

Universität Hannover
Fachbereich Geowissenschaften und Geographie
Institut für Mineralogie

Bildung, Strukturen, Eigenschaften und Phasenbeziehungen von
Zinkarsenat-, Gallosilikat- und Alumosilikat-
Sodalithen, Cancriniten und verwandten Verbindungen

Habilitationsschrift
Thorsten Michael Gesing
Hannover
1999

Was du ererbt von deinen Vätern hast,
erwirb es, um es zu besitzen.

GOETHE

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Mineralogie der Universität Hannover in der Zeit von April 1995 bis August 1999 angefertigt. Allen Angehörigen des Instituts, die bei der Anfertigung dieser Arbeit behilflich waren, gilt mein herzlicher Dank. Besonders danke ich:

- Prof. Dr. J.-Ch. Buhl für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit; für Rat und Hilfe, Anregungen, Probenmaterial und fruchtbare Diskussionen und die Freiheit, den eigenen Ideen nachzugehen.
- P.D. Dr. C.H. Rüscher für die gute Zusammenarbeit und anregende Diskussionen insbesondere im spektroskopischen Bereich.
- Dipl. Min. J. Homeyer der im Rahmen seiner Promotion auch zu dieser Arbeit einen Beitrag geleistet hat.
- Prof. Dr. H. Rahman für Untersuchungen am TEM, gemeinsame Vorlesungen und die stetige Bereitschaft, sich in Diskussionen verwickeln zu lassen.
- Dr. G. Zimmermann für die Aufnahme und Diskussion von IR-Spektren und die gute Zusammenarbeit insbesondere beim Zeolith A(BW).
- Dr. F. Pietsch und Dr. K. Hackbarth für fruchtbare Diskussionen und die Überlassung von Datenmaterial aus ihren Dissertationen.
- Dipl. Min. F. Stief für die Überlassung von Datenmaterial aus seiner laufenden Dissertation und für die Aufnahme und Diskussion von NMR-Spektren.
- Dr. R. Wartchow für die vielen guten Einkristalldatensätze und Diskussionen.
- Dr. A. Bieniok für die Möglichkeit, Experimente an ihrem ZnPO-Cancrinit durchzuführen.
- Dipl. Min. B. Posnatzki für die Aufnahme und Diskussion von NMR-Spektren.
und Dr. M. Fechtelkord
- Prof. Dr. W. Urland für die magnetischen Messungen am Natrium-Zink-Arsenat.

Zuletzt gilt der wichtigste Dank meiner Frau und den Kindern.
Jeder, der Familie hat, weiß wofür.

1 Einleitung	6
2 Experimentelle Methoden	15
2.1 Synthesebedingungen	15
2.2 Röntgenographische Untersuchungen	16
2.2.1 Guinier-Methode	16
2.2.2 Pulverdiffraktometrie	16
2.3 Synchrotronstrahlung	17
2.3.1 Grundlagen	17
2.3.2 Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 am HASYLAB	18
2.3.3 MAX80 an der Beamline F2.1 am HASYLAB	18
2.4 Spektroskopische Methoden	20
2.4.1 IR-Spektroskopie	20
2.4.2 Raman Spektroskopie	21
2.4.3 MAS NMR Spektroskopie	21
2.5 Thermische Untersuchungen	21
2.5.1 Thermogravimetrie und Differential Scanning Calorimetrie	21
2.5.2 Karl-Fischer Titration	21
2.6 Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität	22
2.7 Elektronenmikroskopie	22
2.7.1 Rasterelektronenmikroskop	22
2.7.2 Mikrosonde	22
2.8 Strukturbestimmung und -verfeinerung	22
2.8.1 Pulvermethoden	22
2.8.2 Einkristallmethoden	23
2.8.3 CSD-Nummern	23
2.9 Chemikalienverzeichnis	24
3 Zinkphosphatische und zinkarsenatische Verbindungen	25
3.1 Sodalithe	27
3.1.1 Natrium-Zinkphosphat-Hydrosodalith	27
3.1.2 Natrium-Zinkarsenat-Hydrosodalith	31
3.2 Cancrinite	37
3.2.1 Zinkphosphat- und hypothetischer Zinkarsenat-Cancrinit	37
3.3 Schichtstruktur	38
3.3.1 Natrium-Zinkarsenat-Schichtstruktur	38
3.4 Ionenaustauschversuche	50

3.5 Zeolithe	56
3.5.1 Lithium Zeolith A(BW)	56
3.6 Hochdruck und Hochtemperaturphasen der Natrium-Zinkarsenat-Schichtstruktur	61
3.7 Phasenbeziehungen im System $A_2O-ZnO-As_2O_5-H_2O$ (A: Alkali-Metalle)	64
4 Gallosilikatische Verbindungen	67
4.1 Sodalithe	68
4.1.1 Natrium-Hydrosodalith (innenzentriert)	68
4.1.2 Natrium-Hydrosodalith (primitiv)	75
4.1.3 Entwässerter Natrium-Hydrosodalith: Die Phase $NaGaSiO_4$	82
4.1.4 Natriumchlorid- und Natriumbromid-Sodalith	86
4.1.5 Natriumnitrit-Sodalith	93
4.2 Cancrinite	100
4.2.1 Natriumnitrat-Cancrinit	100
4.2.2 Natriumcarbonat-Cancrinit	104
5 Alumosilikatische Verbindungen	109
5.1 Sodalithe	111
5.1.1 Natriumcarbonat-Sodalith (Nosean)	111
5.1.2 Natriumhydrogencarbonat-Sodalith	119
5.2 Cancrinite	125
5.2.1 Natriumcarbonat-Cancrinit	125
5.2.2 Natriumhydrogencarbonat-Cancrinit	140
6 Theoretische Betrachtung zur Stabilität der Sodalithstruktur	145
7 Zusammenfassung	154
7.1 Deutsch	154
7.2 Englisch	156
8 Literatur	158

1 EINLEITUNG

Die Anordnung der Bausteine in Festkörpern auf atomarer Skala beruht auf den grundlegenden Prinzipien der Symmetrie und korrespondiert mit der Morphologie der Kristalle. Besonders die Zeolithe liefern dafür eindrucksvolle Beispiele mit ihren vielfältigen und einzigartigen Strukturen. Jeder Typ weist Besonderheiten durch seine individuelle Konfiguration der Fenster, Hohlräume (Käfige) und Kanäle in molekularen Dimensionen auf. Es ist im einzelnen die poröse, dabei aber feste Natur der Kristalle, welche ihnen ein beständiges Interesse sichert. Hinsichtlich der unterschiedlichen Form und Größe von Molekülen und im Vergleich dazu der Dimensionen der intrazeolithischen Fenster und Poren ergeben sich spezifische Beziehungen der Aufnahme bzw. Abgabe und des Einschlusses von Gastmolekülen in Zeolithe. Auf der anderen Seite bewirken Gastmoleküle (Template), welche bei der Synthese den Reaktionsgemischen zugesetzt werden, strukturdirigierende Eigenschaften [1].

Es ist eine Vielzahl natürlicher und synthetischer Zeolithe bekannt, die als Katalysatoren, Ionenaustauscher, Sorbentien und Molekularsiebe seit vielen Jahren im großen Maßstab technische Verwendung finden. So werden z.B. für 80% des heute produzierten Benzins Zeolithkatalysatoren benötigt [2]. Als weiteres Beispiel sei die Verwendung von Zeolithen als Festkörpersäuren genannt [3], so daß in zunehmendem Maße auf ätzende und gefährliche flüssige Säuren verzichtet werden kann.

Einige der von den Zeolithen bekannten Käfigarten bzw. Kanalsysteme treten in der Gruppe der Feldspatoide bei den Verbindungen des Sodalith- und Cancrinittyps auf, in die der Einbau passender Gastspezies möglich ist und die in ihrem Strukturaufbau teilweise von eben diesen Templaten gesteuert werden. Daraus ergibt sich, daß Sodalithe und Cancrinite als Modellverbindungen anzusehen sind und ihre physikalisch - chemischen Kristalleigenschaften auf Zeolithe übertragen werden können. So gestattet die heterogene Reaktion an Sodalithen gezielte Aussagen zur Speicherkapazität und Austauschfähigkeit in den Sodalithkäfigen (β -Käfige), während Untersuchungen an Cancriniten zum Studium der hier vorliegenden kleineren ϵ - Käfige und der Kanalstruktur dienen. Neben ihrem Modellcharakter sind die Sodalithe selbst interessante Verbindungen, die teilweise photochrome und kathodochrome Eigenschaften zeigen [4, 5, 6]. Weiterhin finden Redox- und Zersetzungsreaktionen der Gastionen innerhalb der β - Käfige ohne Zerstörung der Gerüststruktur statt [7, 8, 9]. Für die eingelagerten Gastmoleküle stellt das Strukturgerüst der Sodalithe eine Matrix dar, welche zu erhöhter Stabilität und verändertem Reaktionsverhalten im Vergleich zur isolierten Spezies beitragen kann.

Sodalithe und Cancrinite weisen untereinander eine enge Beziehung auf, die neben den strukturellen Aspekten in erster Linie auf die Gemeinsamkeiten der chemischen Zusammensetzung zurückzuführen ist. In natürlichen Sodalithen wie auch bei natürlichen

Cancriniten sind die Tetraederposition (T) entsprechend der allgemeinen Formel $M_{6+x}[TTO_4]_6Y_x(H_2O)_n$ ($0 \leq x \leq 2$, $0 \leq n \leq 8$) der Strukturgerüste durch Silizium und Aluminium besetzt. Synthetisch ist eine große Variation dieser Bausteine möglich, so lassen sich unter anderem Anionen wie z. B. Si^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , P^{5+} , As^{5+} , Fe^{3+} , B^{3+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} in unterschiedlichen Kombinationen in das Gerüst einbauen. Die Kationenplätze (M) werden hauptsächlich von Na^+ und Ca^{2+} besetzt, aber auch hier sind Substitutionen durch Alkali- oder Erdalkalitionen, Ag^+ oder NH_4^+ möglich. In der Anionengruppe (Y) wird besonders bei den Sodalithen eine große Variationsmöglichkeit beobachtet, wonach sich einzelne natürliche Vertreter dieser Gruppe ableiten: Sodalith (Cl^-), Nosean (SO_4^{2-}), Lasurit (S^{2-}) oder Häüyn (SO_3^{2-}/SO_4^{2-}), dagegen findet man beim Cancrinit vorwiegend CO_3^{2-} . Viele synthetische Austauschmöglichkeiten sind ebenfalls mit Halogeniden, Halogenaten, Perhalogenaten, Chromaten, Molybdaten, Wolframaten, aber auch OH^- möglich. Neben den chemischen Gemeinsamkeiten sind auch die strukturellen Beziehungen von Sodalithen und Cancriniten von Bedeutung [10].

Die Struktur des erstmals 1811 von Thomson [11] beschriebenen Sodaliths wurde 1930 von Pauling [12] gelöst und 1967 von Löns und Schulz [13] verfeinert. Auf der Grundlage der von Pauling erarbeiteten Strukturdaten und dessen ersten Strukturvorschlägen für den Cancrinit entwickelte Jarchow [14, 15, 16] das Strukturmodell des Cancrinites. Er transformierte die kubische Sodalithstruktur auf eine hexagonale Basis. Ausgehend vom Modell der Kugelpackungen konnte Jarchow die Strukturen durch Stapelung hexagonaler Schichten aus nicht unmittelbar miteinander verknüpften $[AlSiO_4]_3$ -Ringen in der Form beschreiben, daß die Stapelung ABCA'B'C' zur kubischen Sodalith-, die Sequenz ABA'B' zur hexagonalen Cancrinitstruktur führt. Beide Strukturen sind durch charakteristische Käfige (Sodalith) bzw. Kanäle und Käfige (Cancrinit) gekennzeichnet (Abbildung 1-1).

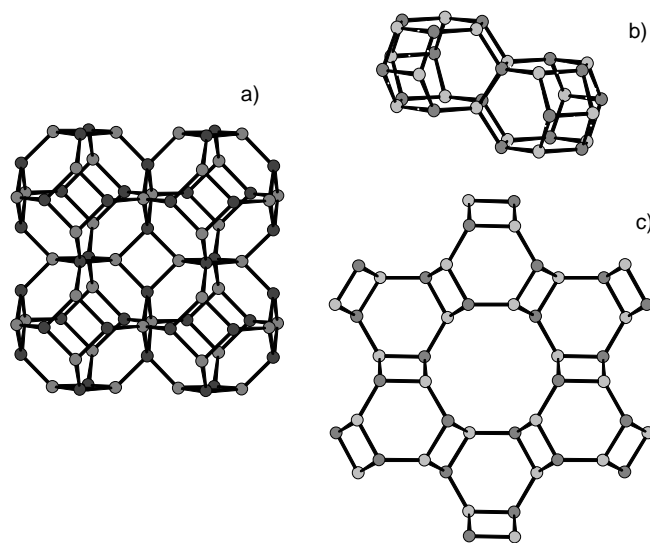


Abbildung 1-1 Verknüpfung der β - Käfige der Sodalithstruktur (a) und der ϵ - Käfige der Cancrinitstruktur (b) sowie der parallel zur c-Achse verlaufende Kanal des Cancrinites (c).

Wegen ihres Kanalsystems können den Cancriniten im Prinzip zeolithische Eigenschaften zugesprochen werden. Dabei zeigen die bisher durchgeführten Untersuchungen, daß die Kanäle in störender Weise durch Gastmoleküle blockiert sein können [17]. Eine weitere Möglichkeit der Kanalblockierung sind Stapelfehlorderungen, wie sie im Afghanit (ABABACAC) [18] oder Liottit (ABABAC) [19] zu finden sind. Daneben sind auch natürliche Cancrinite bekannt, die keinerlei Stapelfehlordnung aufweisen [20]. Neuere Untersuchungen haben zum Ziel, Cancrinite zu synthetisieren, die durchgängige Kanäle besitzen, welche zwar bei der Synthese mit Molekülen besetzt sind, die anschließend aber durch nachfolgende Prozesse entfernt werden können, um so die zeolithischen Eigenschaften der Cancrinite nutzbar zu machen [21, 22, 23].

Die Kenntnis der experimentellen Faktoren, die zur Bildung von fehlgeordneten und polytypen Verbindungen führen, ist für die Herstellung neuer Materialien mit zeolithischen Eigenschaften von großem Interesse. Insbesondere die Frage nach Polytypen zwischen Sodalith und Cancrinit in Analogie zu bekannten Formen, wie zwischen kubischem Sphalerit und hexagonalem Wurtzit, ist aufgrund der nahezu gleichen Synthesebedingungen von Sodalith und Cancrinit (Temperatur und Druck) sehr interessant. Sieber und Meier [24] gelang 1974 die Synthese einer solchen Verbindung, dem Zeolith Losod mit der Stapelfolge ABAC und der chemischen Zusammensetzung $\text{Na}_{12}[\text{AlSiO}_4]_{12}(\text{H}_2\text{O})_{18}$. Die Stapelfolge führt neben den Cancrinit-Käfigen zu einer neuen größeren Käfigart. Abbildung 1-2 zeigt einen solchen Losod-Käfig zusammen mit einem Cancrinit-Käfig. Ausgehend von diesem Strukturtyp gelang Sokolov et. al. 1977 [25] die Synthese und Strukturverfeinerung der entsprechenden Germaniumverbindung mit Carbonat-Gastanionen $\text{Na}_8[\text{AlGeO}_4]_6(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$. Dabei konnten die Autoren durch Verfeinerung in der Raumgruppe P31c eine geordnete Verteilung von Al- und Ge-Atomen auf den Tetraederplätzen ermitteln.

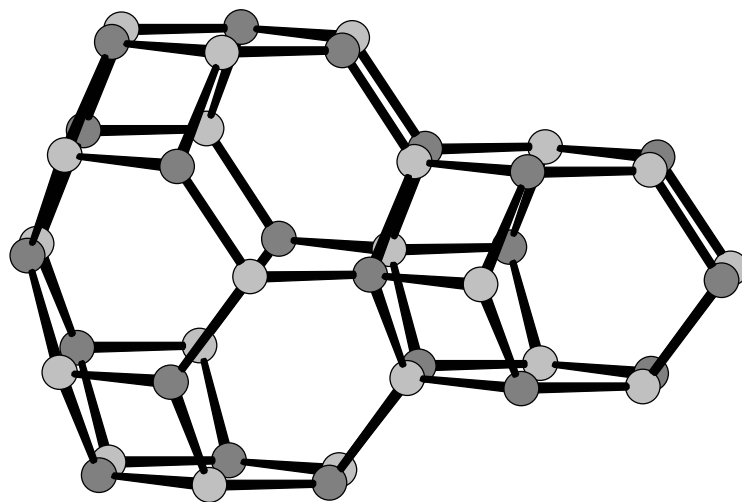


Abbildung 1-2 Großer Käfig und Cancrinit-Käfig im Zeolith Losod [24].

Eine ähnliche Stapelordnungsvariante stellt die in dieser Arbeit behandelte intermediäre Phase zwischen Sodalith und Cancrinit dar. Im Gegensatz zum Losod, welcher ein komplexes Röntgenbeugungsmuster zeigt, sind bei dieser Phase nur Beugungsreflexe zu beobachten, die beim Cancrinit und Sodalith gemeinsam auftreten. Daraus läßt sich schließen, daß es sich in diesem Fall um Stapelungen von Sodalith- und Cancrinit-Käfigen in geordneter oder ungeordneter Form handelt [8].

Die Eigenschaften der Sodalithe variieren je nach Art der Gastmoleküle und deren Wechselwirkungen mit dem Gerüst zwischen zeolithischem und clathralithischem Verhalten. Typische, den Zeolithen entsprechende Bewegungsmöglichkeiten von Molekülen finden sich z.B. in der Familie der Hydrosodalithe wieder [26, 27]. Das den Clathrasilien analoge Einschlußverhalten von Gastmolekülen, die lediglich während der Synthese in die Käfige gelangen und diese nicht mehr verlassen können, ist dagegen für den größten Teil der Sodalithe typisch [28]. Das Einschlußverhalten von Templaten verschiedener Dimensionen beruht auf der Fähigkeit des Sodalithgerüsts, sich bezüglich der Käfiggröße und der daraus resultierenden Maschenweite des Netzwerkes an die jeweiligen Gastionen anzupassen [29, 30]. Daraus ergibt sich bei alumosilikatischen Sodalithen für den Durchmesser der 6-Ring Fenster eine Größe von 180 - 240 pm (Abbildung 1-3).

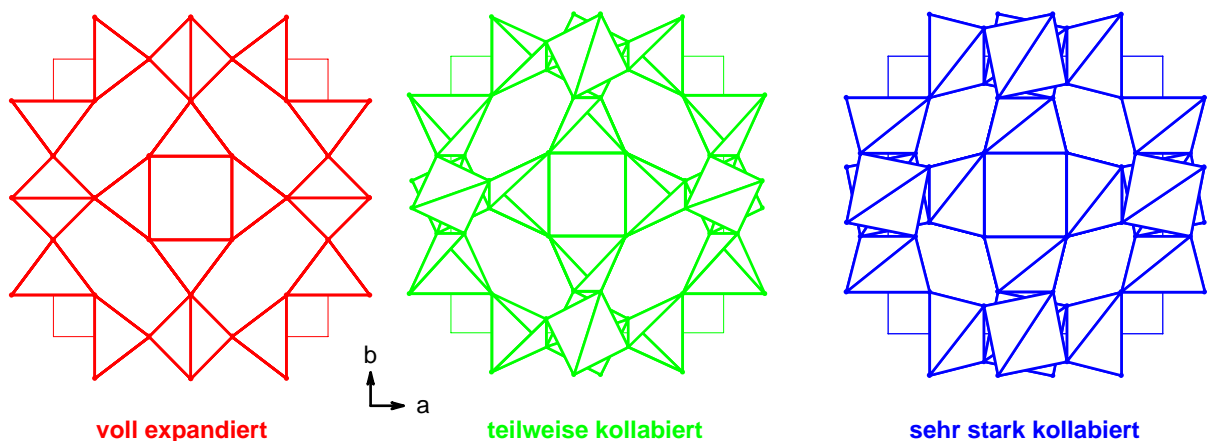


Abbildung 1-3 Projektion des Sodalithgerüsts in voll expandiertem, teilweise kollabiertem und nahezu vollständig kollabiertem Zustand (nach Taylor [29]).

Wie in Abbildung 1-3 zu sehen ist, besitzt der β - Käfig als größte Öffnung 6-Ring Fenster. Diese charakteristischen Merkmale sind Bestandteil der nach Vorschlag von Meier [31] durch Breck 1974 [26] eingeführten Einteilung von sekundären Baueinheiten für Zeolithe in sieben unterschiedliche Gruppen, wonach sowohl die Sodalithe als auch die Cancrinite der Gruppe 2 zuzuordnen sind. In der Tabelle 1-1 sind die sieben Gruppen der Zeolithe nach Breck [26] zusammengefaßt. Die Abbildung 1-4 zeigt die sekundären Baueinheiten nach Meier [31].

Tabelle 1-1 Die Klassifizierung der Zeolithe nach Breck [26].

Gruppe	Sekundäre Baueinheit	Symbol	typische Vertreter
1	Einzelne 4-Ringe	S4R	Analcim
2	Einzelne 6-Ringe	S6R	Erionit
3	Doppelte 4-Ringe	D4R	Zeolith A
4	Doppelte 6-Ringe	D6R	Zeolith X
5	Komplex 4 - 1	T ₅ O ₁₀	Natrolith
6	Komplex 5 - 1	T ₈ O ₁₆	Mordenit
7	Komplex 4 - 4 - 1	T ₁₀ O ₂₀	Heulandit

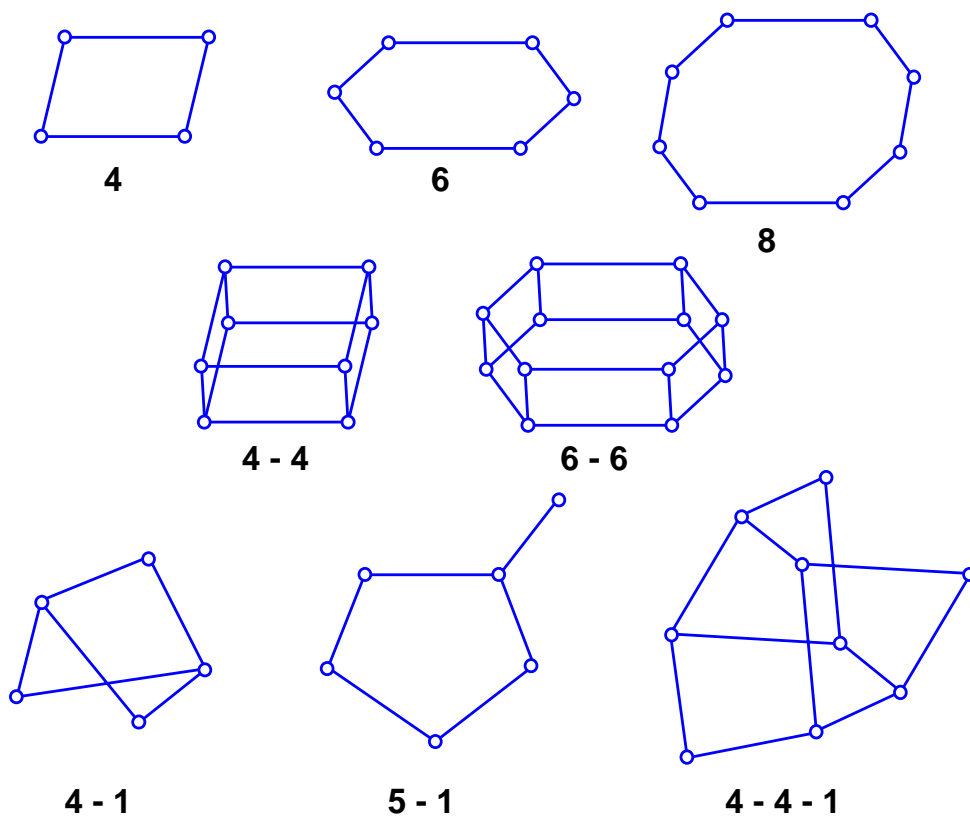


Abbildung 1-4 Die sekundären Baueinheiten der Zeolithstrukturen nach Meier [31].

Der in dieser Arbeit ebenfalls untersuchte Zeolith A(BW), dessen Struktur erstmals von Barrer und White [32] beschrieben wurde, weist mit seinen 4-, 6- und 8-Ring Fenstern eine zweidimensionale Kanalstruktur auf (Abbildung 1-5). Er gehört ebenfalls zur Gruppe 2 der sekundären Baueinheiten und ist der Phillipsit-Gruppe zuzuordnen. Auch hier ist eine Variation der Tetraederatome und Kationen bekannt, während die Käfige lediglich Wassermoleküle enthalten.

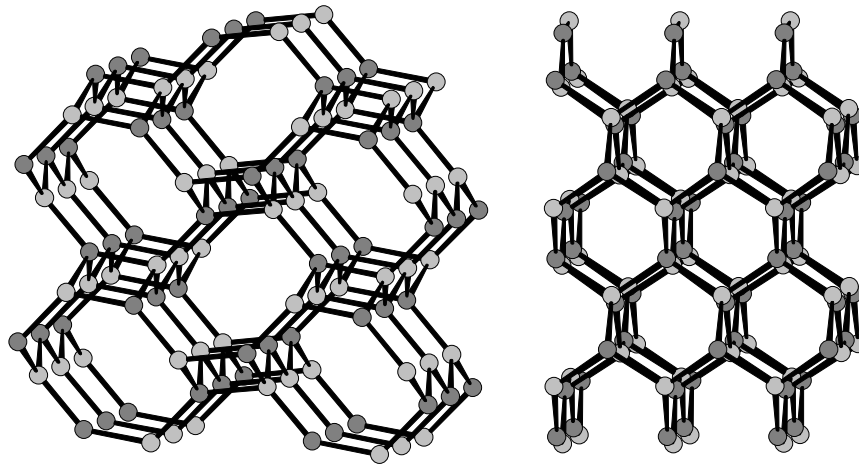


Abbildung 1-5 Gerüstaufbau des Zeolith A(BW) mit Blick auf seine 8-Ring (links) und 6-Ring Kanäle (rechts).

