

Beschreibung der Zusammensetzung und Struktur geordneter mikro- und mesoporöser Materialien mit anorganischen Wirtssystemen**

Obmann: *Friedrich Liebau*,* Übersetzer: *Peter Behrens*, Hannover

1. Einführung

Um die Kommunikation zwischen den mit geordneten mikro- und mesoporösen Materialien arbeitenden Personen zu erleichtern, wird ein System von Begriffen benötigt, deren Definitionen allgemein anerkannt werden. Hier wird ein solches System vorgeschlagen, und es werden Regeln zum Erstellen kristallchemischer Formeln für diese Materialien empfohlen. Die Vorschläge basieren sowohl auf üblichen Vorgehensweisen als auch auf der systematischen Klassifizierung solcher Materialien, wie sie von Liebau vorgestellt wurde.^[1]

Da Zeolithe und Zeolith-artige Materialien mit ihren dreidimensionalen, vierfach verknüpften anorganischen Gerüsten die größte Gruppe geordneter mikroporöser Materialien bilden und da für diese Substanzen bereits eine elementare Nomenklatur existiert, dienen sie als Grundlage für die hier vorgeschlagene Terminologie,^[2] die jedoch mit dem Ziel entwickelt wurde, *alle* geordneten mikro- und mesoporösen Materialien mit anorganischen Wirten zu umfassen, auch solche mit nichtzeolithischen chemischen Zusammensetzungen, mit nichttetraedrischen Baueinheiten und/oder mit Wirtstrukturen, die nicht in drei Dimensionen ausgedehnt sind. Die einzigen Einschränkungen sind, dass die Poren folgende Bedingungen erfüllen müssen: a) Sie müssen geordnet sein (deshalb werden z.B. „pillared Clays“ (Pfeilertone) nicht erfasst), b) sie müssen zugänglich sein (so werden beispielsweise Clathrate nicht spezifisch behandelt, auch wenn die Terminologie so erweitert werden könnte, dass sie auch für diese passte), und c) die freien Durchmesser der Poren müssen kleiner als 50 nm sein (dies ist der allgemein für mikro- und mesoporöse Materialien akzeptierte Bereich).

Begriffe, die die wichtigsten Merkmale solcher Materialien beschreiben, werden definiert, und es wird eine kristall-

chemische Formel entwickelt, die nach den Bedürfnissen des Nutzers verkürzt oder erweitert werden kann.^[*]

2. Behandelte Materialien

Man kann sich jedes Material aufgebaut denken aus Atomen, die durch chemische Bindungen verknüpft sind, und aus den Leerräumen (*voids*) zwischen den verknüpften Atomen. In einem geordneten mikro- oder mesoporösen Material haben diese Leerräume ein freies Volumen, das größer ist als das einer Kugel mit einem Durchmesser von 0.25 nm, und sie sind geordnet. Im Folgenden werden die verknüpften Atome als Wirt (*host*) und die Leerräume als Poren (*pores*) bezeichnet. Die Poren können leer oder von Gastspezies (*guest species*) besetzt sein. Den IUPAC-Empfehlungen^[3] folgend bezeichnet man Poren mit freien Durchmessern von weniger als 2 nm als Mikroporen (*micropores*) und solche mit Durchmessern im Bereich von 2 bis 50 nm als Mesoporen (*mesopores*).

In den meisten Fällen liegen die Atome des Wirts (und somit auch die Poren) über größere Entfernungen, mindes-

Die *Angewandte Chemie* veröffentlicht Übersetzungen von Recommendations und Technical Reports der IUPAC, um die chemische Fachsprache im Deutschen zu fördern. Sauber definierte Begriffe und klare Nomenklaturregeln bilden die Basis für eine Verständigung zwischen den Wissenschaftlern einer Disziplin und sind für den Austausch zwischen Wissenschafts- und Fachsprache sowie Allgemesprache essenziell. Alle Übersetzungen werden von einem ausgewiesenen Experten (dem „Obmann“) geprüft, korrigiert und autorisiert. Die nächste Übersetzung (Klassifikation der Rastersondenmikroskopie) ist für Heft 45/2003 vorgesehen. Empfehlungen von Themen und Obleuten sind willkommen.

[*] Prof. Dr. F. Liebau,
Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel
Olshausenstraße 40–60, 24098 Kiel (Deutschland)
Fax: (+49) 431-880-4457
E-mail: liebau@min.uni-kiel.de

[**] Copyright© der englischen Fassung, die unter dem Titel „Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic Hosts“ in *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 381–394^[29] veröffentlicht wurde: International Union of Pure and Applied Chemistry, 2001. – Wir danken der IUPAC für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung dieser Recommendation.

[*] Anmerkung des Obmanns: Dort wo ein solcher Begriff definiert oder erstmals gebraucht wird, ist zusätzlich in Klammern das englische Äquivalent in Kursivbuchstaben angegeben, sodass ein Glossar äquivalenter deutsch- und englischsprachiger Begriffe entsteht.

tens zehn Identitätsperioden in allen Richtungen, geordnet vor (*long-range order*). Sie liefern daher in einem Beugungsexperiment scharfe Maxima. Die Materialien sind mithin kristallin. Es gibt jedoch einige Materialien, bei denen der Wirt nur über kurze Entfernungen geordnet, also in Bezug auf Beugungsexperimente amorph ist (*short-range order*), bei denen aber die Poren eine einheitliche Größe haben und über große Entfernungen geordnet vorliegen. Diese Materialien liefern somit Beugungsmaxima bei d -Werten, die den Abstand zwischen den Poren widerspiegeln. Insofern ist also die Porenstruktur „kristallin“. Beispiele solcher Substanzen sind MCM-41, MCM-48^[4-6] und FSM-16.^[7] Die folgenden Empfehlungen gelten für alle Materialien, bei denen die Poren im anorganischen Wirt hochgradig geordnet vorliegen. Nicht angewendet werden sollen sie auf Materialien wie die pillared Clays, bei denen die Poren fehlgeordnet sind, die große Klasse von mikroporösen Schichtverbindungen mit kontinuierlichen zweidimensionalen Leerräumen (es sei denn, die Schichten selbst weisen geordnete Poren auf) und Materialien mit partiell oder vollständig organischen Wirten.

3. Allgemeine Definitionen

Ein geordnetes mikro- oder mesoporöses Material kann anhand einer Wirtstruktur beschrieben werden, die eine Porenstruktur definiert, welche Gastspezies enthalten kann. Die in den folgenden Abschnitten angegebene Terminologie beschreibt die wesentlichen Eigenschaften des Wirts und der Poren. Da diese Materialien häufig als Molekularsiebe oder Katalysatoren Einsatz finden, werden Merkmale, die für die Diffusion der Gastspezies und die räumlichen Einschränkungen für Reaktionszwischenprodukte von Bedeutung sind, als besonders wichtig angesehen.

