

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 71. Mitteilung: *D. Stauffacher, P. Niklaus, H. Tschertler, H. P. Weber & A. Hofmann*, *Tetrahedron* **25**, 5879 (1969).
- [2] *P. A. Stadler, St. Guttman, H. Hauth, R. L. Huguenin, Ed. Sandrin, G. Wersin, H. Willems & A. Hofmann*, *Helv.* **52**, 1549 (1969); *A. Hofmann, H. Ott, R. Griot, P. A. Stadler & A. J. Frey*, *Helv.* **46**, 2306 (1963).
- [3] *W. Schlieniz, R. Brunner, P. A. Stadler, A. J. Frey, H. Ott & A. Hofmann*, *Helv.* **47**, 1921 (1964).
- [4] *P. A. Stadler, A. J. Frey, H. Ott & A. Hofmann*, *Helv.* **47**, 1911 (1964).
- [5] *A. Hofmann*, «Die Mutterkornalkaloide», Enke Verlag, Stuttgart 1964, S. 76.
- [6] *A. T. McPhail, G. A. Sim, A. J. Frey & H. Ott*, *J. chem. Soc. [B]* **1966**, 377.

## 149. Synthese und Kristallstruktur von Tetramethylammonium-Gismondin

von **Ch. Baerlocher** und **W. M. Meier**

Institut für Kristallographie und Petrographie,  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

(6. VI. 70)

*Summary.* A new synthetic zeolite,  $(\text{CH}_3)_4\text{NAlSi}_5\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , has been synthesized and shown to be an isotype of the mineral gismondine,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Sodium and other cations can be introduced by ion exchange after thermal decomposition of the organic cation. A continuous structural change to «cubic» NaP has thereby been recorded, which indicates that the latter is also based on a gismondine-type aluminosilicate framework.

The crystal structure of tetramethylammonium-gismondine has been determined using X-ray powder data supplemented by electron diffraction. The crystals are tetragonal,  $a = 9.84$  and  $c = 10.02$  Å, with 4 formula units per unit cell. The apparent symmetry of the framework structure is  $I4_1/amd$ , however, this is violated by the organic cation. Two of the methyl groups are pointing to oxygen atoms of the framework and the short methyl-oxygen distances indicate C–H ... O interaction.

Versuche zur Synthese zeolithartiger Alumosilicate mit organischen Kationen lieferten bei Verwendung von  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  als Base neben Tetramethylammonium-Sodalith [1] eine weitere Phase. Im folgenden wird die Reindarstellung dieser neuen Phase und deren Identifizierung als Tetramethylammonium-Gismondin (TMA-Gismondin) mittels röntgenographischer Strukturanalyse beschrieben. Wie in der früheren Arbeit [1] interessierte auch hier die Lage des Kations im Alumosilicatgerüst und die Bildung möglicher C–H ... O-Brücken. Die Charakterisierung der neuen Phase ergab überdies unerwartete Aussagen über die mögliche Struktur des synthetischen Zeoliths NaP (kub.) [2].

**Synthese.** – In Anlehnung an die früheren Arbeiten [1] wurde durch Reihenversuche die folgende Vorschrift für die Synthese von TMA-Gismondin entwickelt:

Unter intensiver Rührung werden bei Zimmertemperatur 19,6 g Tetramethoxysilan tropfenweise zu 128,4 g 3N  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ -Lösung und 80 ml Wasser gegeben. Die Lösung wird darauf auf 80–90° erhitzt und unter stetigem Rühren langsam mit 8,75 g Aluminiumisopropylat versetzt. Die gebildeten Alkohole werden durch ca. 15 Min. Kochen wegdestilliert unter gleichzeitigem Ersatz des verdampften Wassers. Die klare Lösung wird darauf im Stahlautoklaven 8–10 Tage auf 130° gehalten, wobei reiner TMA-Gismondin in guter Ausbeute kristallisiert. Das Präparat wird abfiltriert, mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

Diese Präparate wurden bei 25° und 50% relativer Feuchtigkeit konditioniert.

**Charakterisierung.** – *Allgemeines.* Wie Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop zeigen, bestehen die erhaltenen Präparate aus 0,4 bis 0,5  $\mu$  grossen, vorwiegend isometrischen Kristallen, an denen sich zum Teil Wachstumsstufen beobachten lassen.

*Zusammensetzung.* Es wurden C, H und N mikroanalytisch, Si und Al makroanalytisch (gravimetrisch) bestimmt. Die Resultate der Analyse (einschliesslich Thermogravimetrie) führen zur Idealformel  $(\text{CH}_3)_4\text{NAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welche (bis auf das strukturell nicht erfassbare Wasser) auch durch die Strukturuntersuchung gestützt wird.

|   |              |        |         |        |           |
|---|--------------|--------|---------|--------|-----------|
| $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{AlNO}_9\text{Si}_3$ | Ber. C 14,48 | H 4,26 | Al 8,14 | N 4,23 | Si 25,43% |
|   | Gef. „ 13,2  | „ 4,40 | „ 8,3   | „ 4,20 | „ 24,1%   |

Das Resultat der C-Analyse ist etwas fraglich, da der Rückstand nach der Verbrennung leicht braun war. Beim Erhitzen verkohlt das  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ion im Alumosilicatgerüst explosionsartig, und es ist nachher schwierig, den gebildeten Kohlenstoff vollständig zu oxydieren. Wie beim TMA-Sodalith [1] konnte aber auch hier chromatographisch und ionophoretisch nachgewiesen werden, dass *nur* das  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ion im Zeolith eingebaut wird, obschon die Mutterlauge grössere Mengen an Di- und vor allem Tri-methylamin als Zersetzungsprodukte aufweist.

