

Starting from a chain aluminophosphate one-, two-, or three-dimensional structures can be formed by a hydrolysis- condensation self-assembly pathway (oxygen: white, phosphorus: red, aluminium: blue).

# Ein neues Modell für die Bildung von Alumophosphaten: Umwandlung eines linearen Kettenalumophosphats in Ketten-, Schicht- und Gerüstverbindungen

Scott Oliver, Alex Kuperman und Geoffrey A. Ozin\*

Die Selbstorganisation von anorganischen Stoffen, bei der mikroporöse Gerüstmaterialien entstehen, ist ein viel diskutiertes Thema. Die Ansichten darüber, wie diese Substanzen entstehen, ändern sich laufend und sind oft sogar von der Zusammensetzung der Gerüste abhängig, in denen inzwischen die meisten Elemente des Periodensystems vertreten sein können. Für Alumophosphate sind einige Modelle vorgeschlagen worden, die entsprechenden Modellen für Alumosilicate ähnlich sind. In diesem Aufsatz diskutieren wir die aktuellen Modelle für

die Herstellung von Alumophosphaten und ein neues, von uns entwickeltes Modell, das die Bildung und die Strukturen einiger Ketten-, poröser Schicht- und offener Gerüstalumophosphate erklärt. Der elementare Baustein ist in diesem Modell ein lineares Kettenalumophosphat. Die Informationen, die dieses kettenförmige Molekül trägt, können „transkribiert“ werden, wobei durch Hydrolyse-Kondensations-Reaktionen über Selbstorganisation andere Kettentypen entstehen. Die Alumophosphatketten können aus dem Reaktionsgemisch kristallisie-

ren oder unter Bildung komplexer strukturierter Verbindungen weiterkondensieren. Andere Spezies wie Aluminiumoxid-Doppeloktaeder oder fluoridierte Aluminiumverbindungen können durch einen Ketteneinschlußprozeß in die endgültige Struktur eingebracht werden. Dieses Konstruktionsmuster eröffnet einen neuen Weg zum Verständnis der Strukturen und der Bildung von Alumophosphaten.

**Stichwörter:** Aluminium • Festkörperchemie • Phosphor • Zeolithanaloge

## 1. Einleitung

Die vielen synthetischen und natürlich vorkommenden anorganischen Materialien mit Schicht- und offenen Gerüststrukturen sind ein wichtiges Gebiet der Materialchemie.<sup>[1–3a]</sup> Bei den Alumophosphaten wurde seit ihrer Entdeckung durch Flanigen et al.<sup>[4, 5]</sup> eine große Zahl synthetischer mikroporöser Gerüstmaterialien beschrieben. In den letzten Jahren wurde auch eine Reihe von Alumofluoridphosphat-Schicht-<sup>[6, 7]</sup> und -Gerüstverbindungen<sup>[8–12]</sup> entdeckt.

Alumophosphatgerüste bestehen aus alternierend angeordneten, eckenverknüpften Phosphor(v)-oxid- und Aluminium(III)-oxid-Tetraedern. In einigen Fällen liegt das Aluminiumion vier-, fünf- und/oder sechsfach koordiniert vor. Wenn

auch einige der dichten und der kleinporigen Alumophosphate in der Natur als Minerale vorkommen, so ist doch der größte Teil von ihnen synthetisch. Sie werden üblicherweise durch Hydrothermalsynthese aus wäßrigen Gelen hergestellt, die Amine oder quartäre Ammoniumverbindungen als Template enthalten. Einige der Strukturen entstehen nur mit spezifischen Templaten, z. B. JDF-20,<sup>[13]</sup> das nur mit Triethylamin als Templat hergestellt werden kann. Andere wie ALPO-5<sup>[14]</sup> dagegen lassen sich in Gegenwart von mehr als dreiundzwanzig Aminen synthetisieren (ALPO steht für poröse Aluminiumphosphate). Viele der Gerüste enthalten ein Kanalsystem, bei dem die Kanalwände aus Sechseringen der T-Atome (T = alternierende, über Sauerstoff verbrückte Al- und P-Zentren) bestehen, ähnlich wie bei den doppelten Pyroxenketten von  $\text{AlPO}_4$  in der Tridymitstruktur.

In letzter Zeit wurde immer häufiger über Alumophosphate mit neuen Ketten-<sup>[15–20]</sup> und Schichtstrukturen<sup>[19–29]</sup> berichtet. Viele dieser Materialien, auch die von uns entwickelten, werden unter Wasserausschluß hergestellt.<sup>[15, 17–19, 21–23, 27]</sup> Ihre Entdeckung wurde den vollkommen unterschiedlichen Synthesebedingungen in nichtwäßrigen und wäßrigen Medien zugeschrieben.<sup>[24, 30, 31]</sup> Trotz der großen Zahl organischer Template, die bei der Synthese dieser neuen Ketten- und Schichtalumophosphate eingesetzt werden können, sind die einzigen

[\*] Prof. G. A. Ozin, Dr. S. Oliver  
Materials Chemistry Research Group,  
Lash Miller Chemical Laboratories  
University of Toronto  
80 St. George Street, Toronto, ON, M5S 3H6 (Kanada)  
Telefax: Int. + 416/971-2011  
E-mail: gozin@alchemy.chem.utoronto.ca  
soliver@alchemy.chem.utoronto.ca  
Dr. A. Kuperman  
Catalysis Laboratory, The Dow Chemical Company  
Midland, MI 48674 (USA)

bis jetzt festgestellten Zusammensetzungen der Schichtverbindungen entweder  $[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]^{3-}$  oder  $[\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}\text{H}_x]^{(3-x)-}$  ( $x = 1-2$ ), wobei viele der anorganischen Schichten in derselben Weise aufgebaut sind.

Ähnlich verhält es sich mit den vier bekannten Kettenalumophosphaten, die tetraedrisch koordinierte Aluminiumzentren enthalten. Zwei von ihnen haben die Formel  $[\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_x]^{(3-x)-}$  ( $x = 1, 2$ ) und sind isostrukturell.<sup>[15, 16]</sup> Die beiden anderen, UT-2 und UT-7 (University of Toronto, Strukturen Nr. 2 und 7), sind ebenfalls isostrukturell und haben die Formel  $[\text{Al}_3\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}]^{5-}$ . Diese beiden unterscheiden sich durch ihr organisches Templat: Cyclopentylammonium für UT-2<sup>[19]</sup> und Cycloheptylammonium für UT-7.<sup>[20]</sup> Man kennt auch zwei Kettenalumophosphate, die ausschließlich oktaedrisch koordinierte Aluminiumzentren enthalten: Die von Kniep et al. beschriebene Verbindung mit  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ -Kettenstruktur wurde durch Eindampfen einer konzentrierten, viskosen Lösung hergestellt,<sup>[17]</sup> und 1995 gelang Atfield et al. die Hydrothermalsynthese einer  $[\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})]^{4-}$ -Kette.<sup>[18]</sup>

Über einige lösliche oligomere Alumophosphat- und Alumophosphonat-Komplexe ist schon berichtet worden, z. B. 1969 über das Tetramethylammonium-Salz des trimeren Diphosphatoaluminat-Komplexes.<sup>[32]</sup> Später isolierten Cassidy et al. aus Ethanol einen würfelförmigen  $[\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4]$ -Komplex, in dem jedes Aluminiumatom oktaedrisch koordiniert ist. Dabei ist es an drei Phosphat-Ionen der Würfel-ecken und drei Ethoxygruppen gebunden.<sup>[33]</sup> Kniep et al. isolierten den fünfkernigen  $[\text{Al}_5(\text{H}_2\text{PO}_4)_3](\text{PO}_4)$ -Cluster aus einer konzentrierten, viskosen Lösung.<sup>[34]</sup> 1996 beschrieben Mason et al. zwei Alkylalumophosphat-Komplexe, von denen einer einen  $\text{Al}_2\text{O}_4\text{P}_2$ -Viererring enthält. Der andere hat einen würfelförmigen anorganischen  $\text{Al}_4\text{O}_{12}\text{P}_4$ -Kern, wobei die nicht an der Käfigbildung beteiligten Spitzen der Aluminium- und Phosphortetraeder von *tert*-Butyl- bzw. Trimethylsiloxy-

gruppen besetzt sind.<sup>[35]</sup> Yang et al. stellten einen ähnlichen würfelförmigen Alumophosphonat-Komplex her, in dem die Phosphorzentren terminale *tert*-Butylsubstituenten tragen.<sup>[36]</sup> Ihre Arbeiten führten auch zur Entdeckung ähnlicher löslicher Phosphate und Phosphonate von anderen Elementen der Gruppe 13, die Bor-<sup>[37, 38]</sup> und Galliumzentren<sup>[39, 40]</sup> enthalten.

In den vergangenen Jahren gab es bedeutende Fortschritte beim Versuch, die Mechanismen, nach denen zeolithische und Alumophosphat-Molekularsiebe entstehen, zu verstehen. In einigen mechanistischen Modellen wird die Vielfalt an fertigen Gerüststrukturen berücksichtigt, indem unterschiedliche Bausteine postuliert werden, z. B. Viererringe, Sechseringe und andere sekundäre Baueinheiten (primäre Baueinheiten sind die einfachen monomeren Polyeder), ähnlich denen, die vermutlich bei der Bildung von Zeolithen eine Rolle spielen.<sup>[3a, 10]</sup> Erst kürzlich wurde der Einfluß des Templats von Lewis et al. diskutiert.<sup>[41, 42]</sup> Ihre theoretischen Berechnungen behandeln Alumophosphat-, metallsubstituierte Alumophosphat- und Zeolithgerüste. Davis et al. haben thermochemische Berechnungen sowohl an mikroporösen als auch an dichten Alumophosphaten vorgenommen.<sup>[43]</sup> All diese Ergebnisse haben zu einem besseren Verständnis der Bildung von Alumophosphat-Gerüstverbindungen geführt.

In älteren Modellen wurde von Ketten ausgegangen, die parallel zum Hauptkanalsystem durch die Verbindung verlaufen, z. B. die Narsarsukit-Kette und die „Doppel-“<sup>[44, 45]</sup> sowie die „Dreifachkurbelwellen“-Kette.<sup>[46]</sup> Auch wenn diese Spezies in den Gerüsten nachgewiesen werden können, so gibt es doch keine direkten Hinweise auf ihre Beteiligung am Selbstorganisationsprozeß. Außerdem sind Doppel- und Dreifachkurbelwellen-Ketten recht komplex gebaut, und man kann sie sich nur schwer als in Lösung stabile Spezies vorstellen. Es wurde auch vorgeschlagen, daß Pseudoböhmit von Polyphosphat intercaliert wird, das entweder direkt<sup>[47, 48]</sup>

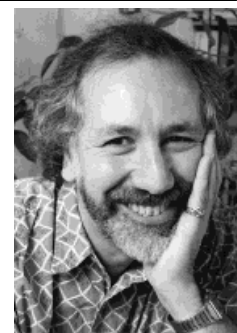
Scott Oliver erhielt 1992 seinen B. Sc. in Chemie an der University of Toronto. In der Arbeitsgruppe von Professor Ozin fertigte er seine Doktorarbeit in anorganischer Materialchemie an, in der er sich mit der Solvothermalsynthese sowie der Charakterisierung und der Bildungsweise neuartiger Alumophosphate beschäftigt hat. Vor kurzem erhielt er ein Postdoktorandenstipendium vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.



S. Oliver

Alex Kuperman schloß sein Studium am Moscow Institute of Fine Chemical Technology mit einem M. Sc. in Chemical Engineering ab und promovierte in anorganischer Materialchemie an der University of Toronto. Heute ist er Senior Specialist im Central R&D Catalysis Laboratory der Dow Chemical Company.

A. Kuperman



G. A. Ozin

Geoffrey A. Ozin erhielt seinen B. Sc. in Chemie am King's College der University of London im Jahre 1965 und promovierte 1967 zum D. Phil. in anorganischer Chemie am Oriel College der University of Oxford. Anschließend war er ICI Post Doctoral Fellow an der Southampton University, bis er 1969 als Assistant Professor an die University of Toronto ging. Dort wurde er 1973 zum Associate Professor und 1977 zum Full Professor ernannt. Sein Arbeitsgebiet ist die interdisziplinäre Materialchemie. Seine gegenwärtigen Forschungsinteressen konzentrieren sich auf die Festkörperchemie, die supramolekulare Chemie, die Wirt-Gast-Chemie und die biomimetische Chemie. Er hat mehr als 380 Beiträge in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht und besitzt 10 Patente.

oder über molekulare Spezies, die in der Alumophosphatlösung vorhanden sind,<sup>[49, 50]</sup> eine amorphe Alumophosphatschicht bildet. Das fehlgeordnete Schichtmaterial soll sich dann im festen Zustand in die kristalline Gerüstverbindung umwandeln. Kettentektone und Modelle, die sich mit deren Umwandlung in komplizierter aufgebaute Ketten oder Schichten beschäftigen, sind noch nicht beschrieben worden. Nur die Möglichkeiten der Bildung dreidimensionaler Gerüste wurden bereits diskutiert.

