

Wir wählten eine Strategie, bei der wir drei Viertel der Kapazität des Autoklavs für die Untersuchung der zwei ternären Kombinationen $\text{Li}_2\text{O}\text{-}\text{TMA}_2\text{O}\text{-}\text{Na}_2\text{O}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2$ und $\text{Cs}_2\text{O}\text{-}\text{TMA}_2\text{O}\text{-}\text{Na}_2\text{O}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2$ einsetzen und für das vierte Viertel eine Mischung aller vier Kationen verwendeten. Mit dieser Strategie deckten wir im quaternären Phasendiagramm Molverhältnisse zwischen 0 und 1.0 für Na_2O sowie zwischen 0 und 0.9 für Li_2O , Cs_2O und TMA_2O ab.

Unter diesen Bedingungen ist bei Anwesenheit von Caesium-Ionen das Hauptprodukt Analcim (Abb. 3). In Ab-

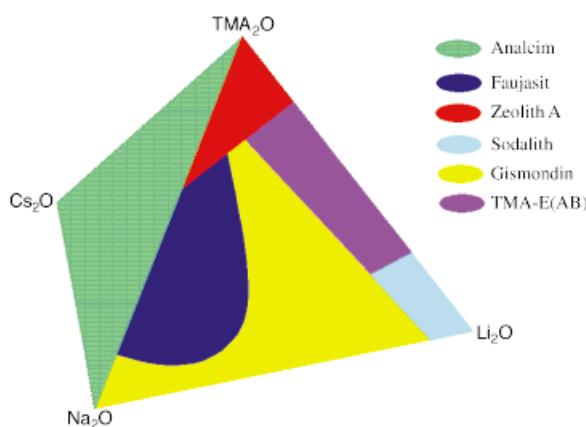


Abb. 3. Quaternäres Phasendiagramm der vier Kationen (angegeben sind die Oxidformen) TMA_2O , Cs_2O , Li_2O (molare Verhältnisse 0–0.9) und Na_2O (molares Verhältnis 0–1.0) im System $\text{R}_2\text{O}\text{-}\text{Na}_2\text{O}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{H}_2\text{O}$ (R_2O = Summe der vier einwertigen Kationen).

wesenheit von Caesium-Ionen entstehen fünf verschiedene bekannte Zeolithe, die bereits mit unterschiedlichen Kombinationen dieser Kationen erhalten wurden. Die Untersuchung des $\text{TMA}_2\text{O}\text{-}\text{Li}_2\text{O}\text{-}\text{Cs}_2\text{O}\text{-}\text{Na}_2\text{O}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2$ -Systems führte zu einer „Karte“ der Zeolithphasen und gab Aufschluß über die ungefähre Lage der Kristallisationsfelder, die unter den unten genannten Synthesebedingungen erwartet werden können. Damit ist ein Startpunkt für detailliertere Untersuchungen gegeben, die so ähnlich durchgeführt werden könnten wie unser erstes Experiment. Diese Ergebnisse machen deutlich, daß mit dem kombinatorischen Ansatz eine Effizienzsteigerung bei der Synthese poröser Festkörper um zwei Größenordnungen möglich ist. Dies sollte für die Entwicklung von Katalysatoren und Adsorbentien wegweisend sein. Das Instrumentarium dazu sind hochspezielle und multifunktionelle Vorrichtungen zur Probenherstellung und -identifizierung sowie -charakterisierung, deren Handhabung nur minimalen manuellen Aufwand erfordert.

Experimentelles

Standard-Röntgenbeugungsmessungen wurden mit geringen Probenmengen (1–10 mg) bei Schrittweiten von 0.05° (2θ) und Meßzeiten von 0.5 s durchgeführt. Bei ausgewählten Diffraktogrammen wurde die Qualität wesentlich durch maximale Rauschfilterung erhöht.