Die Synthese der genannten Verbindungen erfolgt in der Regel auf hydrothermale Weg. Erste Versuche nach dieser Methode wurden schon vor mehr als einhundert Jahren unternommen [33]. Doch erst durch die Arbeiten von Barrer und White 1952 [32, 34] kam dieses Verfahren in vollem Umfang zum Einsatz. Neben älteren Arbeiten zur Hydrothermalsynthese salzhaltiger Sodalithe und Cancrinite [35, 36] wurden in neuerer Zeit bereits spezielle Probleme, wie z.B. die Wasserstoffbrückenbindungen in Vertretern der Hydrosodalithe [27, 37], untersucht. Systematische Untersuchungen zur Synthese entsprechender Verbindungen mit verschiedenen Gastspecies wurden dann von Buhl 1991 [8] für die Sodalithe und Cancrinite beschrieben. Neben den oft nicht einfachen Einkristallsynthesen birgt die analytische Charakterisierung der Syntheseprodukte hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung mancherlei Probleme. Die exakte Bestimmung des Gehalts an Kationen, die nicht zum Gerüst gehören, und die damit verknüpfte Konzentration an Templatanionen in Gegenwart von Wasser oder Verunreinigungen wie CO_3^{2-} sind hier zu nennen. Spektroskopische Verfahren wie IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie sind ebenso wie Mikrosondenuntersuchungen wichtige Verfahren zur Unterstützung der Strukturauflösung. Dank moderner Pulverdiffraktometer in Verbindung mit hochwertiger Software und schnellen Computern ist es möglich, die Kristallstrukturen der meisten dieser Verbindungen, die bei der Synthese oftmals nur in Form polykristalliner Pulver anfallen, zu lösen oder zu verfeinern. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist es, die Strukturen von teilweise bekannten, aber hauptsächlich neuen Verbindungen zu berechnen, zu beschreiben und im Zusammenhang mit ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften miteinander zu vergleichen. Dazu wurden bekannte Syntheseverfahren optimiert, um - wie im Beispiel des alumosilikatischen Carbonat-Cancrinits - Informationen über Bildungsbedingungen im Zusammenhang mit physikalischen Eigenschaften zu erhalten oder Verbindungen der noch kaum untersuchten Gruppe der gallosilikatischen Sodalithe und Cancrinite zu synthetisieren.

Gerade die gezielte Syntheseführung hat oft großen Einfluß auf die Ausprägung der Edukte. So zeigen z.B. Zink-Phosphate in ihrer Bildung große Variationen an Strukturen, bedingt durch die Änderung des pH-Wertes, der Temperatur, der Ionenkonzentrationen usw. während der Synthese [38]. Ebenso wie die Phosphate zeigen wasserhaltige Natriumarsenate interessante Variationen der Verknüpfung. Während hier das Arsen in der Regel tetraedrisch mit Sauerstoff koordiniert ist, bildet das oktaedrisch koordinierte Natrium oft Stränge, welche linear unendlich gestreckt von AsO_4 -Tetraedern zusammengehalten werden, wie das Beispiel von $\text{NaD}_2\text{AsO}_4(\text{D}_2\text{O})$ [39] zeigt (Abbildung 1-6). Oder aber diese Stränge ziehen sich gewunden durch die Struktur und sind nur, wie Neutronenbeugungsexperimente am $\text{Na}_2\text{HAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ [40] (Abbildung 1-7) zeigen, über Wasserstoffbrückenbindungen mit den AsO_4 -Tetraedern verbunden.

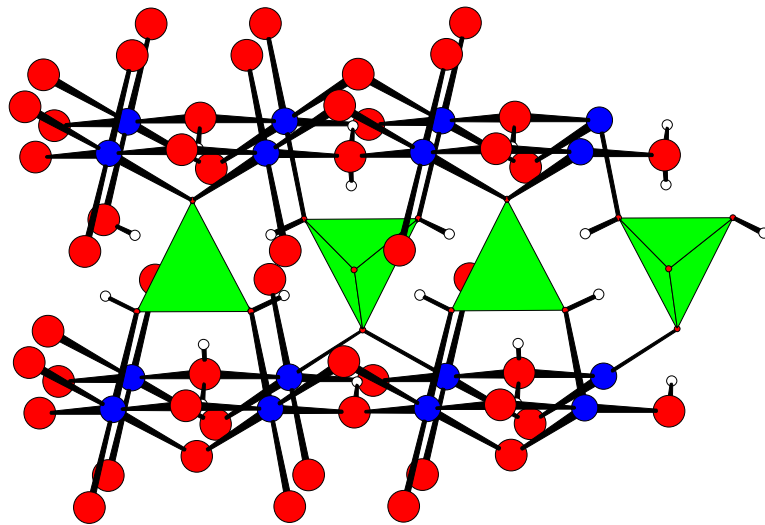


Abbildung 1-6 Strukturausschnitt von $\text{NaD}_2\text{AsO}_4(\text{D}_2\text{O})$ [39].

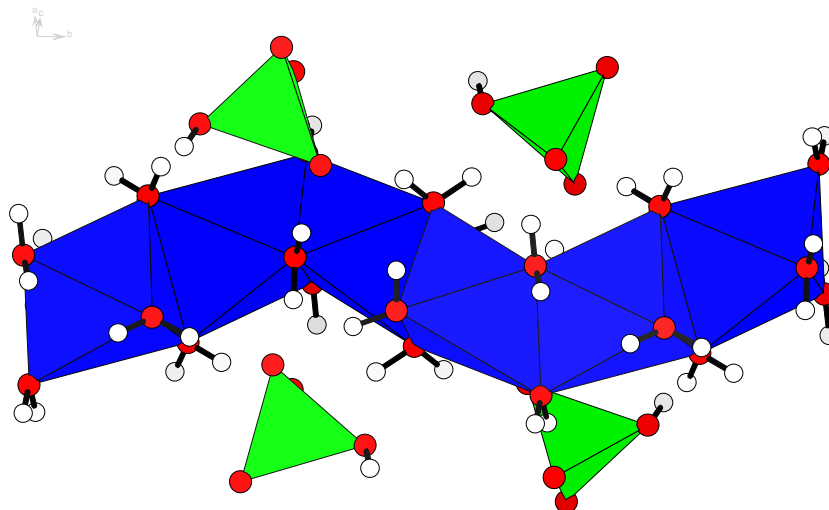


Abbildung 1-7 Strukturausschnitt von $\text{Na}_2\text{HAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ [40].

Das Arsen selbst ist meistens tetraedrisch mit Sauerstoff koordiniert, doch gibt es auch Verbindungen wie das $\text{Na}_3\text{H}_5\text{As}_4\text{O}_{14}$ [41], die sehr interessante Verknüpfungen von tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Arsenatomen zeigen, wie in Abbildung 1-8 dargestellt ist.

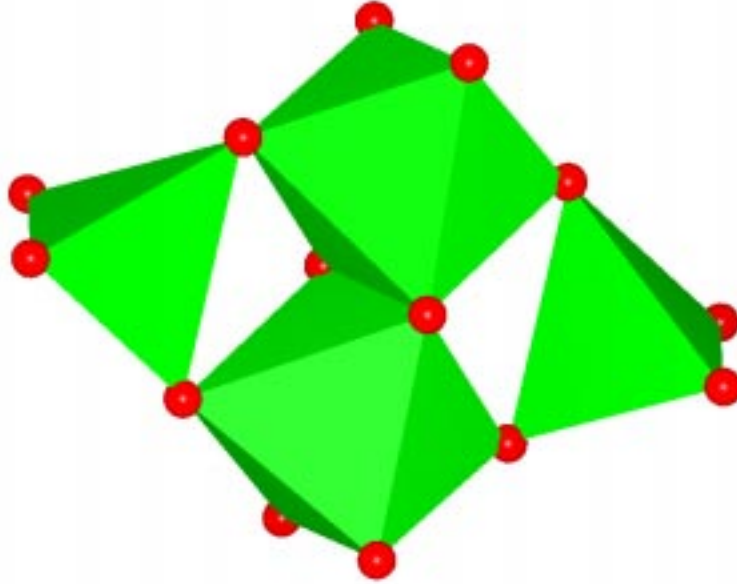


Abbildung 1-8 Verknüpfung von tetraedrisch und oktaedrisch mit Sauerstoff koordiniertem Arsen in $\text{Na}_3\text{H}_5\text{As}_4\text{O}_{14}$ [41].

Möchte man in Alkali-Arsenate weitere Metalle, wie z.B. Zink, einbauen, so spielt auch die Koordinationszahl dieses Elements eine Rolle. Selten findet man bei Zink Verbindungen mit fünf- oder sechsfacher Sauerstoffkoordination, wie sie im Adamit ($\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$ [42, 43, 44]) auftreten. In der Regel ist das Zink tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen koordiniert und zeigt so oft in Kombination mit Alkali-Phosphaten und -Arsenaten die Bildung von Gerüststrukturen, wie die in dieser Arbeit beschriebenen Sodalithe und deren Umsetzungsprodukte oder z.B. der offenen Gerüststruktur $\text{K}_3\text{Zn}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$ [45] bzw. $\text{Na}_6\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_3$ [46]. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, eine Verbindung darzustellen, die ähnlich wie das $\text{KCO}_2(\text{AsO}_4)(\text{HAsO}_4)$ [47] schichtartig aufgebaut ist, wobei sich Schichten aus verknüpften ZnO_4 - und AsO_4 -Tetraedern mit teilweise von Wasser oktaedrisch koordiniertem Natrium abwechseln. Diese Verbindung zeigt unter verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen eine erstaunliche Wandlungsfähigkeit und stellt das Bindeglied zwischen einer gewissen Zahl miteinander verwandter oder assoziierter Strukturen dar. Teile dieser Beziehungen findet man dann auch bei den verwandten Zink-Phosphat-Verbindungen [38], aber auch bei den gallosilikatischen Hydrosodalithen wieder. Diese Beziehungen, mit Ausnahme der Zink-Phosphate, herauszuarbeiten, nimmt einen größeren Teil dieser Arbeit ein.

Zusammenfassend lagen der durchgeführten Arbeit folgende Zielsetzungen zugrunde:

- ⇒ Durchführung von Synthesen neuartiger Vertreter von Sodalithen, Cancriniten und damit verwandten Verbindungen.
- ⇒ Strukturelle Charakterisierung der neuen Phasen durch röntgenographische (konventionelle und Synchrotronstrahlung), spektroskopische und weitere analytische Methoden.
- ⇒ Bestimmung der thermischen Eigenschaften und des Reaktionsverhaltens der Gerüste und Template dieser Verbindungen an Luft.
- ⇒ Untersuchung der Wechselwirkungen von Gastspezies und Gerüst in Abhängigkeit von den strukturellen und chemischen Eigenschaften der eingelagerten Baugruppen in Verbindung mit temperaturabhängigen reversiblen strukturellen Phasenumwandlungen.
- ⇒ Darstellung des Zusammenhanges unterschiedlicher Strukturtypen mit nahezu identischer chemischer Zusammensetzung (Phasenbeziehungen).
- ⇒ Transformations- und Kompressibilitätsverhalten einzelner Verbindungen unter den Bedingungen erhöhten Druckes und erhöhter Temperatur mit dem Ziel, neue Phasen darzustellen und diese weiteren Untersuchungen zugänglich zu machen (MAX80 am HASYLAB/DESY).

2 EXPERIMENTELLE METHODEN

2.1 SYNTHESEBEDINGUNGEN

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden überwiegend durch hydrothermale Verfahren dargestellt. Dabei wurden die Elemente der Perioden 13 - 15 in Form von binären Oxiden, Mischoxiden oder als anorganische Säuren (Phosphorsäure, Arsensäure) eingesetzt. Da die Produkte in der Regel nur unter alkalischen Bedingungen stabil sind, wurden wäßrige Lösungen von Natronlauge in unterschiedlichen Konzentrationen zugegeben. Bei pH-Wert abhängigen Reaktionen wurde dieser durch Zugabe anorganischer Säuren eingestellt. Die Zugabe anorganischer Salze wie Natriumnitrat, Natriumhydrogencarbonat etc. stellt die Eintragung der entsprechenden Gastanionen in die Verbindungen sicher. In einigen Fällen wurde das gewünschte Produkt allerdings erst dann erhalten, wenn sich ein weiterer Reaktionsschritt in Form von Ionenaustausch oder eine dem Ionenaustausch ähnliche Synthesestufe anschloß (z.B. im Falle der Bildung des zinkarsenatischen Zeolith A(BW)).

Prinzipiell lassen sich für diese Arbeit drei hydrothermale Verfahren unterscheiden:

- 1.) Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken
- 2.) Reaktionen unter milden hydrothermalen Bedingungen
- 3.) Einfache hydrothermale Synthesen

Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken in „cold-seal-pressure“ Autoklaven

Für diese Versuche wurde eine Hydrothermalanlage mit horizontal angeordneten „cold-seal-pressure“ Autoklaven, die in elektrischen Röhrenöfen beheizt wurden, verwendet. Die Druckkontrolle der Autoklaven erfolgt über Dehnungsmeßstreifen, die Temperaturkontrolle wurde über ein nahe der Probe angebrachtes Thermoelement gewährleistet. Die Edukte der Synthesen wurden in der Regel in Silber- oder Goldröhrchen (bis 100 mm Länge, 8 mm Durchmesser) eingeschweißt und so in den Autoklav eingebracht. Die Temperatur bewegte sich zwischen 573 K und 773 K bei Drucken von 0,1 bis 0,2 GPa. Zum Einsatz kam dieses Verfahren immer dann, wenn gezielt versucht wurde, Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu synthetisieren.

Reaktionen unter milden hydrothermalen Bedingungen in Aufschlußautoklaven mit Tefloneinsatz

Die Hydrothermalsynthese unter milden Bedingungen wurde in handelsüblichen Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz von 50 ml Innenvolumen durchgeführt. Die Beheizung

erfolgte in einem Temperblock, der sechs Autoklaven zugleich aufnehmen kann. Durch das Herausragen des oberen Endes der Autoklaven aus dem Temperblock herrscht im Inneren des Tefloneinsatzes ein Temperaturgradient von bis zu 4 K/cm. Der Einsatzbereich dieses Systems lag bei Temperaturen zwischen 350 K und 473 K bei einem Eigendruck der Lösung von maximal 0,02 GPa. Als Syntheseprodukte erhielt man hierbei meistens pulverförmige Reaktionsprodukte.

Einfache hydrothermale Synthesen in Polyethylenflaschen bzw. Teflonbechern

Hierunter lassen sich all die Reaktionen zusammenfassen, die nicht in Autoklaven, sondern hauptsächlich in geschlossenen oder offenen Polyethylenflaschen oder Teflonbechern bei sehr niedrigen Temperaturen in Bereichen von Raumtemperatur bis 350 K durchgeführt wurden. Diese Verfahren wurden ausschließlich zur Synthese von zinkphosphatischen und zinkarsenatischen Verbindungen eingesetzt. Man erhielt auf diesem Wege sowohl pulverförmige Proben (bei den Sodalithen) als auch Einkristalle (wie im Falle der Zinkarsenat-Schichtstruktur).

2.2 RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

2.2.1 GUINIER-METHODE

Die Guinier-Methode stellt ein sehr gut geeignetes Verfahren dar, um Probenzusammensetzungen nach erfolgter Synthese zu untersuchen, da auch Phasenanteile mit geringen Konzentrationen schnell registriert werden können, für die man bei Diffraktometermessungen einen hohen Zeitaufwand in Kauf nehmen muß. Darüber hinaus liefert diese Methode die exaktesten und reproduzierbarsten Gitterkonstanten, da sie von den vielen variablen Parametern moderner Diffraktometer unabhängig ist.

Für diese Arbeit wurde eine Guinier Kamera (Eigenbau Institut für Mineralogie) mit Cu $K\alpha_1$ -Strahlung genutzt. Als interner Standard wurde α -Quarz ($a = 491.30$ pm, $c = 540.46$ pm) verwendet. Die Reflexlagen wurden mit einem Guinier-Viewer gemessen und die Gitterkonstanten auf der Basis dieser Daten mit Hilfe der Programme des Auswertepaketes KRISTALL [48] bestimmt und verfeinert.

2.2.2 PULVERDIFFRAKTOMETRIE

Transmissionsmessungen

Die Datensammlung für die anschließende Strukturbestimmung bzw. -verfeinerung wurde an einem STOE STADI P Röntgenpulverdiffraktometer in Transmission mit Debye-Scherrer Geometrie durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit Cu oder Mo als Röhrenanode,

wobei die $K\alpha_1$ -Strahlung mit Hilfe eines Ge (111) Monochromators isoliert wurde. Die eigentliche Datensammlung erfolgte mit einem linearen photosensitiven Detektor bei einer Meßbreite von $5,1^\circ$ und einer Schrittweite von $0,05^\circ/\text{Schritt}$. Dabei wurden die Daten in Kanälen mit einer Breite von $0,02^\circ$ aufgenommen.

Reflexionsmessungen

Übersichtsmessungen nach erfolgter Synthese wurden an einem PW1800 Diffraktometer durchgeführt. Für die temperaturabhängigen Messungen stand am STOE Diffraktometer eine Bühler Kamera (Bragg-Brentano-Geometrie) mit Platinheizband zur Verfügung. Die Daten wurden in beiden Fällen mit einem Szintillationszählrohr und vorgeschaltetem Graphit Monochromator aufgenommen. Die Schrittweite lag bei diesen Messungen zwischen $0,02$ und $0,03^\circ/\text{Schritt}$, die Temperaturgenauigkeit ließ sich mit $\pm 1\text{K}$ steuern.

2.3 SYNCHROTRONSTRAHLUNG

2.3.1 GRUNDLAGEN

In Kreisbeschleunigern entsteht Synchrotronstrahlung durch die von Magnetfeldern hervorgerufene Ablenkung von beschleunigten Elektronen oder Positronen niedriger Energie. Die Synchrotronstrahlung tritt dabei tangential zur Geschwindigkeitsrichtung auf. Die in diesen Beschleunigern im Ultra-Hochvakuum entstehende elektromagnetische Strahlung verfügt über ein kontinuierliches Spektrum. Es erstreckt sich über einen großen Wellenlängenbereich – von harter Röntgenstrahlung mit der kürzesten Wellenlänge von 1 pm bis zum Mikrowellenbereich mit der größten Wellenlänge von 10^6 pm – bei gleichzeitig hoher Intensität der Strahlung. Durch den polychromatischen Charakter dieser Strahlungsart ist das gesamte Beugungsspektrum mit einem festen Detektor meßbar. Sie übertrifft in ihrer Intensität die in herkömmlichen Röntgenröhren entstehende Strahlungsintensität um Größenordnungen. Die Wellenlänge der Strahlung steht dabei im direkten Zusammenhang mit der Krümmung der Umlaufbahn und der Energie der beschleunigten Teilchen. Durch Magnete mit hohen Feldern kann der Krümmungsradius verkleinert werden. Der daraus resultierende Gewinn an Intensität kann durch auftretende Interferenzerscheinungen noch verstärkt werden. Die Effizienz der Abstrahlung der Energie ist dabei um so größer, je näher die Geschwindigkeit der beschleunigten Teilchen der Lichtgeschwindigkeit angenähert werden kann. Elektronen mit kleiner Geschwindigkeit strahlen die Energie vorwiegend in der Tangentialebene ab. Nahe der Lichtgeschwindigkeit erfolgt die Abstrahlung der Synchrotronstrahlung nur in einem kleinen Winkelbereich tangential zur Richtung der Geschwindigkeit. Daraus resultiert eine hohe Bündelung der Strahlung. Neben den Vorteilen des weiten Energiespektrums bei gleichzeitig hoher Intensität ergibt sich durch die lineare und

zirkulare Polarisierbarkeit, die von der Art des experimentellen Aufbaus beeinflussbar ist, ein weiterer Vorteil [z.B. 49].

2.3.2 PULVERDIFFRAKTOMETER AN DER BEAMLINE B2 AM HASYLAB

Das Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 stellt eine Vielzahl von Aufbauten für die Pulverdiffraktometrie zur Verfügung. So wurden Messungen zur Struktur-/Überstruktur-Umwandlung am Borat-Sodalith in Reflexion mit gekoppeltem Ofen zum Heizen der Probe durchgeführt. Weiterhin ist es möglich, Proben in Mark-Röhrchen in Transmission zu messen und dabei den gesamten Meßraum zu evakuieren, was eine Qualitätssteigerung der Beugungsdiagramme im Reflex-Untergrund-Verhältnis bewirkt. Der große Vorteil dieser Anlage liegt dabei in erster Linie in der sehr hohen Primärintensität des Strahles in Verbindung mit der stufenlosen Variation seiner Wellenlänge. Dies wird dadurch erreicht, daß der vom Synchrotron kommende weiße Strahl über Vierfachmonochromatoren so monochromatisiert wird, daß die gewünschte Wellenlänge zur Verfügung steht. Zur Bestimmung der Wellenlänge wird LaB_6 als Standard verwendet, über den bei gegebener Gitterkonstante die Wellenlänge verfeinert wird. Die Genauigkeit liegt im Bereich von 1/10 bis 1/100 Pikometer.

2.3.3 MAX80 AN DER BEAMLINE F2.1 AM HASYLAB

Aufbau und Funktionsweise

Mit der Viel-Stempel-Apparatur Multi-Anvil Type X-Ray System (MAX80) können an pulverförmigen Proben Hochdruck- und Hochtemperaturexperimente durchgeführt werden. Das Kernstück der Anlage bildet eine Hochdruckzelle mit insgesamt sechs in Hexaederform angeordneten Wolframcarbidge-Stempeln. Der Druck wird durch eine hydraulische Presse erzeugt, indem der untere der sechs Stempel durch die Bewegung des Pressenkolbens gegen den oberen Stempel bewegt wird. Die übrigen vier Stempel sind auf Blöcke aufgelegt. Beim Zufahren der Presse wirkt auf diese Stempel eine in das Probenzentrum gerichtete Kraft. Dadurch wirken die vier seitlichen Stempel mit der gleichen Kraft auf den würfelförmigen Hochdruckeinsatz ein wie der obere und der untere Stempel. Die Kantenlänge dieses Einsatzes wird mit 2 mm Übermaß gegenüber den Seiten der quadratischen Stempelflächen gewählt, so daß eine seitliche Berührung der Stempel beim Zufahren der Presse nicht möglich ist. Die Stempel sind so gearbeitet, daß zwischen benachbarten Stempeln ein paralleler Zwischenraum an den Würfelkanten bzw. in Richtung der Flächendiagonalen des Hochdruckeinbaus verbleibt, in den bei Druckaufbau Material des Einsatzes als dynamische Dichtung eindringt. Der feine Synchrotronstrahl kann, ebenfalls durch den Spalt zwischen den Stempeln hindurch, den Hochdruckeinsatz in Diagonalrichtung durchdringen.

Die Standard-Kantenlängen des würfelförmigen Hochdruckeinsatzes betragen 8,0 mm, die Seitenlängen der quadratischen Stempelflächen 6,0 mm. Damit sind Drucke bis über 8 GPa erreichbar. Durch Verringerung der Maße auf 6,0/4,0 mm läßt sich auf Kosten des Probenvolumens ein Druck von ca. 10 GPa in der Probe aufbauen.

Materialien und Präparation von Heizung und Probenkammer

Die Form und Größe des Hochdruckeinsatzes der MAX-80 erlaubt eine recht einfache Präparation der Proben für Hochdruck/Hochtemperaturexperimente, und durch Variation der Abmessungen und Art von Einbauteilen lassen sich die Experimente an unterschiedliche Problemstellungen anpassen. Bei dem Hochdruckeinsatz handelt es sich um einen Würfel, der aus einer Mischung von 75 Gew.% amorphen Bor und 25 Gew.% Epoxidharz und Härter besteht. Bedingt durch die Plastizität, die einfache Bearbeitbarkeit und die hervorragende Transparenz für Röntgenstrahlung ist diese Mischung ein gut geeignetes Druckübertragungsmedium.

Die Durchmesser der Würfelbohrungen können variabel gewählt werden, so daß die Abmessung der Einbauteile den Bohrungen anzupassen sind. Für Standardeinbauten beträgt der Durchmesser der Bohrung 4,0 mm, er kann aber für die jeweilige Anforderung zwischen 1,0 mm und 5,0 mm variieren. Man hat also die Möglichkeit, den Einbau nach dem Baukastenprinzip zu konzipieren und ganz auf die Anforderungen eines jeden Experimentes abzustimmen. Als Material zur Herstellung der Einbauteile hat sich das leicht zu bearbeitende Schichtsilikat Pyrophyllit $\text{Al}_4(\text{OH})_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ bewährt. Pyrophyllit besteht aus relativ leichten Elementen und absorbiert daher Röntgenstrahlen nicht zu stark. Da es aber nicht röntgenamorph ist, können bei schlechter Justierung der Apparatur vom Pyrophyllit oder von seinen Zerfallsprodukten Fremdreﬂexe im Pulverdiagramm verursacht werden. Als Alternativmaterial bietet sich hexagonales Bornitrid an, das noch weniger absorbiert und sich ebenfalls gut bearbeiten läßt.

Für Heizexperimente werden meist Graphitwiderstandsöfen verwendet. Als Stromführungen dienen 2 bis 2,5 mm hohe gut leitende Ringe, welche mit Pyrophyllit gefüllt werden. Dünne Scheiben aus Graphit stellen bei Bedarf den Kontakt zwischen Ofen und Heizleiter sicher. Die Stromzuleitung erfolgt über den oberen und unteren Stempel der Hochdruckapparatur. Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe eines Thermoelements, welches diagonal von einer seitlichen Kante des Würfels aus zur Einbaumitte geführt wird.

Energie- und winkeldispersive Messungen

Das Verfahren, gebeugte Intensitäten unter Nutzung eines festen Beugungswinkels in Abhängigkeit der Energie zu messen, ist ein an der MAX80 etabliertes Verfahren. Es erlaubt in der Regel Messungen zwischen 10 und 70 keV, was für die Untersuchung von Phasenumwandlungen ausreichend ist, und es gestattet es auch, Gitterkonstanten mit

hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Schwierigkeiten bereitet es allerdings, auch im winkeldispersiven Modus Beugungsdiagramme von guter Qualität aufzunehmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden gemeinsam mit den Betreuern der Anlage, denen an dieser Stelle für die gute Zusammenarbeit gedankt sei, intensive Bemühungen unternommen, die Qualität der Messungen zu verbessern. Das Ziel, mit Hilfe dieser Daten Strukturverfeinerungen durchzuführen, wurde bis jetzt jedoch bei weitem nicht realisiert. Trotzdem sei hier das Beugungsdiagramm von α -Quarz, welches mit einer Image-Plate aufgenommen wurde, exemplarisch gezeigt (Abbildung 2-1).