Die üblichen Ausgangssubstanzen für die Synthese von Alumophosphaten sind Phosphorsäure und ein Aluminiumoxid in Form von Pseudoböhmit oder einem Alkoxid.<sup>[3a]</sup> Die Mineralisierung von Aluminiumoxid durch Phosphorsäure ist wegen ihrer Bedeutung für die Bodenkunde ein gut untersuchter Prozeß.<sup>[51, 52]</sup> Phosphat-Ionen bilden über verbrückende Sauerstoffatome kovalente Bindungen zu Aluminiumatomen, indem sie im Mineral Hydroxid-Ionen ersetzen und AlOAl-Verknüpfungen aufbrechen. Durch die Auflösung des Minerals werden molekulare Alumophosphatspezies in die überstehende Lösung ausgewaschen. Solche Spezies wurden experimentell nachgewiesen, und ihre Strukturen wurden theoretisch modelliert.<sup>[53–58]</sup>

Der nächste Schritt bei der Bildung von Alumophosphaten ist weniger klar. Es gibt Hinweise darauf, daß Metallphosphate „Aggregationspolymere“ bilden; am besten untersucht sind die Alumophosphatpolymere in viskosen Gelen.<sup>[59–63]</sup> Diese Aggregationspolymere sind in sauren Medien stabil und fallen beim Alkalisieren aus.<sup>[60]</sup> Unmittelbar nach dem Ausfällen sind die Niederschläge amorph. Die Aggregationspolymere wurden auch als Übergangsform zwischen Heteropolysäuren und löslichen Komplexen bezeichnet.<sup>[61]</sup> Es sei außerdem darauf hingewiesen, daß sich Kettenpezies vor allem bilden, wenn das Al:P-Verhältnis in der Lösung kleiner als 1:1 wird.<sup>[61–63]</sup> In Einklang damit isolierten Knip et al. durch Eindampfen einer konzentrierten Lösung (Al:P = 1:5) große Kristalle von  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Ketten.<sup>[17]</sup>

Die Stabilität unverzweigter Alumophosphatketten wird auch durch die Tatsache belegt, daß bei Polyphosphaten und cyclischen Metaphosphaten Verzweigungen kaum zu finden sind, denn die im Unterschied zu den  $\text{PO}_3^-$ -Gruppen in den Ketten nicht mehr geladenen  $\text{PO}_2$ -Verzweigungsgruppen sind leicht hydrolytisch zu entfernen.<sup>[64]</sup> Ähnliches könnte auch bei den Alumophosphaten auftreten, so daß alle gelösten Spezies mit höheren relativen Molekülmassen vor ihrem Ausfällen als unverzweigte eindimensionale Ketten vorliegen. Dies würde auch die Bildung von kondensierten Phosphaten anstelle von Alumophosphaten verhindern. Man muß beachten, daß auch die Synthese von Alumophosphat-Molekularsieben im Säuren beginnt und sich der pH-Wert erst mit zunehmender Synthesedauer in den alkalischen Bereich verschiebt. Daraus läßt sich ableiten, daß es bei der Synthese von Alumophosphaten zunächst notwendig ist, eine gewisse Konzentration an polymeren Alumophosphatspezies in der Lösung aufzubauen, die sich dann in einem Selbstorganisationsprozeß zu unterschiedlich strukturierten Verbindungen vereinigen. Nach den Befunden bei aggregierten Alumophosphatpolymeren sollte man polymere Alumophosphatketten als Vorläufer von Ketten-, Schicht- und Gerüstalumophosphaten in Betracht ziehen.

Hier schlagen wir ein Selbstorganisationsmodell für die Bildung von Alumophosphaten vor, bei dem eine „Vorstu-fenkette“ eingeführt wird, die den Strukturen der ein- bis dreidimensionalen Alumophosphate Rechnung trägt und deren Existenz durch direkte experimentelle Beweise belegt wird. Es werden Beispiele für Hydrolyse-Kondensations-Prozesse präsentiert, die an der ursprünglichen Kette, der Stammkette, ablaufen können. Nur einige der vielen möglichen Kettentypen, die auf diese Art konstruiert werden können, werden aber hier vorgestellt. Wir schlagen auch ein Nomenklatureschema vor, um die unterschiedlichen Kettentypen zu bezeichnen. Wir hoffen, daß unser Modell zum besseren Verständnis der Bildung von Ketten-, Schicht- und Gerüstalumophosphaten beiträgt.

## 2. Diskussion

### 2.1. Die Stammkette

Die erste Struktur, die wir bei unseren Synthesearbeiten im Tetraethylenglycol(TEG)-Lösungsmittelsystem erhalten haben, war die einer eindimensionalen Kettenverbindung, die Triethylammonium-Ionen zum Ladungsausgleich enthielt. Es stellte sich heraus, daß diese Struktur identisch war mit einer bereits von Jones et al., allerdings für 2-Butanol als Lösungsmittel, beschriebenen.<sup>[15]</sup> Aus dem gleichen TEG-System konnten wir die anionische Gerüstverbindung JDF-20 erhalten, die Triethylammonium-Ionen in ihren Kanälen enthält und über die auch schon von Jones et al. berichtet worden war.<sup>[13]</sup> Die Untersuchung des JDF-20-Gerüsts ergab, daß es aus linearen Ketten zusammengesetzt ist, die mit Ketten eines anderen Typs verknüpft sind.<sup>[31]</sup> Nach unserem Vorschlag läßt sich der letztere Kettentyp durch Hydrolyse und Kondensation aus der linearen Alumophosphatkette ableiten.<sup>[65]</sup> Man kann die Meinung vertreten, daß die Kettenverbindung und JDF-20 gemeinsam kristallisieren und der Anteil der einen Verbindung auf Kosten der anderen steigt.

Viele weitere Verbindungen kristallisieren aus dem TEG-Triethylamin-System, sofern Wasser als zusätzliches Reagens verwendet wird.<sup>[24, 31]</sup> Auch die Strukturen dieser neuen Verbindungen können anhand von kettenförmigen Baueinheiten beschrieben werden, die sich von der Stammkette ableiten. Darüber hinaus kann man nach Strukturuntersuchungen an Alumophosphaten, die in anderen Lösungsmittelsystemen hergestellt wurden, deren Aufbau ebenfalls auf der Grundlage ähnlicher Kettenbaueinheiten verstehen, die sich von der gleichen Stammkette ableiten lassen. Wir entwickelten ein Schema, nach dem viele Kettentypen durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen an der Stammkette gebildet werden können.<sup>[65]</sup> Die Existenz dieser Stammkette blieb aber ungesichert, bis eine Verbindung hergestellt werden konnte, deren Struktur im Kristall einer der hypothetischen Strukturen dieses Modells entsprach.<sup>[19, 20]</sup> Bezeichnenderweise wandelt sich diese eindimensionale Kettenstruktur beim Erwärmen in eine zweidimensionale, poröse Schichtstruktur um. Eine Verbindung mit dieser Struktur hatten wir bereits aus demselben Lösungsmittelsystem isoliert.<sup>[19]</sup> Dies scheint einer der bis zu diesem Zeitpunkt nicht

erkannten Selbstorganisationswege für Alumophosphatschichten und -gerüste zu sein.

Bei der Stammkette handelt es sich somit um die lineare Kette, die aus dem TEG-Triethylamin-System kristallisiert.<sup>[15]</sup> Diese besteht aus über die Aluminium(III)-Zentren eckenverknüpften  $\text{Al}_2\text{P}_2$ -Viererringen (Abb. 1 a) und wird nur mit speziellen Templaten und Reagenskonzentrationen sowie unter besonderen Synthesebedingungen gebildet; daher tritt sie in anderen Systemen nicht auf. Die lineare Kette ist wahrscheinlich die stabilste polymere Alumophosphatspezies. Sie hat eine einfache Struktur und enthält jeweils nur eine Sorte von Aluminium(III)- und Phosphor(v)-Zentren. Eine gleichartige Anordnung von orthogonal verknüpften Viererringen kommt auch in anderen gemischten Oxiden vor, z. B. in den Borosilikatketten des Minerals Garrelsit<sup>[3a]</sup> und in einer Zinkphosphatkettenstruktur.<sup>[66]</sup> Bemerkenswerterweise wurde die Stammkette auch aus einem wässrigen Medium isoliert, wobei Ethylendiamin als Templat verwendet wurde.<sup>[16]</sup> Daß sich die Verbindung auch in wässrigem Medium bilden kann, ist ein essentieller Bestandteil des hier vorgestellten Modells.

Die tetraedrisch koordinierten Aluminiumzentren der Stammkette sind vollständig von Phosphatgruppen umgeben. Diese Anordnung ähnelt der, die in Homopolyoxo-Ionen und Heteropolyoxo-Ionen auftritt. Beispielsweise ist das zentrale Aluminiumatom im Keggin-Ion tetraedrisch koordiniert, die äußeren hingegen sind oktaedrisch koordiniert.<sup>[67]</sup> Darüber hinaus weiß man von Phosphatgruppen, daß sie in anorganischen Kettenverbindungen wie den Molybdänphosphaten<sup>[68–70]</sup> und den Vanadiumphosphaten<sup>[71]</sup> sowie in den kettenförmigen Baueinheiten höherdimensionaler Verbindungen<sup>[72]</sup> Metallzentren häufig doppelt oder dreifach verbrücken. Analoges gilt für Vanadiumarsenate.<sup>[73]</sup> Die Präferenz von  $\text{Al}^{\text{III}}$ , sich mit vier Phosphatgruppen zu umgeben, besteht auch bei den molekularen Alumophosphatkomplexen, in denen ebenfalls ein Aluminiumatom an vier Phosphatgruppen gebunden ist.<sup>[74]</sup> Möglicherweise ist diese monomere Baueinheit die Vorstufe der Stammkette und vielleicht die Spezies, die im ersten Schritt der Mineralisierung aus den Ausgangsmaterialien entsteht.<sup>[74]</sup>

## 2.2. Umwandlung der Stammkette in andere Ketten

Die lineare Stammkette ist ein metastabiles Produkt, dessen Al-O- und P-O-Bindungen in Lösung „dynamisch“ hydrolysiert werden können.<sup>[60–63]</sup> Dies kann auch unter (überwiegend) wasserfreien Bedingungen geschehen, da die ausreichenden geringen Mengen an Wasser stets vorhanden sind. In Abhängigkeit vom pH-Wert werden die Al-O- und P-O-Bindungen durch saure oder basische Hydrolyse gespalten, wobei terminale AIOH- und POH-Gruppen entstehen (→Abb. 1 b). Da die polymeren Alumophosphatketten in Lösung, vor allem bei den recht hohen Synthesetemperaturen, sicherlich sehr flexibel sind, treten an der nicht hydrolysierten AIOH-Gruppe schnelle Rotationen und Biegebewegungen auf. Die Rotation bringt die AIOH- und POH-Gruppen näher zueinander (→Abb. 1 c), wodurch eine Kondensation innerhalb der Kette möglich wird (→Abb. 1 d). Auf diese Weise werden zwei eckenverbrückte in zwei kantenver-

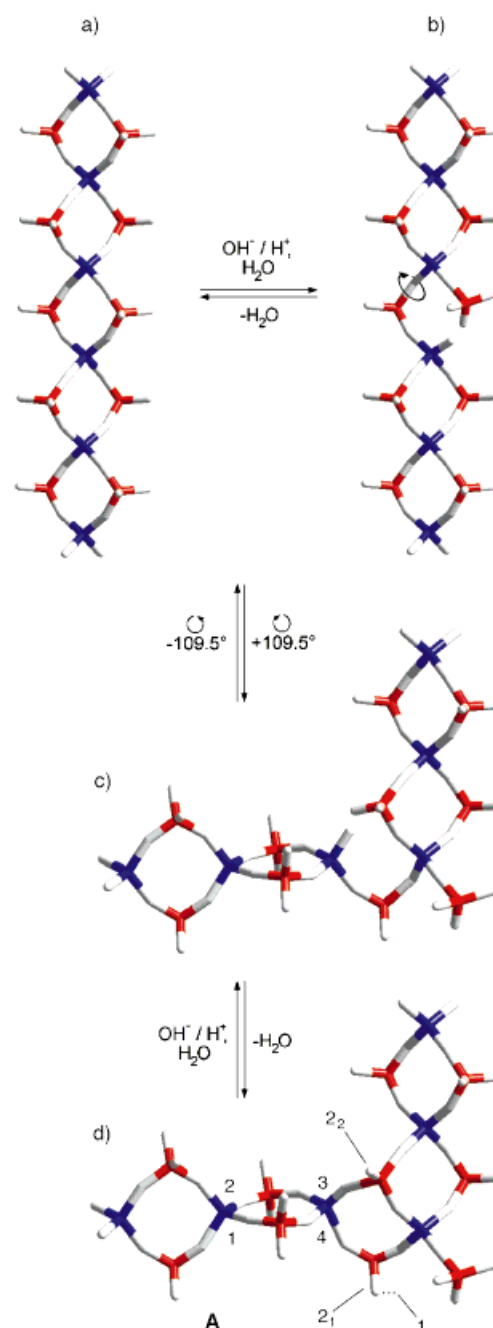


Abb. 1. Die Umwandlung der Stammkette unter Bildung kantenverknüpfter Viererringe und terminaler  $\text{P}(\text{O}_{\text{Al}})\text{O}_2$ -Phosphatgruppen. Wie die Gleichgewichtspfeile andeuten, sind alle Schritte reversibel. a) Die Stammkette. b) Nach der Hydrolyse unter Ringöffnung liegt eine AIOH-Gruppe und eine terminale Phosphatgruppe vor. c) Nach der Rotation um die verbleibende AIOH-Verknüpfung der Kette befindet sich die AIOH-Gruppe in der Nähe einer POH-Gruppe eines benachbarten Viererrings der Kette. d) Durch Kondensation wird das katalytisch wirkende Wassermolekül zurückerhalten; es resultieren zwei kantenverknüpfte Viererringe (Struktur A; zur Numerierung siehe Text). Farbschema (für alle Abbildungen): Sauerstoff weiß, Phosphor rot, Aluminium blau.

brückte Viererringe umgewandelt. Man beachte, daß auch der umgekehrte Prozeß möglich ist, angedeutet durch die Gleichgewichtspfeile für jeden Schritt. Die terminale Phosphatgruppe an dem Aluminiumatom, das den kantenverknüpften Viererringen gemeinsam ist, kann mit der Kette verbunden

bleiben oder durch Hydrolyse von ihr entfernt werden. Dies führt zu einem weiteren Freiheitsgrad für mögliche Umwandlungen.