Mischverfahren: Beim $\text{Na}_2\text{O}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2$ -System war die molare Zusammensetzung folgendermaßen definiert: $x\text{Na}_2\text{O} : y\text{Al}_2\text{O}_3 : z\text{SiO}_2 : a[\text{H}_2\text{O}]$; $a/(a+x+y+z) = 0.95$. Für das $\text{TMA}_2\text{O}\text{-}\text{Cs}_2\text{O}\text{-}\text{Li}_2\text{O}\text{-}\text{Na}_2\text{O}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{H}_2\text{O}$ -System gilt: $r\text{TMA}_2\text{O} : s\text{Cs}_2\text{O} : t\text{Li}_2\text{O} : x\text{Na}_2\text{O} : y\text{Al}_2\text{O}_3 : z\text{SiO}_2 : a[\text{H}_2\text{O}]$; $0 \leq r, s, t \leq 12.15$; $1.45 \leq x \leq 13.6$; $r+s+t+x = 13.6$; $a/(a+r+s+t+x+y+z) = 0.93$; $z/y = 17.3$; $0 \leq r/x \leq 4$.

Die Lösungen wurden in folgender Reihenfolge zugegeben: NaOH , LiOH , CsOH , TMAOH , Ludox LS 30 (30proz. Silicasol), $\text{NaAlO}_2 + \text{NaOH}$. Durch Zugeben von destilliertem Wasser wurde der Wassergehalt eingestellt, wobei das Gesamtvolumen 0.5 mL betrug. Die Mischsequenz wurde in Einzelexperimenten optimiert, bevor sie für alle 100 Synthesen verwendet wurde. Homogenisiert wurden die Proben auf verschiedene Weisen. Für das hier beschriebene prototypische Experiment wurde ein einfacher Rührer verwendet, mit dem die Ansätze nach Zugabe aller Reagenzien nacheinander gemischt wurden. Man ließ die Reaktionsgele 24 h bei Raumtemperatur altern und erhitzte sie dann im Autoklaven auf 100°C . Die Reaktionszeiten für die oben genannten Mischungen betragen ein bzw. sechs Tage. Nach dem Entfernen der oberen und unteren Abdeckungen (Abb. 1) wurden die Produkte im Autoklavenblock gewaschen und dann mit Wasser auf eine Platte aus adsorbierendem Material gespült. Nach gründlichem Waschen der Produkte wurden sie auf Probenträger für das Röntgendiffraktometer gebracht und bei Raumtemperatur getrocknet.

eingegangen am 20. Juni,
veränderte Fassung am 5. November 1997 [Z 10580]

Stichwörter: Festkörperchemie • Heterogene Katalyse • Hydrothermalsynthesen • Kombinatorische Chemie • Zeolithe

- [1] *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 112–170 (Themenheft, Hrsg.: A. W. Czarnik, J. A. Ellman).
- [2] X. D. Xiang, X. Sun, G. Briceño, Y. Lou, K. A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S. W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, 268, 1738–1740.
- [3] D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, zum Patent angemeldet (norwegische Antragsnummer 97.0788).
- [4] D. W. Breck, *Structure, Chemistry and Use of Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [5] P. D. Hopkins, *ACS Symp. Ser.* **1989**, 398, 153–160.
- [6] C. Colella, M. de Gennaro, *ACS Symp. Ser.* **1989**, 398, 196–208.

[$\text{Mo}_{12}\text{S}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$]: ein cyclischer molekularer Cluster aus $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Baueinheiten

Emmanuel Cadot, Bernadette Salignac, Sabine Halut und Francis Sécheresse*

Professor Achim Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Polyoxoanionen von Wolfram, Molybdän und Vanadium stehen im Blickpunkt wissenschaftlichen Interesses, seitdem ihre große Vielfalt an Zusammensetzungen, Strukturen und Eigenschaften zu zahlreichen wichtigen Anwendungen führte.^[1] Polyoxometallate werden als Modellverbindungen für MO_3 -Oxidoberflächen betrachtet, und sie sind sehr starke Säuren und aktive Oxidationskatalysatoren. Beispielsweise unterstützt die Supersäure „ $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ “ Veresterungen und aktiviert C_6 -Alkane,^[2] während die Salze des $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ -Ions die milde Oxidation von Isobuttersäure zu Methacrylsäure katalysieren.^[3]