3.1. Der Wirt (*host*)

3.1.1. Topologie (*topology*)

Die Topologie einer Wirtstruktur beschreibt das Muster der Verknüpfung (*connectivity*) ihrer Wirtatome ohne Rücksicht auf die chemische Zusammensetzung oder auf die beobachtete Symmetrie (einschließlich der kristallographischen Translationen).

3.1.2. Symmetrie

Die höchstmögliche Symmetrie einer Wirtstruktur ist ihre topologische Symmetrie (*topological symmetry*). Obwohl die Symmetrie eines bestimmten Materials tatsächlich die topologische Symmetrie sein kann, ist sie oftmals doch nur eine Untergruppe davon. Was immer die beobachtete Symmetrie ist, die Zahl der Gerüstatome in der Elementarzelle wird ein ganzzahliges Vielfaches der Atomzahl in der topologischen Elementarzelle sein. Verzerrungen der Wirtstruktur aufgrund der chemischen Zusammensetzung des Wirts und/oder der Anwesenheit von Gastspezies in den Poren sind üblich.

3.1.3. Zeolith-Gerüsttyp (*zeolite framework type*)

Mikroporöse Materialien mit einer anorganischen dreidimensionalen Wirtstruktur, die aus vollständig über gemeinsame Ecken verknüpften (*fully linked*) Tetraedern aufgebaut sind und die gleiche Wirttopologie haben, gehören zu den Zeolith-Gerüsttypen. Jeder anerkannte Zeolith-Gerüsttyp erhält von der Strukturkommission der International Zeolite Association (IZA) einen Dreibuchstaben-Code zugewiesen (z. B. FAU für den Faujasit-Gerüsttyp). Details dieser Gerüsttypen werden im *Atlas of Zeolite Framework Types*,^[8] früher *Atlas of Zeolite Structure Types*,^[9] veröffentlicht. Alle Gerüsttypen, einschließlich jener, die zwischen den einzelnen Auflagen des Atlas gefunden werden, werden im Internet unter <http://www.iza-structure.org/databases/> publiziert. In einigen wenigen Fällen wurde ein Dreibuchstaben-Code mit vorangestelltem Bindestrich solchen Zeolith-artigen Gerüsttypen zugeordnet, die nicht vollständig vierfach verknüpft sind (dabei handelt es sich also um unvollständig verknüpfte Gerüste (*underlinked frameworks*, oft als *interrupted frameworks* bezeichnet) wie jenes des Gallophosphats Cloverit,^[10] dessen Topologie den Code **-CLO** hat). Im Folgenden wird der Dreibuchstaben-Code als IZA-Code bezeichnet.

3.1.4. Wirtdimensionalität (*host dimensionality, D^h*)

Eine Wirtstruktur kann sich in null (Insel), einer (Kette), zwei (Schicht) oder drei Dimensionen (Gerüst) ausdehnen. Die meisten bekannten mikro- und mesoporösen Materialien haben dreidimensionale Wirtstrukturen; aber auch niedriger dimensionale Wirte können ein geordnetes Porensystem aufweisen. So kennzeichnen die Vorstufe des Silicium-reichen Zeoliths ITQ-1^[11] (Abbildung 1) und das Mineral Rhodesit^[12] zweidimensionale Wirtstrukturen mit geordneten Kanälen in den Schichten.

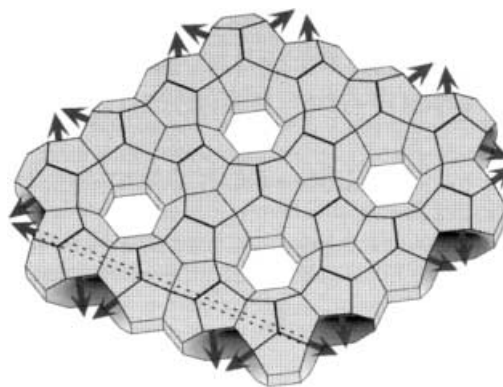


Abbildung 1. Die Vorstufe des Zeoliths ITQ-1^[11] als Beispiel einer zweidimensionalen Wirtstruktur mit einem geordneten zweidimensionalen Kanalsystem (Pfeile). Die Knoten sind Si-Atome. Die verbrückenden Sauerstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit fortgelassen. Die Doppel-6-Ringe oder $[4^6 6^2]$ -„Löcher“ in der Schicht wurden nicht schattiert, um die Gestalt des Kanalsystems besser kenntlich zu machen. Es handelt sich um nulldimensionale Käfige, deren Fenster zu klein sind, um Gastspezies von einer Seite der Schicht auf die andere durchzulassen.

3.1.5. Grundbaueinheiten (basic building units)

Die Wirtstruktur kann über die Verknüpfung von Grundbaueinheiten (das sind üblicherweise Koordinationspolyeder, die über gemeinsame Ecken, Kanten oder Flächen verknüpft sind, manchmal aber auch einzelne Atome) beschrieben werden. Im Fall der Zeolithstrukturen sind diese Grundbaueinheiten (*basic building units*, **BBUs**) Tetraeder, die zentralen Wirtatome (*central host atoms*, $_{\text{ce}}\text{H}$) typischerweise Si oder Al und die peripheren Wirtatome (*peripheral host atoms*, $_{\text{pe}}\text{H}$) O. Bei der weit überwiegenden Mehrheit der mikro- und mesoporösen Materialien mit anorganischen Wirten sind die Zentralatome Kationen und die peripheren Atome Anionen (z. B. $[\text{BO}_3]$, $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{PO}_4]$, $[\text{SnS}_5]$, $[\text{MnO}_6]$). In einigen wenigen Fällen aber wird auch ein Anion von Kationen umgeben, z. B. $[\text{OH}_4]$ in Clathrathydraten,^[13,14] $[\text{SAg}_4]$ und $[\text{SAg}_5]$ in CsAg_7S_4 ^[15] sowie $[\text{TeAg}_4]$ und $[\text{TeAg}_7]$ in CsAg_5Te_3 .^[16]

