

2: 4.0 g (6.3 mmol) **1** in 30 mL THF werden zu 1.5 g (3.1 mmol) Re_2O_7 , gelöst in 30 mL THF, getropft. Nach 5–6 h fällt das erste feinpulverige, weiße Produkt aus der sich dunkel färbenden Lösung aus. Man läßt weitere 2 d bei Raumtemperatur rühren, filtriert den Feststoff ab und wäscht ihn mit etwas THF: Ausbeute: 2.5 g (63%). FP = 240 °C; $^1\text{H-NMR}$ (80.13 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, TMS ext.): δ = 7.0–8.0 (m); IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 1438 m, 1270 s, 1214 s, 1135 s, 1129 vs, 1110 s, 935 s (Re = O), 920 s (Re = O), 721 m, 705 m, 692 m, 575 m, 532 s, 500 m; MS (70 eV): m/z 631 (M^+ , 100%, ^{187}Re).

3 und 4: 0.4 g (0.63 mmol) **2** werden mit 1 mL ArNCO (Überschuß) in 5 mL Toluol unter CO_2 -Entwicklung 16 h zum Rückfluß erhitzt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum bei 80 °C entfernt und der zurückbleibende Feststoff aus Toluol/*n*-Hexan bei -25 °C umkristallisiert. Ausbeute an **3**: 0.35 g (48%); FP = 234 °C; $^1\text{H-NMR}$ (250.133 MHz, CDCl_3 , TMS ext.): δ = 0.6 (d, 12H), 0.8 (d, 6H), 0.9 (d, 12H), 1.1 (d, 6H), 3.5 (m, 6H), 6.8–8.0 (m, 29H); $^{31}\text{P-NMR}$ (101.246 MHz, CDCl_3 , 85% H_3PO_4 ext.): δ = 17.2 (d), 18.2 (d); IR (Nujol): ν [cm^{-1}] = 1671 vs, 1256 s, 1198 s, 1120 s, 1056 s; MS (70 eV): m/z 1152 (M^+ , 5%, ^{187}Re), 949 ($M^+ - \text{ArNCO}$, 100%). Ausbeute an **4**: ca. 5 mg; FP = 270 °C; MS (70 eV): m/z 1898 (M^+ , 100%, ^{187}Re).

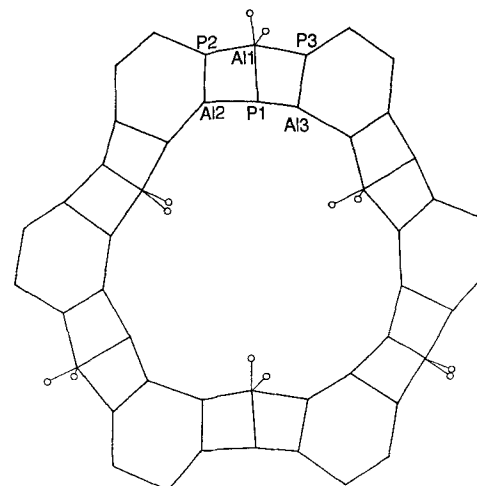
Eingegangen am 4. Dezember 1991 [Z 5052]