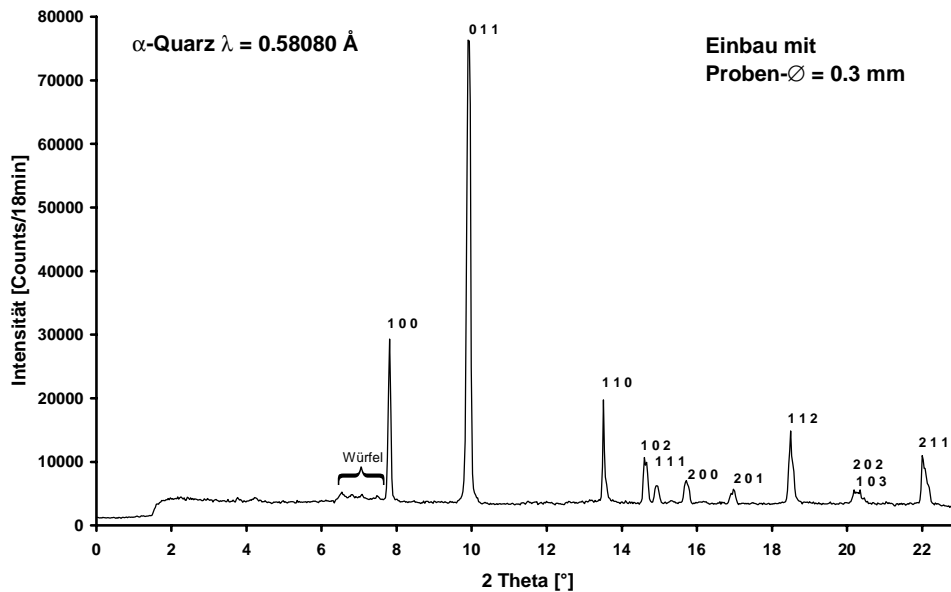


Abbildung 2-1 Winkeldispersive Messung an α -Quarz an der MAX80.

2.4 SPEKTROSKOPISCHE METHODEN

2.4.1 IR-SPEKTROSKOPIE

Für die Anfertigung der IR-Spektren standen Fourier-Transformspektrometer vom Typ IFS 66 und IFS 88 der Firma Bruker zur Verfügung. Letzteres ermöglicht die Erfassung des Spektralbereiches von 50 cm^{-1} bis 25000 cm^{-1} . Die Messungen erfolgten im Einstrahlverfahren, wobei das Einkanalpektrum der Probe durch ein Referenzspektrum dividiert wird, was zur Eliminierung des probenunabhängigen Untergrundes führt. Angewendet wurde diese Methode zur:

- Identifizierung von Synthese- und thermischen Zersetzungsprodukten.
- Strukturellen Charakterisierung durch Zuordnung der Bandenlagen.
- Analyse der Template durch Auswertung charakteristischer Absorptionsbanden.

2.4.2 RAMAN SPEKTROSKOPIE

Raman Spektren wurden ebenfalls mit dem IFS 66 der Firma Bruker aufgenommen, das mit einem Raman Modul FRA106 erweitert wurde. Es waren Messungen im Spektralbereich von 100 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} möglich.

2.4.3 MAS NMR SPEKTROSKOPIE

MAS NMR spektroskopische Untersuchungen wurden am geowissenschaftlichen NMR Spektrometer in Bochum (Arbeitskreis Prof. Hermann Gies) durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein Bruker ASX 400 NMR Spektrometer. Es wurden Spektren der Kerne ^{27}Al , ^{29}Si und ^{31}P gemessen, welche Aussagen über die Umgebung dieser Kerne innerhalb der untersuchten Verbindungen zulassen und z.B. im Falle der Sodalithe und Cancrinite die geeignetste Methode darstellt, den streng alternierenden Aufbau von SiO_4 und AlO_4 nachzuweisen. Die Messungen wurden dankenswerterweise unter Leitung von Herrn Dr. M. Fechtelkord (Institut für Mineralogie, Universität Hannover) durchgeführt.

2.5 THERMISCHE UNTERSUCHUNGEN

2.5.1 THERMOGRAVIMETRIE UND DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRIE

Thermogravimetrische (TG) und Differential Scanning Calorimetrie (DSC) Untersuchungen wurden mit einer Netzsch STA429 Thermowaage durchgeführt. Für die Experimente wurden im allgemeinen 50 mg der gepulverten Probe in einen Platintiegel eingewogen und zusammen mit der gleichen Menge Al_2O_3 , welche sich in einem zweiten Tiegel befand, mit Heizraten zwischen 0,5 und 20 K/min aufgeheizt und die Gewichtsverluste bzw. Energieänderungen elektronisch aufgezeichnet. Im Falle des Carbonat-Noseans wurden die Proben in einer Mettler Thermowaage in einer Kohlendioxidatmosphäre im Gasstrom untersucht.

2.5.2 KARL-FISCHER TITRATION

Für die Karl-Fischer-Titration zur Wassergehaltsbestimmung wurden ca. 15 mg gepulverte Substanz in einem Platintiegel im hochfrequenten Wechselfeld mit 50 K/min bis 1600 K aufgeheizt und der Wassergehalt der Probe titrimetrisch bestimmt. Eine Beschreibung des Aufbaues der Apparatur findet man bei Behrens et. al. [50].

2.6 BESTIMMUNG DER MAGNETISCHEN SUSZEPTIBILITÄT

An Proben der Zink-Arsenat Schichtstruktur wurden die magnetischen Eigenschaften durch Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität gemessen. Dazu wurde ein SQUID Magnetometer bei Temperaturen zwischen 10 und 300 K verwendet, wobei die magnetischen Flußdichten zwischen 1 und 5 Tesla lagen. Die Messungen wurden dankenswerterweise durch Prof. Dr. W. Urland (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Hannover) ermöglicht.

2.7 ELEKTRONENMIKROSKOPIE

2.7.1 RASTERELEKTRONENMIKROSKOP

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops der Firma Hitachi, Typ S-530 wurden Proben charakterisiert und über Videoprints abgebildet. Neben der Charakterisierung kam es weiterhin darauf an, die synthetisierten Verbindungen auf Verunreinigungen hin zu untersuchen, was mit dem angekoppelten EDX-Analysator (energy dispersive X-Ray analysis) für alle Elemente schwerer als Natrium möglich war. Einen weiteren Aspekt stellte die relativ genaue Vermessung von Einkristallen dar. Für die Untersuchungen wurden die Proben mit Gold bedampft, was sich dann entsprechend im EDX-Spektrum wiederfindet.

2.7.2 MIKROSONDE

In einigen Fällen, wie z.B. beim gallosilikatischen Hydrosodalith, war es nötig, die genauen Zusammensetzungen der Proben zu bestimmen (Elemente schwerer als Natrium). Zu diesem Zweck wurden die Proben mit Hilfe einer Mikrosonde vom Typ Cameca Camebax mit gekoppeltem Kristallspektrometer untersucht. Bei dem hier verwendeten WDX-Verfahren (wavelength dispersive X-Ray analysis) wird im Gegensatz zur EDX das Elementspektrum nicht als ganzes, sondern schrittweise aufgenommen, was durch die höhere Auflösung in Verbindung mit den verwendeten polierten Probenoberflächen zu wesentlich genaueren Ergebnissen führt. Die Mikrosondenmessungen wurden dankenswerterweise von Herrn Dr. J. Köpke (Institut für Mineralogie, Universität Hannover) durchgeführt.

2.8 STRUKTURBESTIMMUNG UND -VERFEINERUNG

2.8.1 PULVERMETHODEN

Die Kristallstrukturbestimmung und -verfeinerung von Pulverdaten auf der Basis der Meßdaten, welche bei den oben beschriebenen Transmissionsmessungen erhalten wurden,

stellt eine sehr gute Möglichkeit dar, Atomkoordinaten von Verbindungen zu berechnen, bei denen es nicht möglich ist, Einkristalle herzustellen. Für die Kristallstrukturbestimmung wurden dazu die integrierten Intensitäten der Reflexe mit dem Programm FULLPROF [51] durch eine Profilanpassung bestimmt und anschließend die Reflexe extrahiert, für die eine eindeutige Indizierung möglich war. Durch anschließende Patterson-Interpretation mit SHELXS-86 [52] wurden die Schweratomlagen gesucht. Diese Lagen wurden dann im SHELXL-93 [53] verfeinert und durch Differenz-Fourier-Synthesen weitere Atomlagen hinzugefügt. Die Verfeinerung der Pulverdaten wurde dann mit Hilfe des Programmes RIETAN-94(97) [54] durchgeführt. Bei bekannten oder isotypen Verbindungen wurde direkt mit der Strukturverfeinerung begonnen.

2.8.2 EINKRISTALLMETHODEN

Einkristalldaten für Strukturrechnungen wurden entweder an Automatischen Einkristalldiffraktometern (AED) oder an Image-Plate Detector System Diffraktometern (IPDS) aufgenommen und mit den Programmen SHELXS-86 [52] und SHELXL-93 [53] für die Strukturbestimmung bzw. -verfeinerung verarbeitet.

2.8.3 CSD-NUMMERN

Zusätzliche Daten einiger in dieser Arbeit bestimmter Kristallstrukturen sind beim Fachinformationszentrum in Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, deponiert worden. Sie können dort unter Angabe der CSD-Nummer abgerufen werden.

2.9 CHEMIKALIENVERZEICHNIS

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten speziellen Chemikalien sind in der folgenden Tabelle 2-1 aufgeführt.

Tabelle 2-1 Verwendete spezielle Chemikalien.

Substanz	Hersteller	Artikelnummer
FeNO ₃	Fluka	44949
Ga ₂ O ₃	Fluka	48540
γ-Al ₂ O ₃	Merck	1095
H ₃ AsO ₄	Riedel-de Haën	11305
H ₃ PO ₄	Merck	573
LiCl	Riedel-de Haën	13013
Na ₂ SiO ₃	Riedel-de Haën	13726
NaBr	Fluka	71330
NaCl	Riedel-de Haën	31434
NaCO ₃	Merck	6398
NaHCO ₃	Riedel-de Haën	31437
NaNO ₂	Merck	6549
NaNO ₃	Fluka	71758
NaOH	Merck	6495
SiO ₂	Merck	657
ZnCl ₂	Riedel-de Haën	31650
ZnNO ₃	Riedel-de Haën	14436

3 ZINKPHOSPHATISCHE UND ZINKARSENATISCHE VERBINDUNGEN

Zinkphosphat- und Zinkarsenat-Verbindungen sind durch ihre vorwiegend aus Tetraedern aufgebauten dreidimensionalen Gerüststrukturen und den daraus resultierenden Ähnlichkeiten zu den Zeolithen interessant. Es zeigt sich, daß in dieser Verbindungsgruppe eine reiche Strukturvielfalt existiert. Neben einer ständig wachsenden Zahl von neuen Strukturen sind einige Analoge zu den Zeolithen bekannt, z. B. zum Zeolith A [55, 56] und X [57], sowie ein Zinkphosphat mit Cancrinitstruktur [58]. Der hier zur Diskussion stehende ZnPO-Sodalith, $\text{Na}_6[\text{ZnPO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$, wurde 1991 erstmals von Nenoff u.a. [59] zusammen mit dem Zinkarsenat-Analogon dargestellt. Letzterer weist den größten Käfig von allen bisher dargestellten Hydrosodalithphasen auf. Durch leichte Abwandlung der Synthese von ZnPO-Sodalith (intensives Rühren der Reaktionsmischung) gelang Rajic u.a. [60, 61] die Darstellung einer neuen hexagonalen Phase ZnPO-Hex, bei der Hopeit als Vorstufe (*precursor*) dient. In dieser Phase kann bis zu 30% des Zn durch tetraedrisch koordiniertes Co ersetzt werden (ZnCoPO-Hex). Die Struktur enthält 6-Ringkanäle in der [001]-Richtung, in denen Natriumkationen und Wassermoleküle eine Helix bilden. Eine ähnliche Templatanordnung findet sich im VPI-5 [62], wo Wassermoleküle innerhalb der 18-Ringkanäle in Form einer dreifachen Helix angeordnet sind.

ZnPO-Verbindungen werden aus Gelen bei deutlich mildereren Bedingungen und in einem viel breiteren pH-Bereich dargestellt als Alumosilikate/-phosphate [63]. Die Synthesen finden bei -20°C bis 100°C in PP- oder Teflonbehältern über die Dauer von mehreren Stunden bis zu einigen Tagen statt. Das reaktive Gel bzw. der Niederschlag wird dazu durch schnelles Mischen zweier homogener Lösungen der Reagentien dargestellt; aufgrund der hohen Löslichkeit von Natriumphosphaten bei allen pH-Werten muß ein Überschuß von Na^+ und PO_4^{3-} eingesetzt werden. Die Produkte sind zunächst amorph, kristallisieren aber (im Vergleich mit Alumosilikaten) sehr schnell aus, was an der größeren Löslichkeit der Edukte liegen dürfte [63]. Der Bildungsmechanismus dieser Verbindungen ist noch nicht geklärt. Einen Hinweis könnten die Untersuchungen von Feng u.a. [64] an unterbrochenen (ZnPO PPZ^{1-} : Zinkphosphat mit einfach protoniertem Piperazin) und aufgeweiteten (ZnPO PPZ^{2-} : Zinkphosphat mit zweifach protoniertem Piperazin) Sodalith-Käfigstrukturen geben. Die Symmetrie der Templatmoleküle scheint hier eine strukturdirigierende Rolle zu spielen, wobei die Symmetrieinformation hauptsächlich durch Gast-Gerüst-Wasserstoffbindungen übertragen wird. Die Phasenreinheit der Produkte ist in starkem Maße abhängig von der genauen Einhaltung der Synthesebedingungen, da die Höhe des Wasseranteils in der Reaktionsmischung, die Heizzeit, die Ionenverhältnisse und die Homogenität der Lösung vor der Reaktion, insbesondere aber der pH-Wert, eine kritische Rolle spielen [55, 63, 65]. Bei sehr niedrigen pH-Werten ($\text{pH} < 1$) entsteht die gut untersuchte Phase Hopeit $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ [63], und bei sehr hohen pH-Werten ($\text{pH} > 13,5$) wird sogar nur ZnO

wiedergewonnen, sowohl Na^+ als auch PO_4^{3-} bleiben in Lösung. Harrison u.a. [66] weisen darauf hin, daß die kinetische Kontrolle eine wichtige Rolle bei der Synthese von mikroporösen ZnPO-Verbindungen spielt. Gier u.a. [63] erhielten verschiedene wasserhaltige ZnPO-Phasen nur mit Na^+ als Gegenkation, indem sie neben dem Mischungsverhältnis auch den pH-Wert der Lösung und die Reaktionstemperatur variierten. Dazu gehören das $\text{NaZnPO}_4(\text{H}_2\text{O})$ mit einem chiralen Gerüst [67]; solche Molekularsiebe könnten neue Möglichkeiten für die enantioselektive Synthese eröffnen. Außerdem erhielten sie Strukturen mit kleinen oder großen Ringen, z. B. die Schichtstruktur $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$ [65] mit 3-Ringen und das $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ mit 10-Ringen. Sogar eine ganze neue Familie Zinkphosphat/arsenat-Phasen mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}_3\text{Zn}_4\text{O}(\text{XO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{P}, \text{As}$; $n = \sim 3.5-6$) wurde gefunden [66]. Sie zeichnet sich durch eine gute thermische Stabilität sowie durch für mikroporöse Substanzen ungewöhnliche OZn_4 -Zentren aus. Diese Zentren treten sonst in dichten zinkhaltigen Substanzen auf, sie sind aber auch bekannt vom $\text{ZnO}_4[\text{BO}_2]_6$ (Sodalithstruktur aus Bor und Sauerstoff mit OZn_4 im Käfigzentrum [68]).

Zinkarsenatische Verbindungen erregen in neuerer Zeit ebenso das Interesse der Wissenschaft [66, 69, 70] wie Arsenate, die andere zweiwertige Nebengruppenelemente enthalten; z.B. [71, 72]. Poröse Strukturen spielen hier im Hinblick auf dieses Kapitel eine besondere Rolle. So sind in diesem Bereich der natriumhaltigen Substanzen unterschiedliche Verbindungen bekannt, wie z.B. $\text{Na}_6\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_3$ [73, 74], $\text{Na}_8[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ [59, 75], $\text{NaZnAsO}_4(\text{I})$ [76], $\text{NaZnAsO}_4(\text{II})$ [77] und $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ [78, 79]. Von einigen dieser Verbindungen wird hier berichtet werden. Sie besitzen Zink- und Arsenatome in tetraedrischer Sauerstoffkoordination, die in der Regel kantenverknüpft sind und mehr oder weniger große Hohlräume bilden. Die darin enthaltenen Natriumatome besitzen dagegen immer eine oktaedrische Koordination von Sauerstoffatomen. Die mittleren Bindungsabstände für die Zink-Sauerstoff und Arsen-Sauerstoff Bindungen liegen im Bereich um 197 pm (Zn) bzw. 168 pm (As) [59, 79].

3.1 SODALITHE

3.1.1 NATRIUM-ZINKPHOSPHAT-HYDROSODALITH

Wie bei den allgemeinen Synthesebedingungen beschrieben, wurden die Synthesen dieser Verbindung unter sehr einfachen hydrothermalen Bedingungen in Polyethylenflaschen durchgeführt. Im Unterschied zum Alumosilikat-Sodalith wird ZnPO_4 -Sodalith bei deutlich niedrigeren Temperaturen dargestellt. Die in der Literatur beschriebene Synthese [55] war für Frau Dr. F. Pietsch, die im Rahmen ihrer Dissertation [80] den Zinkphosphat-Sodalith hergestellt hat, gut nachvollziehbar. Für die Synthese wurde eine Gesamtzusammensetzung von $1,75 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ ZnO} : 0,625 \text{ P}_2\text{O}_5 : 170 \text{ H}_2\text{O}$ verwendet. Während der Reaktion erhält man bei $\text{pH} = 7,5$ nach 12 h bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (ohne Änderung des pH-Wertes) ein mikrokristallines Pulver. Das Produkt ist phasenreiner ZnPO_4 -Sodalith, der in verdünnter Säure leicht löslich ist. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen Aggregate aus recht gleichmäßigen, plättchenförmigen Partikeln. Letztere sind etwa $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ groß und weisen abgerundete Kanten auf. Ein IR- sowie ein Raman-Spektrum des reinen ZnPO_4 -Sodaliths sind in Abbildung 3-1 und Abbildung 3-2 dargestellt. Sie sind typisch für diese Art von Verbindungen und zeigen im IR Absorption im Bereich von 3200 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} , die auf OH-Schwingungen des durch die Bande bei 1650 cm^{-1} absorbierenden Wassers der Struktur hervorgerufen werden. Bei noch niedrigeren Wellenzahlen erkennt man deutlich die stärksten Banden des Spektrums, welche durch T-O-T (T = Tetraederkationen) und O-T-O Schwingungen hervorgerufen werden, gefolgt von weiteren Gerüstschwingungen, die zum Teil mit dem in der Struktur enthaltenen Natrium im Zusammenhang stehen.

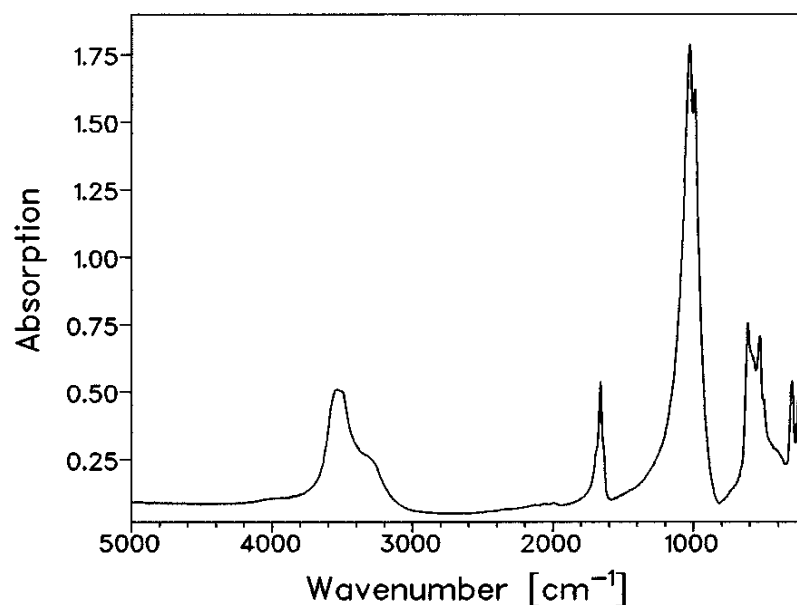


Abbildung 3-1 IR-Spektrum eines ZnPO_4 -Sodaliths [80].

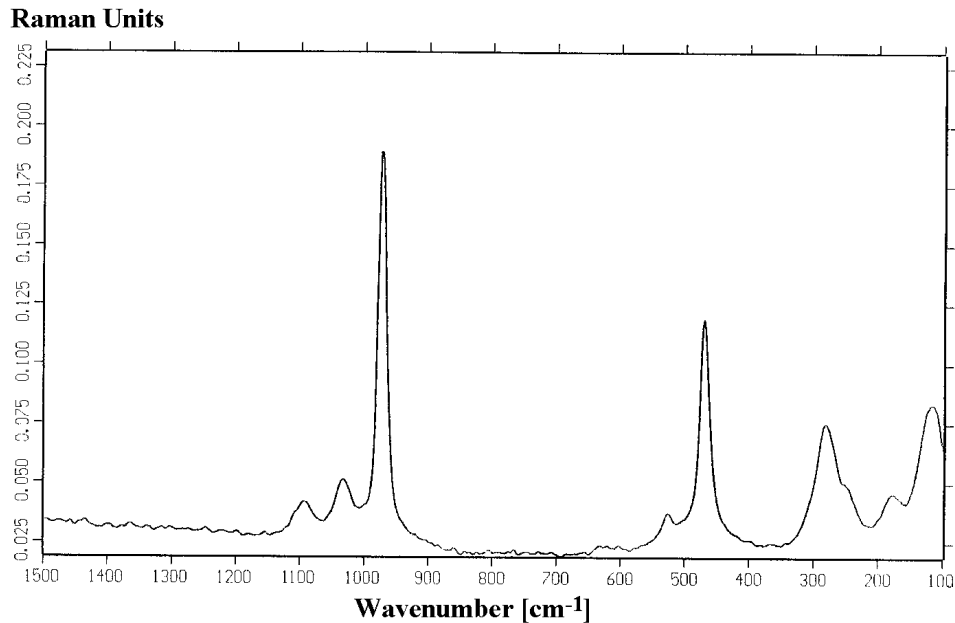


Abbildung 3-2 Ramanspektrum eines ZnPO_4 -Sodaliths [80].

Während der Synthese werden angebotene Anionen (z.B. Cl^- , Br^- , I^-) im Unterschied zum Alumosilikat-Sodalith, auch bei einem hohen Anionenüberschuß, nicht in den Käfig integriert [63]. Berechnungen von Watkin u.a. [81] zeigen, daß sich das ZnPO_4 -Gerüst verzerren müßte, um z. B. ein Chloridanion aufzunehmen. Obwohl die dafür berechnete Verzerrung nicht übermäßig groß ist, wird sie im Experiment nicht beobachtet. Man muß allerdings berücksichtigen, daß im Vergleich zu anderen Sodalithen das Gerüst des ZnPO_4 -Sodaliths bereits deutlich verzerrt ist. Eine weitere Verzerrung wird dann zu einer Destabilisierung der Struktur führen (wie dies die Einlagerung von Anionen in die β - Käfige mit sich bringt).

Das Röntgenbeugungsdiagramm eines Zinkphosphat-Sodaliths wurde in Transmission aufgenommen. Mit den so erhaltenen Daten wurde die Struktur verfeinert (s. auch [82]). Als Startwerte dienten die von Nenoff u.a. [59] beschriebenen Strukturparameter. Die Verfeinerung führte zu einem $R_F = 0.009$ (Raumgruppe $P\bar{4}3n$: 11 variable Strukturparameter, 48 Strukturparameter, $R_P = 0.034$, $R_{WP} = 0.052$) sowie zu einer Gitterkonstante von $a = 882,85(1)$ pm. Dies bestätigt bei gleichzeitiger Verbesserung die frühere Arbeit [59]. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Abbildung 3-3 sowie Tabelle 3-1 und Tabelle 3-2 wiedergegeben.

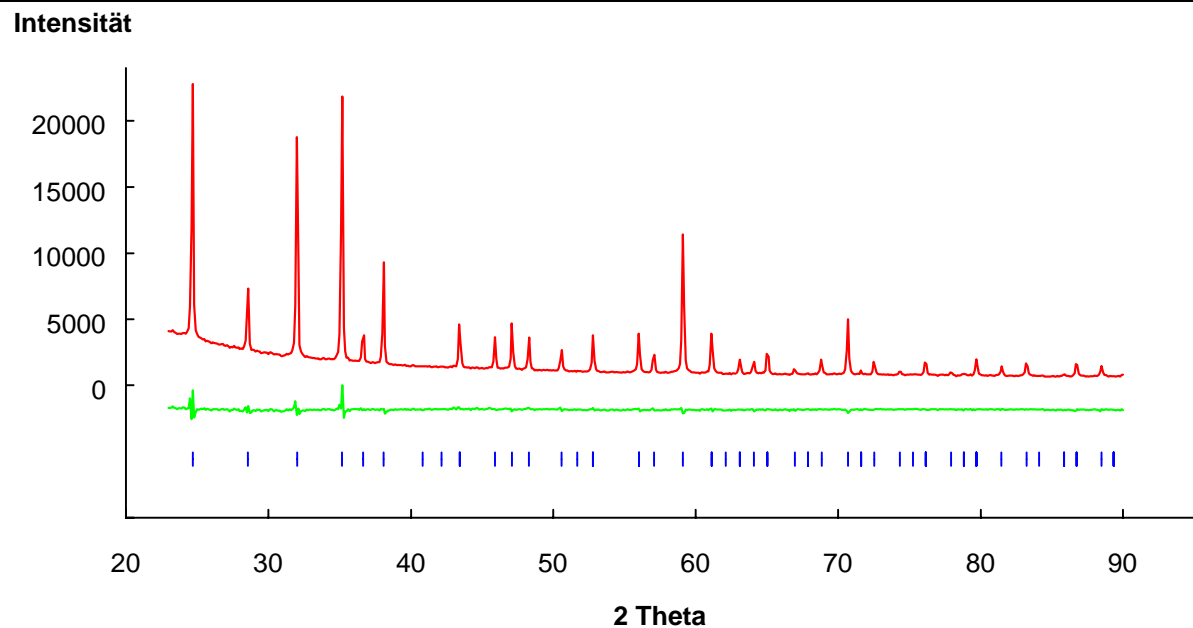


Abbildung 3-3 Pulverdiagramm von $\text{Na}_6[\text{ZnPO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$. Neben dem gemessenen Beugungsdiagramm (rot) sind die Differenzkurve (grün) und die Reflexlagen (blau) dargestellt.