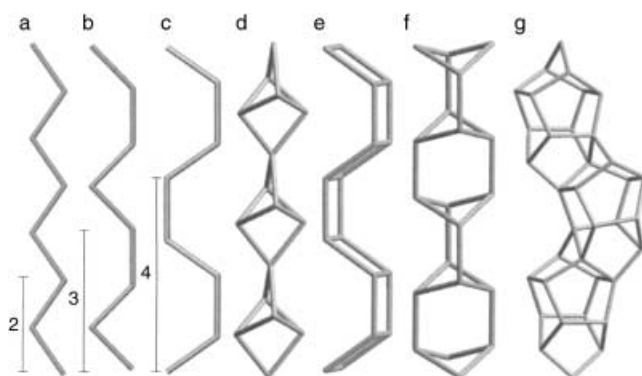


Abbildung 2. Einige Beispiele von kettenförmigen zusammengesetzten Baueinheiten (gängige Bezeichnungen sind in Klammern angegeben): unverzweigte Einfachketten mit Periodizitäten von a) zwei (Zickzack- oder Pyroxen-Kette), b) drei (Sägezahn- oder Wollastonit-Kette) und c) vier (Kurbelwellenkette), d) eine verzweigte Einfachkette (Natrolith-Kette), e) eine unverzweigte Doppelkette (Doppelkurbelwellenkette), f) eine verzweigte Doppelkette (Narsarsukit-Kette) und g) eine komplizierter aufgebaute Kette (Pentasil-Kette). Hier und in den folgenden Abbildungen sind die Knoten tetraedrisch koordinierte Atome wie Si, Al oder P und wurden die verbrückenden Sauerstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit fortgelassen.

3.1.6. Zusammengesetzte Baueinheiten (composite building units)

Manchmal ist es von Vorteil, mehrere **BBUs** zu einer größeren Baugruppe, einer zusammengesetzten Baueinheit (*composite building unit*, **CBU**), zusammenzufügen, die für die Topologie charakteristisch ist. So können Einfachringe, Einfachketten (Abbildung 2a–d) oder polyedrische Baueinheiten (*polyhedral building units*, Abbildung 3), die aus einer endlichen oder unendlichen Zahl von **BBUs** bestehen, gewählt werden. In einigen Fällen können auch komplexer aufgebaute **CBUs**, wie die Ketten in Abbildung 2e–g oder die

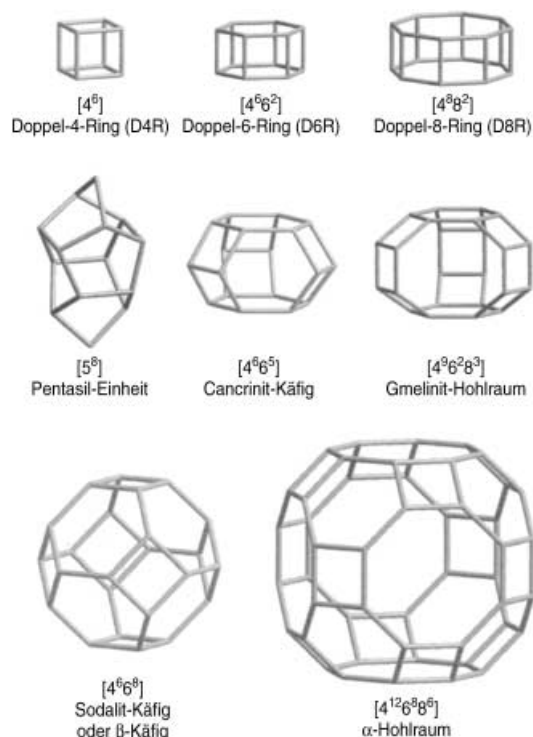


Abbildung 3. Einige Beispiele polyedrischer zusammengesetzter Baueinheiten mit ihren Porensymbolen und den üblichen Bezeichnungen.

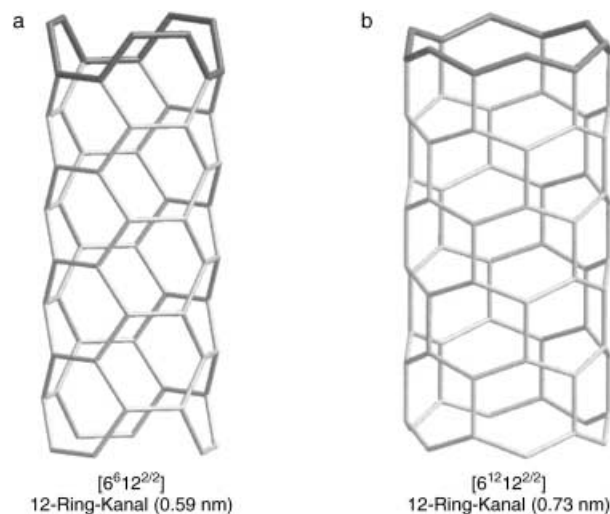


Abbildung 4. Zwei Beispiele von kettenförmigen zusammengesetzten Baueinheiten. a) Die Sechsfachkette mit einer Kettenperiodizität von zwei, wie sie im Cancrinit (IZA-Code **CAN**) gefunden wird, und b) die Sechsfachkette mit einer Kettenperiodizität von vier, wie sie in $\text{AlPO}_4\cdot 5$ (IZA-Code **AFI**) gefunden wird. Je ein 12-Ring, der die effektive Kanalweite der beiden **CBUs** festlegt, ist hervorgehoben. Die entsprechenden Porensymbole und die effektiven topologischen und metrischen Kanalweiten sind angegeben.

in Abbildung 4 gezeigten Kanalwände, geeignet sein. In diesen Abbildungen stehen die Knoten (*nodes*) für die Zentralatome $_{\text{ce}}\text{H}$ der Grundbaueinheiten. Ringe werden mit der Bezeichnung *n*-Ring (im Deutschen auch Nerring,

z.B. Sechsering) beschrieben, wobei n die Zahl der ceH -Atome im Ring ist; für polyedrische Baueinheiten wird die Notation $[n_i^m]$ genutzt, bei der m die Zahl der n -Ringe ist, die das Polyeder definieren, und Σm_i die Gesamtzahl seiner Flächen. Der Doppel-8-Ring in Abbildung 3 zum Beispiel besteht aus acht 4- und zwei 8-Ringen; seine CBU-Bezeichnung ist daher $[4^8 8^2]$.

3.2. Die Poren (pores)

3.2.1. Fenster (windows)

Die n -Ringe, die die Flächen einer polyedrischen Pore beschreiben, heißen Fenster.

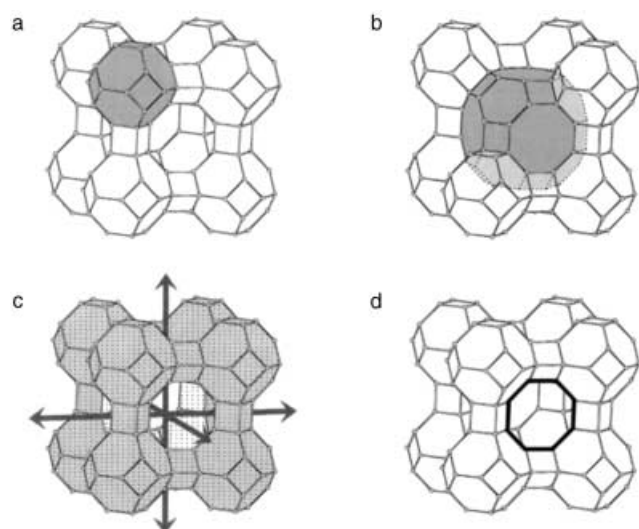


Abbildung 5. Merkmale der Poren im Zeolith A (IZA-Code LTA): a) der Sodalith-Käfig ($[4^6 6^8]$), b) der α -Hohlraum ($[4^{12} 6^8 8^6]$), c) das dreidimensionale Kanalsystem und d) der 8-Ring, der die effektive Kanalweite von 0.41 nm festlegt.