*Thermoanalyse.* Die differentialthermoanalytische (DTA) und thermogravimetrische (TGA) Untersuchung der Präparate erfolgte mit einem *Du Pont* 900 Differential Thermal Analyzer. Die DTA-Untersuchung lieferte in Luftatmosphäre einen sehr breiten, bei etwa 350° beginnenden, exothermen Pik, welcher bis etwa 700° reicht (Aufheizungsgeschwindigkeit 10°/min). Er wird bei 515° durch den endothermen Pik des Gerüstzerfalls unterbrochen. Die TGA zeigt in Luft von 150 bis 340° eine erste Gewichtsabnahme von 3,4%. Anschliessend erfolgt die relativ rasche Oxydation und teilweise Verkohlung des organischen Kations, was einen Gewichtsverlust von 22–25% bewirkt. Die totale Gewichtsabnahme beim Erhitzen auf 1100° im Sauerstoffstrom beträgt 32,85%. Führt man die TGA im Ar-Strom durch, so lässt sich zwischen 150 und 330° ebenfalls eine erste Stufe von etwa 3,1% Gewichtsabnahme feststellen. Das austretende Argon wurde dabei durch eine verdünnte Borsäurelösung mit Methylrot als Indikator geleitet. Bei 350°, am Anfang der zweiten Stufe, zeigte die basische Reaktion der Lösung den Beginn der Zersetzung des  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ions an. Der Gewichtsverlust der ersten Stufe muss daher vom sorbierten Wasser herrühren. Hält man die Temperatur längere Zeit auf etwa 315° konstant, so erreicht dieser Gewichtsverlust etwa 4,5%. Allerdings setzt auch hier bald eine beschränkte Zersetzung des Kations ein. Nach dem Abkühlen sorbiert die so behandelte Probe reversibel 3,5 bis 3,8% Wasser (zwischen 20 und 150°).

*Kationenaustausch.* Ein direkter Austausch des  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ions ist nicht möglich, da die Öffnungen des Alumosilicatgerüsts zu klein sind. Das Kation muss zuerst zerstört werden, was am einfachsten durch Erhitzen geschieht. Hält man zum Beispiel bei einem TGA-Versuch unter Ar die Temperatur bei 355 bis 360° konstant, so nimmt

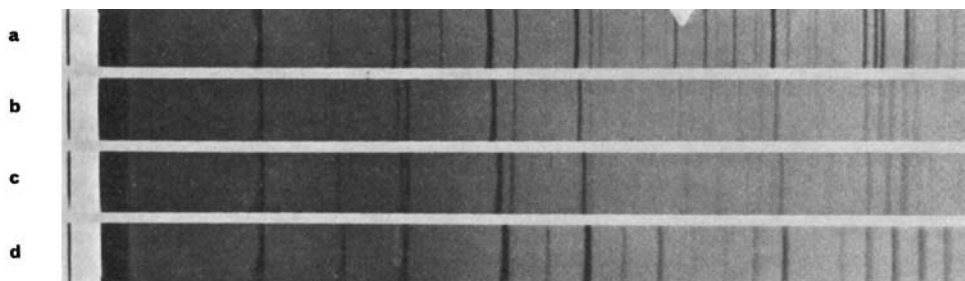


Fig. 1. Guinier-Aufnahmen von: a) TMA-Gismondin, unerhitzt; b) einer während 30 Min. auf 345° gehaltenen Probe (8% Gewichtsverlust); c) einer während 1 Std. auf 360–380° erhitzten Probe (13% Gewichtsverlust); d) NaP

das Gewicht innerhalb 1,5 Std. um etwa 12% ab. Die Probe ist dabei zu 30–40% in die H-Form übergeführt worden. Sie ist noch gut kristallin und sorbiert reversibel etwa 8% Wasser. Bei längerem und stärkerem Erhitzen zerfällt das Gerüst aber allmählich. Die reine H-Form ist somit, zumindest bei dieser höheren Temperatur, nicht beständig. Der zunehmende Ersatz des organischen Kations durch Protonen ist verbunden mit einer kontinuierlichen Änderung der Gitterkonstanten in Richtung der «kubischen» *P*-Phase (Fig. 1). Durch wiederholtes Erhitzen und nachfolgendes Austauschen der Protonen durch Na<sup>+</sup>-Ionen mit NaCl-Lösung erhält man nach 2–3maliger Behandlung der Proben NaP(kub.). Dieses ist zwar wegen der sehr grossen Gitterkonstantenänderung so feinkristallin, dass sich die Pulverlinien stark verbreitern. Zum gleichen Resultat gelangt man, wenn man TMA-Gismondin mit einem Überschuss eines Na-Salzes (z. B. NaCl) gut vermischt und in Luftatmosphäre auf etwa 350–360° erhitzt. Die Temperatur muss dabei so reguliert werden, dass das (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Kation möglichst langsam, d. h. in etwa 10 Std., zersetzt wird. Gleichzeitig mit der thermischen Zersetzung und Oxydation des Kations findet ein Ionenaustausch statt, und ein Zusammenbruch des Gerüsts kann auf diese Weise verhütet werden.

**Kristallstruktur.** – *Allgemeines und Kristalldaten.* Die Strukturaufklärung musste mangels Einkristallen mit Pulverdaten durchgeführt werden. Die Identifikation des TMA-Gismondins gelang nicht durch direkten Vergleich, da dieser synthetische Zeolith sich vom natürlichen Gismondin CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O bezüglich Zusammensetzung, Symmetrie und Gitterkonstanten sehr deutlich unterscheidet, und man erhält folglich recht verschiedene Pulverdiagramme.

Das Pulverdiagramm von TMA-Gismondin konnte *tetragonal* indiziert werden. Die ausgeglichenen Gitterkonstanten betragen

$$a = 10,457 \pm 0,001 \quad \text{und} \quad c = 9,730 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

(mit *Jagodzinski*-Kamera bestimmt). Beobachtete und berechnete *d*-Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Durch Vergleich mit anderen Zeolithen konnte ein Zellinhalt von 4 Formeleinheiten (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O angenommen werden. Die Dichte liess sich nicht genau bestimmen.

Die Indizierung, die durch Elektronenbeugungsaufnahmen überprüft wurde, lässt eindeutig auf ein *innenzentriertes* Gitter schliessen. Ferner deutet das Fehlen der Linien 110, 330, 510, 770 sowie 002 und 006 auf die Anwesenheit einer *a*-Gleitspiegelebene und einer 4<sub>1</sub>-Achse hin. Wegen Überlappungen war eine weitere Überprüfung der Auslöschungen nicht möglich. Diese Feststellungen liessen die Raumgruppe *I*4<sub>1</sub>/*a* als möglich erscheinen.