Tabelle 3-1 Atomparameter von $\text{Na}_6[\text{ZnPO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$.

Atom	P43n	Besetzung	x	y	z	B [10^{-4}pm^2]
Na	8e	0,75	0,140(4)	0,140	0,140	3,5(18)
Zn	6d	1,00	0,25	0	0,5	0,7(3)
P	6c	1,00	0,25	0,5	0	0,7(4)
O(1)	24i	1,00	0,153(3)	0,412(3)	0,117(3)	1,5(8)
O(2)	8e	1,00	0,372(4)	0,372	0,372	1,3(19)

Tabelle 3-2 Interatomare Abstände [pm] im $\text{Na}_6[\text{ZnPO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$.

Na	3 O(2)	237(4)	O(1)	1 P	155(4)
	3 O(1)	241(8)		1 Zn	196(4)
Zn	4 O(1)	196(4)		1 Na	241(8)
P	4 O(1)	155(4)		3 O(1)	260(7)
			O(2)	3 Na	237(4)

Der ZnPO_4 -Sodalith $\text{Na}_6[\text{ZnPO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ ist isotyp zum alumosilikatischen Hydrosodalith $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ [26]. Das Strukturgerüst besteht aus streng alternierend angeordneten ZnO_4 - und PO_4 -Tetraedern ($\text{Zn/P} = 1$). Die drei Natriumkationen sind in dem

durch diese Tetraeder gebildeten β - Käfig statistisch fehlgeordnet. Sie sind jeweils von je drei Sauerstoff-Gerüstatomen sowie drei Wassermolekülen verzerrt oktaedrisch koordiniert, so daß eine würfelförmige Anordnung entsteht, die sich formal als $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$ beschreiben läßt (Abbildung 3-4).

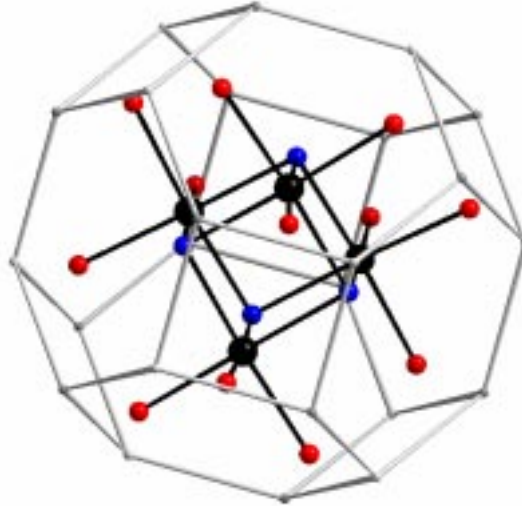


Abbildung 3-4 Anordnung der Wassermoleküle und Natriumkationen (schwarz) im β - Käfig des ZnPO_4 -Sodaliths (rot: Gerüstsaurestoff, blau: Wassermolekülsaurestoff; nach [59]).

3.1.2 NATRIUM-ZINKARSENAT-HYDROSODALITH

Die Synthese von $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ gelang durch Reaktion von 47 mmol ZnCl_2 gelöst in 60 ml Wasser, 94 mmol H_3AsO_4 und 1,9 mol NaOH als 2N Lösung in einem Polypropylenbehälter bei 80°C. Die vollständige Umsetzung bei einem pH-Wert von ca. 10 dauert bei diesen Bedingungen ungefähr drei Tage (also wesentlich länger als bei der analogen Phosphorverbindung). Das so erhaltene feinkristalline Pulver wurde nach dem Waschen mit destilliertem Wasser (teilweise mit Aceton) bei ebenfalls 80 °C getrocknet.

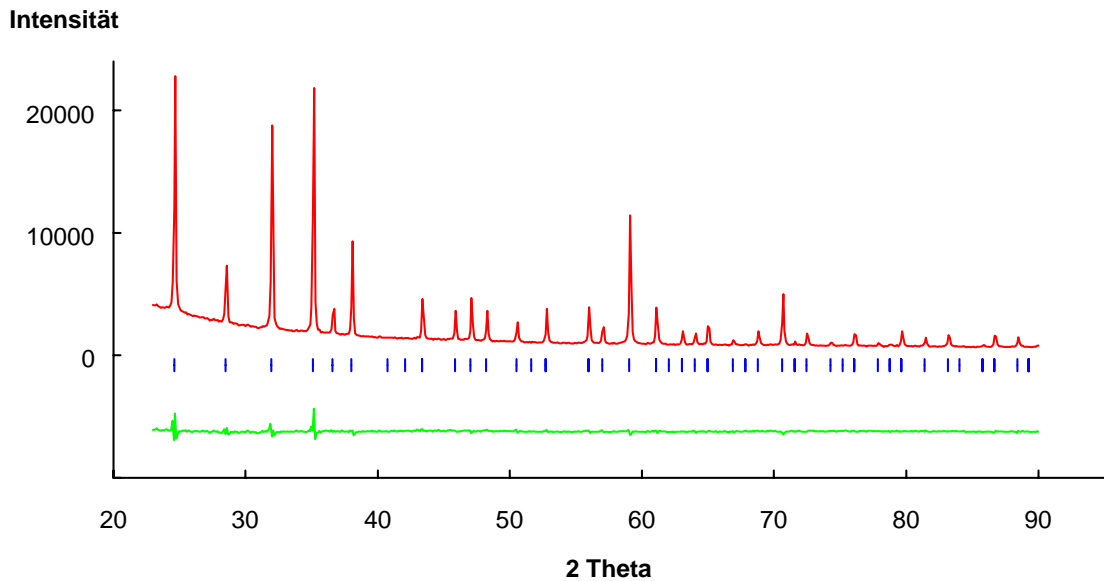
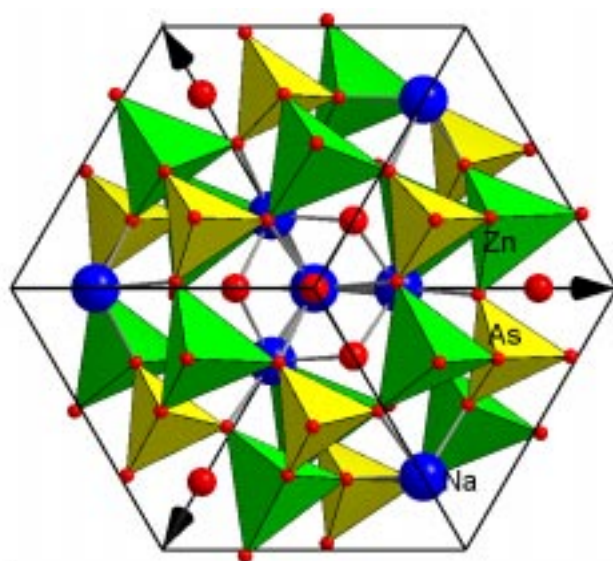
Erste Strukturuntersuchungen wurden von Nenoff u.a. [59] durchgeführt. Sie erreichte dabei nur einen Restwert von 7%. Die Kristallstruktur des Natriumzinkarsenat-Hydrosodaliths $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ konnte nun an Hand von Röntgenpulverdiffraktometerdaten erstmals zu einem $R_I = 0,02$ verfeinert werden (Tabelle 3-3). Die Messung der Daten erfolgte in Transmission (Abbildung 3-5). Die Struktur des Sodaliths wurde in diesem Fall mit dem Rietveld-Programm RIETAN [83] berechnet. Dabei konnten die von Nenoff u.a. [59] in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ erhaltenen Strukturdaten (Tabelle 3-4, Abbildung 3-6) bestätigt werden. Es zeigte sich jedoch, daß trotz Verbesserung des R-Wertes um fast 5% die Standardabweichungen eine Zehnerpotenz größer sind. Die am Pulverdiffraktometer bestimmte kubische Gitterkonstante mit $a = 903,1(1)$ pm (903,0 pm [59]) ist etwas größer als der an Hand von Guinier-Filmdata bestimmte Wert von 901,51(7) pm.

Tabelle 3-3 Kristallographische- und Röntgendaten von $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$

Formelgewicht	1507,7
Raumgruppe	$P\bar{4}3n$ (Nr. 218)
a [pm] (Guinier)	901,51(7)
V [nm ³]	0,7326
Anzahl der Formeleinheiten Z	2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	3,38
$\theta/2\theta$ Abtastung	$20^\circ < 2\theta < 90^\circ$
Anzahl der Datenpunkte	3500
Variable Positionsparameter	10
Restwert (Profil)	$R_P = 0,057$
Gewichteter Restwert (Profil)	$R_{WP} = 0,087$
Restwert (Intensitäten)	$R_I = 0,019$
Restwert (Strukturfaktoren)	$R_F = 0,010$

Tabelle 3-4 Atomparameter von $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$.

	$P\bar{4}3n$	Besetzung	x	y	z	B [10^{-4}pm^2]
Na	8e	0,78(7)	0,136(5)	0,136	0,136	0,9(21)
Zn	6d	0,97(3)	0,25	0	0,5	0,8(4)
As	6c	1,03(4)	0,25	0,5	0	0,3(3)
O	24i	0,96(7)	0,149(4)	0,406(4)	0,123(4)	2,2(10)
H_2O	8e	1,03(5)	0,368(8)	0,368	0,368	4,1(38)

Abbildung 3-5 Pulverdiagramm von $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$. Dargestellt sind das gemessene Spektrum (oben), die Differenzkurve (unten) und die Reflexlagen (senkrechte Striche).Abbildung 3-6 Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ entlang der Raumdiagonale.

IR-spektroskopische Untersuchungen von $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ wurden an Pulverproben unter getrockneter Luft durchgeführt (Abbildung 3-7). Das Spektrum zeigt die Gerüstschwingungen der AlO_4 - und ZnO_4 -Tetraeder im Bereich $100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Zwischen ~ 3000 und 3600 cm^{-1} findet man die aus dem Kristallwasser resultierenden OH-Streckschwingungen mit zusätzlichen Banden für Wasserstoffbrückenbindungen. Banden zwischen 2800 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} sind auf Reste von Aceton zurückzuführen, mit dem die Substanz gewaschen wurde. Die für Wasser typische Knickschwingung bei 1663 cm^{-1} weist eine Schulter auf, die auf zwei kristallographisch unterschiedliche Wasserpositionen schließen läßt. Die Verfeinerungen von zwei unterschiedlichen Wasserlagen mit gekoppelten Multiplizitäten an Hand der gemessenen Röntgenpulverdiffraktometerdaten führten allerdings zu keiner eindeutigen Aufspaltung.

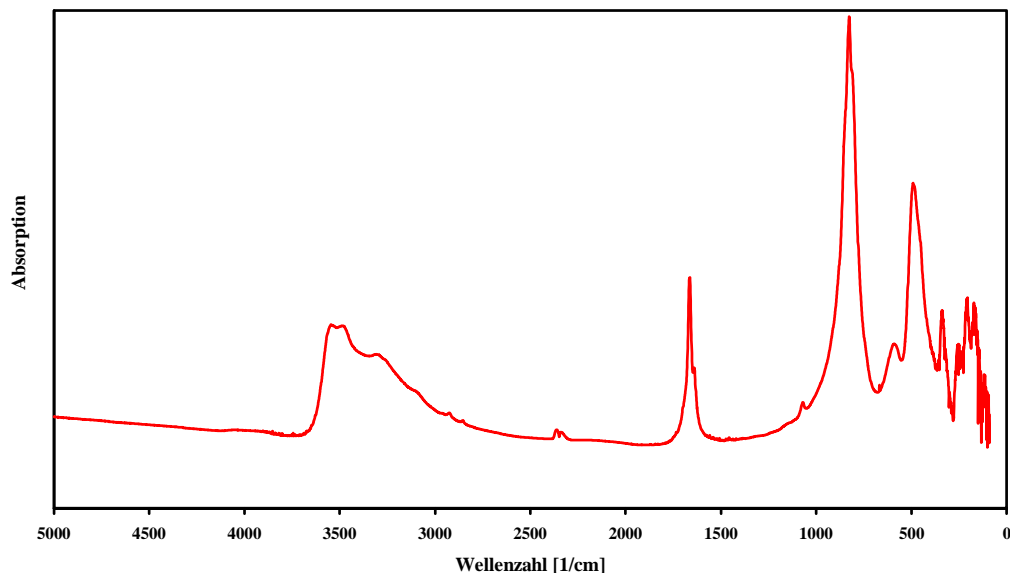


Abbildung 3-7 IR-Spektrum von $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$.

Thermogravimetrische Untersuchungen zeigen, daß $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ zwischen $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und $250 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Abgabe des Kristallwassers und Bildung einer hexagonalen Struktur eine Phasenumwandlung durchläuft [76, 59]. Die temperaturabhängigen Daten wurden an einem Pulverdiffraktometer mit Bragg-Brentano Geometrie unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, eines Sekundärmonochromators und eines Szintillationszählers gemessen (Abbildung 3-8). Die Meßzeit pro Beugungsdiagramm von $28,7^\circ - 32,4^\circ 2\theta$ betrug ca. 1 Stunde. Die Auswertung der Daten zeigt, daß die Phasenumwandlung bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ einsetzt und bei $195 \text{ }^\circ\text{C}$ vollständig abgelaufen ist. Bei $192 \text{ }^\circ\text{C}$ hat der (310) Reflex von $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ die gleiche relative Intensität wie der (112) Reflex der hexagonalen Phase (Schnittpunkt der Intensitätskurven der kubischen und hexagonalen Phase in Abbildung 3-9).

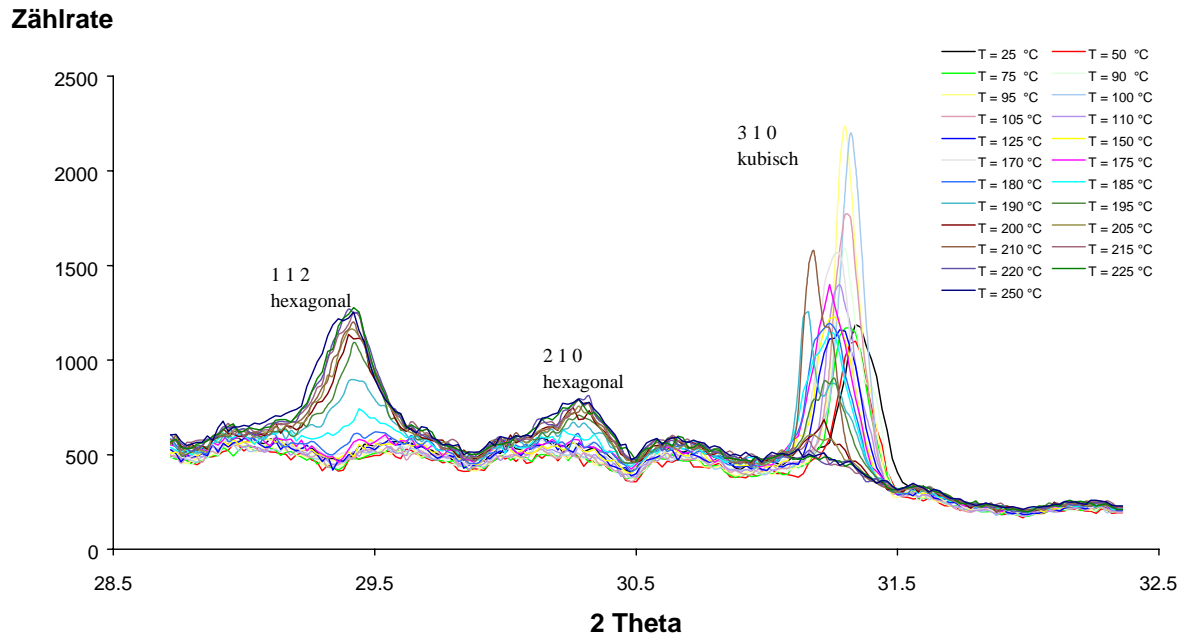


Abbildung 3-8 Pulverspektren von $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$. Es sind die temperaturabhängigen Spektren im Bereich von $28,7 < 2\theta < 32,4$ in den angegebenen Einfärbungen gezeigt.

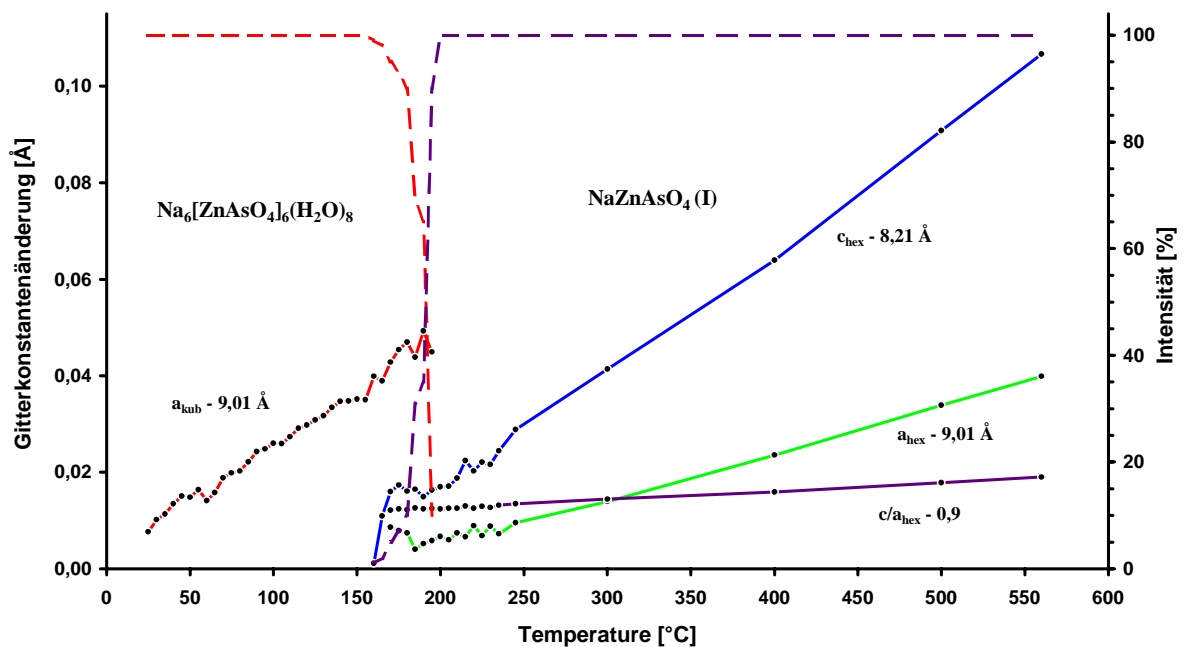


Abbildung 3-9 Temperaturabhängigkeit der Phasenumwandlung von $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ zur Phase $\text{NaZnAsO}_4(\text{I})$ [76]. Es sind die Gitterkonstantenänderungen der kubischen und hexagonalen Phase sowie die relativen Intensitätsänderungen gezeigt.

Ein entscheidender Parameter für diese Phasenumwandlung steht dabei anscheinend in enger Beziehung mit der Metrik der Strukturen. Wie aus Abbildung 3-9 zu entnehmen ist und wie es für eine normale thermische Ausdehnung einer Verbindung zu erwarten ist, nimmt die Gitterkonstante des Sodaliths mit steigender Temperatur zu. Bei ungefähr 905 pm setzt dann die Bildung der hexagonalen Phase $\text{NaZnAsO}_4(\text{I})$ (Abbildung 3-10) ein (mit einer a-Gitterkonstante, die etwa genauso groß ist wie die des Sodaliths bei Raumtemperatur). Diese Verbindung entspricht einer entzerrten, entwässerten Sodalithstruktur in einer Aufstellung entlang der kubischen (111)- Achse. Die Entzerrung führt zu einer deutlichen Verminderung der c-Gitterkonstante auf ca. 820 pm ($a = 900,5(2)$ pm und $c = 816,1(2)$ pm bei 25 °C [76]).

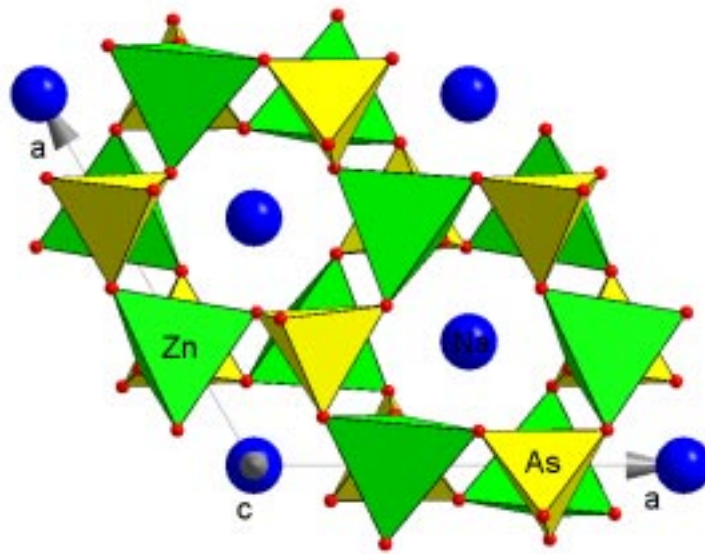


Abbildung 3-10 Darstellung der Struktur von $\text{NaZnAsO}_4(\text{I})$ [76].

Auch diese Verbindung expandiert bei weiterem Aufheizen. Die kritische Temperatur ist hier bei ca. 550 °C erreicht [76]. Diesmal beträgt die hexagonale a-Gitterkonstante etwa 905 pm. Würde man diese hexagonale Zelle orthorhombisch aufstellen, erhielte man eine Zelle von $a \approx 905$ pm, $b \approx 1568$ pm und $c \approx 830$ pm. Diese Überlegung ist wichtig für den nächsten Reaktionsschritt. Die Struktur von $\text{NaZnAsO}_4(\text{I})$ wandelt sich in $\text{NaZnAsO}_4(\text{II})$ [77] um. Diese Verbindung ist monoklin mit $a = 895,1(1)$ pm, $b = 820,85(9)$ pm, $c = 1569,9(2)$ pm und $\beta = 90,15(1)^\circ$. Dies entspricht nahezu der orthorhombischen Aufstellung der hexagonalen Zelle. Allerdings ist die expandierte hexagonale c-Gitterkonstante wieder auf den Wert ihrer Bildung (ca. 820 pm) zurückgegangen, was darauf hindeutet, daß dieser Abstand für das Zinkarsenat-Gerüst besonders günstig ist. Gleichzeitig hat sich die a-Gitterkonstante verkürzt, was dazu führt, daß der Winkel zwischen a-Achse und c-Achse nicht mehr exakt 90° beträgt, sondern minimal verzerrt wird. Die entstandene Struktur wurde bereits von Andratschke u.a. [77] aus den Oxiden synthetisiert und bestimmt (Abbildung 3-11). Sowohl $\text{NaZnAsO}_4(\text{I})$ als auch $\text{NaZnAsO}_4(\text{II})$ sind nach ihrer Bildung abschreckbar und bei

Raumtemperatur anschließend stabil. $\text{NaZnAsO}_4(\text{I})$ läßt sich darüber hinaus durch hydrothermale Umsetzung bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ mit Wasser wieder in den Sodalith überführen [76], bei der Phase $\text{NaZnAsO}_4(\text{II})$ ist dies nicht mehr möglich. Ein graphische Zusammenfassung dieser Ergebnisse ist in Abbildung 3-12 gegeben.

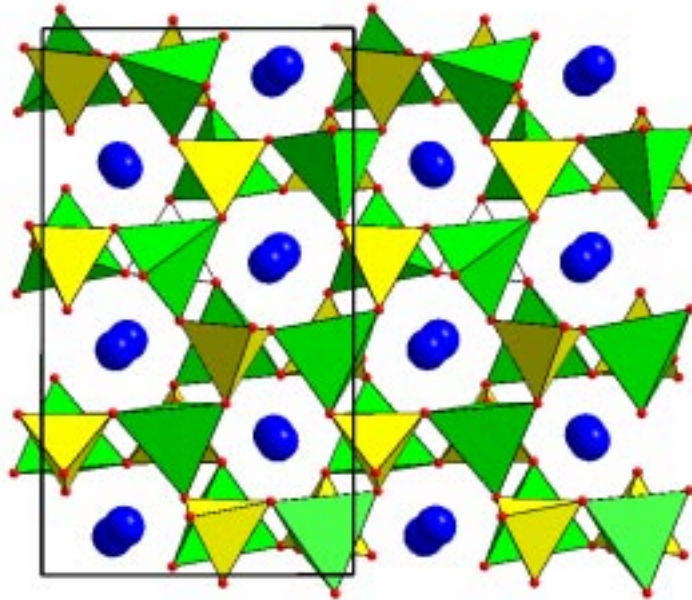


Abbildung 3-11 Darstellung der Struktur von $\text{NaZnAsO}_4(\text{II})$ [77].