3.2.2. Käfige (cages)

Eine polyedrische Pore wird als Käfig bezeichnet, wenn ihre Fenster zu eng sind, um von Gastspezies durchquert zu werden, die größer sind als ein H_2O -Molekül. Bei Oxiden ($\text{peH} = \text{O}$) wird $n = 6$ als Grenzzringgröße betrachtet. So ist das $[4^6 6^8]$ -Polyeder (Sodalith-Käfig) im Zeolith A ein Käfig (Abbildung 5 a).

3.2.3. Hohlräume (cavities)

Eine polyedrische Pore, die mindestens eine Fläche hat, die von einem Ring definiert wird, der von Gastspezies durchdrungen werden kann, die aber nicht unendlich ausgedehnt ist (bei der es sich also nicht um einen Kanal handelt), wird als Hohlraum bezeichnet. So ist das $[4^{12} 6^8 8^6]$ -Polyeder im Zeolith A ein Hohlraum (Abbildung 5 b).

3.2.4. Kanäle (channels)

Eine Pore, die in einer Dimension unendlich ausgedehnt ist und die weit genug ist, um Gastspezies entlang ihrer Länge diffundieren zu lassen, wird als Kanal bezeichnet. Kanäle können sich gegenseitig durchdringen und so zwei- oder dreidimensionale Kanalsysteme (*channel systems*) bilden. Dies gilt beispielsweise für die Kanäle im Zeolith A (Abbildung 5 c).

3.2.5. Effektive Kanalweite (effective channel width)

Die effektive Weite eines Kanals ist eine grundlegende Eigenschaft mikro- und mesoporöser Materialien, die die Zugänglichkeit des Porensystems für Gastspezies (also dessen „Flaschenhals“) beschreibt. Sie wird im Allgemeinen entweder auf der Basis des kleinsten n -Rings (topologische Beschreibung) oder auf der der kleinsten freien Öffnung, die es entlang der unendlich ausgedehnten Richtung gibt (metrische Beschreibung), festgelegt. So hat das dreidimensionale Kanalsystem im Zeolith A (Abbildung 5 d) in allen drei Richtungen 8-Ring-Porenöffnungen (topologische Beschreibung) mit einem freien Durchmesser von ca. 0.41 nm (metrische Beschreibung). Der freie Durchmesser berücksichtigt die Größe der peH -Atome (für Sauerstoff wurde ein Ionenradius von 0.135 nm angenommen, und bei der Berechnung der effektiven Kanalweite wurden entsprechend 0.27 nm vom O...O-Abstand abgezogen, der den Porendurchmesser angibt). Sowohl die topologische als auch die metrische Porenweite kann entlang eines Kanals konstant sein oder sich periodisch ändern (z.B. wenn der Kanal aus einer Aneinanderreihung von Hohlräumen besteht). So ist der Kanal im Zeolith A in der Mitte des Hohlraums weiter als am 8-Ring an seinem Eingang. Es ist aber der 8-Ring, der die Größe der Gastspezies, die durch das Material diffundieren können, und damit die effektive Kanalweite bestimmt.



Abbildung 6. Der sinusoidale Kanal im chiralen Zincophosphat mit dem IZA-Code CZP.^[17,18] Der verzerrte 12-Ring, der die effektive Kanalweite bestimmt, und eine Kette, an der die helicale Natur des Kanals deutlich wird, sind hervorgehoben.

Bei Kanälen, die durch Helices definiert sind oder durch Ringe, die nicht senkrecht zur Kanalrichtung orientiert sind oder die ungewöhnlich stark verzerrt sind, muss die effektive Weite metrisch angegeben werden. So kann der eindimensionale sinusoidale Kanal im chiralen Zincophosphat $\text{Na}_{12}[\text{Zn}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]^{[17,18]}$ (IZA-Code **CZP**) entweder basierend auf einer helicalen Struktur oder anhand eines stark verzerrten 12-Rings beschrieben werden (Abbildung 6). Die effektive Kanalweite ist ungefähr elliptisch mit minimalen und maximalen Abmessungen von 0.38 bzw. 0.65 nm.

3.2.6. Porendimensionalität (*pore dimensionality*, D^p)

Die Zahl der Dimensionen, in denen das Porensystem unendlich ausgedehnt ist, ist die Porendimensionalität D^p . Für Käfige ist entsprechend $D^p = 0$ und für Kanäle $D^p = 1$. Bei Systemen mit einander durchdringenden Kanälen ist $D^p = 2$ oder 3. Die Dimensionalität des Porensystems D^p wird stets kleiner oder gleich der Dimensionalität des Wirts D^h sein.

4. Kristallchemische Formel

Da die Eigenschaften mikro- und mesoporöser Materialien wesentlich durch ihre chemische Zusammensetzung und ihre Strukturen bestimmt werden, sollten kristallchemische Formeln diese Merkmale in standardisierter Form beschreiben. Des Weiteren sollten die Formeln mit den Regeln der International Union of Crystallography für die Nomenklatur anorganischer Strukturtypen,^[19] mit den IUPAC-Regeln^[20] und mit üblichen Vorgehensweisen in Einklang sein; zugleich sollten sie aber auch ausreichend anpassungsfähig sein, um es dem Forscher zu ermöglichen, die Punkte zu betonen, die für seine Arbeit wichtig sind. Unter diesen Gesichtspunkten wurde eine kristallchemische Formel entwickelt, die folgende allgemeine Form hat:

[Gastzusammensetzung] [Wirtzusammensetzung]_n[Wirtstruktur]_p[Porenstruktur] (Symmetrie)-IZA

Die ersten beiden Terme beschreiben die chemische Zusammensetzung der Gastspezies (zwischen fett gedruckten senkrechten Strichen) bzw. des Wirts (in fett gedruckten eckigen Klammern). Die beiden nächsten Terme (in fett gedruckten geschweiften Klammern) enthalten Angaben über die Struktur des Wirts bzw. der Poren. Der fünfte Term (in fett gedruckten runden Klammern) gibt die (tatsächlich beobachtete) Symmetrie des Materials an. Wenn die Wirtstruktur des Materials einem Zeolith-Gerüsttyp zugeordnet werden kann, so gibt der sechste Term (hinter einem vorangesetzten Bindestrich) den IZA-Code im Fettdruck an. Jeder dieser Terme hat einen vorgeschriebenen Inhalt, der verringert oder erweitert werden kann, um so die dem spezifischen Problem angepasste Menge an Einzelheiten anzugeben. In den folgenden Abschnitten wird jeder der Terme einzeln behandelt.

