

einer iodhaltigen Lösung versetzt, die aus festem Iod (9 g, 35.4 mmol) und KI (16 g, 96.3 mmol) in 70 mL 1 N 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<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 20^\circ C$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.33$  g cm<sup>-3</sup>, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $\mu = 25.1$  cm<sup>-1</sup>. 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. Misra, *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 Blockcopolymertemplaten

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.<sup>[1, 2]</sup> Mesoporöse keramische Oxide weisen große spezifische Oberflächen auf und sind potentiell für chemische und physikalische Prozesse wie Katalyse und Chromatographie verwendbar.<sup>[3–5]</sup> Seit der Entdeckung mesoporöser Silicate vom Typ M41S im Jahr 1992<sup>[6]</sup> wurden mesoporöse Materialien intensiv erforscht.<sup>[7]</sup> 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.<sup>[8–11]</sup> 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 Reaktionsgemisch erhält man M41S als feinen porösen Niederschlag mit außerordentlich großer spezifischer Oberfläche.<sup>[12]</sup>

Alternativ können zur Herstellung mesoporöser Molekularsiebe nichtionische Tenside (primäre Amine) als Template verwendet werden,<sup>[13]</sup> was zu ähnlichen Materialien wie M41S führt. Mesoporöse keramische Oxide, die in Gegenwart von Oligoethylenoxid-Tensiden hergestellt wurden,<sup>[14]</sup> 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.<sup>[14, 15]</sup> Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die Micellverbände das anorganische Monomer verdrängen.

Auch mit lyotropen Flüssigkristallphasen als strukturgebenden Materialien konnten mesoporöse keramische Nanostrukturen erhalten werden.<sup>[16, 17]</sup> 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 mikrophasengetrennten

[\*] 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 Blockcopolymere.

Mediums beschränkt, welches als Gußform wirkt. Das so erhaltene keramische Material ist ein direkter Abdruck der Flüssigkristallphase und die Kontrolle über die entstehende Struktur somit sehr groß. Da bei diesem Verfahren eine erstarrte homogene Phase anstatt eines feinen Niederschlags erhalten wird, ist die Herstellung von Monolithen – großen Objekten, die im allgemeinen nicht makroskopisch orientiert sind – denkbar (man beachte, daß man eine gewünschte Partikelgröße anschließend immer durch Mahlen und Sieben erhalten kann und daß große Partikelgrößen die Wiedergewinnung heterogener Katalysatoren erleichtern). Die Verwendung lyotroper Phasen klassischer nichtionischer Tenside (niedermolekularer Amphiphile) als Template führt zu Partikelgrößen von 300 µm bis zu einigen Millimetern. Da die Silicatpartikel sehr groß sind wird die Größe der spezifischen Oberflächen fast ausschließlich durch die interne Nanostruktur geprägt und kaum durch die (ungeordnete) Partikeloberfläche, was wichtig für die Anwendung in größenselektiven Prozessen ist.<sup>[12]</sup> Hier berichten wir über die Herstellung mesoporöser Silicate in lyotrop-flüssigkristallinen Blockcopolymertemplaten. Amphiphile Blockcopolymere (ABCs) können wie ihre niedermolekularen Analoga in Mischungen mit Wasser oder geeigneten Lösungsmitteln Micellen bilden.<sup>[18]</sup> Demzufolge beobachtet man bei höheren Polymerkonzentrationen komplexere Aggregatstrukturen: lyotrope Flüssigkristallphasen.

Die Verwendung von ABC-Template ist vorteilhaft: Die Kompatibilität zwischen gewünschtem Produkt und polymerem Amphiphil kann mit etablierten Methoden der Polymerchemie genau eingestellt werden. Dadurch werden die Synthesemethoden für mesoporöse Materialien stark erweitert. Weiterhin sollten durch das größere Molekulargewicht die Austausch- und Relaxationskinetik der Polymerphase verlangsamt werden, was sie weniger anfällig gegen Phasenumwandlungen macht. Gleichzeitig vergrößert man die Dimension der lyotropen Phase und beeinflußt damit direkt den Porendurchmesser und die Wandstärke des mesoporösen Materials. Schließlich sollten sich ABC-Template zur Herstellung größerer rißfreier Objekte eignen, da die erhaltenen Hybridmaterialien elastischer und duktiler sein sollten.