- [1] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 447–448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 477–478; H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, H.-G. Schmidt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 847–849; K. V. Katti, H. W. Roesky, M. Rietzel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4032–4035; K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, H. W. Roesky, *Phosphorus Sulfur* **1987**, *30*, 421–423.
- [2] H. W. Roesky, M. Lücke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 480–481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 493.
- [3] G. Hogarth, P. C. Konidaris, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 149–152; R. S. Pilato, C. E. Housmekerides, P. Jernakoff, D. Rubin, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2333–2341; W.-H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2791–2794.
- [4] R. Hasselbring, H. W. Roesky, M. Rietzel, M. Noltemeyer, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, im Druck.
- [5] a) $\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{Re} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $M_r = 1193.4$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 2083.6(4)$, $b = 1257.5(3)$, $c = 2301.5(5)$ pm, $\beta = 98.67(3)^\circ$; $V = 5.962(3) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.330 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.162 \text{ mm}^{-1}$, 15935 gemessene Reflexe bis $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, semiempirische Absorptionskorrektur, 7018 beobachtete Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet. $R = 0.033$ ($wR = 0.037$, Wichtungsschema $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004F^2$). b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56045, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] W. A. Herrmann, D. W. Marz, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 285–303.
- [7] W. A. Herrmann, G. Wechselbaumer, R. A. Paciello, R. A. Fischer, E. Herdtweck, J. Okuda, D. W. Marz, *Organometallics* **1990**, *9*, 489–496. Die Strukturen der in diesem Beitrag erwähnten Additionsprodukte mit Isocyanaten sind nicht sicher bewiesen.
- [8] $\text{C}_{96}\text{H}_{108}\text{N}_{10}\text{P}_4\text{Re}_2 \cdot 2 \text{ Toluol}$, $M_r = 2082.5$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 1281.1(3)$, $b = 1505.8(3)$, $c = 1524.5(3)$ pm, $\alpha = 70.67(3)^\circ$, $\beta = 65.36(3)^\circ$, $\gamma = 87.74(3)^\circ$; $V = 2.506(1) \text{ nm}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1.38 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.56 \text{ mm}^{-1}$, 8314 gemessene Reflexe bis $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, semiempirische Absorptionskorrektur, 5783 beobachtete Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet. $R = 0.040$ ($wR = 0.046$, Wichtungsschema $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008F^2$). Siehe auch [5b].
- [9] **4** ist nicht planar. Es findet jedoch ein nahezu vollständiger Bindungslängenausgleich statt, so daß die Formulierung von Einfach- und Doppelbindungen willkürlich erfolgt, um den formalen Oxidationsstufen Rechnung zu tragen.
- [10] W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter, T. von Criegern, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 55–69; A. Schmidpeter, H. Tautz, F. Schreiber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *475*, 211–231; R. O. Day, R. R. Holmes, H. Tautz, J. H. Weinmaier, A. Schmidpeter, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1222–1229.
- [11] R. Hasselbring, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, unveröffentlichte Ergebnisse. Die endocyclische ReN -Bindung der Re_2N_2 -Einheit ist 203 pm lang. Der ReN -Abstand der unbeeinflusst bleibt, beträgt 183 pm. Diese Werte zeigen, daß die Bindungsverlängerung bis zum Bindungsbruch graduell von Faktoren wie z.B. den Additionspartnern oder den Substituenten am Re abhängen.
- [12] H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, **1972**, Kapitel 15; R. O. Day, A. Schmidpeter, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3696–3699.

Reversible Tieftemperatur-Strukturumwandlung in hydratisiertem, porösem Aluminiumphosphat VPI-5: Festkörper-NMR-spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen**

Von João Rocha, Wacław Kolodziejcki, Ian Gameson und Jacek Klinowski*

Die über Sauerstoffatome verbundenen Aluminium- und Phosphoratome bilden das charakteristische, aus 18gliedrigen Ringen bestehende Kanalsystem des Aluminiumphosphat-Molekularsiebs VPI-5 (Schema 1)^[1, 2]. VPI-5 zählt mit einem Porendurchmesser von 1.2 nm zu den extrem weitporigen Molekularsieben und ist damit besonders zur Trennung großer Moleküle und zum katalytischen Cracken hochmolekularer Erdölfraktionen geeignet. Inzwischen wur-