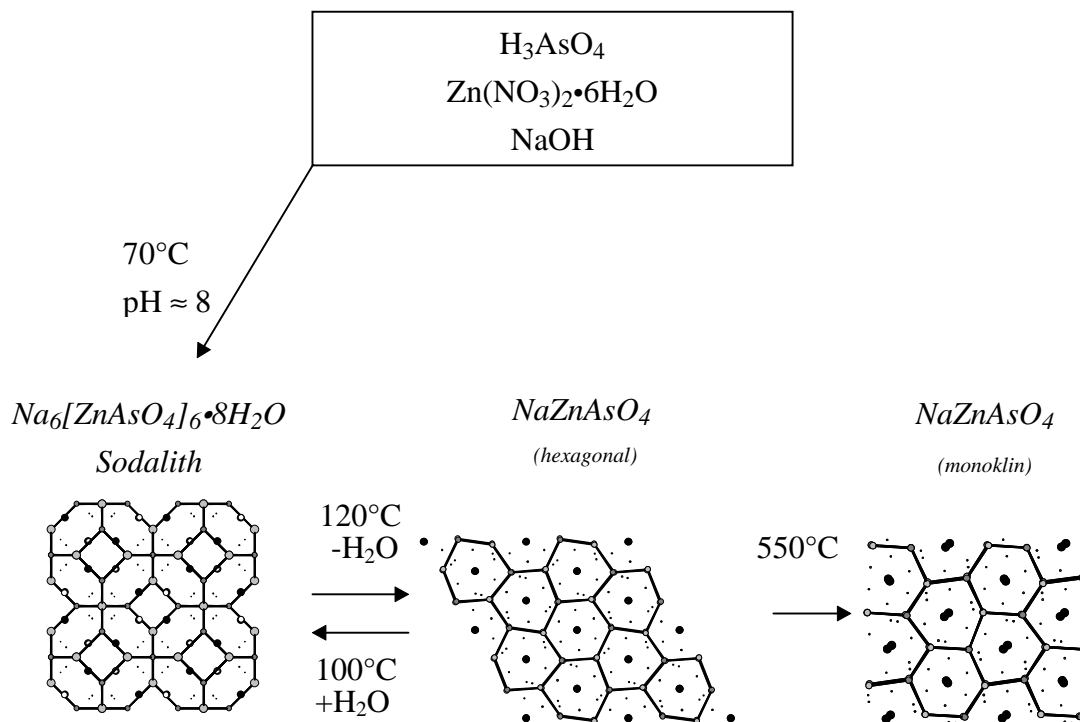


Abbildung 3-12 Synthese und Umwandlungsreaktionen des Zinkarsenat-Hydrosodaliths.

3.2 CANCRINITE

3.2.1 ZINKPHOSPHAT- UND HYPOTHETISCHER ZINKARSENAT-CANCRINIT

Die Synthese und Kristallstruktur eines Cancrinites, welcher Zink und Phosphor als Gerüstionen enthält, wurde 1994 von Yukubovich u.a. [84] beschrieben. Die Autoren geben für die chemische Zusammensetzung die Formel $(\text{Cs}/\text{K})_2\text{Na}_{1,1(1)}\text{Fe}_{1,0(1)}[\text{ZnPO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_{6,3(2)}$ an. Die dabei gefundenen Gitterkonstanten von $a = 1249,2(6)$ pm und $c = 499,9(1)$ pm sind deutlich kleiner als die des im folgenden beschriebenen Zinkphosphat-Cancrinites, welcher dankenswerter Weise von Frau Dr. A. Bieniok (Institut für Mineralogie, Universität Frankfurt) zur Verfügung gestellt wurde. Mit Hilfe der Guinier-Methode wurden dafür die Zellparameter von $a = 1278,0(2)$ und $c = 506,66(7)$ pm bestimmt. Dieses Material wurde allerdings mit sauberem CsF in einem mit Teflon ausgekleideten Autoklav hergestellt, woraus ein Produkt resultierte, welches die chemische Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Na}_6[\text{ZnPO}_4]_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5$ hat [85]. Bei dieser Verbindung findet man die Cäsiumatome in den ϵ -Käfigen, welche weiterhin zwei Wassermoleküle um die dreizählige Achse angeordnet, enthalten. Die Natriumatome befinden sich zusammen mit den Hydroxylgruppen und weiteren Wassermolekülen in den Kanälen der Struktur. Aufgrund der engen Verwandtschaft der Verbindung mit den Sodalithen sollte man deshalb annehmen, daß es möglich ist, eine analoge Zinkarsenat-Verbindung zu synthetisieren (Abbildung 3-13). Allerdings konnten hier die richtigen Synthesebedingungen noch nicht gefunden werden (vergl. Kapitel 3.7). Wie bei allen Synthesen von Zinkarsenat-Verbindungen liegen die Probleme in der richtigen Kombination von pH-Wert, Temperatur, Templatkonzentration und vor allen Dingen der Wasserkonzentration. Es wird allerdings erwartet, daß die im folgenden Kapitel beschriebene Schichtstruktur langfristig einen Zugang zur Cancrinit-Synthese mit Zink- und Arsentetraedern darstellt.

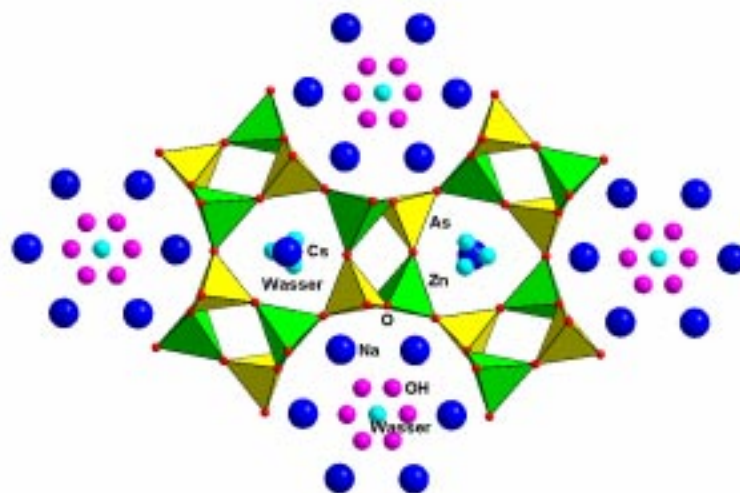


Abbildung 3-13 Hypothetischer Zinkarsenat-Cancrinit, abgeleitet von den Strukturdaten der entsprechenden Zinkphosphat-Verbindung [85].

3.3 SCHICHTSTRUKTUR

3.3.1 NATRIUM-ZINKARSENAT-SCHICHTSTRUKTUR

Für die Synthese von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ wurden 47 mmol ZnCl_2 , gelöst in 60 ml Wasser, mit 94 mmol H_3AsO_4 und 1,9 mol NaOH als 2N Lösung in einem Polypropylenbehälter bei 80°C zur Reaktion gebracht. Die vollständige Umsetzung bei einem pH-Wert von ca. 6,5 dauert bei diesen Bedingungen ungefähr zwei Tage. Die Bildung dieser Phase unterscheidet sich von der Sodalithsynthese (Kapitel 3.1.2) also nur durch die Variation des pH-Wertes. Einkristalle wurden dadurch erhalten, daß man das Reaktionsgel bei 80°C so lange erwärmte, bis die überstehende Lösung verdampft war. Sie bildeten sich auf der Oberfläche des pulverigen Rückstandes. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung dieser Kristalle (Abbildung 3-14) zeigte keine Verunreinigungen schwerer als Natrium.

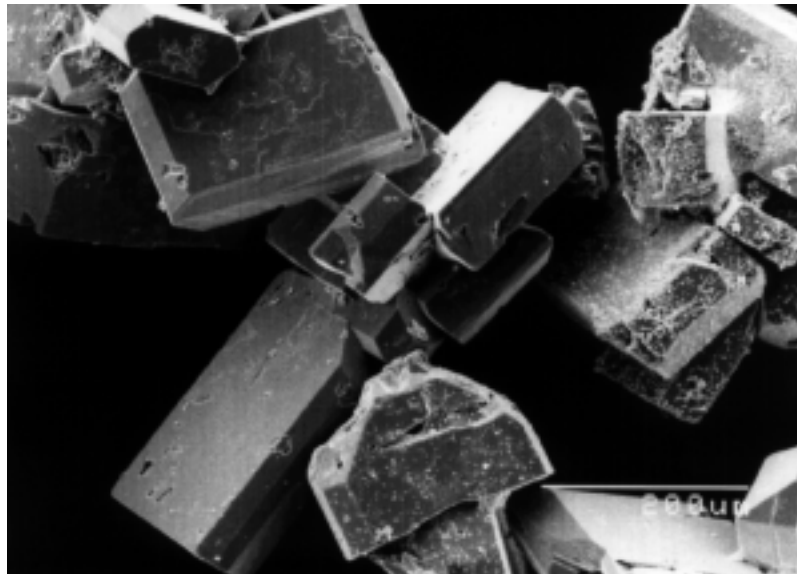


Abbildung 3-14 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ Kristallen [79].

Die triklinen Gitterkonstanten konnten aus den Guinier Pulverdaten mit Hilfe des Programmes VISSER [86] ermittelt werden. Die nach der Verfeinerung erhaltenen Gitterkonstanten waren: $a = 561.08(3)$ pm, $b = 608.75(4)$ pm, $c = 795.15(5)$ pm, $\alpha = 86.64(1)^\circ$, $\beta = 88.74(1)^\circ$, $\gamma = 89.19(1)^\circ$, $V = 0.2710 \text{ nm}^3$. Um die richtige Indizierung der Beugungsreflexe zu gewährleisten, wurden Intensitätsberechnungen auf der Grundlage der hier beschriebenen Strukturdaten vorgenommen und diese mit den Intensitäten und den Indizierungen der Filmdaten verglichen (Tabelle 3-5).

Tabelle 3-5 Indizierte Röntgenbeugungsreflexe von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ^a [79].

h	k	l	$2\theta_o$	$2\theta_c$	I_o	I_c	h	k	l	$2\theta_o$	$2\theta_c$	I_o	I_c
0	0	1	11.14	11.14	vst	100	1	0	3	37.24	37.24	vw	1
0	1	1	17.85	17.85	vw	1	2	-1	1	---	37.28		1
0	1	-1	18.88	18.89	vw	1	2	1	-1	37.36	37.36	vw	1
1	0	1	19.17	19.17	st	25	2	0	2	38.90	38.90	vw	1
1	0	-1	19.55	19.56	st	29	1	2	2	39.29	39.30	m	8
1	1	0	21.40	21.40	w	2	2	0	-2	39.72	39.72	vw	1
0	0	2	22.37	22.39	w	2	1	-2	-2	40.02	40.02	m	7
1	1	1	23.62	23.62	w	1	1	-1	-3	---	40.10		1
1	-1	1	24.69	24.68	m	8	1	-1	3	---	41.02		2
1	1	-1	---	24.74		4	1	1	-3	41.46	41.46	w	4
1	0	2	27.25	27.23	st	34	1	-2	2	41.67	41.64	m	8
1	0	-2	27.81	27.79	st	27	1	2	-2	---	41.72		7
0	2	0	29.39	29.37	st	22	2	2	0	43.59	43.60	w	5
1	1	2	30.28	30.27	m	9	2	-2	0	44.20	44.19	w	5
0	2	1	30.86	30.87	m	18	2	2	1	44.52	44.50	vw	1
1	-1	-2	31.00	30.98	m	14	0	0	4	45.70	45.69	w	5
1	-1	2	31.74	31.75	w	3	2	2	-1	---	45.79		1
2	0	0	31.89	31.88	m	16	2	-2	1	46.00	46.00	vw	1
1	1	-2	32.02	32.04	w	5	1	2	3	46.65	46.64	w	4
0	2	-1	32.10	32.13	st	24	1	-2	-3	---	47.46		3
1	2	0	33.32	33.33	w	1	1	3	0	47.48	47.49	vw	1
2	0	1	33.64	33.64	m	8	1	-3	0	---	47.91		1
0	0	3	33.84	33.86	m	5	1	3	1	48.19	48.19	vw	1
2	0	-1	34.10	34.10	m	7	2	2	2	48.34	48.34	w	3
1	2	1	34.55	34.56	vw	1	1	-3	-1	48.78	48.78	vw	1
2	1	0	35.02	35.04	m	6	2	-2	-2	49.56	49.57	w	2
1	-2	-1	35.15	35.14	w	2	2	-1	-3	---	49.65		1
2	-1	0	35.39	35.39	w	6	1	-1	-3	---	49.65		1
0	2	2	36.14	36.14	w	5							

^a Die Positionen $2\theta_{\text{obs}}$ wurden nach der Guinier Methode an Pulverdaten mit $\text{CuK}\alpha_1$ Strahlung bestimmt. Aufgrund der großen Anzahl nicht beobachteter, sehr schwacher Reflexe sind nur solche mit $I_c \geq 1$ aufgeführt. Die Intensitäten wurden wie folgt abgeschätzt: sehr schwach, vw; schwach, w; mittel, m; stark, st; sehr stark, vst.

In pulveriger Form ist $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ weiß. Einkristalle sind farblos transparent und haben die Form von Plättchen (Abbildung 3-14). Sie können in der Plättchenebene, welche der kristallographischen (110) Ebene entspricht, leicht gespalten werden. Die Kristalle und auch das Pulver sind stabil an Luft, in Wasser und Säuren, können aber sehr leicht in verdünntem NH_3 gelöst werden.

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen mit einem SQUID Magnetometer an einer pulverisierten Probe von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ zwischen 20 K und 300 K bei einer magnetischen Flußdichte von 1 T und 2 T zeigten diamagnetisches Verhalten mit einer Suszeptibilität von $\chi = -0,987 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ bei 300 K. Bei 100 K wurde eine Suszeptibilität von $\chi = -0,929 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ gemessen. Dieser kleine Unterschied beruht wahrscheinlich auf den wasserhaltigen Schichten in $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Die Änderung der diamagnetischen Suszeptibilität bei wasserhaltigen Substanzen ähnlichen Aufbaus wurde schon früher beschrieben [87]. Die Summe der diamagnetischen Inkremente für Na^{1+} , Zn^{2+} , As^{5+} , O^{2-} und H_2O , welche aus den Daten von Weiss und Witte [87] berechnet wurden, ergeben eine diamagnetische Suszeptibilität von $\chi = -1,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$, was mit der gemessenen Suszeptibilität sehr gut übereinstimmt.

TG und DSC Untersuchungen wurden an 50 mg pulverisierter Probe von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ zwischen 295 K und 970 K mit einer Heizrate von 0,5 K/min durchgeführt. Dabei wurden bis 500 K fünf endotherme Signale bei 369(1) K, 391(1) K, 411(1) K, 426(1) K und 448(1) K gefunden (Abbildung 3-15). Insgesamt verlor die Probe in zwei Stufen 13,4(1) Gew.-% Wasser (theoretisch 13,7 Gew.-%). Wie man in Abbildung 3-15 erkennt, läuft fast

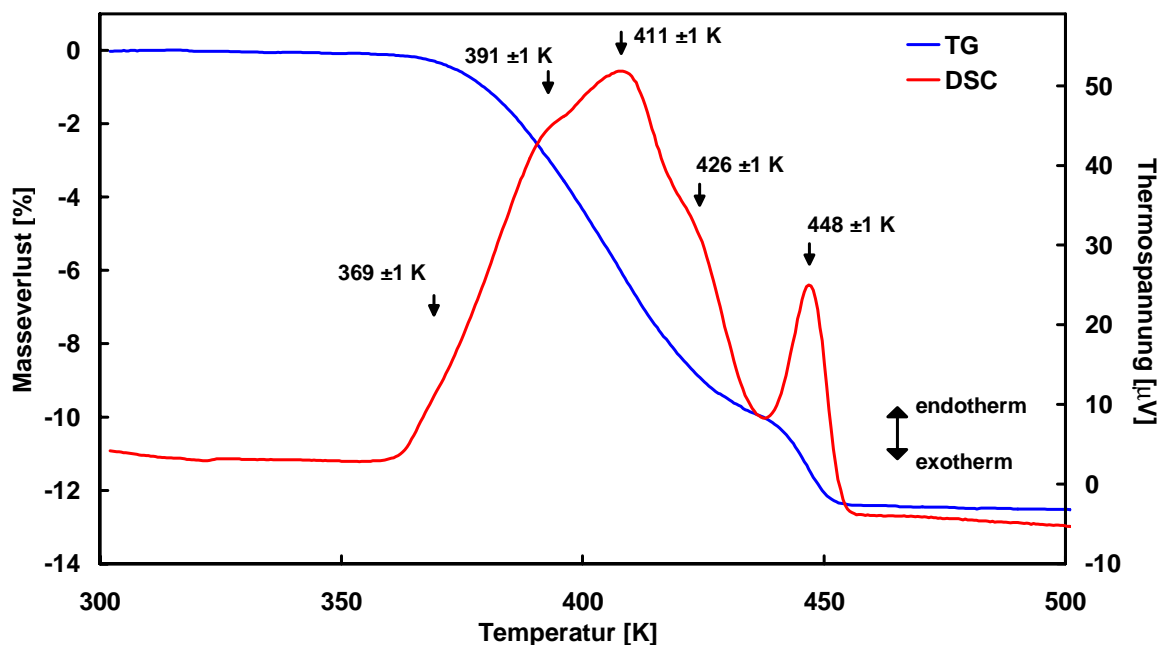


Abbildung 3-15 TG- und DSC- Messungen von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ [79].

die gesamte Gewichtsabnahme im Bereich zwischen 360 K und 460 K ab. Die Karl-Fischer Titration ergab einen Wasserverlust von 13,5(3) Gew.-%. Röntgenheizaufnahmen an einem Pulverpräparat bestätigen den durch die DSC bestimmten Wasserverlust in fünf Abbaustufen (Abbildung 3-16).

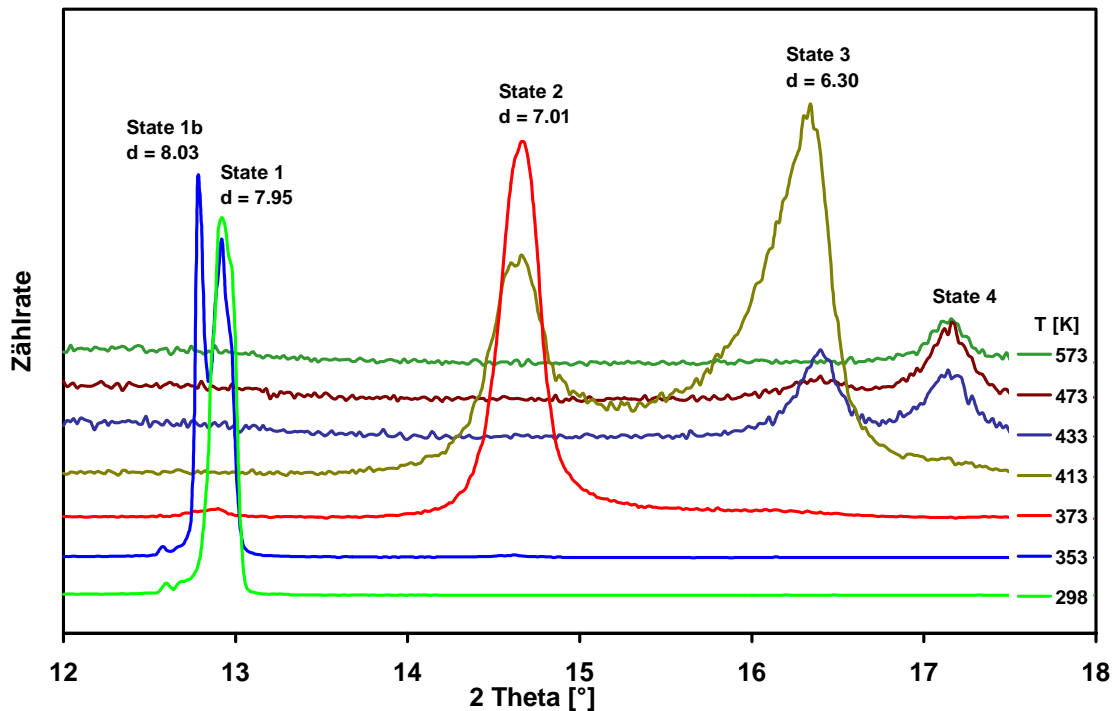


Abbildung 3-16 Röntgenographische Verfolgung der Umwandlung von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ bei steigenden Temperaturen an Luft in einem offenen System [79].

Pulverproben von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ wurden nach der Synthese IR-spektroskopisch untersucht und die einzelnen Absorptionsbanden analysiert (Tabelle 3-6). Um die Moden zu identifizieren, die dem Kristallwasser zuzuordnen sind, wurde eine Probe für zwei Tage bei 570 K an Luft geheizt und anschließend ein weiteres IR-Spektrum aufgenommen. Alle Absorptionsbanden im Bereich von 1200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} , die bei der geheizten Probe nicht mehr gefunden werden, sollten demnach Schwingungen aus H_2O , OH, OOH oder OHO Gruppen zuzuordnen sein (Abbildung 3-17). Absorptionsbanden im Bereich kleiner 1200 cm^{-1} lassen vermuten, daß die ZnO_4 und AsO_4 Tetraeder in der sich bildenden Struktur mehr oder weniger unverändert bleiben. Messungen an Einkristallen im polarisierten IR Strahl zeigen darüber hinaus die Anisotropie der Sauerstoff-Protonen Banden (Abbildung 3-18). Es ergeben sich deutliche Absorptionsbanden bei ca. 1400 cm^{-1} und im Bereich von 2200 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} . Nach Kubicki u.a. [88] können bei diesen Wellenzahlen Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Länge von $\approx 130\text{ pm}$ (1400 cm^{-1}) und $\approx 140 - 150\text{ pm}$ ($2200 - 2500\text{ cm}^{-1}$) abgeleitet werden, woraus sich O(Gerüst) - O(Wasser) Abstände von $\approx 280\text{ pm}$

Tabelle 3-6 IR Absorptionsbanden von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ nach der Synthese zusammen mit den Schwingungstypen und -species [79].

ν [cm^{-1}] ^a	Type	Species
3510 m (S)		
3405 st	Streck	OH
3365 st		
3265 st		
3235 st	Streck	H ₂ O
3060 m (S)		
2350 vw	Streck	O...H...O
2210 vw (B) ¹		
1695 m		
1655 w (BS)	Biege	H ₂ O
1530 w (B)		
1440 w (B)	Streck	O...H...O
905 st		
870 vst		
810 vst	Streck	ZnO ₄ und AsO ₄
775 st (S)		Tetraeder ^b
735 m		
670 w		
510 st		
410 st	Biege	ZnO ₄ und AsO ₄
395 st		Tetraeder ^b
340 m		
285 m		
260 w	Streck	NaO ₆
230 m		Oktaeder
180 w		
170 vw		
160 w	Biege	NaO ₆
145 m		Oktaeder
135 w		
125 w		
^a	vst = sehr stark, st = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, S = Schulter, B = breit	
^b	wie in Sodalites [89]	

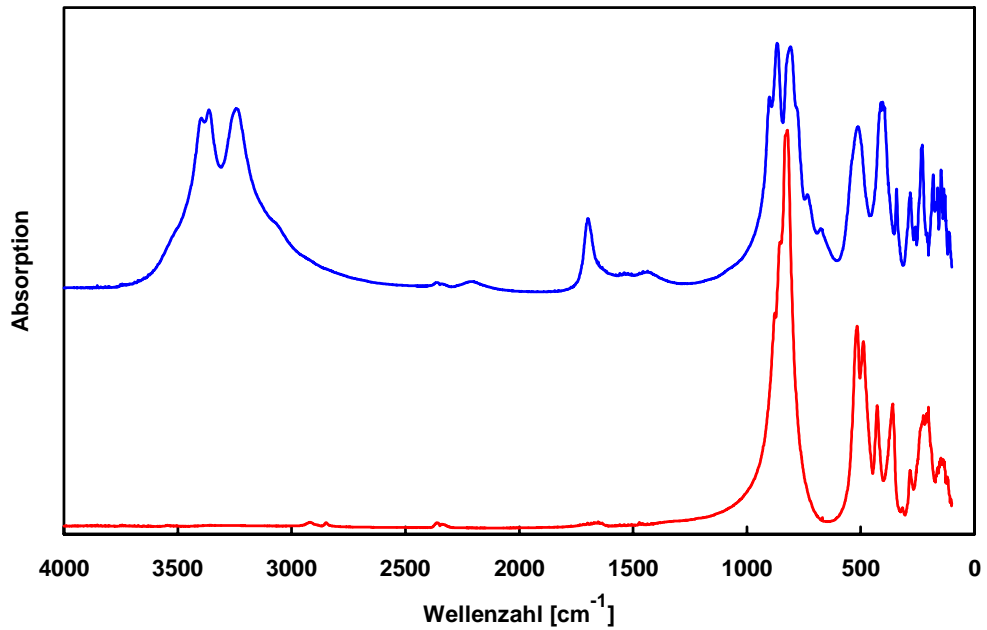


Abbildung 3-17 IR Spektren von NaZnAsO₄(H₂O)₂ nach erfolgter Synthese (obere Kurve) und nach Heizen bei 570 K für 2 Tage (untere Kurve) [79].

