

1: Cu (0.032 g, 0.5 mmol), Na₂Te (0.261 g, 1.5 mmol), BaTe (0.132 g, 0.5 mmol) und Te (0.510 g, 4 mmol) wurden in ein Pyrex-Rohr (\approx 5 mL) gegeben. Dieses wurde unter Vakuum abgeschmolzen und 4 d auf 400 °C erhitzt. Anschließend wurde langsam auf 150 °C abgekühlt ($4^{\circ}\text{C}\text{ h}^{-1}$). Nach Herauslösen der überschüssigen Na_xBa_yTe_z-Schmelze mit *N,N*-Dimethylformamid (DMF) unter Stickstoff blieben schwarze Kristallbrocken in fast quantitativer Ausbeute zurück. Eine an einer großen Zahl von Einkristallen durchgeführte Mikrosondenanalyse (energiedispersive Röntgenspektroskopie, Sekundärelektronen-Mikroskopie) ergab die Zusammensetzung Ba_{5.4}Cu₃Te_{13.2} (Na-Atome sind mit dieser Technik nicht zuverlässig bestimmbar).

2: Wie unter 1 beschrieben. Ein Gemisch aus Cu (0.032 g, 0.5 mmol), K₂Te (0.206 g, 1 mmol), BaTe (0.132 g, 0.5 mmol) und Te (0.383 g, 3 mmol) wurde 4 d auf 420 °C erhitzt. Als Hauptprodukt wurden schwarze Kristallbrocken mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung K_{0.52}Ba_{5.6}Cu_{2.6}Te₁₄ erhalten (bestimmt durch eine an einer großen Zahl von Kristallen (> 12) durchgeführte Mikrosondenanalyse). Darüber hinaus bildet sich ein Nebenprodukt in Form von Kristallplättchen [21].

Eingegangen am 30. März,
veränderte Fassung am 22. August 1994 [Z 6813]

Stichworte: Halbleiter · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Tellurverbindungen

- [1] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 781–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 759–772.
- [2] a) P. Böttcher, R. Keller, *J. Less-Common Met.* **1985**, *109*, 311–321; b) P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *542*, 144–152.
- [3] a) B. Eisenmann, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 684; b) P. Böttcher, *J. Less-Common Met.* **1980**, *70*, 263–271.
- [4] a) P. Böttcher, U. Kretschmann, *J. Less-Common Met.* **1983**, *95*, 81–91; b) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 39–46.
- [5] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *523*, 145–152.
- [6] K. W. Klinkhammer, P. Böttcher, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 141–147.
- [7] Beispiele: a) T. A. Bither, R. Bouchard, W. H. Cloud, P. C. Donohue, W. J. Siemons, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2208–2220; b) T. A. Bither, P. C. Donohue, W. H. Cloud, P. E. Biestedt, H. S. Young, *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 526–533.
- [8] P. M. Keane, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1327–1329.
- [9] J. C. Huffman, R. C. Haushalter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *518*, 203–206.
- [10] K. Kim, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5871–5872.
- [11] Y. Park, D. C. Degroot, J. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1404–1407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1325–1328.
- [12] X. Zhang, Y. Park, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, unveröffentlicht.
- [13] a) Kristallstrukturdaten für NaBa₄Cu₃Te₁₄ **1** bei -100°C (Mo_{Kα}-Strahlung): $a = 14.123(2)$ Å, $c = 9.075(1)$ Å, $V = 1567.6(6)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 5.983$ g cm⁻³, Raumgruppe $P6_3/mcm$ (Nr. 193), $2\theta_{\text{max.}} = 55^{\circ}$; Zahl der unabhängigen Reflexe: 765; Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$: 504; Zahl der Variablen: 30; $\mu = 222.39$ cm⁻¹, $R = 0.037$, $R_w = 0.043$, GOF = 1.42; b) Kristallstrukturdaten für (K_{0.60}Ba_{0.40})Ba₆Cu_{2.55}Te₁₄ **2** bei -100°C (Mo_{Kα}-Strahlung): $a = 14.121(3)$ Å, $c = 9.200(5)$ Å, $V = 1589(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 5.963$ g cm⁻³, Raumgruppe $P6_3/mcm$ (Nr. 193), $2\theta_{\text{max.}} = 60^{\circ}$; Zahl der unabhängigen Reflexe: 967; Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$: 502; Zahl der Variablen: 31; $\mu = 222.19$ cm⁻¹, Extinktionskoeffizient = 0.186×10^{-7} , $R = 0.042$, $R_w = 0.047$, GOF = 1.34. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86[13c]), Verfeinerung mit dem TEXSAN-Programmpaket [13d]. DIFABS-Korrektur [13e] der isotrop verfeinerten Daten. Alle Atome anisotrop verfeinert. Für den Cu₃Te₃-Ring wurde zwar in beiden Verbindungen eine streng planare Geometrie gefunden, die Größe der anisotropen thermischen Parameter U_{11} , U_{22} und U_{33} , besonders beim Te(1)-Atom, lässt jedoch auf eine leicht gefaltete Konformation schließen. Der U_{33} -Wert (thermische Schwingungsamplitude in c -Richtung) ist wesentlich größer als U_{11} . Dies gilt besonders für das Na-Salz. Die beobachtete planare Konformation könnte das Ergebnis einer Mittelung über zwei leicht gefaltete Konformationen sein. Versuche zur Auflösung dieser beiden Konformationen blieben erfolglos. Bei der Verfeinerung von **2** wurde eine statistische Verteilung von K und Ba auf der $-3m$ -Lage gefunden. Das Ba/K-Verhältnis wurde auf 59:41 verfeinert. Dieses Verhältnis wurde in den letzten Verfeinerungsschritten benutzt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58650 angefordert werden. c) G. M. Sheldrick, *Crystallogr. Comput. Data Collect. Struct. Determ. Proteins Databases Pap. Int. Summer Sch. 9th 1984* **1985**, 175–189; d) TEXSAN-TEXRAY Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation 1985; e) N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- [14] a) G. Savelberg, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* **1981**, *16*, 1291–1297; b) K. O. Klepp, *J. Less-Common Met.* **1987**, *128*, 79–89; c) G. Savelberg, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 370–373.

