

Hochdurchsatzmethoden

DOI: 10.1002/ange.200501766

Hochdurchsatz-Untersuchung organisch-anorganischer Hybridmaterialien: Einfluss von pH-Wert, Temperatur, Konzentration und Zeit bei der Synthese**

Paul M. Forster, Norbert Stock* und Anthony K. Cheetham*

Synthetische Aluminosilicate werden seit ihrer Entdeckung in den 40er Jahren des vorigen Jahrhunderts intensiv untersucht.

[*] Prof. N. Stock
 Institut für Anorganische Chemie
 Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
 Otto-Hahn-Platz 6/7, 24118 Kiel (Deutschland)
 Fax: (+49) 431-880-1775
 E-mail: stock@ac.uni-kiel.de

Dr. P. M. Forster, Prof. A. K. Cheetham
 Materials Research Laboratory
 University of California
 Santa Barbara, CA 93106-5121 (USA)
 Fax: (+1) 805-893-8797
 E-mail: cheetham@mrl.ucsb.edu

[**] Wir danken A. Burbank für hilfreiche Diskussionen sowie T. Hartmann und B. Baumgartner, STOE & CIE GmbH (Darmstadt), für die Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme. N.S. dankt Prof. Bein für die kontinuierliche Unterstützung. Diese Arbeit wurde durch das MRL-Programm der National Science Foundation No. DMR00-80034 unterstützt.

Grund ist vor allem ihr großtechnischer Einsatz in der Katalyse, beim Ionenaustausch und als Sorptionsmittel.^[1] Viele der kommerziell wichtigen Zeolithe lassen sich mittlerweile ohne die Verwendung organischer Template herstellen, wobei die Reaktionsparameter wie Temperatur, Reaktionszeit, molares Verhältnis Si/Al und pH-Wert genau eingestellt werden.^[2] Dass der Einfluss dieser Parameter bei der Zeolithsynthese detailliert verstanden wurde, war ein entscheidender Fortschritt für dieses Gebiet.^[3] Im Unterschied dazu gibt es bisher erst wenige systematische Untersuchungen von organisch-anorganischen Hybridsystemen.^[4] Dies ist umso verwunderlicher, wenn man die Erfolge betrachtet, die in den letzten Jahren auf diesem Gebiet erzielt wurden. In Anbetracht des modularen Aufbaus dieser Hybridverbindungen^[4] beschäftigten sich bisherige Arbeiten vornehmlich damit, die Rolle der organischen Moleküle bei der Strukturbildung aufzuklären.^[5] Dies erklärt auch die Tatsache, dass zwar schon über 13000 metall-organische Gerüste („metal-organic frameworks“, MOFs) beschrieben wurden,^[6] aber nur sehr wenige Metall/Ligand-Kombinationen^[+] bekannt sind, von denen mehr als zwei oder drei unterschiedliche Strukturen beschrieben wurden.^[7]

Die Substanzklasse der Cobaltsuccinate, einschließlich der Hydrate und der Hydroxoverbindungen,^[8] wurde in den vergangenen Jahren bereits intensiv untersucht. Es wurden fünf Verbindungen beschrieben, die ausführlich charakterisiert wurden. Diese Substanzklasse bietet sich daher an, um den systematischen Einfluss von Reaktionsparametern auf die Strukturbildung zu untersuchen. Zusätzlich zur großen Zahl der möglichen Verbindungen weisen diese auch eine große strukturelle Vielfalt auf. So wurden sowohl ein- als auch zwei- und dreidimensionale Strukturen beobachtet. Mehrere dieser Hybridmaterialien enthalten endlose Co-O-Co-Verknüpfungen und könnten daher neben interessanten magnetischen^[9] oder katalytischen^[10] Eigenschaften auch eine erhöhte thermische Stabilität aufweisen.^[11] Da die Cobaltsuccinate von unterschiedlichen Arbeitsgruppen und ohne einheitliche Vorgehensweise synthetisiert wurden, lässt sich nachträglich nur schwer eine Aussage über den Einfluss der Reaktionsparameter auf die Produktbildung treffen.

