

- (13):  $[(\text{CH}_3)_2\text{PhSi}]_2\text{NH} + (\text{CH}_3)_2\text{PhSiCl} \xrightarrow{\text{Na/Styrol}} \text{(13)} + \text{NaCl} + 1/2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{--C}_2\text{H}_5$ ; Smp.  $134^\circ$ , Ausb. 53%
- (14):  $[\text{CH}_3\text{Ph}_2\text{Si}]_2\text{NH} + \text{CH}_3\text{Ph}_2\text{SiCl} \xrightarrow{\text{Na/Styrol}} \text{(14)} + \text{NaCl} + 1/2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{--C}_2\text{H}_5$ ; Smp.  $148^\circ$ , Ausb. 45%
- (18):  $(\text{Ph}_2\text{Si--NH})_3 + (\text{CH}_3)_3\text{SiCl} \xrightarrow{\text{Na/Styrol}} \text{(18)} + \text{NaCl} + 1/2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{--C}_2\text{H}_5$ ; Smp.  $152^\circ$ , Ausb. 53%
- (19): Als Hydrolyseprodukt von 1,3-Dimethyl-2,2,4,4-tetraphenyl-cyclodisilazan; Smp.  $169^\circ$
- (29): Aus der Reaktion von 1,3-Dimethylchlorsilyl-1,3-diaza-2,2-dimethyl-2-sila-cyclohexan mit Natrium-trimethylsilanolat (1:2) in Hexan; Sdp.  $84^\circ/0,005 \text{ Torr}$ ,  $n_D^{20} = 1,4395$ , Ausb. 74%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XVIII. Mitt.: W. FINK, *Helv.* 52, 1833 (1969).
- [2] W. FINK, *Helv.* 50, 1144 (1967); 51, 954 (1968).
- [3] E. S. BLAKE, W. C. HAMMANN, J. W. EDWARDS, T. E. REICHARD & M. R. ORT, *J. chem. Engng. Data* 6, 87 (1961).
- [4] S. J. GROSZOS & J. A. HALL, U.S. Pat. 2,885,370 (1959) [*Chem. Abstr.* 53, (1959) 16585]; R. E. BURKS, R. E. LACEY & T. W. RAY, *J. appl. Polymer Sci.*, 9, 2811 (1965).
- [5] I. B. JOHNS, MONSANTO COMPANY, private Mitt.
- [6] B. M. FABUSS, MONSANTO COMPANY, private Mitt.
- [7] W. FINK, *Helv.* 49, 1408 (1966).
- [8] W. FINK, *Chem. Ber.* 99, 2267 (1966).
- [9] W. FINK, *Helv.* 50, 1131 (1967).
- [10] W. FINK, *Helv.* 47, 498 (1964).
- [11] Belg. Pat. 645148 (1964), MONSANTO COMPANY, Erf. W. FINK.
- [12] W. FINK, *Helv.* 51, 1011 (1968).
- [13] W. FINK, *Helv.* 51, 1743 (1968).
- [14] M. F. SHOSTAKOVSKIJ & K. I. KONDRAT'EV, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR., Otdel. Khim. Nauk.* 1956, 811 [*Chem. Abstr.* 51, 3486 (1957)].
- [15] V. S. CHUGUNOV, *Zhur. Obshchej Khim.* 24, 868 (1954) [*Chem. Abstr.* 49, 8163 (1955)].
- [16] J. GOUBEAU & J. JIMENEZ-BARBERA, *Z. anorg. allg. Chem.* 303, 217 (1960).
- [17] U. WANNAGAT & H. NIEDERPRÜM, *Z. anorg. allg. Chem.* 308, 337 (1961).
- [18] E. LARSSON & L. BJELLERUP, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 995 (1953).
- [19] K. HIZAWA & E. NOJIMOTO, *Kogyo Kagaku Zasshi* 59, 1445 (1956) [*Chem. Abstr.* 53, 4176 (1959)].
- [20] C. A. BURKHARD, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 2173 (1945).