Wenn der in Abbildung 1 gezeigte Prozeß in der Vorwärtsrichtung abläuft, kann man erwarten, daß die Umwandlung

entlang des Kettenrückgrats fortschreitet, beispielsweise zum nächsten Viererring der Stammkette. Es gibt dann mehrere Möglichkeiten, den dritten Viererring mit den beiden ersten zu verknüpfen (Abb. 2). Jede der mit 1 bis 4 bezeichneten AIOH-Gruppen (siehe Abb. 1) des nächsten Viererrings kann

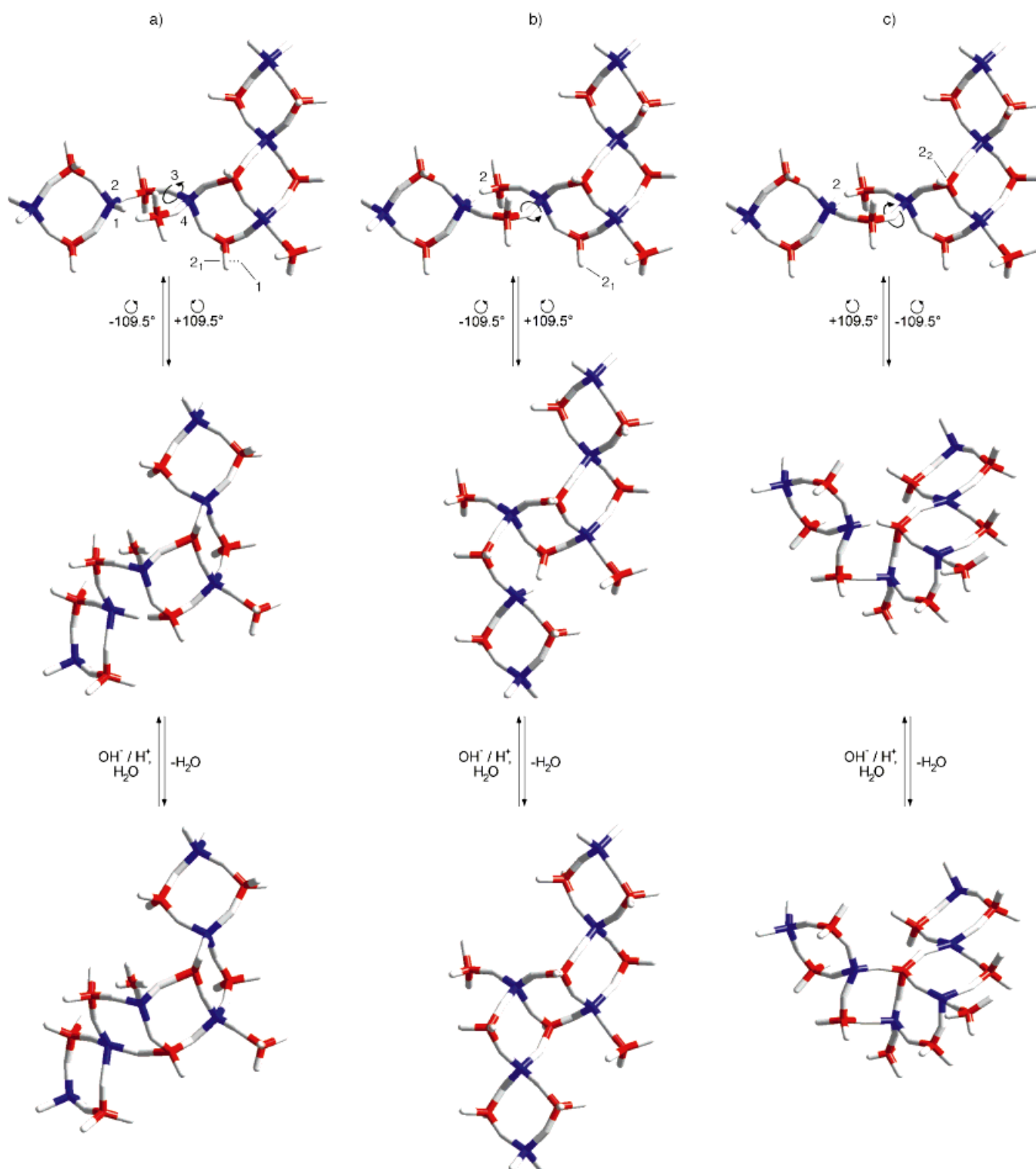


Abb. 2. Die nächste Stufe der Umwandlung der Stammkette (nach der Bildung von A), bei der drei kantenverknüpfte Viererringe entstehen, wobei nach der Hydrolyse jeweils eine Rotation und eine Kondensation ablaufen. a) Bildung eines „cis-Abschnitts“: Ringöffnung an der Position 1 und Rotation der AIOH-Gruppe in die Nähe der POH-Gruppe 1. b) Bildung eines „trans-Abschnitts“: Ringöffnung an der Position 2 und Rotation der AIOH-Gruppe um  $109.5^\circ$  in die Nähe der POH-Gruppe  $2_1$ . c) Bildung eines Zickzackketten-Abschnitts: Ringöffnung wiederum an der Position 2 und Rotation der AIOH-Gruppe in die entgegengesetzte Richtung ( $-109.5^\circ$ ) in die Nähe der POH-Gruppe  $2_2$ .



mit gleicher Wahrscheinlichkeit hydrolysiert werden. Die Hydrolyse an den Positionen 3 oder 4 führt zu einem offenen Kettentyp (siehe unten). Wird der Ring an der Position 1 geöffnet, so kann die Rotation um die verbleibende Sauerstoffbrücke die so entstandene AlOH-Gruppe nur in die Nähe der POH-Gruppe bringen, die ebenfalls mit 1 bezeichnet ist. (Man beachte, daß bei der Darstellung in Abbildung 1 die POH-Gruppe 1 durch die POH-Gruppe 2<sub>1</sub> verdeckt wird.) Somit wird durch die Anknüpfung des dritten Viererrings ein neuer Abschnitt aufgebaut, in dem drei kantenverknüpfte Viererringe eine „cis-Konformation“ einnehmen (Abb. 2a).

Alternativ kann nach der Hydrolyse an der Position 2 eine Rotation die AlOH-Gruppe einer der zwei Hydroxygruppen, die mit 2<sub>1</sub> und 2<sub>2</sub> bezeichnet sind, nahebringen. Im ersten Fall entsteht ein Abschnitt, in dem alle kantenverknüpften Viererringe „trans“ angeordnet sind (Abb. 2b), im zweiten ein „Zickzack“-Kettenabschnitt (Abb. 2c). Man kann sich vorstellen, daß sich aufeinanderfolgende „Faltungen“ der Viererringe entlang der Kette fortsetzen und so eine unendliche Kette mit einem neuen Konnektivitätsmuster resultiert. Bei der „trans-Kette“ kann sich der Prozeß entlang der Kette fortsetzen, ohne daß eine Behinderung eintritt (Abb. 3a). In ähnlicher Weise kann sich auch die Zickzackkette rasch bilden (Abb. 3b). Im Falle der „cis-Kette“ aber muß sich die Kette in die entgegengesetzte Richtung biegen, damit sie sich nicht auf sich selbst zurückfaltet. So entsteht eine Kette mit alternierenden „cis“- und „trans“-Anordnungen (Abb. 3c). Ein auf dieser Konnektivität beruhendes, unendlich ausge-dehtes Verknüpfungsschema entspricht der Doppelkurbelwellen-Kette, die bereits beschrieben wurde,<sup>[44, 45]</sup> nur daß hier an jedem Aluminiumatom terminale Phosphatgruppen vorhanden sind. Für die Alumophosphatbildung sind aber, wie wir sehen werden, ohnehin nur kleine Abschnitte des „cis-trans“-Kettentyps notwendig. Berücksichtigt man die Art und Weise, wie die Ringöffnung und der Ringschluß entlang der Achse der Stammkette voranschreiten, so erkennt man, daß die kantenverknüpften Teile der Zickzackkette jeweils aus einer ungeraden Zahl von Viererringen bestehen müssen (Abb. 3d).

Es gibt bei diesem Prozeß viele weitere Freiheitsgrade für Umwandlungen der Stammkette. Beispielsweise können eckenverknüpfte Viererringe übersprungen werden und intakt bleiben (Abb. 4a–e). Schließt sich dabei an die Öffnung eines Teils der Viererringe keine Kondensation an, so entsteht die oben als Zwischenstufe erwähnte offene Kette (Abb. 4a). Im Grunde repräsentiert jeder Kettentyp eine unendlich große Familie, denn die Abschnitte vom gleichen Typ können wie bei den in den Abbildungen 4b und 4c gezeigten Ketten unterschiedlich lang sein. Eine Kombination der Umwandlungsprozesse innerhalb einer einzelnen Kette ist ebenfalls möglich, so daß eine unbegrenzte Zahl von Mischkettentypen entstehen kann; ein Beispiel zeigt Abbildung 4e. Die Abbildung 4 bietet nur einen kleinen Einblick in die Vielfalt der möglichen Ketten. Innerhalb bereits umgewandelter Ketten können zusätzliche Kondensationen eintreten. Dies kann z. B. zu PO<sub>4</sub>-überdachten Sechseringen führen, die durch Viererringe verbunden sind (Abb. 4f), oder zur Verbindung von Abschnitten, die aus fünf kantenverknüpften Viererringen bestehen, mit solchen, die aus drei eckenverknüpften Vierer-

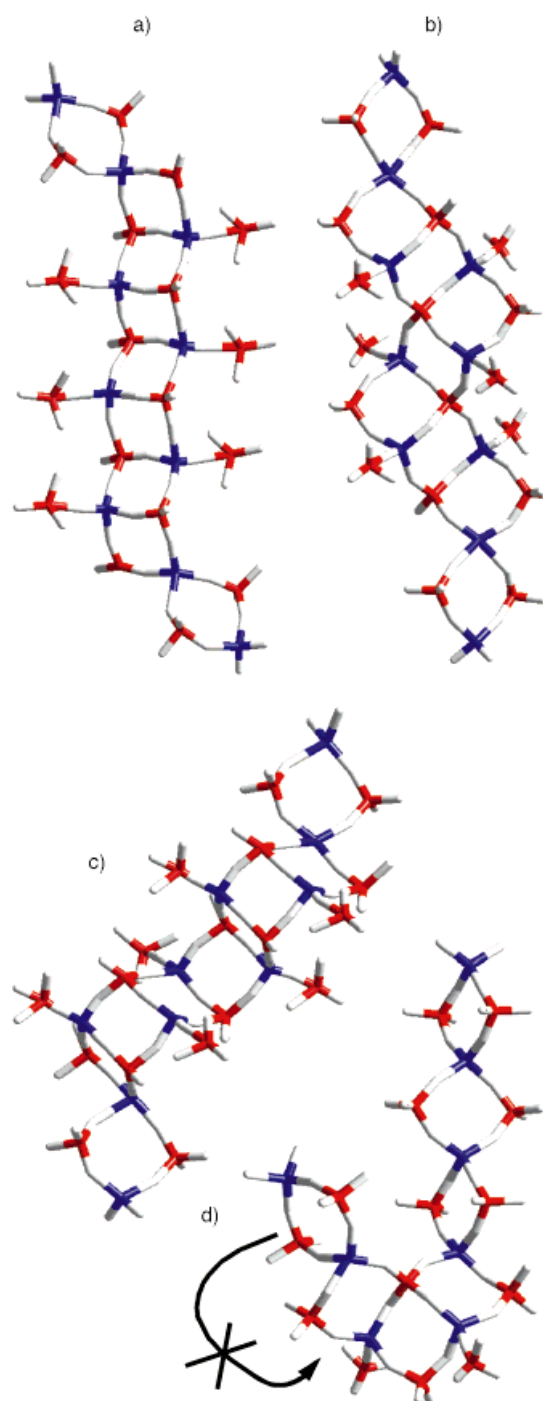


Abb. 3. Kettenausschnitte, die über größere Bereiche die in Abb. 2 dargestellten Verknüpfungen aufweisen. Die terminalen Phosphatgruppen sind hier nicht durch Hydrolyse entfernt. Die Konnektivität an den Übergängen zur Stammkette ist ebenfalls gezeigt (wie in allen Abbildungen). a) Ein trans-Kettenbereich, (T<sub>P</sub>)<sub>7</sub>. b) Ein Zickzackketten-Abschnitt, [Z(3,3)<sub>P</sub>]<sub>7</sub>. c) Ein alternierender cis-trans-Kettenabschnitt, (C<sub>P</sub>)<sub>7</sub>. d) Die in Abb. 2c gezeigte Zickzackkette. Hier ist nach der Hydrolyse des nächsten Viererrings keine Verknüpfung auf der für die Bildung einer Zickzackkette aus vier Viererringen notwendigen Seite möglich. Zur Nomenklatur siehe Tabelle 1.

