

- [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 \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

uns zunächst mit einer strukturell einfacheren Phase, dem Tetramethylammonium-Sodalith (TMA-Sodalith), dessen Synthese und Struktur hier beschrieben wird.

1. Synthese. – *Allgemeines.* Anstelle von schwer definierbaren Gelen, wie sie in der Regel für Zeolithsynthesen Verwendung finden, gingen wir von Tetramethoxysilan und Aluminiumisopropylat aus. Das Tetramethoxysilan wurde bei Zimmertemperatur unter intensiver Rührung tropfenweise zur benötigten Menge $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ -Lösung gegeben und dabei sofort verseift. Die Lösung wurde darauf auf 80 – 90° erhitzt und unter stetigem Rühren langsam mit der erforderlichen Menge Aluminiumisopropylat versetzt. Durch ca. 15minütiges Kochen unter gleichzeitigem Ersatz des verdampften Wassers wurden das gebildete Methanol und Isopropanol bis auf unbedeutende Reste wegdestilliert. Bei den verwendeten Feststoffkonzentrationen von bis zu 175 mg/ml wurden so stets klare Lösungen für die Kristallisationsversuche erhalten.

Die Kristallisationsversuche bei 100° wurden in Polypropylenröhren von etwa 30 ml Inhalt durchgeführt, welche beidseitig zugeschmolzen wurden. Bei Temperaturen über 100° fanden 25 -ml-Autoklaven aus V4A-Stahl Verwendung.

Um günstige Bedingungen zur Darstellung von reinem TMA-Sodalith zu ermitteln, wurden Zusammensetzung der Ansätze und Kristallisationstemperatur variiert und die gebildeten Feststoffe röntgenographisch und mikroskopisch identifiziert. Diese Versuche führten zur nachstehenden Vorschrift, nach der das untersuchte Präparat hergestellt wurde.

Synthese von TMA-Sodalith. In der vorstehend beschriebenen Weise wurde ein Ansatz mit $84,3$ g 3N $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ -Lösung, 45 ml Wasser, $18,3$ g Tetramethoxysilan und $2,46$ g Al-Isopropylat hergestellt. Nach 5 Tagen Stehenlassen bei 100° wurde die leicht trüb gewordene Lösung, wiederum ohne Rühren, 5 Tage auf 180° erhitzt, wobei TMA-Sodalith in guter Ausbeute kristallisierte. Das Präparat wurde abfiltriert, mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 100° getrocknet.

Bringt man den Ansatz von Anfang an auf 180° , so wird die ganze Lösung (auch bei grösserer Verdünnung) gallertartig; unter 180° bilden sich Mischungen von Sodalith und einer Gismondin-ähnlichen Phase.

2. Charakterisierung. – *Allgemeines.* Da Pulverdiagramme von TMA-Sodalith denjenigen anderer synthetischer Sodalithe gleichen, bereitete die Identifizierung der Phase keine Schwierigkeiten. Die beschriebene Synthesemethode lieferte Präparate, die aus isometrischen Kristallen von ziemlich einheitlicher Grösse (etwa 2μ) bestehen und keine mikroskopisch sichtbaren Mengen an Gel enthalten. Elektronenmikroskop-aufnahmen lassen zum Teil recht gut ausgebildete Würfelflächen erkennen.

Zusammensetzung. Nach Konditionierung bei 25° und 50% relativer Feuchtigkeit wurden C und N mikroanalytisch und Si und Al mittels Atomabsorption bestimmt. Die aus dem Si/Al-Atomverhältnis von $5,3$ abgeleitete Formel $(\text{CH}_3)_4\text{NAlSi}_5\text{O}_{12}$ stimmt recht ordentlich mit den Analysenresultaten überein:

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{AlNO}_{12}\text{Si}_5$	Ber. C 11,1	Al 6,2	N 3,23	Si 32,4%
	Gef. „ 11,1	„ 5,7	„ 3,25	„ 31,2%