Zwecks Vergleich seien die Kristalldaten von natürlichem Gismondin [3] angegeben:

$$\text{monoklin, } a = 9,84, \quad b = 10,02, \quad c = 10,62 \text{ \AA}, \quad \gamma = 92^\circ 25'$$

$$\text{Raumgruppe } P2_1/a, \quad \text{Zellinhalt } \text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$$

*Intensitätsmessung.* Zur Bestimmung genauer Intensitätswerte diente ein *Philips* PW-1050 Pulverdiffraktometer mit CuK<sub>α</sub>-Strahlung. Bei der Herstellung des Präparates wurde auf die Vermeidung einer allfälligen Vorzugsorientierung geachtet. Die Messung erfolgte mittels «Step-Scanning» bis zu einem Winkel von  $2\theta = 97^\circ$ . Die Intensitäten von Linien, die infolge vollständiger oder teilweiser Überlappung nicht eindeutig bestimmt werden konnten, wurden zusammengezählt. Auf diese Weise kamen wir auf 65 unabhängige Messungen. Sie wurden nach ihrer geschätzten Genauigkeit (Grad der Überlappung, Höhe des Untergrundes) für die Strukturverfeinerung in

10 Gewichtsklassen eingeteilt. Für nicht beobachtete Linien wurde ein Schwellwert angenommen, der halb so gross war wie der kleinste gemessene Wert.

*Strukturanalyse.* Da zur Lösung der Kristallstruktur keine direkte Methode in Frage kam, mussten für das Alumosilicatgerüst verschiedene Versuchsstrukturen überprüft werden. Durch Abstandsverfeinerung mit dem Computerprogramm DLS [4] wurden für diese Versuchsmodelle ideale Atomkoordinaten bestimmt unter Verwendung eines mittleren (Si, Al)–O-Abstandes von 1,64 Å (entsprechend Si/Al = 3) und der gemessenen Gitterkonstanten. Mittels dieser Koordinaten wurde sodann mit Hilfe des Computerprogrammes POWD-2 [5] ein Pulverdiagramm berechnet und aufgezeichnet. Der visuelle Vergleich des berechneten Diagramms mit dem gemessenen erwies sich als recht brauchbares Kriterium für die Beurteilung möglicher Versuchsstrukturen.

Aus folgenden Gründen wurde zunächst die von *Barrer, Bultitude & Kerr* [6] für NaP (P1) vorgeschlagene Struktur überprüft: Erstens handelt es sich dabei ebenfalls um eine innenzentrierte Struktur mit ähnlichen Gitterkonstanten und zweitens geht TMA-Gismondin beim Kationenaustausch in NaP über. Die Übereinstimmung des beobachteten und berechneten Pulverdiagramms war aber so schlecht, dass diese Struktur als unwahrscheinlich ausgeschlossen werden musste.

Auf die richtige Gerüststruktur führte schliesslich nachstehende Überlegung. In einer tetragonal innenzentrierten Struktur können die 4  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ionen pro Elementarzelle nur in *einer* Art sinnvoll verteilt werden, nämlich in 000,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{2}0\frac{3}{4}$ . Dabei resultiert ein N–N-Abstand von 5,77 Å, der vergleichbar ist mit den 5,53 Å, die *Wyckoff* [7] in  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  gefunden hat. Dies schliesst aber aus, dass sich im Bereich zwischen den genannten Positionen Gerüstatome befinden. Die Käfige, in denen sich die Kationen offenbar befinden, müssen dementsprechend tetraedrisch angeordnete Öffnungen besitzen, welche vermutlich die Grösse eines Achtringes haben. Mit Hilfe von Modellen ergab diese Betrachtung direkt das Gerüst von Gismondin als Strukturvorschlag. Das unter der Annahme der Raumgruppe  $I4_1/a$  (Koordinatensprung in  $\bar{1}$ ) berechnete Pulverdiagramm zeigte eine annehmbare Übereinstimmung mit dem gemessenen. Die Position der mit T bezeichneten Si- und Al-Atome wurde bei allen Strukturfaktorberechnungen zu  $\frac{3}{4}$  mit Si und  $\frac{1}{4}$  mit Al besetzt (statistische Verteilung). Durch die Einführung von N-Atomen in der Mitte der Käfige (in  $0, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}$ ) wurde die Übereinstimmung stark verbessert und der Intensitäts-*R*-Wert  $R(I) = \frac{\sum |I_{\text{beob}} - I_{\text{ber}}|}{\sum I_{\text{beob}}}$  verringerte sich dabei von 0,37 auf 0,26.

Die Lokalisierung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen war recht schwierig. Eine erste Differenz-Fourier-Karte zeigte im Käfig zwei breite, stark überlappende Maxima in allgemeiner Punktlage. Ihre Höhe betrug ungefähr  $2e/\text{Å}^3$  und ihre Parameter wurden zu  $x_1 = -0,01$ ,  $y_1 = 0,115$ ,  $z_1 = 0,54$  und  $x_2 = 0,04$ ,  $y_2 = 0,21$ ,  $z_2 = 0,48$  bestimmt. Die Abstände zum N-Atom betragen 1,64 Å bzw. 1,53 Å und waren damit in der Nähe des normalen C–N-Abstandes von 1,48 Å. Die beobachtete Aufspaltung der erwarteten 4C-Positionen eines Kations in 8 Maxima deutete an, dass das  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ion die angenommene Symmetrie des Gerüsts nicht befolgt. Das  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ion liess sich nicht in eine geometrisch durchaus mögliche Lage mit Gerüstsymmetrie bringen, ohne dass der *R*-Wert sich dabei wesentlich verschlechterte. Da eine Symmetrierniedrigung wegen der hierfür ungenügenden Zahl unabhängiger Messwerte nicht in Frage kam, wurden die beiden Positionen mit «C/2»-Atomen besetzt und zusammen mit dem Ge-

rüst verfeinert. Dazu diente das Kleinst-Quadrat-Programm ORFLS [8], welches für Pulverdaten modifiziert wurde, wobei die folgende Funktion minimalisiert wurde:

$$r = \sum_{n=1}^N w_n (Y_{\text{beob}} - Y_{\text{ber}})_n^2$$

$w_n$  = geschätztes Gewicht,  $N$  = Anzahl unabhängiger Messwerte,  $Y_{\text{beob}}$  = gemessene Intensität (unkorrigiert),  $Y_{\text{ber}}$  = berechnete Intensität.