ringen aufgebaut sind (Abb. 4g; dieses Beispiel wird später wichtig sein). Wir werden zeigen, daß Kondensationen innerhalb der Kette und die Bildung einer Kette mit überdachten Sechseringen die Strukturen vieler Schicht- und Gerüstalu-

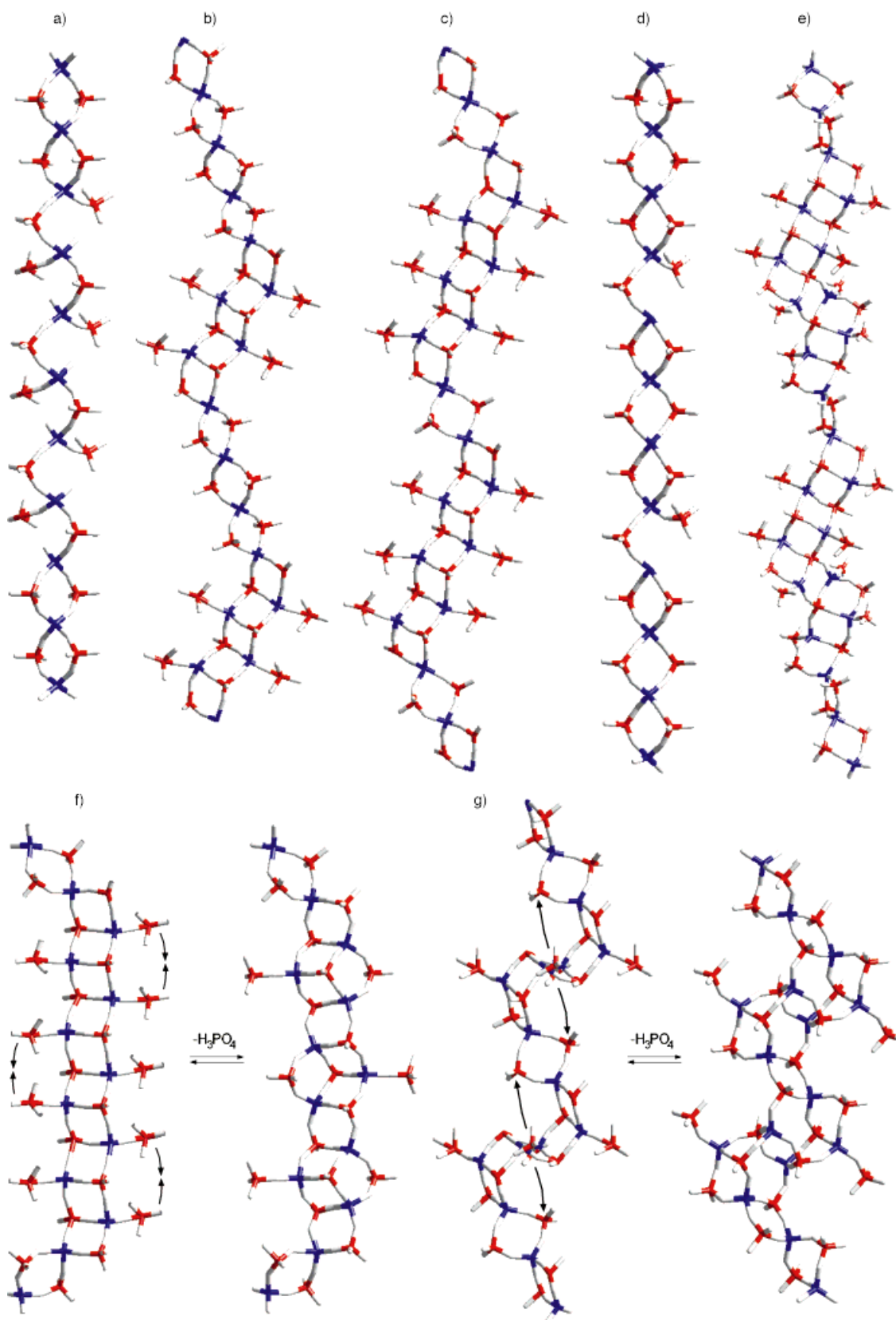


Abb. 4. Weitere mögliche Kettentypen; unterschiedlich lange Abschnitte sind gezeigt. a) Eine partiell geöffnete Kette,  $\diamond_2(\text{O}_p)_2$ . b) Eine partiell in die *trans*-Form überführte Kette,  $\diamond_5(\text{T}_p)_5$ . c) Wie b), aber mit anderen Längen der Bereiche,  $\diamond_3(\text{T}_p)_7$ . d) Eine andere partiell geöffnete Kette,  $\diamond_3(\text{O}_p)_1$ . e) Eine Kette mit drei verschiedenen Abschnitten,  $\diamond_3(\text{T}_p)_5[\text{Z}(3,3)_p]_5$ . f) Die *trans*-Kette,  $(\text{T}_p)_{10}$ , geht durch Kondensation innerhalb der Kette in eine Kette mit kantenverknüpften Vierer- und Sechseringen über. Dabei sind die Sechseringe abwechselnd ober- und unterhalb der Kettenebene durch dreifach verbrückende Phosphatgruppen überdacht. g) Eine partiell in die *cis-trans*-Form überführte Kette,  $\diamond_3(\text{C}_p)_5$ , ergibt bei Kondensation des  $\text{C}_p$ -Abschnitts mit einem Stammkettenbereich einen neuen Kettentyp, dessen Struktur im Kristall bestimmt werden konnte.<sup>[19, 20]</sup> Zur Nomenklatur siehe Tabelle 1.



mophosphate erklären können. Computermodellierungen ergaben bemerkenswerterweise, daß alle Kettentypen konformativ sehr stabil sind. Sämtliche Tetraeder sind, wie in Alumophosphaten, nur wenig verzerrt, und die Bindungswinkel und -längen müssen nicht über das energetisch zulässige Maß hinweg verändert werden.<sup>[75]</sup>

Wegen dieser Vielzahl möglicher Kettentypen führen wir zur besseren Übersicht ein Nomenklaturschema ein, das in Tabelle 1 zusammengestellt ist. Es muß jeweils nur die

Tabelle 1. Nomenklaturschema für die Beschreibung der Wiederholungseinheiten von Alumophosphatketten.

$\Diamond_n$	Abschnitt aus $n$ eckenverknüpften Viererringen der nicht hydrolysierten Stammkette
$T_n$	Abschnitt aus $n$ kantenverknüpften Viererringen in <i>trans</i> -Konformation
$(T_P)_n$	Abschnitt aus $n$ kantenverknüpften Viererringen in <i>trans</i> -Konformation, wobei die terminalen Phosphatgruppen an den Aluminiumzentren verblieben sind
$C_n$	Abschnitt aus $n$ kantenverknüpften Viererringen in <i>cis-trans</i> -Konformation
$(C_P)_n$	Abschnitt aus $n$ kantenverknüpften Viererringen in <i>cis-trans</i> -Konformation, wobei die terminalen Phosphatgruppen an den Aluminiumzentren verblieben sind
$O_n$	Abschnitt aus $n$ eckenverknüpften, geöffneten Viererringen, die ihre terminalen Phosphatgruppen verloren haben
$(O_P)_n$	Abschnitt aus $n$ eckenverknüpften, geöffneten Viererringen, deren terminale Phosphatgruppen an den Aluminiumzentren verblieben sind
$[Z(a,b)]_n$	Abschnitt aus $n$ kantenverknüpften Viererringen in einer Zickzack-Konformation; Unterabschnitte aus $a$ bzw. $b$ Viererringen pro Einheit
$[Z(a,b)_P]_n$	Abschnitt aus $n$ kantenverknüpften Viererringen in einer Zickzack-Konformation; Unterabschnitte aus $a$ bzw. $b$ Viererringen pro Einheit, wobei die terminalen Phosphatgruppen an den Aluminiumzentren verblieben sind

Wiederholungseinheit einer Kette beschrieben werden. Dabei erhält jeder Abschnitt der Wiederholungseinheit eine spezifische Bezeichnung für den Kettentyp und einen Index, der die Länge der Wiederholungseinheit als Zahl der Aluminiumatome oder Viererringe angibt. Auf diese Weise läßt sich jeder Kettentyp erfassen. Beispiele für dieses Nomenklaturschema sind in den Legenden der Abbildungen gegeben.

Obwohl die Umwandlungen der Kette als eine Art „Reißverschlußprozeß“ angesehen werden können, ist es wahrscheinlicher, daß sie simultan oder in schneller Abfolge entlang der gesamten Länge der Kette erfolgen. Es ist durchaus möglich, daß sie während der kurzen Syntheszeiten ablaufen, die für viele Alumophosphatmaterialien genügen; z. B. benötigt die Hochtemperatur- oder Mikrowellensynthese von ALPO-5 nur wenige Sekunden.<sup>[76, 77]</sup> Man sollte auch beachten, daß die in den Abbildungen 1–4 gezeigten Umwandlungsreaktionen der Kette, auch wenn sie komplex erscheinen mögen, stets nur wenige Vorgänge pro asymmetrischer Einheit benötigen.

Die Struktur von polymerem UT-2, das wir aus TEG/Cyclopentylamin<sup>[19]</sup> erhalten haben, stimmt mit der in Ab-

bildung 4g rechts gezeigten Kettenstruktur überein. Das ist von Bedeutung, weil damit unsere Hypothese von der Existenz dieser Kette experimentell belegt ist und ein „missing link“ des Kettenmechanismus gefunden zu sein scheint. Wie erwartet befinden sich die nur an ein Al-Atom gebundenen  $P(O_{Al})O_3$ -Phosphatgruppen an den kantenverknüpften Viererringen der *cis-trans*-Kettenabschnitte. Das einzige andere röntgenographisch charakterisierte Alumophosphat mit einer derartig gebundenen Phosphatgruppe ist der bereits erwähnte monomere  $Al(PO_4)_4$ -Cluster.<sup>[74]</sup> Anscheinend wurde mit UT-2 ein unter kinetischer Kontrolle gebildetes Produkt abgefangen, bei dem eine Wechselwirkung zwischen den üblicherweise instabilen terminalen Phosphatresten der Ketten zu Metastabilität führte. Noch überraschender ist, daß die Struktur, in der die Ketten in Schichten angeordnet sind, in der festen Phase thermisch in die UT-3-Schichtstruktur umgewandelt wird.<sup>[19]</sup> Wir hatten UT-3 bereits im selben Synthesystem erhalten (d. h. in Gegenwart geringer Mengen an Wasser, das offensichtlich die Umwandlung katalysierte) und seine Struktur im Einkristall röntgenographisch bestimmt.

Wir glauben, daß diese beispiellose Umwandlung von einer Ketten- in eine Schichtstruktur von grundlegender Bedeutung für das Verständnis der Bildung von Alumophosphaten ist. In Lösung wird zunächst die Stammkette hydrolysiert, wobei andere Kettenspezies gebildet werden. Diese werden dann von Alkylammonium-Ionen und Solvensmolekülen solvatisiert und bleiben daher in Lösung getrennt. Die kationischen Template verringern die elektrostatische Abstoßung zwischen den Ketten, so daß sie aus der Lösung auskristallisieren können. Die einfache Aggregation der Ketten über ionische Bindungen zum Template<sup>[15, 16, 18]</sup> oder durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ketten<sup>[17, 19, 20]</sup> resultiert in einer Kettenstruktur, während die Kondensation der Ketten für eine Quervernetzung sorgt und somit zu einer porösen Schicht oder einer offenen Gerüststruktur führt. Ein schnelles Ausfällen der Ketten würde ein amorphes Material ergeben, das bei experimenteller Überprüfung als Schichtmaterial erschiene, in Wirklichkeit aber Schichten aus kaum organisierten Ketten enthielte. Erhitzen dieses Materials sollte eine Umordnung und Vernetzung der Ketten ermöglichen, aus der die endgültige kristalline Struktur hervorgeht. Dies würde mit den unterschiedlichen beschriebenen Resultaten und dem üblicherweise schnellen Ausfällen der Alumophosphate übereinstimmen und wäre auch eine Erklärung dafür.<sup>[59–64]</sup> Beim Umordnungsprozeß wird die endgültige Struktur sowohl durch den Kettentyp als auch durch die Eigenschaften der organischen Template bestimmt; daher ist die gebildete Struktur nur zum Teil auf die Template zurückzuführen. Dies unterstreicht, daß die Rolle des Templates häufig unklar ist<sup>[3a]</sup> und daß bei der Synthese von Alumophosphaten sowohl templatabhängige als auch templatunabhängige Trends bestehen.