- [15] a) S. Dhingra, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1350–1362; b) S. Dhingra, *Dissertation*, Michigan State University, **1992**.
- [16] a) I. Patzak, *Z. Metallkd.* **1956**, *47*, 418–420; b) R. V. Baranova, Z. G. Pinsker, *Kristallografiya* **1964**, *9*(1), 83–85; c) K. Anderko, K. Schubert, *Z. Metallkd.* **1954**, *45*, 371–378.
- [17] I. Schewe, P. Böttcher, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 417–422.
- [18] a) J. Li, H. Guo, X. Zhang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht; b) X. Zhang, M. G. Kanatzidis, unveröffentlicht.
- [19] a) S. Jobic, P. Deniard, R. Brec, J. Rouxel, A. Jouanneaux, A. N. Fitch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598/599*, 199–215; b) E. Canadell, S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1992**, *99*, 189–199; c) E. Canadell, L. Monconduit, M. Evain, R. Brec, J. Rouxel, M.-H. Wangbo, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 10–12.
- [20] H. Kaibe, Y. Tanaka, M. Sakata, I. Nishida, *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, *50*, 945–950; H.-W. Jeon, H.-P. Ha, D.-B. Hyun, J.-D. Shim, *ibid.* **1991**, *52*, 579–585; D. M. Rowe, C. M. Bhandari, *Modern Thermoelectrics*, Holt, London, **1983**, S. 103.
- [21] X. Zhang, M. G. Kanatzidis, unveröffentlicht.