In unseren Experimenten wurden amphiphile Blockcopolymere, bestehend aus einem hydrophoben Polystyrolblock (S) und einem hydrophilen Polyethylenoxidblock (E), sogenannte SE-Tenside, als Template verwendet.<sup>[19]</sup> Das durchschnittliche Molekulargewicht pro Block war 1000 für SE10/10 und 3000 für SE30/30. Die Polyethylenoxidblöcke wiesen eine enge, die Polystyrolblöcke die für eine radikalische Polymerisation typische Schulz-Flory-Molekulargewichtsverteilung auf.

Die lyotropen Flüssigkristallphasen der untersuchten ABCs sind außerordentlich stabil, so bildet SE10/10 doppelbrechende fluide Phasen zwischen 45 und 80 Gew.-% oberhalb von 45 °C. Die Phasen wurden anhand von Doppelbrechung, Homogenität und Fluidität charakterisiert, obwohl die meist diffusen Texturen keine eindeutige Zuordnung der Phasenstruktur in das klassische Schema der Flüssigkristalle zuließen. SE30/30 ist erwartungsgemäß weniger gut wasserlöslich als das kleinere Homologe, bildet jedoch eine Mesophase in dem breiten Bereich zwischen 45 und 65 Gew.-%.

Die Flüssigkristallphasen beider ABCs sind thermisch sehr stabil, bis 100 °C konnte kein Klärpunkt nachgewiesen werden. Die mesoporösen Silicate wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt.<sup>[16, 20]</sup> Im folgenden werden die Silicate mit den Polymertemplaten SE10/10 und SE30/30 als SE10/10- bzw. SE30/30-Silicat bezeichnet. Wie erwartet konnten makroskopische, optisch transparente SE10/10-Silicat- und SE30/30-Silicat-Monolithe hergestellt werden, die nach Entfernen des Templaats möglicherweise für Trennungen anwendbar sind. Die rißfreien Monolithe können in beträchtlicher Größe aus der lyotropen Phase von SE10/10 erhalten werden (Abb. 1). Im geschlossenen Gefäß sind sie stabil,

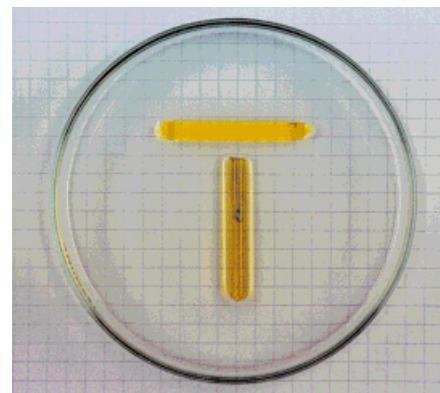


Abb. 1. Silicatmonolith (zur besseren Sichtbarkeit mit Methylorange angefärbt) aus SE10/10-Templat. Die Hintergrundlinien sind jeweils 5 mm voneinander entfernt.

während beim Trocknen an der Luft Risse entstehen. Die Vermeidung der Rißbildung beim Trocknen ist Gegenstand weiterführender Experimente.

Die mesoporösen Silicate haben nach dem Calcinenen BET-Messungen mit Stickstoff zufolge spezifische Oberflächen um  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>[22]</sup> Aus der BET-Isotherme (Abb. 2) errechnet sich eine enge Porengrößenverteilung um 3 nm

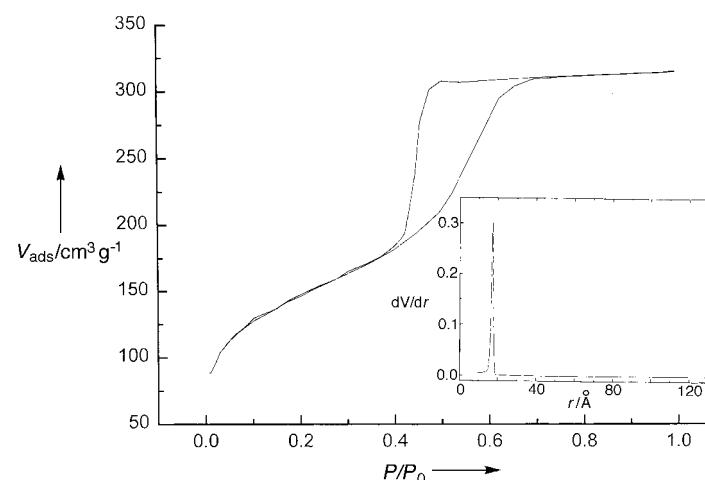


Abb. 2. Stickstoff-BET-Isotherme von SE10/10-Silicat. Im Einschub ist der Horvath-Kawazoe-Plot gezeigt, aus dem die Porengrößenverteilung hervorgeht.  $P$  ist der Gleichgewichtsdruck des Adsorbats und  $P_0$  der Sättigungsdruck des Adsorbats bei der Temperatur des Adsorbens;  $dV/dr$  ist die Änderung des Stickstoffvolumens mit dem Porenradius  $r$  des Adsorbens.

