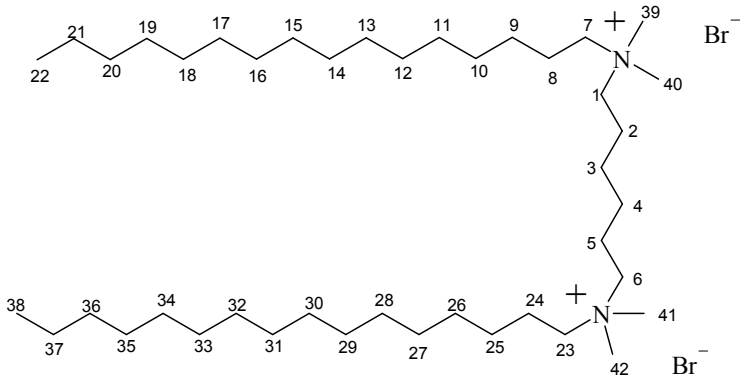



Abbildung 4.3: N,N'-bis(hexadecyl)-N,N,N',N'-tetramethylhexan-1,6-diammoniumdibromid

Als Abkürzungen für die Namen der verschiedenen Geminitenside haben sich auch in der Literatur folgende Kürzel ergeben, bei denen einfach die Längen der $CH_2$-Ketten von erster äußerer Kette, Spacer und zweiter äußerer Kette für z.B. das Tensid in Abbildung 4.3 folgendermaßen angegeben werden: $C_{16\text{-}6\text{-}16}$. Die anderen verwendeten Geminitenside werden demgemäß als $C_{16\text{-}8\text{-}16}$, $C_{16\text{-}10\text{-}16}$ und $C_{16\text{-}12\text{-}16}$ bezeichnet.

### 1.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

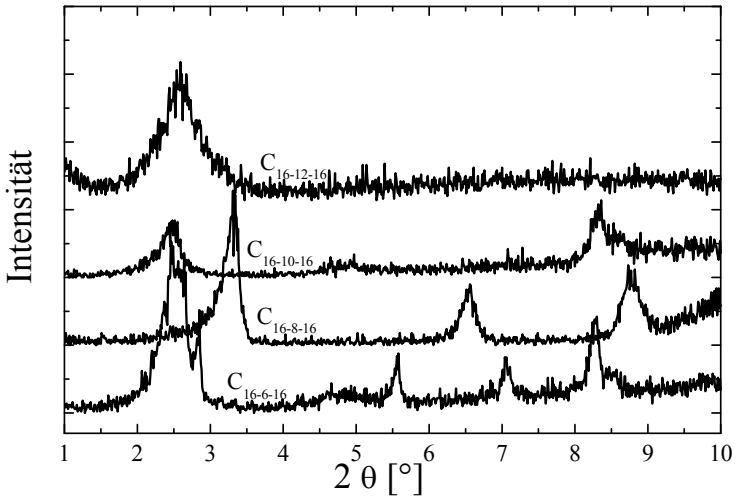



Abbildung 4.4: Röntgenpulverdiagramm von mesostrukturierten Thiogermanaten mit Geminitensiden verschiedener Spacer-Längen als Strukturdirektor

Die erhaltenen Diffraktogramme in Abbildung 4.4 zeigen, dass mit allen verwendeten Spacerlängen mesostrukturierte Thiogermanate erhalten werden konnten. Der jeweils erste Reflex mit großem d-Wert macht dies deutlich. Eine Zuordnung der anderen auftretenden Reflexe ist

[42] Q. Huo, R. Leon, P.M. Petroff, G.D. Stucky, *Science*, **1995**, *268*, 1324
[43] P. Van der Voort, M. Mathieu, F. Mees, E.F. Vansant, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 8847

meistens nicht möglich, da die Reflexlagen keiner bekannten Mesostruktur entsprechen und auch innerhalb dieser Gruppe von Strukturdirektoren nicht konsistent sind.
Eine Korrelation des d-Wertes der mesostrukturierten Thiogermanate mit der Spacerlänge ist im Falle der Geminitenside nicht gegeben. Die d-Werte liegen mit Ausnahme des $C_{16\text{-}8\text{-}16}$ alle zwischen 3.33 und 3.56 nm. Die Röntgendiagramme zeigten bis auf wenige Ausnahmen mehrere Reflexe. In einigen Fällen konnten diese Reflexe eindeutig zugeordnet werden. Das Röntgendiagramm in Abbildung 4.5 wurde von einem mesostrukturierten Thiogermanat erhalten, für dessen Strukturierung das Geminitensid $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ verwendet wurde.

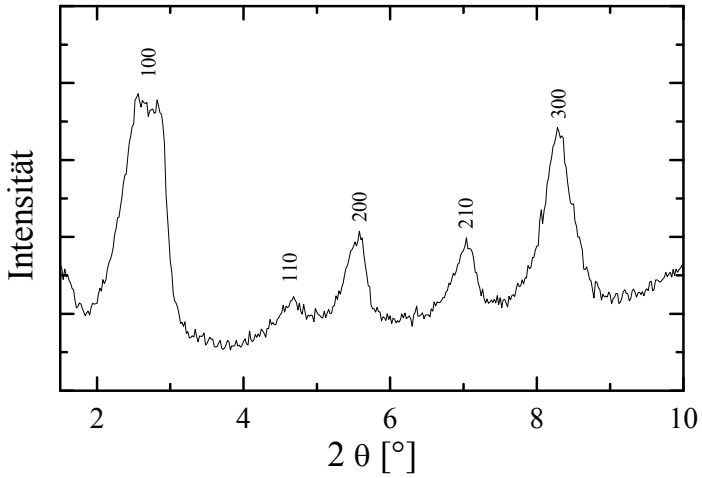


Abbildung 4.5: Röntgenpulverdiagramm eines mesostrukturierten Thiogermanates mit $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ als Strukturdirektor

Dieses Röntgenpulverdiagramm zeigt die für die hexagonal strukturierte Phase typischen Reflexe. Die auftretenden Intensitäten sind zwar ungewöhnlich verglichen mit denen der entsprechenden Silicatstrukturen, das mag aber eben durch diesen Unterschied in der anorganischen Verbindung zu erklären sein. Der für die mit Geminitensiden erzielte typische d-Wert des 100 Reflexes von 3.39 nm für Mesostrukturen liegt ungefähr im Bereich der mit Trimethylhexadecylammoniumbromid dargestellten mesostrukturierten Thiogermanate. Insofern liegt der Schluss nahe, dass der d-Wert bei gleicher Kopfgruppe ausschließlich von der Länge der äußeren Ketten abhängt.

### 1.3.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse hat ergeben, dass der Anteil der organischen Bestandteile bei 56 % liegt. Damit unterscheidet sich die Zusammensetzung von organischen und anorganischen Bestandteilen kaum von denen der mesostrukturierten Thiogermanate, welche mit Hilfe anderer Tenside dargestellt wurden. Das wird auch durch TG-Messungen (Kapitel IV.1.3.3) bestätigt.
Da bei den Geminitensiden eine ziemlich genau doppelt so hohe Molmasse vorliegt, allerdings mit zwei Kopfgruppen auch genau die doppelte Ladung, liegt der Schluss nahe, dass der mengenmäßige Einbau der Tenside nur von der Ladung abhängt, somit der Ladungsausgleich die treibende Kraft ist.

| | **N [Gew%]** | **C [Gew%]** | **H [Gew%]** | **Gesamtanteil [Gew%]** |
|---|---|---|---|---|
| G9: $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | 2.6 | 44.7 | 8.2 | 55.5 |
| G11: $C_{16\text{-}10\text{-}16}$ | 2.4 | 45.6 | 7.9 | 55.9 |

Tabelle 4.1: Elementaranalysen für die mesostrukturierten Thiogermanate G9 und G11

1.3.3 Thermoanalyse

Die thermochemische Reaktivität bzw. die thermische Stabilität der mit Hilfe der Geminitenside dargestellten mesostrukturierten Thiogermanate wurde mit Hilfe der simultanen Thermoanalyse untersucht. Hierbei wird gleichzeitig der Massenverlust, die Reaktionsenthalpie und per angeschlossenem Massenspektrometer auch die entstehenden Zersetzungsprodukte detektiert. Die Heizrate beträgt 5 K/min, die Reaktionen erfolgen unter Stickstoffatmosphäre.

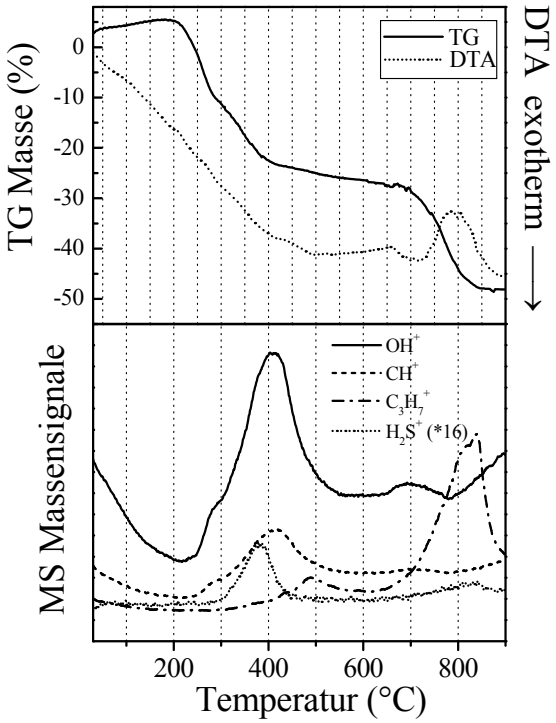



Abbildung 4.6: TG/DTA/MS-Diagramm eines mit $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ mesostrukturierten Thiogermanats (Atmosphäre: $N_2$)

Die Gesamtmassenabnahme beträgt 53.3 Gew%. Die Zersetzung erfolgt dreistufig bei den Temperaturen 261.0 °C, 346.6 °C und 770.9 °C (Wendepunkte der TG-Kurve). Mit Hilfe der DTA-Kurve kann nur für die letzte Stufe eindeutig festgestellt werden, dass es sich um einen endothermen Prozess handelt, für die ersten beiden Stufen ist kein eindeutiger Trend zu erkennen. Die oben genannten Temperaturen sind verbunden mit Massenverlusten von 16.1 %, 14.9 % und 22.3 %.
Diese Untersuchungsmethode ist außerdem geeignet festzustellen, ob sich bei dem jeweiligen mesostrukturierten Thiogermanat das Tensid auf thermischem Wege entfernen lässt. Hierzu benötigt man allerdings die Informationen des Massenspektrometers.
Das Massenspektrometer detektiert als Zersetzungsprodukte vor allem verschiedene Kohlenstofffragmente, $OH^+$ und $H_2S^+$. Die ersten beiden Stufen des Massenverlustes werden durch den Austritt von Wasser ($OH^+$), die Zersetzung der Tenside ($CH^+$, $C_3H_7^+$) und die Zersetzung des Sulfidgerüstes ($H_2S^+$) verursacht. Das zeigt, dass eine Calcinierung dieser Substanz nicht möglich ist, da sich das Sulfidgerüst früh zersetzt (ca. 400 °C), noch bevor das Tensid in der dritten Stufe das System vollständig verlassen hat (ca. 800 °C).

| $T_1$ [°C] | $\Delta m_1$ [Gew%] | $T_2$ [°C] | $\Delta m_2$ [Gew%] | $T_3$ [°C] | $\Delta m3$ [Gew%] | Ges. [Gew%] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 261.0 | 16.1 | 346.6 | 14.9 | 770.9 | 22.3 | 53.3 |

Tabelle 4.2: Massenverluste und die dazugehörigen Temperaturen der thermischen Zersetzung

1.3.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie

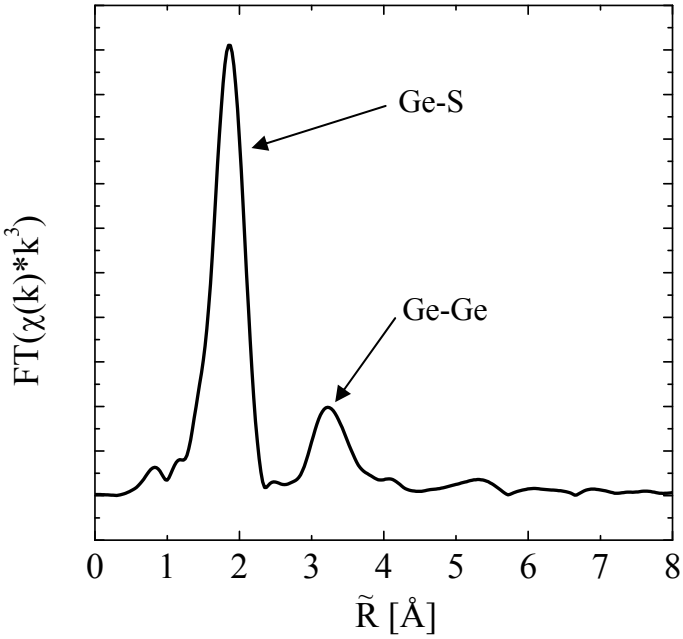



Abbildung 4.7: FT($\chi$(k))$k^3$ eines mesostrukturierten Thiogermanats dargestellt mit $C_{16\text{-}6\text{-}16}$

Die fouriertransformierte EXAFS-Funktion zeigt die erwarteten Ge-S- und Ge-Ge-Koordinationssphären, weitere „Schalen“ sind nicht eindeutig zu identifizieren. Das lässt auf eine geringe Nahordnung schließen.

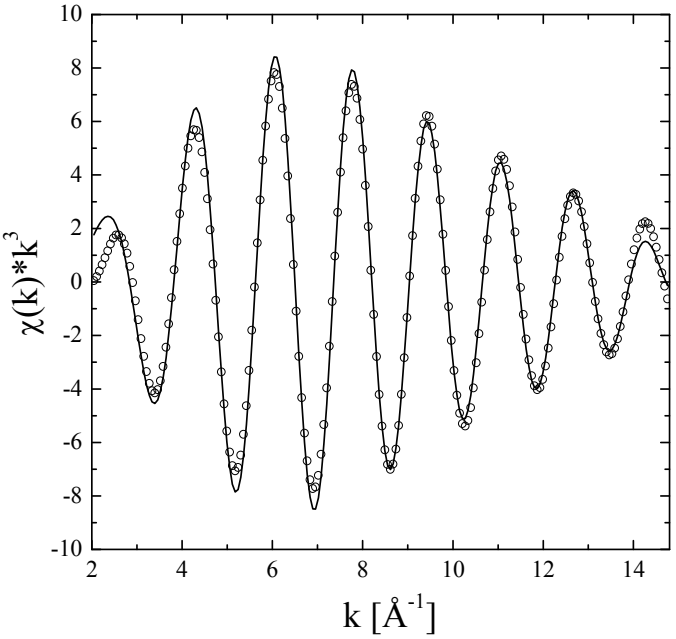



Abbildung 4.8: Rücktransformierte $\chi$(k))$k^3$ der Ge-S Koordinationssphäre eines mesostrukturierten Thiogermanats dargestellt mit $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ (Punkte: experimentelle Daten, durchgezogene Linie: angefittete Funktion)

Das Anfitten der rücktransformierten Ge-S Koordinationssphäre ergibt die erwartete Koordinationszahl 4 und einen Ge-S-Abstand von 2.23 Å. Die zweite Koordinationssphäre lässt sich nur unzureichend anfitten, scheinbar handelt es sich hier um mehrere überlagerte Streuprozesse, wobei auch Mehrfachstreuwege eine Rolle spielen könnten.

# 2. SYNTHESEN MIT ZUSÄTZEN

## 2.1 Zusatz von $Na_2S$

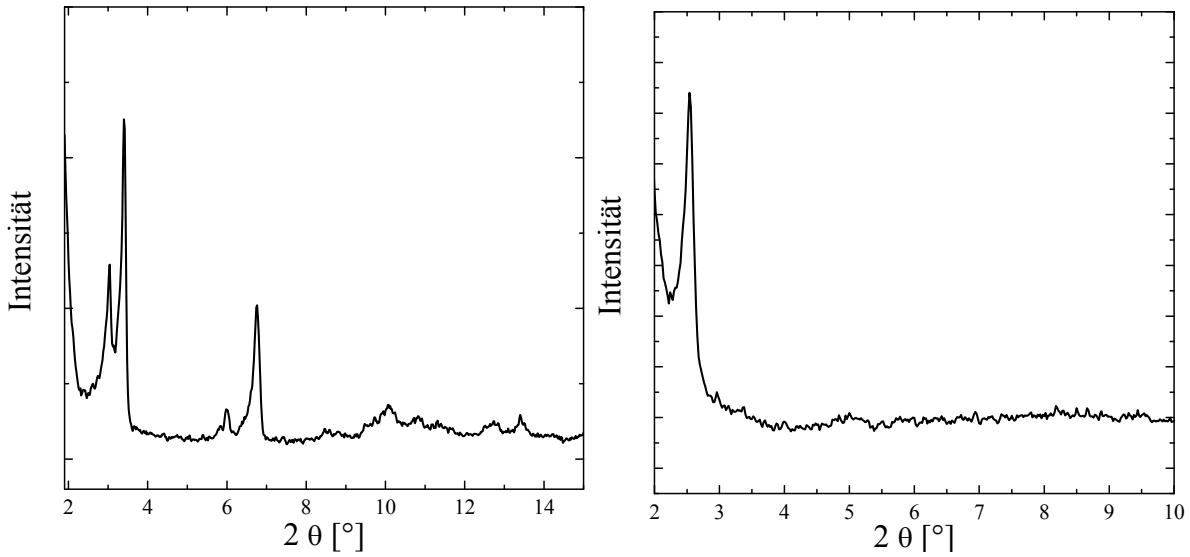



Abbildung 4.9: Röntgenpulverdiagramme mesostrukturierter Thiogermanate, dargestellt mit amorphem Germaniumdisulfid und $C_{16}$TAB (15 Gew%) als Strukturdirektor mit $Na_2S$-Zusatz

Die Zugabe von verschiedenen Mengen an Dinatriumsulfid führte ebenfalls zu der Ausbildung von lamellaren Phasen. Ursprünglich lag die Absicht der Zugabe von $Na_2S$ in der Bereitstellung von Sulfidionen, die bei den möglichen Reaktionen von $GeS_2$ in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung fehlen könnten. Es ist bekannt, dass $GeS_4^{4-}$-oder $Ge_4S_{10}^{4-}$-Ionen in Lösung und schließlich auch in dem entstandenen Festkörper vorkommen. Bei der Verwendung von $GeS_2$ als Edukt fehlen dementsprechend Schwefelatome. Das Dinatriumsulfid sollte folglich als Netzbildner fungieren.
Die Synthesen wurden mit 15 Gew% $C_{16}$TAB als Strukturdirektor bei 120 °C für 63 Stunden durchgeführt. Das molare $GeS_2/Na_2S$-Verhältnis betrug 2:1 und die pH-Werte wurden auf 9 (Abbildung 4.9 links) bzw. 3 (Abbildung 4.9 rechts) eingestellt.
Die d-Werte des jeweils stärksten Reflexes betragen 2.59 nm (links) bzw. 3.49 nm (rechts). Dieser Trend, bei hohen pH-Werten kleinere d-Werte zu erhalten, wurde auch bereits ohne die Zugabe von Netzbildnern beobachtet[12], und geht einher mit der Annahme, dass bei hohen pH-Werten eher wenig vernetzte, salzartige Strukturen erhalten werden.
Die Extraktionsversuche der entstandenen mesostrukturierten Thiogermanate erbrachten allerdings nicht die erwarteten Ergebnisse, wie z.B. einen höheren Vernetzungsgrad und somit eine größere Stabilität. Auch hier brach die Struktur nach Entfernung des Tensids per Extraktion zusammen, selbst schlitzartige Poren wie in Kapitel IV.4.2 konnten nicht beobachtet werden.

## 2.2 Zusatz von $Mn(CH_3COO)_2$ bzw. MnS und $FeSO_4$

Mesostrukturierte Thiogermanate werden in der Literatur meist mit Hilfe von Nickel-, Kupfer-, Cadmium-, Quecksilber- und Zinksalzen umgesetzt[44,45,46,47,48]. Diese vernetzen die einzelnen $Ge_4S_{10}$-Einheiten miteinander. Im Falle der sulfid-basierten Zeolithe gibt es einige erfolgreiche Beispiele für die Vernetzung der einzelnen $Ge_xS_y$-Einheiten durch Mangan- oder Eisenatome[49,50], daher sollten diese beiden Atomsorten auch im Rahmen dieser Arbeit als Zusatz verwendet werden und zwar in Form von Mangan(II)acetat bzw. Mangan(II)sulfid und Eisen(II)sulfat.
Die Synthesen wurden mit 15 Gew% $C_{16}$TAB als Strukturdirektor bei 120 °C für 63 Stunden durchgeführt. Das molare Ge/Mn-Verhältnis bzw. Ge/Fe-Verhältnis betrug 4:1 und der pH-Wert wurde auf 3 eingestellt.
Bei Verwendung des Eisen(II)sulfates konnte überhaupt keine mesostrukturierte Verbindung erhalten werden, das entstehende Produkt war schwarz gefärbt, so dass sich wahrscheinlich ein großer Teil Eisensulfid gebildet hat, welches sich nicht zu einer derartigen Umsetzung mit Strukturdirektoren eignet.

### 2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

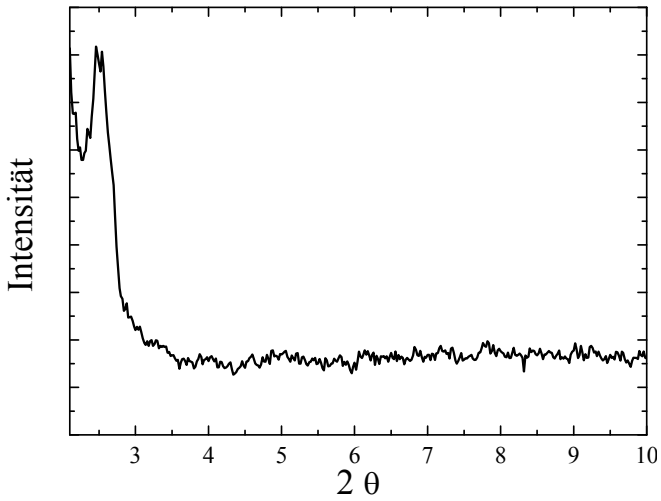



Abbildung 4.10: Röntgenpulverdiagramm eines mesostrukturierten Thiogermanates, dargestellt mit amorphem Germaniumdisulfid und $C_{16}$TAB (10 Gew%) als Strukturdirektor mit $Mn(CH_3COO)_2$-Zusatz

In Abbildung 4.10 ist das Röntgenpulverdiagramm des mesostrukturierten Thiogermanates, dargestellt mit $Mn(CH_3COO)_2$-Zusatz, zu sehen. Es zeigt nur einen Reflex bei $2\theta = 2.50°$, was einem d-Wert von 3.53 nm entspricht. Auch hier wird durch den Einsatz von Netzbildnern nicht der gewünschte Effekt auf die Stabilität erreicht. Eine Extraktion des Tensides unter Erhalt der Struktur erwies sich als nicht möglich.

---

[44] M. Wachhold, K.K. Rangan, M. Lei, M.F. Thorpe, S.J.L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M.G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem*., **2000**, *152*, 21-36
[45] M. Wachhold, K.K. Rangan, S.J.L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M.G. Kanatzidis, *Adv. Mater*, **2000**, *12*, 85-91
[46] K.K. Rangan, S.J.L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M.G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 2629-2632
[47] M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, *Nature*, **1999**, *397*, 681-684
[48] M.J. MacLachlan, N. Coombs, R.L. Bedard, S. White, L.K. Thompson, G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 12005-12017
[49] S.J. Kirkby, G.A. Ozin, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*., **1996**, *431*, 165-170
[50] C.L. Cahill, Y. Ko, J.C. Hanson, K. Tan, J.B. Parise, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 1453-1458

2.2.2 Ramanspektroskopie

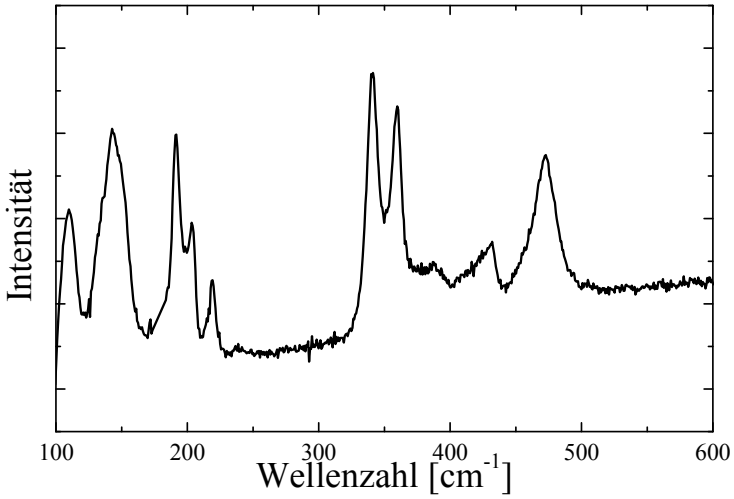



Abbildung 4.11: Ramanspektrum eines mesostrukturierten Thiogermanates, dargestellt mit amorphem Germaniumdisulfid und $C_{16}$TAB als Strukturdirektor mit MnS-Zusatz

In Abbildung 4.11 ist das Ramanspektrum eines mesostrukturierten Thiogermanates, dargestellt mit MnS-Zusatz zu sehen. Die schmalen Banden deuten auf eine relativ hohe Ordnung innerhalb der anorganischen Phase hin. Die Bande bei 480 $cm^{-1}$ repräsentiert die $A_1$-Schwingung der Apexatome des adamantanartigen $Ge_4S_{10}$-Gerüstes. Die Banden bei 208, 364 und 438 $cm^{-1}$ repräsentieren die Verknüpfungen zwischen den $Ge_4S_{10}$-Einheiten. Der Einbau des Mangans hat zwar die entstehende Mesostruktur nicht verändert, aber die anorganische Struktur unterscheidet sich von denen ohne oder anderer Zusätze insofern, als die Bande bei 480 $cm^{-1}$ besonders stark ausgeprägt ist. Dies deutet darauf hin, dass erstens das Käfiggerüst noch intakt ist und zweitens an die Apexatome etwas angelagert wurde - mit großer Wahrscheinlichkeit Mn.

2.2.3 ESR-Spektroskopie

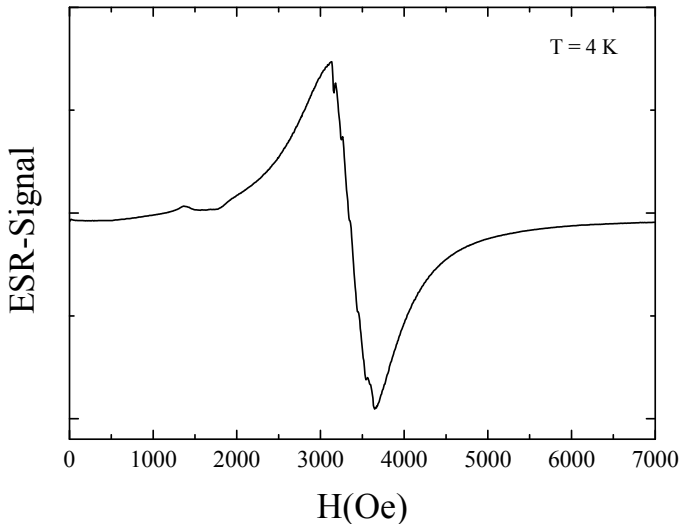



Abbildung 4.12: ESR-Spektrum eines mesostrukturierten Thiogermanates, dargestellt mit amorphem Germaniumdisulfid und $C_{16}$TAB (10 Gew%) als Strukturdirektor mit MnS-Zusatz

Das ESR-Spektrum zeigt einen für $Mn^{2+}$ typischen Verlauf. Das heißt, dass in dem Produkt kein Mangan(II)sulfid, sondern nur noch $Mn^{2+}$-Ionen vorliegen. Das Mangan(II)sulfid hat offensichtlich mit dem Germaniumdisulfid reagiert. Da aufgrund der ramanspektroskopischen

Messungen angenommen werden kann, dass $Ge_4S_{10}$-Einheiten vorliegen, kann man davon ausgehen, dass zweiwertiges Mangan an die vierkernigen Thiogermanate koordiniert ist oder sie sogar vernetzt.

## 2.3 Zusatz von $EuCl_2$

Der Zusatz von Europiumverbindungen ist aus zweierlei Hinsicht interessant. Zum einen könnte auch hier die Vernetzung der entstehenden $Ge_4S_{10}$-Einheiten auftreten und die Struktur stabilisieren und zum anderen sind bestimmte Wirtstrukturen, die einen kleinen Teil einer aktiven Spezies wie z.B. $Eu^{2+}$ enthalten, dafür bekannt, dass sie photolumineszierend sind. Bei kovalent gebundenen halbleitenden Sulfiden wie ZnS wird die Bandstruktur der Wirtstruktur durch den Zusatz von lokalisierten Energiezuständen, die mit dem aktivierenden Ion verbunden sind, modifiziert. Photolumineszenz ist eine interessante Materialeigenschaft und gepaart mit der Möglichkeit, die Bandlücke zusätzlich durch die Strukturierung mit organischen Tensiden zu modifizieren, sollte es auf längere Sicht denkbar sein, die Bandlücke oder die Wellenlänge solcher Materialien maßzuschneidern.
Die Synthesen wurden mit 10 Gew% $C_{16}$TAB als Strukturdirektor bei 120 °C für 74 Stunden durchgeführt. Das molare Ge/Eu-Verhältnis betrug 2:1 und der pH-Wert wurde auf 7 eingestellt.

### 2.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

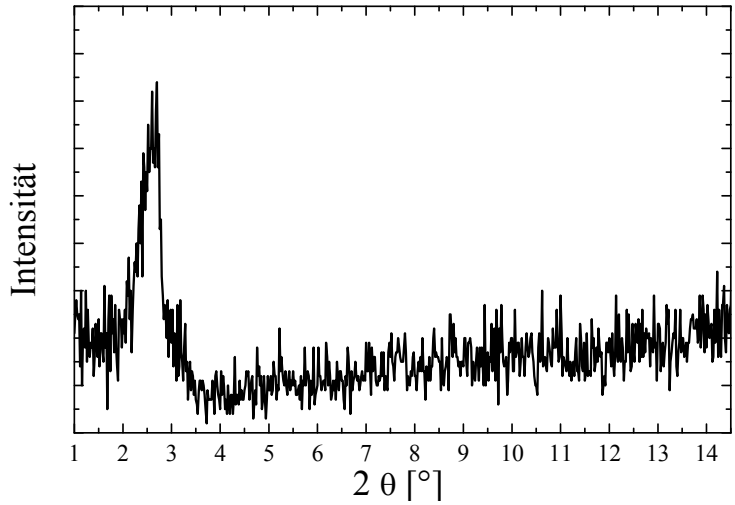



Abbildung 4.13: Röntgenpulverdiagramm eines mesostrukturierten Thiogermanates, dargestellt mit amorphem Germaniumdisulfid und $C_{16}$TAB als Strukturdirektor mit $EuCl_2$-Zusatz

In Abbildung 4.13 ist das Röntgenpulverdiagramm des mesostrukturierten Thiogermanates, dargestellt mit $EuCl_2$-Zusatz, zu sehen. Es zeigt nur einen Reflex bei $2\theta = 2.50°$, was einem d-Wert von 3.53 nm entspricht. Auch hier wird durch den Einsatz von Netzbildnern nicht der gewünschte Effekt auf die Stabilität erreicht. Eine Extraktion des Tensides unter Erhalt der Struktur erwies sich als nicht möglich.

2.3.2 Ramanspektroskopie

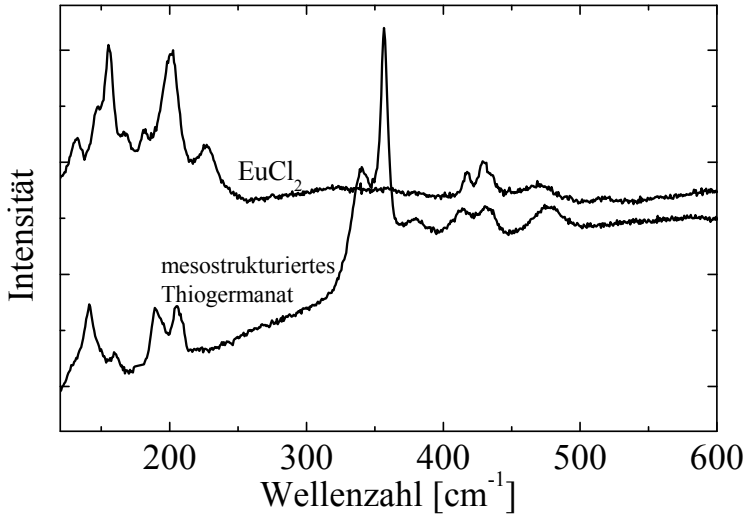



Abbildung 4.14: Ramanspektren von $EuCl_2$ und eines mesostrukturierten Thiogermanates, dargestellt mit amorphem Germaniumdisulfid, $C_{16}TAB$ als Strukturdirektor und $EuCl_2$-Zusatz

In Abbildung 4.14 sind die ursprünglichen Banden des Europium(II)chlorids bei dem mesostrukturierten Thiogermanat nicht wieder zu finden, was für einen vollständigen Einbau des Europiums in die Mesostruktur spricht. Die schmalen Banden deuten auf eine relativ hohe Ordnung innerhalb der anorganischen Phase hin. Die Bande bei 477 $cm^{-1}$ repräsentiert die $A_1$-Schwingung der Apexatome des adamantanartigen $Ge_4S_{10}$-Gerüstes. Auch die Bande bei 357 $cm^{-1}$ repräsentiert hier wieder die Verknüpfungen zwischen den $GeS_4$-Einheiten. Insofern hat der Einbau des Europiums nicht die entstehende Mesostruktur verändert.

| $\nu_1A_1$ Streckschwingung des $GeS_4$-Tetraeders | Verknüpfung zwischen zwei $GeS_4$-Tetraedern | S-S Streckschwingung | $Ge_4S_{10}$-Apexschwingung |
|---|---|---|---|
| 340 | 357 | 430 | 477 |

Tabelle 4.3: Liste der auftretenden Ramanbanden im mesostrukturierten Thiogermanat

2.3.3 ESR-Spektroskopie

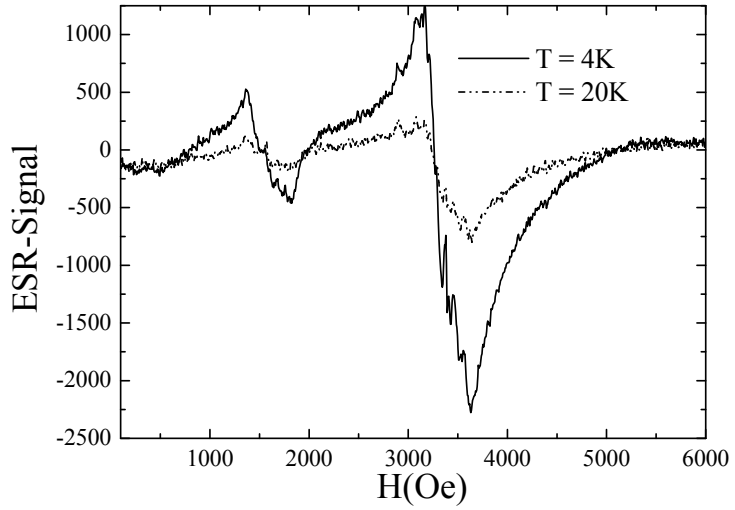



Abbildung 4.15: ESR-Spektren eines mesostrukturierten Thiogermanates, dargestellt mit amorphem Germaniumdisulfid und $C_{16}TAB$ (10 Gew%) als Strukturdirektor mit $EuCl_2$-Zusatz

Das ESR-Spektrum zeigt einen für $Eu^{2+}$ typischen Verlauf. Das heißt, dass in dem Produkt kein Europium(II)chlorid, sondern nur noch $Eu^{2+}$-Ionen vorliegen Da dreiwertiges Europium kein Signal geben würde, kann man auch eine Oxidation vollständig ausschließen. Das Europium(II)chlorid hat offensichtlich mit dem Germaniumdisulfid reagiert. Da aufgrund der ramanspektroskopischen Messungen angenommen werden kann, dass $Ge_4S_{10}$-Einheiten vorliegen, kann man davon ausgehen, dass zweiwertiges Europium an die vierkernigen Thiogermanate koordiniert ist oder sie sogar vernetzt. Es wurde insgesamt allerdings zu wenig Europium eingebaut, um eine ausgeprägte Photolumineszenz zu beobachten, das erklärt auch das relativ große Untergrundrauschen der ESR-Messung.

# 3. SYNTHESEN IN DER MIKROWELLE

Neben der klassischen Methode, die Hydrothermalsynthesen in einem Ofen durchzuführen, gibt es auch die Möglichkeit, Mikrowellenstrahlung zu nutzen. Diese besondere Art der Energiezuführung ermöglicht die direkte Anregung der Rotation der Lösungsmittelmoleküle. Dieses Prinzip führt zu einer sehr homogenen und schnellen Erwärmung des Reaktionssystems, was äußerst kurze Reaktionszeiten und sehr homogene Produkte zur Folge hat. Ein Überblick über die Vielzahl an organischen und anorganischen Reaktionen, die mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung möglich sind, wurde bereits 1991 gegeben[7], ein weiterer erschien 1997[6]. Halbleitende Verbindungen wie z.B. $CuInS_xTe_{2-x}$ konnten innerhalb kürzester Zeit phasenrein dargestellt werden[51] und auch MCM-41 wurde bereits mit Mikrowellenstrahlung hergestellt[52]. Ein spezieller Überblick zum Thema der Synthese anorganischer Verbindungen mittels Mikrowellenstrahlung wurde 1999 gegeben[53].
In dem vorliegenden Kapitel soll die mikrowellengesteuerte Synthese mesostrukturierter Thiogermanate beschrieben werden.

## 3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Synthesen in der Mikrowelle erfolgten bei ähnlichen Temperaturen (100-140 °C), allerdings mit stark verkürzten Reaktionszeiten. Statt der üblichen drei Tage reichen im Allgemeinen wenige Stunden, eine deutliche Strukturierung der Thiogermanate ist bereits nach 5 Minuten erreicht. Um eine vollständige Reaktion sicherzustellen, lagen die Reaktionszeiten meist zwischen und 1 und 8 Stunden.

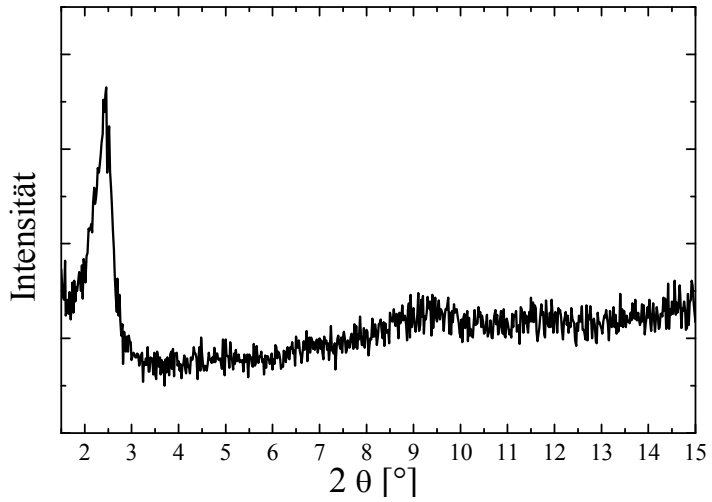



Abbildung 4.16: Röntgenpulverdiagramm eines in der Mikrowelle mesostrukturierten Thiogermanates, dargestellt mit amorphem Germaniumdisulfid und $C_{16}$TAB (10 Gew%) als Strukturdirektor

Das in Abbildung 4.16 gezeigte Produkt weist eine Mesostruktur auf. Der d-Wert von 3.59 nm unterscheidet sich nicht von den herkömmlich im Ofen hergestellten mesostrukturierten Thiogermanaten. Da nur ein Reflex zu erkennen ist, kann nicht ohne weiteres ermittelt werden, ob es sich bei dem Produkt um eine lamellare oder anders strukturierte Verbindung handelt.

[7] D.M.P. Mingos, D.R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, *20*, 1-47
[6] S.A. Galema, Chem. *Soc. Rev.*, **1997**, *26*, 233-238
[51] C.C. Landry, J. Lockwood, A.R. Barron, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 699-706
[52] C.-G. Wu, T. Bein, *Chem. Commun.*, **1996**, 925-926
[53] K.J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P.A. Ramakrishnan, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 882-895

### 3.2 Thermoanalyse

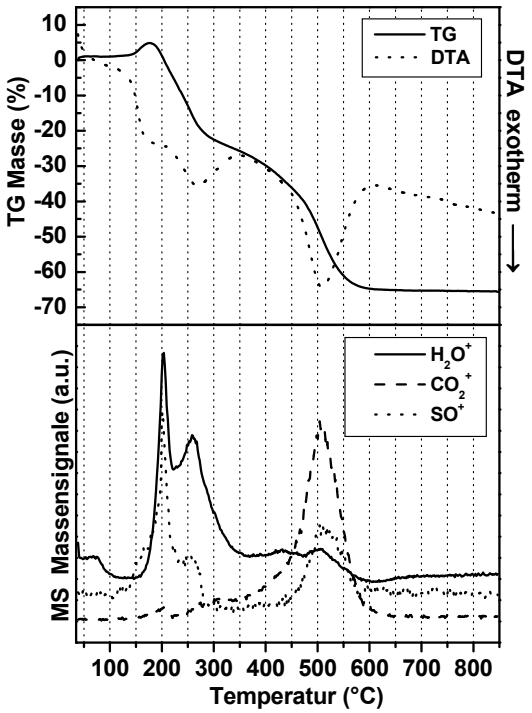



Abbildung 4.17: TG/DTA/MS-Diagramm eines in der Mikrowelle mesostrukturierten Thiogermanates (Atmosphäre: Sauerstoff)

Die Gesamtmassenabnahme beträgt 70 Gew%. Die Zersetzung erfolgt zweistufig bei den Temperaturen 253.5 °C und 505.8 °C (Wendepunkte der TG-Kurve). Mit Hilfe der DTA-Kurve kann für beide Stufen festgestellt werden, dass es sich um exotherme Prozesse handelt. Die oben genannten Temperaturen sind verbunden mit Massenverlusten von je 35 %.
Unter der Annahme, dass alles Tensid vollständig verbrennt und das sich das $GeS_2$ gänzlich zu $GeO_2$ umsetzt, kann man den Tensidanteil der Ausgangsverbindung berechnen. Er liegt nach dieser Berechnung bei 45 Gew%, womit er etwas niedriger liegt als der Wert von 54 Gew%, der aus Elementaranalyse ermittelt wurde. Das könnte an der nicht 100%igen Umsetzung zu $GeO_2$ liegen.
Das Massenspektrometer detektiert als Zersetzungsprodukte vor allem verschiedene Kohlenstofffragmente, $H_2O^+$,$CO_2^+$ und $SO^+$. Die erste Stufe des Massenverlustes wird durch den Austritt von Wasser ($H_2O^+$) verursacht, welches offensichtlich fest in der Verbindung koordiniert war, da es erst oberhalb von 100 °C austritt. Weiterhin wird ebenfalls ab 200 °C $SO^+$ im Massenspektrometer detektiert, während die Zersetzung des Tensides, repräsentiert durch das $CO_2^+$-Fragment, erst in der zweiten Stufe bei 500 °C einsetzt.
Das zeigt, dass eine Calcinierung dieser Substanz nicht möglich ist, da sich das Sulfidgerüst früh zersetzt, noch bevor das Tensid in der zweiten Stufe das System vollständig verlassen hat. Die thermische Stabilität scheint sich durch die Verwendung von Mikrowellenstrahlung nicht verbessert zu haben. Die Ergebnisse der Extraktion werden in Kapitel IV.3.5 besprochen.

| $T_1$ [°C] | $\Delta m_1$ [Gew%] | $T_2$ [°C] | $\Delta m_2$ [Gew%] | Ges. [Gew%] |
|---|---|---|---|---|
| 253.5 | 35.0 | 505.8 | 35.0 | 70.0 |

Tabelle 4.4: Massenverluste und die dazugehörigen Temperaturen der thermischen Zersetzung

### 3.3 Elementaranalyse

Die in der Mikrowelle dargestellten mesostrukturierten Thiogermanate zeigen im Wesentlichen den gleichen Tensidanteil, der auch in den im Ofen hergestellten Verbindungen vorliegt und meist zwischen 40 und 60 Gew% liegt.

### 3.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie

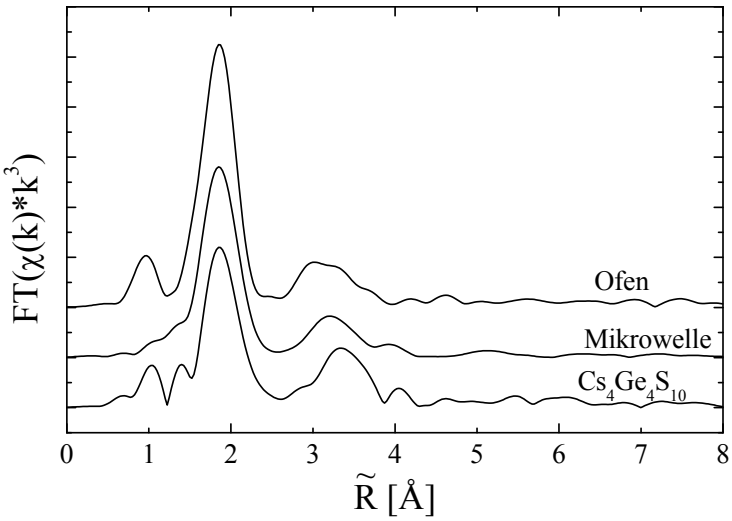



Abbildung 4.18: $FT(\chi(k))k^3$ des vierkernigen Thiogermanates $Cs_4Ge_4S_{10}$ und mesostrukturierter Thiogermanate dargestellt in der Mikrowelle und im Ofen

Die bloße Betrachtung der modifizierten radialen Verteilungsfunktion zeigt zunächst in der ersten Koordinationssphäre (Ge-S) keine gravierenden Unterschiede. Differenzen ergeben sich allerdings bei der Betrachtung der zweiten Koordinationssphäre (Ge-Ge), welche im Falle des im Ofen dargestellten Produktes und des vierkernigen Thiogermanates aus zwei unterscheidbaren Sphären besteht, während dies bei dem Mikrowellenprodukt nicht zutrifft. Die dritte Koordinationssphäre ist sowohl bei dem vierkernigen Thiogermanat als auch bei dem Mikrowellenprodukt deutlich zu erkennen, so dass von einem relativ hohen Grad an Strukturierung ausgegangen werden kann.