Das Gerüst neigte bei dieser Verfeinerung zur Bildung von Pseudospiegelebenen, was für gewisse Koordinaten relativ grosse Standardabweichungen zur Folge hatte. Aus diesem Grunde führten wir die abschliessende Verfeinerung der Struktur in der Raumgruppe  $I4_1/amd$  durch. Dies war auch deshalb gerechtfertigt, weil die nicht überlappenden Linien 222, 442, 226 und 662, die durch die  $d$ -Gleitspiegelebene ausgelöscht werden, ebenfalls nicht beobachtet werden konnten. Der  $R(I)$ -Wert der beobachteten Daten blieb in der Folge bei 0,10 stehen. Zur Kontrolle wurde mit den gefundenen Parametern der Struktur nochmals ein Pulverdiagramm berechnet und aufgezeichnet. Fig. 2 zeigt die gute Übereinstimmung der beobachteten und berechneten

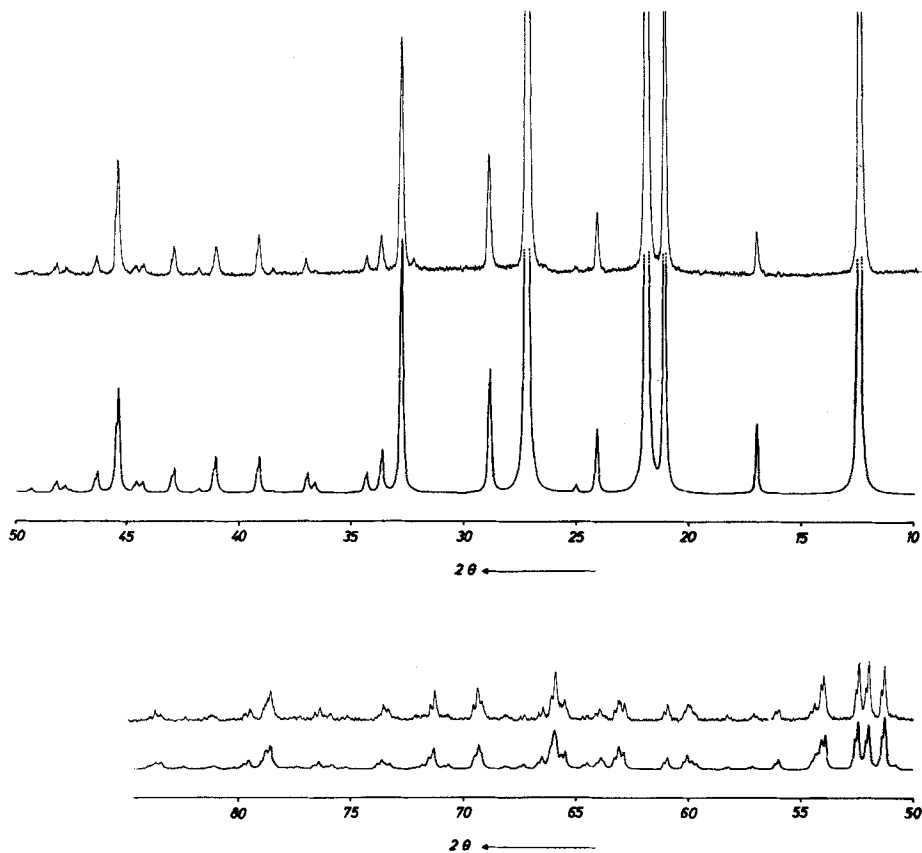


Fig. 2. Beobachtete und berechnete Pulverdiagramme von TMA-Gismondin  
Die experimentell aufgenommenen Kurven befinden sich oberhalb der berechneten.

Tabelle 1. *d*-Werte und Intensitäten der Pulverlinien

Die *d*-Werte wurden mit *Jagodzinski*-Aufnahmen bestimmt.  $I_{\text{ber}} = \sum_1^n m |F|^2$  (*n* = Zahl der überlappenden Linien; *m* = Multiplizität). Die relative Intensität *g* für  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung.

