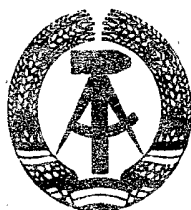


(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **207 185**

Int.Cl.³ 3(51) C 01 B 33/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B/ 2376 048

(22) 23.02.82

(44) 22.02.84

- (71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD; DD;
(72) ROSCHER, WOLFGANG, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
BERGK, KARL-HEINZ, DOZ. DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.; PILCHOWSKI, KURT, DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.;
SCHWIEGER, WILHELM, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;
WOLF, FRIEDRICH, PROF. DR. HABIL. DIPL.-CHEM.; FUERTIG, HELMUT, DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.;
HAEDICKE, UDO, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; HOESE, WERNER, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; KRUEGER,
WOLFGANG, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; CHOJNACKI, KARL-HEINZ, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM., DD
(73) siehe (72)
(74) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD PATENTABTEILUNG 4400 BITTERFELD

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOCHKIESEL- SÄUREHALTIGEN ZEOLITHEN II

(57) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von kristallinen hochkieselsäurehaltigen Zeolithen. Dabei wird ein Reaktionsgemisch — bestehend aus Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid und Wasser — unter Zusatz von Ammoniak bei erhöhter Temperatur unter Druck kristallisiert. Die Kristallisationsprodukte können in reiner Form oder im Gemisch mit anderen Substanzen als Füllstoff, Adsorbens, Ionenaustauscher und Katalysator bzw. Katalysatorträger Anwendung finden.

237604 8

22 85

WP G 01 B/237/604/8

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von hochkieselsäurehaltigen Zeolithen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen hochkieselsäurehaltigen Zeolithen mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis > 10 , die sowohl in reiner Form als auch in Mischungen mit verschiedenen anorganischen Materialien als Füllstoff, Adsorbens, Ionenaustauscher, Katalysator oder Katalysatorträger Verwendung finden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Siliziumreiche Zeolithe, wie z.B. die Typen Y, Erionit und Mordenit, haben Anwendung in Katalysatorsystemen zur Kohlenwasserstoffumwandlung gefunden. Ungünstig ist jedoch, daß für diese Anwendungen eine Modifizierung der Zeolithe durch Ionenaustausch und/oder Imprägnierung vorgenommen werden muß. Weiterhin werden durch die große Anzahl acider Zentren, hervorgerufen durch die eingebauten Aluminiumgitterbausteine, Reaktionen ausgelöst, die zu einer Inaktivierung der Zeolithe führen. In den letzten Jahren wurden deshalb hochkieselsäurehaltige Zeolithe entwickelt, z.B. die der ZSM-Serie, die diese nachteiligen Eigenschaften nicht besitzen. Weitere Vorteile dieser hochkieselsäurehaltigen Zeolithe gegenüber den oben genannten sind die erhöhte Thermostabilität, die verbesserte Standfestigkeit, der für bestimmte katalytische Kohlenwasserstoffumwandlungen günstige

Porendurchmesser von 0,5 bis 0,6 nm und die als hydrophob bezeichneten Oberflächen.

Die hochkieselsäurehaltigen Zeolithe werden nach der herkömmlichen Synthesetechnik aus einem Reaktionsgemisch, bestehend aus mindestens einer Quelle für Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid und Wasser in Gegenwart von organischen Kationen, meist Ammonium- oder Phosphoniumionen bzw. deren Vorprodukten, hergestellt. Das Reaktionsgemisch wird bei erhöhter Temperatur unter Eigendruck bis zur Bildung entsprechender Zeolithkristalle gehalten. Die entstehenden hochkieselsäurehaltigen Zeolithe werden dann von der Mutterlauge abgetrennt und nach bekannten Verfahren aufgearbeitet.

Als organische Kationen bzw. deren Vorprodukte werden für die Synthese der hochkieselsäurehaltigen Zeolithe bevorzugt die in Tabelle 1 angeführten organischen Verbindungen verwendet.