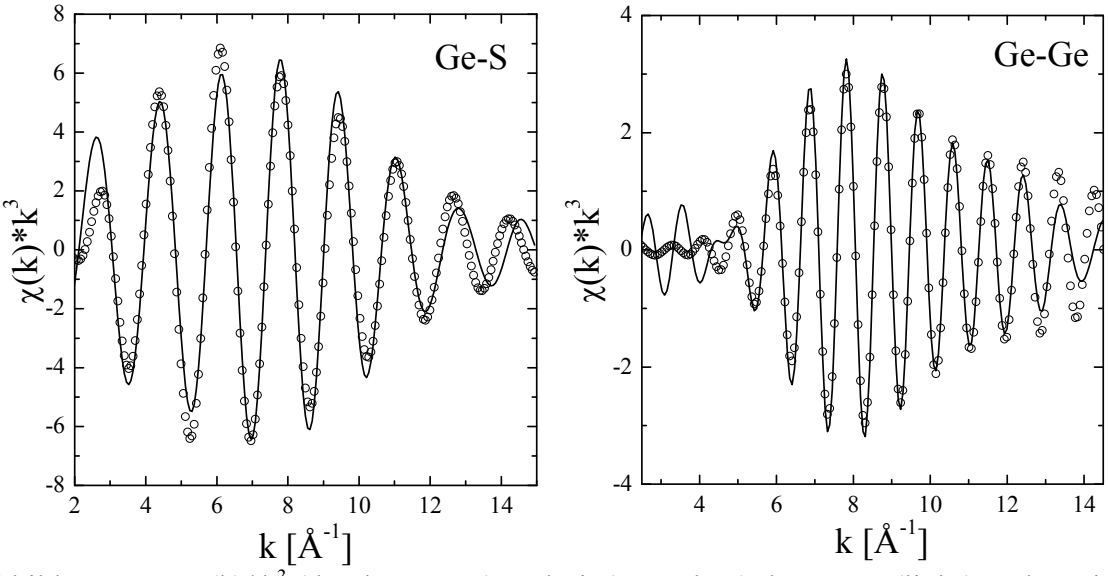



Abbildung 4.19: $\chi(k)*k^3$ (durchgezogen) und Fit (gepunktet) der ersten (links) und zweiten (rechts) Koordinationssphären von $Cs_4Ge_4S_{10}$

Zunächst wurde die mitvermessene Referenzverbindung $Cs_4Ge_4S_{10}$ ausgewertet (Abbildung 3.12) und die verfeinerten Parameter ermittelt, wobei die Koordinationszahl N für die erste Sphäre mit 4 vorgegeben wurde, um den so ermittelten Dämpfungsfaktor $S_0^2$ von 1.02 für alle weiteren Fits zu verwenden. Der Abstand der ersten Schale ergibt sich so zu 2.24 Å.

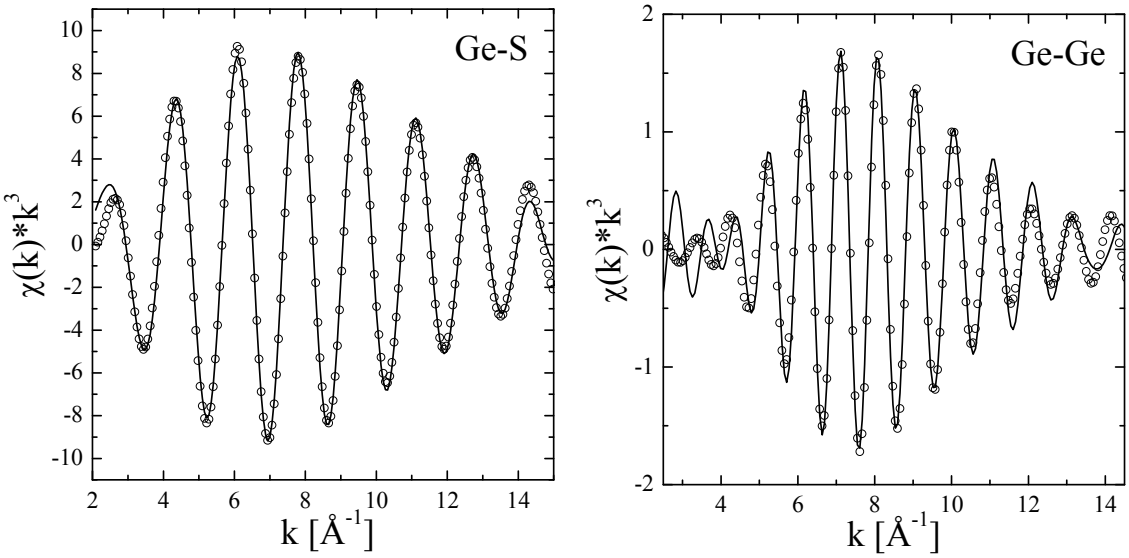



Abbildung 4.20: $\chi(k)*k^3$ (durchgezogen) und Fit (gepunktet) der ersten (links) und zweiten (rechts) Koordinationssphären eines im Ofen dargestellten mesostrukturierten Thiogermanates

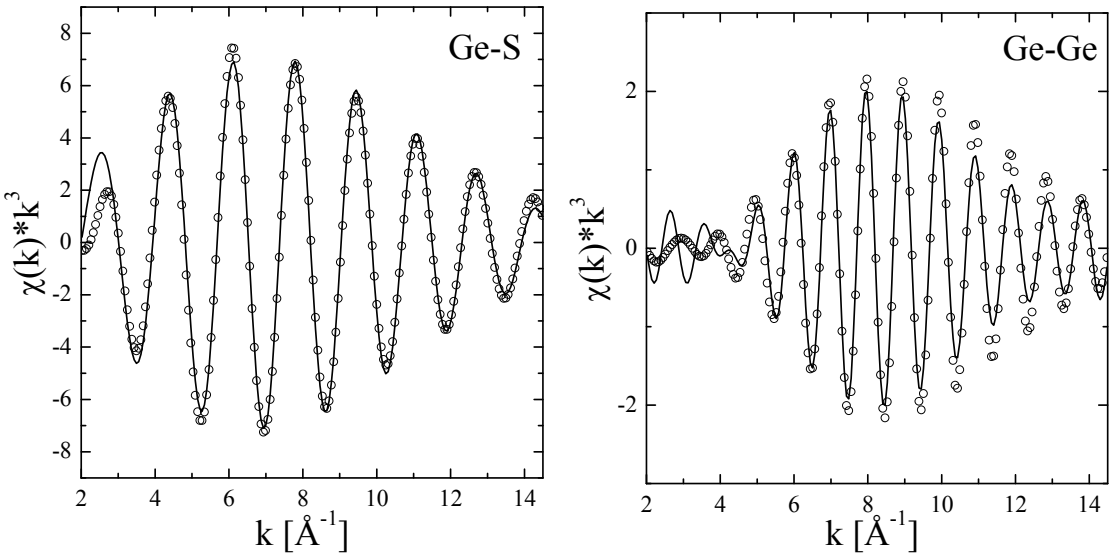



Abbildung 4.21: $\chi(k)*k^3$ (durchgezogen) und Fit (gepunktet) der ersten (links) und zweiten (rechts) Koordinationssphären eines in der Mikrowelle dargestellten mesostrukturierten Thiogermanates

Mit Hilfe des aus der Referenz ermittelten Dämpfungsfaktors wurden die einzelnen Koordinationssphären wieder in den reziproken Raum fouriertransformiert und angefittet, wobei für das in der Mikrowelle dargestellte Produkt nur eine Sorte Nachbarn angenommen werden sollte, während für das Ofenprodukt und das vierkernige Thiogermanat je zwei Arten Germaniumnachbarn vorgegeben wurden. Die verfeinerten Parameter sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

| | | Ge-S | Ge-Ge | Ge-Ge |
|---|---|---|---|---|
| $Cs_4Ge_4S_{10}$ | N | 4 | 0.43 | 3.04 |
| | R | 2.24 | 3.21 | 3.64 |
| | $\sigma^2$ | 0.006 | 0.006 | 0.006 |
| | $\Delta E_0$ | 8.81 | 8.09 | 8.09 |
| Ofenprodukt | N | 4.57 | 1.24 | 0.71 |
| | R | 2.23 | 3.46 | 3.88 |
| | $\sigma^2$ | 0.004 | 0.006 | 0.006 |
| | $\Delta E_0$ | 6.57 | 1.10 | 1.10 |
| Mikrowellenprodukt | N | 3.99 | 2.62 | |
| | R | 2.23 | 3.52 | |
| | $\sigma^2$ | 0.005 | 0.007 | |
| | $\Delta E_0$ | 7.98 | 0.17 | |

Tabelle 4.5: Verfeinerte Strukturparameter (Koordinationszahl N, Abstand R, Debye-Waller-Faktor $\sigma^2$, Phasenshift $\Delta E_0$) für die Ge-K EXAFS von $Cs_4Ge_4S_{10}$, einem im Ofen dargestellten und einem in der Mikrowelle dargestellten mesostrukturierten Thiogermanat

Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie können für die mesostrukturierten Thiogermanate Trends betreffend den Grad der Vernetzung bzw. der Ordnung deutlich gemacht werden.
Neben der ersten Ge-S-Umgebung, die in Koordinationszahl und Abstand bei allen Verbindungen ähnlich ausfällt, werden die Unterschiede vor allem in den weiteren Schalen deutlich. Die Parameter der zweiten Ge-S-Sphäre, welche bei $Cs_4Ge_4S_{10}$ und dem Mikrowellenprodukt eindeutig sichtbar sind, werden zwar aus Gründen der Unsicherheit der ermittelten Werte nicht verfeinert, das Vorhandensein dieser Koordinationssphäre gibt aber einen Hinweis auf die relativ große Regelmäßigkeit der Strukturen.
Die typischen Ge-Ge-Abstände, die in einer $Ge_4S_{10}$-Einheit gefunden werden, liegen bei ca. 3.6 Å, so wie sie für diese Verbindung und auch das Mikrowellenprodukt (mit 3.52 etwas kleiner) hier ermittelt werden. Dass bei dem Ofenprodukt zwei hiervon verschiedene Werte Abstände gefunden werden, lässt auf stark verzerrte adamantanartige Strukturen schließen, von denen man aufgrund der ramanspektroskopischen Untersuchungen weiß, dass sie vorliegen. Der Ge-Ge-Abstand von 3.21 Å, der im $Cs_4Ge_4S_{10}$ außerdem zu einem kleinen Teil auftritt, liegt genau zwischen den Abständen, die man jeweils für Kanten- und eckenverknüpfte $GeS_4$-Tetraeder (2.90 bzw. 3.40 Å) erwarten würde.
Die Koordinationszahlen für die Ge-Ge-Schalen liegen in der Summe erwartungsgemäß bei $Cs_4Ge_4S_{10}$ am höchsten, da es sich um eine kristalline, sehr regelmäßige Verbindung mit einem hohen Ordnungsgrad handelt. Tatsächlich wäre ein Germaniumatom im Falle voneinander unabhängiger $Ge_4S_{10}$-Einheiten in der ersten Schale von nur 3 weiteren Germaniumatomen umgeben.
Dieser Wert wird für das Mikrowellenprodukt mit 2.62 fast erreicht, was im Gegensatz zu der Koordinationszahl von 1.95 des Ofenproduktes für einen höheren Vernetzungsgrad und somit für eine höhere Ordnung spricht. Die Reaktionsführung mittels Mikrowellenstrahlung scheint also wie erwartet ein homogeneres Produkt (nur eine Ge-Ge-Koordinationssphäre) und eine höhere mittelreichweitige Ordnung zu bewirken als dies die konventionelle Heizmethode vermag.

### 3.5 Stickstoffphysisorption

Nach der Extraktion der in der Mikrowelle hergestellten mesostrukturierten Thiogermanate wurde an den erhaltenen Produkten Stickstoffphysisorptionmessungen durchgeführt, um die innere Oberfläche und die möglicherweise entstandene Porengeometrie zu untersuchen. In den meisten Fällen konnten nach der Extraktion nach BET berechnete Oberflächen zwischen 100 und 200 m²/g ermittelt werden (Abbildung 4.22).

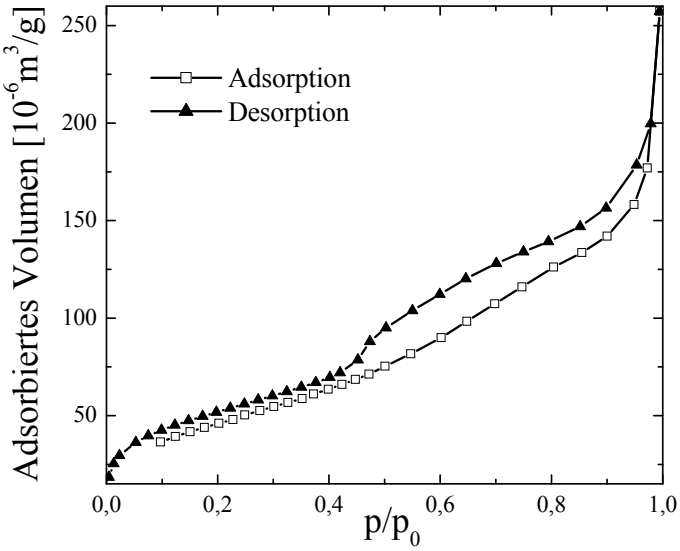



Abbildung 4.22: Adsorptions- und Desorptionsisotherme eines mesoporösen Thiogermanates, dargestellt in der Mikrowelle

Die Isothermen zeigen mehr oder weniger den für Mesoporen typischen Verlauf. Dem anfänglichen Anstieg folgt der BET-Bereich bei $p/p_0$ 0.03 bis 0.3, der sich durch die Ausbildung einer Monoschicht auszeichnet. Die innere Oberfläche ergibt sich hier zu 175 m²/g. Die Kapillarkondensation, gekennzeichnet durch den Anstieg bei einem $p/p_0$ von etwa 0.5, ist eher schwach ausgeprägt, aber ebenso wie die Hysterese deutlich sichtbar.

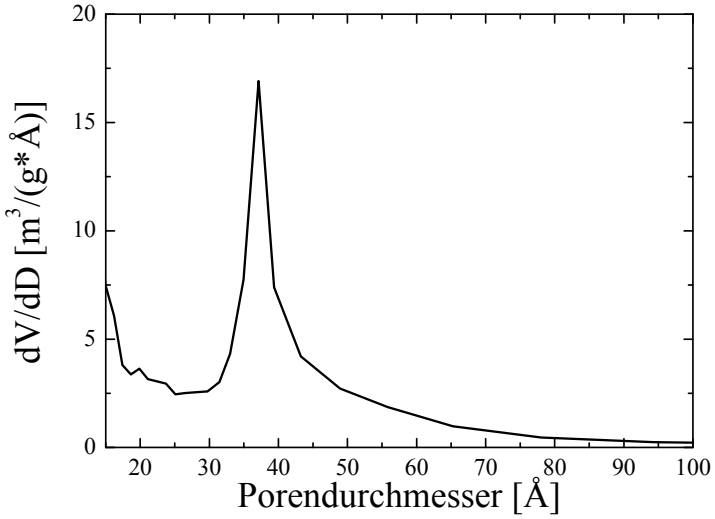



Abbildung 4.23: Porendurchmesserverteilung (nach BJH) eines mesoporösen Thiogermanates, dargestellt in der Mikrowelle

Die Porendurchmesserverteilung ist in Abbildung 4.23 gezeigt. Das Maximum liegt bei 3.7 nm, was sehr gut mit dem d-Wert des ersten Reflexes von 3.6 nm übereinstimmt, wenn man berücksichtigt, dass die Porenradien nach BJH in etwa 1 nm zu klein ermittelt werden. Der Porendurchmesser ist zwar mit dem d-Wert des ersten Reflexes verknüpft, allerdings hängt

der genaue Zusammenhang von der exakten Kenntnis der Mesophase und der Dicke der anorganischen Wand ab. Auf alle Fälle sollte jedoch der ermittelte Porendurchmesser kleiner als der d-Wert sein, der ja die Länge einer periodisch wiederkehrenden Einheit innerhalb der Mesostruktur angibt, wobei die Wandstärke diese Länge gegenüber einem Porenradius vergrößert. Die oben erwähnte Übereinstimmung kann sich also nur auf die übereinstimmende Größenordnung beziehen.
Die Verteilung der Porendurchmesser ist relativ schmal, was auf eine gleichmäßige Porenstruktur schließen lässt.

# 4. SYNTHESEN MIT ZEITLICHER VARIATION DES PH-WERTES

Probleme, die bei der Reaktion von Tensiden mit anorganischen Vorläuferverbindungen zu mesostrukturierten Produkten auftreten können, sind vielfältig. Die anorganischen Reaktanden sollen miteinander reagieren, während sie mit dem Tensid bzw. der Mizelle in Wechselwirkung stehen. Die Reaktion untereinander sollte zu einer weitreichenden Vernetzung der anorganischen Phase führen, die eine entsprechende Stabilität aufweist. Stehen die Geschwindigkeiten der einzelnen Prozesse nicht miteinander im Einklang, so werden keine oder unzureichende mesostrukturierte Phasen erhalten. Findet die Vernetzungsreaktion beispielsweise zu schnell statt, so kann es sein, dass die strukturdirigierende Wirkung der Tenside sich nicht voll oder gar nicht entfalten kann.
Auch im Falle der Thiogermanate ist es vorstellbar, dass die Reaktion des Germaniumdisulfids zum vierkernigen Thiogermanat zu schnell stattfindet, um eine vollständige Strukturierung zu erhalten, so dass neben mesostrukturierten Bereichen amorphe Bereiche im Produkt vorliegen.
Um die Geschwindigkeit der Reaktion zu vermindern, wurde eine Reihe von Synthesen durchgeführt, bei welchen der pH-Wert kontinuierlich über mehrere Tage hinweg von pH = 10 auf pH = 1 erniedrigt wurde. Es ist bekannt, dass der Vernetzungsgrad der Thiogermanate mit sinkendem pH-Wert zunimmt und so sollte auf diesem Wege - im Gegensatz zu einer Synthese, die von vornherein bei einem niedrigen pH-Wert stattfindet - der Vernetzungsgrad langsam zunehmen.
Zu diesem Zwecke wurde das Reaktionsgefäß mit einem Septum versehen, um während der Synthese, welche bei 90 °C stattfindet, portionsweise über mehrere Tage hinweg Salzsäure zuzugeben und den pH-Wert zu messen. Das Endprodukt schließlich wurde mit Hilfe der üblichen Methoden charakterisiert.

## 4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

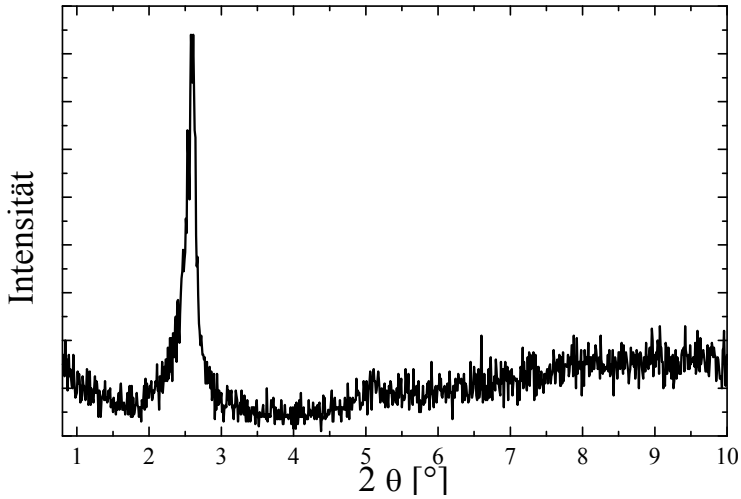



Abbildung 4.24: Röntgenpulverdiagramm eines mesostrukturierten Thiogermanates, dargestellt unter kontinuierlicher Erniedrigung des pH-Wertes.

Das Röntgenpulverdiagramm in Abbildung 4.24 zeigt den für Mesostrukturen typischen Reflex bei kleinen Winkeln (2θ = 2.6°), woraus sich ein d-Wert von 3.39 nm ergibt. Bei 2θ = 5.2° ist die zweite Ordnung des Reflexes zu erkennen, welche aber keinen eindeutigen Rückschluss auf die vorliegende Struktur zulässt, da dieser Reflex sowohl bei der lamellaren als auch bei der hexagonalen Phase vorkommt.

## 4.2 Stickstoffphysisorption

Es ist möglich, auf diese Art dargestellte Thiogermanate zu extrahieren und Stickstoffisothermen wie in Abbildung 4.25 zu erhalten.

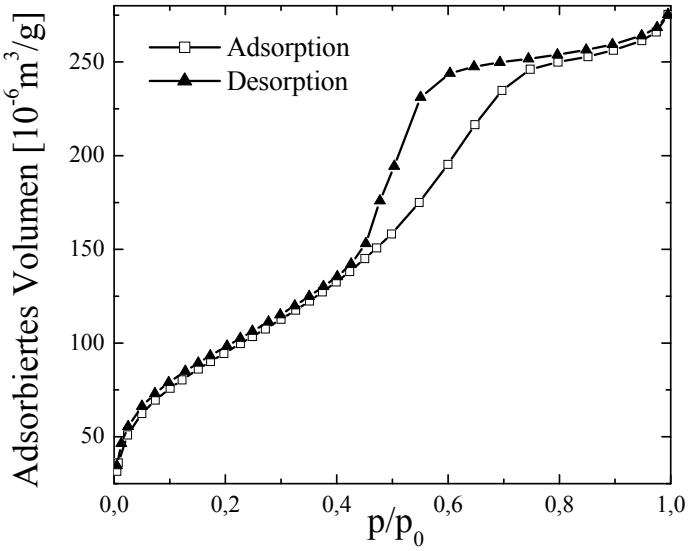



Abbildung 4.25: Adsorptions- und Desorptionsisotherme eines mesoporösen Thiogermanates, dargestellt unter kontinuierlicher Erniedrigung des pH-Wertes

Die Isothermen zeigen den für Mesoporen typischen Verlauf mit einem steilen Anstieg zu Beginn, gefolgt von einem flachen Anstieg, dem BET-Bereich, der durch die Ausbildung einer Monoschicht gekennzeichnet ist. Dann folgt der steile Anstieg, welcher durch die Kapillarkondensation verursacht wird. Auch die auftretende Hysterese ist charakteristisch für mesoporöse Verbindungen. Für diese Verbindung ergibt sich eine BET-Oberfläche von 363 m²/g.

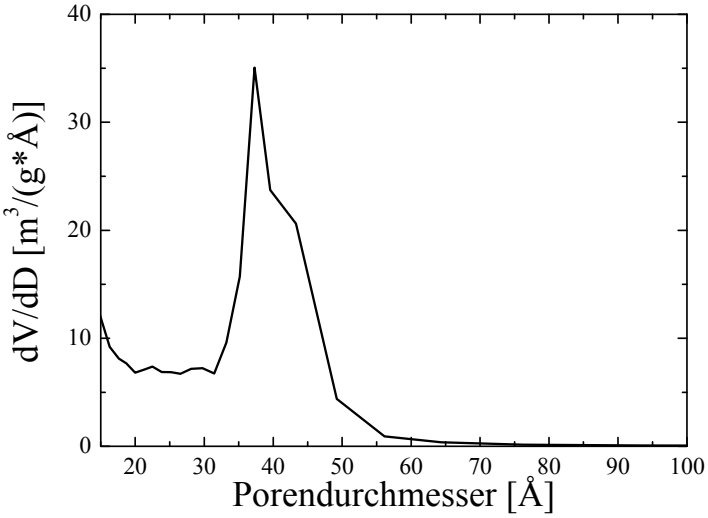



Abbildung 4.26: Porendurchmesserverteilung (nach BJH) eines mesoporösen Thiogermanates, dargestellt unter kontinuierlicher Erniedrigung des pH-Wertes

Die Porendurchmesserverteilung ist in Abbildung 4.26 gezeigt. Das Maximum liegt bei 3.7 nm, was sehr gut mit dem d-Wert des ersten Reflexes von 3.4 nm übereinstimmt, wenn man berücksichtigt, dass die Porenradien nach BJH in etwa 1 nm zu klein sind.
Der Porendurchmesser ist zwar mit dem d-Wert des ersten Reflexes verknüpft, allerdings hängt der genaue Zusammenhang von der exakten Kenntnis der Mesophase und der Dicke der anorganischen Wand ab. Auf alle Fälle sollte jedoch der ermittelte Porendurchmesser kleiner

als der d-Wert sein, der ja die Länge einer periodisch wiederkehrenden Einheit innerhalb der Mesostruktur angibt, wobei die Wandstärke diese Länge gegenüber einem Porenradius vergrößert. Die oben erwähnte Übereinstimmung kann sich also nur auf die übereinstimmende Größenordnung beziehen.
Die Porendurchmesserverteilung in Abbildung 4.26 ist relativ breit mit einer Schulter bei etwa 4.2 nm. Das deutet darauf hin, dass neben mesoporösen Bereichen evt. auch Schlitzporen vorliegen, welche durch den Zusammenbruch lamellarer Bereiche verursacht werden könnten.

### 4.3 Ramanspektroskopie

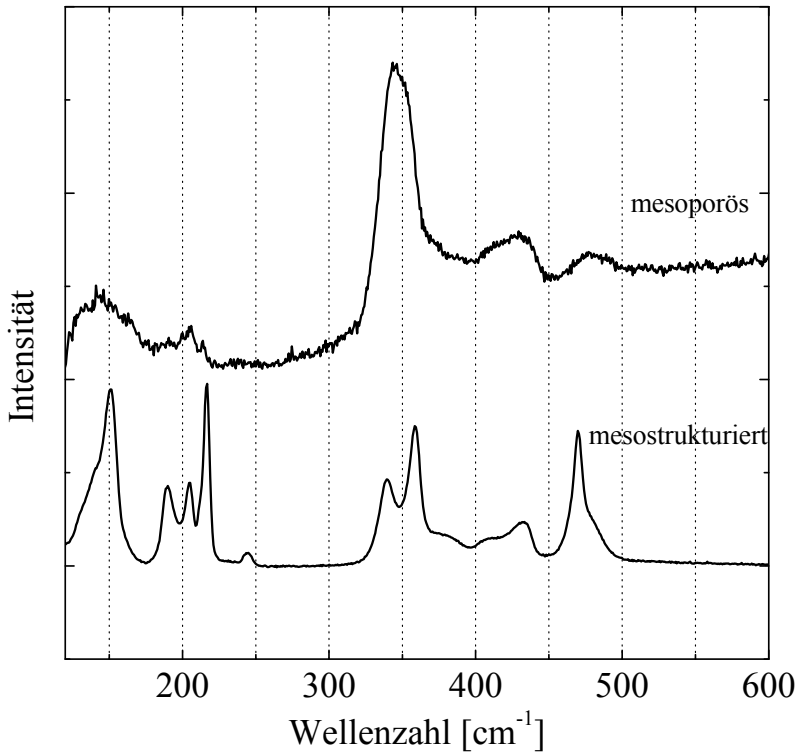



Abbildung 4.27: Ramanspektren zweier mesostrukturierter Thiogermanate, dargestellt unter kontinuierlicher Erniedrigung des pH-Wertes und der jeweiligen extrahierten mesoporösen Produkte

Die mesostrukturierten Thiogermanate wurden vor und nach der Extraktion ramanspektroskopisch vermessen (Abbildung 4.27). Die Bande bei 480 $cm^{-1}$ repräsentiert die $A_1$-Schwingung der Apexatome des adamantanartigen $Ge_4S_{10}$-Gerüstes. Auch die Banden bei 208, 364 und 438 $cm^{-1}$ repräsentieren hier wieder die Verknüpfungen zwischen den $Ge_4S_{10}$-Einheiten. Der Verlust an Schärfe und Ausgeprägtheit der einzelnen Banden nach der Extraktion lässt auf eine Verringerung der Ordnung schließen. Die ursprüngliche Strukturierung ist aber immer noch deutlich erkennbar, im Gegensatz zu den Röntgenpulverdiagrammen, welche nach der Extraktion ausschließlich amorphe Produkte zeigen.

# V. EINLAGERUNGSVERBINDUNGEN

## 1. EINLEITUNG

Seit einigen Jahren wendet man sich verstärkt der Chemie der Nanopartikel zu[54], deren spezielle Eigenschaften zwischen denen der Moleküle und der Festkörper liegen. Eigenschaften wie z.B. die Leitfähigkeit lassen sich aufgrund des so genannten Größenquantisierungseffektes je nach Verbindung und Teilchengröße gewissermaßen nach Wunsch einstellen.
Die Chemie der Nanoteilchen war von Anfang an geprägt von dem Wunsch, die Bandlücke in Halbleitern auf eine gewünschte Breite einstellen zu können. Sulfide und hier insbesondere das Cadmiumsulfid[55] spielen als typische Halbleiter in dieser Chemie eine große Rolle.
Eine mögliche Art, Nanoteilchen herzustellen, ist die Einlagerung der gewünschten Verbindung in Materialien, die eine regelmäßige Porenstruktur in der passenden Größe aufweisen. Dafür eignen sich natürlich nur Verbindungen, die in einem Lösungsmittel löslich sind, welche die Wirtstruktur nicht verändern.
Die MCM-41 und MCM-48 Verbindungen eignen sich für diesen Zweck hervorragend, da sie einen sehr regelmäßigen Aufbau mit Poren in den entsprechenden Durchmessern besitzen und eine gewisse sowohl thermische als auch chemische Stabilität aufweisen.
Einlagerungsverbindungen in MCM-41 haben bereits Anwendungen in der Katalyse gefunden[56] und auch Halbleiterverbindungen wie CdS[57] oder $Cd_{1-x}Mn_xS$/Se-Systeme[58,59,60] sind erfolgreich eingelagert worden.
Im Gegensatz zum Germaniumdisulfid, welches eine etwas zu große Bandlücke besitzt, fällt das Zinndisulfid genau in den Bereich der Halbleiter. Da allerdings Zinndisulfid in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist, muss zunächst eine Verbindung wie z.B. das wasserlösliche Zinntetrachlorid Pentahydrat gefunden werden, die sich problemlos einlagern lässt und die sich weiterhin innerhalb der Poren zum gewünschten Produkt umsetzen lässt, in diesem Fall durch die Begasung mit $H_2S$.

Die Zielsetzung im Rahmen dieser Arbeiten bestand in der Darstellung und Charakterisierung einiger ausgewählter Zinnverbindungen eingelagert in MCM-48 Verbindungen. Die entstandenen Einlagerungsverbindungen sollten dann im Hinblick auf ihre Zusammensetzung, ihre thermochemische Stabilität, ihre Reduzierbarkeit und ihre strukturellen Eigenschaften untersucht werden.

---

[54] H. Weller, *Angew. Chem*. **1993**, *105*, 43
[55] T. Voßmeyer, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem*. **1994**, *98*, 7665
[56] J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, *Angew. Chemie*, **1999**, *38*, 58
[57] T. Hirai, H. Okunobo, I. Komasawa, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 4228
[58] F.J. Brieler, M. Fröba, L.Chen, P.J. Klar, W. Heimbrodt, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, *Chem. Eur. J*., **2002**, *8*, 185
[59] L. Chen, P.J. Klar, W. Heimbrodt, F. Brieler, M. Fröba, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, *Physica E*, **2001**, *10*, 368-372
[60] L. Chen, H. Falk, P. J. Klar, W. Heimbrodt, F. Brieler, M. Fröba, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, Z. Chen, Y. Oka, *Phys. Stat. Sol.*, **2002**, *229*, 31

# 2. Röntgenpulverdiffraktometrie

## 2.1 Das System MCM-48 / $SnCl_4$

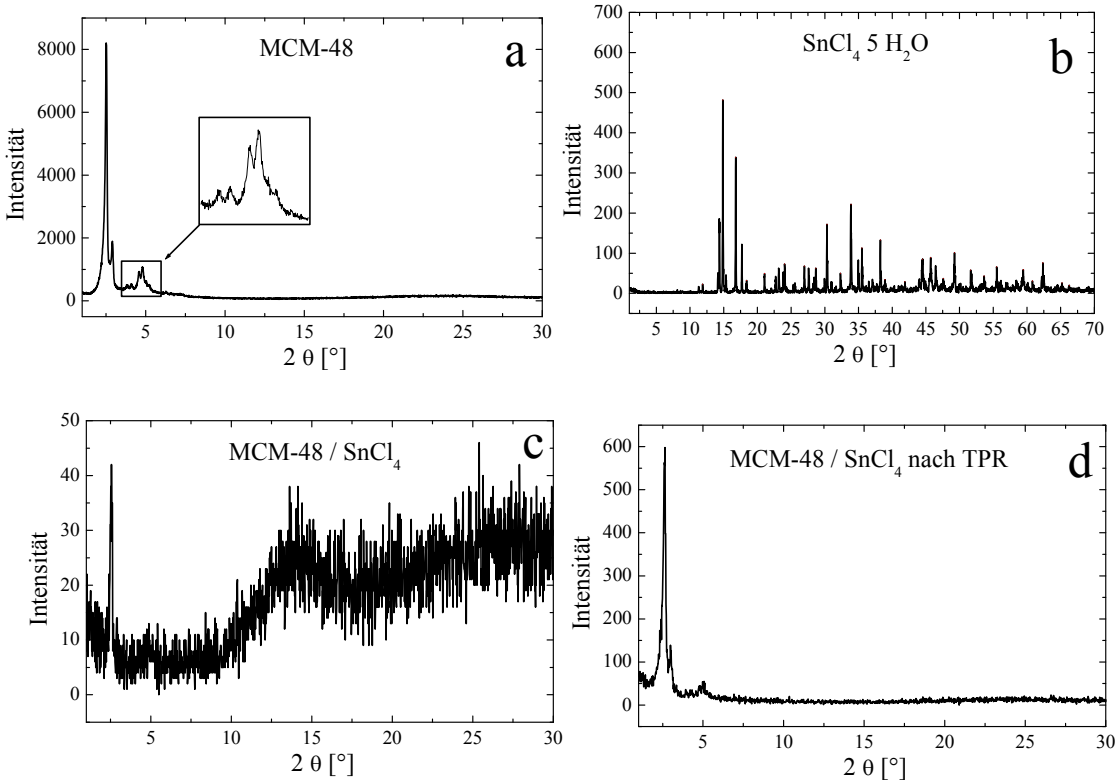



Abbildung 5.1: Röntgenpulverdiagramme der Wirtverbindung MCM-48 (5.1a), des reinen $SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$ (5.1b), der mit $SnCl_4$ imprägnierten Wirtverbindung (5.1c) und der mit Hilfe der temperaturprogrammierten Reduktion gewonnenen Wirt-Gast-Verbindung (5.1d)

Das Röntgenpulverdiffraktogramm des reinen MCM-48 in Abbildung 5.1a zeigt die typischen Reflexe, die bereits in der allgemeinen Einleitung beschrieben wurden. Das Zinntetrachlorid Pentahydrat in Abbildung 5.1b weist hingegen eine viel größere Anzahl an Reflexen auf, die zusätzlich bei größeren Winkeln 2θ liegen. Zinntetrachlorid Pentahydrat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c.
Nach der Einlagerung sind diese Reflexe allerdings nicht mehr erkennbar und auch die des MCM-48 sind stark reduziert (Abbildung 5.1c). Dieses Phänomen, das im Allgemeinen einer destruktiven Interferenz zugeschrieben wird, wird in vielen verschiedenen Einlagerungsverbindungen beobachtet[61].
Nach der temperaturprogrammierten Reduktion, in deren Verlauf sich elementares Zinn bildet (siehe Kapitel V.5), wird allerdings ein Röntgenpulverdiagramm erhalten, welches dem des reinen MCM-48 stark entspricht. Die destruktive Interferenz scheint also in der entstandenen Wirt-Gast-Verbindung nicht mehr vorzuliegen.

[61] C.J. Glinka, J.M. Nicol, G.D. Stucky, E. Ramli, D. Margolese, Q. Huo, J.B. Higgins, M.E. Leonowicz, *J. of Porous Mater.*, **1996**, *3*, 93-98

### 2.2 Das System MCM-48 / $SnS_2$

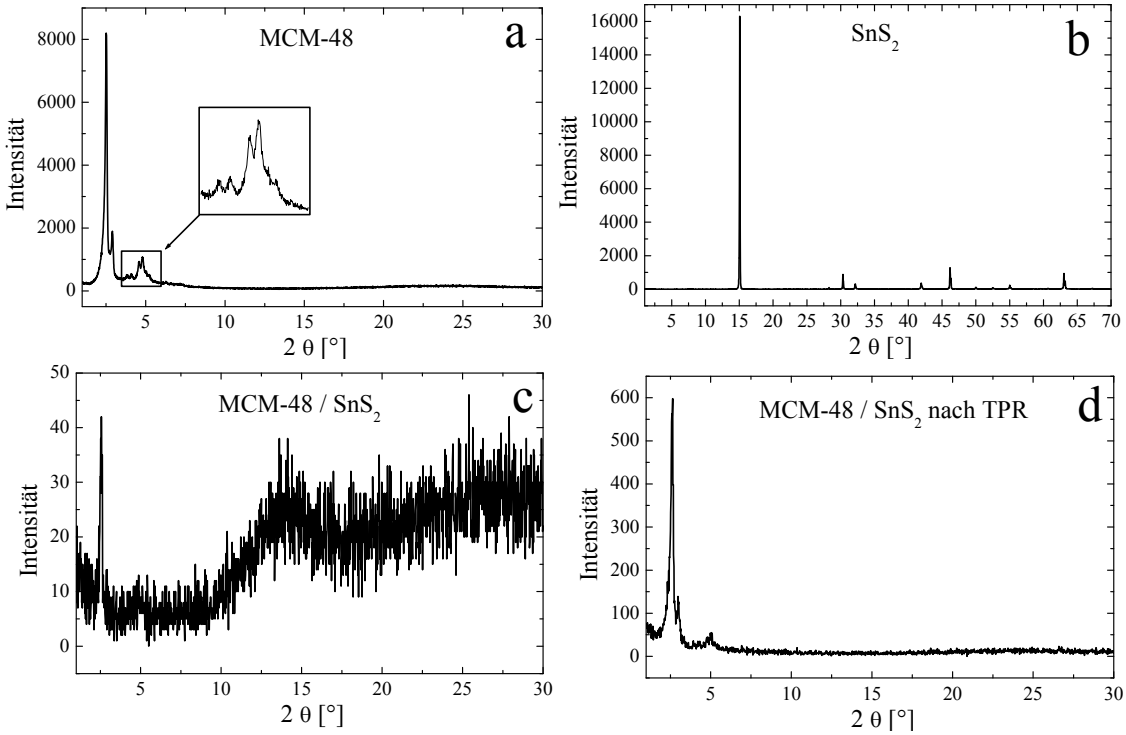



Abbildung 5.2: Röntgenpulverdiagramme der Wirtverbindung MCM-48 (5.2a), des reinen $SnS_2$ (5.2b), der mit $SnS_2$ imprägnierten Wirtverbindung (5.2c) und der mit Hilfe der Temperaturprogrammierten Reduktion gewonnenen Wirt-Gast-Verbindung (5.2d)

Die Reaktion von $SnCl_4$ mit $H_2S$ zu $SnS_2$ ist mit Hilfe der Röntgenbeugung nicht zu detektieren (Abbildung 5.2c). Unverändert wie im Falle der Einlagerung von $SnCl_4$ ist vor allem eine starke Intensitätsabnahme der Reflexe zu beobachten (Abbildung 5.2c), welche wieder auf die destruktive Interferenz zurückzuführen ist. Auch hier sind keine Reflexe zu sehen, die dem $SnS_2$ zuzuordnen wären. Ebenso sind aber auch nach der Reduktion zum elementaren Zinn die Reflexe des MCM-48 deutlich stärker geworden (Abbildung 5.2d).

# 3. Elementaranalyse

Argentometrische Titrationen der Chloridionen haben ergeben, dass der Gewichtsanteil von $SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$ im MCM-48 nach einer Imprägnierung ca. 53 Gew% beträgt, was einem $SiO_2/SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$-Verhältnis von 1:0.2 entspricht.
Nach der weiteren Reaktion mit $H_2S$ war es aufgrund des geringen Anteils an Chlorid schwierig geworden, eine genaue Bestimmung durchzuführen. Man kann davon ausgehen, dass das $SiO_2/SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$-Verhältnis unterhalb 1:0.06 liegt, sich also der größte Teil des Chlorides auch umgesetzt hat.

# 4. Thermoanalyse

Die thermochemische Reaktivität bzw. die thermische Stabilität der Einlagerungsverbindungen sowie der Edukte wurde mit Hilfe der simultanen Thermoanalyse untersucht. Hierbei wird gleichzeitig der Massenverlust, die Reaktionsenthalpie und per angeschlossenem Massenspektrometer auch die entstehenden Zersetzungsprodukte detektiert. Die Heizrate beträgt im allgemeinen 5 K/min, die Reaktionen erfolgen unter Luftatmosphäre. Neben den Ergebnissen zur thermischen Stabilität können auch Aussagen getroffen werden über die Massenverhältnisse in der eingesetzten Verbindung, sofern die Zersetzungsreaktion bekannt ist.

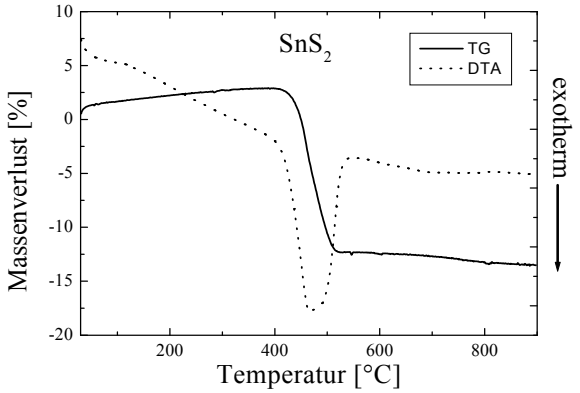



Abbildung 5.3: TG/DTA-Diagramm von $SnS_2$ (Atmosphäre: Luft)

Im Falle der thermischen Zersetzung von $SnS_2$ kann eine solche Annahme gemacht werden. Der theoretische Massenverlust, im Falle einer vollständigen Verbrennung von $SnS_2$ zu $SnO_2$, würde 17.6 % betragen. Der hier gemessene Wert von 15.2 % weicht damit nur geringfügig ab. Der Verbrennungsprozess läuft exotherm ab und ist nach einer einstufigen Reaktion bei ca. 500 °C abgeschlossen (Wendepunkt der TG-Kurve liegt bei 468.4 °C). Die thermische Zersetzung der Einlagerungsverbindung von $SnCl_4$ in MCM-48 wurde ebenfalls untersucht, hierbei auch unter Zuhilfenahme des Massenspektrometers. Die Massenabnahme beträgt hier 41.1 Gew%. Die Zersetzung erfolgt einstufig bei einer Temperatur von 132 °C (Wendepunkt der TG-Kurve), wobei es sich um einen schwach endothermen Prozess zu handeln scheint. Das Massenspektrometer detektiert als Zersetzungsprodukte fast ausschließlich Teilchen der Massen 35 und 36, was $Cl^+$ bzw. $HCl^+$ entspricht. Bei einer vollständigen Umsetzung von $SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$ zu $SnO_2$ würde der beobachtete Massenverlust auf ein $SiO_2/SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$-Verhältnis von 1:0.4 schließen lassen.

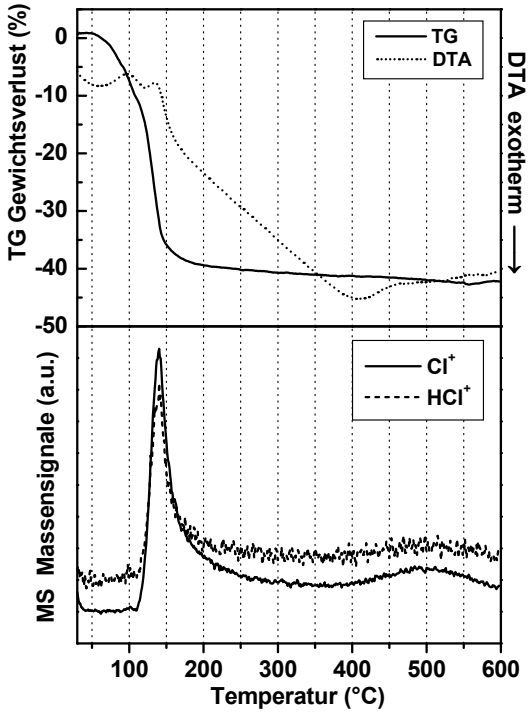



Abbildung 5.4: TG/DTA/MS-Diagramm von $SnCl_4$ in MCM-48 (Atmosphäre: Luft)

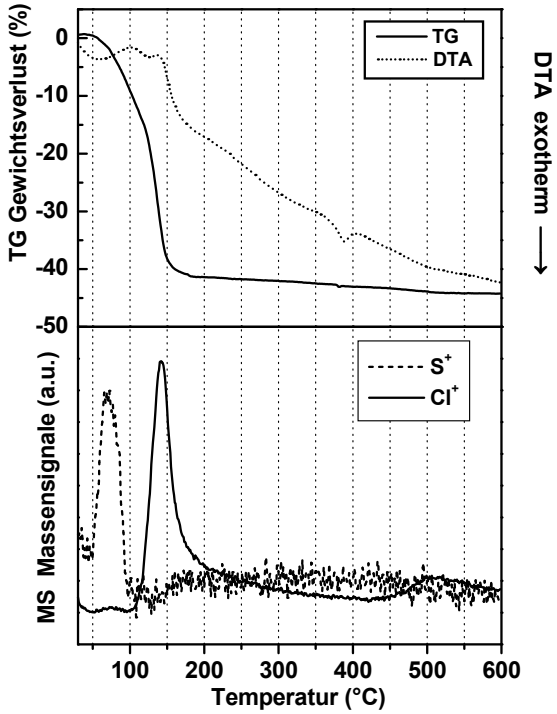



Abbildung 5.5: TG/DTA/MS-Diagramm von $SnS_2$ in MCM-48 (Atmosphäre: Luft)

Die thermische Zersetzung der Einlagerungsverbindung von $SnS_2$ in MCM-48 wurde ebenfalls unter Zuhilfenahme des Massenspektrometers untersucht. Die Massenabnahme beträgt 42.0 Gew%. Die Zersetzung erfolgt einstufig bei einer Temperatur von 136.6 °C (Wendepunkt der TG-Kurve), wobei es sich auch hier um einen schwach endothermen Prozess zu handeln scheint. Das Massenspektrometer detektiert als Zersetzungsprodukte Teilchen der Massen 32 und 35, also $S^+$ und $Cl^+$. Dies spricht ebenso wie die Ergebnisse der Elementaranalyse für eine nicht vollständige Umsetzung des $SnCl_4$ zum $SnS_2$. Aber auch hier erfolgte offensichtlich eine vollständige Reaktion zum Zinndioxid.

Die Zersetzung zum Zinndioxid erfolgt also bei beiden Einlagerungsverbindungen mit 132 und 137 °C bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als die des reinen Zinndisulfids, welches seinen Hauptumsatz bei 468 °C hat. Dieser Effekt ist auch bei der temperaturprogrammierten Reduktion zu beobachten und soll auch dort diskutiert werden (Kapitel V.5).

# 5. Temperaturprogrammierte Reduktion

Mit Hilfe der temperaturprogrammierten Reduktion sollte nun versucht werden, das eingelagerte Zinnchlorid zu reduzieren, um so Nanopartikel aus elementarem Zinn zu erhalten. Die Probe wird hierzu kontrolliert aufgeheizt, wobei ein Wasserstoff-/Stickstoffstrom einer bestimmten Zusammensetzung über die Probe geleitet wird. Das Messsignal wird aus dem Vergleich der Leitfähigkeiten des eintretenden und austretenden Gases ermittelt. Sobald eines der Gase in einer Reaktion verbraucht wird oder die Probe Stoffe an die Gasphase abgibt, ändert sich die Leitfähigkeit des austretenden Gases im Vergleich zum eintretenden und ein Signal größer Null wird erhalten.

### 6.1 Das System MCM-48 / $SnCl_4$

Zum Vergleich wurde zunächst reines Zinntetrachlorid Pentahydrat gemessen.