Die bereits bekannten Festphasenumwandlungen von Alumophosphatgerüsten wie die von VPI-5 in ALPO-8,<sup>[78, 79]</sup> von ALPO-21 in ALPO-25<sup>[44]</sup> und von ALPO-C in ALPO-D<sup>[45]</sup> sowie die Tatsache, daß Alumophosphatminerale durch Festphasenumwandlungen aus anderen Phasen erhalten wurden,<sup>[80]</sup> stützen das hier vorgestellte Modell. Diese Umwand-

lungen enthalten ebenfalls Hydrolyse-Restrukturierungs-Kondensations-Prozesse und wurden als Kette-Kette-Umwandlungen bezeichnet. Des weiteren sind sie sowohl zu den Prozessen chemisch äquivalent, die wir hier vorschlagen, als auch zur oben beschriebenen Kette-Schicht-Umwandlung von UT-2 in UT-3. Tatsächlich spielen Festphasenumwandlungen bei der Bildung vieler Ketten-, Schicht- und Gerüststrukturen eine wichtige Rolle, wie unten näher beschrieben wird. Das Kettenmodell ist auch in Einklang mit den P:Al-Verhältnissen in Alumophosphaten, die bei den meisten Alumophosphaten mit ausgedehnt vernetzten Strukturen zwischen 2.0 und 1.0 liegen. Der größte Wert 2 tritt nur bei der linearen Stammkette auf. Durch die hydrolytische Abspaltung terminaler Phosphatgruppen von umgewandelten Ketten (siehe Abb. 4–10) wird das P:Al-Verhältnis stufenweise verringert. Mit steigendem Hydrolysegrad werden mehr Phosphatgruppen entfernt, vor allem bei der Kondensation zu Schichten und Gerüsten. Dies erklärt die im allgemeinen niedrigeren P:Al-Verhältnisse von höherdimensionalen Alumophosphaten.

Ebenso kann man auf diese Weise erklären, daß das P:Al-Verhältnis der Alumophosphatgerüste stets 1.0 beträgt. In allen Alumophosphaten werden AlOAl-Verknüpfungen zwischen den tetraedrischen  $\text{AlO}_4$ -Einheiten vermieden; bei den Zeolithen ist dies als Loewenstein-Regel bekannt.<sup>[3]</sup> Kürzlich durchgeführte Berechnungen von Bildungsenergien bestätigen, daß diese Regel zutrifft und streng befolgt wird.<sup>[81]</sup> In den nicht metallsubstituierten Alumophosphatgerüsten gibt es somit auch keine POP-Verknüpfungen zwischen den tetraedrischen Einheiten, was insgesamt ein P:Al-Verhältnis von 1.0 bedingt. Diese Regeln werden bereits in der Stammkette befolgt, durch die die alternierenden Al- und P-Zentren vorgegeben werden. Maximal kann die Hälfte der Phosphatgruppen, also eine pro Viererring, unter Erhaltung einer ausgedehnten Kettenstruktur durch Hydrolyse entfernt werden. So ergibt sich das minimale P:Al-Verhältnis von 1.0. Es ist auch interessant, daß die P:Al-Verhältnisse der in Lösungen gebildeten Aggregationspolymere der Alumophosphate vorzugsweise zwischen 1 und 2 liegen.<sup>[61–63, 80]</sup> Von diesen Mengenverhältnissen wird auch bei der Synthese von Ketten-, Schicht- und Gerüstalumophosphaten ausgegangen.

### 2.3. Umwandlungen von Kettenstrukturen in Schicht- und Gerüststrukturen

Nachdem wir die Kettentypen und ihre Bildungsweisen beschrieben haben, stellen wir nun Beispiele für ihre Realisierung vor und zeigen, wie man mit ihnen den Aufbau der Alumophosphate erklären kann. Das erste Beispiel ist die poröse ALPO-5-Schichtstruktur  $[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]^{3-} \cdot 3[\text{R}^+]$ <sup>[22, 24, 27]</sup> (Abb. 5, Seite 58). Durch Kondensationen innerhalb der Ketten des in Abbildung 5a gezeigten Typs wird eine Kette gebildet, die überdachte Sechseringe enthält (Abb. 5b); diese sind miteinander verbunden und bilden so ein zweidimensionales Netz<sup>[82]</sup> (Abb. 5c). Die Ähnlichkeit dieser Schichtstruktur mit der Struktur von ALPO-5 selbst ist sicherlich kein Zufall: Entfernung der „Dächer“ und Kondensationen zwischen den Schichten würden direkt zum

ALPO-5-Gerüst führen. Der in Abbildung 5 wiedergegebene Reaktionspfad muß aber nicht notwendigerweise beschriftet werden, um zu ALPO-5 zu gelangen. Statt dessen könnten die in Abbildung 5a gezeigten Ketten, aus denen die ALPO-5-Schicht aufgebaut ist, auch die „Zwischenstufe“ der Schichtstruktur überspringen und simultan eine Kette-Gerüst-Verknüpfungsreaktion eingehen. Dies wird unten für mehrere Gerüste erläutert. Ob die ALPO-5-Schicht oder das ALPO-5-Gerüst das Endprodukt sind, wird unter anderem durch die Synthesebedingungen und die Templateigenschaften bestimmt: Das Gerüst ist die thermodynamisch stabilere Struktur und somit einfach zugänglich.<sup>[14]</sup> Um die Schichtstruktur zu erhalten, muß mit weniger drastischen Reaktionsbedingungen gearbeitet und so das Ausmaß der Hydrolyse- und Quervernetzungsprozesse eingeschränkt werden.

Im Zusammenhang mit der porösen ALPO-5-Schichtstruktur (Abb. 5c) sollten zwei metallsubstituierte MAPO-*n*-Gerüste erwähnt werden.<sup>[14]</sup> Die Struktur von MAPO-46 kann man wie folgt beschreiben: Zwei Schichten mit überdachten Sechseringen sind „Rücken an Rücken“ aneinandergelagert, so daß die „Dachspitzen“ entgegengesetzt ausgerichtet sind. Eine der beiden Schichten ist die aus der ALPO-5-Struktur, in der anderen hingegen sind die Phosphoratome der Sechseringe über ihre Sauerstoffs substituenten an überdachende Metallatome gebunden. Das Gerüst entsteht formal dadurch, daß diese „Doppelschicht“ mit den beiden benachbarten Doppelschichten über die entsprechenden Phosphat- und Metall-„Dächer“ verbunden wird. Auch das CoAPO-50-Gerüst kann man so betrachten, als wäre es vollständig aus Schichten der ALPO-5-Struktur aufgebaut. In diesem Fall bilden die Cobaltatome die Dächer auf der den Phosphat-Dächern gegenüberliegenden Seite und stellen die Verbindung zu den Phosphat-„Dächern“ der nächsten Schicht her. Während auf die Vorherrschaft der ALPO-5-Gerüststruktur bereits hingewiesen worden ist,<sup>[3a, 41]</sup> war die bedeutende Rolle der überdachten ALPO-5-Schicht als Bauelement von ALPO-*n*-Strukturen bisher übersehen worden. Dies unterstreicht die Bedeutung der in Abbildung 5a gezeigten Kette bei der Bildung der ALPO-5- und ähnlicher MAPO-*n*-Strukturen.

Das Ergebnis einer anderen Kette-Schicht-Umwandlung ist die  $[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]^{3-}$ -Schicht, die aus einigen nichtwäßrigen Medien isoliert wurde.<sup>[20, 21, 25, 28]</sup> Die zugrundeliegende Kette entsteht, wie in Abbildung 4f gezeigt, aus der „all-trans“-Kette durch Abspaltung terminaler Phosphatgruppen und Kondensationen innerhalb der Kette. Die Verknüpfung der Ketten unter weiterem Verlust von Phosphatgruppen führt zu der in Abbildung 6 (Seite 59) gezeigten Schichtstruktur. Interessanterweise ist die Anordnung von Vierer-, Sechser- und Achterringen in der Schicht dieselbe, die bei der Projektion der ALPO-12-Struktur auf die *a*-Achse auftritt, aber die Sechseringe der hier vorliegenden Schicht sind noch von dreifach verbrückenden Phosphatgruppen überdacht.<sup>[14]</sup> Wie bei der ALPO-5-Schicht können diese Schichten quervernetzt werden. Dabei wird das ALPO-12-Gerüst gebildet, indem die Phosphat-„Dächer“ entfernt werden oder indem sich die der Schicht zugrundeliegenden Ketten (siehe Abb. 4f) unter Überspringen der Schichtstruktur-„Zwischenstufe“ direkt zum ALPO-12 umsetzen.

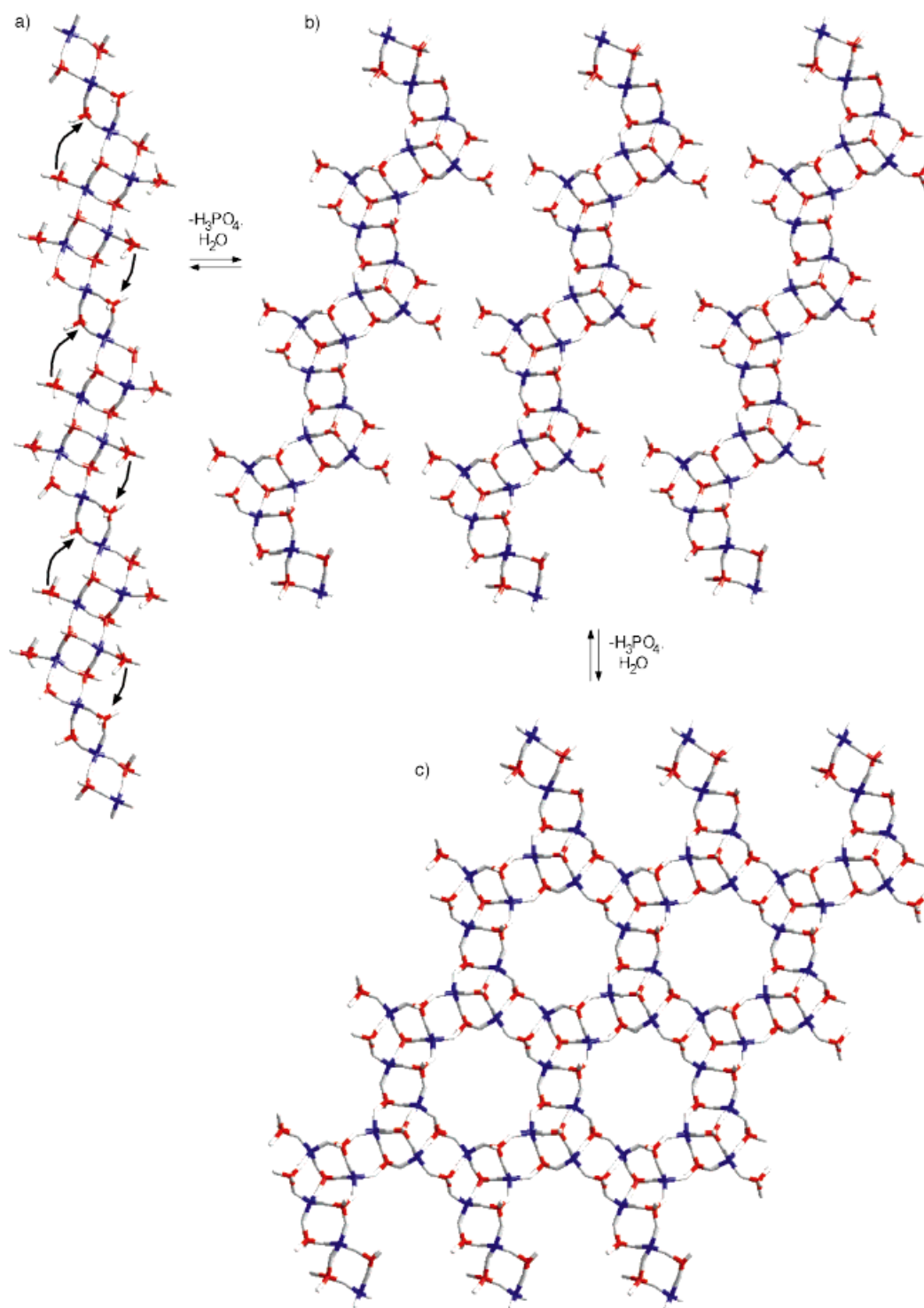


Abb. 5. Bildung der Schichtstruktur aus überdachten Sechseringen vom ALPO-5-Typ. a) Die partielle *trans*-Kette,  $\langle_3(T_P)</math>. b) Durch Kondensation innerhalb der Kette entstandene Anordnung kantenverknüpfter Vierer- und Sechseringe, wobei die Phosphat-„Dächer“ auf den Sechseringen abwechselnd ober- und unterhalb der Kettenebene angeordnet sind. c) Durch Kondensation der Ketten gebildete zweidimensionale, Zwölferringe enthaltende Struktur.$

## 2.4. Umwandlungen von Ketten- in Gerüststrukturen

Ein Beispiel für die direkte Verbindung von Ketten zu einem Gerüst ist in Abbildung 7 (Seite 60) gezeigt. Die Bildung von JDF-20 kann durch den Zusammenschluß zweier einfacher Arten von Kettenspezies erklärt werden,<sup>[31, 65]</sup> der Stammkette (Abb. 1a) und der  $[Al_4P_4O_{17}]^{2-}$ -Zickzackkette

(Abb. 3b). Die Stammkette wird über Sechseringe an zwei Zickzackketten geknüpft (Abb. 7a). Die so entstandene Baueinheit ist in der *a,b*-Ebene in einem hexagonalen Gitter angeordnet und legt so die elliptischen, eindimensionalen Kanäle des Gerüsts fest, in dem die Einheiten durch Zickzackketten verknüpft sind. Auf diese Weise werden zusätzlich zwei Sorten von Achterringkanälen gebildet, die