Schema 1. Ein zweidimensionaler Ausschnitt der Gerüststruktur von hydratisiertem VPI-5 (Raumgruppe $P6_3$). Blickrichtung längs der [001]-Achse nach McCusker et al. [6]. Die Aluminium- und Phosphoratome, die durch Sauerstoffatome verknüpft sind (zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt), bilden die Ecken der gezeigten Vielecke. Die Atomlagen P2 und P3 sowie Al2 und Al3 sind nicht äquivalent. An allen P-Lagen sowie an den Lagen Al2 und Al3 sind die Atome tetraedrisch koordiniert. An der Al1-Position sind sie oktaedrisch koordiniert wegen der Bindung zu vier verbrückenden Sauerstoffatomen und zwei Wassermolekülen. Weitere Kristallwasser-Moleküle sind nicht dargestellt.

den viele Anstrengungen unternommen, die Kristallstruktur von VPI-5 in allen Einzelheiten aufzuklären^[3–6]. Die Ergebnisse der jüngsten Verfeinerungen der Röntgenbeugungsdaten in der Raumgruppe $P6_3$ durch McCusker et al.^[6] stimmen völlig mit Ergebnissen aus ^{27}Al - und ^{31}P -NMR-Spektren überein^[7–9]. Neuere NMR-Untersuchungen von hydratisiertem VPI-5 mit Rotation der Probe um zwei Achsen (double-rotation NMR) ergaben zwei Signale für tetraedrisch koordiniertes und ein Signal für oktaedrisch koordiniertes Al im Intensitätsverhältnis von 1:1:1^[10]. Die Signale der tetraedrisch koordinierten Al-Atome sind in den gewöhnlichen ^{27}Al -MAS(magic angle spinning)-NMR-Spektren nicht aufgelöst. Daher ist es von Interesse festzustellen, ob sich die Quadrupolwechselwirkungs-Parameter der beiden Al-Typen ausreichend voneinander unterscheiden, um Quadrupol-Nutations-NMR-Untersuchungen mit den Proben erfolgreich durchführen zu können^[11]. Dazu haben wir

[*] Dr. J. Klinowski, Dr. J. Rocha, Dr. W. Kolodziejcki, Dr. I. Gameson
Department of Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von Unilever Research, Port Sunlight, und der Universität von Aveiro gefördert. Heyong He danken wir für die Probe.

Röntgen-Pulverspektren im Temperaturbereich zwischen 180 und 294 K aufgenommen und parallel dazu ^1H -, ^{27}Al - und ^{27}Al -Quadrupol-Nutations-MAS-NMR-Studien bei hoher Rotationsfrequenz durchgeführt. Dabei handelt es sich um die ersten Studien der Temperaturabhängigkeit von Quadrupol-Nutations-NMR-Spektren, die auch MAS anwenden. Sie ergaben, daß hydratisiertes VPI-5 zwischen 190 und 220 K eine reversible Strukturumwandlung durchläuft.

Die einzigen feststellbaren Änderungen der Röntgenbeugungsmuster beim Abkühlen der Probe von 273 auf 173 K treten in dem Bereich auf, der in Abbildung 1 gezeigt ist. Alle

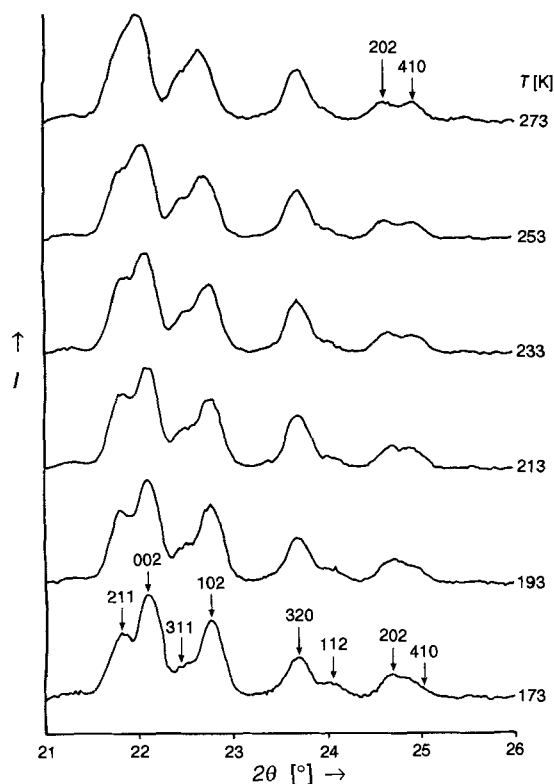


Abb. 1. Röntgenpulveraufnahmen von hydratisiertem VPI-5 zwischen 273 und 173 K (I steht für Intensität).