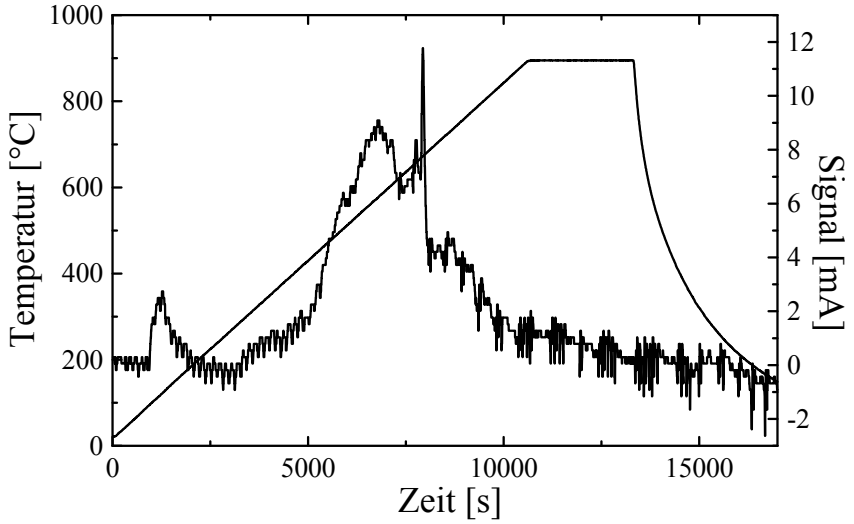



Abbildung 5.6: Temperaturprogrammierte Reduktion von $SnCl_4$

Abbildung 5.6 zeigt die temperaturprogrammierte Reduktion von Zinntetrachlorid Pentahydrat. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 5 K/min bis zu einer Temperatur von 900 °C erhitzt und danach für mehrere Stunden gehalten. Die Höhe des Messsignals entspricht im Falle der Reduktion dem Umsatz von Wasserstoff. Die Reaktion zu Beginn bei etwa 1275 s oder 120 °C ist allerdings nur einer Dehydratation zuzuschreiben. Die eigentliche Reduktion hat ihren Hauptumsatz bei 6690 s oder 570 °C. Das bei etwas höherer Temperatur folgende schmale Signal kann keinem bestimmten Ereignis zugeordnet werden, die Fläche darunter, die multipliziert mit einem Faktor der umgesetzten Menge entspricht, ist indes verglichen mit dem Gesamtumsatz vernachlässigbar. Die Reduktion ist mit dem Erreichen von 900 °C annähernd abgeschlossen.

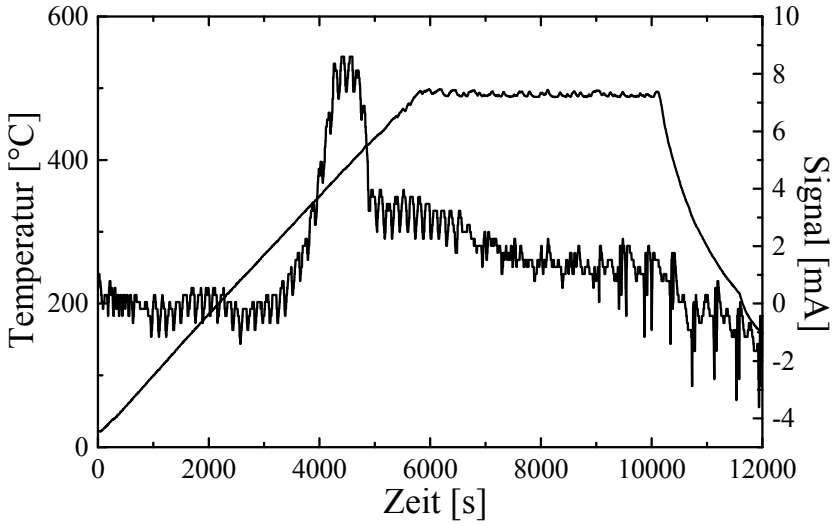



Abbildung 5.7: Temperaturprogrammierte Reduktion von $SnCl_4$ in MCM-48

Unter den gleichen Bedingungen wurde das in MCM-48 eingelagerte Zinntetrachlorid reduziert, außer dass hier nur bis 500 °C geheizt wurde, da die Reaktion bei deutlich geringeren Temperaturen abgeschlossen war. Da die absolute Probenmenge bei diesen Messungen immer ungefähr konstant bleibt, ist der Anteil an zu reduzierender Substanz wesentlich geringer, da es sich um eine Einlagerung handelt. Dementsprechend macht sich das Untergrundrauschen stärker bemerkbar. Das Signal bei 1970 s oder 180 °C kann wahrscheinlich wieder der Dehydratation zugeordnet werden, die aufgrund der verzweigten Porensysteme, die es dem Wasser erschweren, das System zu verlassen, bei höheren Temperaturen auftritt. Die Reduktion hat im Gegensatz dazu schon bei 390 °C ihren Hauptumsatz erreicht und ist nach einer Haltezeit von etwa 30 min bei 500 °C abgeschlossen. Der Grund für die um fast 200 °C niedrigere Umsatztemperatur ist das Vorliegen von Nanopartikeln innerhalb der Poren, die sich im Allgemeinen reaktiver verhalten als die so genannte bulk-Phase.

### 6.2 Das System MCM-48 / $SnS_2$

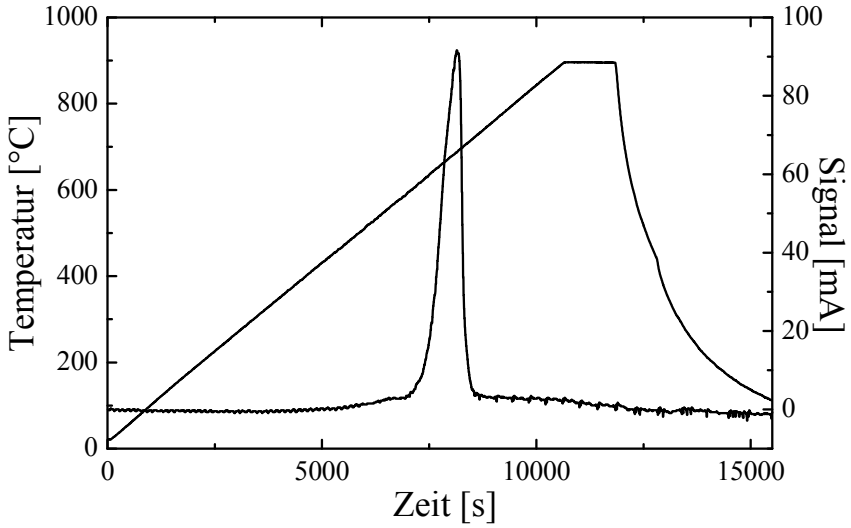



Abbildung 5.8: Temperaturprogrammierte Reduktion von $SnS_2$

Abbildung 5.8 zeigt die temperaturprogrammierte Reduktion von Zinndisulfid. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 5 K/min bis zu einer Temperatur von 900 °C erhitzt und danach für mehrere Stunden gehalten. Die Reduktion hat ihren Hauptumsatz bei 8145 s oder 690 °C. Die Reduktion ist mit Erreichen von 750 °C annähernd abgeschlossen.

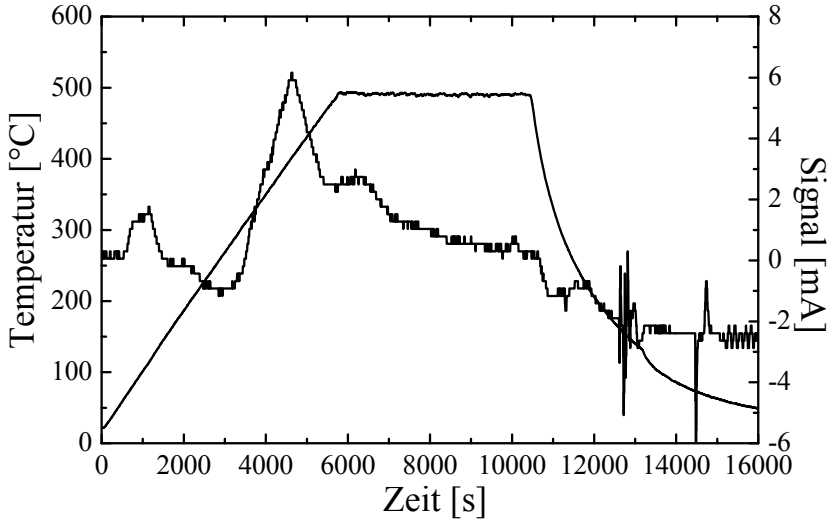



Abbildung 5.9: Temperaturprogrammierte Reduktion von $SnS_2$ in MCM-48

Auch wurde wieder unter den gleichen Bedingungen das in den MCM-48 eingelagerte Zinndisulfid reduziert, wobei insgesamt nur bis 500 °C geheizt wurde. Auch hier ist der Anteil an zu reduzierender Substanz wesentlich geringer, da es sich um eine Einlagerung handelt. Dementsprechend macht sich das Untergrundrauschen stärker bemerkbar. Die Reduktion hat bereits bei 400 °C ihren Hauptumsatz erreicht und ist nach einer Haltezeit von etwa 30 min bei 500 °C abgeschlossen. Der Grund für die um fast 300 °C niedrigere Umsatztemperatur ist auch hier das Vorliegen von Nanopartikeln innerhalb der Poren.

# 6. Stickstoffphysisorption

Mit Hilfe von Stickstoffphysisorptionsuntersuchungen können Aussagen gemacht werden über die Größe der inneren Oberfläche, die Porengrößen, deren Verteilung und die Art der Poren. Die Untersuchungen wurden mit der ursprünglichen MCM-48 Verbindung, mit dem jeweiligen Wirt-Gast-System (MCM-48 / $SnCl_4$ bzw. MCM-48 / $SnS_2$) vor und nach der TPD durchgeführt.

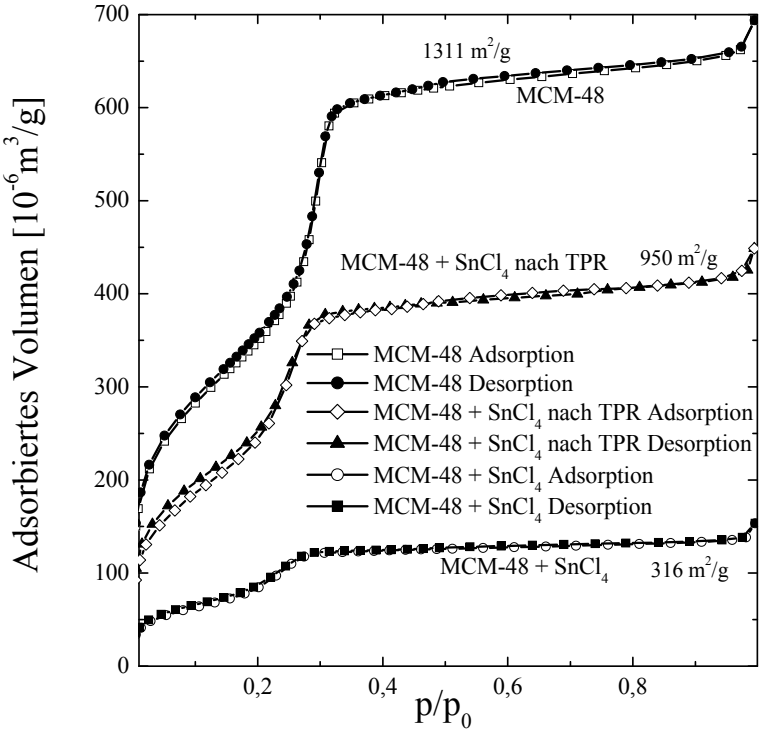



Abbildung 5.10: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von MCM-48, MCM-48/$SnCl_4$- und MCM-48/Sn-Einlagerungsverbindungen und deren ermittelte spezifische Oberfläche

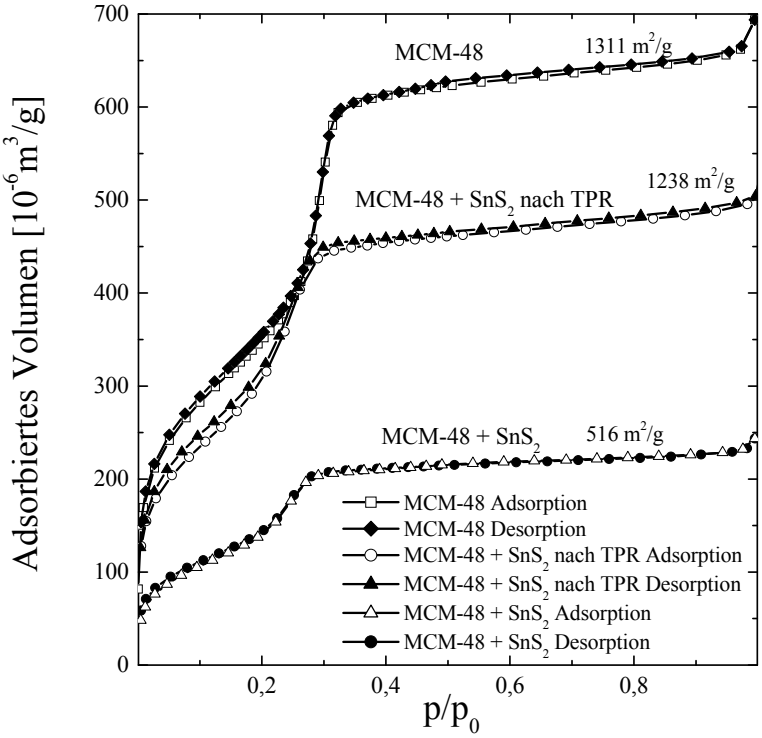



Abbildung 5.11: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von MCM-48, MCM-48/$SnS_2$- und MCM-48/Sn-Einlagerungsverbindungen und deren ermittelte spezifische Oberfläche

In beiden Fällen ist deutlich zu erkennen, dass sowohl das adsorbierte Volumen als auch die nach der BET-Theorie ermittelte Oberfläche mit 1311 $m^2/g$ bei der ursprünglichen Wirtverbindung am größten ist, nach der Einlagerung stark abnimmt (auf 316 bzw. 516 $m^2/g$), um dann nach der Reduktion wieder etwas auf 950 bzw. 1238 $m^2/g$ anzusteigen. Wie zu erwarten war, nimmt die Oberfläche bzw. das adsorbierte Volumen nach der Einlagerungsreaktion ab, zum einen weil ein Teil des zu besetzenden Volumens bereits von der Gastverbindung belegt ist und zum anderen weil die Gastverbindungen mit ihrem sehr viel höheren Molekulargewicht die auf das Gewicht bezogene Oberfläche vermindern. Dass die diese Werte nach der Reduktion zum elementaren Zinn wieder ansteigen, lässt sich recht einfach durch den gewonnen Raum bzw. die gewonnene Fläche aufgrund des Abreagierens der Schwefelatome bzw. Chloratome in den Sulfiden bzw. Chloriden erklären.

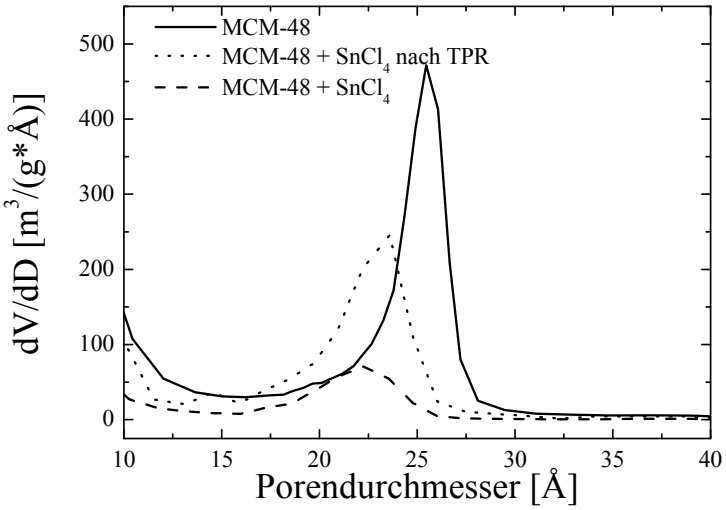



Abbildung 5.12: Porendurchmesserverteilungen von MCM-48, MCM-48/$SnCl_4$- und MCM-48/Sn-Einlagerungsverbindungen

Die nach der BJH-Theorie ermittelten Porendurchmesserverteilungen bestätigen die oben gemachten Annahmen. Das Maximum der Porendurchmesserverteilung ist im Falle der $SnCl_4$-Einlagerung ebenfalls für die ursprüngliche Wirtverbindung bei seinem höchsten Wert von 2.54 nm, sinkt nach der Einlagerung auf 2.23 nm, um dann nach der Reduktion wieder etwas auf 2.35 nm anzusteigen. Für die $SnS_2$-Einlagerung ist prinzipiell die gleiche Beobachtung zu machen. Hier sinkt der ursprüngliche Durchmesser zunächst auf 2.24 nm, um dann wieder auf 2.26 nm anzusteigen.

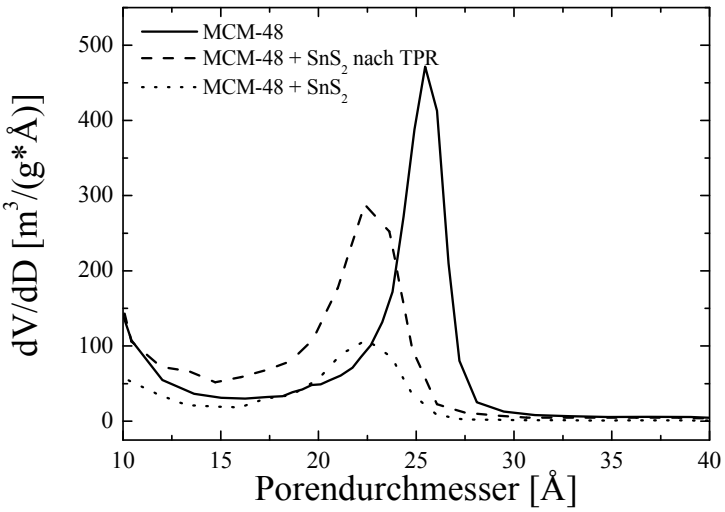



Abbildung 5.13: Porendurchmesserverteilungen von MCM-48, MCM-48/$SnS_2$- und MCM-48/Sn-Einlagerungsverbindungen

Dass sowohl die innere Oberfläche als auch das adsorbierte Volumen im Falle der $SnS_2$-Einlagerung größer sind, mag am geringeren Platzbedarf der zwei Schwefelatome gegenüber den vier Chloratomen liegen. Warum dieser Effekt nach der Reduktion immer noch vorhanden ist, kann auf diese Weise allerdings nicht erklärt werden.

# 7. Röntgenabsorptionsspektroskopie

An der Zinn-K Absorptionskante wurden an der Beamline X1 am HASYLAB@DESY in Hamburg röntgenabsorptionspektroskopische Messungen durchgeführt. Diese Untersuchungen fanden bei 77 K statt und wurden in Transmission aufgenommen.
Um die Radialverteilung anzufitten, wurden verschiedene Kristallstrukturen als Startparameter benutzt. Die Strukturdaten hierfür sind im Anhang nachzulesen.
Es wird davon ausgegangen, dass in den amorphen Pulvern, die benutzt wurden prinzipiell die gleiche Nahordnung vorliegt, wie im Kristall. So konnte bei den jeweils mitvermessenen bekannten Verbindungen die Koordinationszahl festgelegt werden, und so die anderen Parameter wie z.B. der Dämpfungsfaktor $S_0^2$ ermittelt werden. Die Parameter, die prinzipiell durch das Anfitten der Radialverteilung bzw. der EXAFS-Oszillation ermittelt werden können, sind der Dämpfungsfaktor $S_0^2$, die Koordinationszahl N, der Atomabstand r, der Debye-Waller-Faktor $\sigma^2$ und der Phasenshift $\Delta E_0$ (zur Theorie der Röntgenabsorptionsspektroskopie siehe Kapitel II.9).
Im Falle des Zinntetrachlorid Pentahydrat liegt das Zinn oktaedrisch koordiniert von vier Chloratomen und zwei Wassermolekülen vor (in Abbildung 5.14 werden anstelle der Wassermoleküle nur die Sauerstoffatome gezeigt). Von den zwei Wassermolekülen befindet sich je eines in axialer und das andere in äquatorialer Koordination. Die anderen drei Wassermoleküle sind Kristallwasser und werden hier nicht abgebildet. Der Sn-Cl-Abstand beträgt 2.40 Å und der Sn-O-Abstand 2.10 Å.

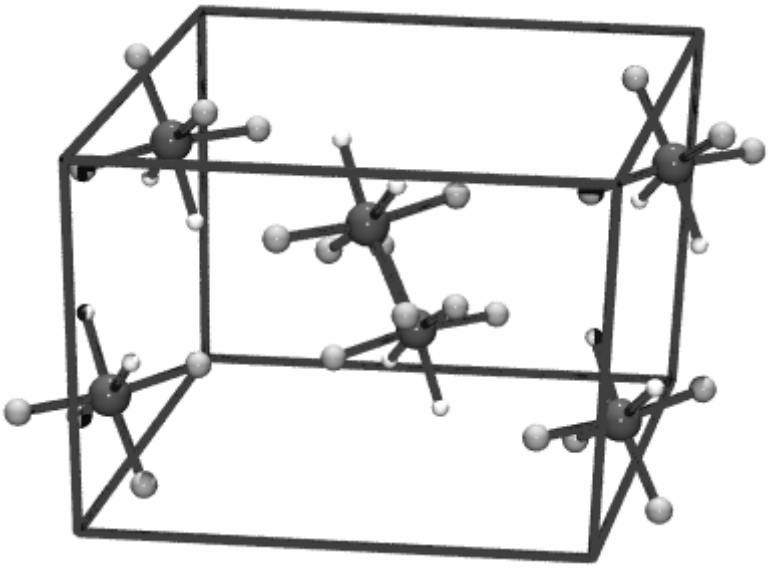


Abbildung 5.14: Elementarzelle von $SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$ (dunkelgrau: Zinn, hellgrau: Sauerstoff, weiß: Chlor)

Unter der Annahme, dass das Zinntetrachlorid auch als Einlagerungsverbindung im MCM-48 so vorliegt, wurden die gleichen kristallographischen Daten als Startparameter für die Fit-Prozedur verwendet. Es ergaben sich folgende Werte für MCM-48 mit eingelagertem $SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$ im Vergleich zum reinen $SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$:

| | | **MCM-48 / $SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$** | **reines $SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$** |
|---|---|---|---|
| Erste Koordinationssphäre: Sauerstoff | Koordinationszahl N | 1.18 | 2 (festgesetzt) |
| | Abstand R | 2.04 | 2.14 |
| | Debye-Waller-Faktor $\sigma^2$ | 0.004 | 0.004 |
| | Phasenshift $\Delta E_0$ | 0.2 | 6.0 |
| Zweite Koordinationssphäre: Chlor | Koordinationszahl N | 2.71 | 4 (festgesetzt) |
| | Abstand R | 2.37 | 2.40 |
| | Debye-Waller-Faktor $\sigma^2$ | 0.004 | 0.003 |
| | Phasenshift $\Delta E_0$ | 2.72 | 4.36 |

Tabelle 5.1: Verfeinerte Strukturparameter für die Sn-K EXAFS von MCM-48/$SnCl_4$ und $SnCl_4$

Zunächst wurde die Parameter der reinen Verbindung verfeinert, wobei die bekannten Koordinationszahlen festgesetzt wurden, um den Dämpfungsfaktor $S_0^2$ zu ermitteln, der in diesem Falle 0.51 beträgt. Als atomare Abstände ergaben sich annähernd die gleichen wie die aus der Röntgenstrukturanalyse resultierenden. Die Debye-Waller-Faktoren bewegen sich im erwarteten Rahmen bei Messtemperaturen von 77 K, ebenso wie der Phasenshift $\Delta E_0$.
Die eingelagerte Verbindung hingegen zeigt deutlich geringere Koordinationszahlen, sowie geringere Abstände. Dies lässt auf sehr kleine Partikel schließen, deren äußere Zinnatome zum Teil an die Silanol-Gruppen der Porenoberfläche gebunden sind. Bei kleinen Partikeln wäre der relative Anteil dieser Zinnatome so hoch, dass die Koordinationszahlen merklich kleiner würden, vorausgesetzt es handelt sich um relative schwache Wechselwirkungen, so dass die Silanol-Gruppen nicht in der ersten Bindungssphäre aufträten.

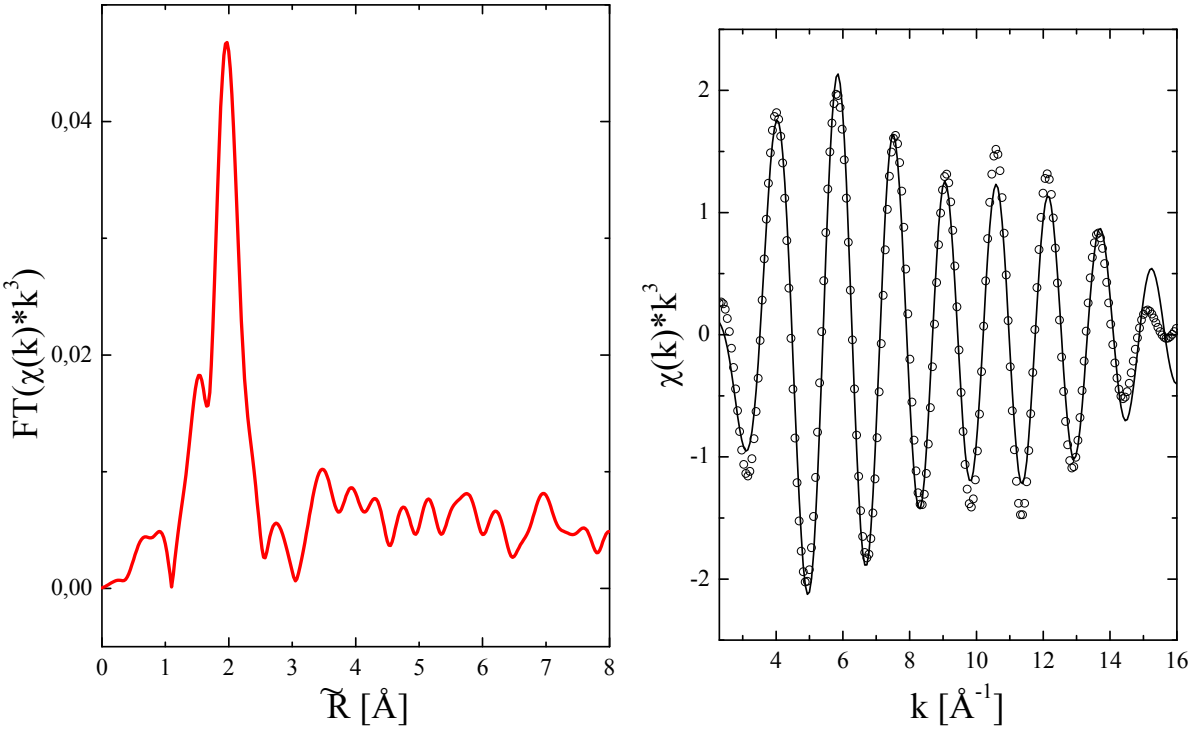



Abbildung 5.15: $FT(\chi(k))k^3$ und rücktransformierte $\chi(k))k^3$ der Sn-Cl bzw. Sn-O Koordinationssphären von MCM-48 / $SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$ (Punkte: experimentelle Daten, durchgezogene Linie: angefittete Funktion)

Zinndisulfid, auch bekannt als Berndtit, besitzt eine orange-glänzende Farbe, weshalb ihm auch der Name Musivgold verliehen wurde. In der Kristallstruktur ist das Zinn oktaedrisch von Schwefel umgeben, die Atomabstände betragen jeweils 2.55 Å. Die Abstände zwischen zwei Zinnatomen betragen 3.62 Å.

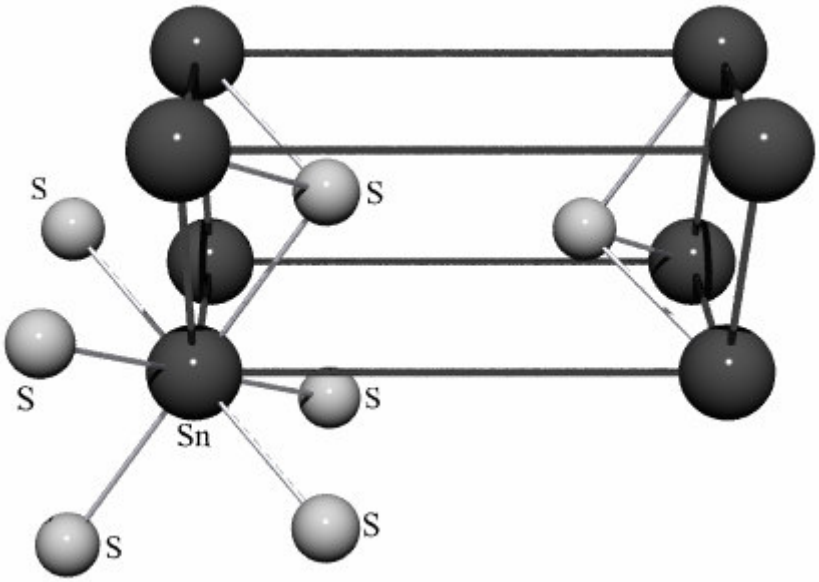



Abbildung 5.16: Elementarzelle von $SnS_2$

| | | **MCM-48 / $SnS_2$** | **reines $SnS_2$** |
|---|---|---|---|
| Erste Koordinationssphäre: Schwefel | Koordinationszahl N | 3.49 | 6 (festgesetzt) |
| | Abstand R | 2.58 | 2.56 |
| | Debye-Waller-Faktor $\sigma^2$ | 0.006 | 0.004 |
| | Phasenshift $\Delta E_0$ | 5.00 | 3.68 |
| Zweite Koordinationssphäre: Zinn | Koordinationszahl N | 3.80 | 7.02 |
| | Abstand R | 3.65 | 3.65 |
| | Debye-Waller-Faktor $\sigma^2$ | 0.006 | 0.004 |
| | Phasenshift $\Delta E_0$ | 5.00 | 4.60 |

Tabelle 5.2: Verfeinerte Strukturparameter für die Sn-K EXAFS von MCM-48/$SnS_2$ und $SnS_2$

Zunächst wurde die reine Verbindung angefittet, wobei die bekannten Koordinationszahlen festgesetzt wurden, um den Dämpfungsfaktor $S_0^2$ zu ermitteln, der in diesem Falle 0.73 beträgt. Als atomare Abstände ergaben sich auch in diesem Fall annähernd die gleichen wie die aus der Röntgenstrukturanalyse resultierenden. Die Debye-Waller-Faktoren sowie die $E_0$-shifts sind an die Grenzen der vorgegebenen Bereiche gestoßen, was sich mit der nicht vollständigen Umsetzung vom $SnCl_4$ zum $SnS_2$ erklären lässt.
Die eingelagerte Verbindung zeigt auch hier deutlich geringere Koordinationszahlen, aber nahezu gleiche Abstände. Desgleichen werden hier kleine Partikel vermutet, deren äußere Zinnatome zum Teil an die Silanol-Gruppen der Porenoberfläche gebunden sind.

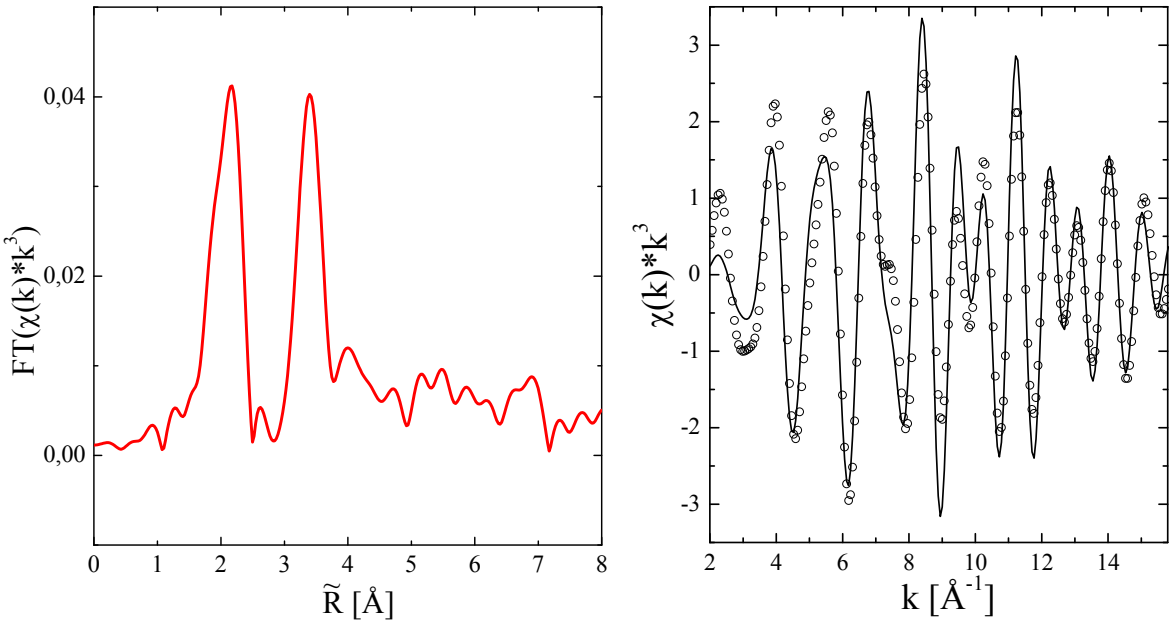



Abbildung 5.17: FT($\chi$(k))$k^3$ und rücktransformierte $\chi$(k))$k^3$ der Sn-S bzw. Sn-Sn Koordinationssphären von MCM-48 / $SnS_2$ (Punkte: experimentelle Daten, durchgezogene Linie: angefittete Funktion)

# VI. TENSIDE

Die in dieser Arbeit und darüber hinaus verwendeten Tenside sind umfangreich charakterisiert worden. Es handelt sich dabei um käuflich erworbene sowie im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Tenside. Die Darstellung und die einzelnen Charakterisierungen werden im Folgenden detailliert vorgestellt. Die Absicht einer solch ausgedehnten Beschreibung liegt vor allem in der systematischen Katalogisierung der z.T. noch recht unvollständig charakterisierten Tenside. Die verwendete abgekürzte Nomenklatur findet sich im Anhang C wieder.

## 1. DARSTELLUNG

Die Tenside $C_{12}$TAB bis $C_{18}$TAB sind nicht selbst hergestellt, sondern bei verschiedenen Firmen (Fluka, Aldrich und Merck) gekauft worden. Die Darstellung der Geminitenside wurde z.T. der Literatur entnommen[62].

### 1.1 $C_{20}$TAB

Zu einer Lösung von 200 ml Triethylamin in Ethanol (30 Gew%) wurde 10,4 g (28,8 mmol) 1-Bromoeicosan $C_{20}H_{41}Br$ gegeben. Das Gemisch wurde 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die beim Abkühlen bei 40 °C einsetzende Kristallisation wurde im Kühlschrank vervollständigt, anschließend wurde dreimal mit kaltem Ethanol gewaschen und aus einem Aceton/Ethanol-Gemisch (1:1) umkristallisiert. Das als weißer Feststoff vorliegende Produkt wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 7,1 g (59% bezogen auf das 1-Bromoeicosan)

### 1.2 $C_{22}$TAB

Zu einer Lösung von 200 ml Triethylamin in Ethanol (30 Gew%) wurde 10,0 g (25,7 mmol) 1-Bromodocosan $C_{22}H_{45}Br$ gegeben. Das Gemisch wurde 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die beim Abkühlen bei 40 °C einsetzende Kristallisation wurde im Kühlschrank vervollständigt, anschließend wurde dreimal mit kaltem Ethanol gewaschen und aus einem Aceton/Ethanol-Gemisch (1:1) umkristallisiert. Das als weißer Feststoff vorliegende Produkt wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 7,4 g (64% bezogen auf das 1-Bromodocosan)

### 1.3 $C_{20}$DMEAB

5,0 g (14,2 mmol) 1-Bromoeicosan $C_{20}H_{41}Br$ wurde zusammen mit einer Lösung aus 35 ml (0,33 mol) Dimethylethylamin in Ethanol (ca. 30 Gew%) unter Rühren bei 80°C über 24 Stunden refluxiert. Das im Kühlschrank vollständig auskristallisierende Produkt wurde dreimal mit kaltem Ethanol gewaschen und aus Ethylacetat umkristallisiert, bevor das als weißer Feststoff vorliegende Produkt im Hochvakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute beträgt 4,5 g (73% bezogen auf das 1-Bromoeicosan).

### 1.4 $C_{20}$MDEAB

5,0 g (14,2 mmol) 1-Bromoeicosan $C_{20}H_{41}Br$ wurde zusammen mit einer Lösung aus 35 ml (0,39 mol) Diethylmethylamin in Ethanol (ca. 30 Gew%) unter Rühren bei 80°C über 24

[62] R. Zana, M. Benrraou, R. Rueff, *Langmuir*, **1991**, *7*, 1072

Stunden refluxiert. Das im Kühlschrank vollständig auskristallisierende Produkt wurde dreimal mit kaltem Ethanol gewaschen und aus Ethylacetat umkristallisiert, bevor das als weißer Feststoff vorliegende Produkt im Hochvakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute beträgt 5,0 g (73% bezogen auf das 1-Bromoeicosan).

### 1.5 $C_{22}$DMEAB

5,0 g (12,9 mmol) 1-Bromodocosan $C_{22}H_{45}Br$ wurde zusammen mit einer Lösung aus 35 ml (0,33 mol) Dimethylethylamin in Ethanol (ca. 30 Gew%) unter Rühren bei 80°C über 24 Stunden refluxiert. Das im Kühlschrank vollständig auskristallisierende Produkt wurde dreimal mit kaltem Ethanol gewaschen und aus Ethylacetat umkristallisiert, bevor das als weißer Feststoff vorliegende Produkt im Hochvakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute beträgt 4,5 g (71% bezogen auf das 1-Bromodocosan).

### 1.6 $C_{22}$MDEAB

5,0 g (12,9 mmol) 1-Bromodocosan $C_{22}H_{45}Br$ wurde zusammen mit einer Lösung aus 35 ml (0,39 mol) Diethylmethylamin in Ethanol (ca. 30 Gew%) unter Rühren bei 80°C über 24 Stunden refluxiert. Das im Kühlschrank vollständig auskristallisierende Produkt wurde dreimal mit kaltem Ethanol gewaschen und aus Ethylacetat umkristallisiert, bevor das als weißer Feststoff vorliegende Produkt im Hochvakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute beträgt 3,8 g (64% bezogen auf das 1-Bromodocosan).

### 1.7 $C_{16}$TEAB

1,0 g (9,9 mmol) Triethylamin wurden zusammen mit 3,0 g (9,9 mmol) 1-Bromhexadecan und 4 ml Ethanol für 14 Stunden in einem Schlenkrohr auf 105°C erhitzt. Das Ethanol wurde dann im Vakuum entfernt und das als weißer Feststoff anfallende Produkt aus Ethylacetat umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 2,6 g (64%).

### 1.8 $C_{16\text{-}2\text{-}16}$

Zu einer Lösung von 1,68 g (5,5 mmol) 1-Bromhexadecan in 50 ml getrocknetem Ethanol wurde unter Schutzgas 0,32 g (2,75 mmol) Ethylendiamin gegeben und für 48 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das entstandene Produkt kristallisierte bei 5°C aus und konnte aus einer Mischung Ethanol/Ethylacetat 1:1 umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 1,75 g (88%).

### 1.9 $C_{16\text{-}6\text{-}16}$

Zu einer Lösung von 9,35 g (38,3 mmol) 1,6-Dibromhexan in 150 ml getrocknetem Ethanol wurde unter Schutzgas 22,74 g (84,4 mmol) N,N-Dimethylhexadecylamin gegeben und für 48 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das entstandene Produkt kristallisierte bei 5°C aus und konnte aus einer Mischung Chloroform/Ethylacetat 1:1 umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 24,4 g (81% bezogen auf das 1,6-Dibromhexan).

### 1.10 $C_{16\text{-}8\text{-}16}$

Zu einer Lösung von 6,15 g (22,6 mmol) 1,8-Dibromoctan in 150 ml getrocknetem Ethanol wurde unter Schutzgas 13,55 g (50,3 mmol) N,N-Dimethylhexadecylamin gegeben und für 48 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das entstandene Produkt kristallisierte bei 5°C

aus und konnte aus Aceton umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 14,1 g (77% bezogen auf das 1,8-Dibromoctan).

### 1.11 $C_{16\text{-}10\text{-}16}$

Zu einer Lösung von 7,25 g (24,2 mmol) 1,10-Dibromdecan in 150 ml getrocknetem Ethanol wurde unter Schutzgas 15,14 g (56,2 mmol) N,N-Dimethylhexadecylamin gegeben und für 48 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das entstandene Produkt kristallisierte bei 5°C aus und konnte aus Aceton umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 12,5 g (62% bezogen auf das 1,10-Dibromdecan).

### 1.12 $C_{16\text{-}12\text{-}16}$

Zu einer Lösung von 1,70 g (5,2 mmol) 1,12-Dibromdodecan in 50 ml getrocknetem Ethanol wurde unter Schutzgas 2,95 g (10,9 mmol) N,N-Dimethylhexadecylamin gegeben und für 48 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das entstandene Produkt kristallisierte bei 5°C aus und konnte aus Ethylacetat umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 2,9 g (64% bezogen auf das 1,10-Dibromdodecan).

# 2. CHARAKTERISIERUNG

Die Charakterisierung der dargestellten und auch einiger käuflicher Tenside erfolgte durch $^1$H-NMR, DSC, MIR, XRD, Elementaranalyse, POM und TG/DTA, wobei die beiden letzteren Methoden nur exemplarisch und nicht an allen Tensiden durchgeführt wurden.
Die Ergebnisse der XRD-, MIR,- und TG-Untersuchungen sind in Kapitel VI.2.3 noch einmal tabellarisch aufgeführt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind ausschließlich in Kapitel VI.2.3 als Tabelle dargestellt.

## 2.1 Alkyltrimethylammoniumbromide

### 2.1.1 N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid

2.1.1.1 $^1$H-NMR

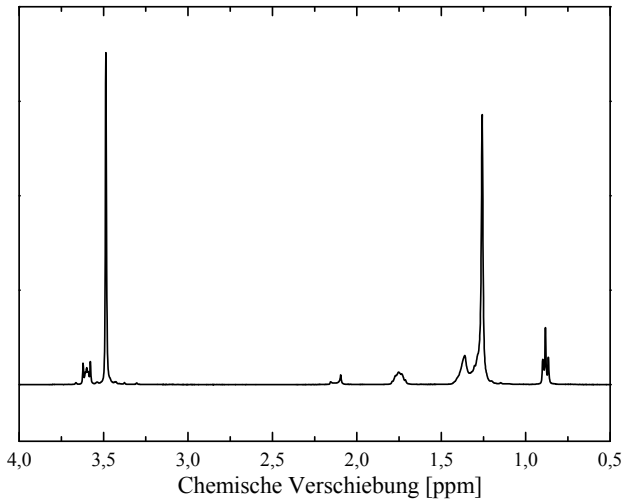
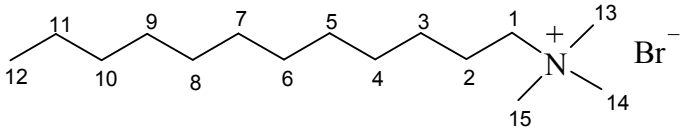



Abbildung 6.1: $^1$H-NMR-Spektrum von $C_{12}$TAB

| chem. Verschiebung [ppm] | Multiplizität | Anzahl der Protonen | Protonensorte |
|---|---|---|---|
| 0,88 | t | 3 H | $C^{12}H_3$ |
| 1,22-1,32 | m | 14 H | $C^{11}H_2$-$C^5H_2$ |
| 1,32-1,43 | m | 4 H | $C^{3/4}H_2$ |
| 1,75 | t | 2 H | $C^2H_2$ |
| 3,48 | s | 9 H | $C^{13/14/15}H_3$ |
| 3,60 | t | 2 H | $C^1H_2$ |

Tabelle 6.1 $C_{12}$TAB




Die einzelnen Banden im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig den im Molekül vorhandenen Protonen zuordnen. Auch die Integration ergab die der Anzahl der Protonen entsprechenden Flächen. Aufgrund ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff erfahren die an den mit den Nummern 1, 13, 14 und 15 bezeichneten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen die größte chemische Verschiebung, welche mit der Entfernung zum Stickstoff immer weiter abnimmt.

2.1.1.2 DSC

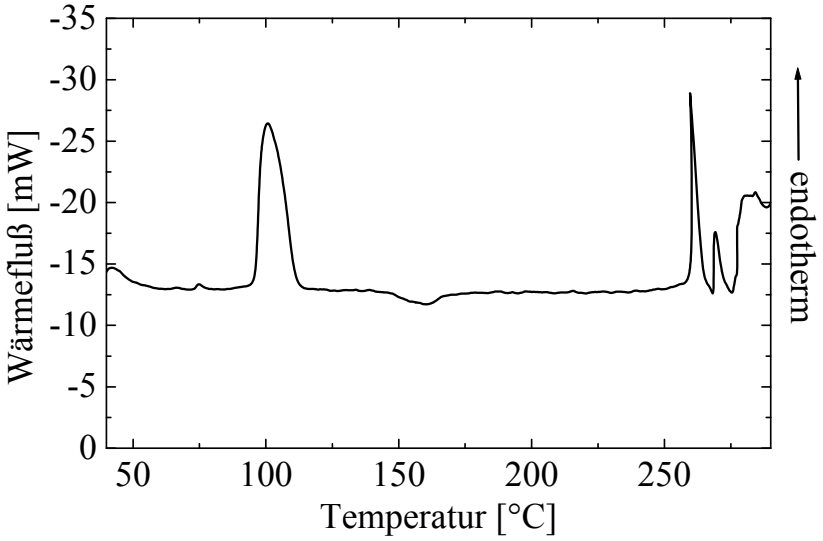



Abbildung 6.2: DSC-Diagramm von $C_{12}$TAB

Die thermische Untersuchung ergab, dass das Tensid bis zu einer Temperatur von 270 °C stabil war. Bei 260 °C setzte der Schmelzvorgang zur isotropen Flüssigkeit ein (Lit.: 265 °C) und danach trat Zersetzung bzw. Verbrennung ein. Zwischen der Starttemperatur von 30 °C und 260 °C traten hauptsächlich zwei thermische Ereignisse ein. Bei 95.8 °C ist ein endothermer Peak zu beobachten, der wahrscheinlich einer Art Phasenübergang zwischen zwei thermotropen flüssigkristallinen Zuständen zuzuschreiben ist. Bei 147.7 °C ist ein kleinerer exothermer Peak zu erkennen, der durch eine interne Umlagerung der Tensidketten verursacht werden könnte. Da die freigesetzte Enthalpie jedoch einen sehr geringen Betrag hat, scheint keine gravierende Umstrukturierung vorzuliegen.