## 188. Séparation des terres rares par chromatographie sur échangeurs d'ions

### I. Technique de l'éluant tamponné

par G. Brunisholz et R. Roulet

Institut de Chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(26 VII 69)

*Summary.* A displacement chromatography technique is described for the separation of rare earths using the eluent ethylene-diaminetetraacetate buffered by ammonium acetate to have a determined pH in the separation columns. This method gives concentrations up to 20 g pure rare earth oxides per liter of eluate.

**1. Introduction.** – Pour la séparation des terres rares, en particulier des terres cériques, par chromatographie sur échangeur d'ions, nous avons mis au point [1] une technique permettant d'obtenir des éluats considérablement plus concentrés en terres rares (jusqu'à 20 g d'oxyde par litre) que d'après les procédés décrits jusqu'ici (voir p. ex. [2]). Le mélange à séparer est chargé sous forme de complexes  $[\text{Ln}(\text{EDTA})]^-$  ( $\text{Ln}$  = terre rare,  $\text{EDTA}$  = ion éthylenediaminetétraacétate) [3] sur une colonne d'un échangeur sulfonique sous la forme  $\text{Zn}^{++}$ . Pour la séparation, nous utilisons l'EDTA comme agent complexant [4] et  $\text{Zn}^{++}$  comme barrière ionique [5]; afin d'obtenir un pH déterminé dans les colonnes de séparation, on ajoute à l'éluant une quantité calculée d'acétate d'ammonium pour tamponner l'acidité libérée lors des réactions d'échange [6].

Dans ces conditions d'opération, les terres lourdes (erbium à lutécium) passent dans l'effluent lors de la charge du mélange initial. La séparation des éléments du lanthane au gadolinium se fait selon la *chromatographie de déplacement*. Par contre, les éléments du terbium à l'holmium, y compris l'yttrium, sont séparés selon la *chromatographie d'éluion*,  $[\text{Zn}(\text{EDTA})]^{2-}$ , formé au niveau du gadolinium, agissant alors comme agent d'éluion.

**2. Particularités de la méthode.** – 2.1. *Acidité dans les colonnes de séparation.* Pour obtenir la séparation des terres rares, il faut que le pH soit assez bas dans les colonnes de chromatographie; en utilisant un éluant contenant, à côté de  $(\text{EDTA})^{4-}$ , une quantité suffisante de  $[\text{H}(\text{EDTA})]^{3-}$ , on obtient l'abaissement désiré du pH lors de la formation des complexes  $[\text{Ln}(\text{EDTA})]^-$  dans la zone de désorption des terres rares. Il faut cependant maintenir l'acidification dans des limites déterminées pour éviter la précipitation des complexes acides assez peu solubles  $\text{HLn}^*(\text{EDTA}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}^* = \text{La}, \text{Ce}$  et  $\text{Pr}$ ) [3] ou encore de l'acide  $\text{H}_4(\text{EDTA})$ .

Lorsqu'on emploie, comme c'est habituellement le cas, des solutions env. 0,01M en EDTA, il est facile de maîtriser l'acidification des colonnes de séparation: on ajuste avec précision le pH de l'éluant à une valeur donnée, trouvée par expérience, pour obtenir la concentration requise en  $[\text{H}(\text{EDTA})]^{3-}$  [7]. Si on opère avec des éluants plus concentrés, il faut diminuer le rapport  $[\text{H}(\text{EDTA})]^{3-}/(\text{EDTA})^{4-}$  afin d'éviter une acidification progressive des colonnes de séparation et les perturbations signalées ci-dessus. Il devient très délicat d'obtenir le bon rapport par ajustage du pH de la solution d'éluion. Il est préférable d'ajouter de l'acétate d'ammonium à la solution d'éluion pour tamponner l'acidité libérée lors de la désorption des terres rares afin d'établir un pH bien déterminé dans les colonnes de chromatographie.

Cette valeur de pH dépend de la concentration en EDTA de l'éluant ainsi que de la composition du mélange à séparer: avec une solution 0,04M, on peut travailler à pH 3 pour n'importe quel mélange de terres rares. Avec un éluant 0,1M et à pH 3, les éléments La, Ce et Pr doivent être absents, sinon il y a précipitation des complexes acides; en présence de ces trois éléments, il faut opérer à pH 4,6 pour un éluant 0,1M en EDTA.