Muster stimmen mit den früher beschriebenen^[6] überein. Die Reflexpaare (211)-(002), (311)-(102) und (320)-(112), die bei 273 K nicht aufgelöst sind, trennen sich beim Abkühlen, während die Reflexe (202) und (410) zu verschmelzen beginnen. Die Erklärung liegt auf der Hand. Die Lagen der Reflexe (200) und (220) zeigen, daß beim Abkühlen die Gitterkonstante a mit 1.897 nm völlig gleich bleibt. Dagegen nimmt c stetig von 0.810 nm bei 273 K auf 0.805 nm bei 173 K ab. Daher bleiben die Lagen aller $(hk0)$ -Reflexe unverändert, während sich die Positionen der (hkl) -Reflexe mit Zunahme von l immer schneller zu größerem 2θ verschieben (entsprechend einem kleineren Abstand zwischen den Netzebenen). Demzufolge bewegt sich der (002)-Reflex vom (211)-Reflex ebenso weg wie der (112)- vom (320)-Reflex. Analog nimmt der Abstand zwischen dem (311)- und dem (102)-Reflex bei einer Verringerung der Temperatur zu. Die röntgenographischen Untersuchungen ergaben also stetige Veränderungen der Reflexlagen und wiesen nicht auf einen Phasenübergang hin. Alle Veränderungen lassen sich durch die Kontraktion der Kristallite in c -Richtung erklären.

Die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von VPI-5 (z.B. Abb. 2a) enthalten zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 bei

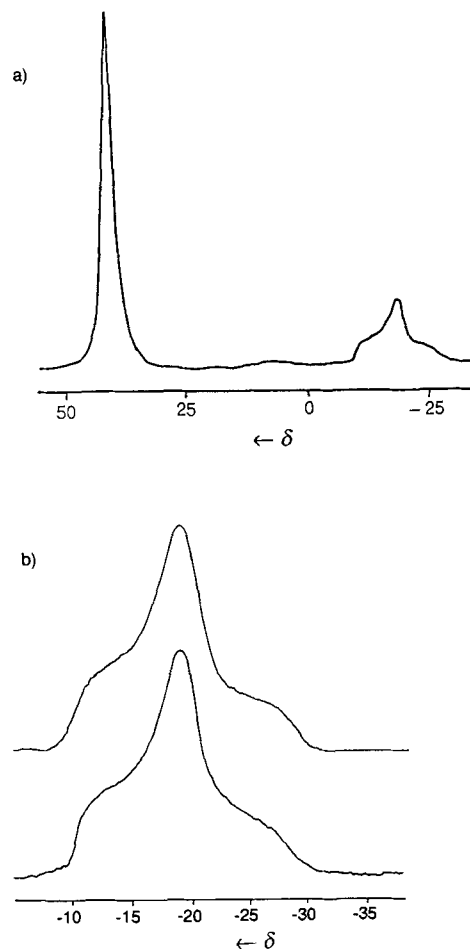


Abb. 2. a) ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von hydratisiertem VPI-5 bei Raumtemperatur (294 K), aufgenommen bei einer Rotationsfrequenz von 12 kHz. b) Experimentelle (unten) und simulierte second-order quadrupole powder patterns (oben) des Signals des sechsfach koordinierten Al-Atoms ($C_Q = 3.50$, $\eta = 0.91$, $\delta_{\text{iso}} = -9.9$).