2.1.1.3 MIR

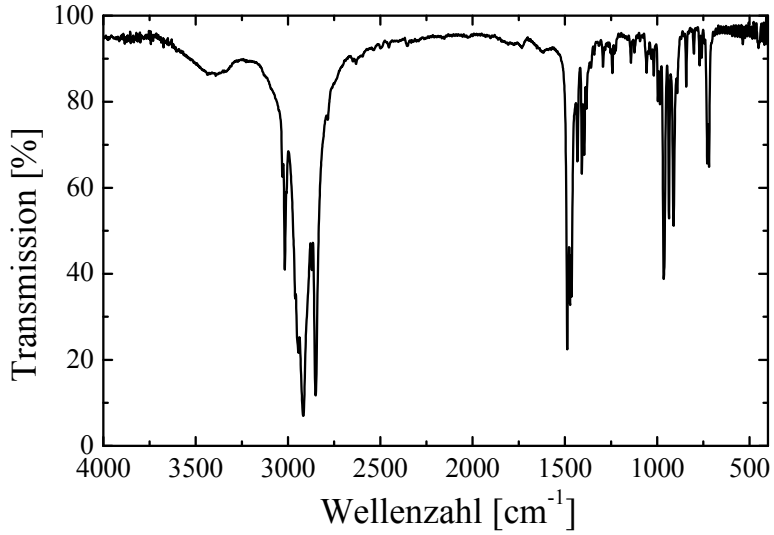



Abbildung 6.3: Infrarotspektrum von $C_{12}$TAB

Die C-H-Valenzschwingungen zeigen sich bei 2917 $cm^{-1}$, während die Bande bei 2850 $cm^{-1}$ die $CH_2$-Valenzschwingungen repräsentiert. Die $CH_3$/$CH_2$-Deformationsschwingungen verursachen fünf Banden bei 1472 $cm^{-1}$, 965 $cm^{-1}$, 911 $cm^{-1}$, 729 $cm^{-1}$ und 719 $cm^{-1}$. Die Bande bei 1408 $cm^{-1}$ ist den C-$NR_3$-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.1.1.4 XRD

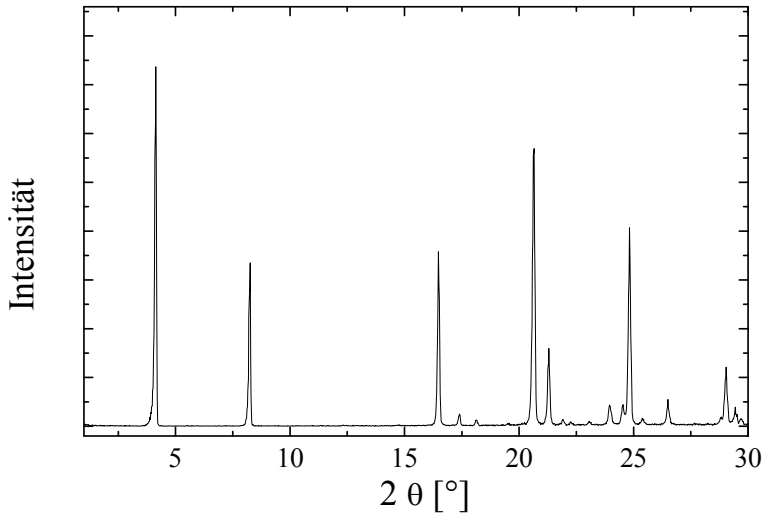



Abbildung 6.4: Röntgenpulverdiagramm von $C_{12}$TAB

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen Reflexe, die für das jeweilige Tensid sehr typisch sind. Einige dieser Reflexe sind äquidistant mit einer Periode von 2.14 nm und deuten auf eine lamellare Struktur hin, andere wiederum gehorchen dieser Einteilung nicht.

| 2θ-Wert [°] | d-Wert [nm] | Intensität [rel.Einh.] |
|---|---|---|
| 4.12 | 2.14 | 100 |
| 8.26 | 1.07 | 46 |
| 16.48 | 0.54 | 49 |
| 17.40 | 0.51 | 4 |
| 20.66 | 0.43 | 77 |
| 21.60 | 0.41 | 22 |
| 24.82 | 0.34 | 55 |
| 26.50 | 0.34 | 8 |
| 29.04 | 0.31 | 17 |

Tabelle 6.2: Gemessene Röntgenreflexe, gegliedert nach d-Wert und Intensität

### 2.1.2 N-Tetradecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid

2.1.2.1 $^1$H-NMR

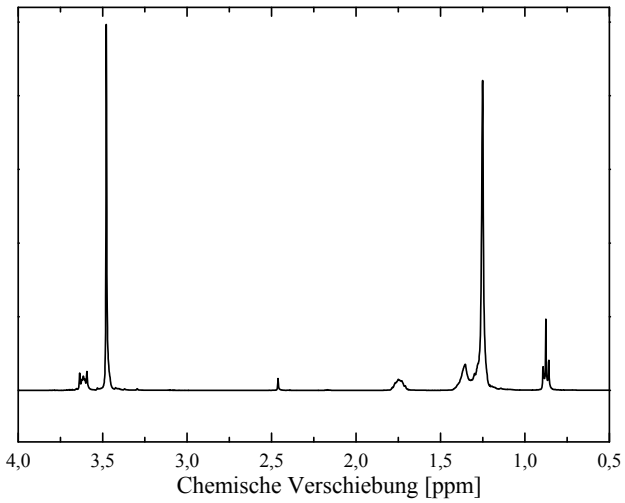
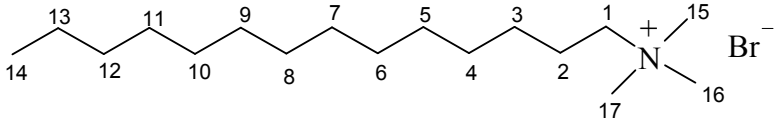



Abbildung 6.5: $^1$H-NMR-Spektrum von $C_{12}$TAB

| chem. Verschiebung [ppm] | Multiplizität | Anzahl der Protonen | Protonensorte |
|---|---|---|---|
| 0,88 | t | 3 H | $C^{14}H_3$ |
| 1,22-1,32 | m | 18 H | $C^{13}H_2$-$C^{5}H_2$ |
| 1,32-1,43 | m | 4 H | $C^{3/4}H_2$ |
| 1,75 | t | 2 H | $C^{2}H_2$ |
| 3,48 | s | 9 H | $C^{15/16/17}H_3$ |
| 3,62 | t | 2 H | $C^{1}H_2$ |

Tabelle 6.3 $C_{14}$TAB




Die einzelnen Banden im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig den im Molekül vorhandenen Protonen zuordnen. Auch die Integration ergab die der Anzahl der Protonen entsprechenden Flächen. Aufgrund ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff erfahren die an den mit den Nummern 1, 15, 16 und 17 bezeichneten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen die größte chemische Verschiebung, welche mit der Entfernung zum Stickstoff immer weiter abnimmt.

2.1.2.2 TG/DTA

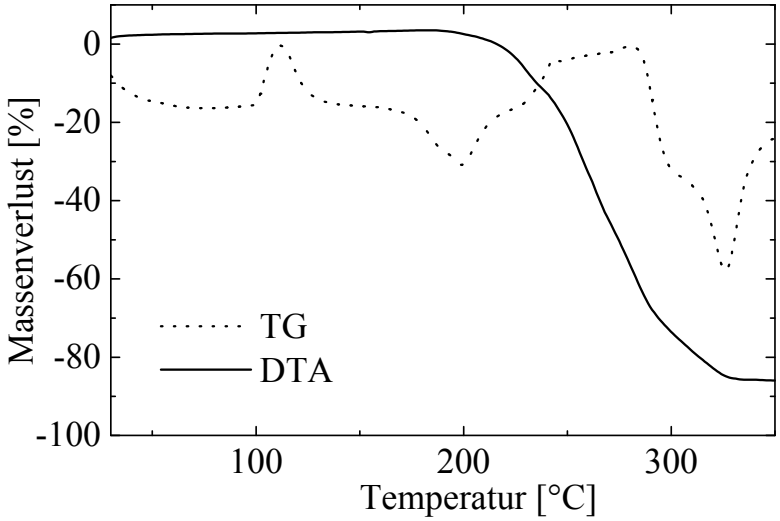



Abbildung 6.6: TG/DTA-Diagramm von $C_{14}$TAB

Der Massenverlust nähert sich bei 330 °C wie erwartet den 100 %, da das Tensid an Luft nahezu vollständig verbrennen sollte. Die Zersetzungsreaktion beginnt ab 200 °C, der Hauptumsatz (Wendepunkt der TG-Kurve) liegt bei 260 °C in Übereinstimmung mit der DSC-Messung. Die DTA-Kurve zeigt außer den zu erwartenden die Zersetzung begleitenden Peaks einen endothermen Verlauf bei 111.5 °C der genau wie der bei 97 °C im DSC-Diagramm auftauchende Peak mit dem Auftauchen eines thermotropen Übergangs zu tun haben könnte.

2.1.2.3 DSC

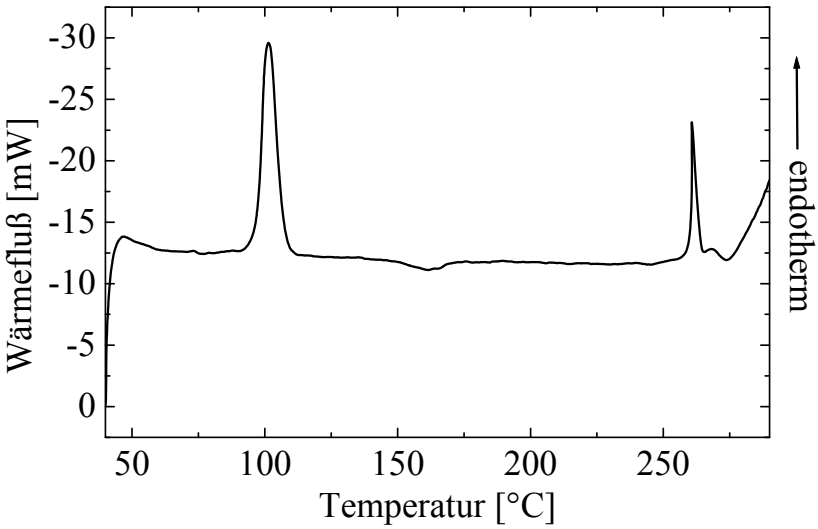



Abbildung 6.7: DSC-Diagramm von $C_{14}$TAB

Die thermische Untersuchung ergab, dass das Tensid bis zu einer Temperatur von 270 °C stabil war. Bei 260 °C setzte der Schmelzvorgang zur isotropen Flüssigkeit ein (Lit.: 250 °C) und danach trat Zersetzung bzw. Verbrennung ein. Zwischen der Starttemperatur von 30 °C und 270 °C traten hauptsächlich zwei thermische Ereignisse ein. Bei 97.0 °C ist ein endothermer Peak zu beobachten, der wahrscheinlich einer Art Phasenübergang zwischen zwei thermotropen flüssigkristallinen Zuständen zuzuschreiben ist. Bei 150.3 °C ist ein kleinerer exothermer Peak zu erkennen, der durch eine interne Umlagerung der Tensidketten verursacht werden könnte. Da die freigesetzte Enthalpie jedoch einen sehr geringen Betrag hat, scheint keine gravierende Umstrukturierung vorzuliegen.

2.1.2.4 MIR

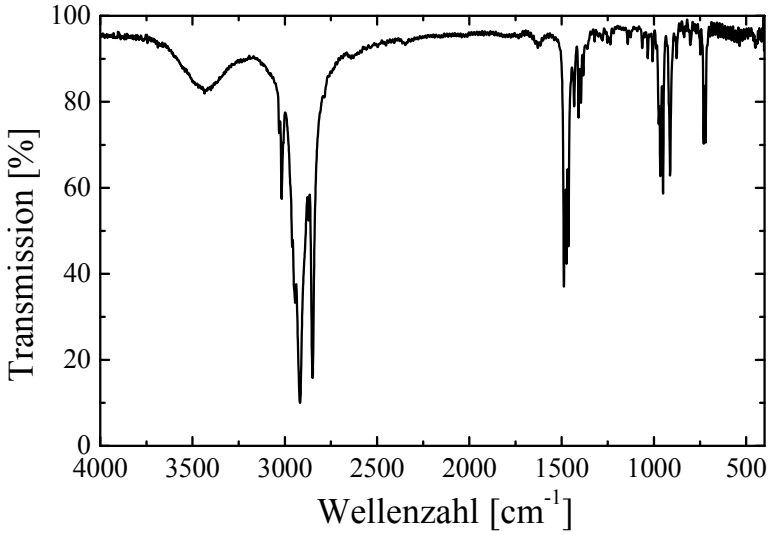



Abbildung 6.8: Infrarotspektrum von $C_{14}$TAB

Die C-H-Valenzschwingungen zeigen sich bei 2917 $cm^{-1}$, während die Bande bei 2849 $cm^{-1}$ die $CH_2$-Valenzschwingungen repräsentiert. Die $CH_3$/$CH_2$-Deformationsschwingungen verursachen fünf Banden bei 1473 $cm^{-1}$, 965 $cm^{-1}$, 912 $cm^{-1}$, 730 $cm^{-1}$ und 719 $cm^{-1}$. Die Bande bei 1408 $cm^{-1}$ ist den C-$NR_3$-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.1.2.5 XRD

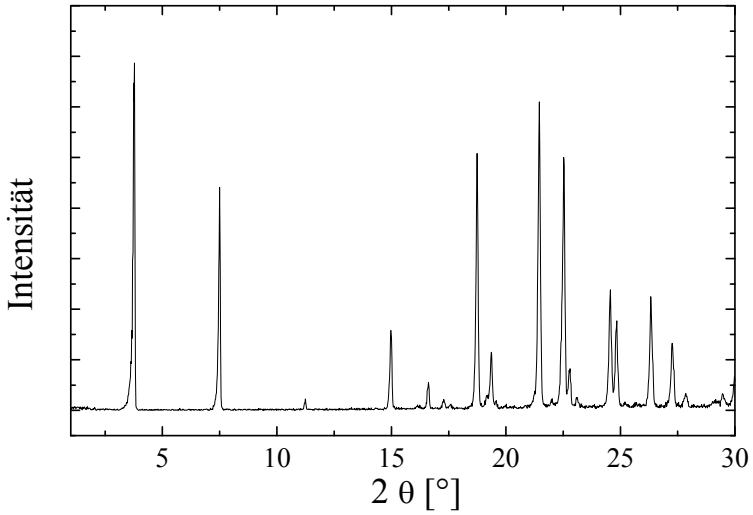



Abbildung 6.9: Röntgenpulverdiagramm von $C_{14}$TAB

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen Reflexe, die für das jeweilige Tensid sehr typisch sind. Einige dieser Reflexe sind äquidistant mit einer Periode von 2.33 nm und deuten auf eine lamellare Struktur hin, andere wiederum gehorchen dieser Einteilung nicht.

| 2θ-Wert [°] | d-Wert [nm] | Intensität [rel.Einh.] |
|---|---|---|
| 3.78 | 2.33 | 100 |
| 7.50 | 1.18 | 65 |
| 11.24 | 0.79 | 3 |
| 14.98 | 0.59 | 23 |
| 18.75 | 0.47 | 74 |
| 19.35 | 0.46 | 17 |
| 21.46 | 0.41 | 89 |
| 22.52 | 0.39 | 73 |
| 24.56 | 0.36 | 35 |
| 26.32 | 0.34 | 32 |
| 27.26 | 0.33 | 19 |

Tabelle 6.4: Gemessene Röntgenreflexe, gegliedert nach d-Wert und Intensität

2.1.2.6 POM

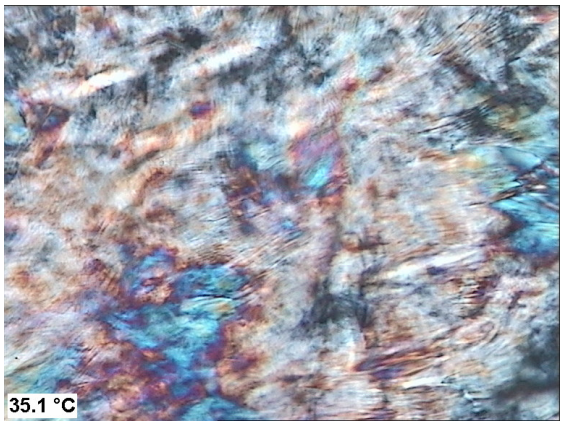



Abbildung 6.10: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines 50:50-Gemisches von $C_{14}$TAB in Wasser bei 35.1 °C

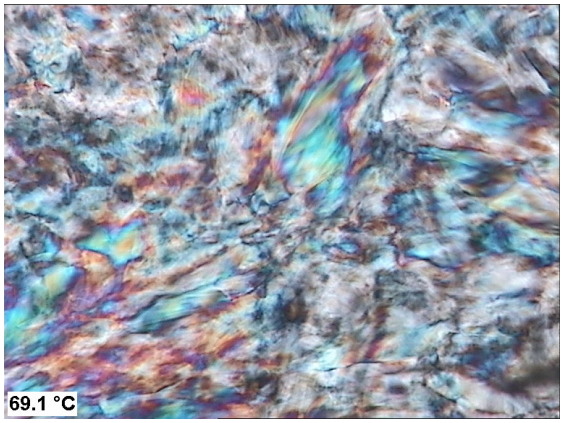



Abbildung 6.11: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines 50:50-Gemisches von $C_{14}$TAB in Wasser bei 69.1 °C

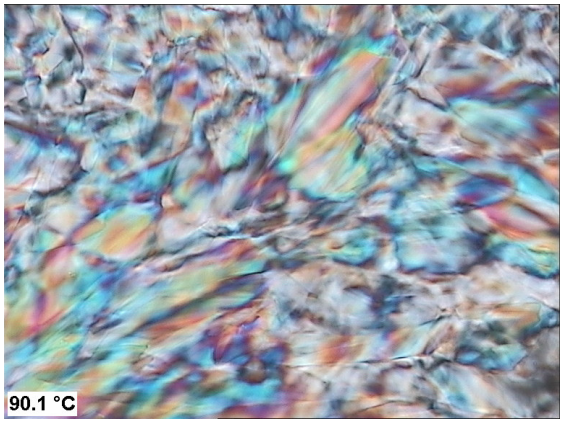



Abbildung 6.12: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines 50:50-Gemisches von $C_{14}$TAB in Wasser bei 90.1 °C

Das 50:50-Gemisch von $C_{14}$TAB in Wasser zeigt über den gesamten Temperaturbereich von 30 °C bis 90 °C das Vorhandensein einer lyotropen Phase, deutlich zu erkennen an den für Flüssigkristalle typischen Schlierentexturen (Abbildung 6.10 bis 6.12). Diese Phase verlagert sich bei den verschiedenen Temperaturen zwar geringfügig, ändert sich aber prinzipiell nicht. Um welches lyotrope System es sich handelt, kann diesen Aufnahmen zur Zeit noch nicht entnommen werden.

### 2.1.3 N-Hexadecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid

2.1.3.1 $^{1}$H-NMR

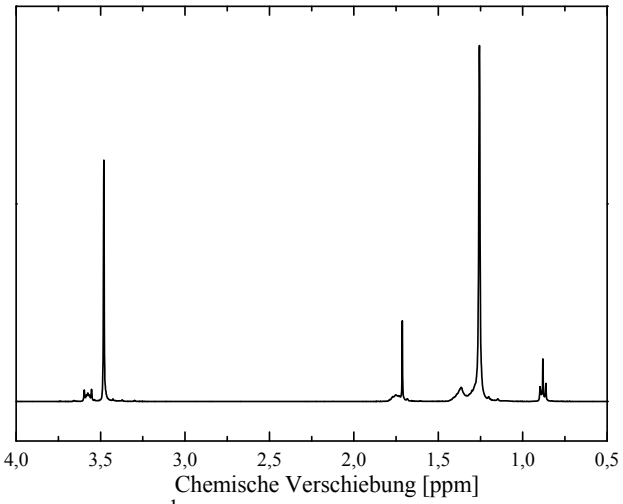
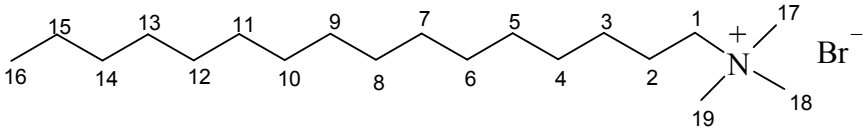



Abbildung 6.13: $^{1}$H-NMR-Spektrum von $C_{16}$TAB

| chem. Ver-schiebung | Multi-plizität | Anzahl der Protonen | Protonensorte |
|---|---|---|---|
| 0,88 | t | 3 H | $C^{16}H_3$ |
| 1,22-1,32 | m | 22 H | $C^{15}H_2$-$C^{5}H_2$ |
| 1,32-1,43 | m | 4 H | $C^{3/4}H_2$ |
| 1,75 | t | 2 H | $C^{2}H_2$ |
| 3,48 | s | 9 H | $C^{17/18/19}H_3$ |
| 3,59 | t | 2 H | $C^{1}H_2$ |

Tabelle 6.5: $C_{16}$TAB




Die einzelnen Banden im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig den im Molekül vorhandenen Protonen zuordnen. Auch die Integration ergab die der Anzahl der Protonen entsprechenden Flächen. Aufgrund ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff erfahren die an den mit den Nummern 1, 17, 18 und 19 bezeichneten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen die größte chemische Verschiebung, welche mit der Entfernung zum Stickstoff immer weiter abnimmt.

2.1.3.2 DSC

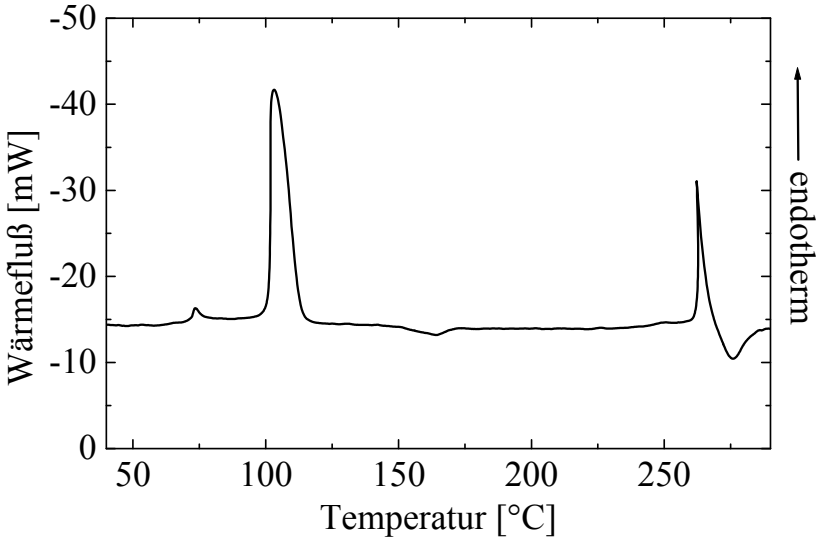



Abbildung 6.14: DSC-Diagramm von $C_{16}$TAB

Die thermische Untersuchung ergab, dass das Tensid bis zu einer Temperatur von 270 °C stabil war. Bei 260 °C setzte der Schmelzvorgang zur isotropen Flüssigkeit ein (Lit.: 250 °C) und danach trat Zersetzung bzw. Verbrennung ein. Zwischen der Starttemperatur von 30 °C und 270 °C traten hauptsächlich zwei thermische Ereignisse ein. Bei 100.8 °C ist ein endothermer Peak zu beobachten, der wahrscheinlich einer Art Phasenübergang zwischen zwei thermotropen flüssigkristallinen Zuständen zuzuschreiben ist. Bei 149.9 °C ist ein kleinerer exothermer Peak zu erkennen, der durch eine interne Umlagerung der Tensidketten verursacht werden könnte. Da die freigesetzte Enthalpie jedoch einen sehr geringen Betrag hat, scheint keine gravierende Umstrukturierung vorzuliegen.

2.1.3.3 MIR

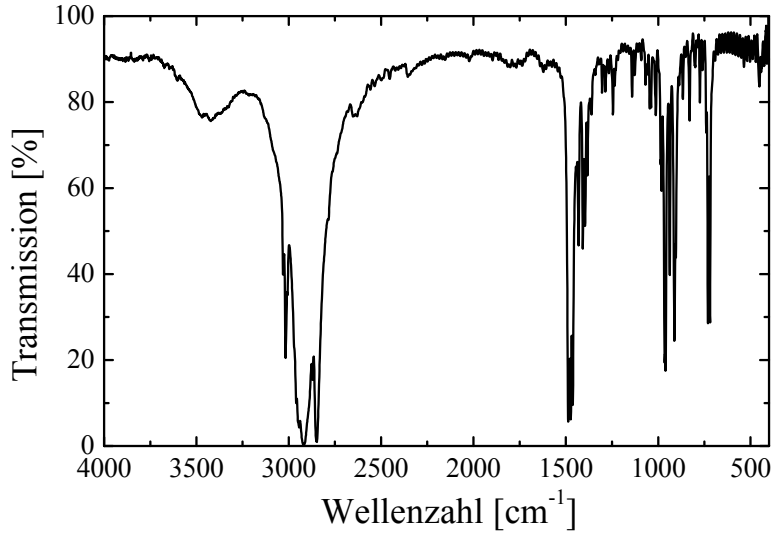



Abbildung 6.15: Infrarotspektrum von $C_{16}$TAB

Die C-H-Valenzschwingungen zeigen sich bei 2915 $cm^{-1}$, während die Bande bei 2848 $cm^{-1}$ die $CH_2$-Valenzschwingungen repräsentiert. Die $CH_3$/$CH_2$-Deformationsschwingungen verursachen fünf Banden bei 1473 $cm^{-1}$, 960 $cm^{-1}$, 912 $cm^{-1}$, 731 $cm^{-1}$ und 719 $cm^{-1}$. Die Bande bei 1408 $cm^{-1}$ ist den C-$NR_3$-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.1.3.4 XRD

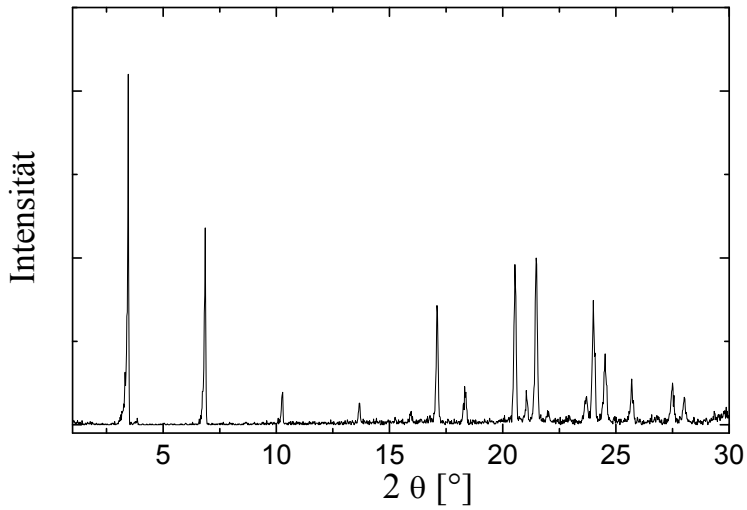



Abbildung 6.16: Röntgenpulverdiagramm von $C_{16}$TAB

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen Reflexe, die für das jeweilige Tensid sehr typisch sind. Einige dieser Reflexe sind äquidistant mit einer Periode von 2.55 nm und deuten auf eine lamellare Struktur hin, andere wiederum passen nicht in diese Einteilung.

| 2θ-Wert [°] | d-Wert [nm] | Intensität [rel.Einh.] |
|---|---|---|
| 3.46 | 2,55 | 100 |
| 6.86 | 1,29 | 56 |
| 10.28 | 0,86 | 10 |
| 13.66 | 0,65 | 6 |
| 17.10 | 0,52 | 34 |
| 18.32 | 0,48 | 11 |
| 20.54 | 0,43 | 46 |
| 21.48 | 0,41 | 48 |
| 24.00 | 0,37 | 36 |
| 24.52 | 0,36 | 20 |
| 25.70 | 0,35 | 13 |
| 27.50 | 0,32 | 13 |

Tabelle 6.6: Gemessene Röntgenreflexe, gegliedert nach d-Wert und Intensität

### 2.1.4 N-Octadecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid

2.1.4.1 $^{1}$H-NMR

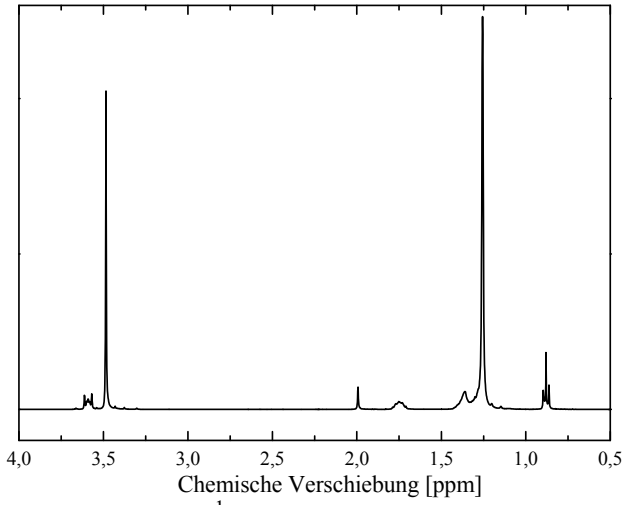
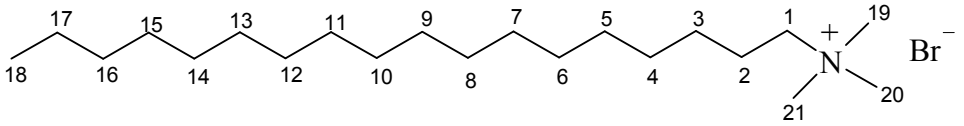



Abbildung 6.17: $^{1}$H-NMR-Spektrum von $C_{18}$TAB

| chem. Ver-schiebung | Multi-plizität | Anzahl der Protonen | Protonensorte |
|---|---|---|---|
| 0,88 | t | 3 H | $C^{18}H_3$ |
| 1,22-1,32 | m | 26 H | $C^{17}H_2$-$C^{5}H_2$ |
| 1,32-1,43 | m | 4 H | $C^{3/4}H_2$ |
| 1,75 | t | 2 H | $C^{2}H_2$ |
| 3,48 | s | 9 H | $C^{19/20/21}H_3$ |
| 3,59 | t | 2 H | $C^{1}H_2$ |

Tabelle 6.7: $C_{18}$TAB




Die einzelnen Banden im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig den im Molekül vorhandenen Protonen zuordnen. Auch die Integration ergab die der Anzahl der Protonen entsprechenden Flächen. Aufgrund ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff erfahren die an den mit den Nummern 1, 19, 20 und 21 bezeichneten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen die größte chemische Verschiebung, welche mit der Entfernung zum Stickstoff immer weiter abnimmt.

2.1.4.2 DSC

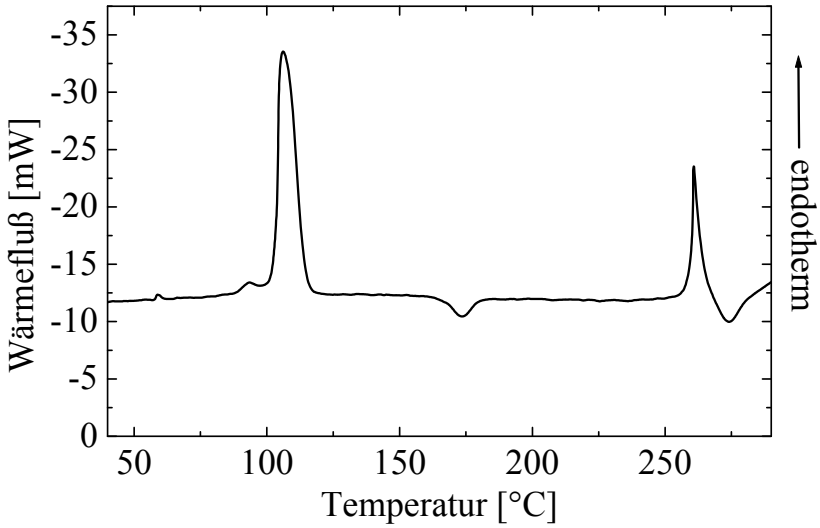



Abbildung 6.18: DSC-Diagramm von $C_{18}$TAB

Die thermische Untersuchung ergab, dass das Tensid bis zu einer Temperatur von 270 °C stabil war. Bei 260 °C setzte der Schmelzvorgang zur isotropen Flüssigkeit ein (Lit.: 250 °C) und danach trat Zersetzung bzw. Verbrennung ein. Zwischen der Starttemperatur von 30 °C und 270 °C traten hauptsächlich zwei thermische Ereignisse ein. Bei 103.0 °C ist ein endothermer Peak zu beobachten, der wahrscheinlich einer Art Phasenübergang zwischen zwei thermotropen flüssigkristallinen Zuständen zuzuschreiben ist. Bei 166.5 °C ist ein kleinerer exothermer Peak zu erkennen, der durch eine interne Umlagerung der Tensidketten verursacht werden könnte. Da die freigesetzte Enthalpie jedoch einen sehr geringen Betrag hat, scheint keine gravierende Umstrukturierung vorzuliegen.

2.1.4.3 MIR

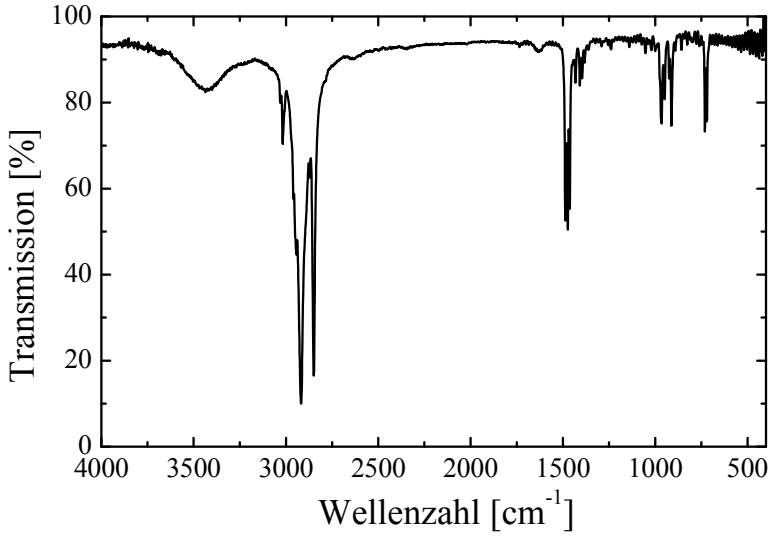



Abbildung 6.19: Infrarotspektrum von $C_{18}$TAB

Die C-H-Valenzschwingungen zeigen sich bei 2918 $cm^{-1}$, während die Bande bei 2849 $cm^{-1}$ die $CH_2$-Valenzschwingungen repräsentiert. Die $CH_3$/$CH_2$-Deformationsschwingungen verursachen fünf Banden bei 1473 $cm^{-1}$, 965 $cm^{-1}$, 912 $cm^{-1}$, 731 $cm^{-1}$ und 720 $cm^{-1}$. Die Bande bei 1408 $cm^{-1}$ ist den C-$NR_3$-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.1.4.4.XRD

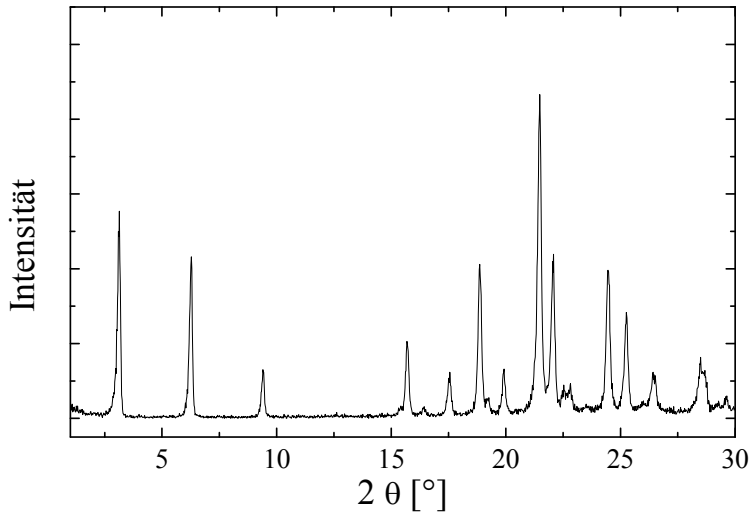



Abbildung 6.20: Röntgenpulverdiagramm von $C_{18}$TAB

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen Reflexe, die für das jeweilige Tensid sehr typisch sind. Einige dieser Reflexe sind äquidistant mit einer Periode von 2.81 nm und deuten auf eine lamellare Struktur hin, andere wiederum gehorchen dieser Einteilung nicht.

| 2θ-Wert [°] | d-Wert [nm] | Intensität [rel.Einh.] |
|---|---|---|
| 3.14 | 2,81 | 64 |
| 6.28 | 1,41 | 50 |
| 9.40 | 0,94 | 15 |
| 15.68 | 0,56 | 24 |
| 17.56 | 0,50 | 15 |
| 18.86 | 0,47 | 48 |
| 19.92 | 0,45 | 15 |
| 21,47 | 0.41 | 100 |
| 22.09 | 0,40 | 50 |
| 24.46 | 0,36 | 45 |
| 25.26 | 0,35 | 32 |
| 26.42 | 0,34 | 14 |
| 28.50 | 0,31 | 19 |

Tabelle 6.8: Gemessene Röntgenreflexe, gegliedert nach d-Wert und Intensität

### 2.1.5 N-Eicosanyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid

2.1.5.1 $^{1}$H-NMR

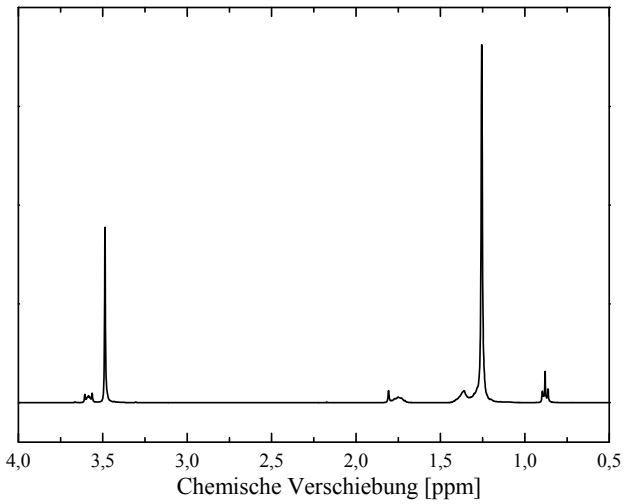
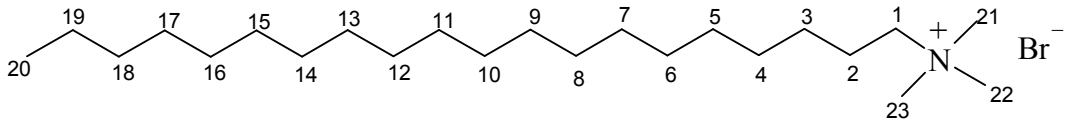



Abbildung 6.21: $^{1}$H-NMR-Spektrum von $C_{20}$TAB

| chem. Ver-schiebung | Multi-plizität | Anzahl der Protonen | Protonensorte |
|---|---|---|---|
| 0,88 | t | 3 H | $C^{20}H_3$ |
| 1,22-1,32 | m | 30 H | $C^{19}H_2$-$C^{5}H_2$ |
| 1,32-1,43 | m | 4 H | $C^{3/4}H_2$ |
| 1,75 | t | 2 H | $C^{2}H_2$ |
| 3,48 | s | 9 H | $C^{21/22/23}H_3$ |
| 3,58 | t | 2 H | $C^{1}H_2$ |

Tabelle 6.9: $C_{20}$TAB




Die einzelnen Banden im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig den im Molekül vorhandenen Protonen zuordnen. Auch die Integration ergab die der Anzahl der Protonen entsprechenden Flächen. Aufgrund ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff erfahren die an den mit den Nummern 1, 21, 22 und 23 bezeichneten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen die größte chemische Verschiebung, welche mit der Entfernung zum Stickstoff immer weiter abnimmt.

2.1.5.2 DSC

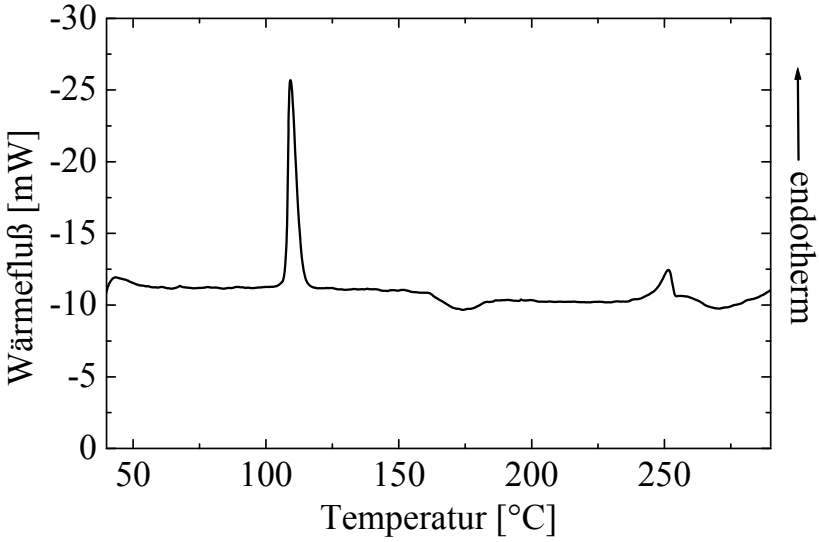



Abbildung 6.22: DSC-Diagramm von $C_{20}$TAB

Die thermische Untersuchung ergab, dass das Tensid bis zu einer Temperatur von 250 °C stabil war. Bei 244 °C setzte der Schmelzvorgang zur isotropen Flüssigkeit ein und danach trat Zersetzung bzw. Verbrennung ein. Zwischen der Starttemperatur von 30 °C und 244 °C traten hauptsächlich zwei thermische Ereignisse ein. Bei 107.2 °C ist ein endothermer Peak zu beobachten, der wahrscheinlich einer Art Phasenübergang zwischen zwei thermotropen flüssigkristallinen Zuständen zuzuschreiben ist. Bei 161.1 °C ist ein kleinerer exothermer Peak zu erkennen, der durch eine interne Umlagerung der Tensidketten verursacht werden könnte. Da die freigesetzte Enthalpie jedoch einen sehr geringen Betrag hat, scheint keine gravierende Umstrukturierung vorzuliegen.

2.1.5.3 MIR

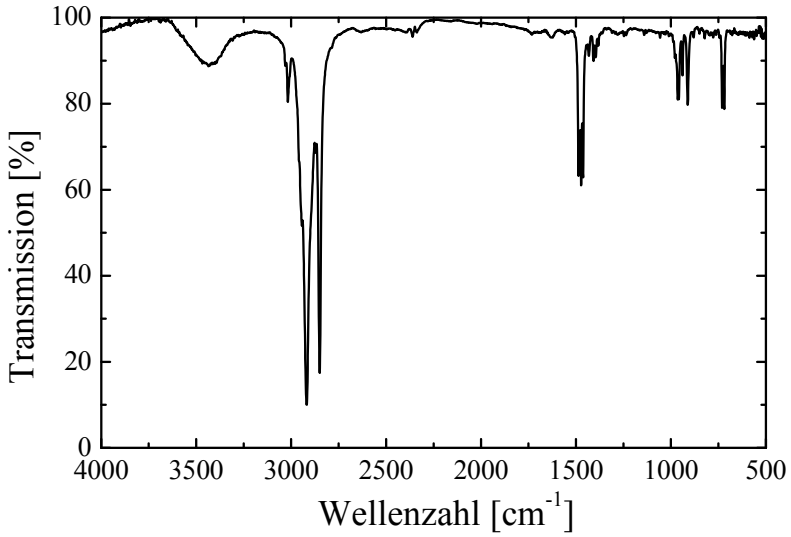



Abbildung 6.23: Infrarotspektrum von $C_{20}$TAB

Die C-H-Valenzschwingungen zeigen sich bei 2918 $cm^{-1}$, während die Bande bei 2849 $cm^{-1}$ die $CH_2$-Valenzschwingungen repräsentiert. Die $CH_3$/$CH_2$-Deformationsschwingungen verursachen fünf Banden bei 1473 $cm^{-1}$, 964 $cm^{-1}$, 912 $cm^{-1}$, 731 $cm^{-1}$ und 719 $cm^{-1}$. Die Bande bei 1408 $cm^{-1}$ ist den C-$NR_3$-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.1.5.4 XRD

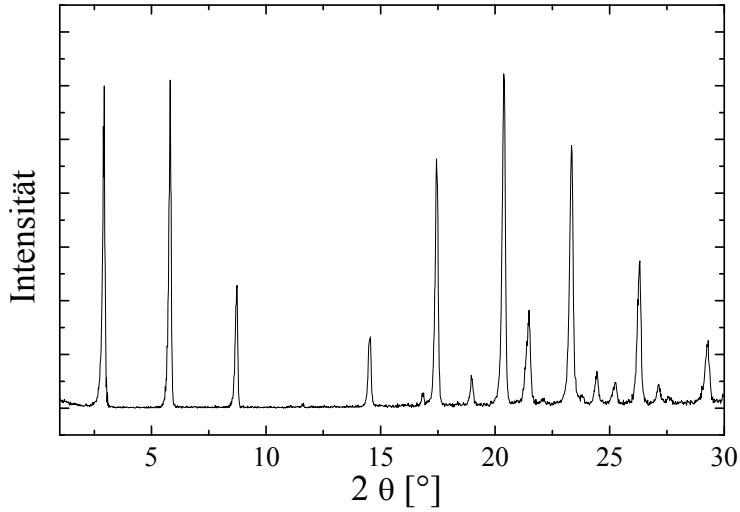



Abbildung 6.24: Röntgenpulverdiagramm von $C_{20}$TAB

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen Reflexe, die für das jeweilige Tensid sehr typisch sind. Einige dieser Reflexe sind äquidistant mit einer Periode von 3.00 nm und deuten auf eine lamellare Struktur hin, andere wiederum passen nicht in diese Einteilung.

| 2θ-Wert [°] | d-Wert [nm] | Intensität [rel.Einh.] |
|---|---|---|
| 2.94 | 3,00 | 96 |
| 5.82 | 1,52 | 98 |
| 8.74 | 1,01 | 37 |
| 14.56 | 0,61 | 21 |
| 17.44 | 0,51 | 74 |
| 20.38 | 0,44 | 100 |
| 21.48 | 0,41 | 29 |
| 23.34 | 0,38 | 78 |
| 26.32 | 0,34 | 44 |

Tabelle 6.10: Gemessene Röntgenreflexe, gegliedert nach d-Wert und Intensität

### 2.1.6 N-Docosanyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid

2.1.6.1 $^{1}$H-NMR

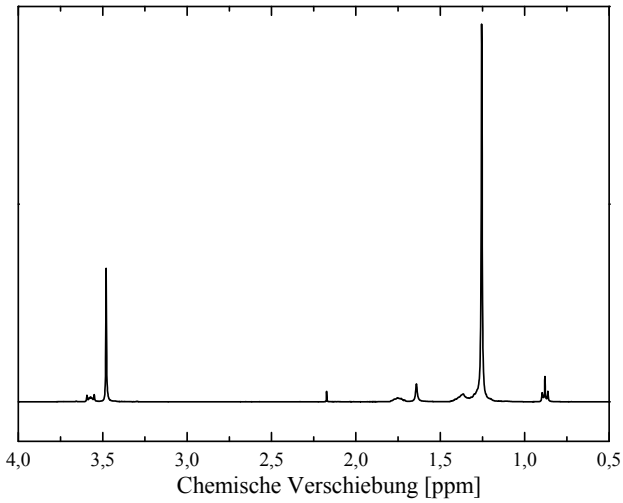
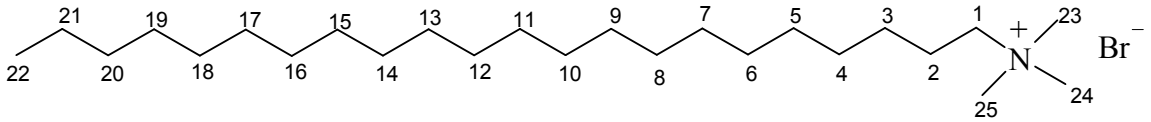



Abbildung 6.25: $^{1}$H-NMR-Spektrum von $C_{22}$TAB

| chem. Ver-schiebung | Multi-plizität | Anzahl der Protonen | Protonensorte |
|---|---|---|---|
| 0,88 | t | 3 H | $C^{22}H_3$ |
| 1,22-1,32 | m | 34 H | $C^{21}H_2$-$C^{5}H_2$ |
| 1,32-1,43 | m | 4 H | $C^{3/4}H_2$ |
| 1,75 | t | 2 H | $C^{2}H_2$ |
| 3,48 | s | 9 H | $C^{23/24/25}H_3$ |
| 3,57 | t | 2 H | $C^{1}H_2$ |

Tabelle 6.11: $C_{22}$TAB




Die einzelnen Banden im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig den im Molekül vorhandenen Protonen zuordnen. Auch die Integration ergab die der Anzahl der Protonen entsprechenden Flächen. Aufgrund ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff erfahren die an den mit den Nummern 1, 23, 24 und 25 bezeichneten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen die größte chemische Verschiebung, welche mit der Entfernung zum Stickstoff immer weiter abnimmt.