Tabelle 1: Bevorzugt verwendete organische Verbindungen zur Herstellung hochkieselsäurehaltiger Zeolithe

Organische Verbindung	Zeolith	Literatur
Cholin	ZSM-4	DE-OS 2 615 065
Pyrrolidon		
Tetrapropylammonium- verbindungen	ZSM-5	US-PS 3 702 586
Diamine ($C_2 - C_{20}$)	ZSM-5	DE-OS 2 817 576
Tetrapropylphosphonium- verbindungen	ZSM-5	DE-OS 2 817 577
primäre n-Alkylamine	ZSM-5	DE-OS 2 442 240
1,4-Dimethyl-1,4-diazonia- 2,2,2-bicyclooctan	ZSM-10	US-PS 3 692 470
Tetrabutylammonium- bzw. -phosphoniumverbindungen	ZSM-11	US-PS 4 112 056
tertiäres Alkylamin und n-Alkylsulfat	ZSM-12	US-PS 3 832 449

(Fortsetzung von Tabelle 1)

Organische Verbindung	Zeolith	Literatur
2-(Hydroxyalkyl)-trialkyl- ammoniummethylen-diamin oder Pyrrolidin	ZSM-21	US-PS 4 076 842
Cholin	ZSM-34	DE-OS 2 749 024
Tetramethylammonium- verbindungen	Alpha	US-PS 3 308 069
Tetraethylammonium- verbindungen	Beta	US-PS 3 308 069
Tetraalkylammonium- verbindungen	Zeta-1	DE-OS 2 548 697
Tri-n-Alkylamin und Alkyl- alkohol	Zeta-3	DE-OS 2 643 929
Tetraalkylammonium- oder -phosphoniumverbindungen	AMS-1 B	DD-PS 136 831

Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß die bekannten Herstellungsverfahren einen wesentlichen Nachteil besitzen: Die verwendeten organischen Zusätze, vorwiegend Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen bzw. deren Vorprodukte, stellen sehr komplexe Verbindungen dar und sind auf Grund dessen technologisch aufwendig herzustellen. Dies wirkt sich in Anbetracht der notwendigen Mengen kostengünstig auf die Herstellungsverfahren hochkieselsäurehaltiger Zeolithe aus.

Ebenso würde der Zusatz von primären Aminen als Vorprodukt der Alkylammoniumkationen zur Reaktionsmischung, wie es die DE-OS 2 442 240 beschreibt, zur Verteuerung der gewünschten Endprodukte führen, da die Herstellung, Auftrennung und Reinigung der primären Amine spezielle Verfahren erfordert und somit kostensteigernd wirkt.

In der DE-OS 2 913 552 wird ein Verfahren zur Herstellung von hochkieselsäurehaltigen Zeolithen beschrieben, das auf der kombinierten Verwendung von einem primären Alkohol ROH ($R = C_1 - C_5$) und Ammoniak basiert. Dieses gegenüber den in Tabelle 1 aufgeführten Verfahren verbesserte Verfahren ersetzt die Verwendung der kosten- und arbeitsaufwendigen Amin- bzw. Ammoniumprodukte durch die billigeren Substanzen Alkohol und Ammoniak. Nachteilig ist jedoch auch weiterhin die Notwendigkeit, eine organische Komponente (in diesem Fall einen primären Alkohol) der Reaktionsmischung als Strukturlenker zuzusetzen, da die Verwendung von organischen Substanzen in anorganischen Verfahren erhöhte Anforderungen an die Sicherheitstechnik stellt.

Nach dem in der DE-OS 2 704 039 beschriebenen Verfahren können hochkieselsäurehaltige zeolithische Molekularsiebe aus Reaktionsgemischen erhalten werden, die frei von organischen und/oder N-haltigen Komponenten sind. Die entstehenden Produkte sind jedoch nicht mit den hochkieselsäurehaltigen Zeolithen der ZSM-Serie oder ähnlichen Zeolithen (Ultrasil, Fu, Ny) identisch, da sie über andere Oberflächeneigenschaften verfügen, die durch IR-Analyse charakterisiert werden können. Die Einsatzmöglichkeiten, z.B. als Adsorbens oder Katalysator, dieser Produkte sind aufgrund dieses Eigenschaftsbildes stark eingeschränkt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von hochkieselsäurehaltigen Zeolithen mit einem SiO_2/Al_2O_3 -Molverhältnis > 10 aufzufinden, das technisch einfach durchzuführen und kostengünstig ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen hochkieselsäurehaltigen Zeolithen mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis > 10 durch den Einsatz von technisch leicht zugänglichen Stoffen mit strukturlenkenden Eigenschaften zu finden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zur Herstellung von hochkieselsäurehaltigen Zeolithen mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis > 10 eine wäßrige Reaktionsmischung bei erhöhter Temperatur unter Druck eine für die Kristallisation notwendige Zeit gehalten wird, wobei die wäßrige Reaktionsmischung aus mindestens einer Quelle für Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxid, mindestens einer Quelle für Aluminiumoxid, mindestens einer Quelle für Siliziumdioxid und aus Ammoniak besteht.

