

Arten mehr oder weniger Raum beanspruchender Kristallreaktionen und regt entgegen bisheriger Vorbehalte ihre Durchführung und praktische Verwertung an.

Eingegangen am 23. April,
veränderte Fassung am 6. August 1996 [Z 9065]

Stichworte: Festkörperreaktionen • Isomerisierungen • Kraftmikroskopie • Phasenumwandlungen

- [1] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, F. I. Sonntag, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2000; G. M. J. Schmidt, *ibid.* **1964**, 2014.
- [2] G. Kaupp, *Adv. Photochem.* **1995**, 19, 119; in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: J. E. D. Davies, J. A. Ripmeester), Elsevier, Oxford, **1996**, S. 381.
- [3] V. Enkelmann, G. Wegner, K. Novak, K. B. Wagoner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10390; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 240, 121.
- [4] G. Kaupp, J. Schmeyer, M. Haak, T. Marquardt, A. Herrmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 276, 315.
- [5] Anderslautende Angaben bei der [2+2]-Photodimerisierung von α -Zimtsäure [3] konnten von uns nicht reproduziert werden: G. Kaupp, M. Haak, Vortrag auf der Incom'96, Düsseldorf, 26. März 1996; hierüber wird in Kürze ausführlich berichtet werden.
- [6] $P2_1/c$; $a = 6.241$, $b = 12.303$, $c = 12.113$ Å, $\beta = 95.75^\circ$, $Z = 4$, $V = 934$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.239$ g cm⁻³, 1659 gemessene Reflexe, davon 1324 beobachtet mit $F > 4.0 \sigma(F)$, $R = 0.0428$, $R_w = 0.0719$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-119“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [7] J. Bregman, K. Osaki, G. M. J. Schmidt, F. I. Sonntag, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2021.
- [8] S. M. Aldoshin, M. V. Alfimov, L. O. Atovmyan, U. F. Kaminsky, V. F. Razumov, A. G. Rachinsky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 108, 1.
- [9] G. Kaupp, E. Jostkleigrewe, H. J. Herrmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 435.
- [10] H. G. Voelz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 688; U. Hezel, *ibid.* **1973**, 85, 334 bzw. **1973**, 12, 298.
- [11] Solange die Produktmoleküle 2 noch nicht in ihrem eigenen Kristallgitter geordnet sind, sondern in dem umgebenden von 1 vorliegen, muß bei kürzerwelliger Anregung mit ihrer Photorückreaktion gerechnet werden. Erst kristallines 2 ergibt ausschließlich die Photodimerisierung zum Cyclobutanderivat [9].
- [12] Wegen fehlender Lichtabsorption durch das kristalline Produkt 2 bei 365 nm kann dessen [2+2]-Dimer nicht gebildet werden. Belichtung (4 h) mit einem 150-W-Hanau-Hg-Hochdruckbrenner durch ein Wertheimer-UVW-55-Bandpaßfilter (Isolierung des 365-nm-Lichts bei 2.8% Anteil von 334-nm-Licht (% Transmission < 1 bei 315 nm und < 1 bei 410 nm)) in einer Pulverküvette führt bei 1 zur weitgehenden Verschiebung des diffusen Reflexionsspektrums auf die Kurve b in Abb. 1, während die Breitbandbelichtung ($\lambda > 300$ nm) von kristallinem 2 zur Abnahme langwelliger Absorption und zum Aufbau einer Bande des Photodimers [9] bei 266 nm führt.
- [13] G. Kaupp, *GIT Fachz. Lab.* **1993**, 37, 284, 581, zit. Lit. (englische Übersetzung im WWW unter <http://kaupp@kaupp.chemie.uni-oldenburg.de>); *Angew. Chem.* **1992**, 104, 606, 609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 592, 595; G. Kaupp, J. Schmeyer, *ibid.* **1993**, 105, 1656 bzw. **1993**, 32, 1587.
- [14] Die Verbindungen 1 und 2 schmelzen bei 92.8 bzw. 118.2 °C. Ihre Schmelzenthalpien betragen nach der DSC-Analyse (40–150 °C; 20 K pro min) $\Delta H_{\text{fu}} = 19.6$ bzw. 25.4 kJ mol⁻¹. Nach dem Erstarren von 1 tritt eine neue Phase mit Schmp. 73.4 °C und $\Delta H_{\text{fu}} = 18.7$ kJ mol⁻¹ auf, ohne daß laut ¹H-NMR-Analyse eine chemische Veränderung eingetreten ist. Das Zustandsdiagramm von 1/2 ist kompliziert: Zwischen den Eutektika bei 67 und 114 °C gibt es abhängig vom Mischungsverhältnis noch mehrere endotherme Peaks im DSC (besonders prominent bei 80 und 101 °C), die noch nicht zuverlässig gedeutet werden können. Flüssigkeiten wurden auch durch mikroskopische Betrachtung von Verreibungen aus 1 und 2 ausgeschlossen.
- [15] S. K. Kearsley, G. R. Desiraju, *Proc. R. Soc. A* **1985**, 397, 157.
- [16] Die aus Abb. 1 bei ungefähr diagonalen Lage des Chromophors mit der Lambert-Beer-Beziehung und $\epsilon_{\text{max}} \approx 15000$ L mol⁻¹ cm⁻¹, $d = 1.239$ g cm⁻³ abgeleiteten 90%-Lichteindringtiefen umfassen bei 302, 313, 334 nm weniger als 100 Doppelschichten, bei 365 nm 370 Doppelschichten.