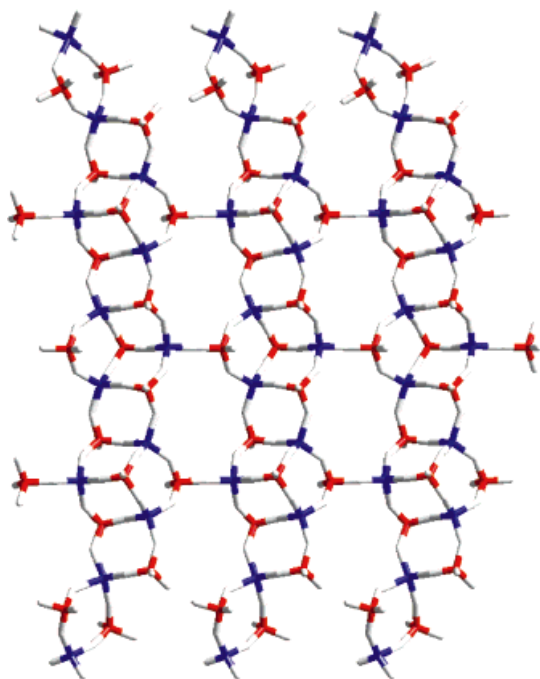


Abb. 6. Die  $[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]^{3-}$ -Schicht aus überdachten Sechseringen. Ausgehend von der in Abb. 4f rechts gezeigten Kette führt die Kondensation unter Abspaltung der terminalen Phosphatgruppen zu einer Achterringle enthaltenden Schicht.

senkrecht zu den Hauptkanälen verlaufen (Abb. 7b). Damit die Stamm- und die Zickzackketten auftreten können, dürfen die Hydrolysebedingungen nicht zu drastisch sein. So erklärt sich, daß diese Spezies erst kürzlich aus einem überwiegend nichtwäßrigen Triethylenglycolsystem isoliert wurde. Das Verhältnis von  $[\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2]^-$ -Stammketten zu  $[\text{Al}_2\text{P}_2\text{O}_{8,5}]^{2-}$ -Ketten beträgt hier 1:2 (die Zickzackketten sind nur halb so lang wie die Stammkette). Ihre Kondensation liefert ein Gerüst der Zusammensetzung  $[\text{Al}_5\text{P}_6\text{O}_{24}\text{H}]^{2-}$ .

## 2.5. Einschluß durch Ketten

Da zwei oder mehr Kettentypen am Aufbau einer Struktur beteiligt sein können, darf man erwarten, daß sie auch mit anderen Aluminat- oder Alumophosphatspezies kondensieren, die in der Lösung vorkommen. Man weiß, daß der Koordinations- und der Aggregationszustand von Aluminium(III)-Ionen sehr vom pH-Wert abhängt;<sup>[83, 84]</sup> dies gilt auch für molekulare Alumophosphate<sup>[57, 58]</sup> und ihre Aggregationspolymere.<sup>[60–63]</sup> Solche Spezies können unter bestimmten Synthesebedingungen zwischen den Ketten eingebaut werden. Dies ergibt einen weiteren Freiheitsgrad beim Kettenmodell und erklärt das Auftreten vieler weiterer Strukturtypen.

Ein Beispiel ist das Alumophosphatgerüst von Tinsleyit (Abb. 8 rechts, Seite 61). ALPO-Tinsleyit<sup>[85]</sup> wird ausschließlich aus oktaedrischen  $\text{AlO}_6^-$  und tetraedrischen  $\text{PO}_4^-$ -Einheiten aufgebaut. Vier Ecken der Aluminiumoktaeder sind von den Sauerstoffatomen der benachbarten Phosphatgruppen besetzt. Bei einem Drittel der Aluminiumatome wird die Koordinationssphäre durch terminale Sauerstoffatome

( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) vervollständigt, bei den anderen zwei Dritteln wird dies durch  $\text{Al}(\mu_2\text{-O})_2\text{Al}$ -Paare erreicht. Die Struktur von Tinsleyit kann auch von der in Abbildung 8 links gezeigten offenen Kette abgeleitet werden, indem sie auf beiden Seiten mit Aluminium(III)-Doppeloktaedern (in der Mitte gezeigt) verknüpft wird. Die oktaedrische Koordination wird von Aluminium(III) unter stärker sauren Bedingungen bevorzugt.<sup>[83, 84]</sup> Unter diesen Bedingungen ist es somit möglich, daß eine kettenförmige Alumophosphatspezies oktaedrisch koordinierte Aluminiumzentren enthält oder daß das Aluminiumzentrum seine Koordinationssphäre von tetraedrisch auf oktaedrisch erweitert, indem es sie einfach mit terminal gebundenen Wassermolekülen ergänzt. Man weiß auch, daß Aluminium(III) in sauren Lösungen zum Teil in Form von kondensierten Oxopolyedern wie  $\text{Al}_2\text{O}_{10}$ -Dimeren vorliegt.<sup>[83, 84]</sup> ALPO-Tinsleyit ist somit das Resultat einer von einer Kette zu einem Gerüst führenden Kondensation, bei der eine weitere Spezies, in diesem Fall ein Oxoaluminatdimer, an der Verknüpfung der Ketten beteiligt ist.

Ein anderes Beispiel für diese Art von Einschluß durch Ketten ist das kürzlich beschriebene Gerüst des Alumofluoridphosphats UT-6.<sup>[12]</sup> Diese chabazitartige Struktur ist der von ALPO-CHA (dazu zählen die Gerüste von ALPO-34, MAPO-34, MAPO-44 und MAPO-47) ähnlich; allerdings ist ein Aluminiumatom in jedem Sechsering des hexagonalen Prismas durch ein oktaedrisch koordiniertes Aluminiumatom ersetzt, das über zwei verbrückende Fluoratome mit dem benachbarten hexagonalen Prisma verbunden ist. Die UT-6-Struktur läßt sich auch von der Kette ableiten, die in Abbildung 9a (Seite 62) gezeigt ist. Aus Aluminiumzentren, die zu einer Ebene aus solchen Ketten gehören, und einem von ihnen umgebenen Aluminiumzentrum einer benachbarten Ebene aus partiell fluorierten  $\text{Al}(\mu_2\text{-F})_2\text{Al}$  Doppeloktaedern entsteht der untere Sechsering des hexagonalen Prismas (Abb. 9b, gelb dargestellt). Die zweiten Aluminiumzentren der Doppeloktaeder stellen die Verbindung zu den nächsten Kettenschichten her. In ähnlicher Weise vervollständigt eine oberhalb gelegene Schicht von Doppeloktaedern (nicht abgebildet) den oberen Sechsering des hexagonalen Prismas (Abb. 9c, rosa dargestellt). Auf diese Weise wird das Gerüst von UT-6, eine primitive Anordnung von hexagonalen Prismen, aufgebaut.

Wichtig ist, daß sich UT-6 im festen Zustand thermisch in ALPO-CHA umwandeln läßt, wobei die verbrückenden Fluoratome und die nicht zum Gerüst gehörenden Templatkationen entfernt werden.<sup>[12]</sup> Wahrscheinlich entstehen so die unterschiedlichen Polytypen des ALPO-CHA-Gerüsts. Dieses Gerüst wird aufgebaut, indem zunächst die Ketten (Abb. 9a) und die  $\text{Al}_2\text{O}_{10}$ -Doppeloktaeder kondensieren. Anschließend findet die Trennung und Dehydratisierung der Doppeloktaeder statt, was zu tetraedrischen Zentren führt. Nur mit dieser Kenntnis der UT-6-Struktur und ihrer Umwandlungsreaktion ist es möglich, den Ursprung dieses Gerüsts zu erklären. Auf ähnliche Weise kann man die Bildung anderer Alumophosphatstrukturen herleiten, die sonst nur sehr schwierig zu erklären wären.

Das letzte Beispiel, in dem ebenfalls ein Einschluß von Aluminiumdoppeloktaedern durch Ketten behandelt wird,

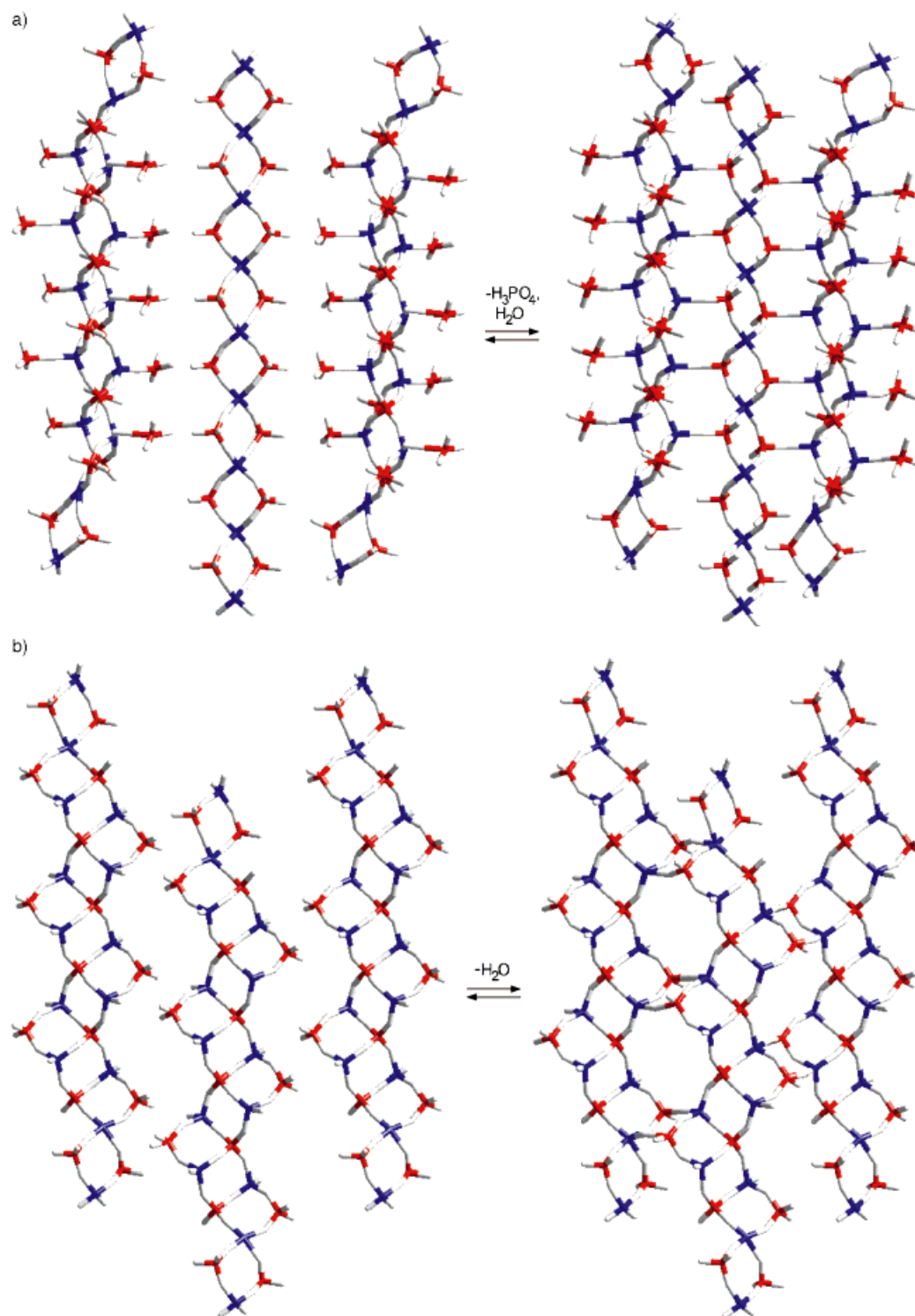


Abb. 7. Die Kettenkondensation, die zur JDF-20-Gerüsttopologie führt. a) Zwei Zickzackketten,  $[Z(3,3)_p]_\infty$ , und eine Stammkette,  $\diamond_\infty$ , kondensieren unter Bildung von Sechseringen zur Baueinheit des Gerüsts. Vier solcher Baueinheiten sind um den Hauptkanal in der Struktur der Verbindung angeordnet: eine oberhalb, eine unterhalb und zwei an den Seiten. b) Blickt man von der Seite auf das Produkt der Kondensation in (a), erkennt man eine  $[Z(3,3)]$ -Zickzackkette; die Kondensation von drei solchen Ketten liefert zwei voneinander unabhängige Achterringkanäle, die die Hauptkanäle durchschneiden.

ist VPI-5. Die Kette, die vermutlich der Grund für die Bildung von VPI-5 ist, wird über Aluminiumdoppeloktaeder mit einer weiteren Kette verknüpft; damit wird die VPI-5-Struktur aufgebaut, die Achtzehnringe enthält (Abb. 10,

Seite 63; das zweite Oktaeder des Aluminatdimers ist nicht gezeigt, es befindet sich in der nächsten Schicht). Auch in diesem Fall werden die Aluminatdimere getrennt, aber die oktaedrische Koordination bleibt bestehen. Dabei werden die