Als Quelle können z.B. dienen:

- für Alkali- bzw. Erdalkalimetalloxid Alkali- bzw. Erdalkalimetallhydroxide und/oder Alkali- bzw. Erdalkalimetallsalze,
 - für Aluminiumoxid hydratisiertes oder hydratisierbares Aluminiumoxid, Aluminate und/oder Aluminiumsalze,
 - für Siliziumdioxid pyrogene oder Fällungskieselsäure, Kieselsäuresole, Silikagele, Alkalimetallsilikate und/oder Alumosilikate,
 - für Ammoniak Ammoniak im Gaszustand oder in wäßriger Lösung.
- Die Vermischung der Komponenten kann diskontinuierlich in dem zur Reaktion vorgesehenen Gefäß oder aber kontinuierlich in einem der Kristallisation vorgelagerten Schritt erfolgen.

Typische Reaktionsbedingungen für die Synthese der hochkieselsäurehaltigen Zeolithe, entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren, sind eine Zusammensetzung der Reaktionsmischung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxide, von

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	= 15 bis 300
$\text{M}_{2/n}\text{O}/\text{SiO}_2$	= 0,05 bis 1,00
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	= 5 bis 200
NH_3/SiO_2	= 0,1 bis 1,0,

wobei M ein Alkali- bzw. Erdalkalimetall und n dessen Wertigkeit bedeuten, eine Kristallisationstemperatur von 80 bis 220 °C, vorzugsweise 150 bis 180 °C, und eine Kristallisationszeit von 5 bis 300 h, wobei die Kristallisation unter Eigendruck durchgeführt wird. Die entstehenden hochkieselsäurehaltigen Zeolithkristalle werden dann von der Mutterlauge abgetrennt und aufgearbeitet. Hierzu zählen dem Fachmann bekannte Verfahren der Trocknung, Verfahren zur Entfernung des Ammoniaks aus den hochkieselsäurehaltigen zeolithischen Produkten, Verfahren des Ionenaustausches, Verfahren der Beladung oder Imprägnierung mit speziellen, z.B. für katalytische Prozesse erwünschten Metallspecies und Verfahren zur Verformung dieser Produkte.

Die nach dem angeführten Verfahren erhaltenen Produkte sind frei von organischen Bestandteilen, so daß im Kalzinierungsprozeß zur Entfernung des Ammoniaks aus den Zeolithen keine Verkokungsreaktionen ablaufen können, die eine Kohlenstoffabscheidung zur Folge haben und damit zur Inaktivierung der Zeolithe führen.

Die erhaltenen kristallinen hochkieselsäurehaltigen Zeolithe sind durch folgende, in Tabelle 2 und 3 angeführten Werte der typischen Röntgenbeugungslinien und IR-Absorptionsbanden charakterisiert.

Tabelle 2: Werte der charakteristischen Röntgenbeugungslinien
der hergestellten hochkieselsäurehaltigen Zeolithe

Netzebenenabstand [$\text{\AA}$]	relative Intensität
1,12 $\pm$ 0,025	st
1,00 $\pm$ 0,025	st
0,387 $\pm$ 0,007	sst
0,383 $\pm$ 0,006	st
0,376 $\pm$ 0,005	st
0,373 $\pm$ 0,005	st
0,366 $\pm$ 0,005	m

st = stark, sst = sehr stark, m = mittel

Tabelle 3: Werte der charakteristischen IR-Absorptionsbanden
der hergestellten hochkieselsäurehaltigen Zeolithe