Kürzlich konnten wir zeigen, dass die einfache stöchiometrische Reaktion von $\text{Co}(\text{OH})_2$ mit Bernsteinsäure ($\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$) in Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen zu fünf verschiedenen Verbindungen führt. Dabei stellte sich heraus, dass mit steigender Temperatur der Grad der Hydratisierung ab- und die Dichte zunimmt.^[8b] Während in dieser zurückliegenden Studie der Einfluss des Parameters Temperatur isoliert betrachtet wurde, ist es das Ziel der vorliegenden Arbeit, mehrere Reaktionsparameter parallel zu untersuchen, um zusätzliche Einblicke in die Chemie dieses Systems zu erhalten. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass der lineare Anstieg der Zahl zu untersuchender Syntheseparameter zu einem exponentiellen Anstieg der durchzuführenden Reaktionen führt. Daher ist die vollständige serielle Untersuchung großer Parameteräume meist unpraktikabel oder oft sogar undurchführbar.

[+] Wir zählen die Lösungsmittelmoleküle, die an die Metallzentren (geladen oder ungeladen) koordinieren, zu den Liganden.

Dank neuerer Entwicklungen im Bereich der Hochdurchsatz-Materialforschung sind nun derartige Untersuchungen unter hydrothermalen Reaktionsbedingungen in miniaturisierten Parallelreaktoren möglich.^[12–15] Diese Hochdurchsatzmethode zeichnet sich durch ihren geringen Verbrauch an Reagentien aus sowie durch die Möglichkeit, alle Reaktionen in einem Parallelreaktor unter identischen Prozessparametern durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich Stabilitätsfelder verschiedener Verbindungen schnell bestimmen. Der Einsatz dieser Methode wurde kürzlich anhand mehrerer systematischer Studien an organisch-anorganischen Hybridverbindungen auf Basis von Phosphonsäuren demonstriert. Dabei wurde vor allem der Einfluss des pH-Wertes auf die entstehenden Produkte untersucht.^[12–15] Hier setzen wir diese Hochdurchsatzmethode ein, um den Einfluss der folgenden vier Reaktionsparameter bei der Synthese von Cobaltsuccinaten aufzuklären: Temperatur, pH-Wert, Konzentrationen und Reaktionszeit.

Analog zu unseren vorangegangenen Studien zur Synthese von Cobaltsuccinaten^[8b] haben wir ausschließlich Reaktionen im System $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$ untersucht. In diesem System ist die Zahl der Reaktanten auf ein Minimum beschränkt, um weitere Einflüsse bei der Reaktion auszuschließen. Die Co^{2+} -Quelle enthält bereits die benötigten OH^- -Ionen, um die Dicarbonsäure zu deprotonieren. Dies hat mehrere Vorteile: Zum einen muss zur Variation des pH-Wertes keine weitere Base zugesetzt werden, was vor allem beim Arbeiten in verdünnten Lösungen von Vorteil ist. Bei der Zugabe zusätzlicher Basen wie Alkalimetallhydroxiden würden sich Wägefehler, die vor allem bei kleinen Probenmengen signifikant werden, stark auf den pH-Wert der Reaktionsmischungen auswirken. Zum anderen können in diesem System keine zusätzlichen Salze als Nebenprodukte anfallen,^[8c] sodass der Einfluss der Basen oder unterschiedlicher Salzkonzentrationen^[16] nicht berücksichtigt werden muss. Außerdem können keine weiteren Phasen auftreten, die durch den Einbau des Kations der Base entstehen könnten. Allerdings weist dieses Reaktionssystem auch Nachteile auf. Vor allem kann der pH-Wert der Reaktionsmischung nicht exakt bestimmt werden, da $\text{Co}(\text{OH})_2$ bei Raumtemperatur nur schwer löslich ist. Erwartungsgemäß wird aber rein qualitativ beobachtet, dass ein Überschuss an Cobalhydroxid oder Bernsteinsäure zu basischen bzw. sauren Lösungen führt.