4.1. Chemische Zusammensetzung der Gastspezies

Die chemischen Formeln der Gastspezies, die sich in den Poren des Materials befinden, werden in der Reihenfolge Kationen (**A**) – Anionen (**X**) – neutrale Moleküle (**M**) zwischen fett gedruckte senkrechte Striche gesetzt, sodass sich folgender allgemeiner Term ergibt:



Dieser Term sollte die chemische Zusammensetzung der Gastspezies der gesamten Elementarzelle wiedergeben. Wenn die topologische Elementarzelle (oder bei Zeolithen die des Gerüsttyps) der Wirtstruktur bekannt ist, sollte die Zusammensetzung in Vielfachen n der Zusammensetzung der topologischen Elementarzelle angegeben werden (siehe Beispiele im Abschnitt 4.7).

4.2. Chemische Zusammensetzung des Wirts

Die Symbole der Atome, die den Wirt aufbauen, werden zwischen fett gedruckte eckige Klammern gesetzt und in der Reihenfolge Lückenspezies ($i\text{A}$, $i\text{X}$ oder $i\text{M}$) – zentrale Wirtatome ($_{\text{cc}}\text{H}$) – periphere Wirtatome ($_{\text{pc}}\text{H}$) angegeben. Eine Lückenspezies (*interstitial species*) ist ein nicht austauschbares Kation, Anion oder Molekül, das sich in einer Lücke (*interstitial void*) befindet, d. h. in einem Leerraum, der einen freien Durchmesser von weniger als 0.25 nm hat. Die Elementsymbole können in der üblichen Weise um die Oxidationsstufe **V** (hochgestellte römische Zahl) und die Koordinationszahl **CN** (hochgestellte arabische Zahl in eckigen Klammern) ergänzt werden. Der Verknüpfungstyp (*linkedness*) **L** und die Verknüpfungszahl (*connectedness*) **s** der zentralen Wirtatome, die (gemäß Lit. [19]) für die Zahl **s** der benachbarten **BBUs**, die gemeinsame Ecken, Kanten oder Flächen (**L** = 1, 2 bzw. 3) mit der betrachteten Grundbaueinheit [$_{\text{cc}}\text{H}(\text{pcH})_n$] haben, stehen, können in japanischen Klammern ($\lceil \rceil$) spezifiziert werden, falls dies gewünscht ist. In allgemeiner Form lautet dieser Term also:



Hieraus lassen sich die **BBUs** [$_{\text{cc}}\text{H}(\text{pcH})_n$] des Wirts ableiten, da n gleich der Koordinationszahl **CN** der $_{\text{cc}}\text{H}$ -Atome ist. Wie bei den Gastspezies sollte dieser Term die chemische Zusammensetzung der gesamten Elementarzelle wiedergeben, und zwar in Vielfachen n der Zusammensetzung der topologischen Elementarzelle, wenn diese (oder bei Zeolithen die Elementarzelle des Gerüsttyps) bekannt ist.

[*] Inhaltlich richtig wäre statt der Schreibweise $\text{A}_a^{V[\text{CN}]}$ die Schreibweise $\text{A}^{V[\text{CN}]}_a$, da der Multiplikator **a** für das Zentrum $\text{A}^{V[\text{CN}]}$ gilt, doch wurde die umgekehrte Reihenfolge gewählt, um den Multiplikator nicht „in der Luft hängen“ zu lassen.

4.3. Struktur des Wirts

Die Parameter, die die Wirtstruktur beschreiben, werden in fett gedruckte geschweifte Klammern gesetzt, vor denen ein tief gestelltes h steht, und zwar in der Reihenfolge Wirtdimensionalität (host dimensionality, D^h) – zusammengesetzte Baueinheit (CBU). Damit ergibt sich folgender allgemeiner Term:

$$_h\{D^h \text{ CBU}\}$$

Die CBUs kann man so wählen, dass die für die Diskussion der Wirtstruktur besonders wichtigen Aspekte betont werden. So würde die Wirtstruktur des Zeoliths Faujasit als $_h\{3[4^6 6^2][4^6 6^8]\}$ beschrieben, um deutlich zu machen, dass das Gerüst dreidimensional ist und sowohl Doppel-6-Ringe als auch Sodalith-Käfige enthält. Wenn die CBU nach den von Liebau beschriebenen hierarchischen Regeln^[1] bestimmt wurde, handelt es sich um eine fundamentale Baueinheit (*fundamental building unit*, **FBU**). Es können dann zusätzliche Parameter, die die Wirtstruktur auf der Basis der **FBU** beschreiben, hinzugefügt werden. Weitere Einzelheiten werden in Lit. [1] beschrieben.

4.4. Struktur der Poren

Die Parameter, die das Porensystem beschreiben, werden in fett gedruckte geschweifte Klammern gesetzt, denen ein tief gestelltes p vorangestellt wird, und in der Reihenfolge Dimensionalität des Porensystems (D^p) – Gestalt der Pore ($[n_i^{m_i}]$) – Richtung des Kanals ($[uvw]$) – effektive Kanalweite ($W_{\text{eff}}^{\text{channel}}$) angegeben. Damit erhält man folgenden allgemeinen Term:

$$_p\{D^p [n_i^{m_i}] [uvw] (W_{\text{eff}}^{\text{channel}})\}$$

Der Term $[uvw]$ kann durch $\langle uvw \rangle$ ersetzt werden, um anzuzeigen, dass alle kristallographisch äquivalenten Richtungen betroffen sind. Ist mehr als ein Porensystem vorhanden, werden die Beschreibungen durch einen Schrägstrich (/) voneinander getrennt.

4.5. Symmetrieinformation

Materialien mit gleicher Wirttopologie müssen nicht notwendigerweise die gleiche Symmetrie haben. Wenn dieser Aspekt für eine Struktur wichtig ist, kann die Symmetrie als fünfter Term der kristallchemischen Formel in fett gedruckten runden Klammern angegeben werden. Den Vorschlägen der International Union of Crystallography^[21] und der International Mineralogical Association^[22] folgend kann entweder das Kristallsystem (C für kubisch, H für hexagonal, T für trigonal, R für rhomboedrisch, Q für tetragonal, O für orthorhombisch, M für monoklin und A für triklin) oder das Raumgruppensymbol verwendet werden.