Pour préparer l'éluant, on mélange une solution stock I de  $(\text{NH}_4)_{4-x}\text{H}_x(\text{EDTA})$  avec  $c_I$  moles EDTA et  $c_H$  ion-g  $\text{H}^+$  libérables par litre (détermination, voir p. 1850) et une solution stock II d'acétate d'ammonium ( $c_{II}$  moles/l). Les relations suivantes

permettent de calculer les volumes  $V_I$  et  $V_{II}$  des deux solutions stocks nécessaires pour préparer  $V$  litres d'éluant 0,1M:

$$V_I = 0,1 V/c_1; \quad (1)$$

$$V_{II} = V_I (1 + 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{pH})/c_{II}. \quad (2)$$

2.2. *Charge initiale des terres rares.* En chargeant les terres rares d'emblée sous forme de leurs sels complexes, on a les avantages suivants:

1. La densité des terres rares (rapport des ions  $\text{Ln}^{3+}/\text{NH}_4^+$  fixés sur la résine) dans la colonne de charge est environ la même que dans les colonnes de séparation. Au cours de l'élution, la longueur de la bande des terres rares reste par conséquent pratiquement constante, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on opère selon la technique habituelle (charge des chlorures ou nitrates des terres rares jusqu'à saturation de la résine).

2. Lors de la charge, on obtient une séparation partielle préliminaire selon «l'analyse frontale» [8]. Un mélange de  $n$  terres rares donnera  $n$  zones, plus ou moins bien délimitées, la première contenant tous les éléments du mélange, la seconde étant exempte de celui qui forme le complexe le moins stable, etc. Lorsqu'on a affaire à des mélanges renfermant seulement de faibles quantités de La, Ce et Pr, ces trois éléments peuvent être retenus sur une petite colonne placée en tête de batterie et dont le volume peut être estimé par calcul approché (voir p. 1851, éq. 5).

2.3. *Calcul du parcours d'élution et du volume de charge.* SPEDDING a montré qu'il est facile, pour des mélanges binaires, de calculer avec précision le nombre de déplacements que doit subir une bande, dont la longueur est prise comme unité, jusqu'à séparation complète des constituants [9]. Dans le cas de la «charge complexée», avec séparation préliminaire selon l'analyse frontale, la formule établie par TRÉMILLON [10] est applicable; le parcours d'élution  $\nu$  est alors indépendant de la composition du mélange [11] et uniquement fonction du facteur de séparation  $F$ :

$$\nu = 1/(F - 1). \quad (3)$$

Disposant d'un volume total de résine  $V_t$ , on peut charger un volume  $V_i = V_t/(v + 1)$  pour obtenir, après la charge complexée, une séparation complète des deux éléments. Dans le cas d'un mélange de plusieurs éléments, on se base sur le parcours d'élution  $\nu$  nécessaire pour la paire M - N la plus difficile à séparer.

Soit  $a$  la somme des at.-g% des éléments plus légers que M et  $b$  les at.-g% de M + N;  $V_i$  est alors le volume occupé par les éléments jusqu'à et y compris N. Pour l'élution, il reste un volume  $V_t - V_i$  qui suffit à la séparation de la paire M - N occupant à elle seule un volume  $r \cdot V_i$  (avec  $r = b/(a + b)$ ); on trouve:

$$V_i = V_t/(r \cdot \nu + 1). \quad (4)$$

(L'analyse frontale directe [12] permet de déterminer les facteurs de séparation correspondant aux conditions de la chromatographie [13].)

2.4. *Chromatographie des terres cériques.* Les terres cériques forment avec le zinc et EDTA des sels peu solubles de formule  $\text{ZnLn}_2(\text{EDTA})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [14]; les terres yttriques ne donnent pas de composés correspondants. Pour éviter des perturbations au cours de la chromatographie, le mélange à séparer doit contenir du gadolinium. Le cas échéant,

on ajoute une faible quantité de cet élément, correspondant à une bande de 3 à 4 cm de longueur; les fractions contenant le gadolinium sont recyclées.