Die Reaktionen wurden in einem Reaktorblock mit 48 Tefloneinsätzen durchgeführt. Die einzelnen Teflonreaktoren haben ein Volumen von etwa 400 μL . Zunächst wurden acht verschiedene molare Verhältnisse $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, sechs Konzentrationen und sechs Temperaturen ausgewählt, was insgesamt zu 288 Reaktionen führte. Die Menge an Wasser wurde auf 200 μL festgelegt, wodurch alle Reaktionsbehälter etwa den gleichen Füllgrad aufwiesen. In den meisten Fällen kann die zugegebene Menge an Feststoffen vernachlässigt werden, da diese das Gesamtvolumen kaum beeinflussen. Ausnahmen bilden Reaktionen, die bei sehr hohen Konzentrationen oder unter sehr sauren Bedingungen durchgeführt wurden. Die Reaktionstemperaturen wurden zwischen 75 und 200 °C in Intervallen von 25 K variiert. Um die Zahl der Reaktionen überschaubar zu halten, wurde der Einfluss der

Reaktionszeit nur bei 150 °C getestet. Dazu wurden jeweils 48 Reaktionen über Zeiträume von 5 oder 25 h durchgeführt. Damit ergaben sich 96 weitere Reaktionen. Die verwendeten Reaktionsparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Das molare Verhältnis $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4/\text{Co}(\text{OH})_2$ sowie die Reaktionstemperatur haben den größten Einfluss auf die Pro-

Tabelle 1: Übersicht über Temperaturen, Konzentrationen und molare Verhältnisse Säure/Base, die in der hier beschriebenen Studie angewendet wurden.

T [°C]	75	100	125	150	175	200		
H ₂ O/Co(OH) ₂	200	150	110	75	50	25		
Bernsteinsäure/Co(OH) ₂	0.2	0.4	0.6	0.8	1	1.2	1.5	2

duktbildung. Bei den entsprechenden Reaktionsparametern der vorangegangenen Untersuchungen ($\text{H}_2\text{O}/\text{Co}^{2+} = 110$, $t = 75$ h) konnten durch Variation der Temperatur und des molaren Verhältnisses $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4/\text{Co}(\text{OH})_2$ vier der fünf bekannten Phasen reproduziert werden.^[8] Diese Ergebnisse bestätigen auch den bereits beobachteten Trend,^[8b] dass mit steigender Temperatur immer dichtere Phasen gebildet werden. Zusätzlich zu den bekannten Phasen wurden zwei neue Phasen erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Aus der Literatur bekannte Cobaltsuccinate; die Dimensionalitäten der Gesamtstruktur und der Metall-Sauerstoff-Metall-Teilstruktur (in Klammern) sind angegeben.

Code	Phase	Dimensionalität	Lit.
A	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]$	1 (0)	[8a]
B	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]$	1 (0)	[8b]
C	$[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	2 (2)	[8c]
D	$[\text{Co}_6(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	3 (2)	[8d]
E	$[\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4]$	3 (2)	[8e]
F	$[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_6(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	2 (1)	[18]
G	$[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_{12}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]^a$	2 (2)	[19]

Die neu entdeckten Phasen F und G entstehen unter stark basischen Bedingungen. Dies spiegelt sich in ihrer Zusammensetzung wider, da sie die größten molaren Verhältnisse $\text{OH}^-/\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ in ihrer Summenformel aufweisen. Das Pulverdiffraktogramm des ersten neuen Cobaltsuccinates, F, ähnelt sehr stark dem simulierten Pulverdiffraktogramm eines kürzlich von Guillou et al. beschriebenen Nickelsuccinates, dessen Struktur anhand von Synchrotron-Pulverdaten aufgeklärt wurde.^[17] Wir konnten Einkristalle der entsprechenden Cobaltverbindung erhalten; deren Struktur ist in einer anderen Veröffentlichung beschrieben.^[18] Die zweite neue Phase, G, ist leicht an ihrer strahlend blauen Farbe zu