Gezielte Strukturierung von Iod mit mikroporösem SiO₂ **

Gernot Wirnsberger, Harald P. Fritzer, Alois Popitsch, Gianpietro van de Goor und Peter Behrens*

Maßgeschneiderte Wirtverbindungen mit abgestimmten Topologien und angepaßten Oberflächeneigenschaften sind eine wichtige Voraussetzung für die supramolekulare anorganische Wirt-Gast-Chemie^[1]. Wie wir hier zeigen, lassen sich die Wechselwirkungen zwischen Iodmolekülen durch deren topotaktische Insertion in ausgewählte kristalline poröse Materialien, welche für die Anordnung der Gastkomponente eine strukturdirigierende Rolle übernehmen gezielt steuern.

Da die Poren von Zeolithen vielen Ionen und Molekülen zugänglich sind, können diese Materialien in technischen Anwendungen wie der Katalyse oder Sorption eingesetzt werden und ermöglichen eine vielfältige Wirt-Gast-Chemie. In den wohldefinierten, einheitlich aufgebauten Hohlräumen der Alumosilicat-Zeolithe können anorganische Cluster mit speziellen elektronischen^[2] oder magnetischen^[3] Eigenschaften stabilisiert werden. Allerdings tritt bei Zeolithen als Wirtverbindungen ein inhärentes Problem auf: Der Aufbau aus [AlO₄/2]⁻ und [SiO₄/2]-Tetraedern bedingt eine negative Ladung des Gerüsts, die von den eingeschlossenen Verbindungen oder von zusätzlich vorhandenen Gastkationen kompensiert werden muß. Daher werden die Eigenschaften der Gastkomponenten immer auch von ionischen Wechselwirkungen mit der Matrix oder den Gastkationen beeinflusst.