Nachweis des eingebauten Kations (s. Tab.1). Bei den Synthesebedingungen zersetzt sich $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ in beträchtlichem Masse. Deshalb wurden die im Sodalith und in der Mutterlauge auftretenden Basen bestimmt. Dazu wurde der Sodalith in verdünnter Fluorwasserstoffsäure aufgelöst. Die Basen wurden papierionophoretisch nach WEBER [3] getrennt. Der Nachweis von Mono- und Dimethylamin erfolgte mit Ninhydrin. Trimethylamin und Tetramethylammonium-Ionen wurden papierchromatographisch getrennt [4] und mit DRAGENDORFF'schem Reagens nachgewiesen [5].

Tabelle 1. *Eingebautes Kation*

Basen	CH_3NH_2	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
Mutterlauge nach 4 Tagen	—	+	+++	++
TMA-Sodalith	—	—	—	+++

Es zeigt sich, dass im Sodalith keine nachweisbaren Mengen an Zersetzungsprodukten eingebaut werden, während die Mutterlauge schon vor dem Einsetzen der Kristallisation neben anderen Zersetzungsprodukten vorwiegend Trimethylamin enthält.

Thermoanalyse. Die Präparate wurden mit einem Du Pont 900 Differential Thermal Analyzer differentialthermoanalytisch (DTA) und thermogravimetrisch (TGA) untersucht. Mittels DTA wurde festgestellt, dass in Sauerstoffatmosphäre die Oxydation des TMA bei etwa 480° einsetzt. Sowohl in Argon als auch in Sauerstoff brach das Sodalithgerüst bei 537° zusammen. Mit TGA wurde bis 200° eine Gewichtsabnahme von 1,9% festgestellt. Der ebenfalls mittels TGA bestimmte totale Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von 22,8% übersteigt aber den berechneten Wert von 18,95% merklich. Die Differenz ist wahrscheinlich auf die Gegenwart kleiner Mengen hydratisierten Gels zurückzuführen, die mikroskopisch nicht in Erscheinung treten. Dies würde auch das gegenüber der Idealformel etwas zu hohe Si/Al-Verhältnis von 5,3 erklären.

3. Kristallstruktur. – *Allgemeines und Kristalldaten.* Die Gerüststruktur des natürlichen Sodaliths und der isotypen Ultramarine ist schon längst bekannt [6]. TMA-Sodalith unterscheidet sich jedoch entsprechend der ganz anderen Zusammensetzung auch strukturell sehr deutlich von diesen bekannten Alumosilicaten. Das erhaltene Pulverdiagramm weist selbst gegenüber demjenigen von N-Sodalith nach BARRER & DENNY [2] merkliche Intensitätsunterschiede auf.

TMA-Sodalith ist kubisch innenzentriert mit einer Gitterkonstanten

$$a = 8,975 \pm 0,001 \text{ \AA} \quad (\text{mit JAGODZINSKI-Kamera bestimmt}).$$

Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten $(\text{CH}_3)_4\text{NAlSi}_5\text{O}_{12}$.

Zur Messung genauer Intensitätswerte diente ein PHILIPS PW-1050-Pulverdiffraktograph mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Das Pulverdiagramm wurde bis zu $2\theta = 100^\circ$ vermessen. Dabei konnten 32 der 38 möglichen Linien einwandfrei registriert werden. Die integrierten Intensitäten wurden unter Berücksichtigung der Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert.