[*] Die Hochdurchsatz-Autoklaven können nur bis 200 °C betrieben werden. Somit ließ sich die Temperatur, die zur Synthese von $[\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4]$ (E in Tabelle 2) nötig ist (250 °C), nicht erreichen. Da jedoch alle anderen Phasen bei den entsprechenden Reaktionsparametern erhalten wurden, gehen wir davon aus, dass sich mit unserer Methode auch Phase E bei höheren Temperaturen gebildet hätte.

erkennen. Die anderen Cobaltsuccinate sind pink bis tiefviolett. Trotz zahlreicher Versuche in konventionellen Autoklaven konnten wir keine Einkristalle oder einphasigen mikrokristallinen Pulver dieser Verbindung erhalten. Aufgrund der Farbe (die typisch für tetraedrisch umgebene Co^{2+} -Ionen ist), der Reaktionsbedingungen sowie der Lage und hohen Intensität des ersten Reflexes im Pulverdiffraktogramm schließen wir, dass es sich bei dieser Verbindung wahrscheinlich um ein Cobalthydroxid mit kationischen, Brucitartigen Schichten handelt, in deren Zwischenräumen die Succinat-Ionen eingebaut sind. Wir vermuten, dass die Phase G mit der kürzlich beschriebenen Verbindung $[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_{12}(\text{ethandisulfonat})]$ verwandt ist, da diese unter ähnlichen Reaktionsbedingungen gebildet wird und sowohl tetraedrisch und oktaedrisch umgebene Co^{2+} -Ionen als auch Ethandisulfonat-Ionen zwischen den Schichten enthält.^[19]

Ein Teil der Ergebnisse ist im Kristallisationsdiagramm in Abbildung 1 dargestellt. Aufgeführt sind die entstandenen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem molaren Verhältnis $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4/\text{Co}(\text{OH})_2$ bei konstantem molarem Verhältnis $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{H}_2\text{O} = 1:110$. Die Ergebnisse ähneln denen bei anderen Verdünnungen, Abweichungen werden im Folgenden kurz diskutiert. Die Phase Co_3O_4 und nicht abregiertes $\text{Co}(\text{OH})_2$ wurden in Abbildung 1 übersichtshalber nicht aufgeführt.

Aus Abbildung 1 lässt sich erkennen, dass unter sauren Reaktionsbedingungen – d. h. wenn genügend Bernsteinsäure vorhanden ist, um die Hydroxid-Ionen von $\text{Co}(\text{OH})_2$ zu neutralisieren – der Zusatz weiterer Säure kaum einen Einfluss auf die Produktbildung hat. Einzige Ausnahme ist der Grenzbereich zwischen Phase B ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]$) und Phase C ($[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Dort führen höhere Konzentrationen der Bernsteinsäure zur Bildung von Phase B, während bei kleineren Konzentrationen Phase C entsteht. Dieser Trend ist erklärbar, da Phase C anders als Phase B Hydroxid-Ionen enthält und somit die Zugabe von Säure die Bildung von Phase C verhindert.

Die beiden neuen Phasen, F ($[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_6(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und G („ $[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_{12}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]^{4-}$ “),