Wir verwenden zur Strukturierung der Gastkomponente^[4] nicht Zeolithe, sondern Porosile^[5]. Die Strukturen dieser mikroporösen Materialien sind denen der Zeolithe ähnlich; ihre Gerüste bestehen aus [SiO₄/2]-Tetraedern, die allseitig über Ecken verknüpft sind, d. h. ein Porosil-Gerüst ist aus neutralem SiO₂ zusammengesetzt. Porosile werden unter milden solvothermischen Bedingungen hergestellt, wobei die zur Bildung einer gewünschten Struktur notwendigen organischen Moleküle in den Hohlräumen des kristallisierenden SiO₂-Gerüsts eingeschlossen werden^[6]. Die organischen Moleküle können nach der Synthese durch Calcinierung (Behandlung bei hoher Temperatur) oxidativ vollständig entfernt werden. Zurück bleibt eine (thermodynamisch metastabile^[7]) mikroporöse SiO₂-Modifikation, deren leere Hohlräume nun mit anderen Molekülen gefüllt werden können. Bei diesen Einschlußverbindungen mit Porosilen als Wirt- sowie neutralen Verbindungen als Gastkomponenten sind die Wechselwirkungen auf schwache van-der-Waals-Kräfte beschränkt. Die Hohlraumstruktur des porösen Wirtgerüsts bestimmt somit die geometrische Anordnung der Gastkomponenten und begrenzt die elektronische Wechselwirkung zwischen diesen. Insertionsverbindungen des Iods sind – weil Änderungen

[*] Prof. Dr. P. Behrens, Dr. G. van de Goor
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München
Telefax: Int. +89/5902-578
E-mail: pbe@anorg.chemie.uni-muenchen.de
Dipl.-Ing. G. Wirnsberger, Prof. Dr. H. P. Fritzer
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Technische Universität
A-8010 Graz (Österreich)
Dr. A. Popitsch
Institut für Anorganische Chemie
Karl-Franzens-Universität
A-8010 Graz (Österreich)

[**] Ein Teil dieser Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Be 1664/1–2) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A. M. Schneider danken wir für Hilfe bei der Erstellung der Abbildungen.

der elektronischen Eigenschaften direkt an den Farben der Verbindungen zu erkennen sind – ein besonders eindrucksvolles Beispiel für dieses Prinzip.

Als Wirtverbindungen dienen Porosile mit null-, ein-, zwei- oder dreidimensionalen Hohlraumssystemen: Deca-dodecasil 3 R (DDR^[8]), silica-ZSM-22 (TON), silica-Ferrierit (FER) bzw. Silicalit-1 (MFI); ihre Hohlraum- und Kanalsysteme sind in Abbildung 1 dargestellt. Diese Wirtverbindungen eignen sich wegen

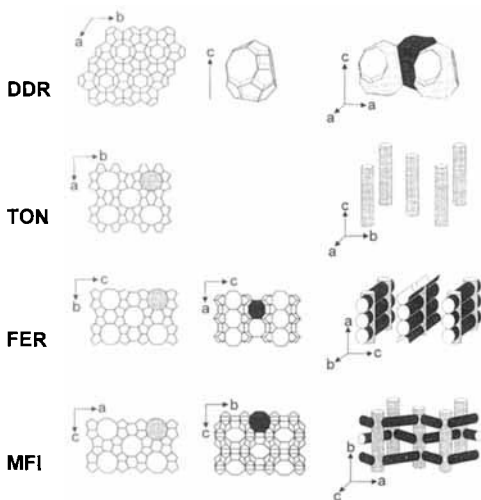


Abb. 1. Strukturen der Wirtssysteme (Sauerstoffatome sind nicht eingezeichnet): Für DDR ist links die Ansicht auf die Pentagondodekaederschichten gegeben. Zwischen diesen in einer ABCABC-Folge gestapelten Schichten befinden sich die für diese Struktur charakteristischen Käfige (Mitte), wobei jeder Käfig von drei weiteren, im Winkel von 120° zueinander stehenden Käfigen umgeben ist (rechts). Für die übrigen Porosile sind Ansichten entlang der Kanäle (links und Mitte) und der jeweiligen Hohlraumstruktur (rechts) gegeben.