Orthorhombisches und monoklines

2,3,7,8-Tetramethoxythianthren: kleiner Strukturunterschied – große Gitteränderung**

Hans Bock*, Andreas Rauschenbach, Christian Näther, Zdenek Havlas, Angelo Gavezzotti und Giuseppe Filippini

Professor Wolfgang Hilger zum 65. Geburtstag gewidmet

Molekülverbindungen können oft in mehreren kristallinen Modifikationen mit nur geringen Unterschieden in den Gitter- oder Sublimationsenergien isoliert werden^[1–3]. Neben Zufallsentdeckungen^[1, 2a, 3a] sind es oft geschickt unter optimalen Bedingungen durchgeführte Kristallzüchtungen^[2b, 3b, 3c] – so aus Lösung und durch Sublimation^[2c, 3a, 3c], aus polaren und unpolaren Lösungsmitteln^[2c, 3c] oder durch Zusatz von Kationen-Komplexbildnern^[3b] –, welche es ermöglichen, bestimmte Molekülkonformationen als Momentaufnahmen der Molekül-dynamik strukturell zu charakterisieren. Hier berichten wir erneut^[4a] über 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren, welches aus Diisopropylether in monoklinen^[4b], aus *n*-Hexan dagegen in orthorhombischen Kristallen^[5] erhalten wird. Die Strukturunterschiede der Molekülsskelette sind gering: Bei einem Vergleich findet sich in der orthorhombischen Modifikation lediglich die Methoxygruppe in 3-Position um 79° aus der Sechsring-ebene gedreht (Abb. 1 oben links). Allerdings erzeugt die geringe Störung der Gerüstsymmetrie $C_{2v} \rightarrow C_1$, welche die der kristallographischen Anordnung nicht betrifft, molekulare Chiralität.

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. A. Rauschenbach, Dipl.-Chem. C. Näther
Chemische Institute der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/5800-9188

Dr. Z. Havlas
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechischen Akademie der Wissenschaften
Flemingovo Nam 2, CS-16610 Prag (Tschechische Republik)
Prof. Dr. A. Gavezzotti, Dr. G. Filippini
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Via Golgi, I-20133 Milano (Italien)

[**] Wechselwirkungen in Kristallen, 49. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der A.-Messer-Stiftung, dem Land Hessen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 48. Mitteilung: H. Bock, I. Göbel, C. Näther, B. Solouki, A. John, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2197.