$\delta = 40$ (vierfach koordiniertes Al) und $\delta = -18$ (sechsfach koordiniertes Al). Letzteres zeigt das Muster einer Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung, wie es für Festkörper-NMR-Spektren von $I = 3/2$ - und $I = 5/2$ -Kernen charakteristisch ist (second-order quadrupole powder pattern), das sich mit der Temperatur auffallend ändert und zur Ermittlung der Quadrupol-Nutations-Konstante C_Q , des Asymme-

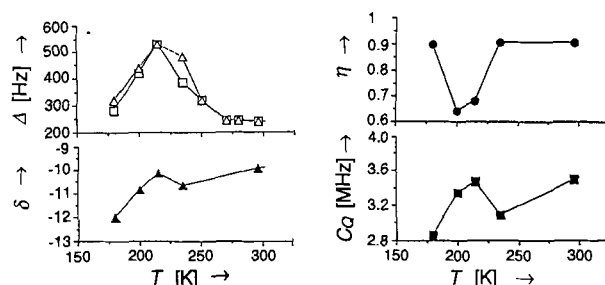


Abb. 3. Veränderungen der Halbwertsbreite Δ des ^{27}Al -MAS-NMR-Signals von vierfach koordiniertem Al und der isotropen chemischen Verschiebung δ_{iso} , sowie der Quadrupolwechselwirkungs-Parameter η und C_Q , erhalten durch Simulation des Signals von sechsfach koordiniertem Al (siehe Abb. 2b), als Funktion der Temperatur. In der Auftragung für Δ verbinden die durchgezogene und die gestrichelte Linie Punkte aus Spektren, die mit bzw. ohne ^1H -Entkopplung aufgenommen wurden. In allen Auftragungen durchlaufen die Kurven ein Maximum zwischen 190 und 220 K.

trieparameters η und der isotropen chemischen Verschiebung δ_{iso} simuliert werden kann (Abb. 2b und 3).

Beim Abkühlen ändert sich darüber hinaus auch die Halbwertsbreite Δ des Signals bei 40 ppm beträchtlich. Zudem hat sowohl bei 235 als auch bei 180 K die ^1H -Entkopplung eine ausgeprägte Verringerung der Signalbreite zur Folge. Die in Abbildung 3 zusammengefaßten Befunde deuten darauf hin, daß zwischen 190 und 220 K eine Strukturumwandlung erfolgt. Das Quadrupol-Nutations-MAS-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur (Abb. 4 links) weist ein Signal bei $\omega_{\text{rt}}/2\pi$ und zwei Signale zwischen $\omega_{\text{rt}}/2\pi$ und etwa $3\omega_{\text{rt}}/2\pi$ auf. Das zeigt, daß die tetrakoordinierten Al-Atome, deren Signale im gewöhnlichen MAS-NMR-Spektrum überlappen, leicht unterschiedliche Quadrupolwechselwirkungs-Parameter haben. Das schwache Signal bei $\delta = 38$ und $3\omega_{\text{rt}}/2\pi$ rührt von in Spuren vorhandenen Verunreinigungen her. Bei 215 K sind die beiden Signale für tetrakoordiniertes Al noch immer vorhanden, aber weniger gut aufgelöst, da sich das zweidimensionale Spektrum längs F_2 verbreitert (Abb. 4 Mitte). Bei 191 K allerdings erhält man ein deutlich anderes

Umgebung beeinflusst, d. h. höchstens von ein paar Dutzend statt von Tausenden umliegender Atome. Da die durch die Temperatur induzierten strukturellen Veränderungen von VPI-5 wie in Silikalit^[15–17] nur eine Folge sehr geringer Veränderungen in den Atomlagen sind, können sie NMR-spektroskopisch weitaus besser verfolgt werden, denn lokale Veränderungen in Atomumgebungen, die NMR-spektroskopisch getrennt beobachtbar sind, gehören möglicherweise zur selben makroskopischen Symmetrie.