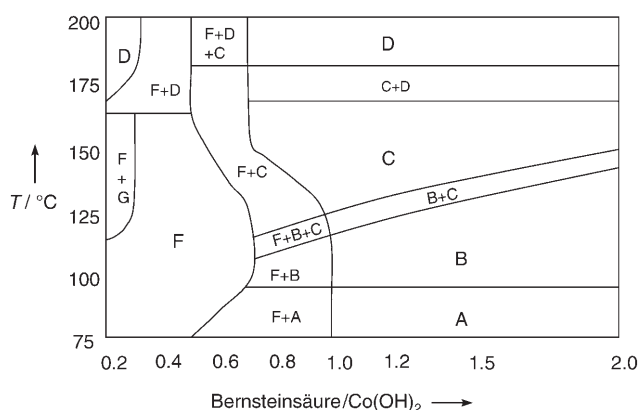


Abbildung 1. Kristallisationsdiagramm für die Parameter molares Verhältnis der Reaktanten (Bernsteinsäure/ $\text{Co}(\text{OH})_2$) und Temperatur bei konstanter Verdünnung (molares Verhältnis $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{H}_2\text{O} = 1:110$). Die Phasen entsprechen dem in Tabelle 2 angegebenen Buchstaben-code. Nicht umgesetztes $\text{Co}(\text{OH})_2$ und Co_3O_4 wurden übersichtshalber nicht berücksichtigt.

die in dieser Studie entdeckt wurden, befinden sich beide auf der basischen Seite (links) des Kristallisationsdiagramms. Bedenkt man, wie viele Arbeiten sich bereits mit der Synthese von Cobaltsuccinaten beschäftigt haben, so überrascht es, dass diese Phasen nicht schon vorher gefunden wurden. Dies gilt umso mehr für Phase F, die über einen weiten Parameterbereich beobachtet wird. Betrachtet man die Struktur und die Bildungsbedingungen der Phase F, so fällt eine weitere Besonderheit auf. Die Struktur von F enthält hochkondensierte Co-O-Bänder, und das molare Verhältnis $\text{Co}/\text{Carboxylat}$ ist typisch für Phasen, die unter hydrothermalen Reaktionsbedingungen erhalten werden. Bemerkenswert ist allerdings, dass sich Phase F vor allem bei niedrigen Reaktionstemperaturen bildet (siehe Abbildung 1). Daraus lässt sich ableiten, dass zur Synthese höher kondensierter Strukturen statt höherer Reaktionstemperaturen auch stärker basische Bedingungen angewendet werden können. Die bereits oben beschriebene blaue Phase G entsteht nur unter den stärksten basischen Bedingungen zwischen 100 und 150°C.

In Abbildung 2 sind die Ergebnisse in einem ternären Phasendiagramm zusammengefasst. Die sieben Cobaltsuccinate sind entsprechend ihrer Zusammensetzung aufgetragen.

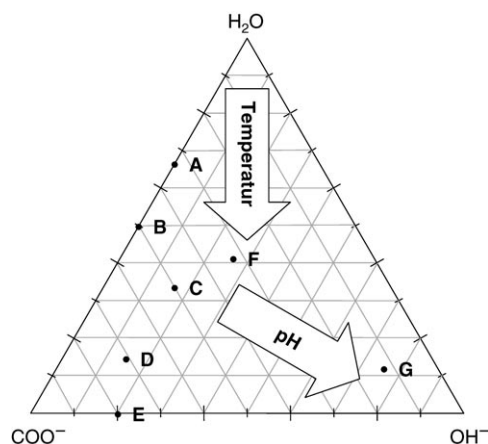


Abbildung 2. Ternäres Phasendiagramm der sieben bekannten Cobaltsuccinate. Die Pfeile geben den Einfluss von Temperatur und Zusammensetzung (angegeben durch den pH-Wert) auf die Produktbildung an.

Es fällt auf, dass die fünf ursprünglich bekannten Phasen (A–E) ungefähr auf einer Linie auf der linken Seite des Diagramms liegen, während die neuen Phasen (F und G) im stärker basischen Bereich zu finden sind. Die Pfeile kennzeichnen, wie sich Temperatur und pH-Wert auf die Bildung der Cobaltsuccinate auswirken.