(siehe Horvath-Kawazoe-Plot in Abb. 2). TGA-Analysen zufolge beträgt der durchschnittliche Polymergehalt 53 Gew.-%. Das Polymer kann durch Lösungsmittelextraktion oder Calcinieren vollständig entfernt werden. Transmissionselektronenmikroskopische(TEM)-Aufnahmen an calcinierten, ultramikrotomierten Proben belegen die reguläre poröse Struktur des polymerhaltigen Silicats (Abb. 3).

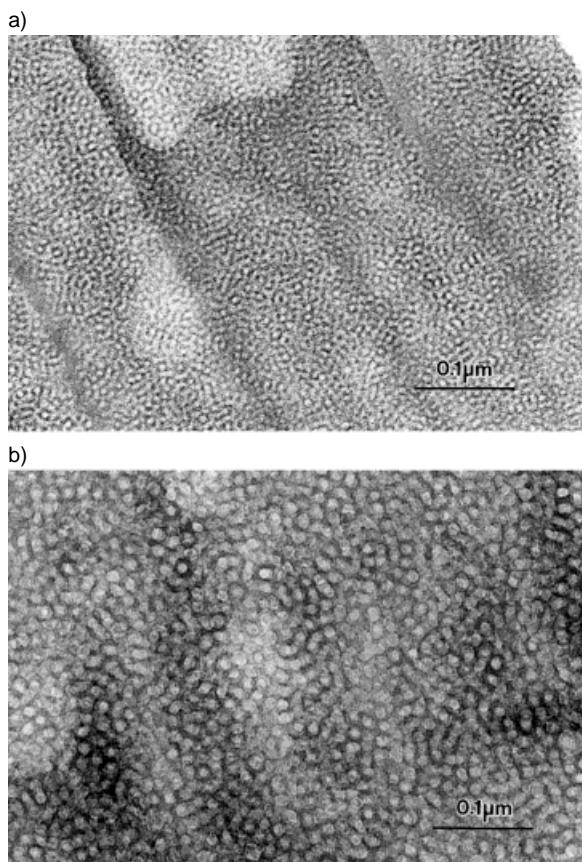


Abb. 3. TEM-Aufnahmen von calcinierten Silicaten. Oben: SE10/10-Silicat. Unten: SE30/30-Silicat. Beide Proben wurden in Epoxidharz eingebettet und ultramikrotomiert.

Die quantitative Auswertung der TEM-Daten ergibt bei SE10/10-Silicaten einen größeren Porendurchmesser als der aus dem Desorptionszweig der BET-Isotherme errechneten, bestätigt jedoch die enge Porengrößenverteilung. Diese Abweichung kann durch eine „Tintenflaschen“-Form der Poren, die auch zur Typ-II-Isotherme mit ihrer ausgeprägten Hysteresis führen,<sup>[21]</sup> erklärt werden. Die Auswertung der Adsorptions- und der Desorptionsdaten nach Barret, Joyner und Halenda (BJH) ergibt durchschnittliche Porendurchmesser von 4 bzw. 3 nm. Die Interpretation der Sorptionsdaten hinsichtlich der Porenradien sollte daher mit Vorsicht betrachtet werden.

Die TEM-Bilder zeigen deutlich, daß beide Polymertemplate zu hochporösen Materialien gleichartiger Strukturierung führen. In Kenntnis der Stöchiometrie und unter der Annahme, daß keine Volumenkontraktionen auftreten (dies wurde nicht beobachtet), kann man eine Porosität von ca.

80 Vol.-% berechnen. Dieser Wert ist für ein Material mit dreidimensionaler Formstabilität außerordentlich hoch.

Die Struktur der Silicate läßt sich in keiner Weise in das klassische Schema lyotroper Phasenstrukturen einordnen. Die TEM-Bilder ähneln denen, die von Pinnavaia et al. von mit Pluronics- und Ethylenoxidmonoether-Templaten hergestellten Silicaten erhalten wurden. Diese Strukturen wurden als gestört-hexagonal beschrieben, obwohl keine zylindrischen Strukturen vorlagen, die man für eine klassische hexagonal-lyotrope Mesophase erwarten würde. Ferner erinnern die Strukturen der mit ABC-Templaten erhaltenen Silicate (Abb. 3) an Blockcopolymerphasen, die als hexagonal beschrieben wurden.<sup>[22]</sup> Interessanterweise liegt eine sehr ähnliche Silicatemesostruktur in marinen Diatomeen<sup>[23]</sup> vor, die als „continuous silica“ bezeichnet wurde. Derartige Strukturmerkmale sind in der Natur der optimale Kompro miß zwischen Porosität und mechanischer Stabilität, wenn „Leichtbauweisen“ verwirklicht werden sollen.