| h k l  | <i>d</i> <sub>beob</sub> | <i>d</i> <sub>ber</sub> | relat. Int. | <i>I</i> <sub>beob</sub> | <i>I</i> <sub>ber</sub> | h k l    | <i>d</i> <sub>beob</sub> | <i>d</i> <sub>ber</sub> | relat. Int. | <i>I</i> <sub>beob</sub> | <i>I</i> <sub>ber</sub> |
|--------|--------------------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------------------|----------|--------------------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------------------|
| 1 0 1  | 7.130                    | 7.123                   | 80          | 1361                     | 1370                    | 7 2 3    | -                        | 1.313                   | 1           | 465                      | 430                     |
| 2 0 0  | 5.216                    | 5.228                   | 5           | 147                      | 201                     | 8 0 0    | -                        | 1.307                   | -           | 252                      | 169                     |
| 2 1 1  | 4.216                    | 4.215                   | 35          | 1791                     | 1710                    | 3 0 7    | -                        | 1.291                   | -           | -                        | -                       |
| 1 1 2  | 4.065                    | 4.064                   | 91          | 4960                     | 4922                    | 6 1 5    | -                        | 1.288                   | 3           | 1976                     | 1808                    |
| 2 2 0  | 3.695                    | 3.697                   | 6           | 413                      | 364                     | 7 4 1)   | -                        | 1.286                   | -           | -                        | -                       |
| 2 0 2  | -                        | 3.562                   | 1           | 36                       | 52                      | 8 1 1)   | -                        | -                       | -           | -                        | -                       |
| 3 0 1  | 3.281                    | 3.281                   | 100         | 8426                     | 8360                    | 5 1 6    | -                        | 1.272                   | -           | < 41                     | 7                       |
| 1 0 3  | 3.098                    | 3.098                   | 11          | 1084                     | 1094                    | 8 2 0    | -                        | 1.268                   | -           | < 42                     | 90                      |
| 3 2 1  | 2.775                    | 2.779                   | 1           | 129                      | 14                      | 7 1 4    | -                        | 1.264                   | -           | -                        | -                       |
| 3 1 2  | 2.735                    | 2.735                   | 24          | 3118                     | 3119                    | 8 0 2    | -                        | 1.262                   | -           | 307                      | 313                     |
| 2 1 3  | 2.666                    | 2.665                   | 3           | 448                      | 552                     | 3 2 7    | -                        | 1.253                   | 2           | 1706                     | 1708                    |
| 4 0 0  | 2.617                    | 2.614                   | 1           | 176                      | 276                     | 5 4 5    | -                        | 1.251                   | -           | -                        | -                       |
| 4 1 1  | -                        | 2.454                   | 1           | 77                       | 163                     | 6 4 4    | -                        | 1.246                   | -           | -                        | -                       |
| 0 0 4  | 2.434                    | 2.432                   | 1           | 241                      | 337                     | 6 5 3    | -                        | 1.238                   | -           | < 44                     | 97                      |
| 3 0 3  | -                        | 2.374                   | -           | 29                       | 4                       | 6 6 0    | -                        | 1.232                   | -           | 147                      | 333                     |
| 4 2 0  | -                        | 2.338                   | -           | 60                       | 31                      | 8 2 2    | -                        | 1.227                   | -           | < 44                     | 190                     |
| 4 0 2  | 2.302                    | 2.303                   | 4           | 746                      | 725                     | 4 1 7    | -                        | 1.219                   | -           | -                        | -                       |
| 2 0 4  | -                        | 2.206                   | -           | 727                      | 866                     | 6 3 5    | 1.217                    | 1.217                   | 6           | 4940                     | 4496                    |
| 3 3 2  | 2.198                    | 2.199                   | 4           | 727                      | 866                     | 0 0 8    | -                        | 1.216                   | -           | -                        | -                       |
| 3 2 3  | -                        | 2.162                   | 1           | 126                      | 79                      | 8 3 1    | -                        | 1.214                   | -           | -                        | -                       |
| 4 2 2  | 2.107                    | 2.107                   | 3           | 722                      | 643                     | 8 1 3)   | -                        | 1.204                   | 2           | 1388                     | 1347                    |
| 4 3 1) | 2.045                    | 2.045                   | 1           | 305                      | 299                     | 7 4 3)   | -                        | 1.203                   | -           | -                        | -                       |
| 5 0 1) | -                        | -                       | -           | -                        | -                       | 5 3 6    | -                        | 1.196                   | -           | < 47                     | 236                     |
| 2 2 4  | 2.031                    | 2.032                   | 1           | 227                      | 292                     | 7 3 4    | -                        | 1.196                   | -           | -                        | -                       |
| 4 1 3  | 1.998                    | 1.998                   | 12          | 3267                     | 3146                    | 6 0 6    | -                        | 1.187                   | -           | -                        | -                       |
| 3 1 4  | 1.960                    | 1.959                   | 2           | 492                      | 676                     | 7 0 5    | -                        | 1.185                   | 1           | 824                      | 758                     |
| 1 0 5  | -                        | 1.913)                  | -           | -                        | -                       | 2 0 8    | -                        | 1.185                   | -           | -                        | -                       |
| 5 2 1  | 1.904                    | 1.904)                  | 1           | 250                      | 316                     | 7 5 2    | -                        | 1.179                   | -           | -                        | -                       |
| 5 1 2  | 1.889                    | 1.890                   | 1           | 301                      | 414                     | 8 4 0    | -                        | 1.169                   | -           | 276                      | 430                     |
| 4 4 0  | -                        | 1.840                   | -           | 101                      | 176                     | 2 6 6    | -                        | 1.158                   | -           | -                        | -                       |
| 2 1 5  | -                        | 1.797                   | -           | 30                       | 186                     | 5 0 7)   | -                        | 1.158                   | -           | -                        | -                       |
| 4 0 4  | 1.780                    | 1.781                   | 6           | 2199                     | 2211                    | 4 3 7)   | -                        | 1.158                   | -           | -                        | -                       |
| 4 3 3) | 1.758                    | 1.758                   | 7           | 2376                     | 1923                    | 7 2 5    | -                        | 1.156                   | 2           | 1653                     | 2077                    |
| 6 0 0  | 1.743                    | 1.743                   | 6           | 2358                     | 2097                    | 2 2 8    | -                        | 1.155                   | -           | -                        | -                       |
| 3 0 5  | 1.700                    | 1.699                   | -           | -                        | -                       | 9 0 1    | -                        | 1.154                   | -           | -                        | -                       |
| 6 1 1  | 1.694                    | 1.693)                  | -           | -                        | -                       | 8 0 4    | -                        | 1.151                   | -           | -                        | -                       |
| 4 2 4  | 1.686                    | 1.686)                  | 8           | 3175                     | 3088                    | 8 3 3    | -                        | 1.145                   | -           | < 50                     | 148                     |