Der Einfluss der Reaktionszeit wurde nur bei 150°C untersucht. Dabei scheint es, dass die Reaktionen nach einem Tag weitgehend abgeschlossen sind. Die entsprechenden Kristallisationsdiagramme, bei denen diesmal die molaren Verhältnisse $\text{H}_2\text{O}/\text{Co}(\text{OH})_2$ und $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4/\text{Co}(\text{OH})_2$ gegeneinander aufgetragen wurden, sind in Abbildung 3 für Reaktionszeiten von 5, 25 und 75 h dargestellt. Die Auswertung ergibt, dass unter stark sauren Bedingungen und bei der kürzesten Reaktionszeit von 5 h die Phase B beobachtet wird, die typisch für Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen ist. Dagegen führen die analogen Ansätze bei längeren Reakti-

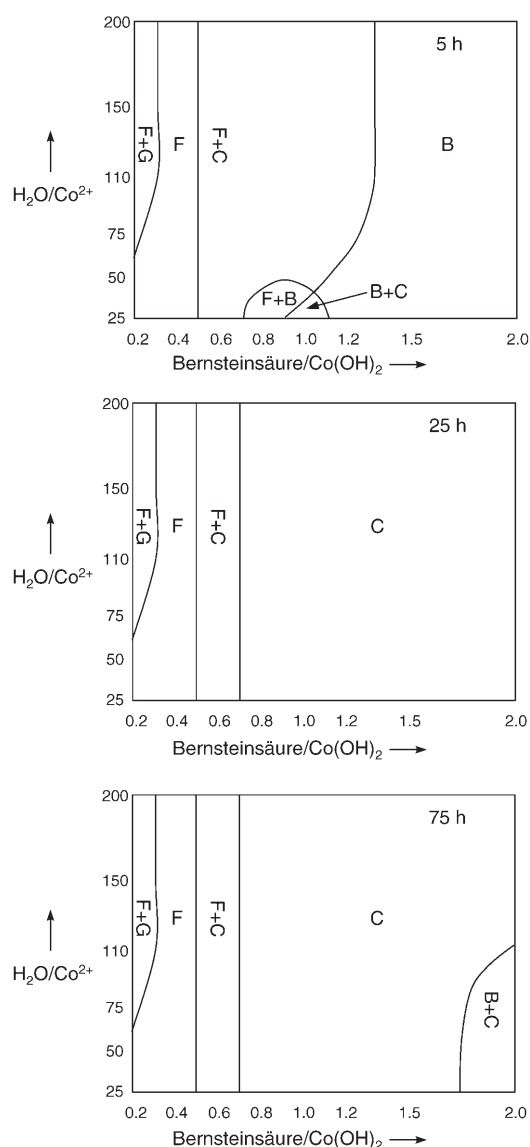


Abbildung 3. Kristallisationsdiagramme dreier identischer Ansätze bei Reaktionszeiten von 5, 25 und 75 Stunden. Die Diagramme zeigen die Phasen, die durch Variation der Eduktzusammensetzung und Konzentration bei 150°C erhalten wurden.

onszeiten fast ausschließlich zur Bildung der Phase C. Diese Ergebnisse lassen sich so verstehen, dass zunächst während der Aufheizphase bei niedrigen Temperaturen Phase B gebildet wird. Nach einiger Zeit, wenn der Reaktor die Solltemperatur erreicht hat, findet die Umwandlung in die thermodynamisch stabilere Phase C statt. Eine andere Erklärungsmöglichkeit wäre, dass sich während der kurzen Reaktionszeit nur sehr kleine Kristallite der Phase C bilden, die sich beim Abkühlen (ca. 1 h) wieder auflösen, wobei sich gleichzeitig Kristalle der Phase B abscheiden.

Reaktionen bei molaren Verhältnissen Säure/Base zwischen 0.6 und 1.2 führen bei kurzen Reaktionszeiten hauptsächlich zu Mischungen der Phasen F und C, während dies bei längeren Reaktionszeiten nur beim molaren Verhältnis $C_4H_6O_4/Co(OH)_2 = 0.6$ beobachtet wird. Wahrscheinlich wird zunächst durch die Reaktion von Cobalhydroxid mit

Bernsteinsäure die Phase F gebildet. Überschüssige Bernsteinsäure reagiert anschließend mit Phase F unter Bildung der Phase C.