der ähnlichen Abmessungen ihrer Kanalsysteme besonders dazu, die Auswirkungen der unterschiedlichen Dimensionalitäten auf die Wechselwirkung zwischen den Iodmolekülen zu studieren. Abbildung 2 gibt die Farben der durch die Einlagerung des Iods erhaltenen Iod-Porosil-Composite wider. Die Farbe des Iods im DDR ist wie die des gasförmigen Iods violett, ein Hinweis darauf, daß die Iodmoleküle isoliert in einem gasähnlichen Zustand vorliegen. Beim TON hingegen, bei dem die eindimensionale Kanalstruktur Wechselwirkungen zwischen den Iod-

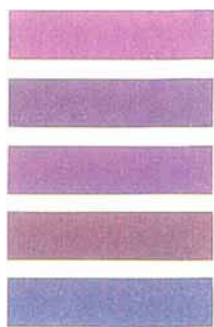


Abb. 2. Farben der Iod-Porosil-Composite im Vergleich mit der von festem Iod (von oben nach unten): Iod im DDR, Iod im TON, Iod im FER, Iod im MFI, festes Iod.

molekülen in einer Dimension ermöglicht, ist die Farbe violett-dunkelblau und damit jener von Iod-Stärke-Verbindungen ähnlich^[9]. Iod in der zweidimensionalen Hohlraumstruktur des FER hat eine Mischfarbe, die zwischen denen des Iods im DDR und im TON liegt. Liegen dreidimensionale Wechselwirkungen vor, allerdings regelmäßig unterbrochen vom MFI-Silicat-Gerüst, so weist Iod eine rotbraune Farbe auf, die der des flüssigen Iods ähnlich ist.

Diese optischen Eindrücke lassen sich UV/Vis-spektroskopisch quantifizieren. Die für die Farbe verantwortlichen Absorptionen im sichtbaren Bereich ändern sich in charakteristischer Weise (Abb. 3). Das Spektrum des

Iods im DDR weist eine relativ starke Bande bei 518 nm und eine schwächere bei 688 nm auf. Die Lagen der Bandenmaxima stimmen mit jenen überein, die beim reinen, gasförmigen Iod gemessen werden. Sie sind auf den $B \leftarrow X$ - (518 nm) bzw. den $A \leftarrow X$ -Übergang (688 nm) zurückzuführen^[10]. Der gasähnliche Zustand des Iods läßt sich auch aus der Zusammensetzung^[11a] der Einschlußverbindung folgern, aus der hervorgeht, daß jeder Käfig des DDR von genau einem Iodmolekül besetzt ist und die Moleküle daher voneinander isoliert sind^[11b].

Im Unterschied zur Hohlraumstruktur des DDR wird durch die eindimensionalen Kanäle im TON eine Wechselwirkung zwischen den Iodmolekülen in Richtung der Kanalachse ermöglicht. Dieser Übergang von isolierten Molekülen zu solchen, die Glieder einer (im Grenzfall) unendlichen Kette sind, sollte zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden zu größeren Wellenlängen führen^[12]. In der Tat wird für das Iod im TON eine Verschiebung des $B \leftarrow X$ -Übergangs um 22 nm auf 540 nm festgestellt. Zudem weist das Spektrum eine breite Schulter im Bereich des $A \leftarrow X$ -Übergangs auf, auf welche die dunkelblaue Farbe dieser Verbindung zurückzuführen ist. Die Änderung der elektronischen Struktur durch die kettenförmige Anordnung der Iodmoleküle (erzwungen durch die Schablonenwirkung des TON-Gerüsts) äußert sich also nicht nur in einer Verschiebung der Bandenmaxima zu größeren Wellenlängen, sondern auch in einer Änderung der Intensitäten, d.h. der Übergangswahrscheinlichkeiten.