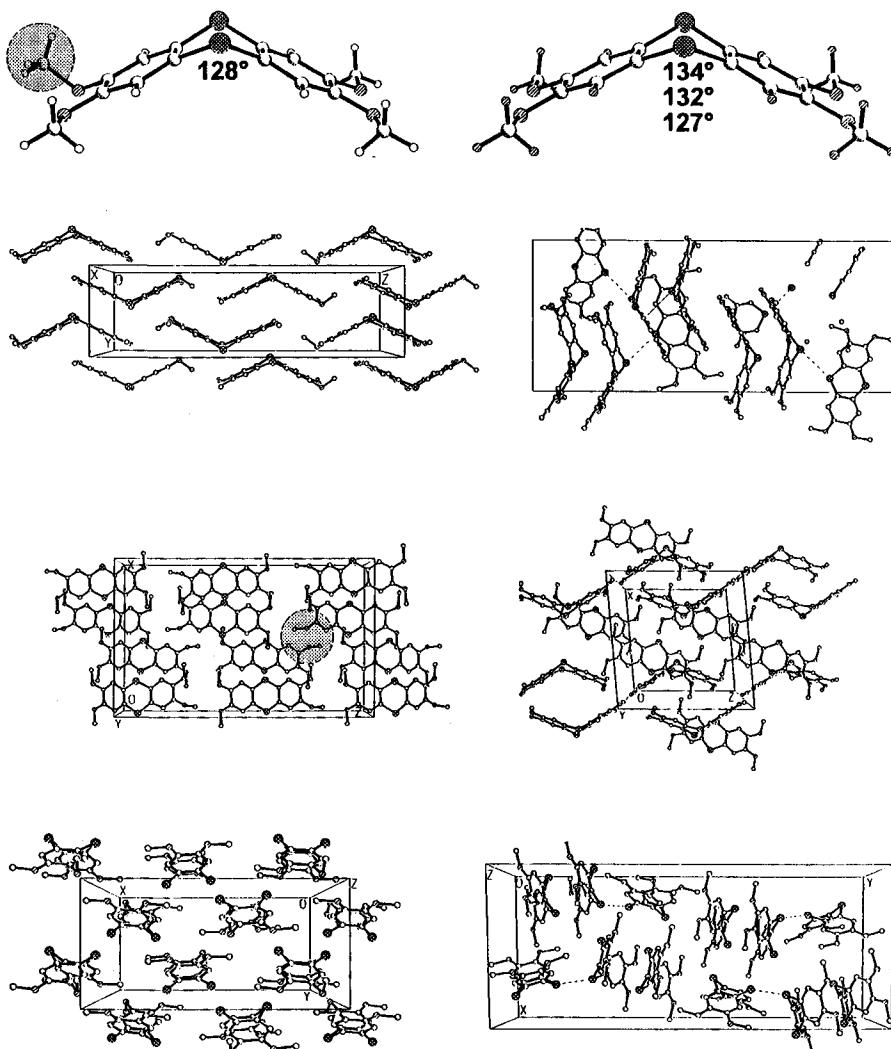


Abb. 1. Einkristallstrukturen polymorpher Modifikationen von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren. Links: orthorhombisch ($Pbca, \rho(300\text{ K}) = 1.437 \text{ gcm}^{-3}$) mit einem Interplanarwinkel von 128° zwischen den C_6 -Sechsringen sowie Ansichten der Elementarzelle ($Z = 8$) in a -, b - und c -Richtungen; die grau gerasterten Kreise verdeutlichen die Strukturstörung durch Herausdrehen der 3-Methoxygruppe und deren Auswirkung im Gitter. Rechts: monoklin ($P2_1/n, \rho(300\text{ K}) = 1.40 \text{ gcm}^{-3}$) [4b] mit drei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, gekennzeichnet durch Interplanarwinkel von $134^\circ, 132^\circ$ und 127° , sowie Ansichten der Elementarzelle ($Z = 12$) in a -, b - und c -Richtungen).

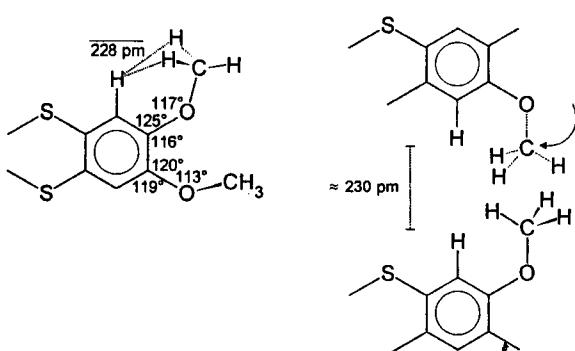
Die Änderung der Gitteranordnung (Abb. 1) beim Übergang von der monoklinen Modifikation mit $Z = 12$ Molekülen dreier Typen in der Elementarzelle zu der orthorhombischen mit $Z = 8$ Molekülen nur einer Sorte lässt sich verstehen, wenn mit der geringen Strukturstörung (Abb. 1 oben links) begonnen wird: Herausdrehen einer H_3CO -Gruppe aus der C_6 -Ebene führt, wie sich aus den Winkeln^[1, 3] (Schema 1 links) ablesen lässt, zu sterischer Entlastung insbesondere im Bereich zwischen *ortho*-Ring- und Methyl-Wasserstoffzentren, deren Abstand innerhalb ihres doppelten van-der-Waals-Radius $2r_H^{\text{vdW}} = 240 \text{ pm}$ liegt.

In der monoklinen und der tetragonalen Modifikation von Tetramethoxyselenanthren befinden sich alle vier H_3CO -Substituenten in der C_6 -Ebene^[4c]. Dieser Befund sowie das Ergebnis einer Recherche in der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre, legen, übereinstimmend mit PM3-Berechnungen^[6b], nahe, daß in Strukturen mit Methoxy-substituierten Phenylringen eine Einebnung energetisch günstig sein sollte. Trotzdem wird die Konformation des orthorhombischen Tetramethoxythianthrens durch geometrieeoptimierte PM3-Hyperflä-