Synchrotron-Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)<sup>[24]</sup> ermöglichte einen tieferen Einblick in diese neue Struktur mesoporöser Silicate: die SAXS-Diffraktogramme von SE10/10- und SE30/30-Silicat (Abb. 4) ähneln sich qualitativ und

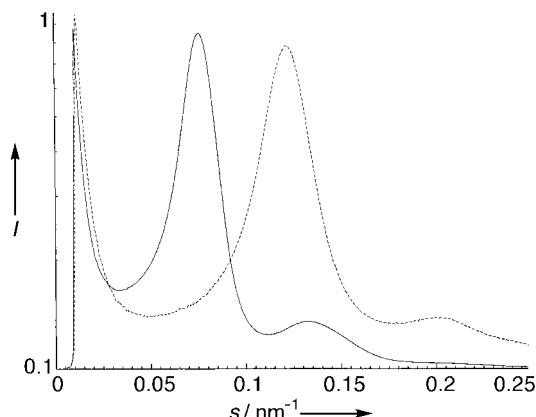


Abb. 4. Synchrotron-Röntgendiffraktogramme von SE10/10-Silicat (gestrichelt) und SE30/30-Silicat (durchgezogen).  $I$  = rel. Intensität.

quantitativ, was auf den gleichen Phasentyp hinweist. Die Streureflexe sind erwartungsgemäß in Abhängigkeit von der Templatgröße verschoben. Die Diffraktogramme enthalten typischerweise drei Reflexe, von denen die höherer Ordnung wegen ihrer Asymmetrie nicht als einfache Reflexe betrachtet werden können. Die von Pinnavaia et al. beschriebenen Materialien wiesen lediglich einen Reflex erster Ordnung auf. Da die Diffraktogramme von SE10/10- sowie von SE30/30-Silicat mehrere Streureflexe enthalten, kann eine  $L_3$ -Phase als Templatssystem ausgeschlossen werden.<sup>[25]</sup>

Aus dem Reflex erster Ordnung lassen sich Bragg-Abstände von 8.2 nm (für SE10/10-Silicat; 8.7 nm vor dem Calcinieren) und 13.3 nm (für SE30/30-Silicat, 14.1 nm vor dem Calcinieren) berechnen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den TE-mikroskopisch bestimmten Porenabständen. Die Reflexe nächsthöherer Ordnung lassen sich durch Überlagerung zweier Lorentz-Peaks beschreiben, deren Lagen den Schluß zulassen, daß eine zweidimensionale hexagonale Packung vorliegt. Die großen Intensitäten und Reflex-

breiten können mit einer hohen Nahordnung bei gleichzeitig niedriger Korrelationslänge  $\xi$  erklärt werden. Aus der Reflexbreite lässt sich ein  $\xi$ -Wert – und damit die Größe der hexagonalen Domänen – berechnen, der etwa viermal so groß ist wie der Porenabstand. Die Domänengröße wird durch häufig auftretende Verzweigungspunkte (Tripoden) mit einem Winkel von  $120^\circ$  begrenzt. Diese Verzweigungen verbinden die Silicatstruktur und machen sie biskontinuierlich. Die Struktur der ABC-haltigen Silicate liegt möglicherweise zwischen einer hexagonalen Zylinderphase, einer kubisch-biskontinuierlichen Phase und einer hexagonal-perforierten Lamellenphase (das nächstliegende Gitter bestünde hier aus Tripoden, welche in einem definierten Rotationswinkel verknüpft sind). Diese Struktur enthält statistisch angeordnet die Elemente „reiner“ Symmetriegruppen.

Diese Phasenstruktur ist über weite Bereiche unabhängig von der Temperatur, der Amphiphilkonzentration und dem Silicatgehalt, wie bei Synthesen unter unterschiedlichen Bedingungen festgestellt wurde. SAXS-Studien zeigten ferner, daß sich die Struktur der ABC-haltigen Silicate weder durch Lösungsmittlextraktion noch durch Calcinenierung ändert. Die Volumenabnahme von 6–7 % beim Calcinenieren ist wesentlich geringer als die, welche bei Verwendung niedermolekularer Tenside beobachtet wird (bis zu 21 %).