Bei Reaktionen unter stark basischen Bedingungen (molare Verhältnisse Säure/Base ≤ 0.6) wird keine zeitliche Abhängigkeit bei der Bildung der Reaktionsprodukte beobachtet. Dennoch ist anhand der Pulverdiffraktogramme qualitativ erkennbar, dass längere Reaktionszeiten zu höheren Ausbeuten führen. Dies lässt sich anhand der Pulverdiffraktogramme durch Vergleich der relativen Intensitäten der stärksten Reflexe der Produkte mit denen der noch vorhandenen Reflexe von $Co(OH)_2$ belegen. Weitere Experimente, vor allem In-situ-Untersuchungen, sollen bald zur Aufklärung dieser Beobachtungen beitragen.

Als letzter Parameter wurde der Einfluss der Konzentration der Reaktionsmischungen untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass diese nur einen geringen Einfluss auf die Phasenbildung hat. Als wichtigstes Beispiel sei hier die Bildung von Phase G genannt. Bei hohen Konzentrationen wird diese überhaupt nicht beobachtet. Bei niedrigeren Konzentrationen kann man anhand der relativen Reflexintensitäten erkennen, dass mit zunehmender Verdünnung Phase G im Vergleich zu Phase F in immer größeren Mengen gebildet wird. Der Einfluss der Konzentration lässt sich allerdings gut anhand der Kristallitgrößen erkennen. Obwohl dieser Effekt stark von Reaktionsblock zu Reaktionsblock variierte, war klar zu erkennen, dass in einem gegebenen Reaktionsblock die kleinsten Kristallite in den konzentriertesten Reaktionsmischungen erhalten werden.

Seit der Beschreibung von $[Co_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4]$ (Phase E) durch Livage et al. 1998^[8c] haben sich etliche Gruppen mit der Synthese von Cobaltsuccinaten beschäftigt. Eine einfache, systematische Untersuchung des entsprechenden Paramerraumes hat nun zur Entdeckung von zwei neuen Phasen in diesem strukturell sehr diversen System geführt. Daneben konnten wir den Einfluss der Parameter Temperatur, Säure/Base-Verhältnis, Konzentration und Zeit auf die Bildung der unterschiedlichen Phasen aufzeigen. Dank der Entwicklungen auf dem Gebiet der Hochdurchsatzmethoden unter Einsatz von Hydrothermalreaktionen können nun solche systematischen Untersuchungen innerhalb von Wochen durchgeführt werden. Dies ermöglicht nicht nur die effizientere Entdeckung neuer Verbindungen, sondern trägt auch dazu bei, die Rolle der Syntheseparameter bei der Bildung dieser Materialien gründlicher zu verstehen.

Experimentelles

Bei allen Experimenten wurden ungebrauchte Teflonreaktoren eingesetzt, die folgendermaßen gereinigt wurden: 5 × Waschen mit destilliertem Wasser, 1 h in siedendem Königswasser, 5 × Waschen mit destilliertem Wasser, 1.5 h in siedendem Wasser, 5 × Waschen mit Aceton, Trocknen bei 60°C. Eine ähnliche Vorgehensweise wurde angewendet, um gebrauchte Reaktoren zu reinigen (12 h Behandlung der Teflonreaktoren in Königswasser). Damit wurde sichergestellt, dass alle Kristallisationskeime entfernt wurden.

Cobalhydroxid (Alfa Aesar, 99.9%) wurde direkt in die Teflonbehälter eingewogen. Dabei wurden die Behälter mit einer Plastikpinzette gehandhabt, um Verunreinigungen und Wäagefehler zu minimieren. Anschließend wurde Bernsteinsäure (Aldrich, 99 + %)

zugesetzt und im letzten Schritt destilliertes Wasser mit einer kalibrierten Eppendorf-Pipette (Abweichung $\leq 1 \mu\text{g}$) zudosiert. Die Proben wurden nicht durchmischt, obwohl es bei der Handhabung der Autoklaven zu leichten Vermischungen gekommen sein könnte.