Strukturanalyse. Die Strukturbestimmung erfolgte unter Annahme der Raumgruppe $I23$. Zunächst bestimmten wir durch Abstandsverfeinerung [7] optimale Anfangskoordinaten für die Gerüstatome. Dabei wurde ein mittlerer (Si, Al)-O-Abstand von 1,63 Å (entsprechend Si/Al = 5) verwendet. Diese Anfangskoordinaten ergaben mit einem angenommenen isotropen Temperaturfaktor von $3,0 \text{ \AA}^{-2}$ einen Intensitäts- R -Wert $R(I) = \sum |I_{\text{beob}} - I_{\text{ber}}| / \sum I_{\text{beob}} = 0,35$ für die beobachteten Linien. Die dreidimensionale FOURIER-Karte zeigte im Zentrum des Sodalithkäfigs (d. h. in 000) ein deutliches Maximum, welches dem Stickstoff des TMA zugeordnet wurde. Durch Einführung dieses Atoms und einige leichte Verschiebungen der Gerüstatome verbesserte sich $R(I)$ auf 0,20.

Die zweite Differenzen-FOURIER-Karte zeigte in xyz mit $x = y = 0,118$ und $z = 0$ ein weiteres Maximum von ungefähr $2 e/\text{\AA}^3$. Dessen Abstand vom Stickstoff in 000 betrug 1,48 Å, was genau dem erwarteten C-N-Abstand in $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ entspricht. Die Maxima dieser Position bilden ein kubooktaedrisches Koordinationspolyeder um das zentrale N-Atom, was durch die angenommene Symmetrie bedingt wird. Daraus ergeben sich 6 Einstellmöglichkeiten für ein einzelnes $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ion und jedes Maximum repräsentiert ein Drittel eines C-Atomes in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Elektronendichte. Nimmt man aber reguläre Tetraederwinkel im $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ion an, so fallen die Positionen für die C-Atome nicht genau mit den beobachteten Maxima

zusammen, und diese müssen als Überlagerung von je 2 «C/6»-Atomen interpretiert werden. Durch Einsetzen dieser «C/6»-Atome und einer weiteren Verfeinerung der Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren mittels FOURIER-Synthesen wurde $R(I)$ auf 0,15 erniedrigt. Dieser Wert entspricht einem konventionellen $R(F)$ -Wert von 0,08.

Da R -Werte allein kein unbedingt verlässliches Kriterium für die Beurteilung einer Strukturverfeinerung mittels Pulverdaten darstellen, wurde das beobachtete Diffraktogramm direkt mit berechneten Diagrammen verglichen, wozu ein von SMITH [8] entwickeltes Rechenprogramm diente. Fig. 1 zeigt den Vergleich der beob-

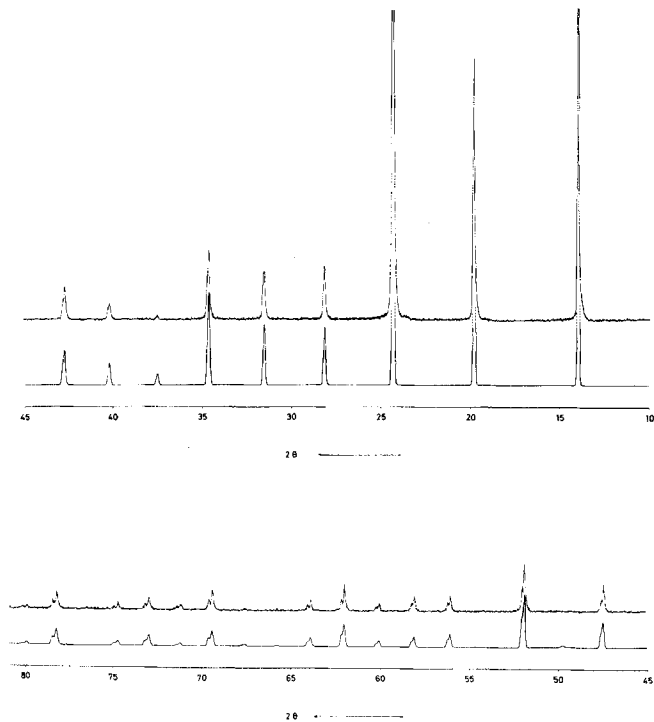


Fig. 1. Beobachtete und berechnete Pulverdiagramme von TMA-Sodalith

Die experimentell aufgenommenen Kurven befinden sich oberhalb der berechneten.

achteten und berechneten Pulverdiagramme. In Tabelle 2 sind neben den d -Werten auch die beobachteten und berechneten Intensitäten der einzelnen Linien zusammengestellt.