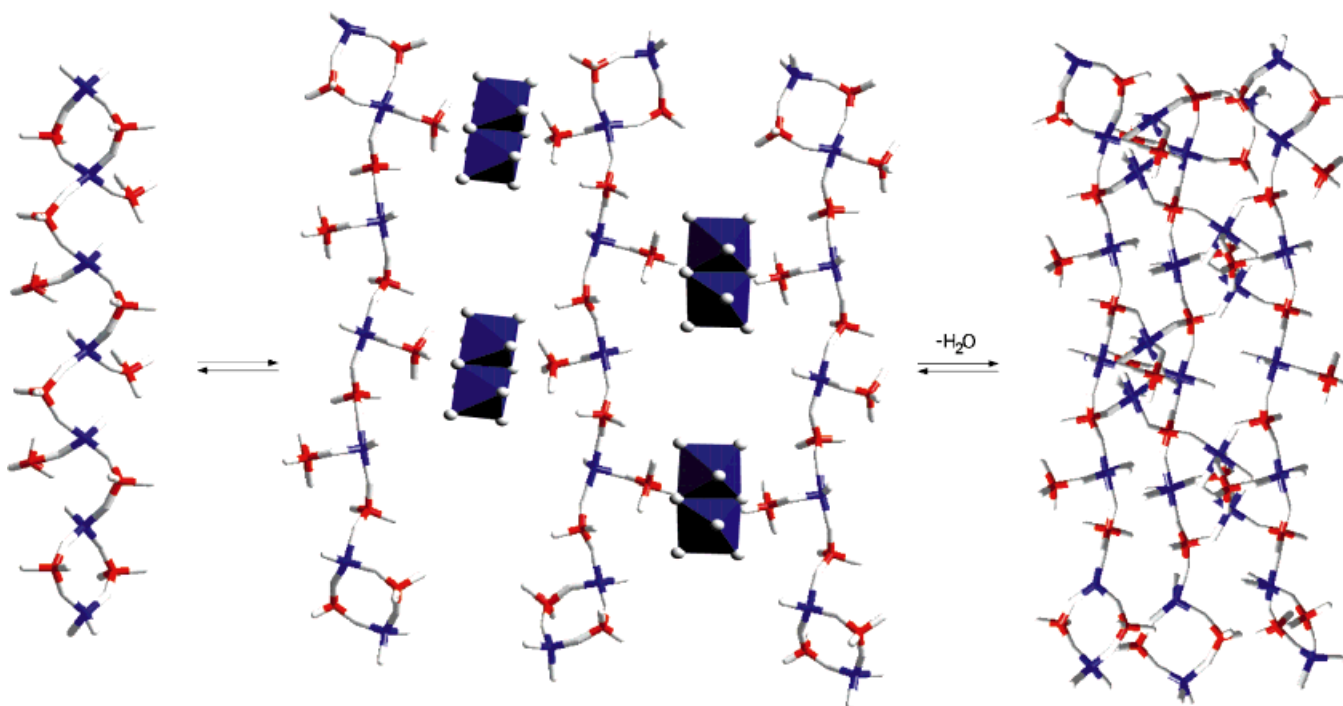


Abb. 8. Modell für die Bildung des Tinsleyit-Gerüsts mit seinen charakteristischen, verzerrten Achterringen (rechts) aus der offenen Kette ( $O_p$ , links). Die terminalen Phosphatgruppen reichen über (Mitte, links) und unter die  $Al_2O_{10}$ -Doppeloktaeder (Mitte, rechts).

fünfte und die sechste Aluminiumkoordinationsstelle von terminal gebundenen Wassermolekülen eingenommen, die sich im Hauptkanal befinden.<sup>[46]</sup> Diese Bildungsweise könnte die Schwierigkeiten bei der Herstellung von VPI-5<sup>[49, 50]</sup> erklären: Damit der in Abbildung 10 gezeigte Prozeß ablaufen kann, muß zunächst der komplizierter aufgebaute Kettentyp (links) gebildet, dann Aluminiumdoppeloktaeder in das Gel eingebracht und schließlich diese von den recht labilen terminalen Phosphatgruppen der Ketten eingeschlossen werden; das bedeutet, daß man zunächst das Gel altern lassen und dabei den pH-Wert sorgfältig einstellen muß. Erst danach kann die Keimbildung beginnen.

Das Modell der Selbstorganisation von Ketten wurde entwickelt, indem Beziehungen zwischen den Strukturen von Alumophosphatmaterialien betrachtet wurden, die aus nichtwässrigen Synthesemedien isoliert werden konnten. In vielen Fällen verschleiern die Umwandlungen von Ketten- in Schicht- oder Gerüststrukturen die Gegenwart der Stammkettenstruktur in der Struktur des Endprodukts. Dies wird bei der Umwandlung der UT-2-Kette in die UT-3-Schicht deutlich.<sup>[19]</sup> Außerdem verbinden die für die Strukturen verantwortlichen Ketten meistens die Schichtebenen; auch das ist eine Besonderheit des Kettenmodells. So lassen sich komplizierte Anordnungen von Ringen und Kanalsystemen in Alumophosphatgerüsten leicht verstehen. Die Vorherrschaft bestimmter Vorstufenketten wie die für ALPO-5 (Abb. 5a) erklärt die bei vielen Alumophosphaten festgestellte weitgehende Unabhängigkeit von Templateffekten. Das Kettenmodell verlangt nur, daß die zu kantenverknüpften Viererringen umgewandelten Abschnitte drei bis fünf Einheiten lang sein sollten. So wird die Zahl der Hydrolyseschritte an der linearen Stammkette minimiert.

## 2.6. Die Stammkette als „Ahnenkette“ einer anorganischen Genetik

Zum Schluß möchten wir darauf hinweisen, daß der hier vorgestellte Paradigmenwechsel dieselbe Grundlage hat wie die sich gegenwärtig entfaltende Sichtweise der Materialchemie vom Standpunkt der Biologie und die Beschreibung anorganischer Materialien mit komplexen Formen.<sup>[86]</sup> Die Vorstellung, daß anorganische Materialien eine enorme Kapazität zur Informationsspeicherung aufweisen, ist nicht neu.<sup>[87]</sup> Diese Gedanken gehen zurück auf Schrödingers Beschreibung des informationstragenden genetischen Apparats als aperiodischer Kristall, oder anders ausgedrückt, als kristalliner Abakus. Im moderneren Sinne kehrt diese Vorstellung wieder bei Materialien zur Informationsspeicherung, z. B. bei denen von Schallplatten, Tonbändern und Disketten. In der Kristallographie schlug als erster Mackay ein „anorganisches Gen“ als genetischen Algorithmus für die Suche nach der Konfiguration niedrigster Energie in einem System aus  $N$  Atomen vor.<sup>[87]</sup>

Folgt man bei der Betrachtung der Alumophosphate einer solchen Abweichung vom üblichen Standpunkt, so können die strukturellen, stereochemischen, Ladungs- und chemischen Informationen, die in der Kette kodiert sind, auf Tektone aus einem organischen Templat und einem Alumophosphat „transkribiert“ werden. Diese Tektone werden in einem gemeinsamen synergistischen Organisationsprozeß zu neuen, komplexeren Spezies, „anorganischen Phänotypen“, führen. Deren Überleben in einem Synthesesystem wird vom Zusammenspiel kinetischer und thermodynamischer Faktoren bestimmt werden, indem kinetisch kontrollierte Produkte in lokalen Energieminima gebildet werden. Mehrere auf Hydrolyse beruhende „Editieroperationen“ an der linearen

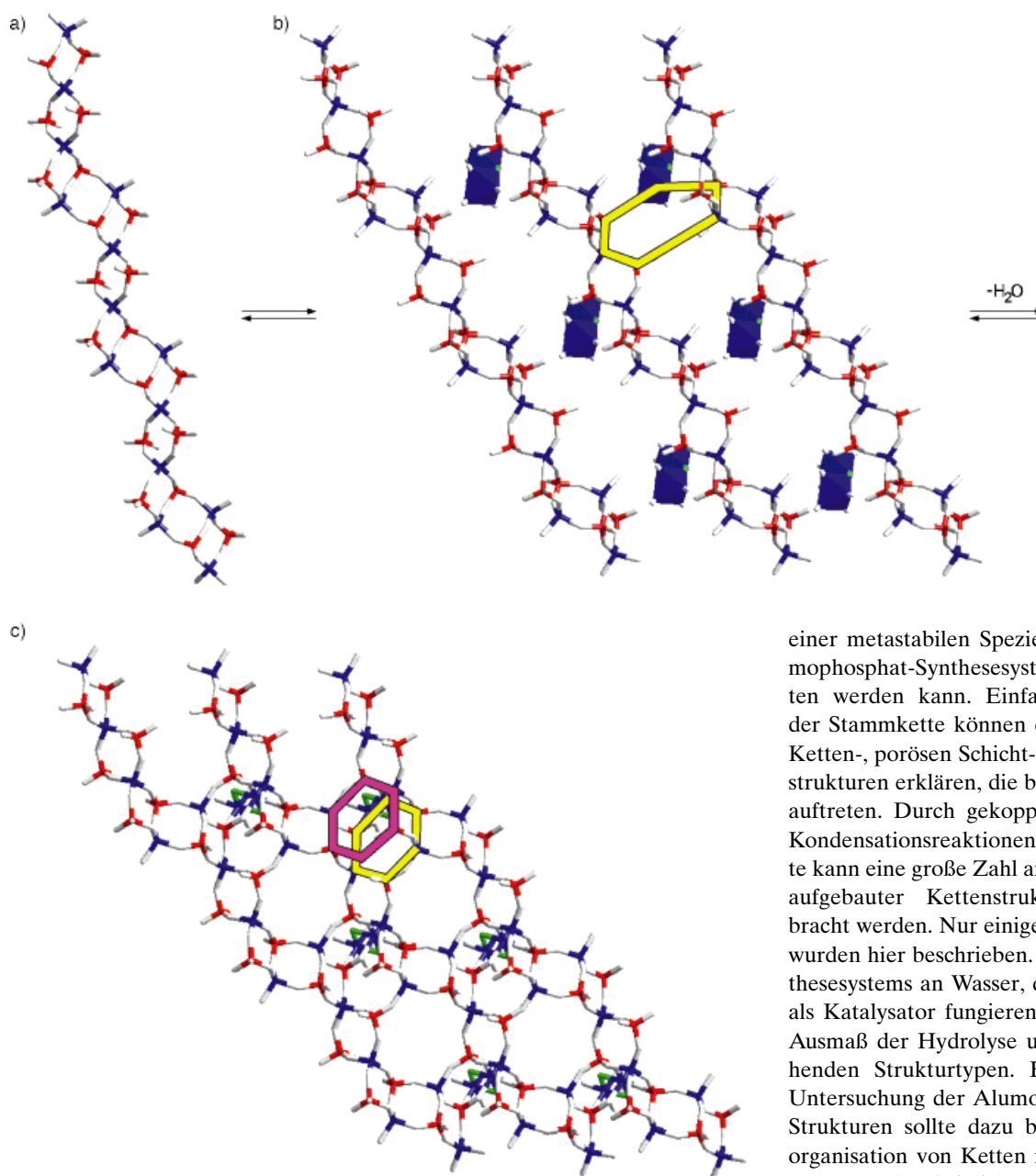


Abb. 9. Aufbau des UT-6-Gerüsts. a) Die  $\diamond_3(\text{T})_3$ -Kette. b) Die Ketten umgeben die näher gelegenen Oktaeder der dimeren  $\text{O}_3\text{Al}(\mu_2\text{-F})_2\text{AlO}_5$ -Einheiten, wodurch die unteren Sechseringe der hexagonalen Prismen (gelb) entstehen. Die  $\diamond_3(\text{T})_3$ -Kette wurde in der Darstellung etwas gedreht, um die Struktureinheit zu betonen, die zum hexagonalen Prisma wird. c) Durch Kondensation mit den Aluminiumoktaedern entstanden die unteren Sechseringe der hexagonalen Prismen (gelb), durch die weitere Verknüpfung mit oberhalb der Ebene platzierten Aluminiumoktaedern die oberen (rosa). Die Fluoratome von UT-6 sind grün dargestellt.

Stammkette können die strukturbestimmenden Informationen der Kette permutieren oder verändern, so daß kondensierte Strukturen mit unterschiedlicher Dimensionalität und unterschiedlichem Ausmaß an „Durchsetzungsvermögen“ entstehen.<sup>[87]</sup>

### 3. Zusammenfassung und Ausblick

Kernbestandteil des Modells der Selbstorganisation von Ketten ist ein einfacher Hydrolyse-Kondensations-Prozeß an

einer metastabilen Spezies, die aus dem Alumophosphat-Synthesystem kristallin erhalten werden kann. Einfache Umwandlungen der Stammkette können die große Vielfalt an Ketten-, porösen Schicht- und offenen Gerüststrukturen erklären, die bei Alumophosphaten auftreten. Durch gekoppelte Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen an der linearen Kette kann eine große Zahl anderer, komplizierter aufgebauter Kettenstrukturtypen hervorgebracht werden. Nur einige der vielen Beispiele wurden hier beschrieben. Der Gehalt des Synthesystems an Wasser, das als Reagens oder als Katalysator fungieren kann, bestimmt das Ausmaß der Hydrolyse und damit die entstehenden Strukturtypen. Eine noch genauere Untersuchung der Alumophosphate und ihrer Strukturen sollte dazu beitragen, die Selbstorganisation von Ketten immer besser zu verstehen. Wahrscheinlich werden in der Zukunft weitere neue Kettenstrukturen entdeckt werden, und man darf gespannt sein, wie sich diese in das hier vorgestellte Schema einfügen lassen. Wir hoffen, daß sich das Kettenmodell auch für das rationale Design neuer Ketten-, Schicht- und Gerüststrukturtypen nutzen lassen wird.