chenberechnungen gestützt: Für die experimentell ermittelte, H_3CO -Auslenkung $\omega(CC-OC) = 79^\circ$ ^[5] über die $O_2C_6S_2$ -Ebene nimmt die (negative) Bildungsenthalpie um -3 kJ mol^{-1} zu (!), und das lokale Minimum des flachen Potentials wird bei einem Torsionswinkel von etwa 80° gefunden^[6b]. Demgegenüber erfordern sowohl das Herunterklappen eines H_3CO -Substituenten unter die $O_2C_6S_2$ -Ebene als auch die dis- und konrotatorischen Drehungen zweier vicinaler Gruppen $H_3CO-CC-OCH_3$ jeweils Energie^[6b]. Es wird somit auch bei Tetramethoxythianthren – analog zu den polymorphen Konformeren von Tetraisopropyl-*p*-phenylenediamin^[3a] – eine delicate Balance zwischen der n_0/π -Delokalisation des Sauerstoff-Elektronenpaares und der H/H-Abstoßung vor allem zwischen den *ortho*-Ring- und den Methyl-Wasserstoffzentren deutlich (vgl. Schema 1 links).

Der geringe Strukturunterschied ist mit einer tiefgreifenden Gitteränderung verknüpft (Abb. 1), welche wie folgt erläutert sei: Ein hypothetischer Versuch, die ausgelenkte Methoxygruppe in der orthorhombischen Modifikation wieder in die Sechsringebene zurückzuklappen, würde einen nichtbindenden $C \cdots C$ -Abstand von nur etwa 230 pm erzwingen (Schema 1 rechts); gegenüber dem üblichen van-der-Waals-Abstand zwischen zwei Methylgruppen von 400 pm ^[7] entspricht dies einer prohibitiven 42proz. Verkürzung. Diese Argumentation verdeutlicht die durch parallele Anordnung zweier jeweils ausgelenkter H_3CO -Substituenten ermöglichte dichtere Packung (Abb. 1, grau gerasterter Kreis in der zweiten Elementarzelle links). Der kürzeste der hierdurch ver-

änderten Abstände $(CH_2)H \cdots S$ beträgt nur 281 pm und unterschreitet damit die van-der-Waals-Radiensumme $r_H^{\text{vdW}} + r_S^{\text{vdW}} = 120 + 185 = 305 \text{ pm}$ ^[7] nur um 8 %.



Schema 1. Links: Bindungswinkel und H/H-Abstand in 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren. Rechts: Hypothetischer $C \cdots C$ -Abstand im orthorhombischen Gitter (Abb. 1 links), der bei Zurückklappen der ausgelenkten H_3CO -Gruppe in die Sechsringebene resultieren würde (vgl. Text).

Jedes Tetramethoxythianthren-Molekül in der orthorhombischen Modifikation ist in der *a,b*-Ebene von sechs Nachbarn umgeben (Abb. 1 unten links), und in der *c*-Richtung finden sich oberhalb und unterhalb versetzt zwei weitere Moleküle. Demgegenüber enthält die monokline Modifikation (Abb. 1 rechts) vergleichsweise locker gepackte Paare der Schwefel-Heterocyclen mit mittleren $S \cdots S$ -Abständen von 398 pm; das dritte unabhängige Molekül liegt hierzu senkrecht. Der Dichteunterschied bei Raumtemperatur zwischen der orthorhombischen ($\rho = 1.437 \text{ g cm}^{-3}$) und der monoklinen ($\rho = 1.40 \text{ g cm}^{-3}$) Modifikation beträgt 2.6%. Erwartungsgemäß^[1, 8] wird die Differenz von den nach der Atom/Atom-Potential-Näherung^[9a, b] berechneten Gitter- oder Sublimationsenergien von $-34.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die orthorhombische und $-32.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die monokline Modifikation von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren widergespiegelt^[9c].