Ergebnisse. Zwischen Si und Al wurde nicht unterschieden; diese mit T bezeichneten Atome verteilen sich bei der angenommenen Symmetrie $I\bar{2}3$ statistisch in der Punktlage $12c$. Tabelle 3 enthält die unter den erwähnten Annahmen bestimmten Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren. Aus den positionellen Parametern ist ersichtlich, dass das Gerüst allein die Symmetrie $I\bar{4}3m$ besitzt.

Tabelle 2. *d*-Werte und Intensitäten der Pulverlinien

Die *d*-Werte wurden mit JAGODZINSKI-Aufnahmen bestimmt. $I_{\text{ber}} = \sum_n m |F|^2$ (n = Zahl der überlappenden Linien; m = Multiplizität).

h k l	<i>d</i> _{beob}	<i>d</i> _{ber}	relat. Int.	<i>I</i> _{beob}	<i>I</i> _{ber}	h k l	<i>d</i> _{beob}	<i>d</i> _{ber}	relat. Int.	<i>I</i> _{beob}	<i>I</i> _{ber}
1 1 0	6.358	6.346	36	225	407	6 3 1	1.324	1.323	2	317	208
2 0 0	4.490	4.488	38	488	586	4 4 4	1.296	1.295	3	710	780
2 1 1	3.665	3.664	100	1983	2149	5 4 3	1.270	1.269	2	417	378
2 2 0	3.173	3.173	10	264	270	5 5 0					
3 1 0	2.838	2.838	11	365	378	7 1 0					
2 2 2	2.592	2.591	14	581	744	6 4 0	1.220	1.221	5	1253	1333
3 2 1	2.392	2.399	1	32	117	5 5 2					
4 0 0	2.243	2.244	4	240	266	6 3 3					
3 3 0	2.116	2.115	7	487	507	7 2 1	-	1.199	1	225	245
4 1 1						6 4 2					
4 2 0	-	2.007	-	-	3	7 3 0	-	1.178	1	222	223
3 3 2	1.914	1.913	5	467	507	6 5 1	-	1.140	1	169	131
4 2 2	-	1.832	-	-	40	7 3 2	-	1.122	1	312	302
4 3 1	1.760	1.760	11	1222	1362	8 0 0	-	1.105	-	-	106
5 1 0						5 5 4	-				
5 2 1	-	1.639	4	456	423	7 4 1	-	1.088	1	181	159
4 4 0	1.586	1.586	4	557	367	8 1 1	-				
4 3 3	1.539	1.539	2	269	245	6 4 4	-	1.073	1	293	314
5 3 0						8 2 0	-				
4 4 2	1.496	1.496	6	916	970	6 5 3	-	1.058	-	-	81
6 0 0						6 6 0	-				
5 3 2	1.456	1.456	2	410	403	8 2 2	-	1.043	1	387	299
6 1 1						7 4 3	-				
6 2 0	-	1.419	1	75	35	7 5 0	-	1.030	2	451	312
5 4 1	-	1.385	1	116	116	8 3 1	-				
6 2 2	1.353	1.353	6	1132	914	6 6 2	-	1.016	-	-	112
						7 5 2	-				
						8 4 0	-	1.003	2	491	261

 Tabelle 3. *Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren*
(basierend auf der Raumgruppe *I* 23)

Atom	Position (und Besetzungsdichte)	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ⁻²)
T	12 <i>e</i> (1)	0,250	1/2	0	2,9
O	24 <i>f</i> (1)	0,145	0,145	0,480	3,1
N	2 <i>a</i> (1)	0	0	0	3,1
C(1)	24 <i>f</i> (1/6)	0,095	0,134	- 0,010	3,5
C(2)	24 <i>f</i> (1/6)	0,134	0,095	- 0,010	3,5