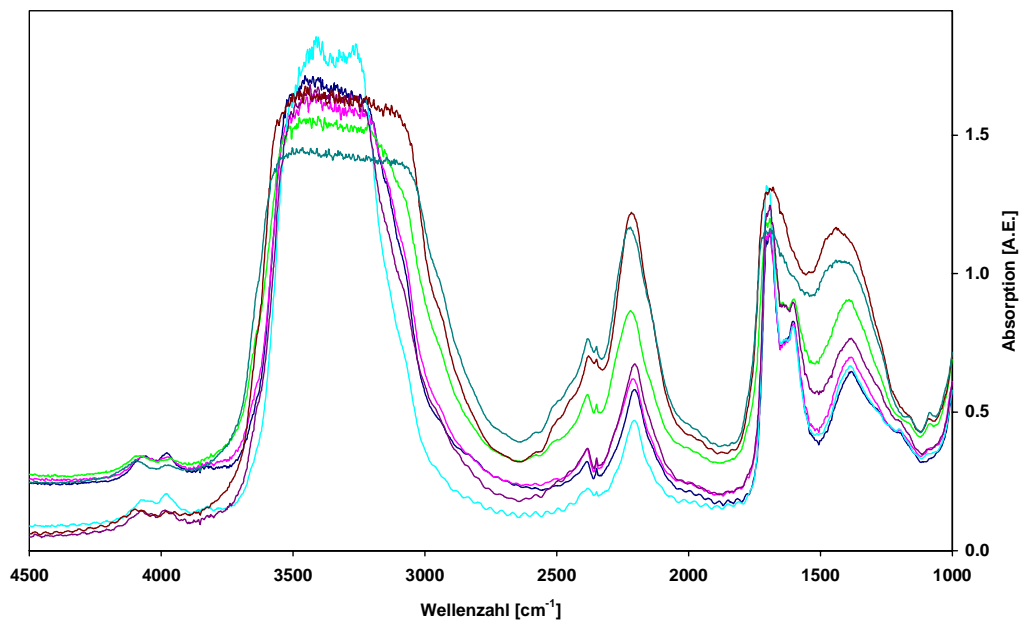


Abbildung 3-18 IR-Spektrum von NaZnAsO₄(H₂O)₂. Dargestellt sind die Messungen verschiedenen Drehwinkeln der 110-Fläche eines Einkristalls im MIR unter polarisiertem Licht [79].

ergeben (s. u.). Die Vermutung, daß es sich um Wasserstoffbrückenbindungen handelt, bestätigt sich im thermischen Verhalten dieser Banden. Wie in Abbildung 3-18 zu sehen ist, sind die Intensitäten der Banden richtungsabhängig. Um ein möglichst starkes Signal zu messen, wurde der Kristall entsprechend ausgerichtet und schrittweise geheizt (Abbildung 3-19). Man sieht, daß die Intensität der Banden bei ca. 2200 cm^{-1} und ca. 1400 cm^{-1} mit der Intensität der Wasserbande (ca. 1690 cm^{-1}) gleichmäßig abnimmt. Dies bedeutet, daß die beiden breiten Banden in sehr enger Beziehung zum Kristallwasser stehen und sich somit nur

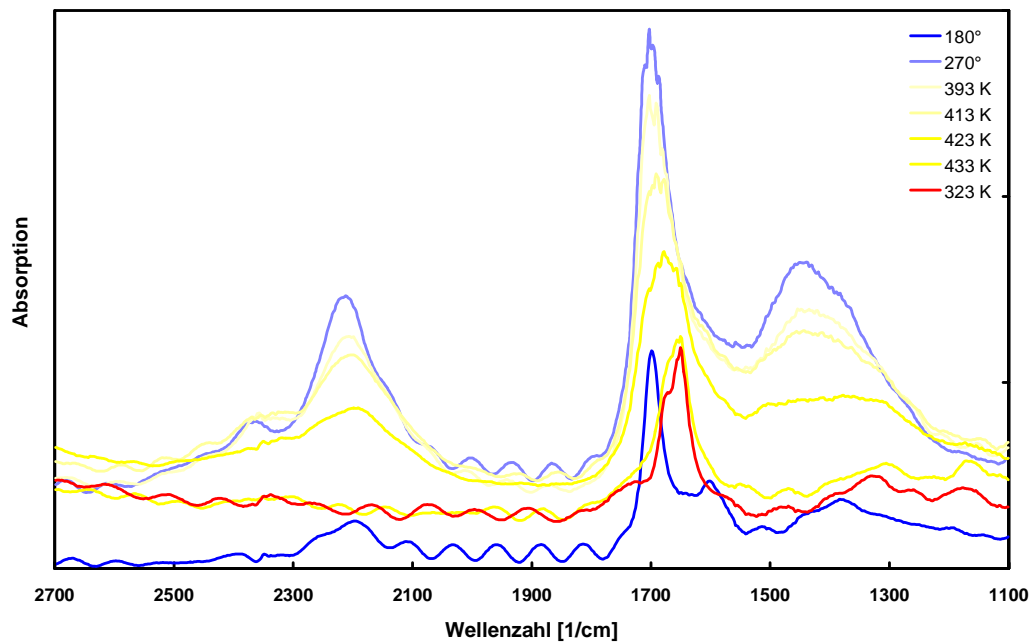


Abbildung 3-19 IR-Spektrum von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Dargestellt sind die Messungen verschiedenen Drehwinkeln und Temperaturen der 110-Fläche eines Einkristalls im MIR unter polarisiertem Licht [79].

auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückführen lassen. Da in diesen Experimenten der Kristall nicht über 440 K aufgeheizt wurde (vgl. Abbildung 3-15), kann man weiterhin feststellen, daß die Phasenumwandlung bis zu diesem Punkt zu einer Struktur führt, die wahrscheinlich zwei kristallographisch unterschiedliche Wasserpositionen enthält, deren hauptsächliche Anbindung über Wasserstoffbrückenbindungen zumindest in anderen Richtungen verläuft. Hinzu kommt, daß diese Phase nach dem Heizen auf einen Punkt kurz unterhalb der Phasenumwandlung in die Struktur des $\text{NaZnAsO}_4(\text{I})$ [76], welche ab 450 K die stabile Verbindung darstellt (Abbildung 3-20), beim Abkühlen und anschließenden Liegenlassen an Luft wieder Wasser (Umgebungsfeuchtigkeit) aufnimmt (Abbildung 3-21). Dieses Verhalten wurde für $\text{NaZnAsO}_4(\text{I})$ nicht gefunden.

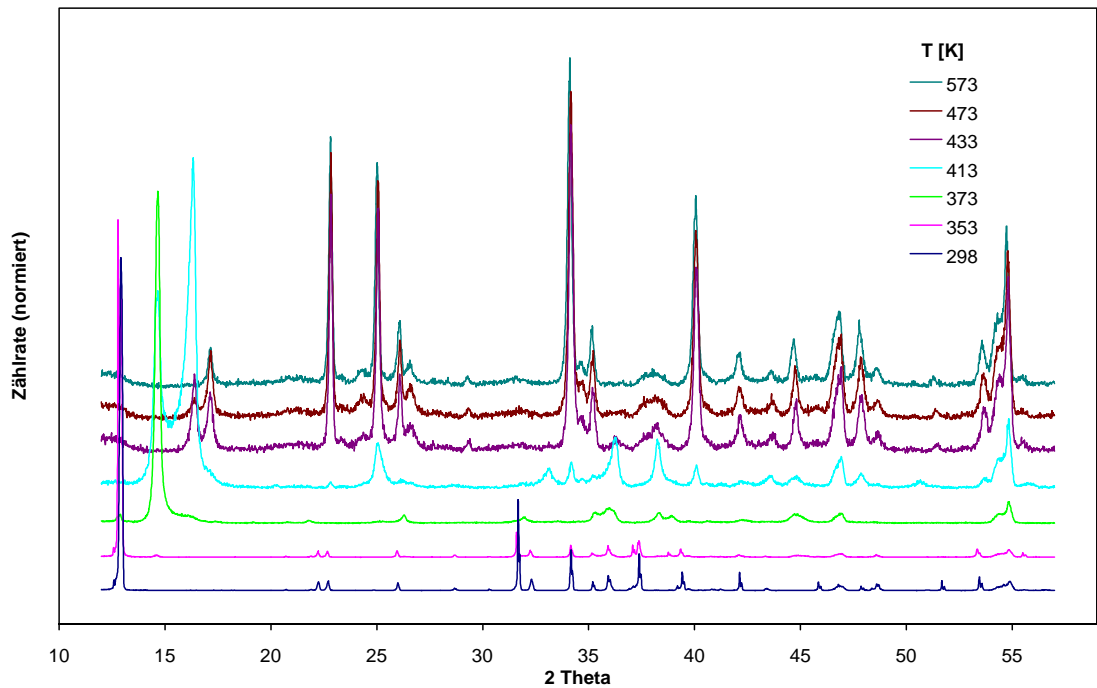


Abbildung 3-20 Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometermessungen von NaZnAsO₄(H₂O)₂. Die Messungen wurden mit einer Bragg-Brentano-Geometrie unter Verwendung eines Scintillationszählrohres durchgeführt [79].

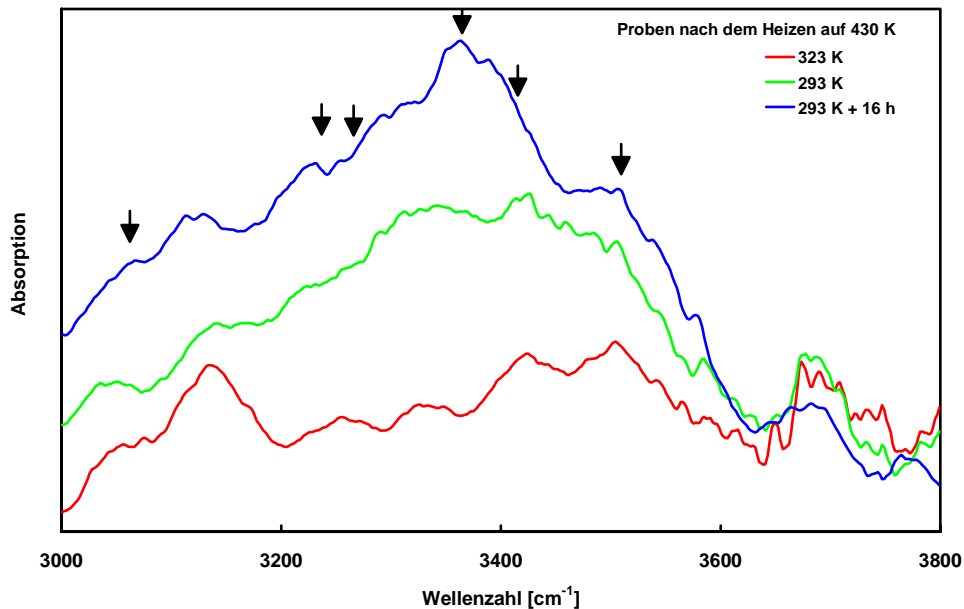


Abbildung 3-21 IR Spektren von NaZnAsO₄(H₂O)₂ Einkristallen nach dem Heizen auf 430K. Das Abkühlen (20 K/min) wurde bei 323 K für die Zeit der Datensammlung unterbrochen und bei Raumtemperatur beendet. Die Positionen der H₂O und OH Streckschwingungen einer frisch synthetisierten Probe sind mit Pfeilen markiert, um die Strukturänderungen zu verdeutlichen [79].

Einkristalle von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ wurden für die Röntgenstrukturanalyse aus der trockenen Probe separiert und auf einer Buerger-Precession Kamera auf ihre Symmetrie und die Eignung für eine Datensammlung hin untersucht. Sie zeigten durchweg trikliner Symmetrie, was durch die Verfeinerung der Struktur in der Raumgruppe $P\bar{1}$ bestätigt wurde. Der Kristall, welcher für die Datensammlung verwendet wurde, hatte die Dimensionen $200 \times 90 \times 40 \mu\text{m}^3$. Graphit monochromatisierte $\text{Mo K}\alpha$ Strahlung wurde zusammen mit einem Szintillationszählrohr und einem Impulshöhen-diskriminator verwendet. Insgesamt wurden 5310 Reflexe im gesamten reziproken Raum bis $2\theta = 72^\circ$ aufgenommen und eine empirische Absorptionskorrektur an Hand von ψ -Scan Daten durchgeführt. Das Verhältnis von maximaler zu minimaler Transmission beträgt 4,88 bei einem linearen Absorptionskoeffizienten von $\mu = 10,60 \text{ mm}^{-1}$. Nach dem Mitteln symmetrieäquivalenter Reflexe ($R_1 = 0,015$) standen 2183 Reflexe mit $I_0 > 2\sigma I_0$ zur Verfügung (Tabelle 3-7)

Tabelle 3-7 Kristallographische- und röntgenographische Daten von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ [79].

Formelgewicht [g/mol]	526,62
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a [pm] (AED)	560,6(2)
b [pm]	608,7(2)
c [pm]	795,0(2)
a [°]	86,58(5)
b [°]	88,76(5)
g [°]	89,14(5)
Formeleinheiten/Zelle	Z = 2
Berechnete Dichte [g/cm^3]	3,227
$\theta/2\theta$ Abtastung bis	$2\theta = 72,82^\circ$
Meßbereich <i>hkl</i>	$\pm 9, \pm 10, \pm 13$
Gemessene Reflexe	5310
Gemittelte Reflexe	2656
Innerer Restwert	$R_1 = 0,015$
Reflexe mit $F_o > 4s(F)$	2183
Variable Positionsparameter	99
Restwert	$R_1 = 0,032$
Gewichteter Restwert	$wR_2 = 0,097$

Die Atomparameter der Zink- und Arsenatome für die ersten Verfeinerungszyklen wurden durch Patterson-Interpretation (SHELXS-86) erhalten. In der weiteren Verfeinerung

(SHELXL-93) wurden die Positionen der Natrium- und Sauerstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert. Nachdem auch diese Positionen verfeinert wurden, ergaben sich weitere Elektronendichten in einem Abstand von 100 pm bis 120 pm zu den Sauerstoffatomen, welche weder von Zink noch von Arsen koordiniert waren. Da bekannt war, daß die Struktur zwei Moleküle Wasser pro Formeleinheit enthält, wurde auf diese Positionen jeweils ein Proton gesetzt und diese mit einem Abstand von 110 pm und einem H-O-H Winkel von $109,4^\circ$ an die entsprechenden Sauerstoffatome gebunden. Daraufhin war eine Verfeinerung dieser Atompositionen mit gekoppelten Auslenkungsparametern möglich (Tabelle 3-8).

Tabelle 3-8 Atomkoordinaten von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ^a [79].

	P $\bar{1}$	x	y	z	B
Na1	1a	0	0	0	0,206(4)
Na2	1e	0,5	0,5	0	0,222(5)
Zn1	2i	0,30782(9)	0,24316(8)	0,60671(6)	0,153(1)
As1	2i	0,80981(7)	0,25576(6)	0,37962(5)	0,133(1)
O1	2i	0,6521(6)	0,2324(6)	0,5602(4)	0,182(5)
O2	2i	0,1032(6)	0,2641(6)	0,4123(4)	0,187(5)
O3	2i	0,7594(6)	0,0380(5)	0,2632(4)	0,165(4)
O4	2i	0,7342(6)	0,4874(5)	0,2650(4)	0,170(4)
O1H	2i	0,3309(8)	0,1699(7)	0,1120(6)	0,229(6)
O2H	2i	0,1639(8)	0,6749(7)	0,1300(5)	0,227(6)
H1a	2i	0,174(9)	0,161(34)	0,032(8)	1,0(3)
H1b	2i	0,273(15)	0,157(34)	0,245(3)	1,0(3)
H2a	2i	0,073(9)	0,518(6)	0,115(16)	1,0(3)
H2b	2i	0,262(22)	0,722(22)	0,013(9)	1,0(3)

^a Die Positionsparameter sind mit dem Programm STRUCTURE TIDY [90] standardisiert. Die mit einem H markierten Sauerstoffatome geben die Positionen innerhalb der Wassermoleküle wieder. Die zugehörigen Wasserstoffatome haben die gleiche Numerierung. Ihre Auslenkungsparameter sind aufeinander bezogen. Die letzte Spalte enthält die äquivalent isotropen Auslenkungsparameter B [10^{-4}pm^2]

Ein Parameter zur Korrektur der sekundären Extinktion wurde verfeinert und den berechneten Strukturparametern zugefügt. Folgendes Wichtungsschema wurde verwendet: $w = 1 / [\sigma^2(\text{F}_o)^2 + (0.0596 \text{ P})^2 + 0.0 \text{ P}]$ mit $\text{P} = (\text{Max}(\text{F}_o^2, 0) + 2 \text{ F}_c^2) / 3$. Die Wasserstoffatome wurden mit isotropen, alle anderen Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern berechnet. In separaten Verfeinerungszyklen wurden die Besetzungsparameter aller Atome schwerer als Wasserstoff bestimmt, wobei sich keine Abweichung von der idealen Besetzung ergab. Die aus der Verfeinerung resultierenden Restwerte sind in Tabelle 3-8 wiedergegeben. Des

weiteren sind in Tabelle 3-9 ausgewählte interatomare Abstände aufgelistet. Zusätzliche Informationen und Daten zur Struktur von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ sind unter der CSD-Nr. 407316 unter Hinweis auf die entsprechende Publikation [79] dieser Verbindung zu erhalten.

Tabelle 3-9 Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ [79].

Na1:	2 O1H	235.2(4)	Na2:	2 O1H	236.1(4)
	2 O2H	236.9(4)		2 O2H	239.6(4)
	2 O3	248.6(4)		2 O4	250.4(4)
	Mittelwert:	240.3		Mittelwert:	242.01
Zn:	1 O2	194.6(4)	As:	1 O2	167.5(3)
	1 O1	195.6(3)		1 O1	167.7(3)
	1 O3	198.7(3)		1 O4	169.2(3)
	1 O4	199.2(4)		1 O3	169.3(4)
	Mittelwert:	197.1		Mittelwert:	168.4
O1:	1 O2H	277(1)	O3:	1 O1H	280(2)
O2:	1 O1H	278(2)	O4:	1 O2H	283(2)

Die Struktur von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (Abbildung 3-22) repräsentiert einen neuen Strukturtyp, in dem die Zink- und Arsenatome tetraedrisch von Sauerstoffatomen in der Weise koordiniert werden, daß ein zweidimensional unendliches Netzwerk entsteht. Die mittleren Metall - Sauerstoff - Abstände der ZnO_4 Tetraeder (197,1 pm) und AsO_4 Tetraeder (168,4 pm) stimmen sehr gut mit den aus der Literatur bekannten Abständen für derartige Verbindungen überein [59, 73, 75, 76, 77], für die Abstände von 194 pm - 195 pm (ZnO_4) bzw. 167 pm - 170 pm (AsO_4) berichtet werden. Die ZnAsO_4 - Schichten werden durch oktaedrisch koordinierte Natriumatome voneinander getrennt, deren Koordination durch zwei

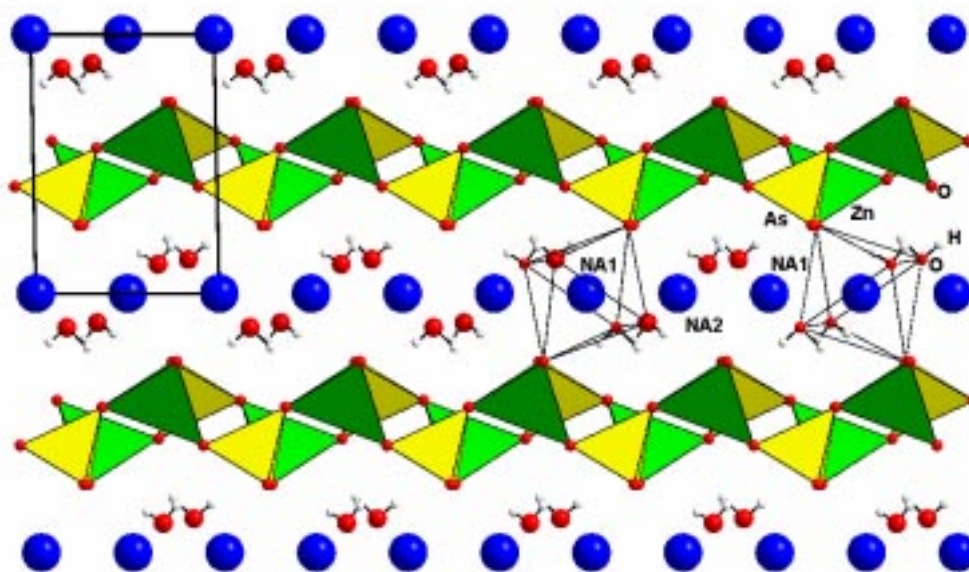


Abbildung 3-22 Darstellung der Kristallstruktur von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ [79].

Sauerstoffatome unterschiedlicher ZnAsO_4 - Schichten und vier weiteren Sauerstoffatomen der Wassermoleküle der Zwischenschicht gebildet wird. Während sich die Natriumatome einer Schicht in der ab-Ebene befinden, beträgt der Abstand zur nächsten Natriumschicht 795.0 pm, was mit der c-Gitterkonstante $\{795,15(5) \text{ pm}\}$ übereinstimmt, wenn man diese mit $\cos(90^\circ - \beta) \{88,74(1)^\circ\}$ multipliziert, um die Winkel zu berücksichtigen. Demzufolge gilt der gleiche Abstand für die ZnAsO_4 - Schichten. Während des Heizens der Probe auf 369(1) K nimmt dieser Abstand auf 803 pm zu (State 1b, Abbildung 3-16). Bei dieser Temperatur beginnt die Struktur Wasser zu verlieren. Nach dem Verlust von ca. 9,5 Gew.-% Wasser ($\approx 1,5$ Moleküle pro Formeleinheit) bis 437 K bildet sich eine Zwischenphase mit einem Schichtabstand von 701 pm (State 2, Abbildung 3-16). Läßt man diese Phase nach dem Abkühlen für mehrere Stunden an der Luft liegen, nimmt sie aus der Umgebung Wasser auf (Abbildung 3-21). Dieses Verhalten ist von Mineralen wie Montmorillonit oder Vermiculit bekannt [91]. Beim Heizen der Probe über 470 K wandelt sich diese Zwischenphase in $\text{NaZnAsO}_4(\text{I})$ [76] um, nachdem sie eine zweite Zwischenstufe durchlaufen und sich der d-Wert auf 630 pm reduziert hat (DSC Signalmaximum in Abbildung 3-15 bei 488(1) K).

$\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Die Punktgruppe ist $\bar{1}$ oder nach Schönflies C_i . $\text{NaZnAsO}_4(\text{I})$ wurde in der Raumgruppe P6_3 , entsprechend der Punktgruppe 6 oder C_6 , verfeinert. Aus den Röntgenheizuntersuchungen kennen wir den Ausgangszustand $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ als State 1 (zusammen mit State 1b, bei dem sich der Schichtabstand etwas vergrößert hat) der Verbindung, die erste Zwischenphase als State 2, die zweite als State 3 und die resultierende Struktur $\text{NaZnAsO}_4(\text{I})$ als State 4. Wenn es sich um eine Phasenumwandlung von C_i nach C_6 mit zwei Zwischenstufen handelt, gibt es vier Möglichkeiten, wie sich dabei die Symmetrie ändert: $\text{C}_i \rightarrow \text{C}_1 \rightarrow \text{C}_2 \rightarrow \text{C}_6$, $\text{C}_i \rightarrow \text{C}_1 \rightarrow \text{C}_3 \rightarrow \text{C}_6$, $\text{C}_i \rightarrow \text{C}_{3i} \rightarrow \text{C}_{6h} \rightarrow \text{C}_6$ oder $\text{C}_i \rightarrow \text{C}_{2h} \rightarrow \text{C}_{6h} \rightarrow \text{C}_6$ [92]. Die letzten beiden Möglichkeiten erscheinen weniger sinnvoll, da die Phase in State 3 mit der Punktgruppe C_{6h} in den Raumgruppen $\text{P6}/m$ oder $\text{P6}_3/m$ kristallisieren muß, während für State 2 die Punktgruppen C_{3i} oder C_{2h} in Frage kommen. C_{6h} besitzt eine höhere Symmetrie als die resultierende Phase, was für die zweite Stufe einer Dehydratisierung nicht sehr wahrscheinlich ist. Auf der anderen Seite scheint einer der Übergänge $\text{C}_i \rightarrow \text{C}_1 \rightarrow \text{C}_2 \rightarrow \text{C}_6$ oder $\text{C}_i \rightarrow \text{C}_1 \rightarrow \text{C}_3 \rightarrow \text{C}_6$ der realistischere Weg zu sein. Der erste Schritt der Dehydratisierung von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ führt zu einer Verschiebung der ZnAsO_4 - Schichten, was eine Symmetrierniedrigung nach P1 zur Folge hat. Der folgende Schritt beinhaltet die erste dreidimensionale Verknüpfung der Tetraeder, bei der sich, bedingt durch das noch enthaltene Kristallwasser, die Symmetrie nach C_2 oder C_3 ändert. Der vollständige Wasserverlust führt dann zur Entzerrung des gesamten Gerüsts und zur Bildung von $\text{NaZnAsO}_4(\text{I})$ in C_6 (P6_3). Wie bereits beschrieben, kann diese Phase bei 370 K zum Sodalith $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ hydrothermal rehydratisiert werden. $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ kann also als Sodalith - Precursor angesehen werden. Statt eines Zwei-Stufen-Prozesses kann diese Umwandlung unter Druck auch in einem Schritt vollzogen werden (vgl. Kapitel 3.6).

3.4 IONENAUSTAUSCHVERSUCHE

Die Verbindung $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ $\{\text{NZA}_{\text{Sod}}\}$ (Abbildung 3-23) kristallisiert im Sodalithtyp und kann hydrothermal aus wässriger Lösung mit $\text{pH} \approx 7,5$ synthetisiert werden [75, 76]. Dagegen entsteht bei $\text{pH} \approx 6 - 7$ in der Ausgangslösung $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ $\{\text{NZA}_{\text{Sch}}\}$, in der ZnO_4 und AsO_4 Tetraeder als Viererlinge eine zweidimensional unendliche ZnAsO_4^- -Schicht bilden [79]. Röntgenographische Untersuchungen zeigen, daß bei den Synthesen oft Mischungen aus den beiden Phasen mit Sodalith- und Schichtstruktur entstehen. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß eine einfache Trennung der Phasen NZA_{Sod} und NZA_{Sch} mit Hilfe der IR-Spektroskopie möglich ist. Daneben soll der Effekt des Ersatzes von Zink durch Eisen untersucht werden.

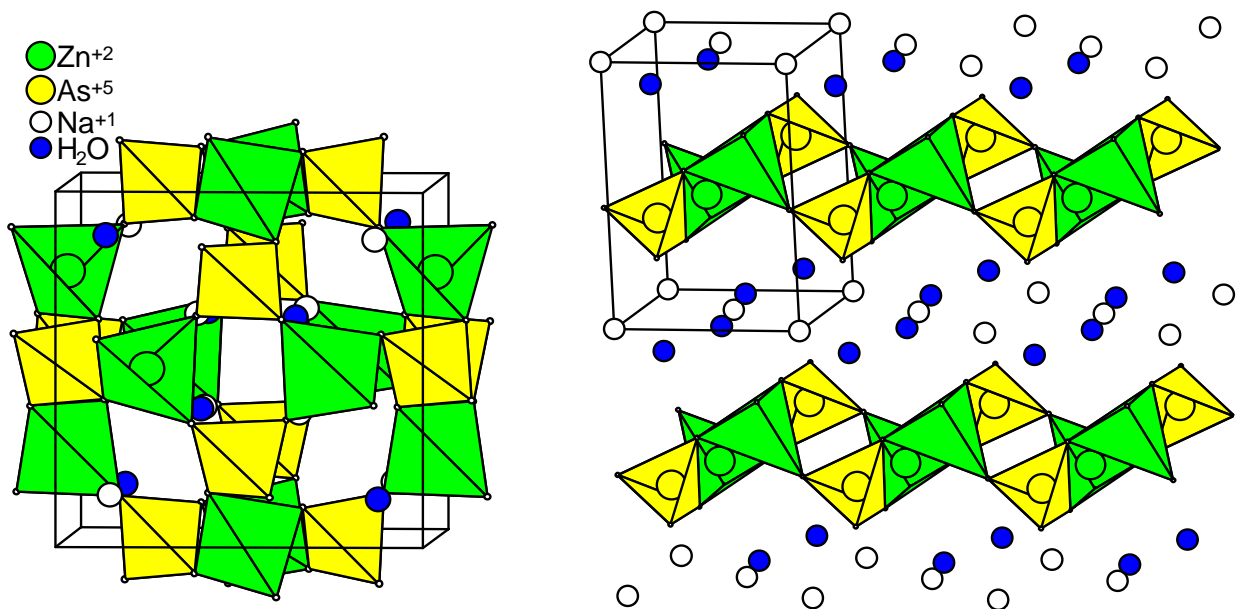


Abbildung 3-23 Kristallstruktur von $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ (links) und $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (rechts).