Absorptionsbande [cm^{-1}]	relative Intensität
440 $\pm$ 3	st
520 $\pm$ 3	st
780 $\pm$ 3	m
1080 $\pm$ 3	sst
1220 $\pm$ 4	sst
1630 $\pm$ 5	m
3440 $\pm$ 6	st
3650 $\pm$ 7	m

st = stark, sst = sehr stark, m = mittel

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Eine wäßrige Lösung, hergestellt aus 10,5 g NaOH, 5,07 g wäßriger NH_4OH -Lösung (ca. 25 Ma.-% NH_3), 100 g eines wäßrigen Natrium-Kieselsäuresols (ca. 30 Ma.-% SiO_2) und 54 g H_2O , wird mit einer Lösung, die aus 50 g H_2O , 10,2 g konz. H_2SO_4 und 2,8 g wäßriger Natrium-Aluminatlösung (ca. 20 Ma.-% Al_2O_3) besteht, vermischt und bis zur Homogenität gerührt. Die Zusammensetzung der so erhaltenen Reaktionsmischung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxide, beträgt:

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 88,4 \\ \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 0,29 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 20,6 \\ \text{NH}_3/\text{SiO}_2 &= 0,17.\end{aligned}$$

Die Reaktionsmischung wird in Stahlautoklaven eingebracht und bei 175 °C unter Eigendruck bis zur Kristallisation gehalten. Nach 8 h wird ein Produkt erhalten, das nach röntgenographischen Standardmethoden bestimmt, ca. 40 Ma.-% ZSM-5 (bezogen auf das in Beispiel 2 beschriebene Produkt) enthält.

Beispiel 2

Die Herstellung der Reaktionsmischung und die Kristallisationsbedingungen entsprechen Beispiel 1. Die Kristallisation wird jedoch erst nach 24 h abgebrochen.

Das erhaltene Produkt ist röntgenographisch fremdphasenfreies ZSM-5. Es besitzt nach einer thermischen Aktivierung von 3 bis 4 h bei 600 °C bei einem Wasserdampfpartialdruck von 80 Pa und Raumtemperatur eine Gleichgewichtsadsorptionskapazität für Wasser von 3,82 Ma.-%. Die maximale Benzenaufnahme bei Raumtemperatur und einem Benzendampfpartialdruck von 2,40 kPa beträgt 8,21 Ma.-%. Das dargestellte Produkt zeigt die in Tabelle 2 und 4 enthaltenen Werte der Röntgenbeugungslinien und die in Tabelle 3 angeführten IR-Absorptionsbanden.

Tabelle 4: Werte der Röntgenbeugungslinien des Kristallisates
von Beispiel 2

Netzebenenabstand [nm]	relative Intensität [%]
1,106	43
0,992	52
0,966	26
0,912	15
0,630	11
0,597	17
0,566	12
0,555	14
0,498	10
0,460	7
0,435	11
0,425	8
0,407	4
0,398	8
0,383	100
0,381	91
0,372	65
0,371	68
0,363	37
0,347	9
0,343	14
0,334	12
0,330	16
0,304	17
0,297	22
0,293	8

Beispiel 3

Entsprechend Beispiel 1 wird eine Reaktionsmischung der Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxide, von

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 88,4 \\ \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 0,29 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 20,6 \\ \text{NH}_3/\text{SiO}_2 &= 0,70\end{aligned}$$

hergestellt und 24 h bei 175 °C kristallisiert. Das Produkt besteht zu 80 Ma.-% aus ZSM-5. Darüber hinaus können amorphe Anteile nachgewiesen werden. Die charakteristischen Röntgenbeugungslinien des Produktes liegen bei 1,11 nm (I = 72 %), 0,99 nm (I = 94 %), 0,383 nm (I = 100 %), 0,372 nm (I = 64 %) und 0,365 nm (I = 55 %).

Die Lagen der IR-Absorptionsbanden entsprechen denen von Beispiel 2. Die Adsorptionsgleichgewichtskapazität beträgt bei Raumtemperatur für Wasserdampf bei 80 Pa 3,60 Ma.-% und für Benzendampf bei 2,40 kPa 8,34 Ma.-%.