Aus den Atomkoordinaten der Tabelle 3 ergeben sich die nachstehenden interatomaren Abstände und Winkel:

T-O	1,62 Å	
O-O	{ 2,63 Å 2,65 Å	O-T-O { 108,7° 109,9°
T-T	3,17 Å	T-O-T 157,8°
N-C(1,2)	1,48 Å	

Da die geschätzten Standardabweichungen für die positionellen Parameter zwischen 0,001 und 0,002 betragen, folgen für die Abstände σ -Werte bis zu 0,03 Å.

Die Methylgruppen weisen in Richtung von Sauerstoffatomen, welche die Viererringe im Gerüst miteinander verbinden. Der entsprechende C–O-Abstand beträgt für alle Methylgruppen 3,06 Å. Fig. 2 zeigt eine FOURIER-Karte, welche diesen wichtigen Befund dokumentiert.

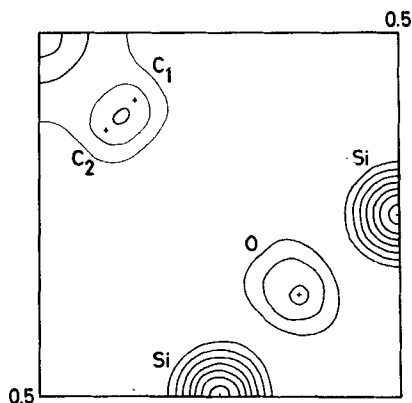


Fig. 2. Elektronendichtekarte für $z = 0$

Die Konturlinien geben gleiche Intervalle der Elektronendichte wieder. Die dünnen Linien um C beziehen sich auf $\frac{1}{3}$ dieses Intervalles. Si ist teilweise durch Al ersetzt.

4. Diskussion. – Wie eindeutig festgestellt werden konnte, wird im Sodalithgerüst einzig die quaternäre Ammoniumbase eingebaut. Da aus sterischen Gründen aber pro Käfig nur *ein* $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ion untergebracht werden kann und daneben keine kleinen Kationen zur Verfügung stehen, muss das Si/Al-Verhältnis mindestens 5:1 betragen. Dieses bemerkenswert hohe Si/Al-Verhältnis wurde auch gefunden. Trotzdem dieses Verhältnis für natürliche und synthetische Sodalithphasen normalerweise 1 beträgt, ist die Bezeichnung als Sodalith beibehalten worden, um auszudrücken, dass derselbe Strukturtyp vorliegt. Für die Richtigkeit der angenommenen Idealformel von TMA-Sodalith, $(\text{CH}_3)_4\text{NAlSi}_5\text{O}_{12}$, sprechen neben den chemischen vor allem auch die strukturellen Ergebnisse unserer Untersuchung.

BARRER & DENNY [2] erhielten mit $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ unter anderem ebenfalls Sodalith, allerdings in bescheidener Ausbeute und nur vermischt mit anderen Phasen. Diese Beimengungen sind möglicherweise dafür verantwortlich, dass die von diesen Autoren angegebenen d -Werte (welche lediglich 12 Linien umfassen) nur in beschränktem Masse mit dem von uns erhaltenen Pulverdiagramm übereinstimmen.

Überraschend ist vor allem die Orientierung des $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ions im Sodalithkäfig (Fig. 3). Das Ion stellt sich nicht so ein, dass seine dreizählige Achse mit derjenigen des Gerüsts zusammenfällt, was sterisch durchaus möglich wäre. Durch die festgestellte Orientierung des Kations wird im Gegenteil die kubische Idealsymmetrie des Gerüsts zerstört und die Symmetrie der Struktur auf $I\bar{4}$ erniedrigt. Noch überraschender ist der durch diese Einstellung bedingte kurze C–O-Abstand von nur 3,06 Å, den wir anfänglich bezweifelten, da er wesentlich unter dem erwarteten VAN DER WAALS'schen Methyl-Sauerstoff-Abstand von etwa 3,4 Å liegt. Mittels Abstandsverfeinerung [7] konnten wir zeigen, dass dieser kurze Abstand weder symmetriebedingt ist noch auf einem sterischen Effekt beruht. Diese Berechnungen zeigen nämlich, dass