Experimentelles

VPI-5 wurde entsprechend der Vorschrift von Davis et al. [12] mit Di-n-propylamin (DPA) als Templat hergestellt und 12 h über einer gesättigten Lösung von NH_4Cl hydratisiert (25 Gew.-% Wasser). Die Elementaranalyse ergab als DPA-Gehalt in den Proben etwa ein Molekül DPA pro drei Elementarzellen.

Pulver-Röntgenaufnahmen wurden mit einem Philips-PW-1380-Horizontalgoniometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung unter Verwendung eines gekrümmten Graphit-Monochromators für die Streustrahlung erhalten. Die Tieftemperatur-Probenhalterung [13, 14] enthielt 30 mg der Probe zwischen zwei Beryllium-Fenstern mit einem Abstand von 1 mm, angeordnet für symmetrische Transmission. Die Temperatur der Probenhalterung wurde durch einen geschlossenen Helium-Kühlkreislauf konstant gehalten. Die Daten wurden zwischen $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ in 0.025° -Schritten mit je 5 s Meßzeit aufgenommen. Die Temperatur wurde von 273 auf 173 K in 5 K-Schritten mit einer Geschwindigkeit von 1 K min^{-1} verringert, wobei vor jeder Messung 15 min zur thermischen Äquilibration gewartet wurde.

Die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-MSL-400-Spektrometer bei 104.26 MHz (9.4 T) mit sehr kurzen ($0.6 \mu\text{s}$, weniger als 10°) Radiofrequenzpulsen und Cyclusbständen von 0.4–0.5 s erhalten. Die 4 mm-Zirkoniumoxid-Rotoren wurden im Bereich von 180–294 K durch Stickstoff mit 8–12 kHz um zwei Achsen in Rotation versetzt. Die Quadrupol-Nutations-MAS-NMR-Spektren wurden mit einem Radiofrequenzfeld von $115 \pm 5 \text{ kHz}$ und mit einer Rotationsfrequenz von 8 kHz (12 kHz bei 294 K) aufgenommen. 40–64 Datenpunkte wurden in der t_1 -Dimension in 0.5- und $1 \mu\text{s}$ -Inkrementen gemessen, wobei die Dämpfung der t_1 -FIDs etwa $30 \mu\text{s}$ betrug. Ein Sinuswellen-Digitalisierungs(sine-bell digitizer)-Filter und das Verdoppeln des Datensatzes mit Nullen (Zero-Filling) wurden in der t_1 -Dimension verwendet, und die FIDs wurden durch doppelte Fourier-Transformation in den Amplitudenmodus überführt. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu externem $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ angegeben. Die ^1H -MAS-NMR-Spektren wurden bei 400.13 MHz mit einer Rotationsfrequenz von 7 kHz aufgenommen. Bei allen NMR-Experimenten wurde die Temperatur in 5- bis 20 K-Schritten verändert, und es wurde 15 min zur Äquilibration gewartet.

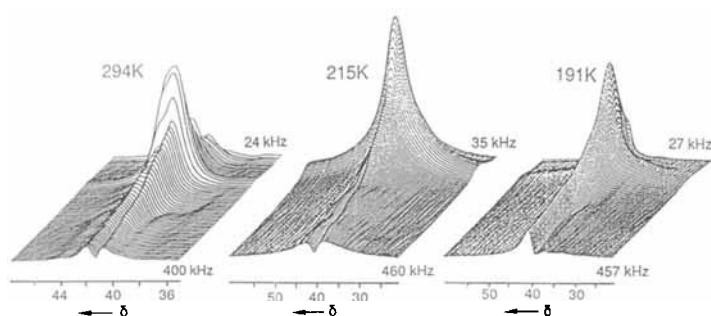


Abb. 4. ^{27}Al -Quadrupol-Nutations-MAS-NMR-Spektren von hydratisiertem VPI-5 bei mehreren Temperaturen im Bereich der Signale von vierfach koordiniertem Al.