[*] Prof. F. Sécheresse, Dr. E. Cadot, B. Salignac
Institut Lavoisier, UMR C 173 du CNRS
Université de Versailles Saint-Quentin
45 avenue des Etats-Unis, F-78035 Versailles (Frankreich)
Telefax: Int. +1/3925 4381
E-mail: secheres@chimie.uvsq.fr
Dr. S. Halut
Université Pierre et Marie Curie, Paris

Dünne Filme von Molybdän- und Wolframsulfiden auf Aluminiumträgern dagegen wirken katalytisch bei Hydrierungen, eine Eigenschaft, welche man sich bei der Hydrodesulfurierung von Mineralöl und bei der H₂-Aktivierung zunutze macht.^[4] Betrachtet man diese Verbindungen als funktionelle Analoga der aktiven Oberfläche von MoS₂, so sollten binären Verbindungen aus diskreten M-S-Einheiten als Modelle für die Reaktivität der entsprechenden Feststoffe dienen können.^[5] Jedoch sind Thiometallate weitaus seltener als Oxometallate.^[6] Über ihre Strukturvielfalt hinaus können Polyoxometallate auch eine große Zahl an Metallzentren enthalten; von Polythiometallaten sind dagegen bisher nur niedrigmolekulare Komplexe bekannt. Diese können durch Sulfurierung von Oxo-Vorstufen erhalten werden.^[7] Die Synthese von höhermolekularen schwefelhaltigen Spezies durch eine Kombination von Polyoxometallat- und Thiometallatchemie ist somit eine echte Herausforderung.

Die erste Methode, um Schwefel in ein Polyoxoanion vom Keggin-Typ einzuführen, wurde mit der Synthese und Charakterisierung von α -[PW₁₁NbSO₃₉]⁴⁻ vorgestellt. Dieses Anion wurde durch selektiven Austausch des terminalen Sauerstoffatoms einer Nb=O-Gruppe durch ein Schwefelatom hergestellt.^[8] Die zweite Methode besteht in der stereospezifischen Addition einer [Mo₂S₂O₂]²⁺-Baueinheit an das Polyanion γ -[SiW₁₀O₃₆]⁸⁻, das einen Hohlraum enthält.^[9] Diese beiden Strategien sind zwar zur Herstellung solcher Thiokomplexe brauchbar, die sich von wohldefinierteren Strukturen herleiten, lassen sich aber nicht zur Synthese von neuartigen Strukturen oder Gerüsten mit höherem Schwefelgehalt nutzen.

Wir stellen nun eine neue Methode vor, die den Schwefelgehalt auf der Basis einer einstufigen Selbstkondensation schwefelhaltiger Komponenten erhöht. Die hierzu verwendete [Mo₂S₂O₂]²⁺-Baueinheit wird dabei zunächst durch selektive Oxidation der terminalen S₂-Liganden des Dianions [(S₂)MoO(μ_2 -S)₂MoO(S₂)]²⁻ mit Iod synthetisiert.^[10, 11] Dazu wird der pH-Wert der wäßrigen Lösung der Baueinheiten durch kontrollierte Zugabe von Kaliumhydroxid erhöht. Dies führt zur Selbstkondensation der Baueinheiten und liefert die Titelverbindung in Form von blaßgelben Kristallen, die röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnten.^[12] Das IR-Spektrum der Titelverbindung zeigt intensive Banden bei 969 und 535 cm⁻¹, die den ν (Mo=O)- bzw. den ν (Mo–OH–Mo)-Schwingungen zugeordnet werden können. Des Weiteren erscheinen weniger intensive Absorptionsbanden bei 493 (ν (Mo–S–Mo)), 413 und 346 cm⁻¹. Die Formel des Clusters ist [Mo₁₂S₁₂O₁₂(OH)₁₂(H₂O)].