Die Reaktionen wurden unmittelbar nach Zugabe des Wassers gestartet. Die Reaktionszeit betrug in allen Fällen 75 h mit Ausnahme von zwei Ansätzen bei 100 und 200 °C, die in 25 h ausgeführt wurden. Anhand unserer Ergebnisse zum Einfluss der Reaktionszeit bei 150 °C können wir davon ausgehen, dass dies keinen Einfluss auf die Produktbildung hat. Die 48er Autoklaven wurden auf einer Metalloberfläche an Luft abgekühlt, und die Reaktionsprodukte wurden sofort durch Filtration isoliert, um mögliche Phasenumwandlungen zu verhindern. Dazu wurden die Produkte mit einer Pipette auf ein Filterpapier überführt, mit Wasser und Aceton gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem STOE-Hochdurchsatz-Pulverdiffraktometer STADI P ($\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung), das mit einem PSD-Detektor und einem xy-Tisch ausgestattet war, aufgezeichnet. Dieser Aufbau ermöglicht die automatisierte Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen ohne Manipulation individueller Proben. Jede Probe wurde acht Minuten zwischen 2 und 22° (2 θ) vermessen. Die gemessenen Pulverdiffraktogramme wurden mit den aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogrammen von $\text{Co}(\text{OH})_2$ ^[20] und den bekannten Cobaltsuccinaten verglichen. Dazu wurde das Programm Powdercell eingesetzt.^[21]

Eingegangen am 22. Mai 2005

Online veröffentlicht am 24. Oktober 2005

Stichwörter: Bernsteinsäure · Cobalt ·
Hochdurchsatzmethoden · Hydrothermalsynthesen ·
Organisch-anorganische Hybridverbindungen

- [1] *Introduction to Zeolite Science and Practice* (Hrsg.: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen), Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [2] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [3] R. Szostak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand, New York, **1989**, Kap. 2.
- [4] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [5] D. J. Chesnut, D. Hagrman, P. J. Zapf, R. P. Hammond, R. LaDuca, Jr., R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190*, 737.
- [6] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3.
- [7] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidyanathan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466.
- [8] a) C. Livage, C. Egger, G. Férey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 410; b) P. M. Forster, A. R. Burbank, C. Livage, G. Férey, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **2004**, 368; c) C. Livage, C. Egger, G. Férey, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1546; d) L.-S. Long, X.-M. Chen, M.-L. Tong, Z.-G. Sun, Y.-P. Ren, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2888; e) C. Livage, C. Egger, M. Nogues, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2743.
- [9] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 281.
- [10] P. M. Forster, A. K. Cheetham, *Top. Catal.* **2003**, *24*, 79.
- [11] P. M. Forster, A. K. Cheetham, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 475; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 457; L. M. Zheng, T. Whitfield, X. Wang, A. J. Jacobson, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4702; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4528.
- [12] N. Stock, T. Bein, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1207.
- [13] N. Stock, K. Karaghiosoff, T. Bein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2535.

- [14] N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 749.
- [15] N. Stock, T. Bein, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1384.
- [16] Wir haben festgestellt, dass Salze wie KCl einen großen Einfluss auf die Produktbildung in diesem Reaktionssystem haben.
- [17] N. Guillou, C. Livage, W. van Beek, M. Nogues, G. Férey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 668; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 644.
- [18] P. M. Forster, A. R. Burbank, M. C. O'Sullivan, N. Guillou, C. Livage, G. Férey, N. Stock, A. K. Cheetham, *Solid State Sci.*, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2005.04.005.
- [19] P. M. Forster, M. M. Tafoya, A. K. Cheetham, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 11.
- [20] W. Kraus, G. Nolze, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 301.
- [21] C. Mockenhaupt, T. Zeiske, H. D. Lutz, *J. Mol. Struct.* **1998**, *443*, 191.