Es konnte gezeigt werden, daß die lyotropen Flüssigkristallphasen amphiphiler Blockcopolymere vielversprechende Template zur Herstellung mesoporöser Silicate sind. Es ist nicht nur möglich, die bislang begrenzten Langperioden mesoporöser Materialien auszudehnen, es lassen sich auch große mesoporöse Partikel herstellen. Die Phasenmorphologie des hexagonal-biskontinuierlichen Kieselgels ist über einen weiten Bereich experimenteller Parameter stabil. Künftige Experimente mit homodispersen Polymertemplaten werden zeigen, ob das Molekulargewicht des Templaats diese Struktur bedingt oder ob sie generell mit solchen stark segregierenden Blockcopolymeren entsteht. Weiterhin sollte es mit Hilfe von ABC-Templaten durch gezieltes Anpassen der chemischen Funktionalität möglich sein, die Grenzfläche zwischen Templat und Abguß einzustellen, wodurch dieses Verfahren auf die Herstellung mesoporöser Polymere und Halbleiter anwendbar würde. Es ist ferner zu erwarten, daß solche regulären porösen Materialien zum Einschließen nanometergroßer Objekte wie Enzyme oder chemisch aktiver Kolloide zu verwenden sind.

Eingegangen am 28. November 1996,  
veränderte Fassung vom 27. Oktober 1997 [Z9829]

**Stichwörter:** Amphiphile • Blockcopolymere • Mesoporöse Materialien • Silicate • Sol-Gel-Verfahren

- [1] M. E. Davies, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature* **1988**, *331*, 698.
- [2] L. B. McCusker, C. Baerlocher, E. Jahn, M. Bülow, *Zeolites* **1991**, *11*, 308.
- [3] P. Behrens, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 127.
- [4] D. Antonelli, J. Ying, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **1996**, *1*, 523.
- [5] K. R. Kloekstra, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1005, zit. Lit.
- [6] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.

- [7] C. G. Göltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 431.
- [8] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- [9] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299.
- [10] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176.
- [11] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317.
- [12] G. S. Attard, M. Edgar, J. W. Emsley, C. G. Göltner, *MRS Symp. Proc.* **1996**, *425*, 185.
- [13] P. T. Taney, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, *368*, 321.
- [14] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *269*, 242.
- [15] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1180; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *108*, 1102.
- [16] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, *378*, 366.
- [17] G. S. Attard, M. Edgar, C. G. Göltner, *Acta Mater.* **1998**, im Druck.
- [18] M. Antonietti, S. Förster, J. Hartmann, S. Oestreich, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3800.
- [19] Die hier verwendeten Blockcopolymere wurden von der Th. Goldschmidt AG zur Verfügung gestellt.
- [20] Das amphiphile Blockcopolymer (2 g) wird in TMOS (4 g) gelöst. Man hydrolysiert mit verdünnter Salzsäure (pH 2, 2 g) und erhält zunächst eine isotrope Mischung. Anschließend wird gebildetes Methanol im Vakuum (25 Torr,  $30^\circ\text{C}$ ) abgedampft, worauf die Reaktionsmischung doppelbrechend und viskos wird. Man kondensiert bei Raumtemperatur ( $50^\circ\text{C}$  bei SE30/30) im offenen Gefäß. Nach 12 h ist das Material erstarrt, und nachdem ein Großteil des Templaats durch Lösungsmittlextraktion mit Aceton (24 h) entfernt worden ist, wird der Rückstand bei  $550^\circ\text{C}$  calciniert (12 h unter Stickstoff, 12 h unter Sauerstoff).
- [21] a) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscov, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603; b) S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, Academic Press, London **1982**.
- [22] *Interpenetrating Polymer Networks* (Hrsg.: D. Klempner, L. H. Sperling, L. A. Utracki), Advances in Chemistry Series, ACS, Washington, DC, **1994**, S. 239.
- [23] *Biomineralization: Chemical and Biochemical Perspectives* (Hrsg.: S. Mann, J. Webb, R. J. P. William), VCH, Weinheim, **1992**.
- [24] Die Röntgendiffraktogramme wurden an der EMBL-Meßstrecke in Hamburg erhalten.
- [25] Die Streukurven wurden mit Lorentz-Funktionen angepaßt. Die normierten Reflexlagen der ersten drei Reflexe sind 1.00, 1.73 und 2.00, was einer hexagonalen Symmetrie entspricht.