*Diese Arbeit wurde durch den Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada finanziell unterstützt. S. O. dankt dem Ontario Graduate Scholarship Program für die Unterstützung seiner Forschung. Wir danken Dr. Alan Lough vom Department of Chemistry der University of Toronto für die Einkristallröntgenstrukturanalysen und die Verfeinerung einer Reihe von Alumophosphatstrukturen sowie Dr. David Young für anregende Diskussionen.*

Eingegangen am 7. Februar 1997 [A209]  
Übersetzt von Dipl.-Chem. Sabine Behrens, Gilching

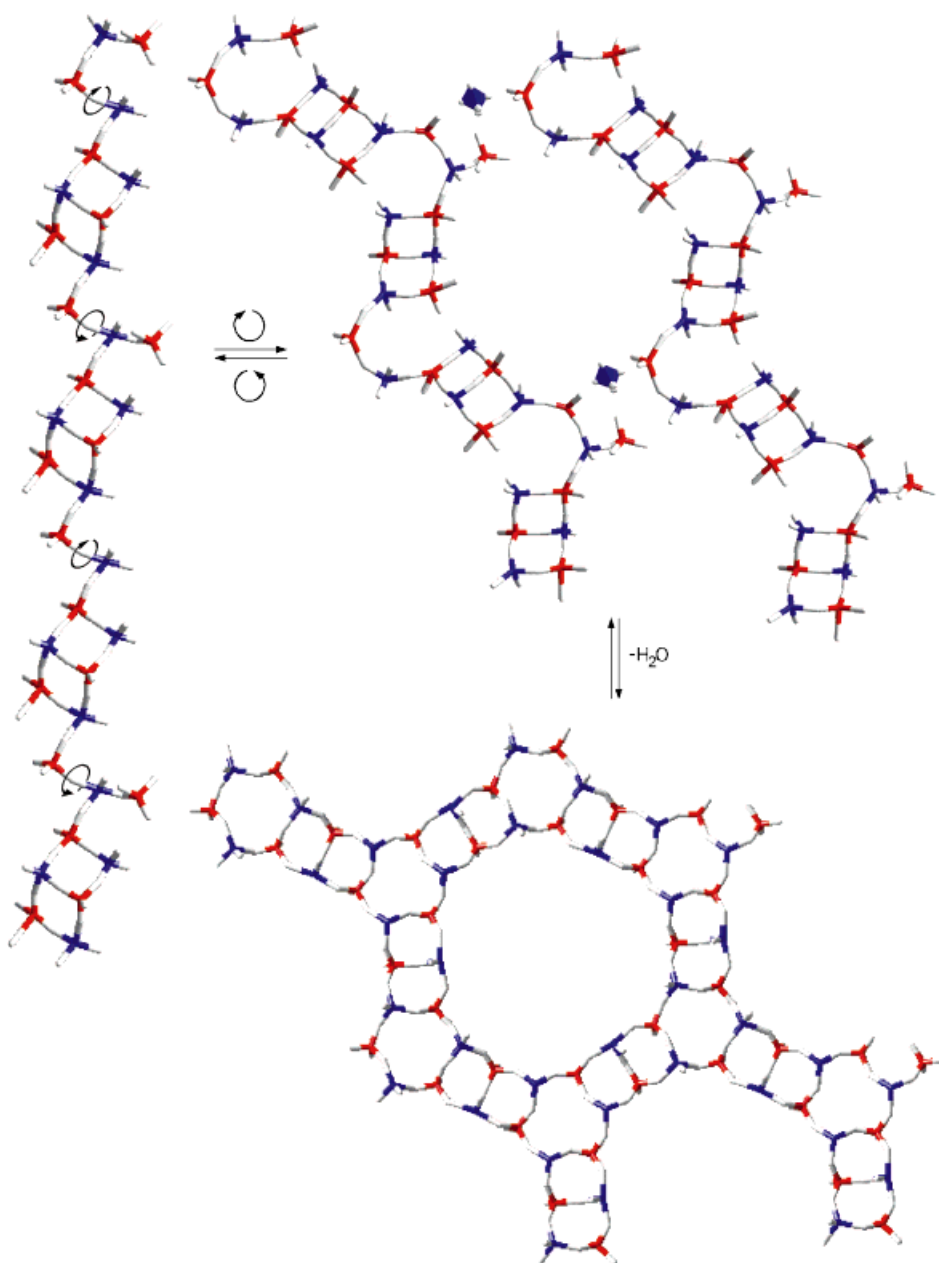


Abb. 10. Direkte Bildung des VPI-5-Gerüsts, bei der die Zwischenstufe einer VPI-5-Schicht aus überdachten Ringen (analog der, die für ALPO-5 in Abb. 5 gezeigt ist) übersprungen wird. Die Abspaltung der Phosphatgruppen von einer Kette des Typs  $(O_p)_2(T)_2$  führt zum weniger symmetrischen Kettentyp  $(O)_2(T)_2(O)_1(O_p)_1(T)_2$  (links). Nach einer einfachen Rotation um die Verknüpfungsstellen sind die monomeren Aluminiumspezies von POH-Gruppen umgeben (Mitte), und durch anschließende Kondensation bildet sich die Gerüsttopologie (rechts).

- [1] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [2] G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612.
- [3] a) R. Szostak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold, Toronto, **1989**; b) W. Loewenstein, *Am. Mineral.* **1954**, 39, 92.
- [4] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1146.
- [5] S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, U. S. Pat. 4,310,440, **1982** [*Chem. Abstr.* **1982**, 96, 130542w].
- [6] D. Riou, T. Loiseau, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1993**, 102, 4.
- [7] J. Renaudin, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1995**, 120, 197.
- [8] a) *Proc. 9th Int. Zeolite Conf.* (Hrsg.: R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy), Butterworth-Heinemann, London, **1993**; b) J. L. Guth, H. Kessler, P. Caullet, J. Hazm, A. Merrouche, J. Patarin in *Lit.*<sup>[8a]</sup>, S. 215 ff.
- [9] L. Yu, W. Pang, L. Li, *J. Solid State Chem.* **1990**, 87, 241.
- [10] G. Férey, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 72, 187.
- [11] S. J. Kirkby, A. J. Lough, G. A. Ozin, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 956.
- [12] S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 807.
- [13] a) Q. Huo, R. Xu, S. Li, Z. Ma, J. M. Thomas, R. H. Jones, A. M. Chippindale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 875; b) R. H. Jones, J. M. Thomas, J. Chen, R. Xu, Q. Huo, S. Li, Z. Ma, A. M. Chippindale, *J. Solid State Chem.* **1993**, 102, 204.
- [14] R. Szostak, *Handbook of Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**.
- [15] R. H. Jones, J. M. Thomas, R. Xu, Q. Huo, Y. Xu, A. K. Cheetham, D. Bieber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1170.
- [16] W. Tiel, Y. Long, P. Weng, *J. Solid State Chem.* **1990**, 89, 392.

- [17] R. Kniep, M. Steffen, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 272.
- [18] M. P. Attfield, R. E. Morris, I. Burshtein, C. F. Campana, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **1995**, 118, 412.
- [19] S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2391.
- [20] S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6373.
- [21] R. H. Jones, J. M. Thomas, R. Xu, Q. Huo, A. K. Cheetham, A. V. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1266.
- [22] J. M. Thomas, R. H. Jones, R. Xu, J. Chen, A. M. Chippindale, S. Natarajan, A. K. Cheetham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 929.
- [23] A. M. Chippindale, A. V. Powell, L. M. Bull, R. H. Jones, A. K. Cheetham, J. M. Thomas, R. Xu, *J. Solid State Chem.* **1992**, 96, 199.
- [24] A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garces, M. M. Olken, *Nature* **1993**, 365, 239.
- [25] a) R. H. Jones, A. M. Chippindale, S. Natarajan, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 565; b) A. M. Chippindale, S. Natarajan, J. M. Thomas, R. H. Jones, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 18.
- [26] K. Morgan, G. Gainsford, N. Milestone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 425.
- [27] P. A. Barrett, R. H. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1979.
- [28] D. A. Bruce, A. P. Wilkinson, M. G. White, J. A. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2059.
- [29] S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **1996**, 1761.
- [30] R. Xu, Q. Huo, W. Pang in Lit.<sup>[8a]</sup>, S. 271 ff.
- [31] S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, J. M. Garces, M. M. Olken, P. Rudolf, *Stud. Surf. Sci. Catal. A* **1994**, 84, 219.
- [32] G. Kühl, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, 31, 1043.
- [33] J. E. Cassidy, J. A. J. Jarvis, R. N. Rothern, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1497.
- [34] R. Kniep, A. Wilms, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 750.
- [35] M. R. Mason, R. M. Matthews, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5756.
- [36] Y. Yang, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, J. Pinkas, H. W. Roesky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3609.
- [37] M. G. Walawalkar, R. Murugavel, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **1997**, 16, 516.
- [38] K. Diemert, U. Englert, W. Kuchen, F. Sandt, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 241.
- [39] A. Keys, S. Bott, A. R. Barron, *Chem. Commun.* **1996**, 2339.
- [40] M. R. Mason, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 249; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 239.
- [41] D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1112.
- [42] D. W. Lewis, D. J. Willock, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, G. J. Hutchings, *Nature* **1996**, 382, 604.
- [43] Y. Hu, A. Navrotsky, C. Chen, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1816.
- [44] J. W. Richardson, Jr., J. V. Smith, J. J. Pluth, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 3365.
- [45] E. B. Keller, W. M. Meier, R. M. Kirchner, *Solid State Ionics* **1990**, 43, 93.
- [46] H. Li, M. E. Davis, J. B. Higgins, R. M. Dessau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 403.
- [47] E. Jahn, D. Mueller, J. Richter-Mendau in *Synthesis of Microporous Materials, Vol. 1: Molecular Sieves* (Hrsg.: M. L. Occelli, H. E. Robson), Nelson Canada, Scarborough, **1992**, S. 248 ff.
- [48] H. He, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1192.
- [49] M. E. Davis, D. Young, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 60, 53.
- [50] M. E. Davis, B. D. Murray, M. Narayana, *ACS Symp. Ser.* **1990**, 437, 48.
- [51] S. S. S. Rajan, K. W. Perrott, W. M. H. Saunders, *J. Soil Sci.* **1974**, 25, 438.
- [52] S. S. S. Rajan, *Nature* **1976**, 262, 45.
- [53] R. F. Jameson, J. E. Salmon, *J. Chem. Soc.* **1954**, 4013.
- [54] A. Holroyd, J. E. Salmon, *J. Chem. Soc.* **1956**, 269.
- [55] J. E. Salmon, J. G. L. Wall, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1128.
- [56] J. W. Akitt, N. N. Greenwood, G. D. Lester, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2450.
- [57] R. F. Mortlock, A. T. Bell, C. J. Radke, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 767.
- [58] R. F. Mortlock, A. T. Bell, C. J. Radke, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 775.
- [59] H. H. Greger, *Brick Clay Rec.* **1950**, 117, 63.
- [60] C. F. Callis, J. R. Van Wazer, P. G. Arvan, *Chem. Rev.* **1954**, 54, 777.
- [61] J. R. Van Wazer, *Phosphorus and Its Compounds: Vol. I*, Interscience, New York, **1958**, S. 550–559.
- [62] D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, New York, **1974**, S. 124–126.
- [63] J. H. Morris, P. G. Perkins, A. E. A. Rose, W. E. Smith, *Chem. Soc. Rev.* **1977**, 6, 173.
- [64] A. E. R. Westman in *Topics in Phosphorus Chemistry 9* (Hrsg.: E. J. Griffith, M. Grayson), Wiley, New York, **1977**, S. 247–256.
- [65] S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, J. M. Garces, M. M. Olken, P. Rudolf, Posterpräsentation auf der 10th International Zeolite Conference, Garmisch-Partenkirchen, 1994.
- [66] W. T. A. Harrison, T. M. Nenoff, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5395.
- [67] D. F. Shriver, P. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Freeman, New York, **1994**, S. 199.
- [68] P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1958**, 12, 1701.
- [69] R. C. Haushalter, F. W. Lai, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2904.
- [70] L. A. Mundi, R. C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6340.
- [71] M. E. Leonowicz, J. W. Johnson, J. F. Brody, H. F. Shannon, Jr., J. M. Newsam, *J. Solid State Chem.* **1985**, 56, 370.
- [72] K. Lii, T. Lee, S. Liu, S. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1051.
- [73] R. C. Haushalter, Z. Want, L. M. Meyer, S. S. Dhingra, M. E. Thompson, J. Zubietta, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1463.
- [74] D. Riou, T. Loiseau, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1992**, 99, 414.
- [75] R. Carson, E. M. Cooke, J. Dwyer, A. Hinchcliffe, P. J. O'Malley, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 46, 39.
- [76] Q. Huo, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 168.
- [77] S. L. Cresswell, J. R. Parsonage, P. G. Riby, M. J. K. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2315.
- [78] M. Stocker, D. Akporiaye, K. Lillerud, *Appl. Catal.* **1991**, 69, L7.
- [79] H. He, P. Barnes, J. Munn, X. Turrillas, J. Klinowski, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 196, 267.
- [80] R. Kniep, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 525.
- [81] C. R. A. Catlow, A. R. George, C. M. Freeman, *Chem. Commun.* **1996**, 1311.
- [82] J. V. Smith, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 49, 29.
- [83] R. J. Moolenaar, J. C. Evans, L. D. McKeever, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 3629.
- [84] J. W. Akitt, N. N. Greenwood, B. L. Khandelwal, G. D. Lester, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 604.
- [85] J. B. Parise, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, 40, 1641.
- [86] S. Mann, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, 382, 313.
- [87] A. L. Mackay, *THEOCHEM.* **1995**, 336, 293.