2.1.6.2 DSC

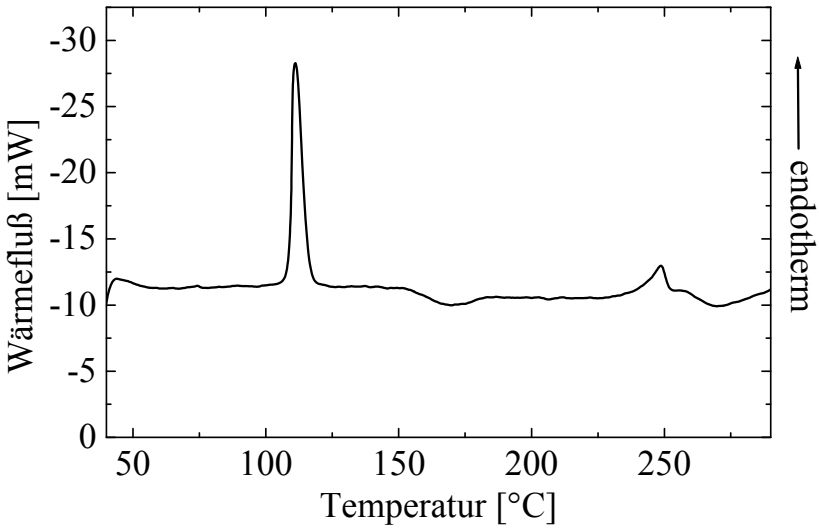



Abbildung 6.26: DSC-Diagramm von $C_{22}$TAB

Die thermische Untersuchung ergab, dass das Tensid bis zu einer Temperatur von 250 °C stabil war. Bei 238 °C setzte der Schmelzvorgang zur isotropen Flüssigkeit ein (Lit.: 244 °C) und danach trat Zersetzung bzw. Verbrennung ein. Zwischen der Starttemperatur von 30 °C und 270 °C traten hauptsächlich zwei thermische Ereignisse ein. Bei 107.6 °C ist ein endothermer Peak zu beobachten, der wahrscheinlich einer Art Phasenübergang zwischen zwei thermotropen flüssigkristallinen Zuständen zuzuschreiben ist. Bei 152.0 °C ist ein kleinerer exothermer Peak zu erkennen, der durch eine interne Umlagerung der Tensidketten verursacht werden könnte. Da die freigesetzte Enthalpie jedoch einen sehr geringen Betrag hat, scheint keine gravierende Umstrukturierung vorzuliegen.

2.1.6.3 MIR

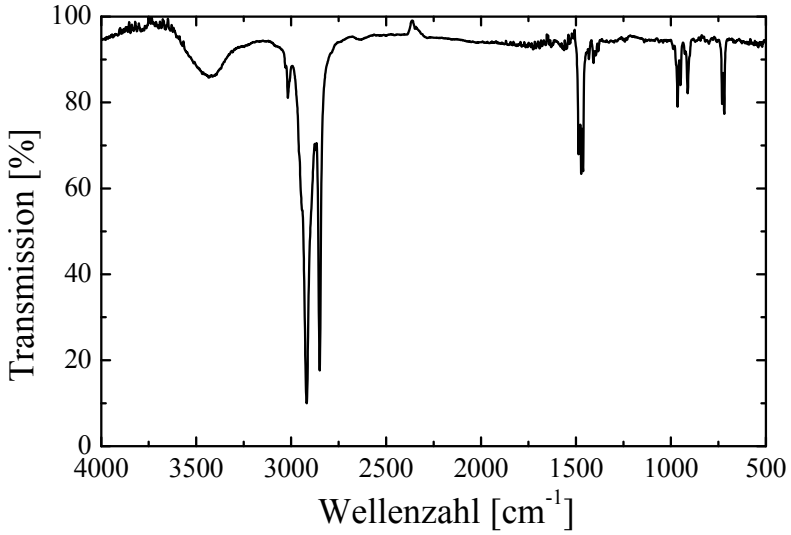



Abbildung 6.27: Infrarotspektrum von $C_{22}$TAB

Die C-H-Valenzschwingungen zeigen sich bei 2917 $cm^{-1}$, während die Bande bei 2849 $cm^{-1}$ die $CH_2$-Valenzschwingungen repräsentiert. Die $CH_3$/$CH_2$-Deformationsschwingungen verursachen fünf Banden bei 1472 $cm^{-1}$, 965 $cm^{-1}$, 912 $cm^{-1}$, 731 $cm^{-1}$ und 719 $cm^{-1}$. Die Bande bei 1408 $cm^{-1}$ ist den C-$NR_3$-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.1.6.4 XRD

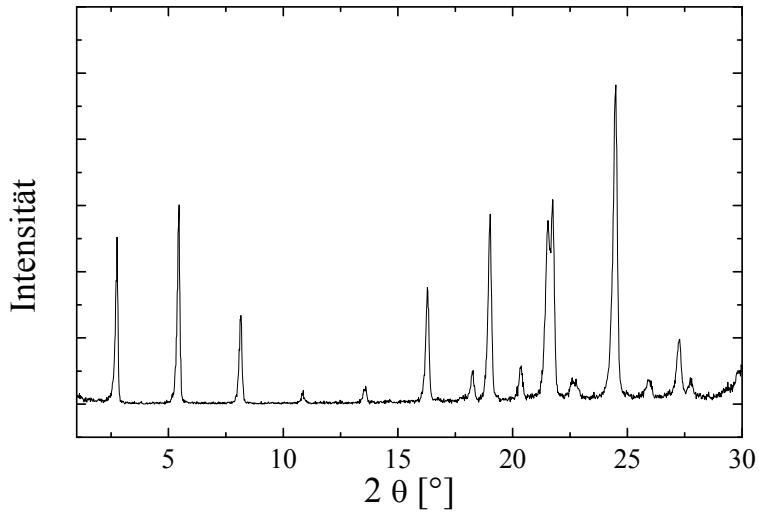



Abbildung 6.28: Röntgenpulverdiagramm von $C_{22}$TAB

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen Reflexe, die für das jeweilige Tensid sehr typisch sind. Einige dieser Reflexe sind äquidistant mit einer Periode von 3.20 nm und deuten auf eine lamellare Struktur hin, andere wiederum gehorchen dieser Einteilung nicht.

| 2θ-Wert [°] | d-Wert [nm] | Intensität [rel.Einh.] |
|---|---|---|
| 2.76 | 3,20 | 52 |
| 5.46 | 1,62 | 63 |
| 8.16 | 1,08 | 28 |
| 10.88 | 0,81 | 4 |
| 13.60 | 0,65 | 6 |
| 16.28 | 0,54 | 36 |
| 18.28 | 0,48 | 11 |
| 19.02 | 0,47 | 59 |
| 20.38 | 0,44 | 12 |
| 21.74 | 0,41 | 64 |
| 22.60 | 0,39 | 8 |
| 24.50 | 0,36 | 100 |

Tabelle 6.12: Gemessene Röntgenreflexe, gegliedert nach d-Wert und Intensität

### 2.1.7 N-Eicosanyl-N,N-dimethyl-N-ethylammoniumbromid

2.1.7.1 $^{1}$H-NMR

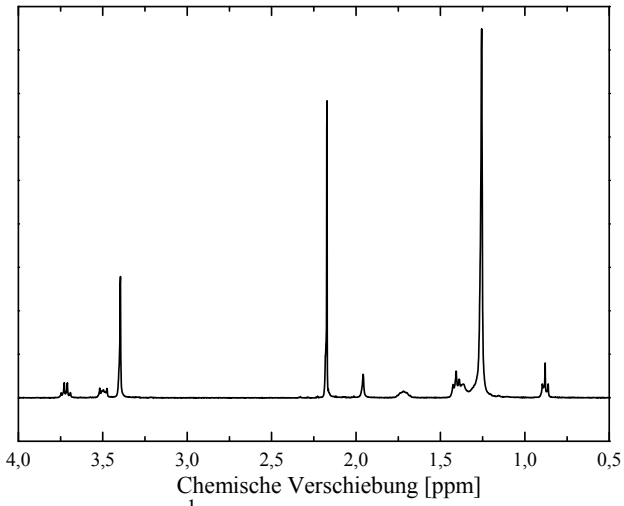
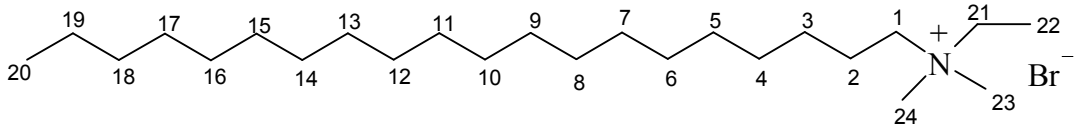



Abbildung 6.29: $^{1}$H-NMR-Spektrum von $C_{20}$DMEAB

| chem. Verschiebung | Multiplizität | Anzahl der Protonen | Protonensorte |
|---|---|---|---|
| 0,88 | t | 3 H | $C^{20}H_3$ |
| 1,22-1,32 | m | 30 H | $C^{19}H_2$-$C^{5}H_2$ |
| 1,32-1,43 | m | 7 H | $C^{22}H_3$ + $C^{3/4}H_2$ |
| 1,72 | t | 2 H | $C^{2}H_2$ |
| 3,41 | s | 6 H | $C^{23/24}H_3$ |
| 3,58 | t | 2 H | $C^{1}H_2$ |
| 3,73 | q | 2 H | $C^{21}H_2$ |

Tabelle 6.13: $C_{20}$DMEAB




Die einzelnen Banden im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig den im Molekül vorhandenen Protonen zuordnen. Auch die Integration ergab die der Anzahl der Protonen entsprechenden Flächen. Aufgrund ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff erfahren die an den mit den Nummern 1, 21, 22, 23 und 24 bezeichneten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen die größte chemische Verschiebung, welche mit der Entfernung zum Stickstoff immer weiter abnimmt.

2.1.7.2 DSC

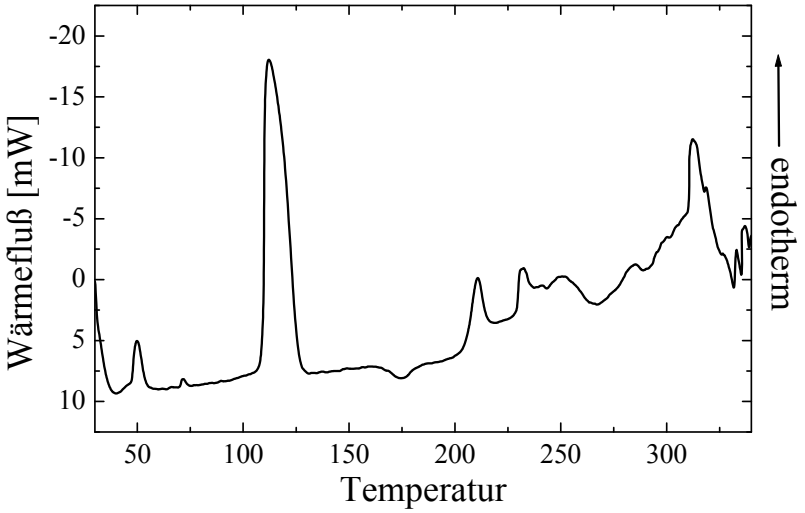



Abbildung 6.30: DSC-Diagramm von $C_{20}$DMEAB

Die thermische Untersuchung ergab, dass das Tensid bis zu einer Temperatur von 220 °C stabil war. Bei 205 °C setzte der Schmelzvorgang zur isotropen Flüssigkeit und danach trat Zersetzung bzw. Verbrennung ein. Zwischen der Starttemperatur von 30 °C und 270 °C traten hauptsächlich zwei thermische Ereignisse ein. Bei 108.7 °C ist ein endothermer Peak zu beobachten, der wahrscheinlich einer Art Phasenübergang zwischen zwei thermotropen flüssigkristallinen Zuständen zuzuschreiben ist. Bei 166.1 °C ist ein kleinerer exothermer Peak zu erkennen, der durch eine interne Umlagerung der Tensidketten verursacht werden könnte. Da die freigesetzte Enthalpie jedoch einen sehr geringen Betrag hat, scheint keine gravierende Umstrukturierung vorzuliegen.

2.1.7.3 MIR

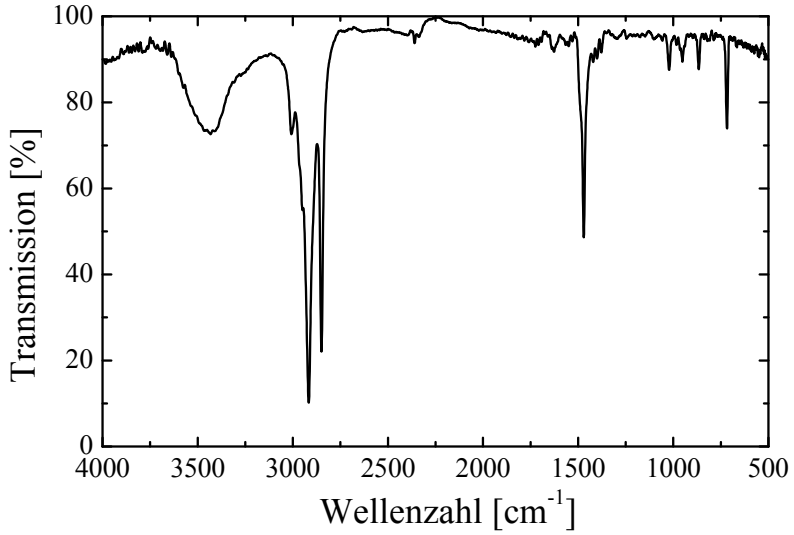



Abbildung 6.31: Infrarotspektrum von $C_{20}$DMEAB

Die C-H-Valenzschwingungen zeigen sich bei 2915 $cm^{-1}$, während die Bande bei 2849 $cm^{-1}$ die $CH_2$-Valenzschwingungen repräsentiert. Die $CH_3$/$CH_2$-Deformationsschwingungen verursachen vier Banden bei 1470 $cm^{-1}$, 965 $cm^{-1}$, 903 $cm^{-1}$ und 718 $cm^{-1}$. Die Bande bei 1403 $cm^{-1}$ ist den C-$NR_3$-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.1.7.4 XRD

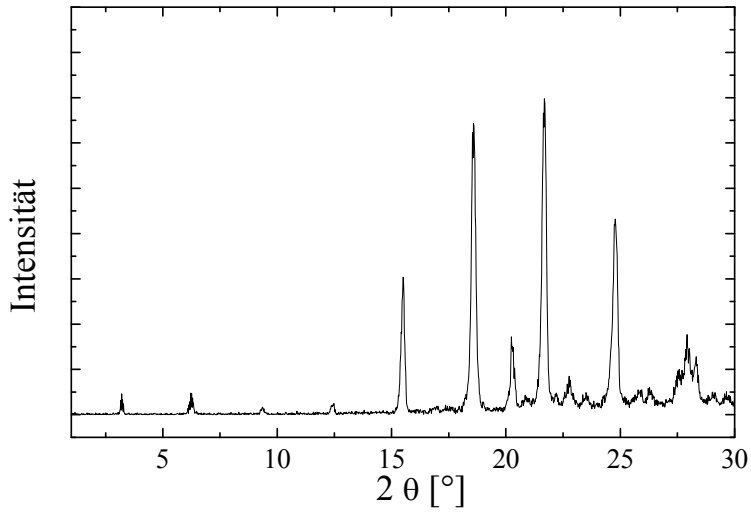



Abbildung 6.32: Röntgenpulverdiagramm von $C_{20}$DMEAB

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen Reflexe, die für das jeweilige Tensid sehr typisch sind. Einige dieser Reflexe sind äquidistant mit einer Periode von 2.84 nm und deuten auf eine lamellare Struktur hin, andere wiederum gehorchen dieser Einteilung nicht.

| 2θ-Wert [°] | d-Wert [nm] | Intensität [rel.Einh.] |
|---|---|---|
| 3.11 | 2,84 | 7 |
| 6.22 | 1,42 | 7 |
| 9.36 | 0,94 | 2 |
| 12.48 | 0,71 | 4 |
| 15.50 | 0,57 | 44 |
| 18.58 | 0,48 | 92 |
| 20.24 | 0,44 | 25 |
| 21.68 | 0,41 | 100 |
| 22.76 | 0,39 | 12 |
| 24.78 | 0,36 | 62 |
| 27.92 | 0,32 | 25 |
| 28.32 | 0,31 | 19 |

Tabelle 6.14: Gemessene Röntgenreflexe, gegliedert nach d-Wert und Intensität

2.1.7.5 POM

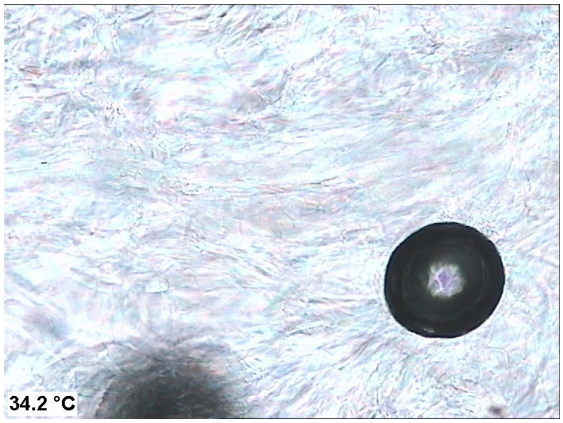



Abbildung 6.33: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines 50:50-Gemisches von $C_{20}$DMEAB in Wasser bei 34.2 °C

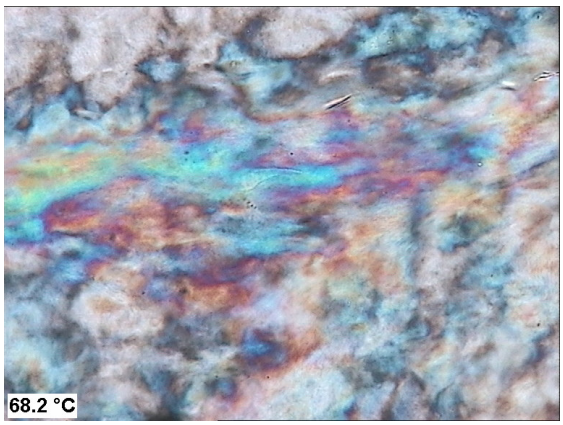



Abbildung 6.34: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines 50:50-Gemisches von $C_{20}$DMEAB in Wasser bei 68.2 °C

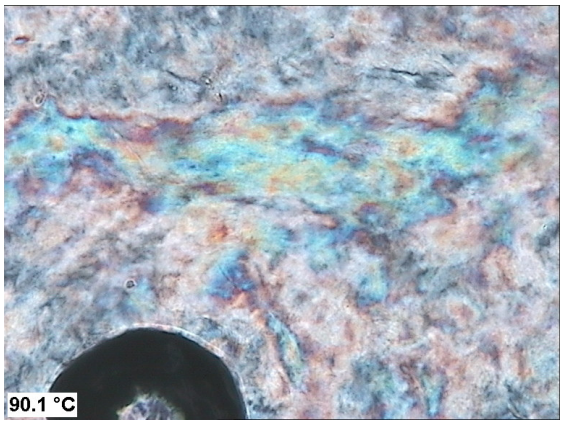



Abbildung 6.35: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines 50:50-Gemisches von $C_{20}$DMEAB in Wasser bei 90.1 °C

Das 50:50-Gemisch von $C_{20}$DMEAB in Wasser zeigt bei geringeren Temperaturen zunächst keine lyotropen Phasen (Abbildung 6.33), zwischen 42 °C und 50 °C tritt allerdings eine Phasenumwandlung auf, nach deren Abschluss deutlich die für Flüssigkristalle typischen Schlierentexturen zu erkennen sind (Abbildung 6.34). Bis 90 °C bleiben diese Texturen erhalten (Abbildung 6.35). Um welches lyotrope System es sich handelt, kann diesen Aufnahmen zur Zeit noch nicht entnommen werden.

### 2.1.8 N-Eicosanyl-N-methyl-N,N-diethylammoniumbromid

2.1.8.1 $^{1}$H-NMR

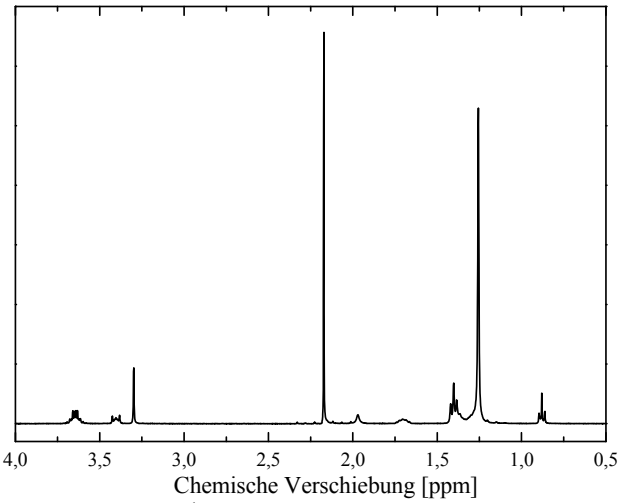
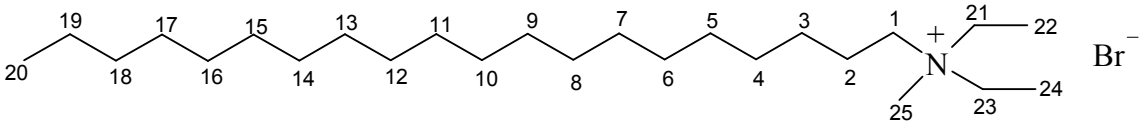



Abbildung 6.36: $^{1}$H-NMR-Spektrum von $C_{20}$MDEAB

| chem. Ver-schiebung | Multi-plizität | Anzahl der Protonen | Protonensorte |
|---|---|---|---|
| 0,88 | t | 3 H | $C^{20}H_3$ |
| 1,22-1,32 | m | 30 H | $C^{19}H_2$-$C^{5}H_2$ |
| 1,32-1,43 | m | 10 H | $C^{22/24}H_3$ + $C^{3/4}H_2$ |
| 1,70 | t | 2 H | $C^{2}H_2$ |
| 3,30 | s | 3 H | $C^{25}H_3$ |
| 3,40 | t | 2 H | $C^{1}H_2$ |
| 3,65 | q | 4 H | $C^{21/23}H_2$ |

Tabelle 6.15: $C_{20}$MDEAB




Die einzelnen Banden im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig den im Molekül vorhandenen Protonen zuordnen. Auch die Integration ergab die der Anzahl der Protonen entsprechenden Flächen. Aufgrund ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff erfahren die an den mit den Nummern 1, 21, 23, und 25 bezeichneten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen die größte chemische Verschiebung, welche mit der Entfernung zum Stickstoff immer weiter abnimmt.

2.1.8.2 TG

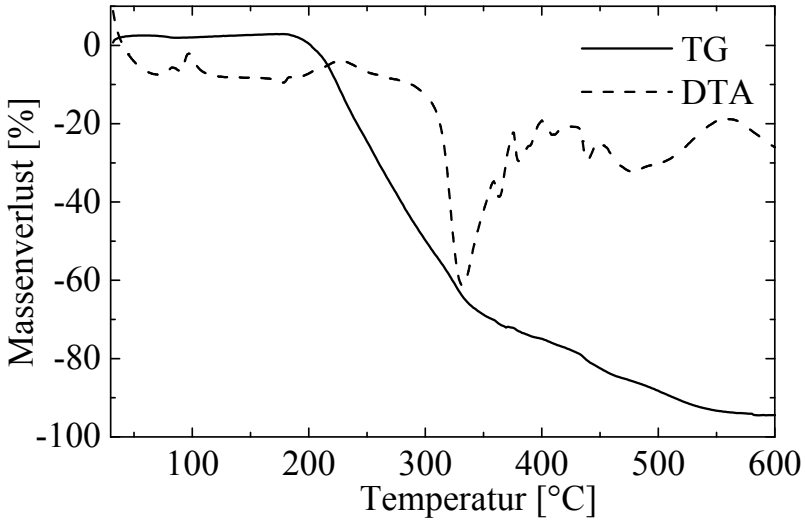



Abbildung 6.37: TG/DTA-Diagramm von $C_{20}$MDEAB

Der Massenverlust nähert sich bei 600 °C wie erwartet den 100 %, da das Tensid an Luft nahezu vollständig verbrennen sollte. Die Zersetzungsreaktion beginnt ab 200 °C, der Hauptumsatz (Wendepunkt der TG-Kurve) liegt bei 250 °C in Übereinstimmung mit der DSC-Messung. Die DTA-Kurve zeigt außer den zu erwartenden die Zersetzung begleitenden Peaks einen endothermen Verlauf bei 97.0 °C der genau wie der bei 108.2 °C im DSC-Diagramm auftauchende Peak mit einem thermotropen Übergang zu tun haben könnte.

2.1.8.3 DSC

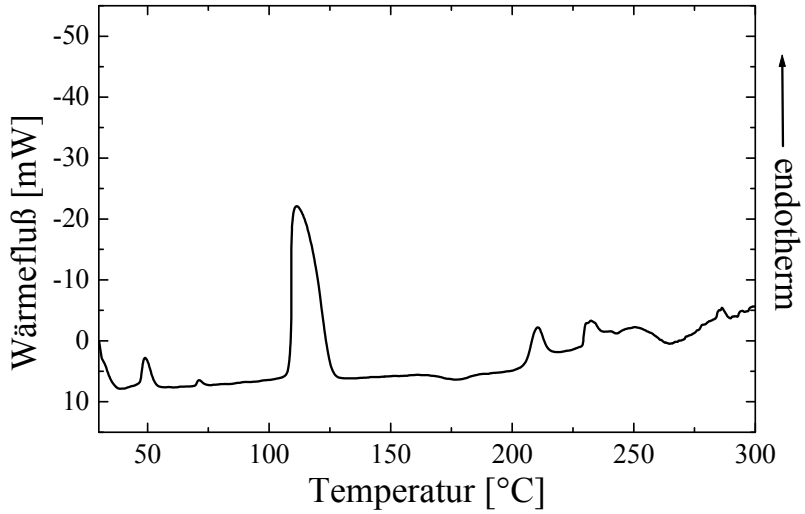



Abbildung 6.38: DSC-Diagramm von $C_{20}$MDEAB

Die thermische Untersuchung ergab, dass das Tensid bis zu einer Temperatur von 220 °C stabil war. Bei 205 °C setzte der Schmelzvorgang zur isotropen Flüssigkeit ein und danach trat Zersetzung bzw. Verbrennung ein. Zwischen der Starttemperatur von 30 °C und 270 °C traten hauptsächlich zwei thermische Ereignisse ein. Bei 108.2 °C ist ein endothermer Peak zu beobachten, der wahrscheinlich einer Art Phasenübergang zwischen zwei thermotropen flüssigkristallinen Zuständen zuzuschreiben ist. Bei 166.8 °C ist ein kleinerer exothermer Peak zu erkennen, der durch eine interne Umlagerung der Tensidketten verursacht werden könnte. Da die freigesetzte Enthalpie jedoch einen sehr geringen Betrag hat, scheint keine gravierende Umstrukturierung vorzuliegen.

2.1.8.4 MIR

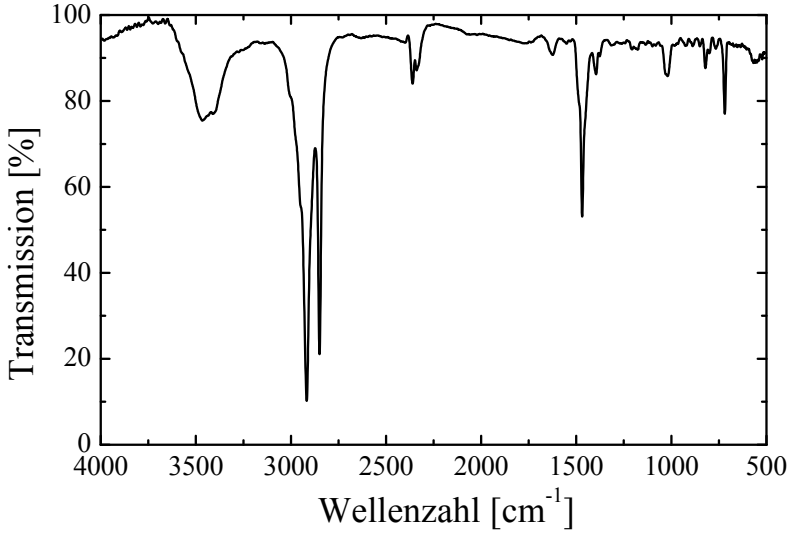



Abbildung 6.39: Infrarotspektrum von $C_{20}$MDEAB

Die C-H-Valenzschwingungen zeigen sich bei 2916 $cm^{-1}$, während die Bande bei 2849 $cm^{-1}$ die $CH_2$-Valenzschwingungen repräsentiert. Die $CH_3/CH_2$-Deformationsschwingungen verursachen drei Banden bei 1471 $cm^{-1}$, 903 $cm^{-1}$ und 719 $cm^{-1}$. Die Bande bei 1396 $cm^{-1}$ ist den C-$NR_3$-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.1.8.5 XRD

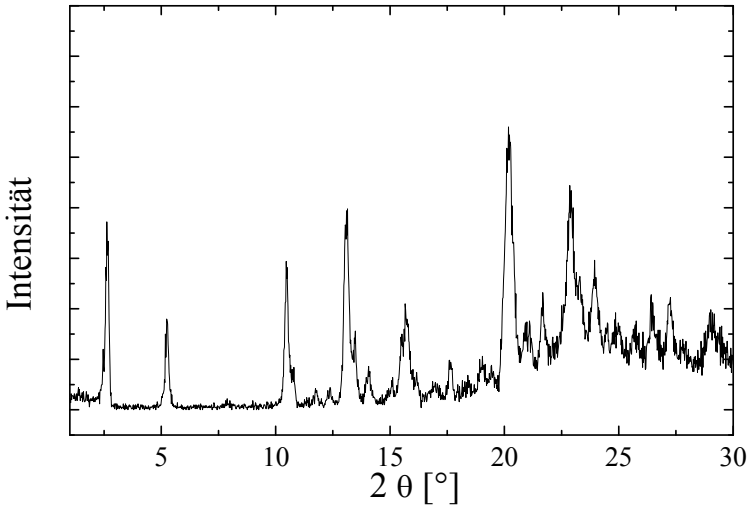



Abbildung 6.40: Röntgenpulverdiagramm von $C_{20}$MDEAB

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen Reflexe, die für das jeweilige Tensid sehr typisch sind. Einige dieser Reflexe sind äquidistant mit einer Periode von 3.37 nm und deuten auf eine lamellare Struktur hin, andere wiederum gehorchen dieser Einteilung nicht.

| 2θ-Wert [°] | d-Wert [nm] | Intensität [rel.Einh.] |
|---|---|---|
| 2.62 | 3,37 | 66 |
| 5.24 | 1,68 | 33 |
| 10.46 | 0,84 | 52 |
| 13.14 | 0,67 | 71 |
| 15.66 | 0,57 | 37 |
| 20.18 | 0,44 | 100 |
| 22.87 | 0,39 | 79 |

Tabelle 6.16: Gemessene äquidistante Röntgenreflexe, gegliedert nach d-Wert und Intensität

### 2.1.9 N-Docosanyl-N,N-dimethyl-N-ethylammoniumbromid

2.1.9.1 $^{1}$H-NMR

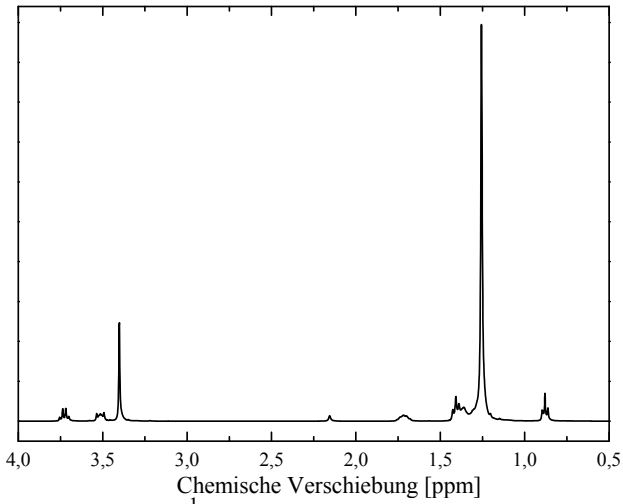
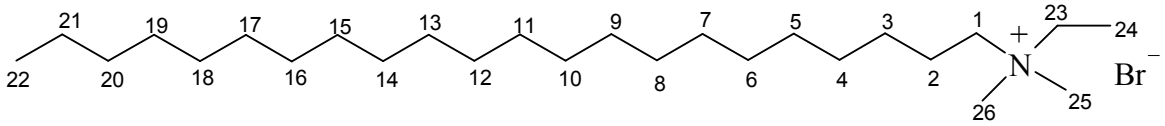



Abbildung 6.41: $^{1}$H-NMR-Spektrum von $C_{22}$DMEAB

| chem. Ver-schiebung | Multi-plizität | Anzahl der Protonen | Protonensorte |
|---|---|---|---|
| 0,88 | t | 3 H | $C^{22}H_3$ |
| 1,22-1,32 | m | 34 H | $C^{21}H_2$-$C^{5}H_2$ |
| 1,32-1,43 | m | 7 H | $C^{24}H_3$ + $C^{3/4}H_2$ |
| 1,72 | t | 2 H | $C^{2}H_2$ |
| 3,40 | s | 6 H | $C^{25/26}H_3$ |
| 3,51 | t | 2 H | $C^{1}H_2$ |
| 3,73 | q | 2H | $C^{23}H_2$ |

Tabelle 6.17: $C_{22}$DMEAB




Die einzelnen Banden im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig den im Molekül vorhandenen Protonen zuordnen. Auch die Integration ergab die der Anzahl der Protonen entsprechenden Flächen. Aufgrund ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff erfahren die an den mit den Nummern 1, 23, 25, und 26 bezeichneten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen die größte chemische Verschiebung, welche mit der Entfernung zum Stickstoff immer weiter abnimmt.

2.1.9.2 DSC

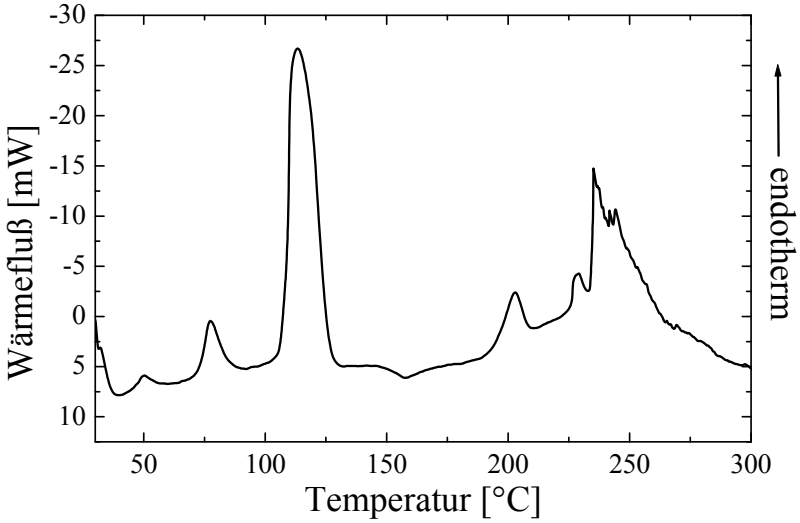



Abbildung 6.42: DSC-Diagramm von $C_{22}$DMEAB

Die thermische Untersuchung ergab, dass das Tensid bis zu einer Temperatur von 220 °C stabil war. Bei 193.5 °C setzte der Schmelzvorgang zur isotropen Flüssigkeit ein und danach trat Zersetzung bzw. Verbrennung ein. Zwischen der Starttemperatur von 30 °C und 270 °C traten hauptsächlich zwei thermische Ereignisse ein. Bei 107.9 °C ist ein endothermer Peak zu beobachten, der wahrscheinlich einer Art Phasenübergang zwischen zwei thermotropen flüssigkristallinen Zuständen zuzuschreiben ist. Bei 148.4 °C ist ein kleinerer exothermer Peak zu erkennen, der durch eine interne Umlagerung der Tensidketten verursacht werden könnte. Da die freigesetzte Enthalpie jedoch einen sehr geringen Betrag hat, scheint keine gravierende Umstrukturierung vorzuliegen.

2.1.9.3 MIR

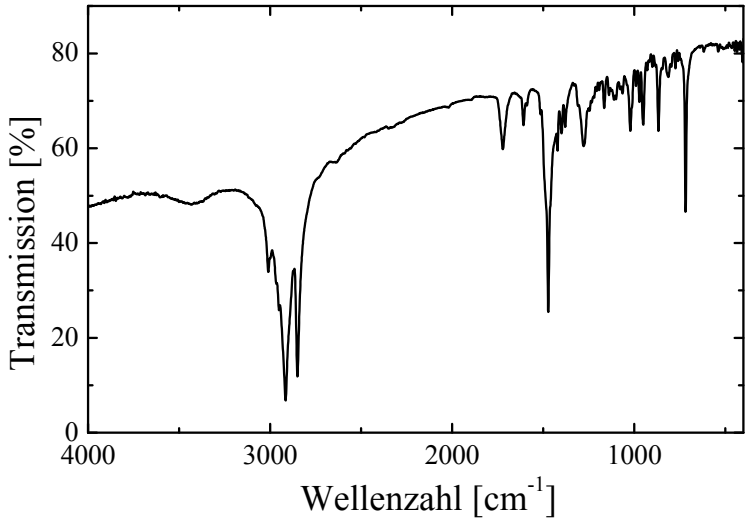



Abbildung 6.43: Infrarotspektrum von $C_{22}$DMEAB

Die C-H-Valenzschwingungen zeigen sich bei 2915 $cm^{-1}$, während die Bande bei 2849 $cm^{-1}$ die $CH_2$-Valenzschwingungen repräsentiert. Die $CH_3$/$CH_2$-Deformationsschwingungen verursachen vier Banden bei 1472 $cm^{-1}$, 950 $cm^{-1}$, 900 $cm^{-1}$ und 718 $cm^{-1}$. Die Bande bei 1421 $cm^{-1}$ ist den C-$NR_3$-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.1.9.4 XRD

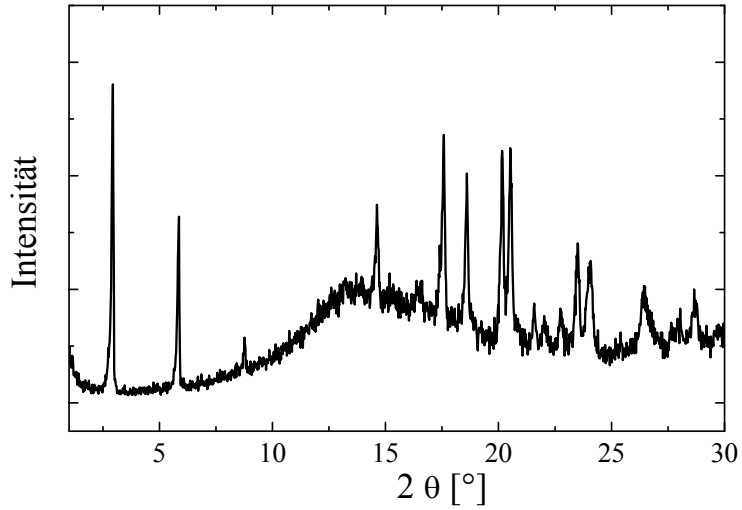



Abbildung 6.44: Röntgenpulverdiagramm von $C_{22}$DMEAB

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen Reflexe, die für das jeweilige Tensid sehr typisch sind. Einige dieser Reflexe sind äquidistant mit einer Periode von 3.00 nm und deuten auf eine lamellare Struktur hin, andere wiederum gehorchen dieser Einteilung nicht.

| 2θ-Wert [°] | d-Wert [nm] | Intensität [rel.Einh.] |
|---|---|---|
| 2.94 | 3,00 | 100 |
| 5.86 | 1,51 | 58 |
| 8.76 | 1,01 | 20 |
| 14.62 | 0,61 | 62 |
| 17.58 | 0,50 | 84 |
| 18.60 | 0,48 | 72 |
| 20.16 | 0,44 | 79 |
| 20.52 | 0,43 | 80 |
| 23.50 | 0,38 | 50 |
| 24.08 | 0,37 | 45 |
| 26.44 | 0,34 | 37 |
| 28.66 | 0,31 | 36 |

Tabelle 6.18: Gemessene Röntgenreflexe, gegliedert nach d-Wert und Intensität

### 2.1.10 N-Docosanyl-N-methyl-N,N-diethylammoniumbromid

2.1.10.1 $^{1}$H-NMR

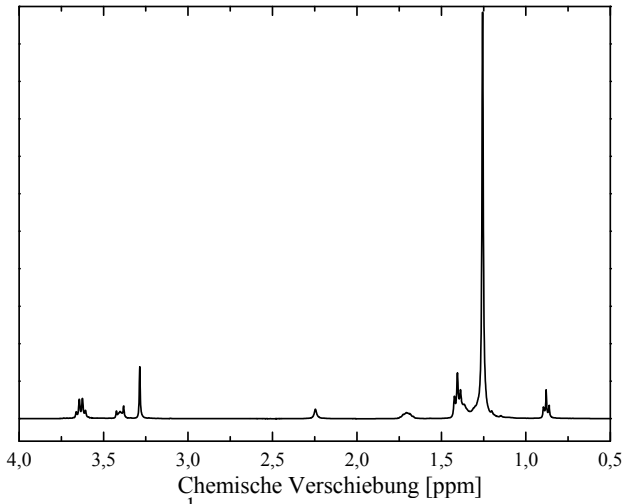
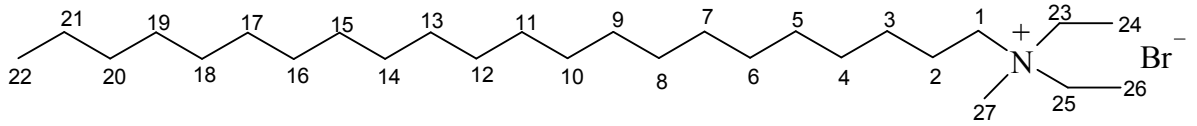



Abbildung 6.45: $^{1}$H-NMR-Spektrum von $C_{22}$DMEAB

| chem. Ver-schiebung | Multi-plizität | Anzahl der Protonen | Protonensorte |
|---|---|---|---|
| 0,88 | t | 3 H | $C^{22}H_3$ |
| 1,22-1,32 | m | 34 H | $C^{21}H_2$-$C^{5}H_2$ |
| 1,32-1,43 | m | 10 H | $C^{24/26}H_2 + C^{3/4}H_2$ |
| 1,71 | t | 2 H | $C^{2}H_2$ |
| 3,28 | s | 3 H | $C^{27}H_3$ |
| 3,40 | t | 2 H | $C^{1}H_2$ |
| 3,63 | q | 4 H | $C^{23/25}H_2$ |

Tabelle 6.19: $C_{22}$MDEAB




Die einzelnen Banden im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig den im Molekül vorhandenen Protonen zuordnen. Auch die Integration ergab die der Anzahl der Protonen entsprechenden Flächen. Aufgrund ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff erfahren die an den mit den Nummern 1, 23, 25, und 27 bezeichneten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen die größte chemische Verschiebung, welche mit der Entfernung zum Stickstoff immer weiter abnimmt.

2.1.10.2 DSC

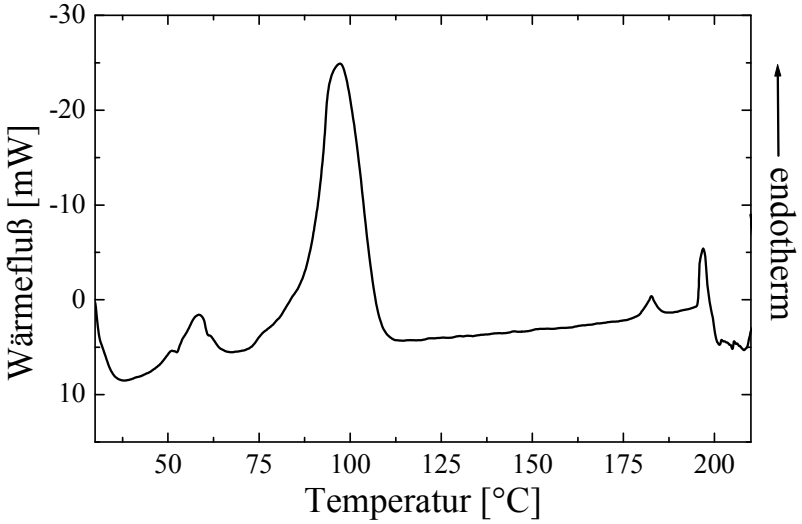



Abbildung 6.46: DSC-Diagramm von $C_{22}$MDEAB

Die thermische Untersuchung ergab, dass das Tensid bis zu einer Temperatur von 200 °C stabil war. Danach trat Zersetzung bzw. Verbrennung ein. Zwischen der Starttemperatur von 30 °C und 200 °C traten hauptsächlich zwei thermische Ereignisse ein. Zwischen 80 und 120 °C ist ein endothermer Peak zu beobachten, der - ähnlich wie die kleineren endothermen Peaks - wahrscheinlich einer Art Phasenübergang zwischen zwei thermotropen flüssigkristallinen Zuständen zuzuschreiben ist. Der endotherme Peak, der bei 195.4 °C zu sehen ist, wird durch den Schmelzvorgang zur isotropen Flüssigkeit verursacht.