| 5 3 2  | -                        | 1.683)                  | -           | -                        | -                       | 3 1 8    | -                        | 1.141                   | -           | < 50                     | 32                      |
| 5 2 3  | -                        | 1.666                   | -           | < 22                     | 0                       | 8 4 2    | -                        | 1.137                   | -           | < 51                     | 10                      |
| 6 2 0  | -                        | 1.653                   | -           | < 22                     | 22                      | 5 2 7    | -                        | 1.130                   | -           | < 51                     | 173                     |
| 6 0 2  | -                        | 1.641                   | 1           | 489                      | 567                     | 9 2 1)   | -                        | 1.126                   | -           | -                        | -                       |
| 3 2 5  | -                        | 1.616)                  | -           | -                        | -                       | 7 6 1)   | -                        | 1.124                   | 1           | 714                      | 1053                    |
| 5 4 1  | -                        | 1.611)                  | 1           | 285                      | 218                     | 8 2 4    | -                        | 1.124                   | -           | -                        | -                       |
| 1 1 6  | -                        | 1.584                   | -           | 157                      | 176                     | 6 5 5    | -                        | 1.103                   | -           | -                        | -                       |
| 5 1 4  | -                        | 1.568                   | -           | < 25                     | 6                       | 4 0 8    | -                        | 1.103                   | 1           | 1368                     | 1403                    |
| 6 2 2  | -                        | 1.565                   | -           | < 25                     | 1                       | 8 5 1    | -                        | 1.101                   | -           | -                        | -                       |
| 2 0 6  | -                        | 1.549                   | -           | -                        | -                       | 6 6 4    | -                        | 1.099                   | -           | -                        | -                       |
| 4 1 5  | -                        | 1.544)                  | -           | -                        | -                       | 9 0 3    | -                        | 1.094                   | -           | -                        | -                       |
| 6 3 1  | 1.540                    | 1.539)                  | 3           | 1646                     | 1501                    | 5 5 6)   | -                        | 1.093                   | 1           | 452                      | 557                     |
| 6 1 3  | 1.519                    | 1.519                   | 2           | 914                      | 860                     | 7 1 6)   | -                        | 1.093                   | -           | -                        | -                       |
| 7 0 1  | 1.477                    | 1.476)                  | -           | -                        | -                       | 7 5 4    | -                        | 1.087                   | -           | < 54                     | 0                       |
| 4 4 4  | 1.471                    | 1.472)                  | 4           | 2254                     | 2516                    | 6 4 6    | -                        | 1.081                   | -           | -                        | -                       |
| 5 4 3  | 1.459                    | 1.459)                  | -           | -                        | -                       | 6 1 7    | -                        | 1.081                   | -           | -                        | -                       |
| 3 1 6  | 1.456                    | 1.456)                  | 2           | 1052                     | 1242                    | 7 4 5)   | -                        | 1.079                   | -           | -                        | -                       |
| 6 4 0  | -                        | 1.450)                  | -           | -                        | -                       | 8 1 5)   | -                        | 1.079                   | 1           | 1077                     | 936                     |
| 5 3 4  | -                        | 1.443                   | 1           | 253                      | 498                     | 4 2 8    | -                        | 1.079                   | -           | -                        | -                       |
| 4 3 5) | 1.425                    | 1.425)                  | -           | -                        | -                       | 1 0 9    | -                        | 1.075                   | -           | -                        | -                       |
| 5 0 5) | -                        | -                       | -           | -                        | -                       | 9 3 2    | -                        | 1.075                   | -           | -                        | -                       |
| 7 2 1  | -                        | 1.421                   | -           | -                        | -                       | 7 6 3)   | -                        | 1.071                   | 1           | 714                      | 698                     |
| 6 0 4  | -                        | 1.417                   | 9           | 5651                     | 5758                    | 9 2 3)   | -                        | 1.071                   | -           | -                        | -                       |
| 7 1 2) | 1.416                    | 1.415)                  | -           | -                        | -                       | 5 4 7    | -                        | 1.058                   | -           | < 55                     | 1                       |
| 5 5 2) | -                        | -                       | -           | -                        | -                       | 9 4 1    | -                        | 1.055                   | -           | < 55                     | 14                      |
| 6 3 3  | 1.405                    | 1.405                   | 1           | 803                      | 998                     | 8 4 4    | -                        | 1.054                   | -           | < 55                     | 13                      |
| 6 4 2  | -                        | 1.390                   | -           | 203                      | 482                     | 2 1 9    | -                        | 1.053                   | -           | < 55                     | 110                     |
| 4 0 6  | -                        | 1.378)                  | -           | -                        | -                       | 8 5 3    | -                        | 1.049                   | -           | -                        | -                       |
| 1 0 7  | -                        | 1.378)                  | -           | 256                      | 358                     | 7 3 6    | -                        | 1.048                   | -           | -                        | -                       |
| 5 2 5  | -                        | 1.374                   | -           | -                        | -                       | 5 1 8    | -                        | 1.046                   | 2           | 1806                     | 1735                    |
| 6 2 4  | -                        | 1.367                   | -           | < 35                     | 0                       | 8 6 0)   | -                        | 1.046                   | -           | -                        | -                       |
| 7 0 3  | -                        | 1.357)                  | -           | -                        | -                       | 1 0 0 0) | -                        | 1.046                   | -           | -                        | -                       |
| 3 3 6  | 1.355                    | 1.355)                  | 5           | 3694                     | 3045                    | 9 1 4    | -                        | 1.043                   | -           | -                        | -                       |
| 4 2 6  | -                        | 1.332)                  | -           | -                        | -                       | 6 3 7    | -                        | 1.037                   | -           | -                        | -                       |
| 2 1 7  | -                        | 1.332)                  | 1           | 368                      | 519                     | 8 3 5    | -                        | 1.036                   | -           | -                        | -                       |
| 6 5 1  | -                        | 1.326)                  | -           | -                        | -                       | 1 0 1 1  | -                        | 1.035                   | 2           | 1990                     | 1844                    |
| 7 3 2  | 1.321                    | 1.321)                  | 4           | 2736                     | 2304                    | 3 0 9    | -                        | 1.032                   | -           | -                        | -                       |
|        |                          |                         |             |                          |                         | 7 7 2    | -                        | 1.032                   | -           | -                        | -                       |