Beispiel 4

Eine verdünnte Natrium-Wasserglaslösung wird durch Mischen von 75 g Wasserglas (ca. 28 Ma.-% SiO_2) und 94 g Wasser bereitet. In diese Lösung werden 19,8 g wäßrige NH_4OH -Lösung (ca. 25 Ma.-% NH_3) eingerührt und dann einer Lösung, bestehend aus 114 g H_2O , 2,55 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ und 6,05 g konz. H_2SO_4 langsam unter Rühren zugegeben, so daß eine homogene Reaktionsmischung mit einer Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxide, von

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 93,5 \\ \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 0,09 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 41,5 \\ \text{NH}_3/\text{SiO}_2 &= 0,39\end{aligned}$$

entsteht. Die Kristallisation ist bei einer Temperatur von 175 °C nach 48 h beendet. Das Produkt enthält, bezogen auf die Röntgenintensität des Produktes in Beispiel 2, 85 Ma.-% ZSM-Material.

Röntgen-, IR- und Adsorptionsdaten entsprechen denen aus Beispiel 2.

Beispiel 5

Entsprechend Beispiel 4 wird eine Reaktionsmischung mit der Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxide, von

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 300 \\ \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 0,5 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 100 \\ \text{NH}_3/\text{SiO}_2 &= 0,17\end{aligned}$$

aus 100 g Natrium-Wasserglas (ca. 28 Ma.-% SiO_2), 0,96 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, 5,65 g wäßriger NH_4OH -Lösung (ca. 25 Ma.-% NH_3) und 1,99 g konz. H_2SO_4 hergestellt. Die Kristallisation wird bei 175 °C durchgeführt. Nach 16 h kristallisiert ein Produkt, das 60 Ma.-% ZSM-5 (bezogen auf Beispiel 2) enthält. Darüber hinaus können amorphe Anteile nachgewiesen werden. Die Röntgen- und IR-Daten des ZSM-Anteils entsprechen denen in Beispiel 2.

Die Wasserdampfadsorptionskapazität beträgt bei Raumtemperatur und 80 Pa 3,20 Ma.-%.

Beispiel 6

Entsprechend Beispiel 4 wird eine Reaktionsmischung mit der Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxide, von

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 96 \\ \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 0,12 \\ \text{CaO}/\text{SiO}_2 &= 0,05 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 45,5 \\ \text{NH}_3/\text{SiO}_2 &= 0,56\end{aligned}$$

hergestellt und 22 h der Kristallisation bei 190 °C ausgesetzt. Das erhaltene Produkt besteht zu 75 Ma.-% (bezogen auf Beispiel 2) aus ZSM-5. Des weiteren konnten amorphe und

strukturell unbekannte Schichtsilikatanteile nachgewiesen werden. Die Röntgenbeugungslinien des ZSM-5-Anteils entsprechen denen von Beispiel 2.

237604 8

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von hochkieselsäurehaltigen Zeolithen mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis > 10 , wobei eine wäßrige Reaktionsmischung bei erhöhter Temperatur unter Druck eine für die Kristallisation notwendige Zeit gehalten wird, gekennzeichnet dadurch, daß die wäßrige Reaktionsmischung aus mindestens einer Quelle für Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxid, mindestens einer Quelle für Aluminiumoxid, mindestens einer Quelle für Siliziumdioxid und aus Ammoniak besteht.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Zusammensetzung der Reaktionsmischung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxide, in den Bereichen liegt
- | | | |
|---------------------------------------|---|--------------|
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | = | 15 bis 300 |
| $\text{M}_{2/n}\text{O}/\text{SiO}_2$ | = | 0,05 bis 1,0 |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ | = | 5 bis 200 |
| NH_3/SiO_2 | = | 0,1 bis 1,0. |
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die entstehenden hochkieselsäurehaltigen Zeolithe durch folgende typische Werte der Röntgenbeugungslinien

237604 8

Netzebenenabstand [nm]	relative Intensität
1,12 $\pm$ 0,025	st
1,00 $\pm$ 0,025	st
0,387 $\pm$ 0,007	sst
0,383 $\pm$ 0,005	st
0,376 $\pm$ 0,005	st
0,373 $\pm$ 0,005	st
0,366 $\pm$ 0,005	m

st = stark, sst = sehr stark, m = mittel

und IR-Absorptionsbandenwerte

Absorptionsbande [cm^{-1}]	relative Intensität
440 $\pm$ 3	st
520 $\pm$ 3	st
780 $\pm$ 3	m
1080 $\pm$ 3	sst
1220 $\pm$ 4	sst
1630 $\pm$ 5	m
3440 $\pm$ 6	st
3650 $\pm$ 7	m

st = stark, sst = sehr stark, m = mittel

charakterisiert sind.