2.1.10.3 MIR

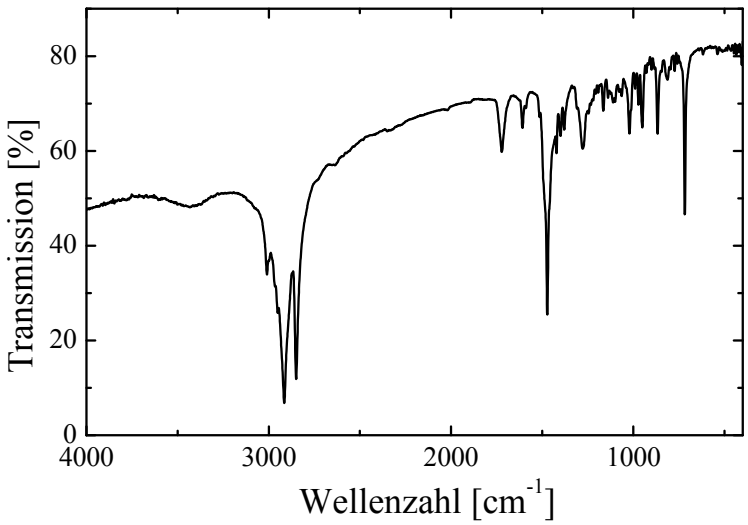



Abbildung 6.47: Infrarotspektrum von $C_{22}$MDEAB

Die C-H-Valenzschwingungen zeigen sich bei 2915 $cm^{-1}$, während die Bande bei 2849 $cm^{-1}$ die $CH_2$-Valenzschwingungen repräsentiert. Die $CH_3$/$CH_2$-Deformationsschwingungen verursachen vier Banden bei 1472 $cm^{-1}$, 956 $cm^{-1}$, 908 $cm^{-1}$ und 718 $cm^{-1}$. Die Bande bei 1421 $cm^{-1}$ ist den C-$NR_3$-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.1.10.4 XRD

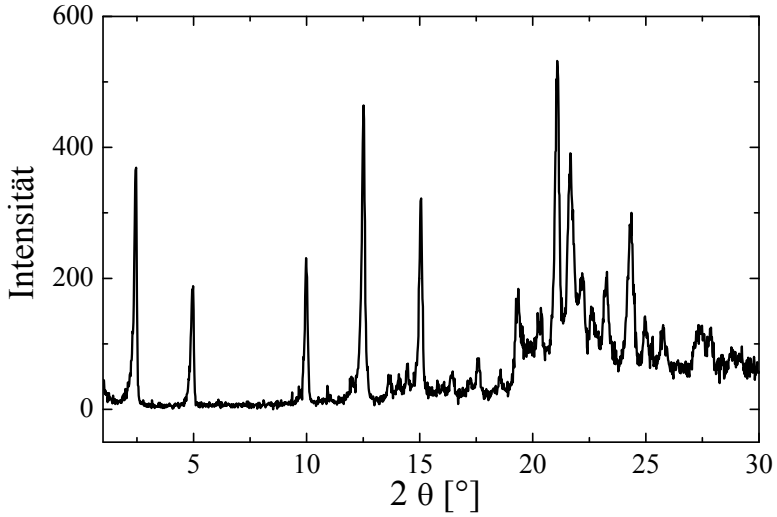



Abbildung 6.48: Röntgenpulverdiagramm von $C_{22}$MDEAB

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen Reflexe, die für das jeweilige Tensid sehr typisch sind. Einige dieser Reflexe sind äquidistant mit einer Periode von 3.59 nm und deuten auf eine lamellare Struktur hin, andere wiederum gehorchen dieser Einteilung nicht.

| 2θ-Wert [°] | d-Wert [nm] | Intensität [rel.Einh.] |
|---|---|---|
| 2.46 | 3,59 | 70 |
| 4.98 | 1,77 | 35 |
| 9.98 | 0,89 | 43 |
| 12.52 | 0,71 | 87 |
| 15.06 | 0,59 | 61 |
| 17.62 | 0,50 | 15 |
| 19.36 | 0,46 | 35 |
| 20.36 | 0,44 | 29 |
| 21.08 | 0,42 | 100 |
| 21.66 | 0,41 | 73 |
| 23.28 | 0,38 | 39 |
| 24.36 | 0,36 | 56 |

Tabelle 6.20: Gemessene Röntgenreflexe, gegliedert nach d-Wert und Intensität

### 2.1.11 N-Hexadecyl-N,N,N-triethylammoniumbromid

2.1.11.1 $^{1}$H-NMR

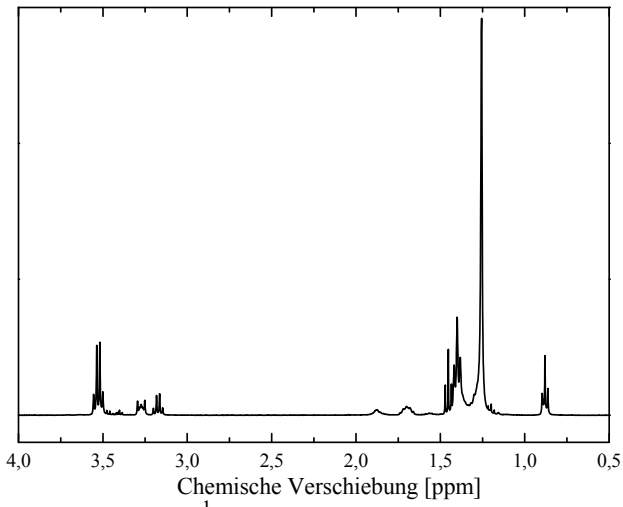
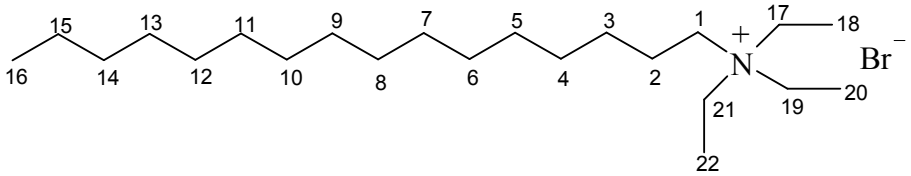



Abbildung 6.49: $^{1}$H-NMR-Spektrum von $C_{16}$TEAB

| chem. Ver-schiebung | Multi-plizität | Anzahl der Protonen | Protonensorte |
|---|---|---|---|
| 0,88 | t | 3 H | $C^{16}H_3$ |
| 1,22-1,32 | m | 22 H | $C^{15}H_2$-$C^{5}H_2$ |
| 1,32-1,43 | m | 13 H | $C^{18/20/22}H_3 + C^{3/4}H_2$ |
| 1,70 | t | 2 H | $C^{2}H_2$ |
| 3,27 | t | 2 H | $C^{1}H_2$ |
| 3,53 | q | 6 H | $C^{17/19/21}H_2$ |

Tabelle 6.21: $C_{16}$TEAB




Die einzelnen Banden im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig den im Molekül vorhandenen Protonen zuordnen. Auch die Integration ergab die der Anzahl der Protonen entsprechenden Flächen. Aufgrund ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff erfahren die an den mit den Nummern 1, 17, 19, und 21 bezeichneten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen die größte chemische Verschiebung, welche mit der Entfernung zum Stickstoff immer weiter abnimmt.

2.1.11.2 DSC

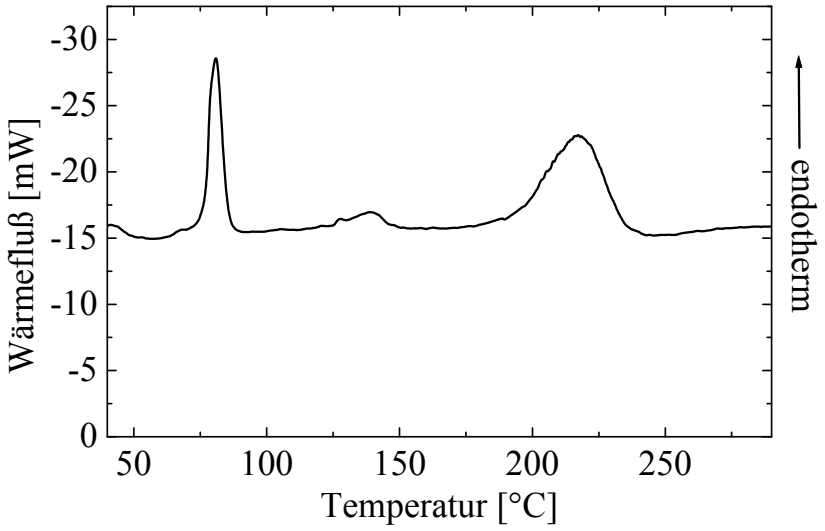



Abbildung 6.50: DSC-Diagramm von $C_{16}$TEAB

Die thermische Untersuchung ergab, dass das Tensid bis zu einer Temperatur von 350 °C stabil war. Danach trat Zersetzung bzw. Verbrennung ein. Zwischen der Starttemperatur von 30 °C und 350 °C traten hauptsächlich drei thermische Ereignisse ein. Bei 76.7 °C ist ein endothermer Peak zu beobachten, der - ähnlich wie der bei 120.3 °C - wahrscheinlich einer Art Phasenübergang zwischen zwei thermotropen flüssigkristallinen Zuständen zuzuschreiben ist. Der endotherme Peak, der bei 193.7 °C zu sehen ist, wird durch den Schmelzvorgang zur isotropen Flüssigkeit verursacht.

2.1.11.3 MIR

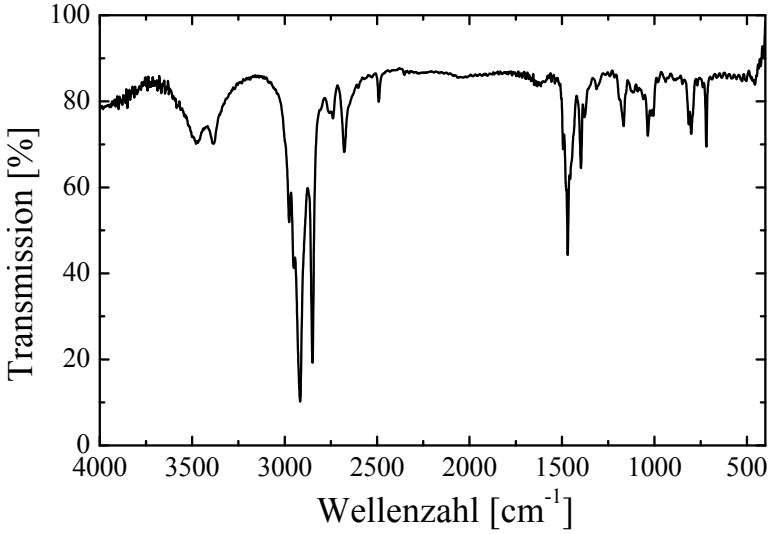



Abbildung 6.51: Infrarotspektrum von $C_{16}$TEAB

Die C-H-Valenzschwingungen zeigen sich bei 2916 $cm^{-1}$, während die Bande bei 2849 $cm^{-1}$ die $CH_2$-Valenzschwingungen repräsentiert. Die $CH_3/CH_2$-Deformationsschwingungen verursachen zwei Banden bei 1469 $cm^{-1}$ und 718 $cm^{-1}$. Die Bande bei 1398 $cm^{-1}$ ist den C-$NR_3$-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.1.11.4 XRD

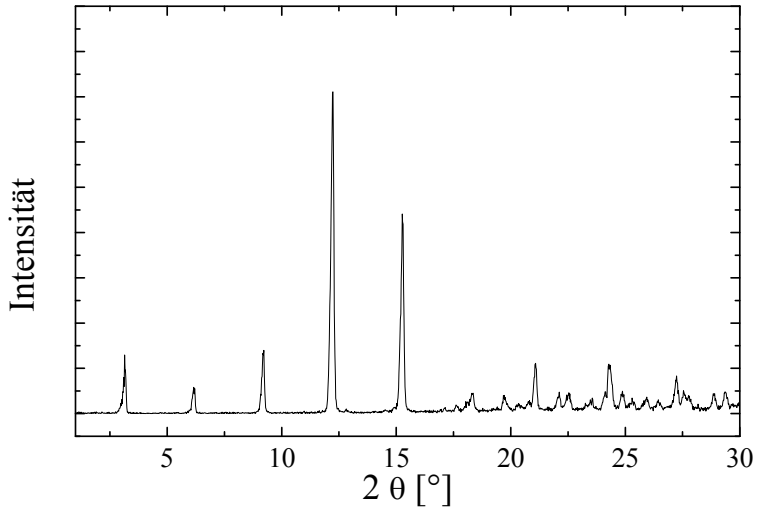



Abbildung 6.52: Röntgenpulverdiagramm von $C_{16}$TEAB

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen Reflexe, die für das jeweilige Tensid sehr typisch sind. Einige dieser Reflexe sind äquidistant mit einer Periode von 2.81 nm und deuten auf eine lamellare Struktur hin, andere wiederum gehorchen dieser Einteilung nicht.

| 2θ-Wert [°] | d-Wert [nm] | Intensität [rel.Einh.] |
|---|---|---|
| 3.14 | 2,81 | 18 |
| 6.16 | 1,43 | 8 |
| 9.22 | 0,96 | 20 |
| 12.24 | 0,72 | 100 |
| 15.26 | 0,58 | 62 |
| 18.30 | 0,48 | 6 |
| 19.72 | 0,45 | 6 |
| 21.08 | 0,42 | 16 |
| 24.28 | 0,37 | 15 |
| 27.24 | 0,33 | 12 |

Tabelle 6.22: Gemessene Röntgenreflexe, gegliedert nach d-Wert und Intensität

## 2.2 Geminitenside

### 2.2.1 N,N'-bis(hexadecyl)-N,N,N',N'-tetramethylethan-1,2-diammoniumdibromid

2.2.1.1 $^{1}$H-NMR

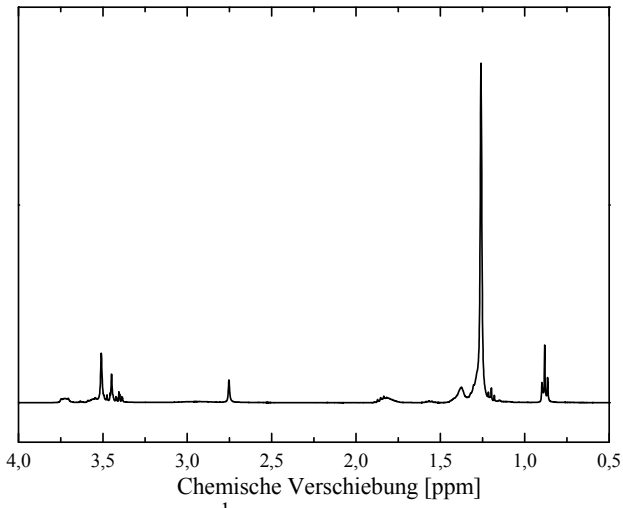
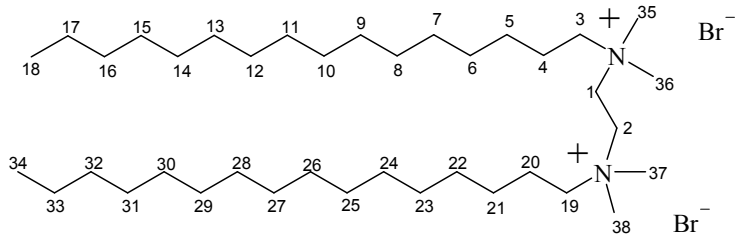



Abbildung 6.53: $^{1}$H-NMR-Spektrum von $C_{16\text{-}2\text{-}16}$

| chem. Verschiebung | Multi-plizität | Anzahl der Protonen | Protonensorte |
|---|---|---|---|
| 0,88 | t | 6 H | $C^{18/34}H_3$ |
| 1,22-1,32 | m | 44 H | $C^{7\text{-}17}H_2 + C^{23\text{-}33}H_2$ |
| 1,32-1,43 | m | 8 H | $C^{5/6/21/22}H_2$ |
| 1,82 | m | 4 H | $C^{4/20}H_2$ |
| 3,45 | s | 12 H | $C^{35\text{-}38}H_3$ |
| 3,51 | t | 4 H | $C^{3/19}H_2$ |
| 3,72 | t | 4 H | $C^{1/2}H_2$ |

Tabelle 6.23: $C_{16\text{-}2\text{-}16}$




Die einzelnen Banden im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig den im Molekül vorhandenen Protonen zuordnen. Auch die Integration ergab die der Anzahl der Protonen entsprechenden Flächen. Aufgrund ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff erfahren die an den mit den Nummern 35 bis 38, 1, 2, 3 und 19 bezeichneten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen die größte chemische Verschiebung, welche mit der Entfernung zum Stickstoff immer weiter abnimmt.

2.2.1.2 TG

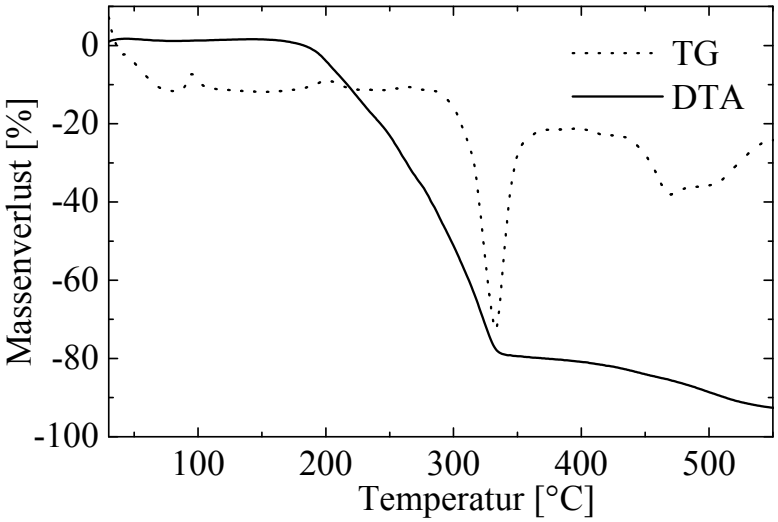



Abbildung 6.54: TG/DTA-Diagramm von $C_{16\text{-}2\text{-}16}$

Der Massenverlust nähert sich bei 550 °C wie erwartet den 100 %, da das Tensid an Luft nahezu vollständig verbrennen sollte. Die Zersetzungsreaktion beginnt ab 200 °C, der Hauptumsatz (Wendepunkt der TG-Kurve) liegt bei 260 °C in Übereinstimmung mit der DSC-Messung. Die DTA-Kurve zeigt außer den zu erwartenden die Zersetzung begleitenden Peaks einen endothermen Verlauf bei 95.0 °C der genau wie der bei 69.0 °C im DSC-Diagramm auftauchende Peak mit einem thermotropen Phasenübergang zu tun haben könnte.

2.2.1.3 DSC

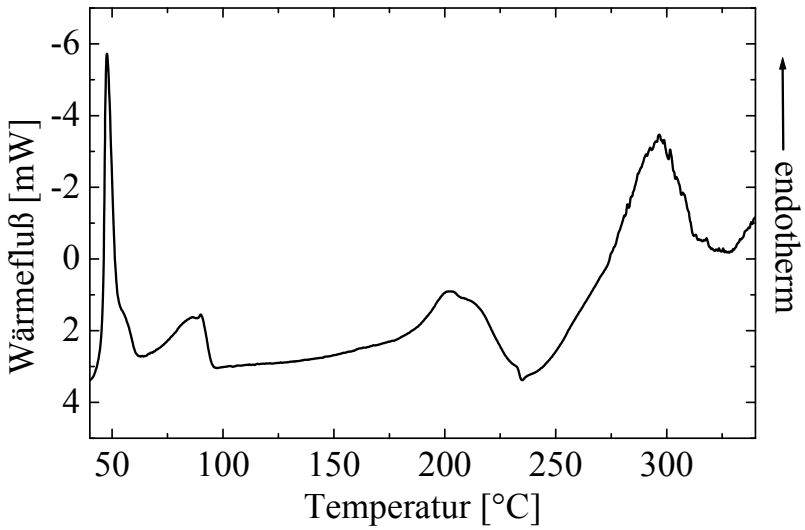



Abbildung 6.55: DSC-Diagramm von $C_{16\text{-}2\text{-}16}$

Die thermische Untersuchung ergab, dass das Tensid bis zu einer Temperatur von 235 °C stabil war. Danach trat Zersetzung bzw. Verbrennung ein. Zwischen der Starttemperatur von 30 °C und 235 °C traten hauptsächlich drei thermische Ereignisse ein. Bei 45.4 °C, 69.0 °C und 177.6 °C sind endotherme Peaks zu beobachten, wobei letzterer durch den Schmelzvorgang (Lit.: 177 °C) verursacht wird. Die anderen Peaks sind wahrscheinlich einer Art Phasenübergang zwischen zwei thermotropen flüssigkristallinen Zuständen zuzuschreiben.

2.2.1.4 MIR

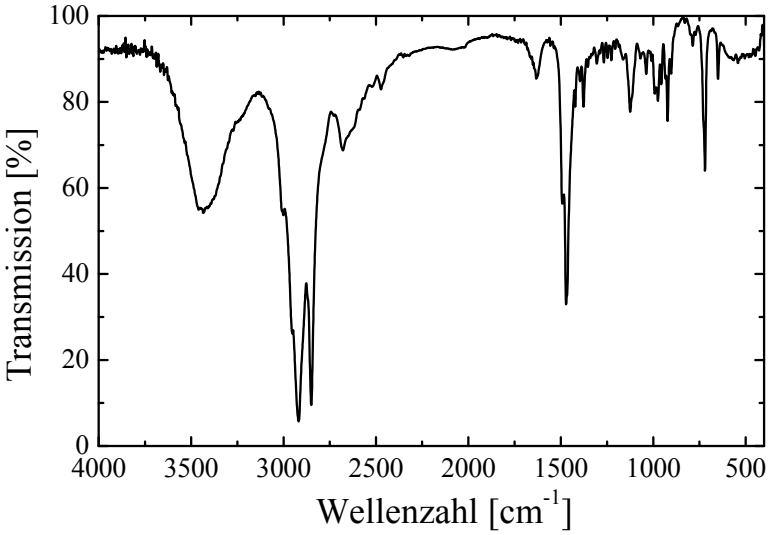



Abbildung 6.56: Infrarotspektrum von $C_{16\text{-}2\text{-}16}$

Die C-H-Valenzschwingungen zeigen sich bei 2918 $cm^{-1}$, während die Bande bei 2850 $cm^{-1}$ die $CH_2$-Valenzschwingungen repräsentiert. Die $CH_3/CH_2$-Deformationsschwingungen verursachen fünf Banden bei 1472 $cm^{-1}$, 975 $cm^{-1}$, 903 $cm^{-1}$, und 720 $cm^{-1}$. Die Bande bei 1377 $cm^{-1}$ ist den C-$NR_3$-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.2.1.5 XRD

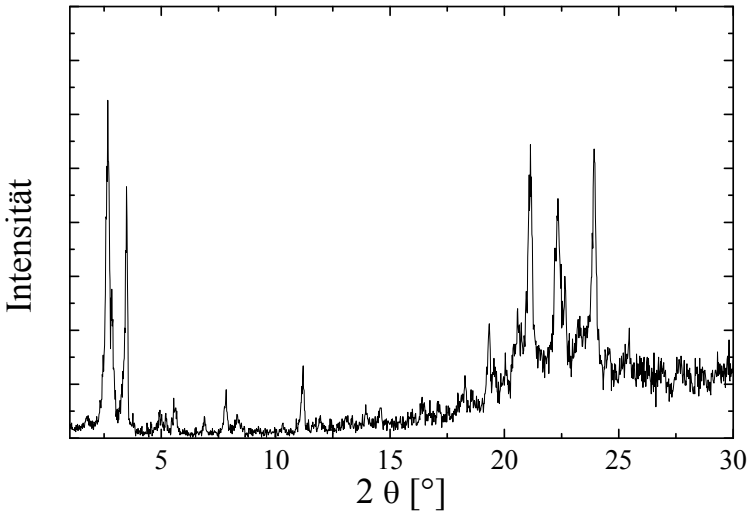



Abbildung 6.57: Röntgenpulverdiagramm von $C_{16\text{-}2\text{-}16}$

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen Reflexe, die für das jeweilige Tensid sehr typisch sind. Ebenso scheint die Verbindung einen gewissen amorphen Anteil zu besitzen. Einige der Reflexe sind äquidistant mit einer Periode von 3.32 nm und deuten auf eine lamellare Struktur hin, andere wiederum gehorchen dieser Einteilung nicht.

| 2θ-Wert [°] | d-Wert [nm] | Intensität [rel.Einh.] |
|---|---|---|
| 2.66 | 3,32 | 100 |
| 3.48 | 2,54 | 74 |
| 5.54 | 1,59 | 12 |
| 7.84 | 1,13 | 15 |
| 11.20 | 0,79 | 21 |
| 19.34 | 0,46 | 34 |
| 21.14 | 0,42 | 88 |
| 22.34 | 0,40 | 71 |
| 23.92 | 0,37 | 86 |

Tabelle 6.24: Gemessene Röntgenreflexe, gegliedert nach d-Wert und Intensität

### 2.2.2 N,N'-bis(hexadecyl)-N,N,N',N'-tetramethylhexan-1,6-diammoniumdibromid

2.2.2.1 $^{1}$H-NMR

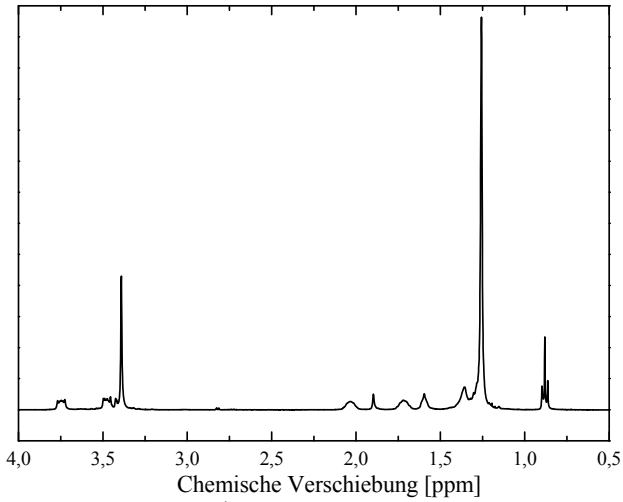
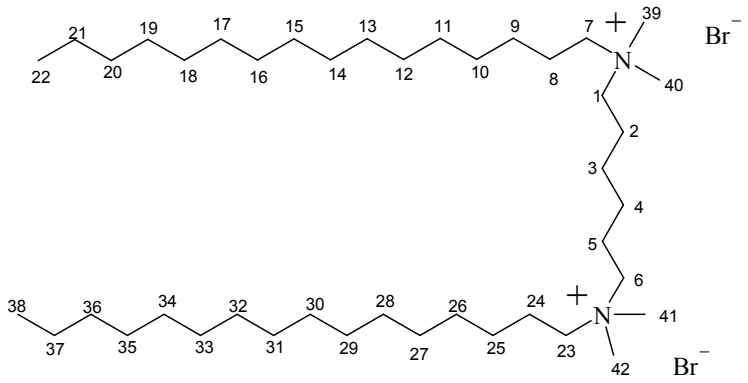



Abbildung 6.58: $^{1}$H-NMR-Spektrum von $C_{16\text{-}6\text{-}16}$

| chem. Verschiebung | Multi-plizität | Anzahl der Protonen | Protonensorte |
|---|---|---|---|
| 0,88 | t | 6 H | $C^{22/38}H_3$ |
| 1,22-1,32 | m | 48 H | $C^{11\text{-}22}H_2 + C^{27\text{-}38}H_2$ |
| 1,32-1,43 | m | 8 H | $C^{9/10/25/26}H_2$ |
| 1,59 | t | 4 H | $C^{3/4}H_2$ |
| 1,72 | t | 4 H | $C^{18/24}H_2$ |
| 2,03 | t | 4 H | $C^{2/5}H_2$ |
| 3,39 | s | 12 H | $C^{39\text{-}42}H_2$ |
| 3,47 | t | 4 H | $C^{7/23}H_2$ |
| 3,74 | t | 4 H | $C^{1/6}H_2$ |

Tabelle 6.25: $C_{16\text{-}6\text{-}16}$




Die einzelnen Banden im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig den im Molekül vorhandenen Protonen zuordnen. Auch die Integration ergab die der Anzahl der Protonen entsprechenden Flächen. Aufgrund ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff erfahren die an den mit den Nummern 39 bis 42, 1, 6, 7 und 23 bezeichneten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen die größte chemische Verschiebung, welche mit der Entfernung zum Stickstoff immer weiter abnimmt.

2.2.2.2 DSC

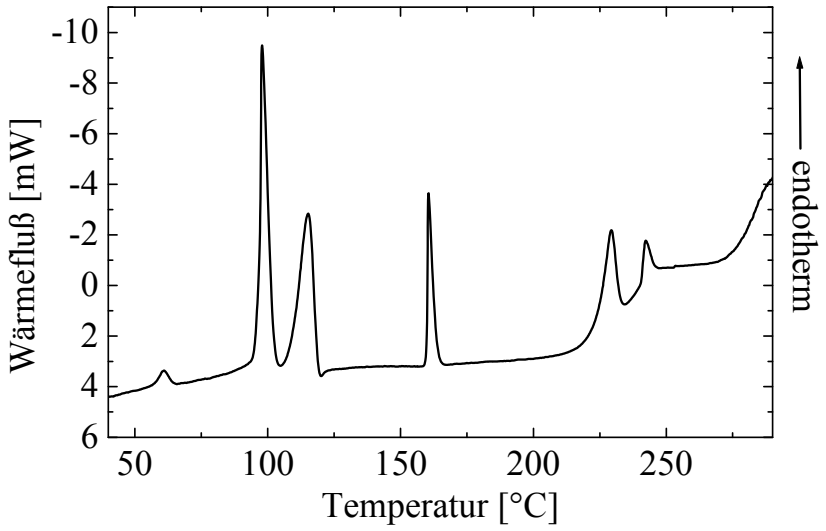



Abbildung 6.59: DSC-Diagramm von $C_{16\text{-}6\text{-}16}$

Die thermische Untersuchung ergab, dass das Tensid bis zu einer Temperatur von 235 °C stabil war. Danach trat Zersetzung bzw. Verbrennung ein. Zwischen der Starttemperatur von 30 °C und 215 °C traten hauptsächlich vier thermische Ereignisse ein. Bei 57.4 °C, 95.9 °C, 108.6, 159.5 und 219.8 °C sind endotherme Peaks zu beobachten, wobei letzterer dem Schmelzprozess zur isotropen Flüssigkeit (Lit.: 220 °C) zuzuordnen ist. Die anderen Peaks sind wahrscheinlich einer Art Phasenübergang zwischen zwei thermotropen flüssigkristallinen Zuständen zuzuordnen.

2.2.2.3 MIR

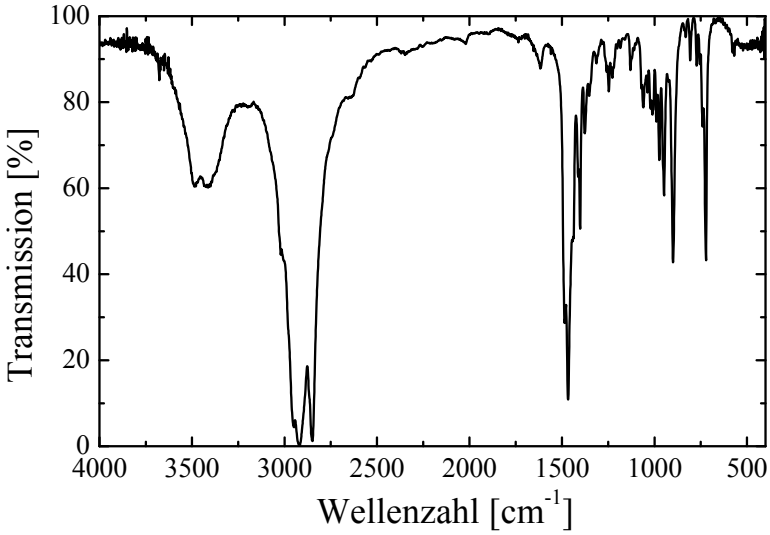



Abbildung 6.60: Infrarotspektrum von $C_{16\text{-}6\text{-}16}$

Die C-H-Valenzschwingungen zeigen sich bei 2916 $cm^{-1}$, während die Bande bei 2849 $cm^{-1}$ die $CH_2$-Valenzschwingungen repräsentiert. Die $CH_3/CH_2$-Deformationsschwingungen verursachen fünf Banden bei 1466 $cm^{-1}$, 948 $cm^{-1}$, 900 $cm^{-1}$, und 721 $cm^{-1}$. Die Bande bei 1402 $cm^{-1}$ ist den C-$NR_3$-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.2.2.4 XRD

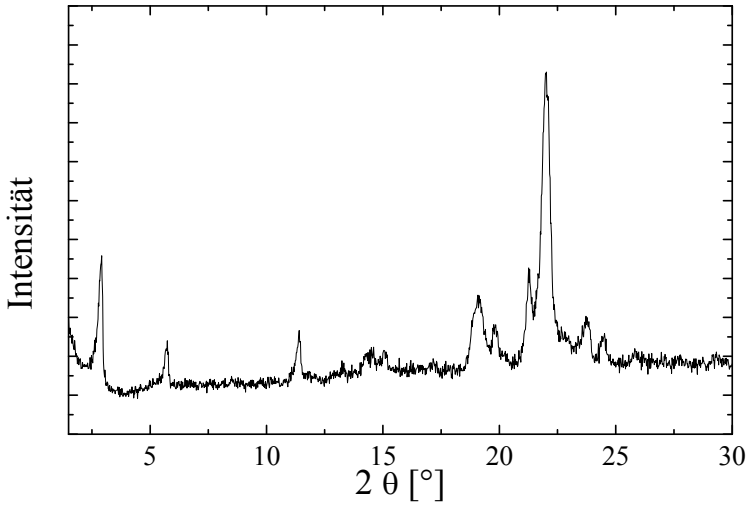



Abbildung 6.61: Röntgenpulverdiagramm von $C_{16\text{-}6\text{-}16}$

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen Reflexe, die für das jeweilige Tensid sehr typisch sind. Einige dieser Reflexe sind äquidistant mit einer Periode von 3.59 nm und deuten auf eine lamellare Struktur hin.

| 2θ-Wert [°] | d-Wert [nm] | Intensität [rel.Einh.] |
|---|---|---|
| 2.92 | 3,02 | 49 |
| 5.74 | 1,54 | 26 |
| 11.40 | 0,78 | 29 |
| 19.08 | 0,46 | 38 |
| 19.81 | 0,45 | 30 |
| 21.26 | 0,42 | 45 |
| 22.02 | 0,40 | 100 |
| 23.72 | 0,37 | 32 |
| 24.52 | 0,36 | 28 |

Tabelle 6.26: Gemessene Röntgenreflexe, gegliedert nach d-Wert und Intensität

2.2.2.5 POM

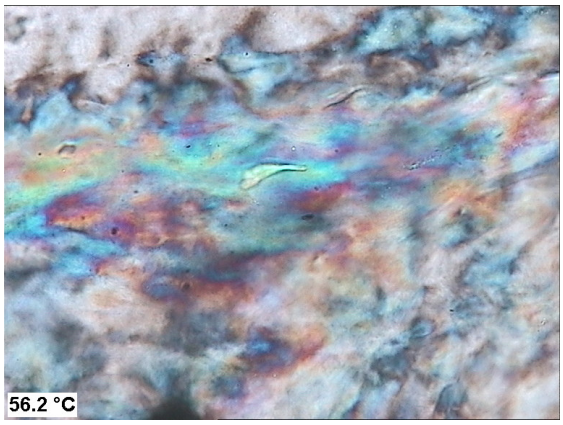



Abbildung 6.62: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines 70:30-Gemisches von $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ in Wasser bei 56.2 °C

Das 30:70- und das 50:50-Gemisch von $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ in Wasser zeigten über den gesamten Temperaturbereich keine lyotropen Phasen. Es bedurfte der höheren Konzentration von 70:30, bei der ab etwa 40 °C deutlich die für Flüssigkristalle typischen Schlierentexturen zu erkennen sind (Abbildung 6.62). Bis 90 °C bleiben diese Texturen erhalten. Um welches lyotrope System es sich handelt, kann diesen Aufnahmen nicht entnommen werden.

### 2.2.3 N,N'-bis(hexadecyl)-N,N,N',N'-tetramethyloctan-1,8-diammoniumdibromid

2.2.3.1 $^{1}$H-NMR

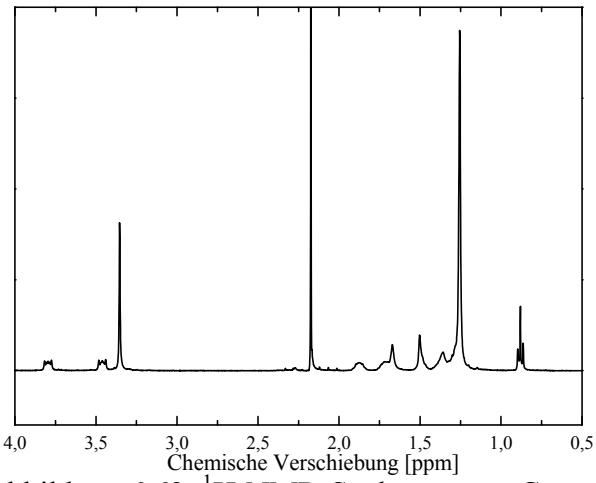
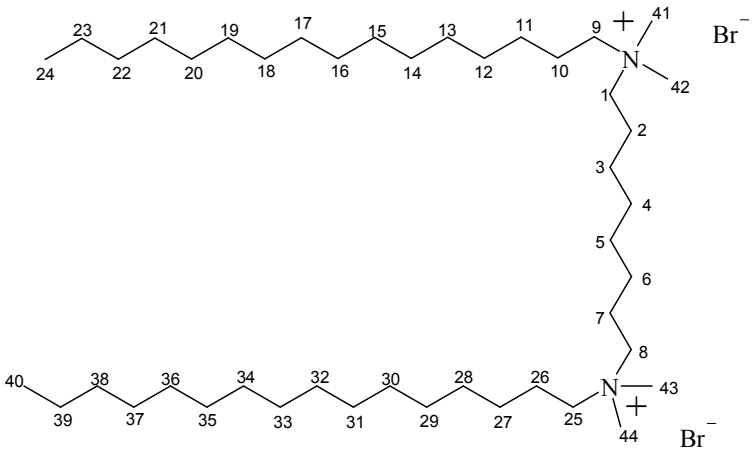



Abbildung 6.63: $^{1}$H-NMR-Spektrum von $C_{16\text{-}8\text{-}16}$

| chem. Verschiebung | Multi-plizität | Anzahl der Protonen | Protonensorte |
|---|---|---|---|
| 0,88 | t | 6 H | $C^{24/40}H_3$ |
| 1,22-1,32 | m | 44 H | $C^{13\text{-}23}H_2 + C^{29\text{-}39}H_2$ |
| 1,32-1,43 | m | 8 H | $C^{4/5/12/28}H_2$ |
| 1,43-1,52 | m | 8 H | $C^{10/11/26/27}H_2$ |
| 1,65-1,77 | m | 4 H | $C^{3/6}H_2$ |
| 1,87 | t | 4 H | $C^{2/7}H_2$ |
| 3,35 | s | 12 H | $C^{41\text{-}44}H_3$ |
| 3,46 | t | 4 H | $C^{9/25}H_2$ |
| 3,79 | t | 4 H | $C^{1/8}H_2$ |

Tabelle 6.27: $C_{16\text{-}8\text{-}16}$




Die einzelnen Banden im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig den im Molekül vorhandenen Protonen zuordnen. Auch die Integration ergab die der Anzahl der Protonen entsprechenden Flächen. Aufgrund ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff erfahren die an den mit den Nummern 41 bis 44, 1, 8, 9 und 25 bezeichneten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen die größte chemische Verschiebung, welche mit der Entfernung zum Stickstoff immer weiter abnimmt.

2.2.3.2 TG/DTA

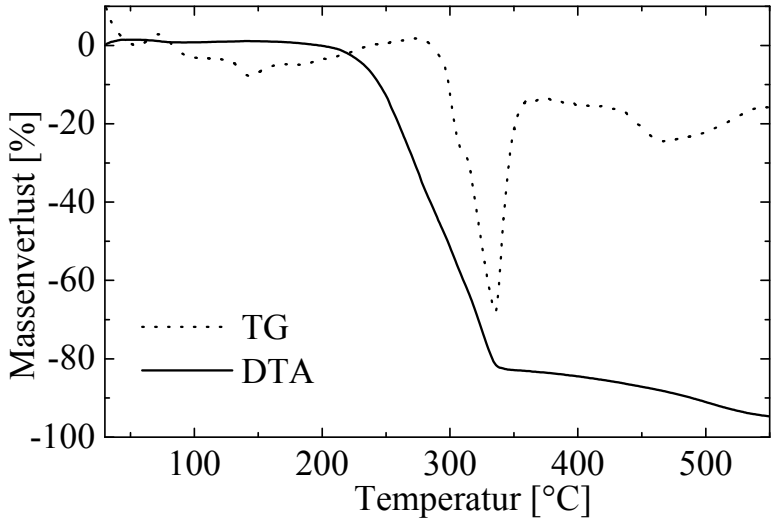



Abbildung 6.64: TG/DTA-Diagramm von $C_{16\text{-}8\text{-}16}$

Der Massenverlust nähert sich bei 550 °C wie erwartet den 100 %, da das Tensid an Luft nahezu vollständig verbrennen sollte. Die Zersetzungsreaktion beginnt ab 200 °C, der Hauptumsatz (Wendepunkt der TG-Kurve) liegt bei 260 °C in Übereinstimmung mit der DSC-Messung. Die DTA-Kurve zeigt außer den zu erwartenden die Zersetzung begleitenden Peaks einen endothermen Verlauf bei 75.0 °C der genau wie der bei 74.7 °C im DSC-Diagramm auftauchende Peak mit einem thermotropen Übergang zu tun haben könnte.

2.2.3.3 DSC

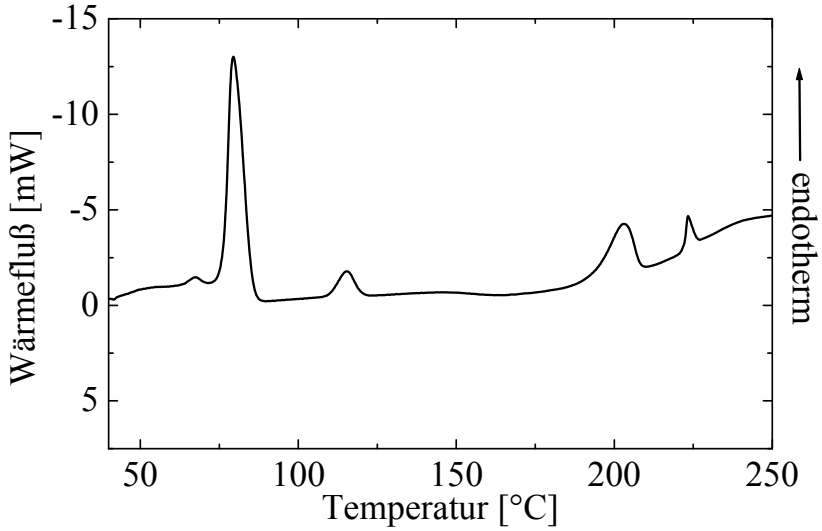



Abbildung 6.65: DSC-Diagramm von $C_{16\text{-}8\text{-}16}$

Die thermische Untersuchung ergab, dass das Tensid bis zu einer Temperatur von 215 °C stabil war. Danach trat Zersetzung bzw. Verbrennung ein. Zwischen der Starttemperatur von 30 °C und 260 °C traten hauptsächlich vier thermische Ereignisse ein. Bei 62.5, 74.7, 108.6 und 191.8 °C sind endotherme Peaks zu beobachten, wobei letzterer dem Schmelzprozess zur isotropen Flüssigkeit zuzuordnen ist. Die anderen Peaks sind wahrscheinlich einer Art Phasenübergang zwischen zwei thermotropen flüssigkristallinen Zuständen zuzuordnen.

2.2.3.4 MIR

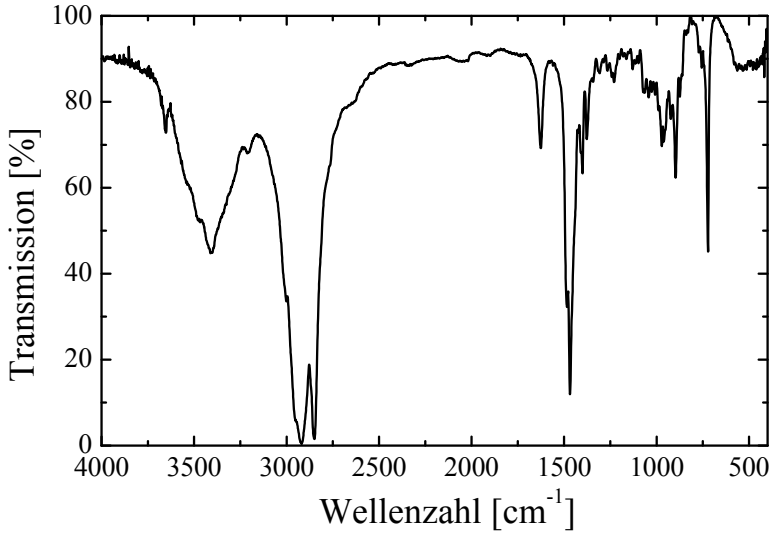



Abbildung 6.66: Infrarotspektrum von $C_{16\text{-}8\text{-}16}$

Die C-H-Valenzschwingungen zeigen sich bei 2917 $cm^{-1}$, während die Bande bei 2849 $cm^{-1}$ die $CH_2$-Valenzschwingungen repräsentiert. Die $CH_3/CH_2$-Deformationsschwingungen verursachen fünf Banden bei 1468 $cm^{-1}$, 971 $cm^{-1}$, 897 $cm^{-1}$ und 722 $cm^{-1}$. Die Bande bei 1400 $cm^{-1}$ ist den C-$NR_3$-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.2.3.5 XRD

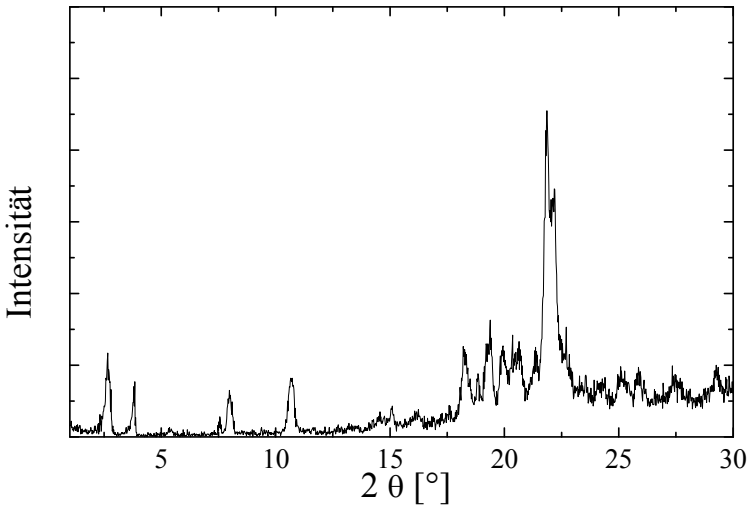



Abbildung 6.67: Röntgenpulverdiagramm von $C_{16\text{-}8\text{-}16}$

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen einige Reflexe, die für das jeweilige Tensid sehr typisch sind, sich allerdings keiner bestimmten Struktur zuordnen lassen.

| 2θ-Wert [°] | d-Wert [nm] | Intensität [rel.Einh.] |
|---|---|---|
| 2.66 | 3,32 | 26 |
| 3.84 | 2,30 | 17 |
| 7.98 | 1,11 | 14 |
| 10.66 | 0,83 | 18 |
| 18.20 | 0,49 | 27 |
| 19.38 | 0,46 | 36 |
| 21.86 | 0,41 | 100 |

Tabelle 6.28: Gemessene Röntgenreflexe, gegliedert nach d-Wert und Intensität

2.2.3.6 POM

Das 70:30-Gemisch von $C_{16\text{-}8\text{-}16}$ in Wasser zeigt über den gesamten Temperaturbereich von 30 °C bis 90 °C das Vorhandensein einer lyotropen Phase, deutlich zu erkennen an den für Flüssigkristalle typischen Texturen (ähnlich wie Abbildung 6.62 für $C_{16\text{-}6\text{-}16}$). Diese Phase verlagert sich bei den verschiedenen Temperaturen zwar geringfügig, ändert sich aber prinzipiell nicht. Um welches lyotrope System es sich handelt, kann diesen Aufnahmen zur Zeit noch nicht entnommen werden.

### 2.2.4 N,N'-bis(hexadecyl)-N,N,N',N'-tetramethyldecan-1,10-diammoniumdibromid

2.2.4.1 $^1$H-NMR

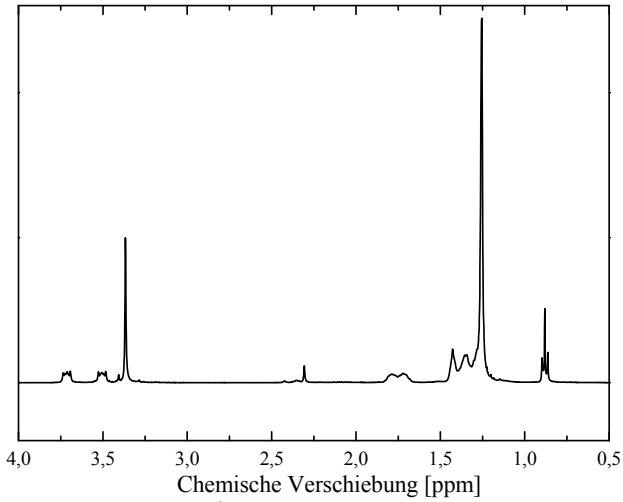
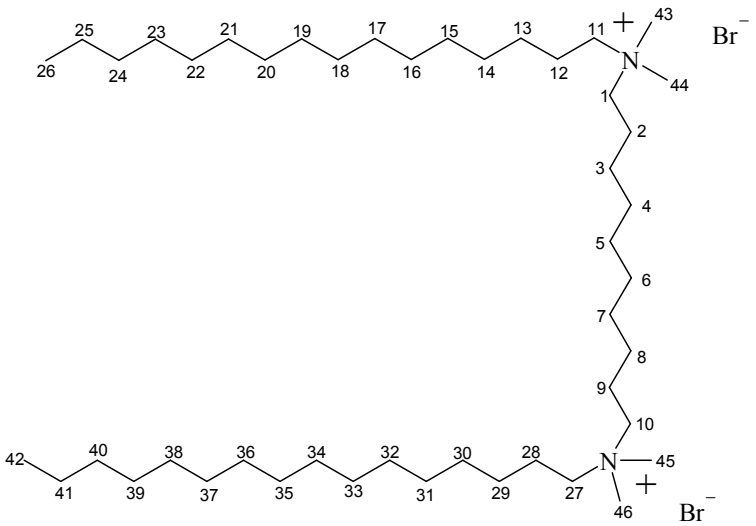



Abbildung 6.68: $^1$H-NMR-Spektrum von $C_{16\text{-}10\text{-}16}$

| chem. Verschiebung | Multi-plizität | Anzahl der Protonen | Protonensorte |
|---|---|---|---|
| 0,88 | t | 6 H | $C^{26/42}H_3$ |
| 1,22-1,32 | m | 44 H | $C^{15\text{-}25}H_2 + C^{31\text{-}41}H_2$ |
| 1,32-1,40 | m | 12 H | $C^{5/6/13/14/29/30}H_2$ |
| 1,40-1,46 | m | 8 H | $C^{3/4/7/8}H_2$ |
| 1,72 | t | 4 H | $C^{12/28}H_2$ |
| 1,78 | t | 4 H | $C^{2/9}H_2$ |
| 3,36 | s | 12 H | $C^{43\text{-}46}H_3$ |
| 3,50 | t | 4 H | $C^{11/27}H_2$ |
| 3,71 | t | 4 H | $C^{1/10}H_2$ |

Tabelle 6.29: $C_{16\text{-}10\text{-}16}$




Die einzelnen Banden im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig den im Molekül vorhandenen Protonen zuordnen. Auch die Integration ergab die der Anzahl der Protonen entsprechenden Flächen. Aufgrund ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff erfahren die an den mit den Nummern 43 bis 46, 1, 10, 11 und 27 bezeichneten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen die größte chemische Verschiebung, welche mit der Entfernung zum Stickstoff immer weiter abnimmt.