Ein besonderes Merkmal der Struktur ist die cyclische Anordnung des neutralen Mo₁₂-Clusters, die einen zentralen Hohlraum zur Folge hat (Abb. 1, oben). Sechs [Mo₂O₂S₂]-Einheiten sind jeweils über Hydroxo-Doppelbrücken miteinander verbunden. Die Koordinationssphäre der Mo-Zentren wird jeweils durch ein terminales Sauerstoffatom und ein Wassermolekül vervollständigt, das an zwei benachbarte Molybdänatome koordiniert. Im Rückgrat des Clusters liegen zwei Arten von Mo-Mo-Abständen vor: kurze Bindungen innerhalb jeder Baueinheit (2.798(1)–2.814(1) Å) und lange Bindungen zwischen zwei Molybdänatomen benachbarter Baueinheiten (3.289(1)–3.317(1) Å). Die kurzen Mo-Mo-

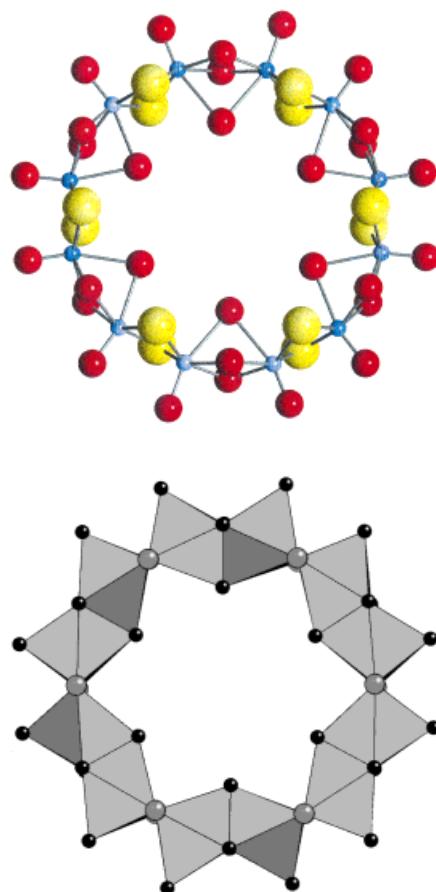


Abb. 1. Ansichten des Mo₁₂-Clusters: Oben: Kugel-Stab-Modell des Mo₁₂-Ringes aus MoS₂O(OH)₂(H₂O)-Oktaedern mit dem inneren Hohlraum (blau: Mo, rot: O, gelb: S); unten: Polyederdarstellung der Verknüpfungen der Baueinheiten. Sauerstoffatome (schwarz) und Schwefelatome (grau) sind hervorgehoben.

Abstände in den {Mo₂O₂S₂}-Einheiten ähneln denen in verwandten Polychalkogeniden^[13] und in der Vorstufe. Dies deutet darauf hin, daß die ursprüngliche Mo^V-Mo^V-Metall-Metall-Einfachbindung der Baueinheiten während der Selbstkondensation erhalten bleibt. Wie in Abbildung 1 unten gezeigt, kann die Titelverbindung als ein Ring aus wechselweise kanten- und flächenverknüpften Oktaedern beschrieben werden. Eine S-S-Kante verbindet zwei Oktaeder der gleichen Baueinheit, während die Baueinheiten ihrerseits über gemeinsame Flächen aus zwei OH-Liganden und einem Wassermolekül verbunden sind. Die Ringarchitektur aus {Mo₂O₂S₂}-Baueinheiten führt zu einem Hohlraum von etwa 11 Å Durchmesser, der mit sechs Wassermolekülen gefüllt ist, die ihrerseits an jeweils zwei benachbarte Metallzentren koordiniert sind.