4.6. IZA-Code

Für Zeolithe und Zeolith-artige Materialien sind ausführliche Beschreibungen der anerkannten Zeolith-Gerüsttypen im *Atlas of Zeolite Framework Types*^[8] zusammengestellt. An dem dort verwendeten Dreibuchstaben-Code lassen sich bereits umfangreiche Informationen über die Wirtstruktur und das Porensystem ablesen, sodass er, wenn dies wichtig ist, der kristallchemischen Formel hinter einem Bindestrich angehängt werden sollte.

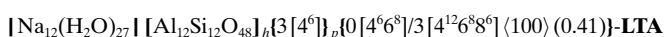
4.7. Beispiele für kristallchemische Formeln

4.7.1. Zeolith A (ein Standardfall)

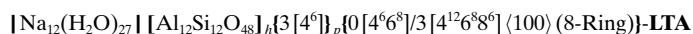
Eine typische kristallchemische Formel für den Zeolith A^[23] lautet:



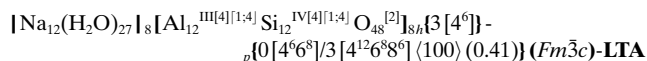
Diese Formel kann um Informationen über die Wirt- und Porenstruktur erweitert werden:



Die zweite Formel betont die Tatsache, dass der Wirt dreidimensional ist und ausgehend von Doppel-4-Ringen als CBUs beschrieben werden kann. Die Angaben zu den Poren zeigen an, dass Sodalith-Käfige und ein dreidimensionales Kanalsystem, das α -Hohlräume enthält, vorhanden sind. Die Kanäle verlaufen parallel zu $\langle 100 \rangle$ (also parallel zu $[100]$, $[010]$ und $[001]$) und haben eine effektive Kanalweite von 0.41 nm. Statt der effektiven Porenweite kann auch die topologische angegeben werden:



Darüber hinaus gehende Erweiterungen der Formel können dazu dienen, die Oxidationsstufen, Koordinationszahlen und Verknüpfungsmuster der Wirtatome (siehe Lit. [1, 19]) zu beschreiben und anzuzeigen, dass die Symmetrie des Materials niedriger als die des **LTA**-Gerüsttyps (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) ist und dass die Elementarzelle acht Mal so groß wie die des Gerüsttyps ist:



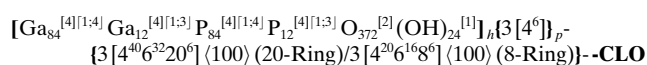
Alternativ kann die Formel auch vereinfacht werden, um nur noch jene Aspekte der chemischen Zusammensetzung und/oder der Struktur zu betonen, die von unmittelbarem Interesse sind. So gibt die Formel $[\text{K}_{10}\text{Na}_2] [\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \text{-LTA}$ die Kationenzusammensetzung (z. B. nach einem K^+ -Ionenaustausch) in den Poren eines Alumosilicat-Materials mit dem **LTA**-Gerüsttyp an, während $[\text{K-Na}] [\text{Al-Si-O}] \text{-LTA}$ das gleiche Material beschreibt, ohne das Ausmaß des Ionenaustausches festzulegen; $[\text{Ga-P-O}]_p\{3[4^{12} 6^8 8^6] \langle 100 \rangle (0.38)\} \text{-LTA}$ wiederum legt die Betonung auf die effektive Weite des Kanalsystems eines Gallophosphat-Materials mit dem **LTA**-

Gerüsttyp. Man beachte, dass die chemischen Symbole durch Bindestriche voneinander abgegrenzt werden, wenn die Stöchiometrie nicht angegeben wird.

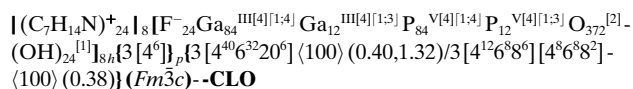
Wenn nur die Gerüstzusammensetzung des Wirts von Interesse ist, kann die kristallchemische Formel noch weiter vereinfacht werden. So könnte für das Silicoalumophosphat SAPO-42 die Formel auch einfach nur [Si-Al-P-O]-LTA oder noch kürzer [Si-Al-P]-LTA lauten.

4.7.2. Cloverit (mit einer unvollständig verknüpften Wirtgerüststruktur)

Cloverit^[10] ist ein Gallophosphat mit einer unvollständig verknüpften (*underlined, interrupted*) Gerüststruktur und einer ungewöhnlichen Porenstruktur, sodass hier das Muster der Verknüpfung der Gerüstatome und eine Beschreibung des Kanalsystems von besonderem Interesse sein könnten:



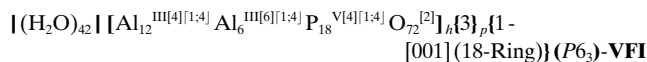
Die Formel zeigt an, dass das Wirtgerüst ein Gallophosphat mit vierfach koordinierten Ga- und P-Atomen (von denen 1/8 nur dreifach verknüpft sind), verbrückenden O-Atomen und terminalen OH-Gruppen ist. Das Wirtgerüst ist dreidimensional und enthält Doppel-4-Ringe. Es gibt zwei voneinander isolierte, also miteinander nicht kommunizierende dreidimensionale Kanalsysteme, die parallel zu $\langle 100 \rangle$ verlaufen. Eines dieser Systeme enthält sehr große Hohlräume und hat eine effektive Kanalweite, die von 20-Ringen definiert wird, während das andere kleinere Hohlräume aufweist, deren effektive Kanalweite von 8-Ringen bestimmt wird. Der Zeolith-Gerüsttyp-Code ist **-CLO** (der zusätzliche Strich zeigt an, dass es sich um ein unvollständig verknüpftes Gerüst handelt, siehe Abschnitt 3.1.3). Diese kristallchemische Formel kann um zusätzliche Angaben erweitert werden, wie die Anwesenheit von Chinuclidinium-Ionen in den Poren und von interstitiellen Fluorid-Ionen in den Doppel-4-Ringen, die Oxidationsstufen der zentralen Wirtatome, die Tatsache, dass das engere Kanalsystem aus zwei unterschiedlichen Hohlräumen besteht, dass die beobachtete Symmetrie niedriger ist als die des Gerüsttyps und dass die Elementarzelle acht Mal so groß wie die des Gerüsttyps ist. Aus der in der folgenden Formel zudem angegebenen metrischen effektiven Kanalweite wird unmittelbar deutlich, dass der 20-Ring eine ungewöhnliche Gestalt hat (minimaler Wert 0.40 nm, maximaler Wert 1.32 nm):



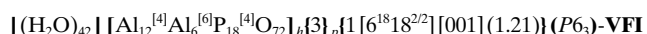
Natürlich kann die Formel auch zu [Ga-P]_p{3(20-Ring)/3(8-Ring)}-CLO vereinfacht werden, in der der Wirt nur im Hinblick auf die Identität der zentralen Wirtatome und die Porensysteme nur abgekürzt beschrieben werden. Weitere Vereinfachungen können bis zur Formel [Ga-P]-CLO führen.