2.2.4.2 DSC

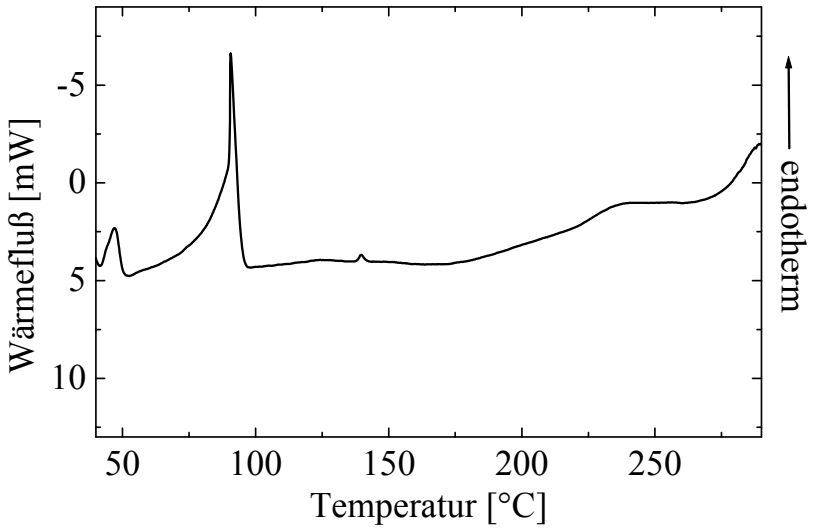



Abbildung 6.69: DSC-Diagramm von $C_{16\text{-}10\text{-}16}$

Die thermische Untersuchung ergab, dass das Tensid bis zu einer Temperatur von etwa 220 °C stabil war. Danach trat Zersetzung bzw. Verbrennung ein. Zwischen der Starttemperatur von 30 °C und 265 °C traten hauptsächlich drei thermische Ereignisse ein. Bei 42.1 °C, 88.8 °C und 137.7 °C sind endotherme Peaks zu beobachten, die wahrscheinlich einer Art Phasenübergang zwischen zwei thermotropen flüssigkristallinen Zuständen zuzuordnen sind.

2.2.4.3 MIR

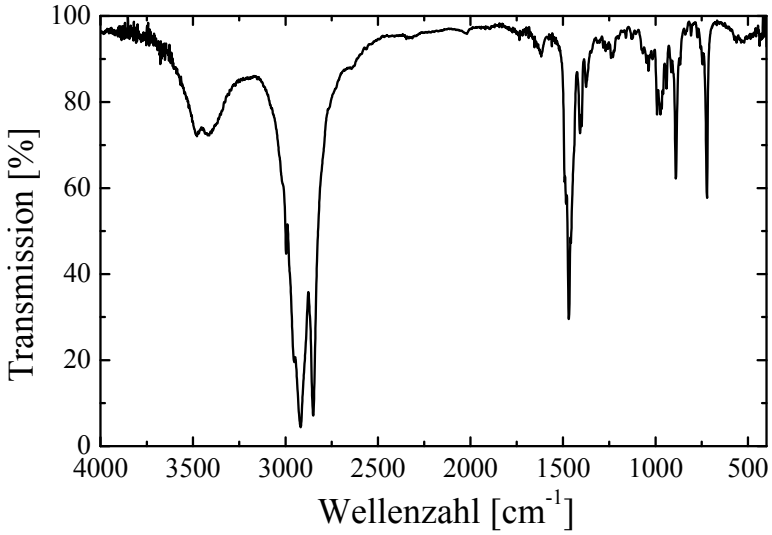



Abbildung 6.70: Infrarotspektrum von $C_{16\text{-}10\text{-}16}$

Die C-H-Valenzschwingungen zeigen sich bei 2918 $cm^{-1}$, während die Bande bei 2850 $cm^{-1}$ die $CH_2$-Valenzschwingungen repräsentiert. Die $CH_3/CH_2$-Deformationsschwingungen verursachen fünf Banden bei 1469 $cm^{-1}$, 973 $cm^{-1}$, 890 $cm^{-1}$ und 721 $cm^{-1}$. Die Bande bei 1408 $cm^{-1}$ ist den C-$NR_3$-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.2.4.4 XRD

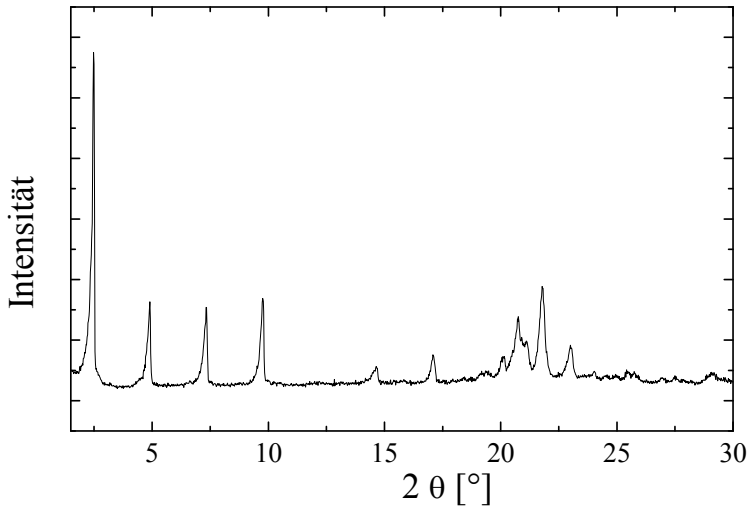



Abbildung 6.71: Röntgenpulverdiagramm von $C_{16\text{-}10\text{-}16}$

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen Reflexe, die für das jeweilige Tensid sehr typisch sind. Einige dieser Reflexe sind äquidistant mit einer Periode von 3.56 nm und deuten auf eine lamellare Struktur hin, andere wiederum gehorchen dieser Einteilung nicht.

| 2θ-Wert [°] | d-Wert [nm] | Intensität [rel.Einh.] |
|---|---|---|
| 2.48 | 3,56 | 100 |
| 4.90 | 1,80 | 28 |
| 7.32 | 1,21 | 27 |
| 9.76 | 0,91 | 30 |
| 14.63 | 0,60 | 10 |
| 17.08 | 0,52 | 13 |
| 20.76 | 0,43 | 24 |
| 21.78 | 0,41 | 33 |
| 23.00 | 0,39 | 16 |

Tabelle 6.30: Gemessene Röntgenreflexe, gegliedert nach d-Wert und Intensität

### 2.2.5 N,N'-bis(hexadecyl)-N,N,N',N'-tetramethyldodecan-1,12-diammoniumdibromid

2.2.5.1 $^{1}$H-NMR

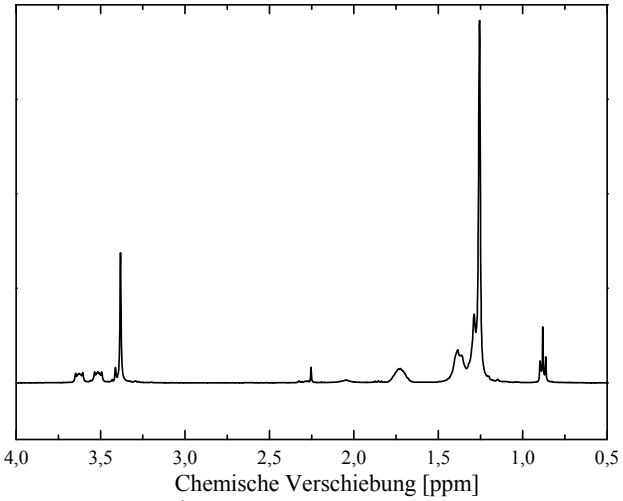
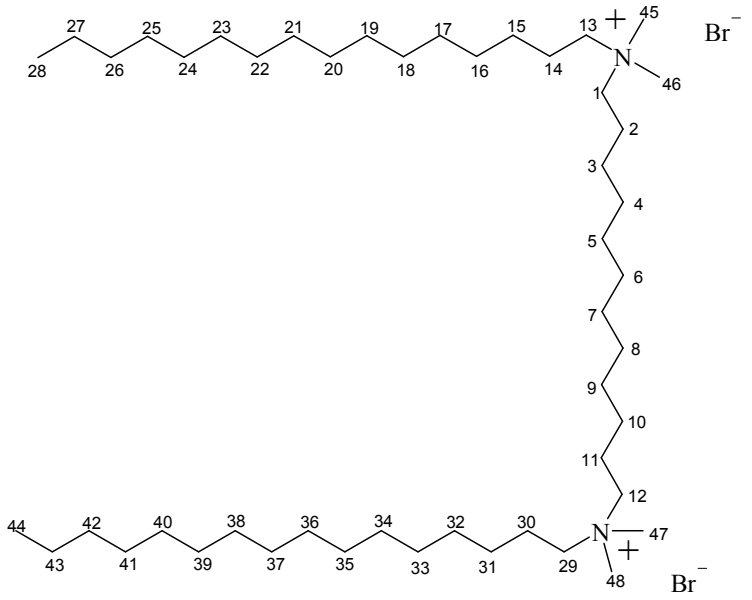



Abbildung 6.72: $^{1}$H-NMR-Spektrum von $C_{16\text{-}2\text{-}16}$

| chem. Verschiebung | Multi-plizität | Anzahl der Protonen | Protonensorte |
|---|---|---|---|
| 0,88 | t | 6 H | $C^{28/44}H_3$ |
| 1,22-1,33 | m | 52 H | $C^{6/7}H_2 + C^{16\text{-}27}H_2 + C^{23\text{-}43}H_2$ |
| 1,33-1,43 | m | 16 H | $C^{4/5/8/9}H_2 + C^{14/15/30/31}H_2$ |
| 1,72 | m | 8 H | $C^{2/3/10/11}H_2$ |
| 3,28 | s | 12 H | $C^{45\text{-}48}H_3$ |
| 3,51 | t | 4 H | $C^{13/29}H_2$ |
| 3,63 | t | 4 H | $C^{1/12}H_2$ |

Tabelle 6.31: $C_{16\text{-}12\text{-}16}$




Die einzelnen Banden im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig den im Molekül vorhandenen Protonen zuordnen. Auch die Integration ergab die der Anzahl der Protonen entsprechenden Flächen. Aufgrund ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff erfahren die an den mit den Nummern 45 bis 48, 1, 12, 13 und 29 bezeichneten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen die größte chemische Verschiebung, welche mit der Entfernung zum Stickstoff immer weiter abnimmt.

2.2.5.2 DSC

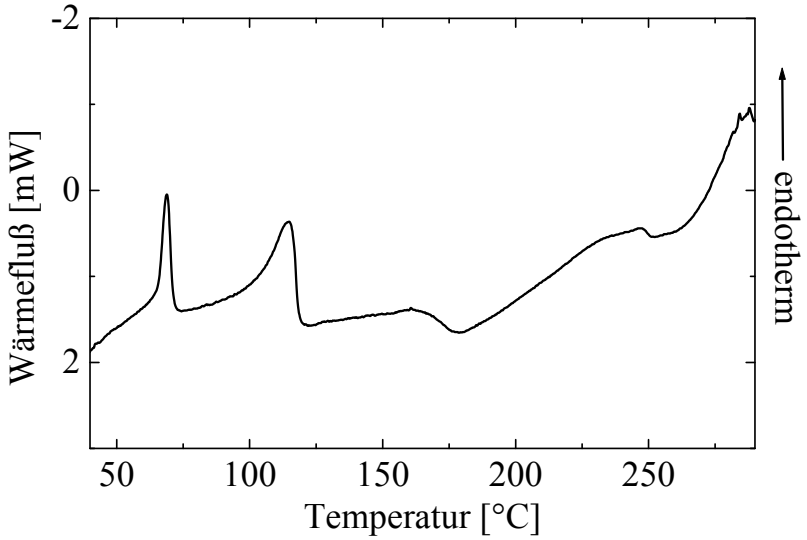



Abbildung 6.73: DSC-Diagramm von $C_{16\text{-}12\text{-}16}$

Die thermische Untersuchung ergab, dass das Tensid bis zu einer Temperatur von etwa 235 °C stabil war. Danach trat Zersetzung bzw. Verbrennung ein. Zwischen der Starttemperatur von 30 °C und 265 °C traten hauptsächlich vier thermische Ereignisse ein. Bei 63.7 °C, 101.9 °C, 121.0 °C und 227.0 °C sind endotherme Peaks zu beobachten, wobei letzterer dem Schmelzprozess zuzuordnen ist. Die anderen Peaks sind wahrscheinlich einer Art Phasenübergang zwischen zwei thermotropen flüssigkristallinen Zuständen zuzuordnen.

2.2.5.3 MIR

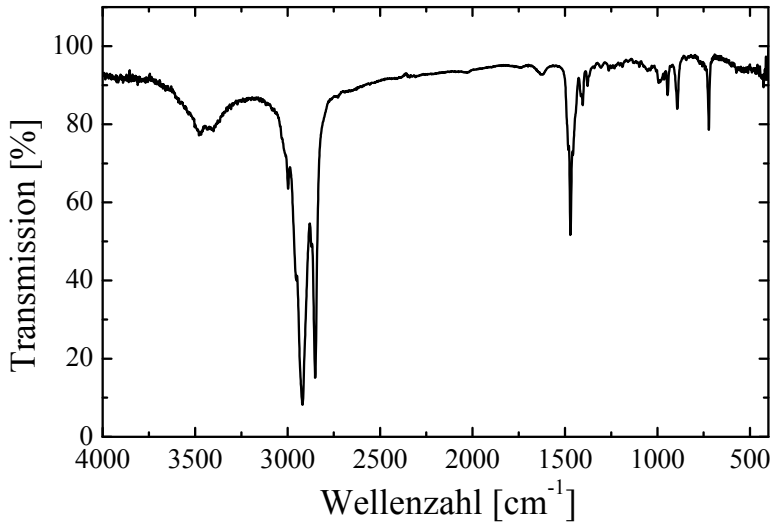



Abbildung 6.74: Infrarotspektrum von $C_{16\text{-}12\text{-}16}$

Die C-H-Valenzschwingungen zeigen sich bei 2919 $cm^{-1}$, während die Bande bei 2851 $cm^{-1}$ die $CH_2$-Valenzschwingungen repräsentiert. Die $CH_3/CH_2$-Deformationsschwingungen verursachen fünf Banden bei 1471 $cm^{-1}$, 945 $cm^{-1}$, 893 $cm^{-1}$ und 722 $cm^{-1}$. Die Bande bei 1404 $cm^{-1}$ ist den C-$NR_3$-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.2.5.4 XRD

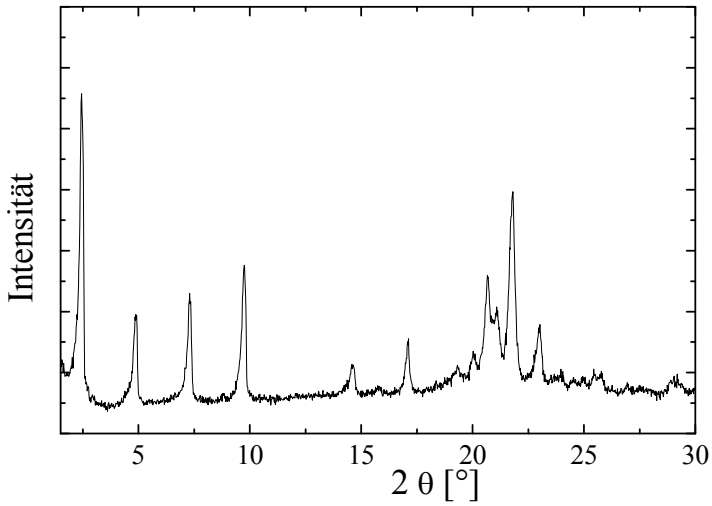



Abbildung 6.75: Röntgenpulverdiagramm von $C_{16\text{-}12\text{-}16}$

Die Röntgenpulverdiagramme zeigen Reflexe, die für das jeweilige Tensid sehr typisch sind. Einige dieser Reflexe sind äquidistant mit einer Periode von 3.62 nm und deuten auf eine lamellare Struktur hin, andere wiederum gehorchen dieser Einteilung nicht.

| 2θ-Wert [°] | d-Wert [nm] | Intensität [rel.Einh.] |
|---|---|---|
| 2.44 | 3,62 | 100 |
| 4.88 | 1,81 | 35 |
| 7.30 | 1,21 | 41 |
| 9.76 | 0,91 | 50 |
| 14.58 | 0,61 | 21 |
| 17.12 | 0,52 | 28 |
| 20.66 | 0,43 | 46 |
| 21.80 | 0,41 | 71 |
| 23.02 | 0,39 | 33 |

Tabelle 6.32: Gemessene Röntgenreflexe, gegliedert nach d-Wert und Intensität

## 2.3 Vergleichende Tabellen

### 2.3.1 XRD

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{12}$TAB | 2.14 | 1.07 | | 0.54 | 0.43 | 0.34 | 0.31 | | |
| $C_{14}$TAB | 2.33 | 1.18 | 0.79 | 0.59 | 0.47 | 0.39 | 0.37 | | |
| $C_{16}$TAB | 2.55 | 1.29 | 0.86 | 0.65 | 0.52 | 0.43 | 0.37 | 0.32 | |
| $C_{18}$TAB | 2.81 | 1.41 | 0.94 | | 0.56 | 0.47 | 0.40 | 0.35 | 0.31 |
| $C_{20}$TAB | 3.00 | 1.52 | 1.01 | | 0.61 | 0.51 | 0.44 | 0.38 | 0.34 |
| $C_{22}$TAB | 3.20 | 1.62 | 1.08 | 0.81 | 0.65 | 0.54 | 0.47 | 0.41 | 0.36 |
| $C_{20}$DMEAB | 2.84 | 1.42 | 0.94 | 0.71 | 0.57 | 0.48 | 0.41 | 0.36 | 0.32 |
| $C_{20}$MDEAB | 3.37 | 1.68 | | 0.84 | 0.67 | 0.57 | 0.44 | 0.39 | |
| $C_{22}$DMEAB | 3.00 | 1.51 | 1.01 | | 0.61 | 0.50 | 0.43 | 0.38 | 0.34 |
| $C_{22}$MDEAB | 3.59 | 1.77 | | 0.89 | 0.71 | 0.59 | 0.50 | | |
| $C_{16}$TEAB | 2.81 | 1.43 | 0.96 | 0.72 | 0.58 | 0.48 | 0.42 | 0.37 | 0.33 |
| $C_{16\text{-}2\text{-}16}$ | 3.32 | 1.59 | 1.13 | | | | | | |
| $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | 3.02 | 1.54 | | 0.78 | | | | | |
| $C_{16\text{-}8\text{-}16}$ | 3.32 | | | | | | | | |
| $C_{16\text{-}10\text{-}16}$ | 3.56 | 1.80 | 1.21 | 0.91 | | 0.60 | 0.52 | | |
| $C_{16\text{-}12\text{-}16}$ | 3.62 | 1.81 | 1.21 | 0.91 | | 0.61 | 0.52 | | |

Tabelle 6.33: d-Werte der äquidistanten Reflexe der verschiedenen Tenside

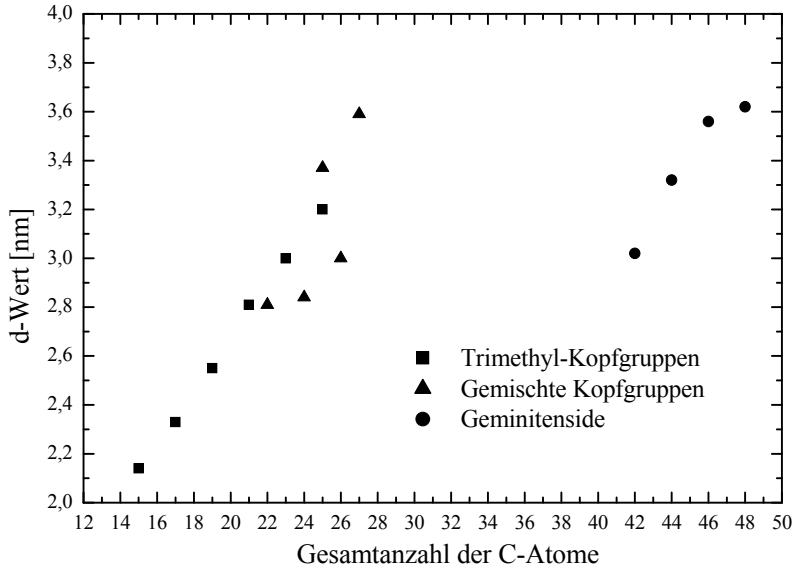


Abbildung 6.76: Zusammenhang zwischen Gesamtanzahl der C-Atome und dem d-Wert des ersten Röntgenreflexes

Die Darstellung in Abbildung 6.76 zeigt, dass bei gleich bleibender Kopfgruppe wie im Falle der Trimethylalkyltenside eine lineare Steigung der d-Werte mit steigender Gesamtkohlenstoffanzahl beobachtet werden kann. Im Falle der aus Methyl- und Ethylgruppen gemischten Kopfgruppen und der Geminitenside ist ebenfalls eine Steigung zu ermitteln, welche aber keinen streng linearen Verlauf hat.

### 2.3.2 MIR

| | **C-H $CH_3$ Val** | **C-H $CH_2$ Val** | **$CH_3/CH_2$ Def** | **C-N Val** | **$CH_3/CH_2$ Def** | **$CH_3/CH_2$ Def** | **$CH_3/CH_2$ Def** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{12}$TAB | 2917 | 2850 | 1472 | 1408 | 965 | 911 | 719/729 |
| $C_{14}$TAB | 2917 | 2849 | 1473 | 1408 | 965 | 912 | 719/730 |
| $C_{16}$TAB | 2915 | 2848 | 1473 | 1408 | 960 | 912 | 719/731 |
| $C_{18}$TAB | 2918 | 2849 | 1473 | 1408 | 965 | 912 | 720/731 |
| $C_{20}$TAB | 2918 | 2849 | 1473 | 1408 | 964 | 912 | 719/731 |
| $C_{22}$TAB | 2917 | 2849 | 1472 | 1408 | 965 | 912 | 719/731 |
| $C_{20}$dmeb | 2915 | 2849 | 1470 | 1403 | 965 | 903 | 718 |
| $C_{20}$mdeb | 2916 | 2849 | 1471 | 1396 | | 901 | 719 |
| $C_{22}$dmeb | 2915 | 2849 | 1472 | 1421 | 950 | 900 | 718 |
| $C_{22}$mdeb | 2915 | 2849 | 1472 | 1421 | 956 | 908 | 718 |
| $C_{16\text{-}2\text{-}16}$ | 2918 | 2850 | 1472 | 1377 | 975 | 903 | 720 |
| $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | 2916 | 2849 | 1466 | 1402 | 948 | 900 | 721 |
| $C_{16\text{-}8\text{-}16}$ | 2917 | 2849 | 1468 | 1400 | 971 | 897 | 722 |
| $C_{16\text{-}10\text{-}16}$ | 2918 | 2850 | 1469 | 1408 | 973 | 890 | 721 |
| $C_{16\text{-}12\text{-}16}$ | 2919 | 2851 | 1471 | 1404 | 945 | 893 | 722 |
| $C_{16}$TEAB | 2916 | 2849 | 1469 | 1398 | | | 719 |

Tabelle 6.34: Wellenzahlen der einzelnen Valenz- und Deformationsschwingungen (Val bzw. Def) im mittleren IR

### 2.3.3 Thermoanalytik (TG und DSC)

2.3.3.1 TG

In der Thermogravimetrie zeigten alle Verbindungen einen Massenverlust von annähernd 100%. Der Massenverlust wurde immer von einem exothermen DTA Signal begleitet. Ein endothermes DTA-Signal ist bei Temperaturen um 100 °C zu beobachten.

| | **Temp.1 [°C]** | **Massenverlust [%]** | **Temp.2 [°C]** | **Massenverlust [%]** |
|---|---|---|---|---|
| $C_{14}$TAB | 259.9 | 85 | - | - |
| $C_{22}$TAB | 235.9 | 87 | - | - |
| $C_{22}$DEMAB | 227.3 | 92 | - | - |
| $C_{16\text{-}2\text{-}16}$ | 259.3 | 79 | 421.0 | 13 |
| $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | 270.1 | 81 | 323.6 | 10 |
| $C_{16\text{-}8\text{-}16}$ | 257.3 | 82 | 435.5 | 13 |

Tabelle 6.35: Temperaturen der Zersetzungsstufen, ermittelt aus den Nullstellen der ersten Ableitung der TG-Kurve und die dazugehörigen Massenverluste

2.3.3.2 DSC

Alle DSC-Messungen wurden zwischen 30 und 350 °C durchgeführt und mit einer Heizrate von 10 K/min gefahren.

| | 1 | | | 2 | | | 3 | | | 4 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **°C** | **J/g** | | **°C** | **J/g** | | **°C** | **J/g** | | **°C** | **J/g** | | **Zer-setzung** |
| **$C_{12}$TAB** | | | | 95,8 | 122,3 | endo | 147,7 | 9,8 | exo | 260,0 | 38,2 | endo | 270 |
| **$C_{14}$TAB** | | | | 97,0 | 175,5 | endo | 150,3 | 14,3 | exo | 259,9 | 39,9 | endo | 270 |
| **$C_{16}$TAB** | | | | 100,8 | 147,8 | endo | 149,9 | 7,3 | exo | 262,2 | 31,9 | endo | 275 |
| **$C_{18}$TAB** | | | | 103,0 | 163,6 | endo | 166,5 | 13,3 | exo | 258,9 | 41,5 | endo | 275 |
| **$C_{20}$TAB** | | | | 107,2 | 171,7 | endo | 161,1 | 42,1 | exo | 244,1 | 35,1 | endo | 220 |
| **$C_{22}$TAB** | | | | 107,3 | 181,6 | endo | 152,0 | 33,7 | exo | 238,4 | 31,4 | endo | 220 |
| **$C_{20}$DMEAB** | | | | 108.7 | 125.7 | endo | 166.1 | 5.3 | exo | 205.1 | 13.4 | endo | 220 |
| **$C_{20}$DEMAB** | | | | 108.2 | 132.2 | endo | 166.8 | 5.1 | exo | 205.1 | 14.9 | endo | 220 |
| **$C_{22}$DMEAB** | | | | 107.9 | 123.8 | endo | 148.4 | 5.5 | exo | 193.5 | 11.7 | endo | 220 |
| **$C_{22}$DEMAB** | | | | 87.4 | 112.8 | endo | | | | 195.4 | 3.2 | endo | 220 |
| **$C_{16\text{-}2\text{-}16}$** | 45,4 | 53,6 | endo | 69,0 | 23,8 | endo | 177,6 | 114,5 | endo | | | | 235 |
| **$C_{16\text{-}6\text{-}16}$** | 57,4 | 2,0 | endo | 95,9 | 39,3 | endo | 108,6 | 34,6 | endo | 219.8 | 14,6 | endo | 235 |
| **$C_{16\text{-}8\text{-}16}$** | 62,5 | 3,1 | endo | 74,7 | 43,2 | endo | 108,6 | 4,9 | endo | 191,8 | 14,5 | endo | 215 |
| **$C_{16\text{-}10\text{-}16}$** | 42,1 | 7,6 | endo | 88,8 | 66,5 | endo | 137,7 | 0,6 | endo | | | | 220 |
| **$C_{16\text{-}12\text{-}16}$** | 63,7 | 10,9 | endo | 101,9 | 30,2 | endo | 121,0 | 14,1 | endo | 227,0 | 4,1 | endo | 235 |
| **$C_{16}$TEAB** | 76,7 | 84,7 | endo | 120,3 | 22,3 | endo | 193,7 | 195,0 | endo | | | | 350 |

Tabelle 6.35: Temperaturen und Enthalpien der verschiedenen thermischen Ereignisse

### 2.3.4 Elementaranalyse

| | N | | C | | H | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gem. | ber. | gem. | ber. | gem. | ber. | Molmasse |
| $C_{12}$TAB | 4,52 | 4,54 | 58,22 | 58,43 | 11,14 | 11,11 | 308,35 |
| $C_{14}$TAB | 4,16 | 4,16 | 60,61 | 60,70 | 11,42 | 11,39 | 336,40 |
| $C_{16}$TAB | 3,82 | 3,84 | 62,54 | 62,62 | 11,59 | 11,62 | 364,45 |
| $C_{18}$TAB | 3,58 | 3,57 | 64,19 | 64,26 | 11,90 | 11,81 | 392,51 |
| $C_{20}$TAB | 3,31 | 3,33 | 65,46 | 65,69 | 12,05 | 11,98 | 420,54 |
| $C_{22}$TAB | 3,10 | 3,12 | 67,03 | 66,93 | 12,09 | 12,13 | 448,62 |
| $C_{20}$DMEAB | 3,23 | 3,22 | 66,52 | 66,33 | 12,01 | 12,06 | 434,59 |
| $C_{20}$MDEAB | 3,11 | 3,12 | 67,10 | 66,93 | 12,15 | 12,13 | 448,62 |
| $C_{22}$DMEAB | 3,00 | 3,03 | 67,33 | 67,50 | 12,13 | 12,20 | 462,64 |
| $C_{22}$MDEAB | 2,91 | 2,94 | 68,25 | 68,03 | 12,24 | 12,27 | 476,67 |
| $C_{16\text{-}2\text{-}16}$ | 3,74 | 3,85 | 62,05 | 62,79 | 11,35 | 11,37 | 726,89 |
| $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | 3,57 | 3,58 | 64,35 | 64,43 | 11,18 | 11,59 | 783,00 |
| $C_{16\text{-}8\text{-}16}$ | 3,56 | 3,45 | 64,77 | 65,16 | 11,67 | 11,68 | 811,06 |
| $C_{16\text{-}10\text{-}16}$ | 3,39 | 3,33 | 65,80 | 65,85 | 11,62 | 11,77 | 839,11 |
| $C_{16\text{-}12\text{-}16}$ | 3,25 | 3,23 | 66,51 | 66,48 | 11,83 | 11,86 | 867,16 |
| $C_{16}$TEAB | 3,61 | 3,45 | 62,83 | 65,00 | 11,60 | 11,90 | 406,54 |

Tabelle 6.36: Ermittelte und berechnete Gewichtsanteile der Elemente C, H und N

# VII. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit behandelt die Synthese neuartiger mesostrukturierter Thiogermanate mittels amphiphiler Strukturdirektoren sowie deren Charakterisierung bezüglich Struktur und Eigenschaften dieser anorganisch-organischen Hybridverbindungen. Eine weitere Zielsetzung besteht in der Entwicklung von Methoden zur Stabilisierung und anschließenden Extraktion dieser Phasen, so dass mesoporöse Strukturen erhalten werden.

**Untersuchungen an mesostrukturierten Thiogermanaten**

Untersuchungen mesostrukturierter Thiogermanate ergaben, dass die Verwendung von Alkyltrimethylammoniumbromiden verschiedener Kettenlängen zu mesostrukturierten Produkten mit Reflexen unterschiedlicher d-Werte führt. Gegeneinander aufgetragen, ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit einer Steigung von 0.16 nm/C-Atom. Dieser Wert deutet auf eine halbverzahnte oder auch schräggestellte Anordnung der Tensidketten hin. Extrapoliert man die Funktion zu einer theoretischen Kettenlänge von Null, so ergibt sich eine Schichtdicke der anorganischen Schicht inklusive Kopfgruppe von 1.02 nm.

Die Nahordnung innerhalb der anorganischen Schicht lässt sich durch die Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Ge K-Kante untersuchen. Man kann hier die einzelnen Koordinationssphären um das Germanium unterscheiden und die Strukturparameter verfeinern.
Es gibt prinzipiell zwei verschiedene Möglichkeiten der Anordnung bezüglich der Germanium- und Schwefelatome. Das Germanium ist in allen $GeS_2$-Modifikationen tetraedrisch von Schwefel umgeben, die Tetraeder können kanten- oder eckenverknüpft vorliegen. Dadurch ergeben sich fast immer ähnliche Germanium-Schwefel-Abstände, während zwei verschiedene Germanium-Germanium-Abstände auftreten können.
Im Abstand von 2.22 Å erscheint die Ge-S-Koordinationssphäre, deren Koordinationszahl in allen Fällen bei vier liegt, was $GeS_4$-Tetraedern entspricht. 3.0 Å ist der Abstand der Zentralatome zweier kantenverknüpfter $GeS_4$-Tetraeder, eckenverknüpfte $GeS_4$-Tetraeder zeigen einen Ge-Ge-Abstand von ca. 3.5 Å.
Kantenverknüpfte Tetraeder wurden nur im amorphen Germaniumdisulfid gefunden, das vierkernige Thiogermanat $Cs_4Ge_4S_{10}$ enthält erwartungsgemäß nur eckenverknüpfte Tetraeder, ebenso wie die mesostrukturierte Verbindung.
Die Verknüpfungsrate der einzelnen Tetraeder ist für das amorphe Germaniumdisulfid am geringsten, höher bei der mesostrukturierten Verbindung und das kristalline vierkernige Thiogermanat besitzt erwartungsgemäß die höchste Verknüpfungsrate, da immer vier Tetraeder zu einem adamantanartigen Gerüst verbunden sind. Die hohe Verknüpfungsrate und die durchgängige die Eckenverknüpfung geben bereits erste Hinweise auf das Vorhandensein von $Ge_4S_{10}$-Einheiten in den mesostrukturierten Thiogermanaten.

Trotz aller Erkenntnisse ist eine langreichweitige Aufklärung der entstandenen Spezies mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie nicht möglich. Daher wurde die Ramanspektroskopie als weitere Methode herangezogen.
Der Vergleich von Ramanspektren von amorphem $GeS_2$, $Cs_4Ge_4S_{10}$ und mesostrukturierten Thiogermanaten zeigt die unterschiedlichen Ordnungsgrade, die schmaleren Banden des vierkernigen Thiogermanats und des mesostrukturierten Thiogermanats zeigen eine höhere Ordnung. Eine Bande bei 480 $cm^{-1}$, welche nur bei $GeS_2$ nicht zu sehen ist, repräsentiert die so genannte Apexschwingung des Adamantangerüstes. Weitere Banden, die nur in den Spektren der mesostrukturierten Thiogermanate zu finden sind, repräsentieren die verschiedenen Verknüpfungen zwischen den einzelnen $Ge_4S_{10}$-Einheiten. Offensichtlich werden aus dem amor-

phen Germaniumdisulfid während des Bildungsprozesses der Mesostruktur miteinander vernetzte adamantanartige $Ge_4S_{10}$-Einheiten aufgebaut.
Die Schichtdicke der anorganischen Schicht wurde mit 1.02 nm ermittelt. Die $Ge_4S_{10}$-Einheit, aus welchen die mesostrukturierten Thiogermanate aufgebaut sind, hat eine Höhe von etwa 0.6 nm. Man kann davon ausgehen, dass die anorganischen Schichten aus jeweils zwei übereinander liegenden Schichten von $Ge_4S_{10}$-Käfigen aufgebaut sind.

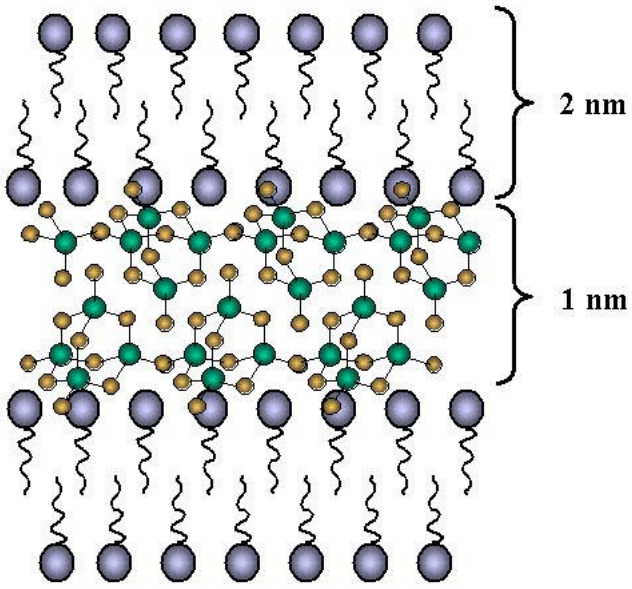



Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des Aufbaus
eines lamellar mesostrukturierten Thiogermanats

Obwohl das Vorhandensein der $Ge_4S_{10}$-Käfige bewiesen ist, ist über die Verknüpfung untereinander wenig bekannt. Dass sich diese Art von Verbindungen thermisch und chemisch recht instabil zeigte, lässt sich durch die geringe Wandstärke der anorganischen Schicht erklären. Der Tensidanteil der Hybridverbindungen erwies sich mit bis zu 50 Gew% als sehr hoch.

UV/VIS-Messungen ergaben, dass die mesostrukturierte Verbindung gegenüber dem reinen Germaniumdisulfid eine Blauverschiebung der Bandlücke von 3.12 nach 3.29 eV erfährt. Dies lässt sich auf den Größenquantisierungseffekt zurückführen, nach dem die Bandlücke mit Verringerung der Partikelgröße größer wird. Bei lamellaren Verbindungen ist diese kritische Größe nur in einer Dimension - nämlich senkrecht zu den Schichten - gegeben.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Produktbildung wurden Synthesen bei unterschiedlichen Temperaturen (60, 80, 100 und 120 °C) unter sonst gleichen Bedingungen je einmal in An- und Abwesenheit vom Strukturdirektor ($C_{16}$TAB) durchgeführt.
Röntgenpulverdiagramme zeigten, dass sich in Anwesenheit des Strukturdirektors auch bei geringeren Temperaturen Mesostrukturen bilden, die sich auch durch Steigerung der Temperatur nicht wesentlich ändern.
Hingegen sind bei Abwesenheit des Strukturdirektors gänzlich andere Reflexe zu beobachten, die sich erst ab einer Reaktionstemperatur von 100 °C deutlich von der amorphen Ausgangssubstanz unterscheiden. Diese Reflexe können als die des $\alpha$-$GeS_2$, der Raumtemperaturphase des Germaniumdisulfids, indiziert werden. Die $\alpha$-$GeS_2$-Modifikation besteht aus ecken- und kantenverknüpften $GeS_4$-Tetraedern.

Die gleichen Produkte wurden auch ramanspektroskopisch untersucht. Bei geringeren Temperaturen werden die Spektren von den breiten Banden des amorphen Germaniumdisulfids do-

miniert. Eine Bande bei 340 $cm^{-1}$ repräsentiert die symmetrische $A_1$-Streckschwingung der einzelnen $GeS_4$-Tetraeder. Es liegen mehr oder weniger vernetzte $GeS_4$-Einheiten vor.
Bei höheren Temperaturen entwickeln sich langsam schmalere Banden, was auf eine zunehmende Ordnung innerhalb der Systeme hindeutet. Die Apexschwingung des $Ge_4S_{10}$-Käfigs verursacht eine Bande bei 480 $cm^{-1}$, während die Verknüpfungen dieser Käfige untereinander durch andere Banden verifiziert werden.
Die ohne Tensid umgesetzten Germaniumdisulfide zeigen bei höheren Temperaturen als auffälligstes Merkmal zwei sehr schmale intensive Banden bei 342 und 359 $cm^{-1}$ und sind dem Ramanspektrum der Raumtemperaturphase des $\alpha$-$GeS_2$ sehr ähnlich, welche bereits mit Hilfe der Röntgenpulverdiagramme identifiziert werden konnte.
Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass es der Einfluss des Strukturdirektors ist, welcher zu der Bildung von $Ge_4S_{10}$-Einheiten statt der Raumtemperaturphase $\alpha$-$GeS_2$ führt.

Die Wechselwirkung zwischen den Tensidkopfgruppen der sich bildenden Mizelle und den $GeS_x$-Spezies scheint diese Begünstigung zu verursachen. Die genauen Ursachen können bis jetzt nur vermutet werden. Möglicherweise entsprechen sich die Ladungsdichten beider Systeme (Mizelle und $Ge_4S_{10}^{4-}$) so gut, dass die Vernetzung der $GeS_4$-Tetraeder bevorzugt auf diese Weise stattfindet.
Diese Ergebnisse wurden auch durch die Resultate der röntgenabsorptionsspektroskopischen Messungen bestätigt.

**Neue mesostrukturierte Thiogermanate**

Weiterhin konnten vielfältige neue mesostrukturierte Thiogermanate dargestellt und mit Hilfe zahlreicher Untersuchungsmethoden umfassend charakterisiert werden.

***Einsatz unterschiedlicher Strukturdirektoren***

Der Einsatz von Tensiden unterschiedlicher Packungsparameter war einer der Ansätze, um neben lamellar strukturierten Thiogermanaten auch die durch höhere Krümmung der Tensidmizellen gekennzeichneten hexagonalen oder kubischen Strukturen zu erhalten. Hierzu erwies es sich als zweckmäßig, die Kopfgruppe der Tensidmoleküle zu vergrößern.

Das Ersetzen einer Methylgruppe durch eine Benzylgruppe wie bei den N-Benzyl-N-alkyl-N,N-dimethylammoniumchloriden sollte das Volumen der Kopfgruppe des Tensides deutlich vergrößern und so den Packungsparameter dementsprechend verkleinern, um so eine größere Krümmung zu erhalten. Daher fiel die Wahl zunächst auf diese Art von Tensiden. Es zeigte sich allerdings, dass der Austausch der Methylgruppe zur Folge hatte, dass das Tensid bei den gegebenen Reaktionsbedingungen gegenüber dem verwendeten Germaniumdisulfid instabil wurde und sich organische Schwefelverbindungen bildeten. Mesostrukturierte Thiogermanate konnten nur erhalten werden, wenn bezüglich der Reaktionstemperatur die untere Grenze gewählt wurde, bei der überhaupt noch eine Reaktion des Germaniumdisulfids stattfindet. Selbst bei diesen Temperaturen zersetzte sich allerdings ein Teil des Tensids und die entstandene Mesostruktur wies keine besonders hohe Ordnung auf.

Die Geminitenside, welche aufgrund ihrer zwei Ladungszentren ebenso eine sehr große Kopfgruppe ergeben, können hingegen hervorragend mit Germaniumdisulfid umgesetzt werden und sogar hexagonal mesostrukturierte Thiogermanate bilden.
Das entsprechende Röntgenpulverdiagramm zeigt die für die hexagonal strukturierte Phase typischen Reflexe. Die auftretenden Intensitäten sind zwar ungewöhnlich verglichen mit denen der entsprechenden Silicatstrukturen, was durch den Unterschied des anorganischen Sys-

tems zu erklären sein könnte. Der für die mit Geminitensiden erzielte für Mesostrukturen typische d-Wert des 100 Reflexes von 3.4 nm liegt ungefähr im Bereich der mit Trimethylhexadecylammoniumbromid dargestellten mesostrukturierten Thiogermanate. Insofern liegt der Schluss nahe, dass der d-Wert bei gleicher Kopfgruppe ausschließlich von der Länge der äußeren Ketten abhängt.

Die thermische und chemische Stabilität der mit Geminitensiden mesostrukturierten Thiogermanate ist nicht groß genug, um eine Calcination oder Extraktion zu ermöglichen. Es zeigte sich, dass sich das Sulfidgerüst zersetzt, bevor eine Entfernung des Tensides erfolgt.

Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie und der Ramanspektroskopie konnte ermittelt werden, dass der Aufbau innerhalb der anorganischen Schicht sich nicht wesentlich von der anderer mesostrukturierter Thiogermanate unterscheidet. Auch hier liegen $Ge_4S_{10}$-Käfige vor, die auf verschiedene Arten miteinander verknüpft sind, während die Struktur weniger gut geordnet ist.

***Einsatz von Netzwerkbildnern***

Da die bislang dargestellten mesostrukturierten Thiogermanate alle zu instabil waren, um eine Entfernung des Tensides zu überstehen, wurden verschiedene Versuche unternommen, die Stabilität zu erhöhen. Eine Möglichkeit, die in der Literatur bereits mehrmals erfolgreich in anderen Systemen durchgeführt wurde, ist der Zusatz von so genannten Netzwerkbildnern. Diese sollen die einzelnen anorganischen Einheiten, in diesem Falle das $Ge_4S_{10}$, miteinander verknüpfen. Als potentielle Netzwerkbildner wurden $Na_2S$, $FeSO_4$, MnS, bzw. $Mn(CH_3COO)_2$ eingesetzt. Weiterhin fand $EuCl_2$ Verwendung, weil geringe $Eu^{2+}$-Ionenkonzentrationen in Wirtverbindungen zusätzlich den Effekt der Photolumineszenz zeigen können. Bis auf das Eisen(II)sulfat konnte mit allen Zusätzen eine Mesostruktur erhalten werden. Mit Hilfe von ESR-Messungen konnte gezeigt werden, dass Mangan und Europium auch tatsächlich eingebaut wurden. Allerdings wird durch den Einsatz von Netzbildnern nicht die gewünschte Stabilisierung erreicht. Eine Extraktion des Tensides unter Erhalt der Struktur erwies sich als nicht möglich.

In den Ramanspektren sind die ursprünglichen Banden des Europium(II)chlorids bei dem mesostrukturierten Thiogermanat nicht wieder zu finden, was für einen vollständigen Einbau des Europiums in die Mesostruktur spricht. Die schmalen Banden deuten auf eine relativ hohe Ordnung innerhalb der anorganischen Phase hin. Auch hier repräsentiert die Bande bei 480 $cm^{-1}$ die Atmungsschwingung des adamantanartigen $Ge_4S_{10}$-Gerüstes. Weitere Banden repräsentieren die Verknüpfungen zwischen den $Ge_4S_{10}$-Einheiten. Insofern hat der Einbau des Europiums die entstehende Mesostruktur nicht verändert.

Das ESR-Spektrum zeigt einen für $Eu^{2+}$ typischen Verlauf. Das heißt, dass in dem Produkt kein Europium(II)chlorid, sondern nur noch $Eu^{2+}$-Ionen vorliegen. Das Europium(II)chlorid hat offensichtlich mit dem Germaniumdisulfid reagiert. Da aufgrund der ramanspektroskopischen Messungen angenommen werden kann, dass $Ge_4S_{10}$-Einheiten vorliegen, kann man davon ausgehen, dass zweiwertiges Europium an die vierkernigen Thiogermanate koordiniert ist oder sie sogar vernetzt. Es wurde insgesamt allerdings zu wenig Europium eingebaut, um eine ausgeprägte Photolumineszenz zu beobachten.

### *Synthesen mit Mikrowellenstrahlung*

Eine weitere Möglichkeit, die Stabilität der mesostrukturierten Thiogermanate zu erhöhen, besteht in der Verwendung von Mikrowellenstrahlung statt konventioneller Heizmethoden. Diese besondere Art der Energiezuführung ermöglicht die direkte Anregung der Rotation der Lösungsmittelmoleküle. Dieses Prinzip führt zu einer sehr homogenen und schnellen Erwärmung des Reaktionssystems, was äußerst kurze Reaktionszeiten und sehr homogene Produkte zur Folge hat.
Die Synthesen in der Mikrowelle erfolgten bei ähnlichen Temperaturen (100-140 °C), allerdings mit stark verkürzten Reaktionszeiten. Statt der üblichen drei Tage reichen im Allgemeinen wenige Stunden, eine deutliche Strukturierung der Thiogermanate ist bereits nach 5 Minuten erreicht.