die C–O-Abstände bei der angenommenen Symmetrie von 2,9 bis 3,4 Å variiert werden können, ohne dass das Gerüst deformiert wird. Die Einstellung des $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ions ist somit einzig und allein bedingt durch die Tendenz zur Bildung von C–H...O-Brücken zwischen den Methylgruppen und bestimmten Sauerstoffatomen des Silicatgerüsts.

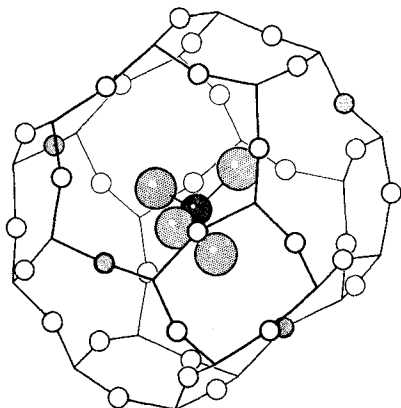


Fig. 3. Struktur des Sodalithkäfigs mit $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ion

Die Methylgruppen weisen in Richtung der grau markierten Sauerstoffatome des Gerüsts.

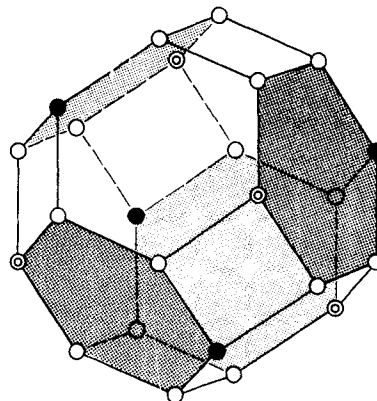


Fig. 4. Verteilung von Si, Al und Be in der Gerüststruktur von Tugtupit, $\text{Na}_3\text{BeAlSi}_4\text{O}_{12} \cdot \text{NaCl}$
Si weiss, Al schwarz

Der beobachtete Abstand von 3,06 Å ist vergleichbar mit Werten, welche von SUTOR [9] für einige andere Fälle von C–H...O-Brücken in organischen Verbindungen angegeben wurden. Im $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ion wird der Methylwasserstoff durch den induktiven Effekt des positiven Stickstoffs relativ sauer, was die Bildung einer Wasserstoffbrücke zum Sauerstoff des anionischen Gerüsts begünstigt.

Interessanterweise haben McMULLAN, MAK & JEFFREY [10] in der Struktur von $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ einen ähnlichen Effekt gefunden. In dieser Struktur bilden die 5 H_2O zusammen mit dem OH^- -Ion ebenfalls einen sodalithartigen Käfig, in dessen Mitte das $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ion so angeordnet ist, dass ein C–O-Abstand von 3,17 Å resultiert.

Von Interesse sind in diesem Zusammenhang auch Tonmineralien mit organischen Kationen und Sorbatphasen. Für organische Montmorillonit-Komplexe ist der gemessene Schichtabstand im allgemeinen um etwa 0,7 bis 0,8 Å kürzer als der auf dem VAN DER WAALS'schen Durchmesser der organischen Sorbatmolekeln beruhende Erwartungswert [11]. Da innerhalb eines Schichtabstandes 2 Sorbat/Silicat-Grenzflächen auftreten, beträgt die auf eine Grenzfläche entfallende Verkürzung 0,35 bis 0,4 Å. Diese Werte stimmen in bemerkenswerter Weise überein mit den von uns festgestellten kurzen Methyl-Sauerstoff-Abständen in TMA-Sodalith. Das Auftreten von C–H...O-Brücken in Schichtsilicaten mit organischen Einschlüssen wurde bereits 1945 von BRADLEY [12] angenommen, aber nie nachgewiesen.