Diagramme. Die Intensitätswerte der einzelnen Linien sind zusammen mit den  $d$ -Werten in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Strukturanalyse ergab keinerlei Hinweise auf die Lage des zeolithischen Wassers.

*Ergebnisse.* In Tabelle 2 sind die auf der Raumgruppe  $I4_1/amd$  basierenden Atomkoordinaten mit den Standardabweichungen zusammengestellt. Die isotropen Temperaturfaktoren lagen innerhalb von 2 bis  $3 \text{ \AA}^2$  für alle Atome ausser O(2), C(1) und C(2). Für diese lieferte die Kleinst-Quadrate-Verfeinerung Werte von 3,9, 11,1 bzw.  $3,8 \text{ \AA}^2$ , was mindestens zum Teil symmetriebedingt sein dürfte. Die in Tabelle 2 angeführten Atomkoordinaten ergeben die folgenden interatomaren Abstände in  $\text{Å}$  (mit Standardabweichungen in Klammern):

|           |          |        |          |
|-----------|----------|--------|----------|
| T–O(1)    | 1,65 (1) | N–C(1) | 1,69 (5) |
| T–O(2)    | 1,64 (1) | N–C(2) | 1,41 (5) |
| O(1)–O(1) | 2,70 (2) |        |          |
| O(2)–O(2) | 2,65 (1) |        |          |
| O(1)–O(2) | 2,70 (2) |        |          |

Tabelle 2. *Atomkoordinaten* (basierend auf der Raumgruppe  $I4_1/amd$  mit Koordinatenursprung im Zentrum  $2/m$ )

| Atom               | Position    | Koordinaten (mit Standardabweichungen) |               |               |
|--------------------|-------------|--|---------------|---------------|
|                    |             | $x$                                    | $y$           | $z$           |
| T                  | 16 <i>g</i> | 0,1485 (5)                             | 0,6015 (5)    | $\frac{1}{8}$ |
| O(1)               | 16 <i>h</i> | 0                                      | 0,5820 (10)   | 0,1795 (10)   |
| O(2)               | 16 <i>f</i> | 0,1785 (10)                            | $\frac{1}{2}$ | 0             |
| N                  | 4 <i>b</i>  | 0                                      | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{8}$ |
| $\frac{1}{4}$ C(1) | 32 <i>i</i> | 0,1485 (45)                            | 0,1915 (20)   | 0,3510 (40)   |
| $\frac{1}{4}$ C(2) | 32 <i>i</i> | 0,0780 (20)                            | 0,2175 (30)   | 0,2615 (20)   |

*Diskussion.* Das Alumosilicatgerüst von Gismondin ist in Fig. 3 stereoskopisch dargestellt. Zur besseren Übersicht wurden in dieser Figur die T-Atome direkt miteinander verbunden ohne Berücksichtigung der genauen Lage des Brückensauerstoffes. In diesem Gerüst lassen sich deutlich Käfige mit tetraedrisch angeordneten Achterrungen erkennen. Wird in jedem dieser Käfige ein  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ion untergebracht, so muss bei Abwesenheit anderer Kationen das Si/Al-Verhältnis den Wert 3 annehmen. Dieses Verhältnis wurde auch annähernd gefunden. Die Abweichung in der Analyse dürfte in erster Linie von geringen Verunreinigungen durch Gel herrühren. Der gefundene mittlere T–O-Abstand von  $1,64_9 \text{ \AA}$  stimmt gut mit dem für  $\text{Si/Al} = 3$  erwarteten Wert von  $1,64_2 \text{ \AA}$  nach Jones [9] oder  $1,64_3 \text{ \AA}$  nach Ribbe & Gibbs [10] überein. Die stöchiometrische Zusammensetzung der Phase wird (bis auf den Wassergehalt) durch die Strukturanalyse bestätigt.

Obwohl das Mineral Gismondin ein Si/Al-Verhältnis von 1 und auch sonst gänzlich andere Zusammensetzung besitzt, wurde für unsere synthetische Phase die Bezeichnung Gismondin beibehalten. Es soll damit ausgedrückt werden, dass im topologischen Sinne derselbe Gerüsttyp vorliegt. Im Gegensatz zum natürlichen Gismondin, der monoklin ist und dessen Struktur von Fischer bestimmt und sehr gut verfeinert wor-

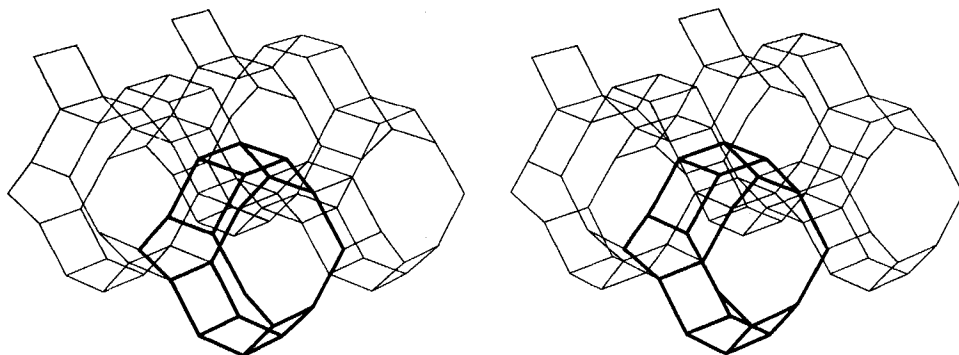


Fig. 3. Stereoskopische Darstellung der Gerüststruktur von Gismondin. Ein einzelner Käfig ist besonders markiert.

(Vereinfachte Darstellung unter Beschränkung auf die T-Atome)

den ist [3], erreicht die vorliegende «average»-Struktur des Gerüsts praktisch die höchstmögliche Symmetrie  $I4_1/amd$ . Einzig der relativ hohe Temperaturfaktor des O(2)-Atoms könnte darauf hindeuten, dass dieses nicht genau in der speziellen Punktlage  $16f$  dieser Raumgruppe liegt. Da eine geordnete Si/Al-Verteilung als ziemlich wahrscheinlich anzusehen ist, wird die wirkliche Symmetrie des Gerüsts wesentlich niedriger sein. Je nach Anordnung der Si- und Al-Atome kommt man dabei auf  $P4_1$  oder  $Cc$ . Die verfügbaren Daten lassen aber eine eigentliche Bestimmung der Si/Al-Verteilung nicht zu.