Ein Vergleich der Radialverteilung der Röntgenabsorptionsspektren zeigt zunächst in der ersten Koordinationssphäre (Ge-S) keine gravierenden Unterschiede. Differenzen ergeben sich allerdings bei der Betrachtung der zweiten Koordinationssphäre (Ge-Ge), welche im Falle des im Ofen dargestellten Produktes und des vierkernigen Thiogermanats aus zwei unterscheidbaren Sphären besteht. Dies ist bei dem Mikrowellenprodukt nicht zu beobachten. Die dritte Koordinationssphäre (Ge-S) ist sowohl bei dem vierkernigen Thiogermanat als auch bei dem Mikrowellenprodukt deutlich zu erkennen, so dass von einem relativ hohen Grad an Strukturierung ausgegangen werden kann.
Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie können für die mesostrukturierten Thiogermanate Trends betreffend des Grades der Vernetzung bzw. der Ordnung deutlich gemacht werden. Neben der ersten Ge-S-Umgebung, die in Koordinationszahl und Abstand bei allen Verbindungen ähnlich ausfällt (4 bzw. 2.23 Å), werden die Unterschiede vor allem in den weiteren Schalen deutlich. Die typischen Ge-Ge-Abstände, die in einer $Ge_4S_{10}$-Einheit gefunden werden, liegen bei 3.6 Å, so wie sie für diese Verbindung und auch das Mikrowellenprodukt ermittelt werden. Die Koordinationszahlen für die Ge-Ge-Schalen liegen in der Summe erwartungsgemäß bei $Cs_4Ge_4S_{10}$ am höchsten, da es sich um eine kristalline, sehr regelmäßige Verbindung mit einem hohen Ordnungsgrad handelt. Die in der Mikrowelle dargestellten mesostrukturierten Thiogermanate zeigen allerdings eine wesentlich höhere Koordinationszahl in der Ge-Ge Koordinationssphäre als die im Ofen dargestellten.
Die Reaktionsführung mittels Mikrowellenstrahlung scheint also wie erwartet ein homogeneres Produkt und eine höhere kurzreichweitige Ordnung zu bewirken als dies die konventionelle Heizmethode vermag.

Die thermische Stabilität der in der Mikrowelle synthetisierten mesostrukturierten Thiogermanate ist nicht größer als die der auf anderem Wege dargestellten. Die Stabilität gegenüber Extraktionsbedingungen hat sich allerdings wesentlich erhöht, wie Stickstoffphysisorptionsuntersuchungen ergeben haben. In den meisten Fällen konnten nach der Extraktion mittels BET berechnete spezifische Oberflächen zwischen 100 und 200 m²/g ermittelt werden.

Die Isothermen zeigen mehr oder weniger den für Mesoporen typischen Verlauf. Dem anfänglichen Anstieg folgt der BET-Bereich bei $p/p_0$ 0.03 bis 0.3, der sich durch die Ausbildung einer Monoschicht auszeichnet. Die spezifische Oberfläche ergibt sich hier zu 175 m²/g. Die Kapillarkondensation, gekennzeichnet durch den Anstieg bei einem $p/p_0$ von etwa 0.5, ist eher schwach ausgeprägt, aber ebenso wie die Hysterese deutlich sichtbar. Das Maximum der Porendurchmesserverteilung steht in guter Korrelation zu den gemessenen d-Werten. Die Verteilung ist relativ schmal, was auf eine gleichmäßige Porenstruktur schließen lässt.

### *Synthesen mit kontinuierlicher Variation des pH-Wertes*

Eine weitere Möglichkeit, die Vernetzung der anorganischen Baueinheiten und damit die Stabilität der Produkte zu steigern, ist den Vernetzungsgrad langsam zu erhöhen. So kann ein einheitliches und durchkondensiertes Thiogermanat entstehen, ohne dass Kondensationsreaktionen zu schnell und ohne Einflussnahme der Mizellen stattfinden können.

Um diesen Effekt zu erreichen, wurde eine Reihe von Synthesen durchgeführt, bei welchen der pH-Wert kontinuierlich über mehrere Tage von pH = 10 auf pH = 1 erniedrigt wurde. Es ist bekannt, dass der Vernetzungsgrad der Thiogermanate mit sinkendem pH-Wert zunimmt und so sollte auf diesem Wege - im Gegensatz zu einer Synthese, die von vornherein bei einem niedrigen pH-Wert stattfindet - der Vernetzungsgrad langsam zunehmen.

Das Röntgenpulverdiagramm zeigt den für Mesostrukturen typischen Reflex mit einem d-Wert von 3.4 nm. Es ist möglich, auf diese Art dargestellte Thiogermanate zu extrahieren. Die Isothermen zeigen den für Mesoporen typischen Verlauf mit einem steilen Anstieg zu Beginn, gefolgt von einem flachen Anstieg, dem BET-Bereich, der durch die Ausbildung einer Monoschicht gekennzeichnet ist. Dann folgt der steile Anstieg, welcher durch die Kapillarkondensation verursacht wird. Auch die auftretende Hysterese ist charakteristisch für mesoporöse Verbindungen. Für diese Verbindung ergibt sich eine BET-Oberfläche von 360 m²/g.
Das Maximum der Porendurchmesserverteilung steht in guter Korrelation zu den gemessenen d-Werten. Die Verteilung ist relativ breit, was darauf hindeutet, dass neben mesoporösen Bereichen möglicherweise auch Schlitzporen vorliegen, welche durch den Zusammenbruch lamellarer Bereiche verursacht werden könnten.

Die mesostrukturierten Thiogermanate wurden vor und nach der Extraktion ramanspektroskopisch vermessen. Man erkennt in beiden Fällen die Bande bei 480 $cm^{-1}$, welche die Apexschwingung des adamantanartigen $Ge_4S_{10}$-Gerüstes repräsentiert. Auch die Banden, welche die Verknüpfungen zwischen den $Ge_4S_{10}$-Einheiten repräsentieren, sind zu beobachten. Der Verlust an Schärfe und Ausgeprägtheit der einzelnen Banden nach der Extraktion lässt auf eine Verringerung der Ordnung schließen. Die ursprüngliche Strukturierung ist aber immer noch deutlich erkennbar.

### Nanostrukturierte Wirt-Gast-Systeme

Dass Metallsulfidverbindungen auch als nanostrukturierte Gastverbindungen in mesoporösen Wirtstrukturen geeignet sind, konnte hier gezeigt werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit der meisten Sulfide muss der Umweg über die Einlagerung löslicher Metallverbindungen gewählt werden. Nach der Einlagerung dieser Verbindung kann dann durch Begasen mit $H_2S$ das gewünschte Sulfid innerhalb der Poren dargestellt werden. Im Falle des gewünschten Zinndisulfides wurde daher zunächst Zinntetrachlorid eingelagert, um dann innerhalb der Wirtstruktur zu Zinndisulfid umgesetzt zu werden.
Es zeigte sich, dass die Röntgenpulverdiagramme der Einlagerungsverbindungen stark abgeschwächte Reflexe der Wirtverbindung aufweisen, die nach einer Reduktion der jeweiligen Einlagerungsverbindung jedoch nahezu ihre ursprüngliche Intensität erreichen. Die Röntgenreflexe der Gastverbindung sind im Röntgenpulverdiagramm der Wirt-Gast-Verbindung gar nicht zu sehen, da sie als röntgenamorphe Nanopartikel vorliegen.

Die thermochemische Stabilität gegenüber Luft ist bei der Wirt-Gast-Verbindung geringer als bei der reinen Gastverbindung. Die temperaturprogrammierte Reduktion zeigte einheitlich, dass die eingelagerten Verbindungen sich in dem verwendeten Stickstoff-

/Wasserstoffgemisch bei deutlich geringeren Temperaturen reduzieren ließen. Dieser Effekt lässt sich in beiden Fällen auf die kleinen Partikelgrößen zurückführen. Die Stickstoffphysisorption zeigte, dass die nach BET bestimmte spezifische Oberfläche nach der Einlagerung stark abnimmt, um dann nach der Reduktion wieder etwas anzusteigen. Das stimmt mit der Porendurchmesserverteilung nach BJH überein, die ihr Maximum nach der Einlagerung bei kleineren Werten hat, um wiederum nach der Reduktion etwas, nicht aber auf den ursprünglichen Wert anzusteigen.
Durch die Auswertung der Röntgenabsorptionsspektren wird offensichtlich, dass die eingelagerten Verbindungen unversehrt innerhalb der Wirtverbindung vorliegen. Auch hier deuten die verfeinerten Strukturparameter auf das Vorliegen kleiner Partikel hin.

**Darstellung und Charakterisierung der Tenside**

Im Rahmen dieser Arbeit ist es ebenfalls gelungen, zwölf verschiedene Tenside, deren lyotrope Phasen sich als Strukturdirektor eignen, darzustellen. Es erfolgte eine umfassende Charakterisierung von insgesamt sechzehn Tensiden mittels NMR-Spektroskopie, Differential-Raster-Kalorimetrie, Röntgenpulverdiffraktometrie, Infrarotspektroskopie, Thermogravimetrie und optischer Polarisationsmikroskopie.

| **Tensid** | **Summenformel** |
|---|---|
| $C_{12}$TAB | $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3$ |
| $C_{14}$TAB | $C_{14}H_{29}N(CH_3)_3$ |
| $C_{16}$TAB | $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3$ |
| $C_{18}$TAB | $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3$ |
| $C_{20}$TAB | $C_{20}H_{41}N(CH_3)_3$ |
| $C_{22}$TAB | $C_{22}H_{45}N(CH_3)_3$ |
| $C_{20}$DMEAB | $C_{20}H_{41}N(CH_3)_2(C_2H_5)$ |
| $C_{20}$MDEAB | $C_{20}H_{41}N(CH_3)(C_2H_5)_2$ |
| $C_{22}$DMEAB | $C_{22}H_{45}N(CH_3)_2(C_2H_5)$ |
| $C_{22}$MDEAB | $C_{22}H_{45}N(CH_3)(C_2H_5)_2$ |
| $C_{16}$TEAB | $C_{16}H_{33}N(C_2H_5)_3$ |
| $C_{16\text{-}2\text{-}16}$ | $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2C_2H_4(CH_3)_2C_{16}H_{33}$ |
| $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2C_6H_{12}(CH_3)_2C_{16}H_{33}$ |
| $C_{16\text{-}8\text{-}16}$ | $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2C_8H_{16}(CH_3)_2C_{16}H_{33}$ |
| $C_{16\text{-}10\text{-}16}$ | $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2C_{10}H_{20}(CH_3)_2C_{16}H_{33}$ |
| $C_{16\text{-}12\text{-}16}$ | $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2C_{12}H_{24}(CH_3)_2C_{16}H_{33}$ |

Tabelle 7.1: Die charakterisierten Tenside mit dazugehörigen Summenformeln (Nomenklatur siehe Anhang C)

# VIII. SUMMARY

This thesis deals with the synthesis of novel mesostructured thiogermanates using surfactants as structure directing agents as well as their characterisation regarding the structure and properties of these inorganic-organic hybrid materials. Further aims are the optimisation and subsequent extraction of the surfactant in order to obtain mesoporous thiogermanates.

**Studies on mesostructured thiogermanates**

Investigations of mesostructured thiogermanates have shown that different chain lengths of the utilised surfactant (alkyltrimethylammonium bromide) lead to different d spacings in the mesostructured product.

Plotting the alkyl chain length of the surfactant against the corresponding d spacing reveals a linear correlation with a slope of 0.16 nm/C atom. Extrapolation towards the theoretical chain length of zero reveals a thickness of the inorganic layer including the head groups of the surfactant of 1.02 nm.

The determined value of 1.60 Å/C atom suggests an interdigitated or diagonal arrangement of the surfactant chains.

X-ray absorption spectroscopy at the Ge K-edge gives information on the nearest and next nearest neighbours of the germanium within the inorganic layer. It is possible to distinguish the different coordination spheres and to obtain the refined structure parameters.
There are two principle ways germanium and sulphur atoms can be arranged. Germanium is always coordinated tetrahedrally by four sulphur atoms, but the arising $GeS_4$ tetrahedra can be connected either edge- or corner-shared. Therefore the determined Ge-S distances are more or less the same, but two different Ge-Ge distances may occur.
The distance between germanium and sulphur is 2.22 Å and the corresponding coordination number is 4 for all compounds indicating the presence of $GeS_4$ tetrahedra. The distance between two germanium atoms is 3.0 Å and 3.5 Å for edge-shared and corner-shared tetrahedra, respectively.
Edge-shared tetrahedra can be found in the amorphous germanium disulphide only, as expected the tetrameric unit contains only corner-shared tetrahedra just as the mesostructured thiogermanate.

However it is not possible to clarify the entire nature of the inorganic species with X-ray absorption spectroscopy alone. Therefore raman spectroscopy was used as another tool.
Comparing the raman spectra of amorphous $GeS_2$, crystalline $Cs_4Ge_4S_{10}$ and a mesostructured thiogermanate different levels of regularity can be observed in form of broad features of the germanium sulphide indicating a low degree of order whereas the sharp bands of $Cs_4Ge_4S_{10}$ and the mesostructured thiogermanate are a indication of a higher degree of order.
There is one signal with the highest raman shift of about 480 $cm^{-1}$ which is not present in the spectrum of the amorphous $GeS_2$. This mode is typical for the presence of $Ge_4S_{10}^{4-}$ cages and is assigned to their $A_1$ breathing mode.
Additional signals which can only be found for the mesostructured thiogermanates are probably due to different types of connectivity between the $Ge_4S_{10}^{4-}$ cages.
During the process of building up a mesostructure the amorphous $GeS_2$ is evidently transformed into $Ge_4S_{10}^{4-}$ units which are connected with each other.

The thickness of the inorganic layer could be determined as 1.02 nm. The $Ge_4S_{10}$ units building up the mesostructured thiogermanate are approximately 0.6 nm of height. The inorganic layer can therefore be considered as two layers of $Ge_4S_{10}$ cages one upon the other (figure 8.1).

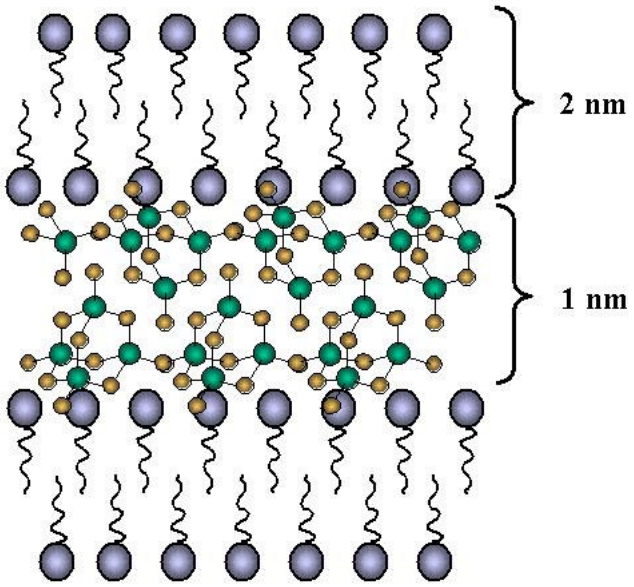



Figure 8.1: Schematic representation of the arrangement of the mesostructured thiogermanate

Although the presence of $Ge_4S_{10}$ units within the inorganic layers of the mesostructured thiogermanate has been proved, the nature of linkage between these units is not fully understood. The chemical and thermal instability of this kind of compound may be due to the low wall thickness as well as to the high amount of organic surfactant.

UV/VIS measurements revealed a blue shift concerning the band gap of the mesostructured thiogermanate towards the amorphous germanium disulphide (3.12 to 3.29 eV). This is due to the quantum size effect which causes an increasing band gap with decreasing particle size. In these kind of lamellar compounds this critical range is given only in one dimension perpendicular to the layers.

In order to examine the temperature dependence of the product formation the syntheses were carried out under similar conditions but at different temperatures (60, 80, 100 and 120 °C). These syntheses were carried out with and without the presence of the surfactant $C_{16}$TAB in each case.

The powder X-ray diffraction pattern show that the presence of the structure directing agent affects the forming of the mesostructures already at relatively low temperatures which does not change with increasing temperatures.
On the other hand totally different reflections were observed with the absence of structure directing agents. They are first clearly to distinguish from the amorphous precursor at a reaction temperature of 100 °C. These reflections can be indexed as those of the $\alpha$-$GeS_2$, the room temperature phase of the germanium disulphide. The $\alpha$-$GeS_2$ modification consists of corner- and edge-shared $GeS_4$ tetrahedra.

The same products were also examined with raman spectroscopy. At lower temperatures the spectra are dominated by the broad bands of the amorphous germanium disulphide. The symmetrical $A_1$ stretching mode of the individual $GeS_4$ tetrahedra represents the bands at 340 $cm^{-1}$. There are more or less cross-linked $GeS_4$ units.

With higher temperatures slowly narrower bands develop, which indicates an increasing degree of order within the systems. The mesostructured thiogermanates exhibit a band at 480 $cm^{-1}$ which represents the breathing mode of the $Ge_4S_{10}$ cage. Further bands can be observed at 208, 364, and 438 $cm^{-1}$. They are caused by the different linkages of the $Ge_4S_{10}$ units.
The germanium disulphides obtained without surfactant at higher temperatures show two very narrow intense bands at 342 and 359 $cm^{-1}$ which are very similar to the raman spectrum of the room temperature modification of the $\alpha$-$GeS_2$ which could already be identified with by powder X-ray diffraction.
These results suggest that the influence of the structure directing agent does not only lead to the mesostructured phase but also affects the building of the $Ge_4S_{10}$ cages instead of the room temperature modification $\alpha$-$GeS_2$.

The interactions between the surfactant head groups of the used micelles and the $GeS_x$-species seem to cause this particular formation. The exact reasons can only be presumed until now. Possibly the charge densities of both systems (micelles and $Ge_4S_{10}^{4-}$) correspond very well.
These results are confirmed also by the results of the X-ray absorption spectroscopic measurements.

**New mesostructured thiogermanates**

Furthermore several new mesostructured thiogermanates could be prepared and characterised comprehensively with the aid of various characterisation methods.

***Utilisation of various structure directing agents***

The commitment of different surfactants was one of the approaches in order to receive also the hexagonal or cubic structures characterised by higher curvature of the surfactant micelles next to lamellar structured thiogermanates. It could be proved suitable to enlarge the head group of the surfactant molecules.

The exchange of a methyl substituent group through a benzyl group as in N-Benzyl-N-alkyl-N,N-dimethylammonium chlorides should clearly enlarge the volume of the head group of the surfactant and the package parameter should be reduced correspondingly. Therefore this kind of surfactant was first tried as a surfactant with a larger head group. It could be shown, however, that the replacement of the methyl ligand group resulted in a loss of stability of the surfactant at given reaction conditions towards the germanium sulphide so that organic sulphur compounds were formed.
Mesostructured thiogermanates could only be obtained in a very narrow temperature window. Below this window no formation could be observed and above this window a total decomposition of the surfactant occurred. Even within this temperature range part of the surfactant decomposed and the arisen mesostructure was not characterised from any special high degree of order.

The gemini surfactants on the other hand have a very large head group due to their two charge centres and react outstandingly with germanium disulphide to form mesostructured thiogermanates which can even be hexagonal under the appropriate conditions.

The powder X-ray diagram shows reflections typical for the hexagonal structured phase. The X-ray intensities are different to pure silica phases, which might be explained, however, by the difference in the inorganic system. The d spacing of the 100 reflection of 3.4 nm typical

for mesostructures achieved with gemini surfactants lies approximately in the range of the mesostructured thiogermanates obtained with trimethylhexadecylammonium bromide. In this respect it follows, that the d spacing depends on the length of the external chain exclusively as long as the same head group is used.

The thermal and chemical stability of the mesostructured thiogermanates synthesised with gemini surfactants is not large enough, to allow a calcination or extraction. It showed itself that the sulphide network decomposes before the removal of the surfactant occurs.

With the aid of the X-ray absorption spectroscopy and raman spectroscopy it could be determined, that the construction within the inorganic layer distinguishes not considerably from that of other mesostructured thiogermanates. There are also $Ge_4S_{10}$ cages which are associated with each other in different ways, the structure seems to be, however, less ordered.

***Utilisation of framework formers***

Up to now all represented mesostructured thiogermanates not stable enough to survive the removal of the surfactant without collapse of the structure. Now different attempts to increase the stability were undertaken. A possibility which was carried out repeatedly successfully in other systems is the addition of so-called framework formers. These should connect the inorganic building units, in this case the $Ge_4S_{10}$, with each other. As potential framework formers $Na_2S$, $FeSO_4$, MnS, and/or $Mn(CH_3COO)_2$ were utilised. Furthermore also $EuCl_2$ was employed because small $Eu^{2+}$ ion concentrations frequently show the effect of the photoluminescence in host compounds. Save the iron(II) sulphate a mesostructure could be obtained with all these additional compounds. With aid of ESR measurements it could be shown that manganese and europium atoms were incorporated into the inorganic part, however the expected increase of the stability was not achieved.

Here as well the desired effect on the stability is not achieved by the addition of net creators. An extraction of the surfactant under preservation of the structure was not possible.
In the raman spectra the initial bands of the europium(II) chloride could not be found for the mesostructured thiogermanate, which suggests a complete incorporation of the europium into the mesostructure. The narrow bands indicate a relatively high degree of order within the inorganic layer. The breathing mode of the adamantanlike $Ge_4S_{10}$ cage is represented by the band at 480 $cm^{-1}$. Again the bands at 208, 364 and 438 $cm^{-1}$ represent the connections between the $Ge_4S_{10}$ units. In this respect the incorporation of the europium did not change the arising mesostructure.

The ESR-spectrum shows a typical course for $Eu^{2+}$. In the product therefore is no europium(II) chloride, but only $Eu^{2+}$ ions. The europium(II) chloride obviously reacted with the germanium disulphide. Since due to the raman spectroscopic measurements it could be proved that there are $Ge_4S_{10}$ units, one can assume that divalent europium is coordinated to the tetrameric thiogermanates or even cross-links it. It became incorporated, however, in total to little europium in order to observe a marked photoluminescence.

***Utilisation of microwave dielectric heating***

A further possibility to increase the stability of the mesostructured thiogermanates consists in the use of microwave radiation. This special kind of the energy-supply allows the direct stimulation of the rotation of the solvent molecules. This principle leads to a very uniform and rapid warming of the reaction system, which results in extremely short reaction times and very uniform products.
The syntheses in the microwave were performed at similar temperatures (100-140 °C), but strongly shortened reaction times. Instead of the usual three days some few hours are sufficient, a clear structuring of the thiogermanate is already achieved after 5 minutes.

A comparison of the radial distribution of the X-ray absorption spectra does not show any significant differences in the first coordination sphere. Differences exist in the second coordination sphere (Ge-Ge) which consists of two distinguishable spheres in case of the product prepared in the oven and the tetrameric thiogermanate. This is not the case for the microwave product. A third coordination sphere can clearly be observed both for the tetrameric thiogermanate and the microwave product so that a relatively high degree of order can be assumed.

With the aid of the X-ray absorption spectroscopy it was possible to reveal clear trends for the mesostructured thiogermanates concerning the degree of connectivity and order.
Next to the first Ge-S environment, that is similar in coordination number and distance for all compounds (4 and 2.23 Å), the differences become particularly clear in higher coordination spheres. The typical Ge Ge distances, that are found for a $Ge_4S_{10}$ unit, are around 3.6 Å, just as they are determined for this compound and the microwave product (with 3.52 a little smaller). That for the oven product two distances, both different from that, are found suggests a strongly distorted adamantanlike structure from which one knows the product consists due to the raman spectroscopic measurements.
The coordination numbers of are Ge-Ge-environment are the highest in sum for the $Cs_4Ge_4S_{10}$ as expected since it is a crystalline, very regular compound with a high degree of order. In case of independent $Ge_4S_{10}$ units, germanium would be surrounded by three germanium atoms in the first coordination sphere.
This value is almost reached for the microwave product with 2.62, which leads to suppose a higher networking degree compared to the coordination number of 1.95 for the oven product.
The reaction course via microwave dielectric heating leads as expected to a more homogeneous product (only one Ge-Ge coordination shell) and a higher medium range order compared to the oven product.

The thermal stability of the mesostructured thiogermanates is not better than that of the ones prepared in a conventional way. However, the stability towards extraction conditions increased considerably as nitrogen physisorption measurements could show. In most cases specific surfaces between 100 - 200 $m^2/g$ could be determined.

The isotherms show a course which is more or less typical for mesoporous compounds. The BET area follows the early rise at p/p = 0.03 to 0.3 which is characterised by the formation of a monomolecular layer. The specific surface is 175 $m^2/g$. The capillary condensation, characterised by the rise at a $p/p_0$ of approximately 0.5, is rather weakly pronounced, however, but as well as the hysteresis clearly visible.

The distribution of the pore diameter is relatively narrow, which suggests a regular pore structure. The maximum corresponds very well with the dimension of the d spacing.

*Variation of the pH during the reaction*

A further way to increase the degree of connectivity of the inorganic parts and therefore the stability of the products is to increase the degree of condensation very slowly. In that case a homogeneous thiogermanate open framework can form, without condensation reactions too rapid and to be able to occur without influence of the micelles.
In order to increase the degree of condensation that slowly, a series of syntheses was carried out at which the pH-value was continuously decreased from pH = 10 to pH = 1 over several days. It is known that the degree of connectivity of the thiogermanates increases with decreasing pH-value. In this kind of reaction - unlike a synthesis, which is carried out with a low pH-value from the beginning - the degree of connectivity should increase in a slow and controlled way.

The powder X-ray diffraction diagram shows a reflection typical for mesostructures at small angles, which corresponds to a d spacing of 3.4 nm.

It is possible to extract thiogermanates prepared this way and to obtain nitrogen physisorption isotherms, showing a course typical for mesoporous systems with a steep rise at the beginning, followed by a flat rise. Then the steep rise follows that is caused by the capillary condensation. Also the occurring hysteresis is characteristic for mesoporous compounds. For this product a BET surface of 360 $m^2/g$ results.

The maximum of the pore diameter distribution corresponds very well with the dimension of the d spacing. The distribution is relatively broad with a shoulder at approximately 4.2 nm. That indicates, that next to mesoporous areas, there might be slit like pores as well, which could be caused through the breakdown of lamellar areas.

The mesostructured thiogermanates were measured before and after the extraction with raman spectroscopy. The breathing mode of the adamantanlike $Ge_4S_{10}$ cage is represented by the band at 480 $cm^{-1}$. Again the bands at 208, 364 and 438 $cm^{-1}$ represent the linkages between the $Ge_4S_{10}$ units. The loss in sharpness and distinctness of the individual bands suggest a reduction of the order after the extraction. The initial structure is, however, still clearly recognizable, unlike the powder X-ray diffraction diagrams that show amorphous products exclusively after the extraction.

**Nanostructured host-guest-compounds**

It could be shown that metal sulphides are suitable nanostructured guest compounds within mesoporous hosts, such as MCM-48 silica.
Due to the poor solubility properties most of the sulphides cannot be incorporated directly by wet impregnation techniques. A soluble metal compound has to be found which can afterwards be treated with $H_2S$ and be transformed into the corresponding sulphide within the pores. In case of the envisaged tin disulphides tin tetrachloride may be used as soluble compound.
After incorporation of the metal compound X-ray diffraction diagrams exhibit strongly reduced reflections of the host compound. Reduction of the respective compound leads almost to the initial intensities. The reflections of the guest compound cannot be recognised in the host-guest-system.
The thermochemical stability of the incorporated substances towards air is lowered with respect to the bulk compound. Temperature controlled reduction studies showed that the

usage of a given nitrogen/hydrogen mixture could reduce the incorporated compounds at much lower temperatures compared to the bulk compounds.
This can be explained by the small particle sizes considering the quantum size effect. Nitrogen physisorption reveals a lowering of the specific BET surface after the incorporation of the guest compound. After reduction of that guest compound the specific surface slightly increases but not to its original value. The same trend is observed for the pore diameter determined with BJH. The pore diameter of the host compound shows the highest value, which decreases to a minimum after the incorporation process and again slightly increases after reduction.
X-ray absorption spectroscopic studies at the germanium K-edge exhibit that obviously the guest compounds exist in sound condition within the mesopores. The refined structure parameters suggest the existence of small particles.

**Synthesis and characterisation of the surfactants**

In the context of the present thesis it was also possible to prepare sixteen different surfactants whose lyotropic liquid crystalline behaviour allows them to be used as structure directing agents. A comprehensive characterisation was made by the application of $^{1}$H-NMR spectroscopy, differential-scanning-calorimetry, powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetry and optical polarization microscopy.

| **Surfactant** | **Formula** |
|---|---|
| $C_{12}$TAB | $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3$ |
| $C_{14}$TAB | $C_{14}H_{29}N(CH_3)_3$ |
| $C_{16}$TAB | $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3$ |
| $C_{18}$TAB | $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3$ |
| $C_{20}$TAB | $C_{20}H_{41}N(CH_3)_3$ |
| $C_{22}$TAB | $C_{22}H_{45}N(CH_3)_3$ |
| $C_{20}$DMEAB | $C_{20}H_{41}N(CH_3)_2(C_2H_5)$ |
| $C_{20}$MDEAB | $C_{20}H_{41}N(CH_3)(C_2H_5)_2$ |
| $C_{22}$DMEAB | $C_{22}H_{45}N(CH_3)_2(C_2H_5)$ |
| $C_{22}$MDEAB | $C_{22}H_{45}N(CH_3)(C_2H_5)_2$ |
| $C_{16}$TEAB | $C_{16}H_{33}N(C_2H_5)_3$ |
| $C_{16\text{-}2\text{-}16}$ | $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2C_2H_4(CH_3)_2C_{16}H_{33}$ |
| $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2C_6H_{12}(CH_3)_2C_{16}H_{33}$ |
| $C_{16\text{-}8\text{-}16}$ | $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2C_8H_{16}(CH_3)_2C_{16}H_{33}$ |
| $C_{16\text{-}10\text{-}16}$ | $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2C_{10}H_{20}(CH_3)_2C_{16}H_{33}$ |
| $C_{16\text{-}12\text{-}16}$ | $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2C_{12}H_{24}(CH_3)_2C_{16}H_{33}$ |

Table 8.1: Characterised surfactants and their corresponding formulas
(Nomenclature see appendix C)

# A Sicherheit und Entsorgung

| **Anorganische Verbindungen** | **Gefahrensymbol** | **R-Sätze** | **S-Sätze** |
|---|---|---|---|
| $GeO_2$ | Xn | 22 | - |
| $H_2SO_4$ 96% | C | 35 | 26-30-45 |
| HCl 32% | C | 34-37 | 26-36/37/39-45 |
| $H_2S$ | F+, T+, N | 12-26-50 | 9-16-28.1-36/37-45-61 |
| $SnCl_4$ | C | 34-52/53 | 7/8-26-45-61 |
| CsOH | C, Xn | 22-35 | 26-36/37/39-45 |
| $Na_2S$ | C, N | 31-34-50 | 26-45-61 |
| $Mn(CH_3COO)_2$ | Xi | 36/37/38 | 26-36 |
| $FeSO_4$ | Xn | 22-36/38 | 24/25 |
| | | | |
| **Organische Verbindungen** | | | |
| Formamid | T | 61 | 53-24/25-37-45 |
| Ethanol | F | 11 | 7-16 |
| Aceton | F, Xi | 11-36-66-67 | 9-16-26 |
| Chloroform | Xn | 22-38-40-48/20/22 | 36/37 |
| Ethylacetat | F, Xi | 11-36-66-67 | 16-26-33 |
| $CH_3(CH_2)_{15}Br$ | - | - | - |
| $CH_3(CH_2)_{21}Br$ | - | - | 22-24/25 |
| $Br(CH_2)_6Br$ | Xi | 36/38 | 26 |
| $Br(CH_2)_8Br$ | - | - | - |
| $Br(CH_2)_{10}Br$ | - | - | - |
| $Br(CH_2)_{12}Br$ | - | - | - |
| $C_{12}TAB$ | Xi | 36/37/38 | - |
| $C_{14}TAB$ | C | 34 | 26-36/37/39-45 |
| $C_{16}TAB$ | Xn, N | 22-36/38-50/53 | 26-39-61 |
| Triethylamin | F, C | 11-20/21/22-35 | 3-16-26-29-36/37/39-45 |
| Hexadecylamin | C | 34 | 26-36/37/39-45 |

Für alle hier nicht aufgeführten Tenside, sowie $GeS_2$, $SnS_2$, $Cs_2S$, $EuCl_2$, MnS, $CH_3(CH_2)_{19}Br$, sind weder Gefahrensymbole noch R- und S-Sätze festgelegt.

**Entsorgung**
Organische Lösungsmittel wurden in die dafür vorgesehenen Behälter gegeben. Anorganische Verbindungen und Tensidrückstände wurden getrennt voneinander gesammelt, zur Trockne eingeengt und als Feststoff entsorgt.

# B Atoms Input-Files

Alle verfeinerten Strukturparameter aus den Röntgenabsorptionsspektren mesostrukturierter Thiogermanate wurden mit Hilfe der Strukturdaten von δ-$GeS_2$ erhalten.

```
title delta-GeS2
space I 41/A C D
core  Ge    geom=true
rmax  6.0       a=11.0650      c=18.7178

atom
! Atom type       x           y                z                tag
  Ge         0.3745           0.3439           0.0604           Ge
  S          0.0000           0.2500           0.0124           S1
  S          0.2876           0.0000           0.2500           S2
  S          0.0345           0.0166           0.3760           S3
```

Die verfeinerten Strukturparameter aus den Röntgenabsorptionsspektren eingelagerter Zinnchloridverbindungen wurden mit Hilfe der Strukturdaten von $SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$ erhalten.

```
title SnCl4 5H2O
space C 2/C
core  Sn1         geom=true
rmax  6.0         a=12.379    b=10.086    c=8.701
                  alpha=90.000      beta=104.100      gamma=90.000
atom
! Atom type   x         y           z           tag
  Sn         0.0       0.2596      0.25        Sn1
  Cl         0.1363    0.2795      0.0967      Cl1
  Cl         0.1116    0.1116      0.4272      Cl2
  O          0.0798    0.4211      0.3822      O1
  O          0.1422    0.386       0.7052      O2
  O          0.0       0.185       0.75        O3
```

Die verfeinerten Strukturparameter aus den Röntgenabsorptionsspektren eingelagerter Zinnsulfidverbindungen wurden mit Hilfe der Strukturdaten von Berndtit ($SnS_2$) erhalten.

```
title Berndtite
space P -3 M 1
core  Sn1         geom=true
rmax  6.0         a=3.638     b=3.638     c=5.880
                  alpha=90.000      beta=90.000 gamma=120.000
atom
! Atom type       x           y                z           tag
  Sn         0.0              0.0              0.0         Sn1
  S          0.66667          0.33333          -0.25       S1
```

# C Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---|---|
| $C_{12}$TAB | N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid |
| $C_{14}$TAB | N-Tetradecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid |
| $C_{16}$TAB | N-Hexadecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid |
| $C_{18}$TAB | N-Octadecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid |
| $C_{20}$TAB | N-Eicosanyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid |
| $C_{22}$TAB | N-Docosanyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid |
| $C_{20}$DMEAB | N-Eicosanyl-N,N-dimethyl-N-ethylammoniumbromid |
| $C_{20}$MDEAB | N-Eicosanyl-N-methyl-N,N-diethylammoniumbromid |
| $C_{22}$DMEAB | N-Docosanyl-N,N-dimethyl-N-ethylammoniumbromid |
| $C_{22}$MDEAB | N-Docosanyl-N-methyl-N,N-diethylammoniumbromid |
| $C_{16}$TEAB | N-Hexadecyl-N,N,N-triethylammoniumbromid |
| $C_{16\text{-}2\text{-}16}$ | N,N'-bis(hexadecyl)-N,N,N',N'-tetramethylethan-1,2-diammoniumdibromid |
| $C_{16\text{-}6\text{-}16}$ | N,N'-bis(hexadecyl)-N,N,N',N'-tetramethylhexan-1,6-diammoniumdibromid |
| $C_{16\text{-}8\text{-}16}$ | N,N'-bis(hexadecyl)-N,N,N',N'-tetramethyloctan-1,8-diammoniumdibromid |
| $C_{16\text{-}10\text{-}16}$ | N,N'-bis(hexadecyl)-N,N,N',N'-tetramethyldecan-1,10-diammoniumdibromid |
| $C_{16\text{-}12\text{-}16}$ | N,N'-bis(hexadecyl)-N,N,N',N'-tetramethyldodecan-1,12-diammoniumdibromid |
| $B_{16}$DAC | N-Hexadecyl-N,N,N-benzyldimethylammoniumchlorid |
| $B_{18}$DAC | N-Octadecyl-N,N,N-benzyldimethylammoniumchlorid |
| PEO | Polyethylenoxid |
| Bolatenside | Tenside der allg. Formel $(CH_3)_3N(CH_2)_n$-O-benzyl$_2$-O- $(CH_2)_nN(CH_3)_3$ |
| n | nicht eingesetzt/vorhanden |

| | |
|---|---|
| DSC | Differential scanning calorimetry |
| DTA | Differenzthermoanalyse |
| ESR | Elektronenspinresonanz |
| EXAFS | Extended X-ray absorption spectroscopy |
| MIR | Mittlere Infrarotspektroskopie |
| MS | Massenspektrometrie |
| NMR | Nuclear magnetic resonance |
| POM | Polarized optical microscopy |
| TG | Thermogravimetrie |
| TPR | Temperaturprogrammierte Reduktion |
| XANES | X-ray absorption near edge structure |
| XRD | X-ray diffraction |

# D Publikationsliste

Vorträge

12.07.2000, Hamburg
*Synthese und Charakterisierung mesostrukturierter/mesoporöser Thiogermanate*Institutsseminar der Anorganischen und Angewandten Chemie, Universität Hamburg

18.07.2000, Augsburg
*Mesoporöse Materialien: die M41S-Familie und ihre Verwandten*Eingeladener Vortrag, Lehrstuhl für Festkörperchemie, Universität Augsburg

08.09.2000, Prag
*Synthesis of Mesoporous Thiogermanates via Microwave Dielectric Heating*Solid State Chemistry 2000, Organised by the Institute of Inorganic Chemistry (UACH), Prague, Czech Republic, 3.-8. Sep., 2000

Artikel

Chem. Commun., 1997, 1729
*First Synthesis of Mesostructured Thiogermanates,*
Michael Fröba, Nadine Oberender

Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1999, 547, 433,
*New Synthetic Pathways to Mesostructured Thiogermanates,*
Nadine Oberender, Michael Fröba

Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 24, 3965
*Organic template directed growth of one- and two-dimensional $GeX_2$/template superstructures (X=S, Se),*
L. Chen, P.J. Klar, W. Heimbrodt, N. Oberender, D. Kempe, M. Fröba

Stud. Surf. Sci. Catal., 2000, 129, 367
*First Synthesis of Mesostructured Hexagonal Germanium Sulfides Using Gemini Surfactants,*
Nadine Oberender, Michael Fröba

Springer Proceedings in Physics, 2001, 87, 1627
*Novel nanostructures on the basis of $GeS_2$- and $GeSe_2$-MCM materials,*
L.Chen, P.J.Klar, W.Heimbrodt, N.Oberender, D.Kempe and M. Fröba

Physica E, 2002, angenommen
*Template-induced structural phase transition of $GeS_2$ and $GeSe_2$ in organic-inorganic hybrid mesostructures,*
P.J. Klar, L. Chen, M. Güngerich, W. Heimbrodt, D. Kempe, N. Oberender and M. Fröba

Posterpräsentationen

13. Deutsche Zeolith-Tagung,
Erlangen, Deutschland, 7.-9. März 2001
*Formation of Mesostructured Thiogermanates*
Nadine Oberender, Limei Chen, Peter Klar, Wolfram Heimbrodt, Michael Fröba

HASYLAB Usermeeting,
Hamburg, Deutschland, 30.01.2001,
*Formation of Mesostructured Thiogermanates*,
Nadine Oberender und Michael Fröba

10. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung,
Münster, Deutschland, 26.-29.9.2000
*Mikrowellengesteuerte Synthese mesostrukturierter Thiogermanate,*
Nadine Oberender, Michael Fröba

Access in Nanoporous Materials II,
Banff, Kanada, 25.-28.05.2000,
*First Synthesis of Mesostructured Hexagonal Germanium Sulfides Using Gemini Surfactants,*
Nadine Oberender, Michael Fröba

HASYLAB Usermeeting,
Hamburg, Deutschland, 30.01.2000,
*XAS Studies on Oligomeric and Mesostructured Thiogermanates,*
Nadine Oberender, Michael Fröba

HASYLAB Usermeeting,
Hamburg, Deutschland, 30.01.1999,
*XAS Studies on Mesostructured Thiogermanates Synthesised via Microwave Dielectric Heating,*
Nadine Oberender, Michael Fröba

9. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie,
Saarbrücken, Deutschland, 23.-25.09.1998,
*Different Synthetic Pathways to Mesostructured Thiogermanates,*
Nadine Oberender, Michael Fröba

HASYLAB Usermeeting,
Hamburg, Deutschland, 30.01.1998,
*X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopic Studies on Mesostructured Thiogermanates,*
Nadine Oberender, Michael Fröba

VI$^{th}$ European Conference on Solid State Chemistry,
Zürich, Schweiz, 17.-20.09.1997,
*Synthesis and Characterization of Mesostructured Thiogermanates,*
Nadine Oberender, Michael Fröba

5. Jahrestagung der Gesellschaft für Kristallographie,
Hamburg, Deutschland, 10.-12.03.1997,
*Synthesis and Characterization of Mesostructured Germanium Sulfides,*
Nadine Oberender, Michael Fröba

# E Lebenslauf

Nadine Frederike Oberender
Landgrafenstraße 3
35390 Gießen

| | |
|---|---|
| 07.12.1970 | Geboren in Hamburg |
| 1977 - 1981 | Besuch der Grundschule Fabriciusstraße in Hamburg |
| 1981 - 1990 | Besuch des Margaretha-Rothe-Gymnasiums in Hamburg |
| Mai 1990 | Abiturprüfungen |
| Okt 1990 | Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Hamburg |
| Mai 1993 | Diplomvorprüfungen |
| Juni 1996 | Diplomhauptprüfungen |
| Aug 1996 - März 1997 | Diplomarbeit im Arbeitskreis Fröba, Universität Hamburg, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, unter Betreuung von Prof. Dr. Michael Fröba |
| April 1997 | Beginn der Dissertation im Arbeitskreis Fröba, Universität Hamburg, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, unter Betreuung von Prof. Dr. Michael Fröba |
| April 2001 - April 2002 | Fortführung und Beendigung der Dissertation im Arbeitskreis Fröba, Justus-Liebig-Universität Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, unter der Betreuung von Prof. Dr. Michael Fröba |

---

| | |
|---|---|
| April 1994 - Okt 1995 | Studentische Hilfskraft an der TUHH im Arbeitsbereich Messtechnik |
| Okt 1996 - März 1997 | Studentische Hilfskraft im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie |
| Okt 1997 - März 2001 | Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Hamburg, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie (DFG Schwerpunktprojekt „Nanostrukturierte Wirt-Gast-Systeme“) |
| April 2001 - April 2002 | Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Justus-Liebig-Universität Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie (DFG Schwerpunktprojekt „Nanostrukturierte Wirt-Gast-Systeme“) |

# F Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten vielfältige mesostrukturierte Thiogermanate dargestellt und mit Hilfe zahlreicher Untersuchungsmethoden umfassend charakterisiert werden. Sofern eine Bestimmung der Mesostruktur möglich war, handelte es sich in den meisten Fällen um lamellare Phasen. Es war möglich, den Aufbau der mesostrukturierten Thiogermanate weitestgehend aufzuklären, was die Ausmaße und den Aufbau der organischen und anorganischen Schichten angeht.

Zur Darstellung neuer mesostrukturierter Thiogermanate wurden verschiedene Ansatzpunkte gewählt. Zum einen wurden die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Tenside als Strukturdirektoren eingesetzt. Einige der Tenside, wie z.B. die so genannten Geminitenside, können hervorragend mit Germaniumdisulfid umgesetzt werden und sogar nachweislich hexagonal mesostrukturierte Thiogermanate bilden.

Weiterhin wurden verschiedene anorganische Salze zugesetzt, welche den Effekt der Netzbildung und somit die Stabilität verstärken sollten. Die so erhaltenen mesostrukturierten Thiogermanate zeigten allerdings nicht die erwünschte chemische und thermische Beständigkeit gegenüber Calcinations- und Extraktionsversuchen.

Neben der klassischen Reaktionsführung im Ofen wurden einige der mesostrukturierten Thiogermanate in einer Mikrowelle dargestellt. Die innerhalb kürzester Zeit erhaltenen Produkte erwiesen sich als relativ stabil und homogen, so dass eine Extraktion des Tensides unter Erhalt einer spezifischen Oberfläche von bis zu 200 $m^2/g$ durchgeführt werden konnte.

Eine kontrolliertere, da langsamere Reaktionsführung erlaubt das kontinuierliche Senken des pH-Wertes während der Reaktion. Die erhaltenen mesostrukturierten Thiogermanate wiesen nach erfolgreicher Extraktion die höchsten spezifischen Oberflächen von bis zu 300 $m^2/g$ auf.

Sulfidverbindungen, und hier speziell Zinn(IV)sulfide, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch innerhalb bereits vorhandener mesoporöser Wirtstrukturen aufgebaut, um so zu nanostrukturierten Wirt-Gast-Systemen zu gelangen. Diese Einlagerungsverbindungen konnten auf vielerlei Art charakterisiert werden und es zeigte sich beispielsweise, dass die thermochemische Reaktivität eingelagerter Zinnsulfide und -chloride deutlich höher liegt als die der reinen Verbindungen.

Weiterhin ist es gelungen, sechzehn verschiedene Tenside, deren lyotrope Phasen sich als Strukturdirektor eignen, darzustellen und ausführlich zu charakterisieren.

# Danke

Mein größter Dank geht an Prof. Dr. Michael Fröba, der immer ein offenes Ohr hatte, für das gestellte Thema, seinen Rat und seine Betreuung.

Weiterhin danke ich meinen Kollegen, namentlich Felix Brieler, Dr. Daniela Kempe, Dr. Ralf Köhn, Dr. Olaf Muth, und Dr. Michael Tiemann für die ausgesuchte Atmosphäre in allen Lebenslagen.

Ein großer Dank an Uta Sazama, deren Wissen unentbehrlich für diese Arbeit war.

Dr. Peter Klar und Dr. Limei Klar sei gedankt für die zahlreichen Raman- und ESR-Messungen, die mich ein großes Stück weiter gebracht haben.

Unseren B-Teil-Praktikanten Sandra Obaid und Stephan Hauschild danke ich für ihren Einsatz, ebenso wie unserer Auszubildenden “Ullike” Ulrike Baade.

Vielen Dank an das HASYLAB für die gewährte Messzeit, speziell an den Beamlines A2, E4, X1 und den Betreuern Dr. Markus Tischer, Dr. Edmund Welter und Dr. Nils Haack.

Ebenfalls für die Bereitstellung der Messzeit und die hervorragende Betreuung danke ich SuperACO und Stanford SSRL, Anne-Marie Flank sowie Jeff Moore.

Robert Meinecke danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Eric Prouzet sei gedankt für sein Interesse und die fruchtbaren Diskussionen in Banff.

Ein großer Dank für das Erleichtern des Einlebens in Gießen gebührt Ansgar Dülmer, Thomas Saalmann, Dr. Wolfgang Herrendorf, Dr. Michael Serafin, Petra Grundmann und Marie-Luise Wolff sowie Vivian Rebbin und Holger Huwe.

Der besondere Dank geht an Ansgar Dülmer für umfassende kristallographische Lebensberatung und vieles mehr ;-)