4.7.3. VPI-5 (mit unterschiedlichen Koordinationszahlen der zentralen Wirtatome)

Auch wenn VPI-5^[24] in der Regel als vollständig vierfach verknüpfte Zeolith-Gerüststruktur beschrieben wird, sind doch einige der zentralen Wirtatome noch zusätzlich durch Wassermoleküle koordiniert:

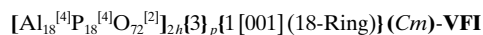


Die Wand des 18-Ring-Kanals in VPI-5 besteht aus 6-Ringen, und diese Information kann bei der Beschreibung der Pore so berücksichtigt werden, dass die Formel – für die Elementarzelle – folgendermaßen lautet:



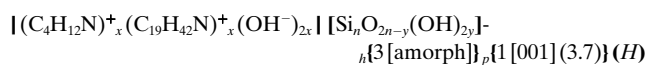
Man beachte, dass, obwohl der Kanal in der [001]-Richtung unendlich ausgedehnt ist, die Beschreibung der Porengestalt auf der Basis der Wiederholungseinheit erfolgt und dass deshalb die Zahl der begrenzenden 18-Ringe halbiert werden muss (nur eine Hälfte eines jeden endenden 18-Rings „gehört“ zu einer Wiederholungseinheit).

Bei der Dehydratisierung eines bestimmten VPI-5-Materials wird das Wasser aus den Poren entfernt, die sechsfach koordinierten Al-Atome werden zu vierfach koordinierten, die Größe der Elementarzelle wird verdoppelt, und die Symmetrie wird zu monoklin reduziert. Für das dehydratisierte Material ergibt sich damit folgende Formel:^[25]



4.7.4. MCM-41 (ein mesoporöses Material mit geordneten Poren, aber einem amorphen Wirt)

Eine typische kristallchemische Formel für ein Mitglied dieser Familie mesoporöser Materialien (siehe z. B. Lit. [4]) könnte folgendermaßen aussehen:

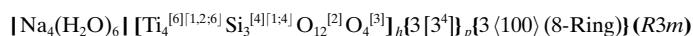


Die Poren sind mit Tetramethylammonium-, Hexadecyltrimethylammonium- und Hydroxidionen gefüllt, die chemische Zusammensetzung des dreidimensional verknüpften, aber amorphen Wirts ist SiO₂ mit einigen terminalen OH-Gruppen, das Porensystem ist eindimensional mit einer effektiven Kanalweite von 3.7 nm, die Kanäle sind hexagonal angeordnet und verlaufen parallel zu [001]. Die Entfernung der organischen Ionen aus den Poren durch Calcinieren würde dann eine Verbindung mit folgender Formel ergeben:



4.7.5. Natriumtitanosilicat (ein mikroporöses Material, dessen Wirt nicht vom Zeolith-Gerüsttyp ist)

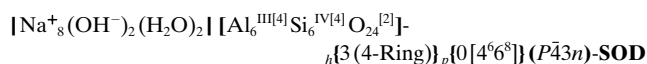
Dieses nichtzeolithische mikroporöse Material^[26] kann mit folgender kristallchemischen Formel beschrieben werden:



In den Poren dieses rhomboedrischen Titanosilicat-Wirts befinden sich Natriumionen und Wassermoleküle. Die Ti-Atome sind sechsfach koordiniert und über Ecken und Kanten mit 6 benachbarten zentralen Wirtatomen (3 Ti und 3 Si) verknüpft, während die Si-Atome vierfach koordiniert und mit 4 zentralen Wirtatomen (Ti) eckenverknüpft sind. 4 der 16 Sauerstoffatome sind dreifach, die anderen 12 zweifach koordiniert. Der Wirt ist dreidimensional und enthält tetraederförmige **CBUs**. Das Porensystem ist dreidimensional, wobei die Kanäle mit einer effektiven Kanalweite, die von 8-Ringen bestimmt wird, entlang den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen verlaufen.

4.7.6. Basischer Sodalith^[27]

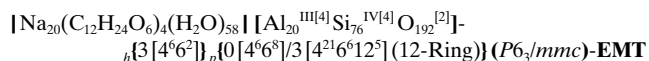
Für diese Verbindung ergibt sich folgende Schreibweise:



In der Elementarzelle befinden sich 8 Na^+ -Ionen, 2 OH^- -Ionen und 2 H_2O -Moleküle in den Poren sowie 6 Al- (Oxidationsstufe III), 6 Si- (Oxidationsstufe IV) und 24 O-Atome im Wirtgerüst. Die Al- und Si-Atome sind alle vierfach koordiniert, die Gerüst-O-Atome verbrücken je zwei eH -Atome, die beobachtete Elementarzelle ist so groß wie die topologische (auch wenn die topologische Symmetrie $Im\bar{3}m$ ist), der Wirt ist dreidimensional und kann als aus 4-Ringen aufgebaut formuliert werden, die $[4^6 6^8]$ -Poren (Sodalith-Käfige) sind nulldimensional (d.h., es sind nur kleine Fenster vorhanden), die Raumgruppe des Materials ist $P\bar{4}3n$, und der Zeolith-Gerüsttyp-Code ist **SOD**.

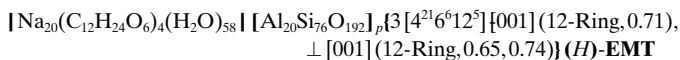
4.7.7. Zeolith EMC-2^[28]

Die Struktur dieses siliciumreichen hexagonalen Zeoliths, der in Gegenwart von 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan ([18]Krone-6) hergestellt wird, ist mit der des kubischen Zeoliths Faujasit (**FAU**) insofern verwandt, als dass das Wirtgerüst ebenfalls aus Doppel-6-Ringen und Sodalith-Käfigen aufgebaut ist. Das EMC-2-Porensystem ist wie das von Faujasit dreidimensional, wobei die effektiven Kanalweiten durch 12-Ringe bestimmt werden:



In EMC-2 sind die 12-Ringe jedoch nicht äquivalent, sondern unterscheiden sich deutlich in ihrer Gestalt. Um diese Tatsache zu betonen, kann die kristallchemische Formel

in einer Form geschrieben werden, in der die Beschreibungen der beiden unterschiedlichen Kanäle durch Kommata getrennt werden und die effektiven Kanalweiten sowohl in der topologischen als auch in der metrischen Schreibweise angegeben werden. Wie Abgrenzungszeichen in komplizierteren Fällen verwendet werden, wird in Lit. [1] beschrieben. Im Beispiel ergibt sich folgender Ausdruck:



Wie in den vorhergehenden Beispielen könnte auch hier die Formel etwas vereinfacht werden und lautete dann:



- [1] F. Liebau, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 58, 15–72.
- [2] R. M. Barrer, *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 1091–1100.
- [3] J. Rouquérol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pericone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1739–1758.
- [4] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–712.
- [5] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. K. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, 261, 1299–1303.
- [6] Q. S. 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, 317–321.
- [7] S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 1449–1457.
- [8] C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [9] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1996**.
- [10] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, 352, 320–323.
- [11] S. L. Njo, H. van Koningsveld, B. van de Graaf, C. Baerlocher, L. B. McCusker in *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference* (Hrsg.: M. M. J. Treacy, B. K. Marcus, M. E. Bisher, J. B. Higgins), Materials Research Society, Warrendale, PA, **1999**, S. 2519–2524.
- [12] K.-F. Hesse, F. Liebau, S. Merlino, *Z. Kristallogr.* **1992**, 199, 25–48.
- [13] G. A. Jeffrey in *Inclusion Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, **1984**, S. 135–140.
- [14] F. Liebau in *The Physics and Technology of Amorphous SiO₂* (Hrsg.: R. A. B. Devine), Plenum, New York, **1988**, S. 15–35.
- [15] P. T. Wood, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1556–1558.
- [16] J. Li, H.-Y. Guo, X. Zhang, M. G. Kanatzides, *J. Alloys Compd.* **1995**, 218, 1–4.
- [17] N. Rajic, N. Z. Logar, V. Kaucic, *Zeolites* **1995**, 15, 672–678.
- [18] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, R. W. Broach, R. A. Bedard, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 145–151.
- [19] J. Lima-de-Faria, E. Hellner, F. Liebau, E. Makovicky, E. Parthé, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 1–11.
- [20] *IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry (Recommendations 1990)* (Hrsg.: G. J. Leigh), Blackwell, Oxford, **1990**.

- [21] A. Guinier, G. B. Bokii, K. Boll-Dornberger, J. M. Cowley, S. Durovic, H. Jagodzinski, P. Krishna, P. M. de Wolff, B. B. Zvyagin, D. E. Cox, P. Goodman, T. Hahn, K. Kuchitsu, S. C. Abrahams, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1984**, 40, 399–404.
- [22] E. H. Nickel, J. A. Mandarino, *Am. Mineral.* **1987**, 72, 1031–1042.
- [23] V. Gramlich, W. M. Meier, *Z. Kristallogr.* **1971**, 133, 134–149.
- [24] L. B. McCusker, C. Baerlocher, E. Jahn, M. Bülow, *Zeolites* **1991**, 11, 308–313.
- [25] J. de Oñate Martínez, C. Baerlocher, L. B. McCusker, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 34, 99–113.
- [26] M. S. Dadachov, W. T. A. Harrison, *J. Solid State Chem.* **1997**, 134, 409–415.
- [27] I. Hassan, H. D. Grundy, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, 39, 3–5.
- [28] C. Baerlocher, L. B. McCusker, R. Chiappetta, *Microporous Mater.* **1994**, 2, 269–280.
- [29] Der Originaltext wurde von der Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis der Physical Chemistry Division der International Union of Pure and Applied Chemistry betreut und von L. B. McCusker (Laboratorium für Kristallographie, ETH Zürich, Schweiz), F. Liebau (Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel, Deutschland) und G. Engelhardt (Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart, Deutschland) für die Veröffentlichung vorbereitet. – Der Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis gehörten während der Vorbereitung des Berichts (1994–2001) folgende Personen an: Titularmitglieder: J. Ralston (1994–1999, Vorsitzender 1994–1997), L. K. Koopal (Vorsitzender ab 1998), A. M. Cazabat (Sekretär 1994–1997), I. Dékány (Sekretär ab 1998), B. Delmon (1994–1997), F. Gonzalez-Caballero (2000–2001), T. Kunitake (ab 1998), Y. H. Ma (ab 2000), M. Misono (1994–1997), V. N. Parmon (ab 1998), J. B. Rosenholm (ab 2000), R. A. Schoonheydt (ab 1998), K. K. Unger (1994–1997); assoziierte Mitglieder: S. Ardizzone (1994–2000), A. M. Cazabat (1998–1999), A. Dabrowski (ab 2000), I. Dékány (1994–1997), N. Furlong (1994–1997), F. Gonzalez-Caballero (1998–1999), J. Gregory (ab 2000), Y. Iwasawa (ab 1998), T. Kunitake (1994–1997), P. E. Laibinis (ab 2000), Y. H. Ma (1998–1999), R. Miller (1998–1999), J. A. Pajares (1994–1999), G. A. Panov (1994–1995), V. N. Parmon (1996–1997), H. Rehage (ab 2000), J. B. Rosenholm (1998–1999), J. F. Roth (1994–1995), B. Vincent (1994–1997). – Der Unterausschuss „Advanced Materials: Colloid, Surface, and Catalytical Aspects“ hatte folgende Mitglieder, zusätzlich zu denen, die bereits als Titular- oder assoziierte Mitglieder aufgeführt wurden: E. F. Barbosa (1994–1999), F. Liebau (ab 1994), P. Pendleton (1994–1997), J. Ramsay (1998–2001), J. Rouquérol (1995–1997); Ländervertreter: E. F. Barbosa (Portugal, ab 1994), S. Bahaduri (Indien, ab 1996), L. E. Cascarini de Torre (Argentinien, ab 1994), S. Chen (China, 1994–1997), Y. Chen (China, ab 1998), H. Chon (Korea, 1995–1997), P. Claesson (Schweden, ab 1996), A. Da Costa Faro, Jr. (Brasilien, 1994–1999), N. A. Debacher (Brasilien, ab 2000), J. Haber (Polen, 1994–1999), K. Kim (Korea, 1998–1999), M. Kocirik (Tschechische Republik, ab 2000), B. Lindman (Schweden, 1994–1996), J. Lyklema (Niederlande, 1994–1995), C. T. O'Connor (Republik Südafrika, 1996–1999), J. H. Petropoulos (Griechenland, 1994–1995), D. Platikanov (Bulgarien, ab 2000), R. A. Schoonheydt (Belgien, 1995–1997), M. S. Scurrall (Republik Südafrika, 1994–1995), M. Tunçay (Türkei, 1996–1997), E. van Steen (Republik Südafrika, ab 1998), M. S. Suwandi (Malaysien, 1994–1995), Y. S. Uh (Korea, ab 2000), B. Wichterlová (Tschechische Republik, 1994–1999), M. Zrinyi (Ungarn, ab 2000).