Zum Kristallwachstum der beiden verschiedenartigen Modifikationen werden folgende Diskussionsvorschläge^[1–3, 10] angeführt: Die monoklinen Kristalle geringer Dichte und geringer Gitterenergie sollten aus der Lösung im polaren Diisopropyl-ether schnell und daher kinetisch kontrolliert wachsen, während die orthorhombischen mit höherer Dichte und höherer Gitterenergie aus der Lösung im unpolaren Kohlenwasserstoff^[5] langsamer und thermodynamisch kontrolliert kristallisieren müssten. Offen bleibt dagegen, welche Anteile der nach den Hyperflächen-Rechnungen^[6] günstigen chiralen Konformation bereits in Lösung im Gleichgewichtsgemisch vorliegen oder ob die Symmetriebrechung $C_{2v} \rightarrow C_1$ erst bei Einbau in die energetisch bevorzugte orthorhombische Gitterpackung erfolgt. In jedem Fall ist die hier beschriebene orthorhombische Modifikation von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren ein weiteres Beispiel für die oft nützliche Daumenregel, daß verringerte Molekülsymmetrie – z.B. durch Verwendung von Monoethyl(tetramethyl)-cyclopentadienyl-Liganden in Metall-Sandwichverbindungen^[10b] – die Neigung zu energetisch bevorzugter Kristallisation fördern kann.

Eingegangen am 11. Februar,
veränderte Fassung am 25. Juli 1994 [Z 6684]

Stichworte: Organische Festkörper · Polymorphie · Strukturaufklärung · 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren

- [1] Zusammenfassungen über Kristalluntersuchungen an polymorphen Molekülkonformatiomen: „Conformational Polymorphismus“: J. Bernstein in *Organic Solid State Chemistry* (Hrsg.: G. R. Desiraju), Elsevier, Amsterdam, 1987, S. 471–517; G. R. Desiraju, *Crystal Engineering (Mater. Sci. Monogr.)* 1989, 54, 285–301, zit. Lit.); vgl. auch Lit. [2, 3].
- [2] Ausgewählte neuere Veröffentlichungen zu polymorphen Verbindungen: a) Bis(pyridinium)squarat: M. T. Reetz, S. Höger, K. Harms, *Angew. Chem.* 1994, 106, 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 181; b) Gitterenergie-Berechnungen für monokline und orthorhombische Modifikationen von Benzol, Naphthalin und Anthracen: J. Bernstein, J. A. R. P. Sarma, A. Gavezzotti, *Chem. Phys. Lett.* 1990, 174, 361; c) Tricycloindan-1,3-dion: J. J. Stezowski, P. U. Biedermann, T. Hildenbrand, J. A. Dorsch, J. Eckhardt, I. Agranat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 213.
- [3] Bisherige Kristallzüchtungen polymorpher Modifikationen von Molekülkonformatiomen durch die Frankfurter Gruppe: a) Monoklines und triklines Tetraisopropyl-*p*-phenylenediamin: H. Bock, I. Göbel, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezzotti, G. Filippini, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1755; vgl. hierzu auch H. Bock, J. Meuret, C. Näther, U. Kryniitz, *Chem. Ber.* 1994, 127, 55. b) Pseudopolymorphe, orthorhombische und monokline Tetraphenyl-*p*-benzolemethinon-Natrium mit zwei oder drei Tetrahydropyran-Lösungsmittelmolekülen: H. Bock, A. John, C. Näther, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 1939. c) Orthorhombisches und triklines Bis(2-pyridyl)amin: H. Bock, H. Schödel, A. Gavezzotti, G. Filippini, unveröffentlicht (vgl. H. Bock, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1994, 87, 23 sowie J. E. Johnson, R. A. Jacobson, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1973, 29, 1669 und G. J. Pyrka, A. A. Pinkerton, *Acta Crystallogr. Sect. C* 1992, 48, 91). d) Isotype, monokline *N,N*'-Ditosyl-*p*-phenylenediamine mit eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen wie Aceton, Cyclopentanon, 2-Cyclopentenon, 2,5-Tetra-

hydrofuran oder Dihydrofuran: H. Bock, N. Nagel, C. Näther, unveröffentlicht; vgl. H. Bock, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994, 240, 166.