Eine stärkere Iod-Iod-Wechselwirkung wäre bei Einlagerung des Iods in die zweidimensionale Hohlraumstruktur des FER zu erwarten. Laut elektronischem Spektrum ist die geometrische Restriktion durch die Wirtverbindung allerdings zu groß, um die Bildung einer zweidimensionalen (regelmäßig von SiO_2 durchsetzten) Schichtstruktur zu ermöglichen. Das Doppelmaximum in der größten Absorptionsbande deutet auf das Vorliegen zweier Iodspezies hin, von denen eine in einem gasähnlichen Zustand vorliegt (Maximum bei 519 nm). Für das zweite Maximum (537 nm) findet – ähnlich wie beim Iod im TON – eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen statt.

Die Tendenz der Iodmoleküle, das freie Volumen unter Maximierung der intermolekularen Wechselwirkungen zu nutzen, wird am Beispiel der Wirtverbindung MFI besonders deutlich: Dies ist nicht nur aus der größten Iodkonzentration ersichtlich^[13], sondern auch aus dem UV/Vis-Spektrum, das eine erhöhte Intensität im Bereich von 400 bis 260 nm aufweist, also in jenem Spektralbereich, in dem auch beim flüssigen Iod die stärksten Absorptionen vorliegen^[14].

Durch die Raman-Spektren aus Abbildung 4 werden die aus den UV/Vis-Spektren gewonnenen Ergebnisse bestätigt und erweitert: Die Bande für das in der DDR-Wirtverbindung eingeschlossene Iod ähnelt mit 208 cm^{-1} der des Iodgases (213 cm^{-1}), was für den gasähnlichen Zustand des inserierten Iods spricht. Bei den durch das TON-Gerüst kettenförmig ange-

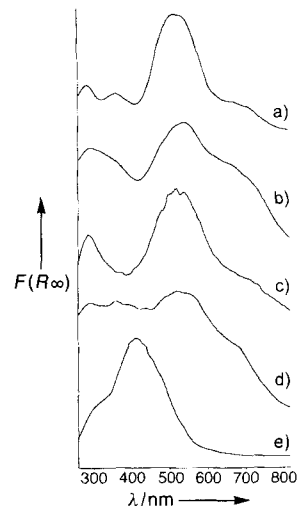


Abb. 3. UV/Vis-Spektren (umgerechnet in Kubelka-Munk-Funktionen $F(R_\infty)$) der Iod-Porosil-Composite und des festen Iods: a) Iod im DDR, b) Iod im TON, c) Iod im FER, d) Iod im MFI, e) festes Iod.

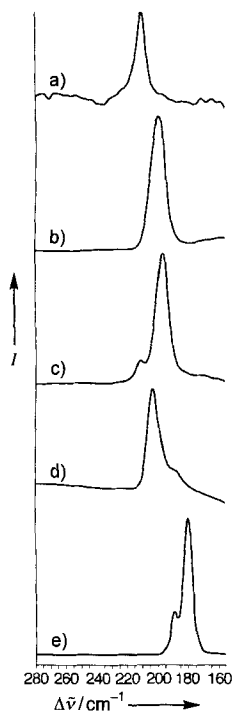


Abb. 4. Raman-Spektren der Iod-Porosil-Composite und des festen Iods: a) Iod im DDR, b) Iod im TON, c) Iod im FER, d) Iod im MFI, e) festes Iod; I in willkürlichen Einheiten.

derum kettenförmig angeordnetes Iod zurückgeführt. Das Signal weist eine breite Schulter bei 188 cm^{-1} auf; diese ist Iodmolekülen zuzuordnen, die noch intensivere Wechselwirkungen eingehen. Die einzigen Bereiche, in denen dies möglich ist, sind die kugelförmigen Hohlräume, die sich an den Schnittpunkten der Kanalstrukturen befinden. Diese bieten einerseits wegen ihrer Größe (Durchmesser ca. 9 Å) die Möglichkeit, jeweils mehrere Iodmoleküle aufzunehmen, andererseits können die in ihnen lokalisierten Moleküle durch die Zehnerringfenster hindurch mit den Molekülen in den Kanälen wechselwirken. Interessant ist, daß in Raman-Spektren von flüssigem Iod breite Banden im Bereich von $175\text{--}185\text{ cm}^{-1}$ auftreten, die $(\text{I}_2)_n$ -Molekülclustern zugeschrieben werden^[16].