**3. Technique de travail.** – 3.1. *Solution de charge.* On traite les oxydes, hydroxydes ou carbonates des terres rares, délayés dans de l'eau, à chaud avec  $H_4(EDTA)$  et  $NH_3$  en quantités stoechiométriques pour former les sels  $NH_4Ln(EDTA)$ . La solution filtrée est amenée à pH 5 par adjonction de  $CH_3COOH$  2M, puis on dilue pour obtenir une solution environ 0,1M.

*Remarque:* la solution de charge ne doit pas contenir d'excès d'EDTA; le cas échéant, on ajoute la quantité nécessaire de  $LnCl_3$ . Contrôle: diluer la prise et ajouter du xylencorange qui doit virer au violet.

3.2. *Solution stock EDTA 0,4M.* On délaie 116 g  $H_4(EDTA)$  dans de l'eau, ajoute  $NH_3$  conc. jusqu'à dissolution complète, ajuste le pH par  $NH_3$  à environ 7,5 et dilue à 1 litre. La solution renferme essentiellement  $(NH_4)_3H(EDTA)$ . On détermine son titre exact en EDTA par titrage avec une solution de  $ZnSO_4$  (urotropine comme tampon et xylencorange comme indicateur [15]); pour le dosage de l'acidité libérable, on ajoute à une prise un excès de  $ZnSO_4$  0,1M, préalablement neutralisé au point de virage de l'indicateur mixte bleu de méthylène – rouge de méthyle, et titre par  $NaOH$  0,1M.

*Remarque:* Afin de diminuer la quantité d'acétate d'ammonium à ajouter à la solution de EDTA, on peut ajuster le pH de celle-ci à une valeur supérieure. Les éluants présentent alors l'inconvénient d'une part de perdre  $NH_3$  et d'autre part d'absorber du  $CO_2$ ; la concentration en  $H^+$  libérable augmente alors d'une façon non définie.

3.3. *Solution stock  $CH_3COONH_4$  0,4M.* On dissout 30,8 g du sel dans un litre d'eau et détermine le titre par dosage de l'acide acétique après échange d'ions.

3.4. *Colonnes d'échangeurs.* Les colonnes de verre (diamètre 6 cm, hauteur de résine 115 cm) sont connectées en série. La résine (Dowex 50 W X 8, 200–400 mesh) repose sur une couche de poudre de verre pyrex; pour les connections, on utilise du caoutchouc silicone 1 mm  $\varnothing$  intérieur. Une plaque de polyéthylène perforé d'environ 5 cm  $\varnothing$  est introduite dans chaque colonne pour éviter des remous dans le liquide au-dessus de la résine. *Remarque:* souvent les fronts sont inclinés; on ajoute alors en queue de batterie une petite colonne pour les redresser.

3.5. *Analyse des éluats.* L'éluat est recueilli par fractions qui sont contrôlées par fluorescence de rayons X. Pour l'analyse quantitative, on évapore à sec, calcine à 700° et dissout les oxydes dans HCl; la somme des terres rares est déterminée par titrage complexométrique [15]; le dosage des terres individuelles est effectué par chromatographie de déplacement [16]. La pureté des oxydes a été contrôlée par spectrographie d'arc. (Spectrographic Analyser ARL model 26000-1).

3.6. *Traitement des effluents contenant du zinc.* On précipite l'acide  $H_4(EDTA)$  par adjonction de HCl (pH final environ 1,5); le filtrat est passé à travers une colonne d'un échangeur anionique (Dowex 21 K, 50–100 mesh) sous forme  $Cl^-$  qui retient le zinc sous forme de chlorocomplexes. La colonne est traitée par HCl 2M (déplacement de la solution intersticielle) et lavée à l'eau pour désorber  $ZnCl_2$ . Cette solution, après neutralisation à chaud par ZnO, est utilisée pour charger les colonnes de séparation de  $Zn^{2+}$ .

Dans les effluents de la colonne anionique, on récupère les terres rares par précipitation des oxalates ou des hydroxydes s'il s'agit des fractions du terbium à l'holmium; dans le cas des effluents de la charge complexée, qui renferment les éléments Er à Lu, on dilue la solution à 2 ou 3 fois son volume puis la fait passer sur un échangeur acide. Les terres rares sont fixées en tête de colonne; ultérieurement, on les sépare avec l'éluant hydroxyéthyl-éthylènediamine-triacétate.