Die Si/Al-Verteilung in TMA-Sodalith lässt sich mit den zur Verfügung stehenden Daten nicht bestimmen. Der gefundene T–O-Abstand von 1,62 Å stimmt mit dem

nach JONES [13] für $\text{Si}/\text{Al} = 5$ erwarteten Wert von $1,63 \text{ \AA}$ gut überein. Dies ist aber keineswegs als Hinweis auf eine ungeordnete Si/Al -Verteilung zu werten. Eine weitgehend geordnete Si/Al -Verteilung erscheint im Gegenteil als recht wahrscheinlich. LOENS & SCHULZ [14] haben in natürlichem Sodalith (mit $\text{Si}/\text{Al} = 1$) durch sorgfältige Strukturverfeinerung eine geordnete Si/Al -Verteilung nachgewiesen. Im Tugtupit, einem isostrukturellen Alumoberyllsilikat der Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{BeAlSi}_4\text{O}_{12} \cdot \text{NaCl}$, hat DANOË [15] ebenfalls eine geordnete Verteilung der T-Atome gefunden, welche in Fig. 4 schematisch wiedergegeben ist. Ersetzt man in diesem Gerüst Be durch Si, so erhält man eine geordnete Si/Al -Verteilung, die vermutlich derjenigen im untersuchten TMA-Sodalith entspricht, da sie eine optimale Ladungsverteilung ergibt und die Symmetrie $I\bar{4}$ besitzt. Ein Sodalithkäfing würde sich in diesem Falle (wie in Fig. 4 angedeutet) aus 4 gleichartigen Sechseringen mit je 5 Si und 1 Al zusammensetzen.

Herrn Professor Dr. A. WEISS (München) verdanken wir wertvolle Literaturhinweise und Herrn V. GRAMLICH einen nützlichen Diskussionsbeitrag. Herrn A. PORTMANN danken wir für Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich. Ferner danken wir Herrn Dr. B. MAGYAR, dass die Atomabsorptionsmessungen im Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH durchgeführt werden durften. Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZ. NATIONALFONDS (Projekt 4751) unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. T. KERR, *Inorg. Chemistry* **5**, 1539 (1966).
- [2] R. M. BARRER & P. J. DENNY, *J. chem. Soc.* **1961**, 971.
- [3] R. WEBER, *Helv.* **34**, 2031 (1951).
- [4] J. GASPARIČ & J. HANZLIK, *Collect. czech. chem. Commun.* **26**, 2954 (1961).
- [5] H. TIES & F. W. REUTER, *Naturwiss.* **1954**, 230.
- [6] L. PAULING, *Z. Kristallogr.* **74**, 213 (1930).
- [7] W. M. MEIER & H. VILLIGER, *Z. Kristallogr.* **1969**, im Druck.
- [8] D. K. SMITH, *Norelco Rep.* **15**, 57 (1968).
- [9] D. J. SUTOR, *J. chem. Soc.* **1963**, 1105.
- [10] R. K. McMULLAN, T. C. W. MAK & G. A. JEFFREY, *J. chem. Physics* **44**, 2338 (1966).
- [11] G. W. BRINDLEY & R. W. HOFFMANN, *Proc. 9th Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals*, 546 (1962); R. GREENE-KELLY, *Trans. Farad. Soc.* **51**, 412 (1955); **52**, 1281 (1956).
- [12] W. F. BRADLEY, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 975 (1945).
- [13] J. B. JONES, *Acta cryst. B* **24**, 355 (1968).
- [14] J. LOENS & H. SCHULZ, *Acta cryst.* **23**, 434 (1967).
- [15] M. DANOË, *Acta cryst.* **20**, 812 (1966).