Eine typische Eigenschaft dieses Clusters ist die Reversibilität der Selbstkondensation. Nach Ansäuern erhält man das Ausgangsmaterial [Mo₂O₂S₂]²⁺ zurück und kann durch erneute Hydroxidzugabe wieder zum Kondensationsprodukt gelangen.

Experimentelles

(NMe₄)₂[Mo₂O₂S₆]^[13] (10 g, 17.7 mmol) wird in 60 mL einer wäßrigen KI-Lösung (0.7 M) suspendiert und vorsichtig unter intensivem Rühren mit

einer iodhaltigen Lösung versetzt, die aus festem Iod (9 g, 35.4 mmol) und KI (16 g, 96.3 mmol) in 70 mL 1N Salzsäure hergestellt wird. Die Reaktionsmischung wird 10 min auf 50°C erhitzt und anschließend durch Filtration von den gebildeten unlöslichen Anteilen (im wesentlichen fester Schwefel und Tetramethylammoniumiodid) befreit. Das rote Filtrat wird auf 0°C gekühlt, um die Fällung des überschüssigen Tetramethylammoniumiodids zu vervollständigen. Nach erneuter Filtration wird eine wässrige KOH-Lösung (4 M) vorsichtig zum Filtrat gegeben, bis bei einem pH-Wert von etwa 1.5 ein gelber mikrokristalliner Feststoff ausfällt. Nach Abkühlen auf 0°C wird die Lösung erneut filtriert, der erhaltene Feststoff zunächst mit kaltem Ethanol und dann zur Trocknung mit Ether gewaschen. Ausbeute: 6 g. Blaß-orangefarbene Kristalle erhält man, indem man 0.2 g des mikrokristallinen Pulvers in 20 mL destilliertem Wasser löst und einige Stunden bei Raumtemperatur stehen läßt.

Kristalldaten für $H_{64}O_{50}S_{12}Mo_{12}$: $M_r = 2400,46$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 17.972(5)$, $b = 19.835(4)$, $c = 19.461(6)$ Å, $\beta = 99.49(2)^\circ$, $V = 6842$ Å 3 , $Z = 4$, $T = 20^\circ C$, $\rho_{ber.} = 2.33$ g cm $^{-3}$, Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), $\mu = 25.1$ cm $^{-1}$. Die Daten wurden mit einem Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Strukturlösung mit direkten Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (gegen F^2) unter Benutzung des Programms „Crystals“. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, $R_1 = 0.064$ und $wR_2 = 0.74$ für 8745 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ und 669 Parametern. Die Abbildung wurde angefertigt mit dem Programm „CrystalMaker“ (Interaktive Kristallographie für Apple Macintosh, CrystalMaker Software, Lynxvale Ltd, 20 Trumpington Street, Cambridge, CB2 1QA). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49)7247-808-666 (Frau S. Höhler-Schlamm); E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-407925 angefordert werden.

Eingegangen am 31. Juli 1997 [Z 10776]

Stichwörter: Cluster • Molybdän • Polyoxometallate • Thiometallate

- [1] Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994.
- [2] Y. Yzumi, K. Urabe, *Chem. Lett.* **1981**, 663.
- [3] M. Misono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1987**, 29, 269.
- [4] O. Weisser, S. Landa, *Sulfide Catalysts, Their Properties and Applications*, Pergamon, New York, 1973; M. Rakowski Du Bois, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1.
- [5] W. Eltzner, M. Breysse, M. Lacroix, M. Vrinat, *Polyhedron* **1986**, 5, 203.
- [6] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 422.
- [7] A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1987**, 31, 89.
- [8] a) E. Cadot, V. Béreau, F. Sécheresse, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 29, 39; b) E. Radkov, Y. J. Lu, R. H. Beer, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 552.
- [9] E. Cadot, V. Béreau, B. Marg, S. Halut, F. Sécheresse, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3099.
- [10] K. F. Miller, A. E. Bruce, J. L. Corbin, E. I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5102.
- [11] D. Coucouvanis, A. Toupadakis, A. Hadjikriacou, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3273.
- [12] T. Shibahara, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 123, 73.
- [13] A. Müller, E. Krickemeyer, U. Reinsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 470, 35.