Spektrum (Abb. 4 rechts). Insbesondere beobachtet man nur noch ein Signal für tetrakoordiniertes Al. Dagegen zeigen die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren (nicht abgebildet) bei allen Aufnahmetemperaturen drei Banden mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1:1^[9]. Man kann sich schwer vorstellen, daß die Struktur gleichzeitig zwei kristallographisch unterschiedliche Al- und drei unterschiedliche P-Lagen aufweist. Wir folgern deshalb, daß zwei der drei Al-Typen im Quadrupol-Nutations-MAS-NMR-Spektrum bei 191 K zu nicht aufgelösten Signalen führen, da ihre Quadrupolwechselwirkungs-Parameter und isotropen chemischen Verschiebungen ähnlich sind.

Das ^1H -MAS-NMR-Spektrum von hydratisiertem VPI-5 bei Raumtemperatur (nicht abgebildet) enthält ein breites Signal bei $\delta = 5$, das auf Wassermoleküle in den großen, aus 18gliedrigen Ringen gebildeten Hohlräumen zurückzuführen ist. Unterhalb Raumtemperatur verbreitert sich dieses Signal, und zwischen 200 und 180 K tritt eine plötzliche Veränderung auf: Die Halbwertsbreite Δ verzehnfacht sich. Dies läßt vermuten, daß die Bewegung der Wassermoleküle wirksam eingefroren ist. Dieser Übergang ist vollständig reversibel.

Der Vergleich von röntgenographischen und NMR-Ergebnissen zeigt sehr schön den grundlegenden Unterschied zwischen den beiden Techniken: die unterschiedliche Entfernungsabhängigkeit ihrer Empfindlichkeiten. NMR-Spektroskopie ist im wesentlichen eine submolekulare Technik, die nicht auf Fernordnungen empfindlich ist. Im Fall von VPI-5 werden die ^{31}P - und ^{27}Al -Kerne nur von ihrer unmittelbaren

Eingegangen am 15. November 1991 [Z 5023]

- [1] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature* **1988**, 331, 698–699.
- [2] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Zeolites* **1988**, 8, 362–366.
- [3] C. E. Crowder, J. Garces, M. E. Davis, *Adv. X-Ray Anal.* **1988**, 32, 507–514.
- [4] J. W. Richardson, Jr., J. V. Smith, J. J. Pluth, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 8212–8219.
- [5] R. R. Rudolf, C. E. Crowder, *Zeolites* **1990**, 10, 163–168.
- [6] L. B. McCusker, C. Baerlocher, E. Jahn, M. Bülow, *Zeolites* **1991**, 11, 308–313.
- [7] M. E. Davis, C. Montes, P. E. Hathaway, J. P. Arhancet, D. L. Hasha, J. M. Garces, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3919–3927.
- [8] P. E. Grobet, J. A. Martens, I. Balakrishnan, M. Mertens, P. A. Jacobs, *Appl. Catal.* **1989**, 56, L21–L25.
- [9] J. Rocha, W. Kolodziejewski, H. He, J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [10] Y. Wu, B. F. Chmelka, A. Pines, M. E. Davis, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Nature* **1990**, 346, 550–552.
- [11] A. Samoson, E. Lippmaa, *J. Magn. Reson.* **1988**, 79, 255–268.
- [12] M. E. Davis, C. Montes, P. E. Hathaway, J. M. Garces in *Zeolites: Facts, Figures, Future* (Hrsg.: P. A. Jacobs, R. A. van Santen), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 199.
- [13] I. Gameson, Dissertation, University of Cambridge, **1987**.
- [14] I. Gameson, T. Rayment, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 123, 145–149.
- [15] J. Klinowski, T. A. Carpenter, L. F. Gladen, *Zeolites* **1987**, 7, 73–78.
- [16] C. A. Fyfe, J. H. O'Brien, H. Strobl, *Nature* **1987**, 326, 281–283.
- [17] H. Strobl, C. A. Fyfe, G. T. Kokotailo, C. T. Pasztor, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4733–4734.