**4. Exemples de chromatographie.** – Nous donnons ci-dessous les résultats de deux essais de séparation avec des mélanges de terres rares, obtenus dans le commerce, de composition très différente.

4.1. *Séparation d'un mélange riche en lanthane et néodyme.* Nous avons à disposition des oxydes de terres cériques exempts de cérium provenant du traitement de la monazite (composition, voir Tableau I).

Pour le calcul du parcours d'élution et du volume de charge, nous nous basons sur la paire Pr-Nd; parmi les constituants majeurs, ce sont en effet ces éléments qui sont les plus difficiles à

séparer. Par analyse frontale [13], nous avons trouvé un facteur de séparation de 1,74 à 25°. Le parcours d'élution (éq. 3) vaut donc 1,35.

Calcul de la charge: batterie de 2 colonnes avec  $V_i = 6,5$  l;  $a = 41,96$  at.-g% (La + Ce),  $b = 40,52$  at.-g% (Pr + Nd),  $r = 0,491$ ;  $V_i = 3,5$  l (jusqu'à la limite inférieure du Nd); volume occupé par Pr + Nd seuls:  $r \cdot V_i = 1,83$  l; densité des terres rares dans la zone de charge: 0,6 at.-g/l (selon expérience); quantité de Pr + Nd à charger:  $0,6 \cdot 1,83 = 1,1$  at.-g; quantité totale de mélange:  $1,1 \cdot 100/40,52 = 2,7$  at.-g, correspondant à 460 g du mélange à séparer (produit non fraîchement calciné). Cette quantité occupe sur la résine un volume initial de  $2,7/0,6 = 4,5$  l.

Charge: 27 l de solution  $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{EDTA})$  0,1M, pH 5; débit:  $0,213 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Elution: éluant 0,1M en EDTA, tamponné pour pH 4,6 dans colonnes, débit:  $0,083 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 9 l d'éluant jusqu'à la sortie des terres rares; 31,5 l d'éluat recueilli en fractions; concentration des éluats exempts de zinc: 0,11 at.-g Ln/l (cette concentration supérieure à 0,1M s'explique par la présence de  $\text{Ln}^{3+}$  complexé par l'acétate).

Les résultats sont reportés dans le Tableau I.

Tableau I. *Chromatogramme d'un mélange de terres cériques*

n° fraction	g oxyde	at.-g% élué	composition en at.-g% de						
			Y + t. yttr.	Gd	Sm	Nd	Pr	Ce	La
1	9,09	5,87	93,36	6,64					
2	17,77	3,65	11,29	54,83	33,88				
3	38,25	7,71			100				
4	3,08	0,63			55,04	44,96			
5	156,20	32,63				100			
6	9,53	1,98				39,18	60,82		
7	25,02	5,17					100		
8	8,61	1,84					21,43	22,43	55,14
9	187,76	40,52							100
somme fract.	455,31	100	5,89	2,40	9,29	33,69	6,77	0,43	41,53
Départ	460	100	5,84	2,44	9,22	33,80	6,72	0,43	41,55

Les rendements, exprimés en at.-g Ln pur/at.-g Ln introduits sous forme de mélange, sont 82,1% pour le Sm, 95,9% pour le Nd, 75,7% pour le Pr et 96,6% pour le La. Ces oxydes ont une pureté supérieure à 99,9%. La récupération de  $\text{H}_4(\text{EDTA})$  est supérieure à 95%.

4.2. *Séparation d'un mélange riche en samarium et dysprosium.* La composition du mélange à séparer est donnée à la dernière ligne du Tableau II: les constituants principaux sont le Sm et le Dy qui seuls pourront être obtenus à l'état pur.

Calcul de la charge: on utilise les mêmes colonnes que dans l'exemple précédent ( $V_i = 6,5$  l). En se basant sur la paire Sm-Gd ( $F = 1,7$ ), on trouve  $V_i = 2,83$  l; la quantité de terres à charger serait 12,25 at.-g. La séparation Dy-Y devant se faire par chromatographie d'élution, ce qui exige un grand parcours, nous n'avons chargé que 1,9 at.-g de terres rares.