Synthesversuche wurden mit Einwaagen entsprechend der hypothetischen Zusammensetzung $\text{Na}_6[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{AsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ ($0 \leq x \leq 0,55$) in zwei Versuchsserien durchgeführt:

Serie 1) $\text{pH} = 7,5(5)$, Kontrolle über pH-Papier

Serie 2) $\text{pH} = 7,5(1)$, Kontrolle über pH-Meter

Die Ergebnisse aus den IR-Untersuchungen sowohl für die Syntheseriehe 1 als auch die Syntheseriehe 2 sind in Abbildung 3-24 gezeigt. Die Messungen wurden im Bereich von 50 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} nach der KBr und PE Methode durchgeführt.

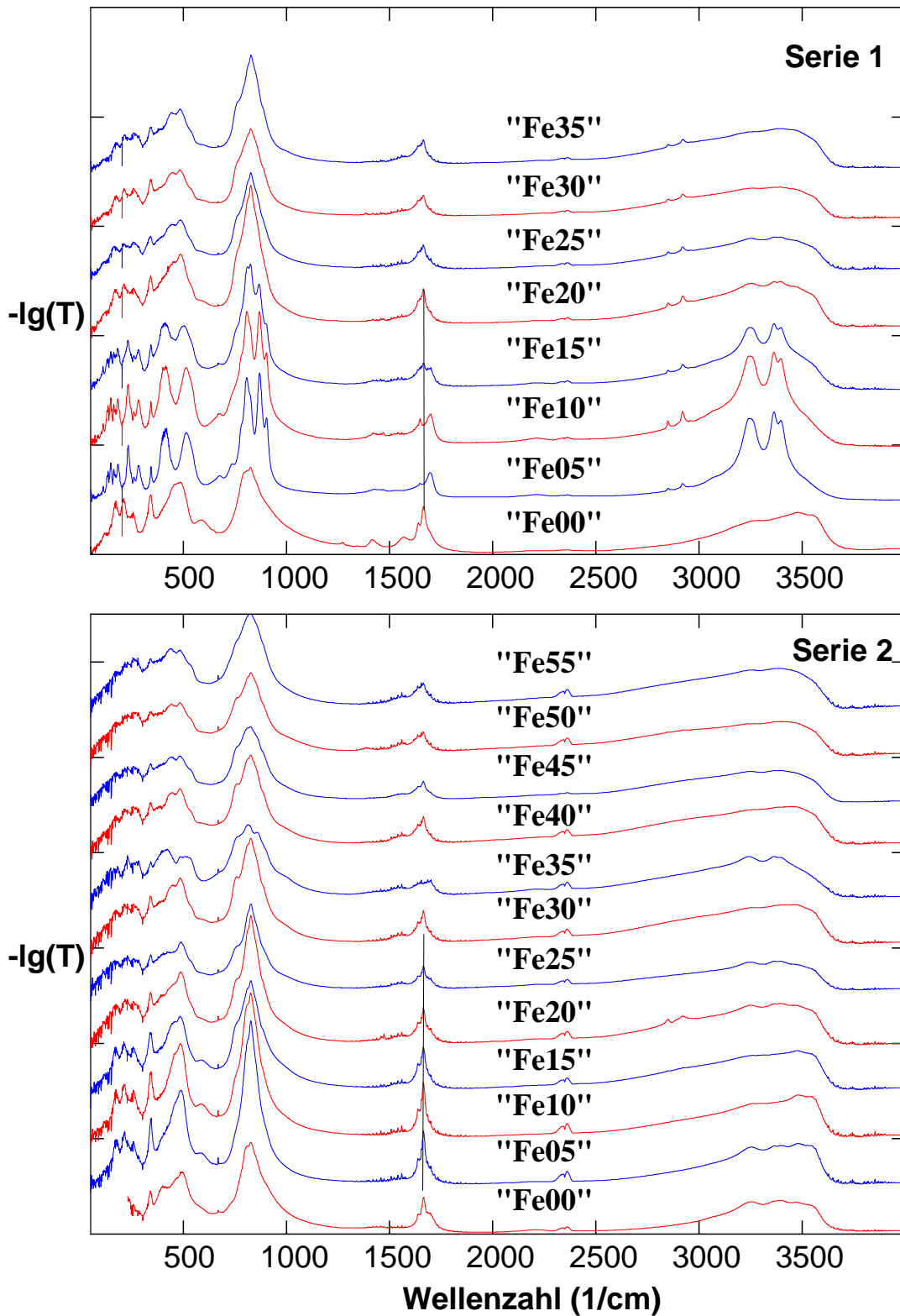


Abbildung 3-24 IR-Spektren der Syntheserien 1 und 2 nach der KBr/PE-Methode.

Die IR-Spektren der Serie 1 zeigen als Syntheseprodukte:

- 1) für $x = 0$ NZA_{Sod}
- 2) für $0,05 \leq x \leq 0,15$ NZA_{Sch}
- 3) für $0,2 \leq x \leq 0,35$ NZA_{Sod}

Typische IR-Spektren für die Strukturen von NZA_{Sod} bzw. NZA_{Sch} sind durch die mit „Fe00“ bzw. „Fe05“ in Abbildung 3-24 (Serie 1) zu erkennen. Durch die verschiedenen Lagen der H-O-H-Moden (1550 - 1700 $1/\text{cm}$) und dem unterschiedlichen Erscheinungsbild der O-H-Moden (3000 - 3600 $1/\text{cm}$) sind in den Proben „Fe10“ und „Fe15“ Anteile von NZA_{Sod} nachzuweisen. In den Proben „Fe20“ und „Fe25“ sind Anteile von NZA_{Sch} zu beobachten. Durch eine relative Überlagerung der jeweiligen Spektren können die Phasenanteile weiter quantifiziert werden. Die IR-Spektren der Serie 2 zeigen als Syntheseprodukte NZA_{Sod} in denen teilweise geringe Phasenanteile von NZA_{Sch} auszumachen sind („Fe05“, „Fe20“, „Fe25“ und „Fe35“; „Fe35“ wird wegen zu großer Anteile an NZA_{Sch} von weiteren Betrachtungen ausgeschlossen).

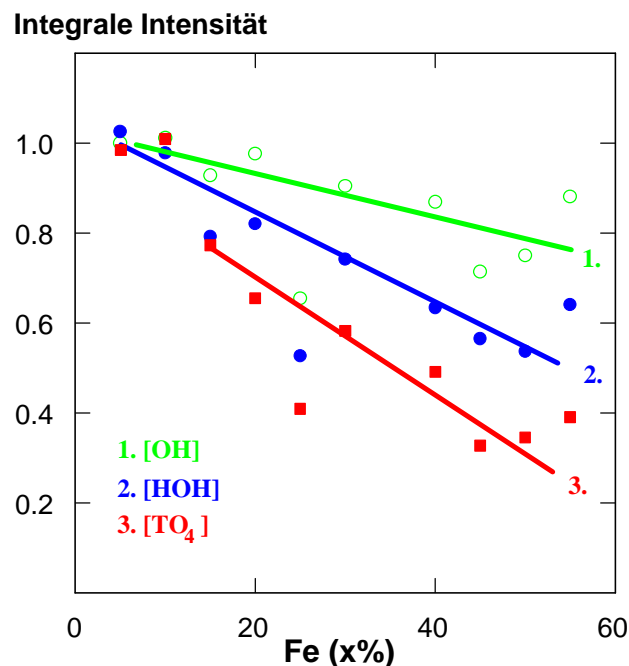


Abbildung 3-25 Integrale Intensität der OH-, HOH- und TO_4 -Absorptionsbanden für Serie 2.

Der Effekt der Eisensubstitution wurde durch weitere Profilanalysen im Bereich zwischen 60 und 630 cm^{-1} (FIR-Moden), 700 und 1200 cm^{-1} (TO_4 -Moden), 1500 und 1700 cm^{-1} (HOH-Moden) und 2500 und 3600 cm^{-1} (OH-Moden) untersucht. In Abbildung 3-25 ist die integrale Intensität der OH-Moden, der HOH-Moden und der TO_4 -Moden gezeigt. Es werden signifikante Abnahmen der Absorptionsintensitäten mit zunehmendem Eisengehalt beobachtet. Die Abnahme der OH-Absorptionsintensität ist mit ca. 20% bei $x = 0,55$ deutlich

schwächer ausgeprägt als dies bei den HOH-Moden mit ca. 50% zu beobachten ist. Da Kristallwasser im Sodalith nur in den Käfigen zu finden ist, deutet dies auf eine Wasserabnahme zugunsten von OH^- -Ionen hin, die dann als $\text{Fe}(\text{OH})_n$ ($n = 2$ oder 3) oder zusätzlichem NaOH im Käfig vorliegen können. Die Absorptionsintensitätsabnahme der TO_4 -Moden um ca. 70% kann zwei Ursachen haben: a) der Gesamtanteil an Sodalith nimmt zugunsten einer amorphen Phase ab oder b) das Zn^{2+} wird im Gerüst durch Fe^{2+} substituiert. Bei einem Eisenersatz zwischen 10% und 15% wird eine diskontinuierliche Abnahme der Absorptionsintensitäten bei den TO_4 -Moden beobachtet.

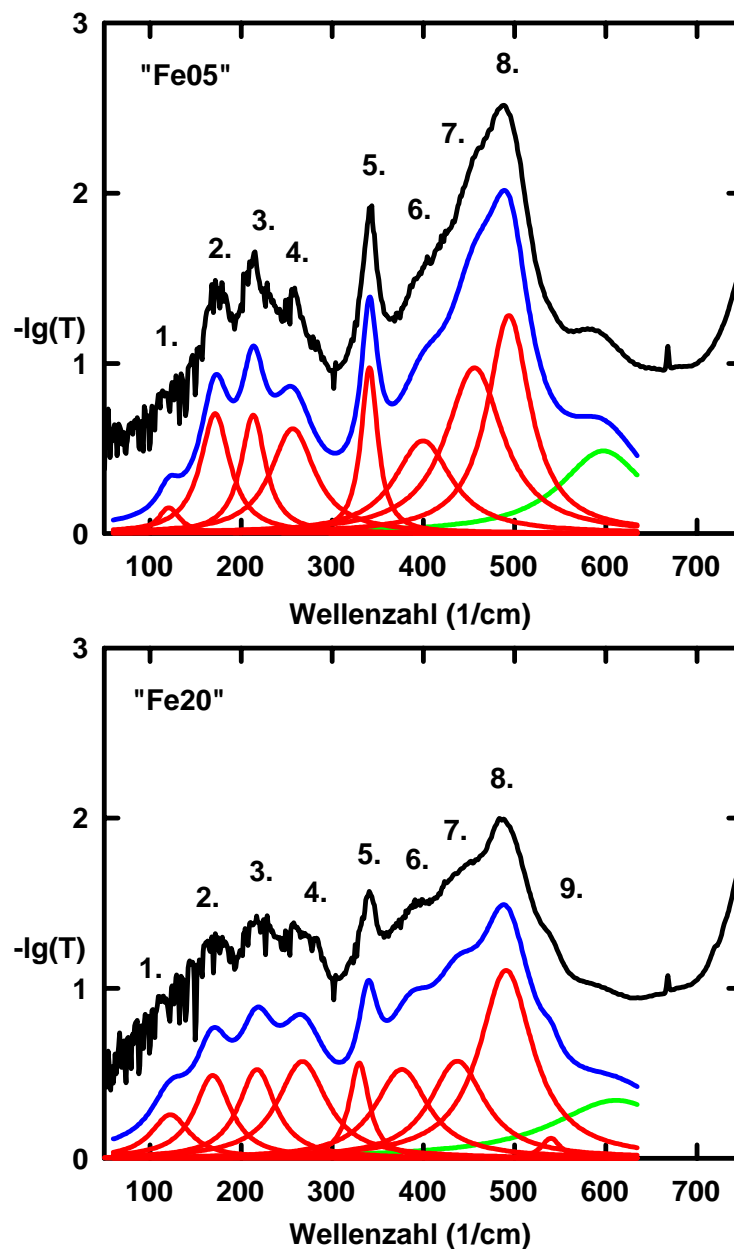


Abbildung 3-26 Bandenentfaltung der FIR-Absorption (schwarz) nach Lorentzprofilen (rot, Σ = blau).

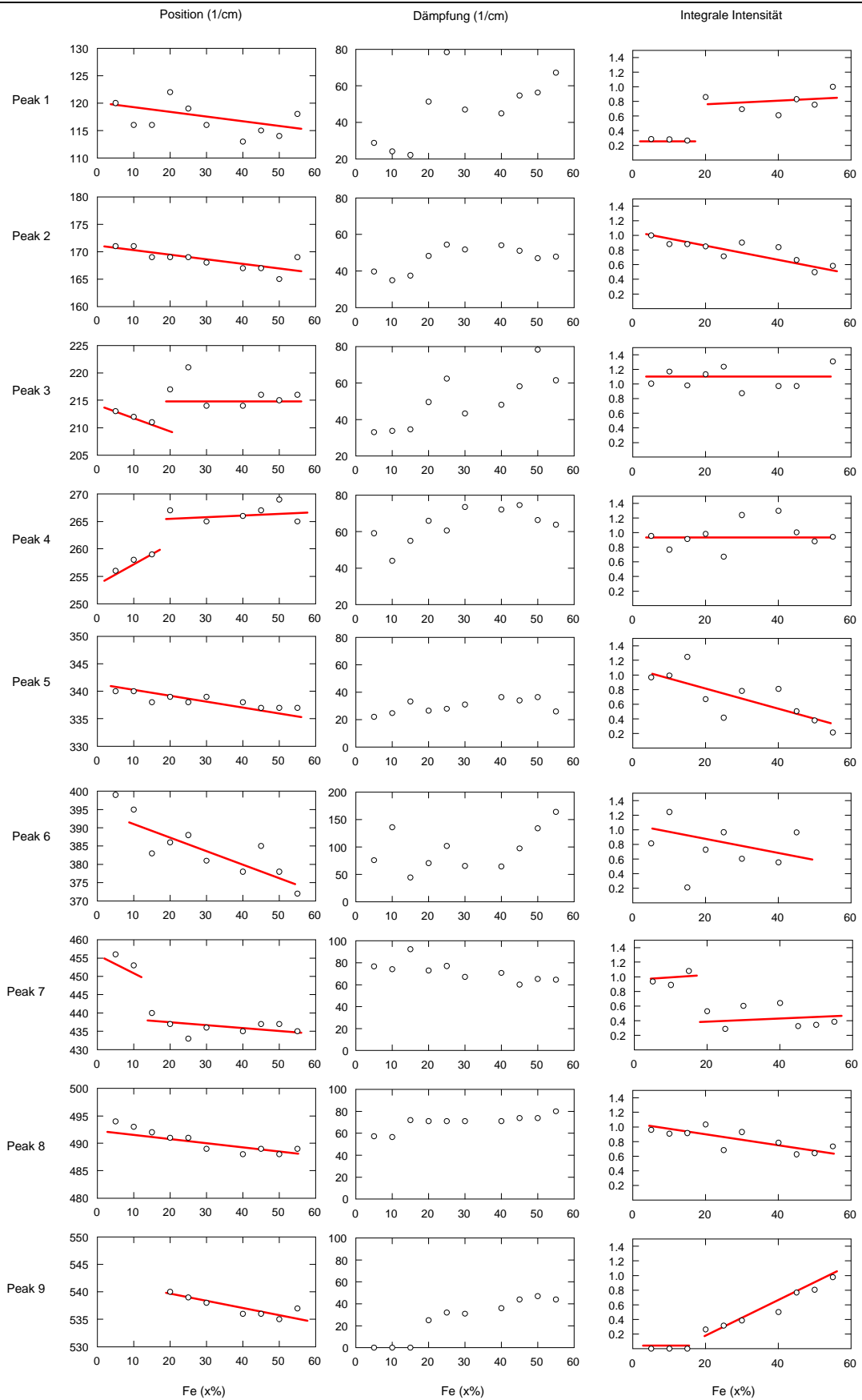


Abbildung 3-27 Ergebnisse aus der FIR-Bandenentfaltung der Serie 2: Peakpositionen (links), Dämpfung (Mitte) und integrale Intensität (rechts).

Typische Beispiele von Bandenfaltungen der FIR-Absorption sind in Abbildung 3-26 gezeigt. Eine gute Anpassung der Spektren kann durch acht (für $x < 0,2$) bzw. neun Banden (für $x \geq 0,2$) erreicht werden. Die Parameterwerte der Anpassung (Peakposition, Dämpfung und integrale Intensität) sind in Abbildung 3-27 dargestellt.

Für die Peaks 7 und 9 ergeben sich zwischen $x = 0,1$ und $x = 0,15$ Hinweise auf diskontinuierliche Änderungen der Peakpositionen und der integralen Intensität in Abhängigkeit vom Eisengehalt. Zu werten ist dieses Verhalten als Änderung der lokalen Symmetrie des Gerüsts. Peak 2, 5 und 8 zeigen eine graduelle Frequenzabnahme („softening“) und eine Abnahme in der Intensität. Dies ist durch eine kontinuierliche Zunahme der Eisenkonzentration im Käfig erklärbar. Peak 3 und 4 zeigen keine Intensitätsänderung. Für Peak 1 und 6 sind keine eindeutigen Aussagen möglich.

3.5 ZEOLITHE

3.5.1 LITHIUM ZEOLITH A(BW)

Die Verbindung $\text{LiAlSiO}_4(\text{H}_2\text{O})$ wurde 1951 von Barrer und White [32] als Zeolith beschrieben und die Struktur später von Kerr [93] gelöst. Der von Barrer und White vorgeschlagene Name Zeolith A wurde später auf Zeolith A(BW) erweitert, um eine Verwechslung mit dem von Union Carbide patentierten Zeolith A zu vermeiden. 1975 berichteten Klaska und Jarchow [94] von der entsprechenden Rubidiumverbindung RbAlSiO_4 , Gallagher und McCarthy 1977 [95] von dem entsprechenden Cs-Analogon. Daß sich das Gerüst dieser Verbindungsgruppe auch mit zweiwertigen Übergangsmetallen in Kombination mit fünfwertigen Hauptgruppenelementen aufbauen läßt, zeigten Harrison u.a. am Beispiel des $\text{LiZnPO}_4(\text{H}_2\text{O})$ [56], wobei ebenfalls von der Existenz der analogen Arsenverbindung und ihrer Gitterparameter sowie von $\text{LiBeAsO}_4(\text{H}_2\text{O})$ [96] berichtet wird. Die Synthese aller bisher bekannten Zeolith A(BW) Vertreter erfolgte hydrothermal bei erhöhten Temperaturen und Drucken.

Ausgehend von der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Schichtstruktur $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, wurde die hier behandelte Verbindung $\text{LiZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})$ Zeolith A(BW) durch Umsetzung in halbgesättigter LiCl-Lösung hergestellt. Die bei der Synthese eingesetzten plättchenförmigen Kristalle von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ wandelten sich dabei in säulenförmige $\text{LiZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})$ Kristalle um, welche jedoch in jedem Fall mehrfach verzwilligt waren. Zudem enthielt die Probe noch einen Anteil der Ausgangsverbindung, deren Anteil durch die Strukturverfeinerung zu 7% bestimmt wurde.

Die Strukturbestimmung des Zeolith A(BW) wurde an Röntgenpulverdaten, welche durch eine Transmissionsmessung mit Debye-Scherrer Geometrie erhalten wurden, durchgeführt. Dabei wurden als Startparameter die kristallographischen Lagen der analogen phosphathaltigen Verbindung [56] eingesetzt. Die Rechnungen mit dem Programm Rietan97 [54] in der Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ ergaben die Gitterparameter $a = 1086,1(1)$ pm, $b = 829,54(9)$ pm und $c = 515,68(5)$ pm bei Restwerten von $R_{\text{WP}} = 0,064$, $R_{\text{P}} = 0,047$ und $R_{\text{I}} = 0,012$. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung mit den erhaltenen Atompositionen sind in Abbildung 3-28 und Tabelle 3-10 wiedergegeben. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel befinden sich in Tabelle 3-11 und Tabelle 3-12. Eine graphische Darstellung der Struktur findet sich in Abbildung 3-29. Nachdem das IR-Spektrum der hier beschriebenen gemischten Produkte aus Zeolith A(BW) und Schichtstruktur aufgenommen wurde, konnte durch Subtraktion des bekannten Spektrums der Schichtstruktur das IR Spektrum des reinen $\text{LiZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})$ Zeolith A(BW) erhalten werden (Abbildung 3-30).

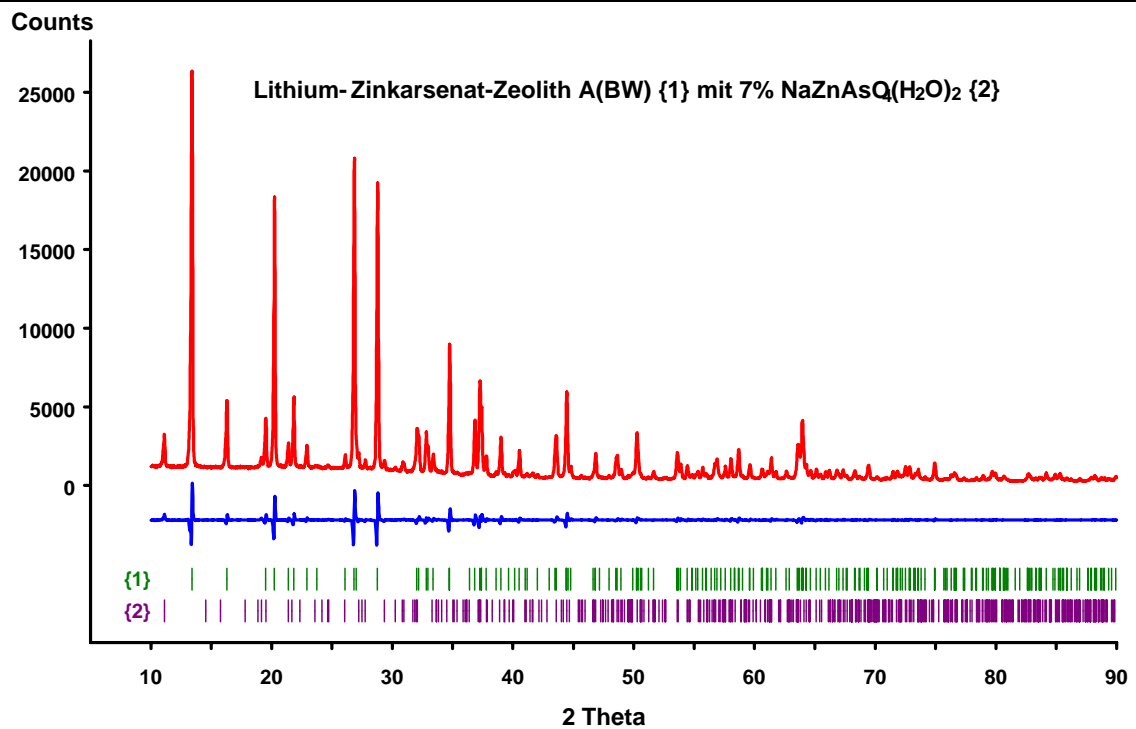


Abbildung 3-28 Ergebnisse der Strukturverfeinerung von LiZnAsO₄(H₂O) mit Restanteilen von NaZnAsO₄(H₂O)₂.

Tabelle 3-10 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter B in LiZnAsO₄(H₂O).

	Pna2 ₁	x	y	z	B [10 ⁻⁴ pm ²]
Li	4a	0.318(4)	0.179(5)	0.775(23)	1.6(13)
As	4a	0.1721(3)	0.0766(4)	0.25	1.3(1)
Zn	4a	0.3761(3)	0.3687(4)	0.260(2)	1.4(1)
O1	4a	0.040(2)	0.177(2)	0.177(4)	1.5(6)
O2	4a	0.296(2)	0.173(2)	0.133(4)	1.9(7)
O3	4a	0.192(2)	0.065(3)	0.582(4)	2.3(6)
O4	4a	0.166(2)	0.890(2)	0.125(3)	1.1(6)
O5	4a	0.484(2)	0.091(2)	0.757(11)	4.9(5)

Tabelle 3-11 Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in LiZnAsO₄(H₂O).

As 2 O	168(2)	Zn 1 O	187(2)	Li 1 O	186(11)
1 O	170(2)	2 O	195(2)	1 O	193(6)
1 O	173(2)	1 O	201(2)	1 O	193(7)
				1 O	195(5)
Mittelwert	170	Mittelwert	195	Mittelwert	192

Tabelle 3-12 Ausgewählte interatomare Winkel [°] in
LiZnAsO₄(H₂O).