Laut unseren Untersuchungen an den durch topotaktische Reaktionen entstandenen Iod-Insertionsverbindungen lassen sich über die Einschränkung der geometrischen Anordnung der Iodmoleküle die elektronischen Eigenschaften der Gastkomponenten gezielt steuern.

Experimentelles

Die Synthesen der Porosile TON, FER und MFI wurden wie in der Literatur beschrieben durchgeführt [17]. Neue Synthesemethode für DDR: Eine Mischung aus Flußsäure, Wasser, Ammoniumfluorid, 1-Aminoadamantan und SiO_2 (Cabosil M-5, Fluka) im Molverhältnis $0.15:20:1:0.15:1$ wurde 21 Tage in einem mit Teflon ausgekleideten Autoklaven bei 433 K gehalten. Nach dem Abkühlen des Autoklaven an Luft wurde das grobkristalline Produkt abfiltriert, mit 2 M NaOH zum Entfernen amorpher Gerüststände gereinigt und anschließend mit H_2O neutral gewaschen. Die eingeschlossenen organischen Moleküle wurden durch Calcinierung entfernt. Dazu wurden die Porosile an Luft innerhalb von zwei Tagen bis zur maximalen Calciniertemperatur (DDR, TON, FER: 1123 K ; MFI: 923 K) erhitzt, zwei Tage bei dieser Temperatur gehalten und anschließend innerhalb eines Tages abgekühlt. Die Insertion des Iods in die Porosile erfolgte über die Gasphase in Autoklaven bei 433 K . Nach einer Reaktionszeit von vier Tagen können die Iod-Porosil-Verbindungen, die das Iod ab ca. 313 K wieder desorbieren und bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil sind, entnommen werden.

Aufnahme der UV/Vis-Spektren in diffuser Reflexion (Gerät: Beckmann DK-2A), Quarzpulver als Verdünnungsmittel und Referenz; Aufnahme der Raman-Spektren mit einem FT-Raman-Gerät (Nicolet FT-Raman 910); die 1064 nm -Linie eines Nd:YAG-Lasers diente zur Anregung. Es wurden jeweils 200 Scans aufgenommen; die verwendete Laserleistung betrug 200 mW für die Insertionsverbindungen und 20 mW für festes Iod.

Eingegangen am 3. Juni 1996 [Z 9184]

Stichworte: Iodverbindungen • Siliciumverbindungen • Wirt-Gast-Chemie • Zeolithanaloga