Colonne de rétention de La, Ce et Pr: le mélange renferme 0,15 at.-g% de ces trois éléments. Désirant effectuer la chromatographie à pH 3, nous devons les retenir sur une petite colonne placée en tête de batterie. Pour calculer le volume  $V_1$  de cette colonne, on emploie la formule établie par COURSIER *et al.* [17] pour l'analyse frontale de mélanges ternaires:

$$V_1 = V_i [m_1 + (m_2/F_{21}) + (m_3/F_{31})] \quad (5)$$

( $m$  = fractions molaires).

Nous assimilons, pour appliquer cette formule, les éléments du La au Pr à Ce ( $m_1 = 0,0015$ ), ceux du Nd au Gd à Sm ( $m_2 = 0,749$ ) et les autres à Dy ( $m_3 = 0,2495$ );  $F_{21}$  est le facteur de

séparation Sm/Ce (= 14,4), et  $V_{31}$ , celui de Dy/Ce (= 209); on trouve  $V_1 = 0,205$  l pour une charge de 2,25 at.-g. Ne chargeant que 1,9 at.-g, nous avons utilisé une colonne avec 200 ml de résine, ce qui donne une certaine marge de sécurité.

Charge: 19 l  $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{EDTA})$  0,1M, pH 4,6; débit:  $0,14 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les fractions a 1 à a 4 (Tabl. II) constituent l'effluent de la charge et contiennent 0,007 at.-g Ln/l.

Avant l'élution, on déconnecte la colonne de rétention et on extrait en vrac les terres rares qu'elle renferme (fraction c du Tableau II).

Elution: éluant 0,1M en EDTA tamponné pour pH 3,0 dans les colonnes; débit:  $0,1 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les fractions b 1 à b 5 (Tabl. II) ont des concentrations variant entre 0,01 et 0,05 at.-g Ln/l et proviennent d'une chromatographie d'élution. Les fractions b 6 à b 9 ont une concentration constante de 0,114 at.-g Ln/l et proviennent donc d'une chromatographie de déplacement.

Tableau II. *Chromatogramme d'un mélange complet de terres rares*

n° fract.	at.-g% élué	composition en at.-g% de										
		Yb+ Lu	Tm	Er	Ho	Dy	Y	Tb	Gd+ Eu	Sm	Nd	Pr + La
a 1	0,26	96,20	2,4	1,40								
2	0,42	30,00	8,7	61,30								
3	4,78	15,40	3,7	67,00	12,90							
4	1,00	11,55	2,1	51,10	28,85	6,30						
b 1	1,88	5,00	2,9	92,00	0,10							
2	0,70			0,40	99,40	0,20						
3	0,35				9,20	90,80						
4	12,71					100						
5	1,80					14,80	53,10	1,60	3,05			
6	3,47						9,10	0,95	87,60	2,35		
7	5,45							0,20	30,70	69,10		
8	54,37									100		
9	8,50									52,70	47,00	0,30
c	4,31					1,30	0,75	tr.	2,85	69,80	22,50	2,80
Départ	100	1,45	0,3	6,15	1,65	13,90	1,40	0,10	5,30	64,30	5,30	0,15

Les rendements, exprimés en at.-g Ln pur/at.-g Ln introduits sous forme de mélange, sont 91,5% pour le Dy et 84,5% pour le Sm. Ces oxydes ont une pureté supérieure à 99,9%.

Ce travail fait partie d'un projet subventionné par le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE que nous remercions sincèrement pour son aide précieuse.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] Thèse R. ROULET, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, 1966.
- [2] J. E. POWELL, «Progress in the Science and Technology of the Rare Earths», vol. 1, p. 62, Ed. LE ROY EYRING, Pergamon Press, Oxford 1964.
- [3] G. BRUNISHOLZ, *Helv.* 40, 206 (1957).
- [4] J. E. POWELL & F. H. SPEDDING, USAEC Report. ISC-617 (1955).
- [5] P. KRUMHOLZ, «Proc. 2nd. Internat. Conf. Atomic Energy», vol. 28, p. 184, United Nations Publ., Geneva 1958.
- [6] G. BRUNISHOLZ, *Chimia* 12, 180 (1958).
- [7] J. D. MARSH, *J. chem. Soc.* 1957, 978.
- [8] A. TISELIUS, *Ark. Kemi. Min. Geol.* 14B, Nr. 22 (1940).
- [9] J. E. POWELL & F. H. SPEDDING, *Chem. Engng. Prog. Symp. Series* [24] 55, 101 (1959).