- [4] a) H. Bock, A. Rauschenbach, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* 1991, 103, 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 714; b) W. Hinrichs, H.-J. Riedel, G. Klar, *J. Chem. Res. (S)* 1982, 334; *J. Chem. Res. (M)* 1982; 3501. c) Die Thiaselen- und Diselen-Derivate kristallisieren isotyp tetragonal mit $Z = 4$ in $P4_2/m$: M. Dötsche, W. Hinrichs, G. Klar, *J. Chem. Res. (S)* 1991, 314; *J. Chem. Res. (M)* 1991, 2861.
- [5] Die Kristallzüchtung farbloser Blättchen aus *n*-Hexan gelingt nach 24 h Soxhlet-Extraktion des Rohproduktes [4b] unter Argon und langsamem Abdampfen des Lösungsmittels bei Normaldruck. $C_{16}H_{16}O_4S_2$ (336.4 g mol $^{-1}$), (150 K) $a = 1549.0(1)$, $b = 752.3(1)$, $c = 2606.4(2)$ pm, $V = 3037.2 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.471 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.37 \text{ mm}^{-1}$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61 Int. Tab.) Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung), 3405 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$, davon 2637 unabhängige und 2097 mit $I > 1.0 \sigma(I)$, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), 207 Parameter. Alle Schweratome anisotrop verfeinert, alle H-Atome geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Temperaturfaktoren nach dem Reitermodell verfeinert, $R = 0.0445$, $R_w = 0.0372$, $R_g = 0.0394$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.0002 F^2$, Goodness of Fit = 1.3757 Shift/Error < 0.0001, Restelektronendichte: 0.28–0.28 e \AA^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-7634 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58 673 angefordert werden.
- [6] Die PM3-Berechnungen (Programm: J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* 1989, 10, 209) sind ausgehend von den Strukturdaten [5] unter teilweiser Geometrieeoptimierung mit der Programm-Version MOPAC 6.0 (QCPE Nr. 455) auf einer IBM RISC 6000/320 durchgeführt worden. Die zusätzlich für die Rotation einer H_3CO -Gruppe unter die $\text{O}_2\text{C}_6\text{S}_2$ -Ebene sowie für gleichzeitige dis- und konrotatorische Drehungen der vicinalen Substituenten berechneten PM3-Bildungsenthalpien (kJ mol^{-1}) sowie zugehörige Minima (oder Inflektionspunkte) der Torsionswinkel ($^\circ$) betragen +4/(80), +8/80 und +7/100.
- [7] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* 1992, 104, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 550, zit. Lit.
- [8] Vgl. beispielsweise I. Bar, J. Bernstein, *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 243, zit. Lit.
- [9] a) Zusammenfassung: A. J. Pertsin, A. I. Kitagorodsky, *The Atom-Atom Potential Method*, Springer, Berlin, 1987, b) G. Filippini, A. Gavezzotti, *Acta Crystallogr. Sect. B*, im Druck (optimierter Parameter-Satz für Atom/Atom-Potential-Näherungsberechnungen für Kristallgitter- oder Sublimationsenergien. Die H-Positionen sind durch CH-Abstände von 108 pm readjustiert worden. Das Potential ist ausschließlich intermolekular definiert und enthält keine intramolekularen Korrekturen. Zusätzliche Gitterschwingungsberechnungen ergaben im Erwartungsbereich liegende Frequenzen.
- [10] Vgl. hierzu beispielsweise a) P. J. Fagan, M. D. Ward, *Sci. Am.* 1992, 267 (7), 28; *Spektrum Wissensch.* 1992 (12), 56; b) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1104.

Homogene und heterogene Kristallkeimbildung bei Zeolithen

Wim H. Dokter, Harold F. van Garderen,
Theo P. M. Beelen*, Rutger A. van Santen
und Wim Bras

Welche Eigenschaften und Funktionen hat das Vorläufergel, aus dem ein Zeolith hervorgeht, und läuft die Kristallkeimbildung innerhalb des Gels oder in der Mutterlauge der Reaktionsmischung ab – diese Fragen werden intensiv von Wissenschaftlern, die sich mit der Synthese von Zeolithen beschäftigen, diskutiert^[1, 2]. Einerseits gibt es einige Hinweise bei der Bildung

[*] Dr. Ir. T. P. M. Beelen, Dr. Ir. W. H. Dokter, Drs. H. F. van Garderen, Prof. Dr. R. A. van Santen
Schuit Institute of Catalysis
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven (Niederlande)
Telefax: Int. + 40/455-054
Drs. W. Bras
Daresbury Laboratory, United Kingdom & Netherlands Organisation for Scientific Research