Mesoporöse Silicate aus lyotrop- flüssigkristallinen Blockcopolymeren

Christine G. Göltner,* Susanne Henke,
Markus C. Weißberger und Markus Antonietti

Verbindungen mit mesoporösen Nanostrukturen weisen gleichförmig strukturierte Poren mit Durchmessern zwischen 20 und 500 Å sowie enge Porengrößeverteilungen auf. Sie sind eine willkommene Ergänzung zu den klassischen Zeolithen, deren Verwendbarkeit durch den bislang größten Poredurchmesser von 13 Å beschränkt ist.^[1, 2] Mesoporöse keramische Oxide weisen große spezifische Oberflächen auf und sind potentiell für chemische und physikalische Prozesse wie Katalyse und Chromatographie verwendbar.^[3–5] Seit der Entdeckung mesoporöser Silicate vom Typ M41S im Jahr 1992^[6] wurden mesoporöse Materialien intensiv erforscht.^[7] M41S wird durch einen Tensid-vermittelten Mechanismus gebildet: Als Folge elektrostatischer Wechselwirkungen (manchmal vermittelt durch Gegenionen) zwischen dem wachsenden anorganischen Polymer (Silicat) und dem ioni- schen Tensid bildet sich eine amphiphilreiche Gelphase, die aus isotroper Lösung ausfällt.^[8–11] Die Struktur von M41S hängt empfindlich von den Präparationsbedingungen ab, wobei eine feine Balance zwischen Ladungsdichte und Volumen eingehalten werden muß, um eine bestimmte Struktur zu erhalten. Aus einem heterogenen Reaktions- gemisch erhält man M41S als feinen porösen Niederschlag mit außerordentlich großer spezifischer Oberfläche.^[12]

Alternativ können zur Herstellung mesoporöser Molekularsiebe nichtionische Tenside (primäre Amine) als Template verwendet werden,^[13] was zu ähnlichen Materialien wie M41S führt. Mesoporöse keramische Oxide, die in Gegenwart von Oligoethylenoxid-Tensiden hergestellt wurden,^[14] sind Röntgenbeugungsuntersuchungen zufolge weniger regelmäßig, weisen jedoch ebenfalls hohe spezifische Oberflächen und enge Porenradienverteilungen auf. Pinnavaia et al. führten die Templatierung durch nichtionische Tenside auf das Vorliegen von Wurmmicellen zurück.^[14, 15] Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die Micellverbände das anorganische Monomer verdrängen.

Auch mit lyotropen Flüssigkristallphasen als strukturgebenden Materialien konnten mesoporöse keramische Nanostrukturen erhalten werden.^[16, 17] Hierbei findet die Sol-Gel-Synthese der anorganischen Nanostruktur in der geordneten Umgebung einer Tensidmesophase statt: Die Polykondensation eines wasserlöslichen Monomers (hier Kieselsäure) wird auf die wässrigen Domänen des mikrophasenseparierten

[*] Dr. C. G. Göltner, Dipl.-Chem. S. Henke, Dipl.-Chem. M. C. Weißberger, Prof. Dr. M. Antonietti Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenchemie Kantstraße 55, D-14513 Teltow-Seehof Telefax: Int. + 3328/46204 E-mail: goeltner@mpikg-teltow.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft unterstützt. Wir danken C. Burger und M. A. Micha sowohl für die Röntgendiffraktogramme als auch für hilfreiche Diskussionen, S. Funari und G. Rapp für den Zugang zur EMBL-Meßstrecke sowie P. Klobes und A. Zimathies (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin) für die Adsorptionsisothermen. Der Th. Goldschmidt AG danken wir für die Überlassung der amphiphilen Blockcopolymeren.