- [10] B. TRÉMILLON, Bull. Soc. chim. France 1958, 1621.
- [11] M. RANDIN, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, 1959.
- [12] M. RANDIN & G. BRUNISHOLZ, Helv. 46, 2107 (1963).
- [13] G. BRUNISHOLZ & R. ROULET, Chimia 21, 188 (1967).
- [14] D. WELCHER, résultats non publiés.
- [15] G. BRUNISHOLZ & M. RANDIN, Helv. 42, 1932 (1959).
- [16] G. BRUNISHOLZ & J. P. QUINCHE, Chimia 14, 343 (1960); G. BRUNISHOLZ & R. MORET, Chimia 15, 313 (1961).
- [17] C. J. CORNET, J. COURSIER & J. HURE, Analyt. chim. Acta 19, 259 (1958).

## 189. Synthese und Kristallstruktur von Tetramethylammonium-Sodalith

von Ch. Baerlocher und W. M. Meier

Institut für Kristallographie und Petrographie, Eidg. Technische Hochschule, Zürich

(11. VII. 69)

*Summary.* Tetramethylammoniumsodalite, a synthetic species of composition  $(\text{CH}_3)_4\text{NAlSi}_5\text{O}_{12}$ , has been obtained in good yield under hydrothermal conditions in the absence of metal cations. Its crystal structure has been determined using accurate powder data since single crystals could not be grown. The structure seems to be body-centered cubic with  $a = 8.975 \text{ \AA}$  but the true symmetry is non-cubic (probable space group  $I\bar{4}$ ). Each cage of the aluminosilicate framework contains one tetramethylammonium ion. The organic cation does not conform to the cubic symmetry of the ideal framework. The methyl groups point to oxygen atoms of the framework, and the short methyl-oxygen distances of  $3.06 \text{ \AA}$  indicate strong C-H ... O interaction.

The present results indicate beyond doubt that C-H ... O hydrogen bonding involving methyl groups can occur in silicates. This is of particular significance in zeolite chemistry and in the interpretation of interlayer distances in organic clay complexes.

Das beträchtliche Interesse an der Synthese neuartiger Zeolithe mit grossen Hohlräumen und hohem Si/Al-Verhältnis hat zur Verwendung organischer Kationen neben den gewöhnlich benutzten Alkali-Ionen geführt. Die wenigen bisher veröffentlichten Untersuchungen lassen erkennen, dass organische Basen in das Aluminosilicatgerüst eingebaut werden und auch die Art der entstehenden Gerüststrukturen weitgehend bestimmen. KERR [1] erhielt mit 1,4-Dimethyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octan-dihydroxid und NaOH als Basen den neuen Zeolith ZK-5. Das nicht austauschbare organische Kation liess sich bei erhöhter Temperatur durch Oxydation im Sauerstoffstrom aus dem Gerüst entfernen. Bei der Untersuchung alkalimetallfreier Systeme mit Mono-, Di- und Trimethylamin, sowie Tetramethylammoniumhydroxid als Basen konnten BARRER & DENNY [2] die Bildung mehrerer zeolithartiger Phasen nachweisen.

Da die organischen Basen sich bei den beschriebenen Synthesen teilweise zersetzen, sind die gebildeten Produkte im allgemeinen stark verunreinigt und ihre chemische Charakterisierung liefert kaum brauchbare Aussagen. Damit die Funktion der organischen Basen bei diesen Systemen abgeklärt werden kann, müssen die gebildeten Phasen in möglichst reiner Form strukturell untersucht werden. Für diese Strukturanalysen stehen nur Pulverdaten zur Verfügung. Aus diesem Grunde befassten wir