Die gefundenen Positionen von C(1) und C(2), die in Figur 4a dargestellt sind, konnten zunächst nicht gedeutet werden. Ihre Abstände vom N-Atom von 1,69 bzw. 1,41 Å weichen erheblich ab von der normalen Bindungslänge von 1,48 Å. Wir konnten aber schliesslich feststellen, dass je 4 dieser C-Maxima ein nahezu reguläres Tetraeder bilden (in Fig. 4a angedeutet) mit einer mittleren Kantenlänge von 2,50 Å. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem erwarteten C–C-Abstand von 2,42 Å in  $(CH_3)_4N^+$  überein. Daraus folgt, dass das  $(CH_3)_4N^+$ -Ion die Idealsymmetrie des Gerüsts nicht befolgt. Die beobachtete Aufspaltung der C-Atome ist auf die Symmetrieanahmen zurückzuführen. Es lässt sich leicht feststellen, dass bei der verwendeten Symmetrie 8 äquivalente Lagen des TMA-Tetraeders existieren. Die beobachtete Anordnung der C-Maxima (Fig. 4a) ist als Überlagerung dieser 8 Orientierungsmöglichkeiten des  $(CH_3)_4N^+$ -Ions zu deuten. Auch das Fourier-Maximum des N-Atoms ist dementsprechend als Resultat einer Überlagerung anzusehen. In Wirklichkeit wird das N-Atom um etwa 0,2 Å aus der speziellen Position verschoben. Bei Berücksichtigung dieser Verschiebung des N-Atoms wird auch, wie wir nachträglich feststellen konnten, eine kleine Verbesserung des  $R(I)$ -Wertes auf 0,095 erzielt.

Besonderes Interesse verdienen die Abstände zwischen den Methylgruppen und den Sauerstoffatomen des Gerüsts. Die festgestellte Verschiebung des Kations aus der Käfigmitte ist, wie aus Fig. 4b hervorgeht, zurückzuführen auf die Bildung von C–H ... O-Brücken und kann keinesfalls sterisch bedingt sein. Zwei Methylgruppen des Kations weisen kurze Abstände von 2,9–3,1 Å zu je 3 Sauerstoffatomen des Gerüsts auf. Diese zwar nicht so genau bestimmbar sind vergleichbar mit der Länge der C–H ... O-Brücke von 3,06 Å in TMA-Sodalith [1]. Die Abstände der



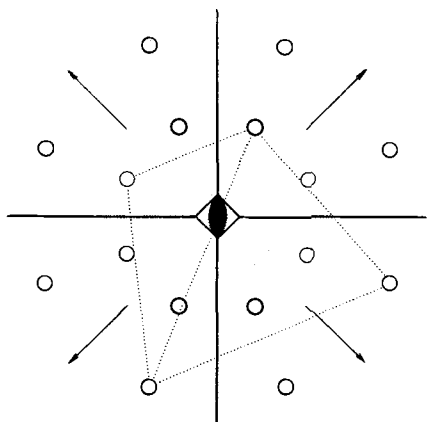


Fig. 4a. Lage der C(1)- und C(2)-Lagen in einem Käfig  
(Projektion längs z-Achse)

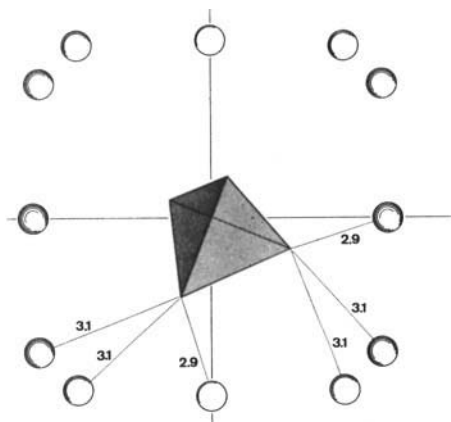


Fig. 4b. Umgebung des  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ions  
Die Zahlenwerte geben die kürzesten C-H...O-Abstände in Å an

beiden übrigen Methylgruppen zu den Gerüstsauerstoffatomen betragen über 3,3 Å. Die Strukturanalysen von TMA-Sodalith [1] und TMA-Gismondin zeigen übereinstimmend, dass die Lage des organischen Kations sich nicht nach der Symmetrie des Silicatgerüsts richtet, sondern von der Tendenz zur Bildung von C-H...O-Brücken bestimmt wird. Dieser Befund dürfte auch von Bedeutung sein für die Chemie der Tonminerale mit organischen Komponenten.

Die Beobachtungen, welche bei der thermischen Zersetzung des Kations und dem anschliessenden Kationenaustausch gemacht wurden, sind ebenfalls von Bedeutung. Die Tatsache, dass TMA-Gismondin dabei in kontinuierlicher Weise in das «kubische» NaP übergeht, legt natürlich den Schluss nahe, dass die Struktur dieses synthetischen Zeoliths, im Gegensatz zu dem bisher bekannten Strukturvorschlag [6], ebenfalls auf dem Gismondingerüst basiert. Eine diesbezügliche Untersuchung ist im Gange [11].

Wir danken Herrn A. Portmann vom Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich für Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop, und Herrn V. Gramlich für nützliche Diskussionen. Für die Erstellung des Stereodiagrammes diente uns das Computerprogramm ORTEP von C. K. Johnson. Die vorliegende Arbeit wurde vom Schweiz. Nationalfonds unterstützt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Ch. Baerlocher & W. M. Meier, *Helv.* 52, 1853 (1969).
- [2] R. M. Barrer, J. Baynham, F. W. Bullitude & W. M. Meier, *J. chem. Soc.* 1959, 195.
- [3] K. Fischer, *Amer. Mineralogist* 48, 664 (1963); K. Fischer & V. Schramm, *Advances in chem. Ser.* (1970), im Druck.
- [4] W. M. Meier & H. Villiger, *Z. Kristallogr.* 129, 411 (1969).
- [5] D. K. Smith, *Norelco Rep.* 15, 57 (1968).
- [6] R. M. Barrer, F. W. Bullitude & I. S. Kerr, *J. chem. Soc.* 1959, 1521.
- [7] R. W. G. Wyckoff, *Z. Kristallogr.* 67, 91 (1928).
- [8] W. R. Busing, K. O. Martin & H. A. Levy, ORFLS - A Crystallographic Least-Squares Program (1967).
- [9] J. B. Jones, *Acta crystallogr.* B24, 355 (1968).
- [10] P. H. Ribbe & G. V. Gibbs, *Amer. Mineralogist* 54, 85 (1969).
- [11] Ch. Baerlocher & W. M. Meier, *Z. Kristallogr.* (in Vorbereitung).