- [1] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505–2539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328–2361.
- [2] G. D. Stucky, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, *40*, 99–178; G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 373–390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 359–376; G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 612–649; G. A. Ozin, S. Özkar, *ibid.* **1992**, *4*, 11–22; G. A. Ozin, *ibid.* **1994**, *6*, 71–76; N. Herron, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, *21*, 283–298; P. Behrens, G. D. Stucky in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: G. Alberti, T. Bein), Pergamon, Oxford, S. 721–772.
- [3] P. P. Edwards, L. J. Woodall, P. A. Anderson, A. R. Armstrong, M. Slaski, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 305–312; V. I. Srdanov, N. P. Blake, D. Markgraber, H. Metiu, G. D. Stucky, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *85*, 115–144.
- [4] G. van de Goor, Dissertation, Universität Konstanz, **1995**; P. Behrens, G. van de Goor, M. Wark, A. Trnoska, A. Popitsch, *J. Mol. Struct.* **1995**, *348*, 85–90.
- [5] Zur Einteilung und Nomenklatur dichter und mikroporöser Silicatmodifikationen siehe: F. Liebau, H. Gies, R. P. Gunawardane, B. Marler, *Zeolites* **1986**, *6*, 373–377.
- [6] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756–768.
- [7] I. Petrovic, A. Navrotsky, M. E. Davis, S. I. Zones, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1805–1813; A. Navrotsky, I. Petrovic, Y. Hu, C.-Y. Chen, M. E. Davis, *Micropor. Mater.* **1995**, *4*, 95–98; N. Y. Henson, A. K. Cheetham, J. D. Gale, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1647–1650.
- [8] Diese Abkürzungen entsprechen den von der International Zeolite Association vorgeschlagenen Richtlinien zur Benennung von Zeolithen und zeolithähnlichen Materialien. Siehe: W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4. Aufl., Butterworth-Heinemann, London, **1996**; *Zeolites* **1992**, *12*, 451–653.
- [9] Es sei darauf hingewiesen, daß die Insertionsverbindung des Iods im TON hinsichtlich ihrer Farbe und der Dimensionalität der Wirtverbindung zwar Ähnlichkeiten zu den Iod-Stärke- und Iod-Cyclodextrin-Einschlußverbindungen aufweist, sich allerdings chemisch unterscheidet: Im TON konstituieren sich die Ketten aus neutralen Iodmolekülen, während die Iodketten in den Iod-Stärke-Verbindungen und ihren Derivaten eine negative Gesamtladung aufweisen: R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3322–3328; W. Saenger, *Naturwissenschaften* **1984**, *71*, 31–36.
- [10] Für eine ausführliche Beschreibung der Übergänge sowie des Termschemas von gasförmigem Iod siehe: R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 288–309, zit. Lit.
- [11] a) Aus der Thermogravimetrie ergeben sich folgende Zusammensetzungen (Gerät: Mettler TA 2, Heizgeschwindigkeit: 10 K min^{-1} , Referenz: Al_2O_3 , Tiegelmaterial: Al_2O_3 , Atmosphäre: Ar, Strömungsgeschwindigkeit: 5 L h^{-1}): DDR: $120\text{ SiO}_2 \cdot 6.0\text{ I}_2$, TON: $24\text{ SiO}_2 \cdot 1.2\text{ I}_2$, FER: $36\text{ SiO}_2 \cdot 3.2\text{ I}_2$, MFI: $96\text{ SiO}_2 \cdot 11.5\text{ I}_2$. b) Das freie Volumen der Käfige beträgt 350 Å^3 und bietet damit genügend Platz zur Aufnahme weiterer Moleküle. Laut Modellierungsstudien, die in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt wurden, ist die Besetzung mit einem zweiten Molekül pro Käfig energetisch ungünstiger als eine einfache Besetzung. Der sich aus den Modellierungsstudien ergebende kürzeste intermolekulare Iod-Iod-Abstand beträgt ca. 5.5 Å und liegt damit deutlich über dem doppelten van-der-Waals-Radius von 4.3 Å (A. M. Schneider, P. Behrens, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [12] J. K. Burdett, *Prog. Solid State Chem.* **1984**, *15*, 173–255.
- [13] Bei Normierung der Iodkonzentrationen auf Moleküle pro 1000 Å^3 ergeben sich folgende Werte: DDR: 0.886, TON: 0.989, FER: 1.63, MFI: 2.15.
- [14] M. Yao, N. Nakamura, H. Endo, *S. Phys. Chem.* **1988**, *157*, 569–573.
- [15] B. V. Shanabrook, J. S. Lannin, *Solid State Commun.* **1981**, *38*, 49–52.
- [16] R. J. Magaña, J. S. Lannin, *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 3819–3823.
- [17] J.-L. Guth, H. Kessler, J. M. Higel, J. M. Lamblin, J. Patarin, A. Seive, J. M. Chezeau, R. Wey, *ACS Symp. Ser.* **1989**, *398*, 176–195; A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garces, M. M. Olken, *Nature* **1993**, *365*, 239–242; J. Patarin, M. Souillard, H. Kessler, J.-L. Guth, J. Baron, *Zeolites* **1989**, *9*, 397–404.