O2 - As - O1	111.3(5)	O2 - Li - O3	113.9(9)
O2 - As - O3	106.4(5)	O2 - Li - O4	115.8(9)
O2 - As - O4	109.5(5)	O2 - Li - O5	99.0(9)
O4 - As - O1	109.5(5)	O4 - Li - O3	107.6(9)
O4 - As - O3	109.5(5)	O4 - Li - O5	103.8(9)
O1 - As - O3	110.6(5)	O3 - Li - O5	116.5(9)
Mittelwert	109.4(5)	Mittelwert	109.4(9)
O1 - Zn - O2	100.3(5)		
O1 - Zn - O3	114.2(5)		
O1 - Zn - O4	117.6(5)		
O4 - Zn - O2	107.2(5)		
O4 - Zn - O3	106.4(5)		
O2 - Zn - O3	110.9(5)		
Mittelwert	109.4(5)		

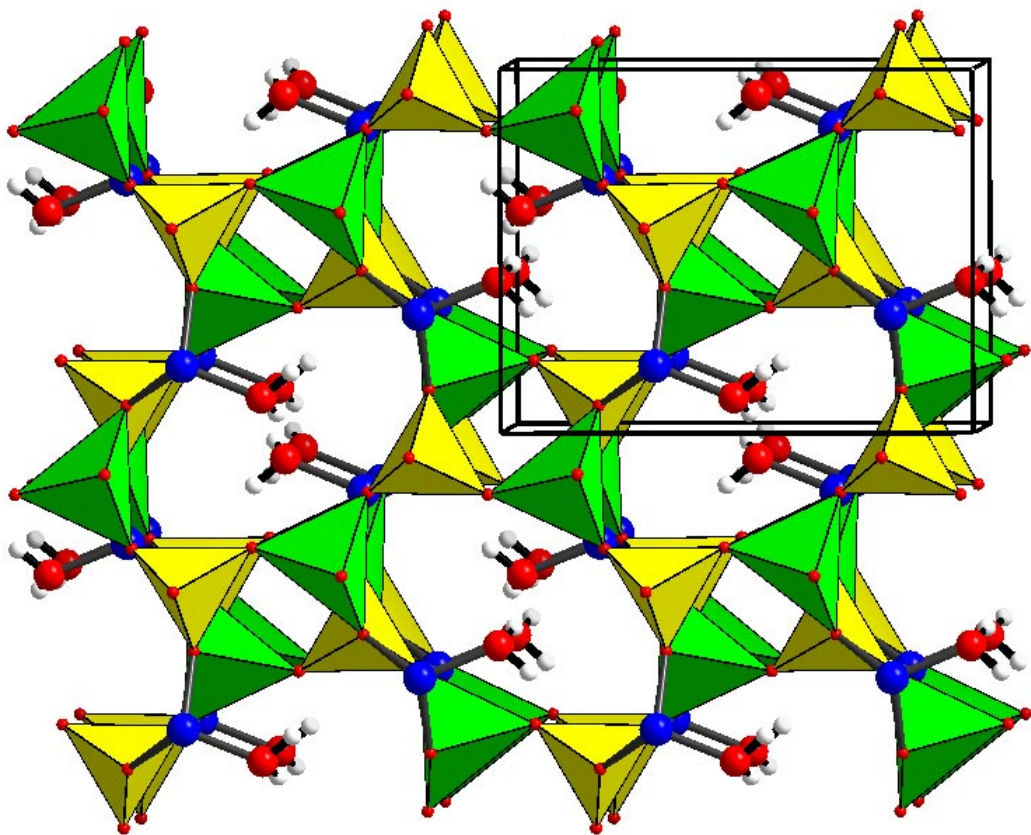


Abbildung 3-29 Darstellung der Struktur des Li-Zeolith A(BW).

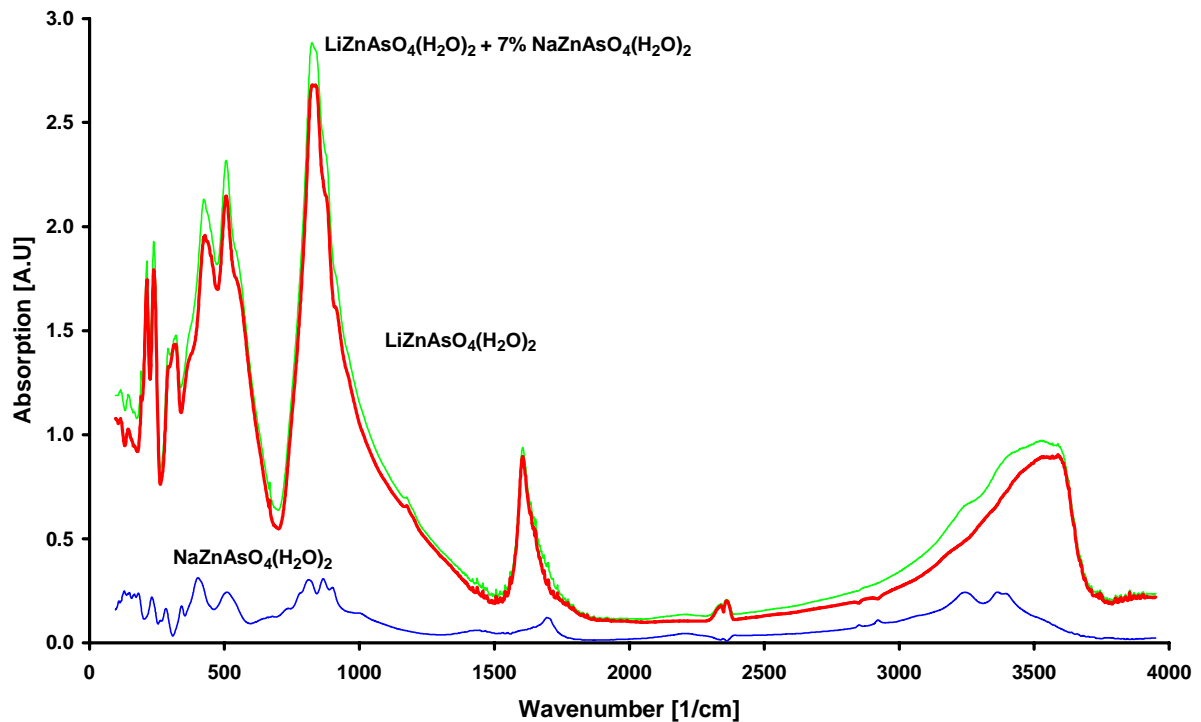


Abbildung 3-30 IR Spektrum von $\text{LiZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, korrigiert um das enthaltene Spektrum der Schichtstruktur $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$.

Das im Bereich von 100 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} aufgenommene IR Spektrum zeigt für den Zeolith A(BW) neben den Fundamentalbanden bis ca. 700 cm^{-1} die typischen T-O-T Schwingungen um 900 cm^{-1} . Daneben sind deutlich die Wasserbande bei ca. 1600 cm^{-1} und die entsprechenden OH- Moden im Bereich von 3400 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} zu sehen. Das flache Auslaufen dieser Moden bis in die Region von 2700 cm^{-1} zeigt, daß in den Käfigen der Struktur unterschiedlich stark ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden sind.

Darüber hinaus wurden MAS NMR Spektren an einem Bruker ASX400 Spektrometer für die Kerne ^7Li und ^{23}Na aufgenommen, welche zum einen deutlich das Vorhandensein von Lithium in der Probe zeigten und zum anderen den Restanteil von $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ durch ein schwach ausgeprägtes Natriumsignal bestätigen.

Teile dieser Ergebnisse wurde auf der DGK Tagung in Karlsruhe 1998 präsentiert [97]. Die Strukturdaten sind publiziert [98] und haben die CSD-Nummer 409392 erhalten.

Führt man die Umsetzung der Schichtstruktur $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ nicht wie beschrieben an Einkristallen mit halbgesättigter LiCl -Lösung, sondern mit einer gesättigten Lösung an einer entsprechenden Pulverprobe durch, so führt dies nicht zur dreidimensionalen Verknüpfung der ZnO_4 und AsO_4 Tetraeder, sondern zur Zerstörung der Schichtstruktur und zur Bildung von Li_3AsO_4 , wie die Verfeinerung der Umsetzungsrückstände zeigt (Abbildung 3-31, Abbildung 3-32).

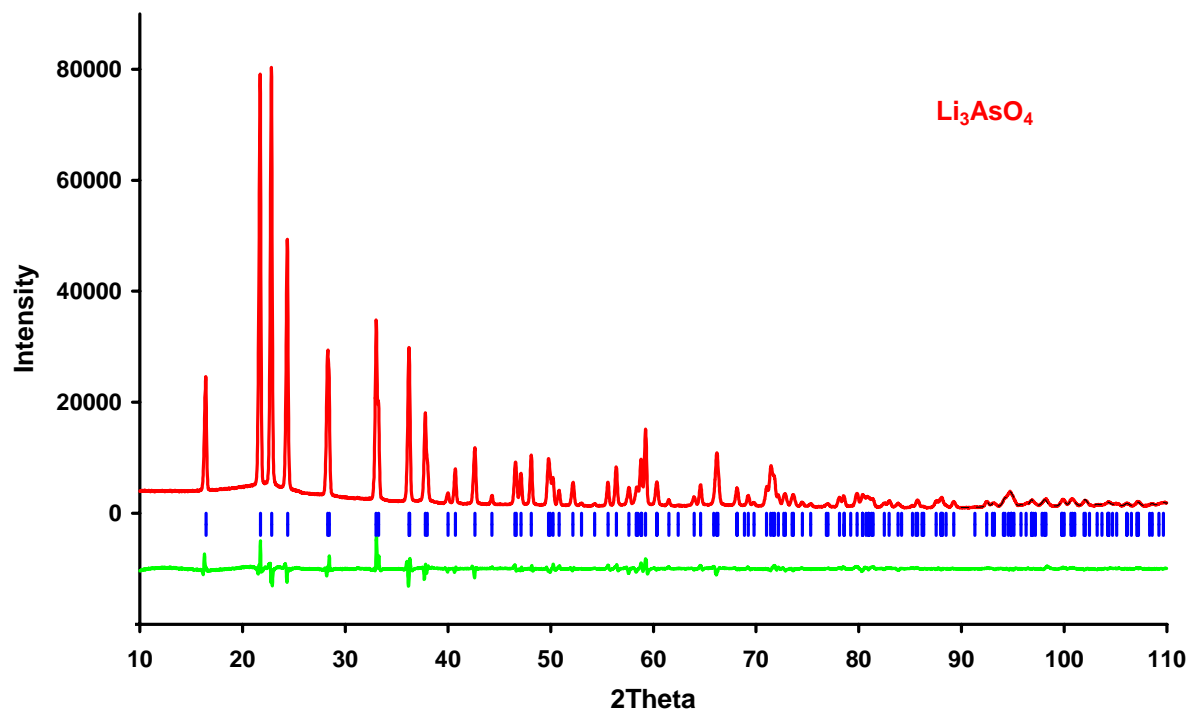


Abbildung 3-31 Ergebnisse der Strukturverfeinerung von Li_3AsO_4 .

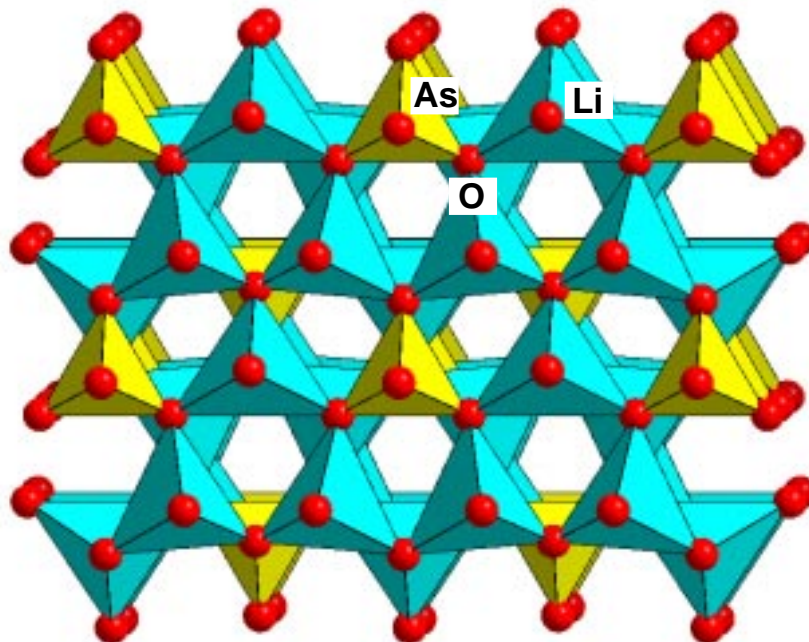


Abbildung 3-32 Darstellung der Kristallstruktur von Li_3AsO_4 .

3.6 HOCHDRUCK UND HOCHTEMPERATURPHASEN DER NATRIUM-ZINKARSENAT-SCHICHTSTRUKTUR

Aus den thermischen Untersuchungen der Natrium-Zinkarsenat-Schichtstruktur $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (Kapitel 3.3.1) ist bekannt, daß sich diese Verbindung über mehrere Zwischenstufen zur hexagonalen Phase $\text{NaZnAsO}_4\text{-I}$ und bei höheren Temperaturen zum monoklinen $\text{NaZnAsO}_4\text{-II}$ umwandelt. Diese Reaktion findet in einem offenen System statt, d.h. der Umgebungsdruck ist konstant eine Atmosphäre und das Wasser kann aus dem System entweichen. Da es sich bei der Verbindung $\text{NaZnAsO}_4\text{-I}$ um eine entwässerte Form des Sodaliths handelt, welche bei 100°C hydrothermal rehydratisiert werden kann, stellt sich die Frage, ob in einem geschlossenen System nicht direkt der Sodalith aus der Schichtstruktur hergestellt werden kann. Ergänzend dazu stellt sich ebenfalls die Frage nach Art und Anzahl von Zwischen- und weiteren Hochdruck- Hochtemperaturphasen.

Zu diesem Problemkreis wurden an der MAX80 am Strahl F2.1 im HASYLAB am DESY Hamburg in einer großvolumigen Pulverhochdruckzelle Untersuchungen in Epoxidharzwürfeln mit integriertem Widerstandsofen (Abbildung 3-33) durchgeführt. Der Druck wurde dabei von sechs Stempeln, welche auf je eine Würfelfläche drücken, erzeugt (Abbildung 3-34). Die gesamte Meßanordnung wurde im energiedispersiven Modus betrieben.

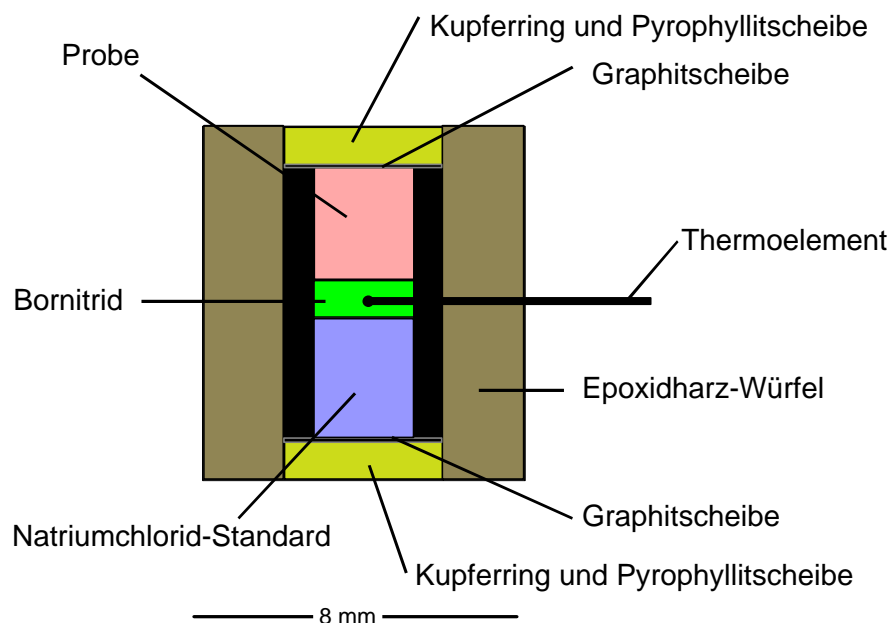


Abbildung 3-33 Schnitt durch einen Hochdruckeinsatz der MAX80-Apparatur entlang der Flächendiagonalen der oberen Würfelfläche.

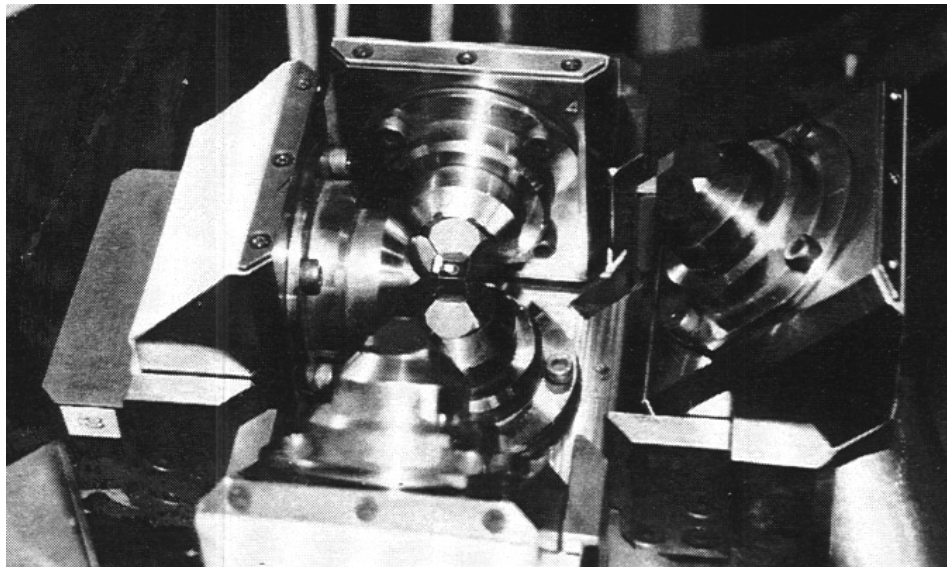


Abbildung 3-34 Preßkolben der Hexaederpresse MAX80 an der Beamline F2.1 am HASYLAB Hamburg.

Energiedispersive Messungen ermöglichen es, bekannte Phasen mit hinreichender Genauigkeit zu identifizieren; die Qualität der Daten aus Hochdruckzellen reicht allerdings bei weitem nicht aus, die Strukturen bekannter Phasen zu berechnen oder die unbekannter Verbindungen zu ermitteln. Wie in Abbildung 3-35 zu sehen ist, erhält man trotz der schweren Streuer Zink und Arsen in $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ gute Energiespektren. Man erkennt, daß sich bei einem Druck von 0,5 GPa die Schichtstruktur bei 100°C bereits modifiziert hat. Das nächste in die Abbildung aufgenommene Spektrum zeigt bereits das Beugungsbild des Sodaliths mit den markanten fünf Reflexen des Fingerprintbereichs. Die weiteren Spektren zeigen, daß bei 300°C der Sodalith bereits wieder in eine weitere Phase umgewandelt wurde, welche dann bis mindestens 600 °C stabil ist. Danach scheint auch diese Phase zu zerfallen. Um das Stabilitätsfeld des Sodaliths und auch der bisher unbekannt Phasen einzugrenzen, wurden Messungen bei unterschiedlichen Drucken durchgeführt, wobei bei eingestelltem Druck die Temperatur erhöht wurde. Aus Abbildung 3-36 ist zu entnehmen, daß im pT-Feld der wasserhaltigen Natrium-Zinkarsenate neben der Ausgangsverbindung $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ und dem Sodalith $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ mindestens noch drei weitere stabile Phasen existieren. Es ist angestrebt, mit der an der MAX80 neu installierten winkeldispersiven Geometrie mit CCD-Kamera Daten zu erhalten, welche eine wesentlich genauere Aussage für dieses System zulassen und die Möglichkeit für Strukturverfeinerungen oder sogar Strukturlösungen von Hochdruck-Pulverdaten eröffnen. Prinzipiell wird aber bei der Umwandlung der Schichtstruktur zum Sodalith Wasser frei. Um das Sodalithgerüst $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ aufzubauen, werden sechs Formeleinheiten $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ benötigt, welche zusammen 12 Wassermoleküle enthalten, von denen 8 für den Sodalith benötigt werden. Das heißt, daß die unbekannte Zwischenphase die Zusammensetzung $[\text{NaZnAsO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n = 8 - 12$ besitzen muß.

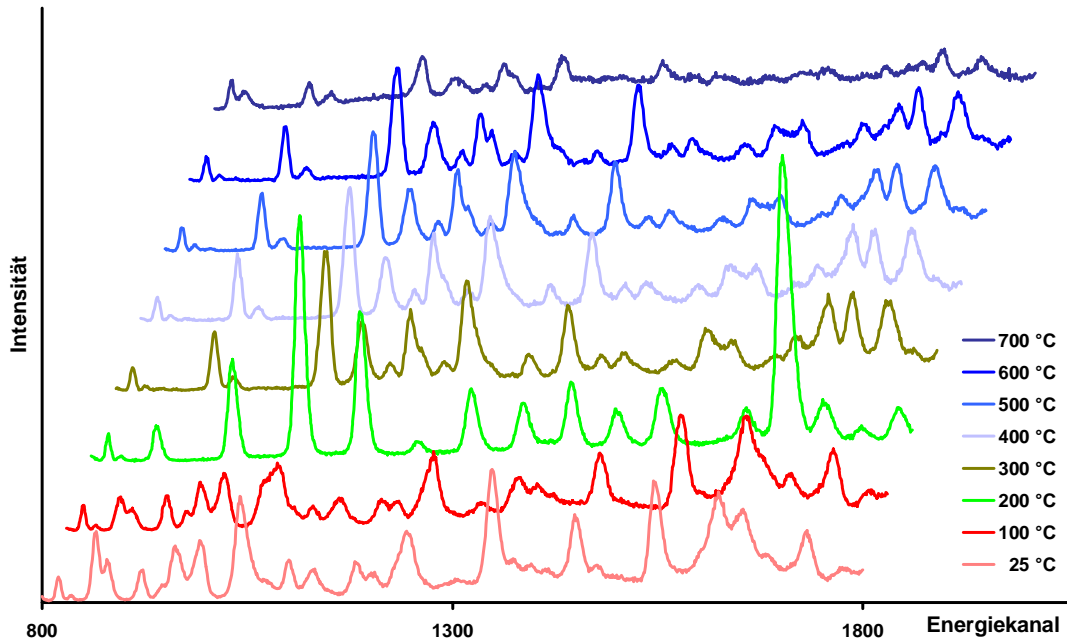


Abbildung 3-35 Energiedispersive Spektren der temperaturabhängigen Umwandlung von NaZnAsO₄(H₂O)₂ bei einem Druck von 0,5 GPa.

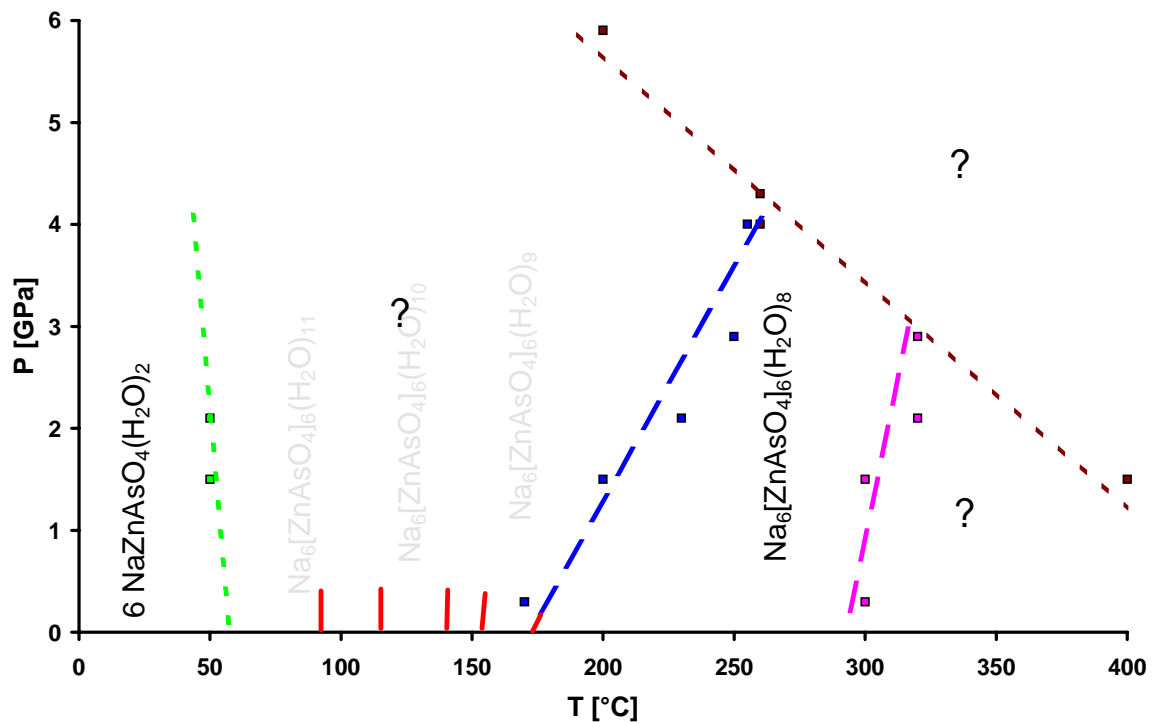


Abbildung 3-36 Erste Ergebnisse der pT-Phasenfelduntersuchungen an NaZnAsO₄(H₂O)₂. Die DSC Maxima der temperaturabhängigen Untersuchungen im offenen System sind als rote Striche mit aufgenommen.

3.7 PHASENBEZIEHUNGEN IM SYSTEM $A_2O-ZNO-As_2O_5-H_2O$ (A: ALKALI-METALLE)

Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen der Alkali-Zinkarsenate weisen teilweise sehr enge Beziehungen zueinander auf. Da sind als erstes die Verbindungen $Na_6[ZnAsO_4]_6(H_2O)_8$, $NaZnAsO_4$ -I und $NaZnAsO_4$ -II zu nennen. Die Verwandtschaft dieser Verbindungen läßt sich am besten anhand der Metrikparameter verdeutlichen. Dabei stellt der kubische Sodalith mit einer Gitterkonstante von 902 pm den Ausgangspunkt der Überlegungen dar. Die Verbindung $NaZnAsO_4$ -I entsteht aus dem Sodalith durch Dehydratisierung, wobei die ZnO_4 und AsO_4 Tetraeder gegeneinander verdreht werden, so daß die kubische a Gitterkonstante der hexagonalen a Gitterkonstante entspricht und $NaZnAsO_4$ -I lediglich in c- Richtung gestaucht wird. Daraus resultiert eine deutlich kürzere Gitterkonstante von 816 pm. Daß es sich dabei um eine displazive Phasenumwandlung handelt, läßt sich allein schon aus der Tatsache ableiten, daß dieser Prozeß reversibel ist. Stellt man nun diese hexagonale Zelle orthorhombisch auf, berechnen sich die entsprechenden Metrikparameter zu $a = 901$ pm, $b = 1561$ pm und $c = 816$ pm. Stellt man diese Parameter um und verzerrt das gesamte Gerüst minimal, erhält man die monokline Phase $NaZnAsO_4$ -II mit $a = 895$ pm, $b = 821$ pm, $c = 1570$ pm und $\beta = 90,15^\circ$ (Abbildung 3-37).

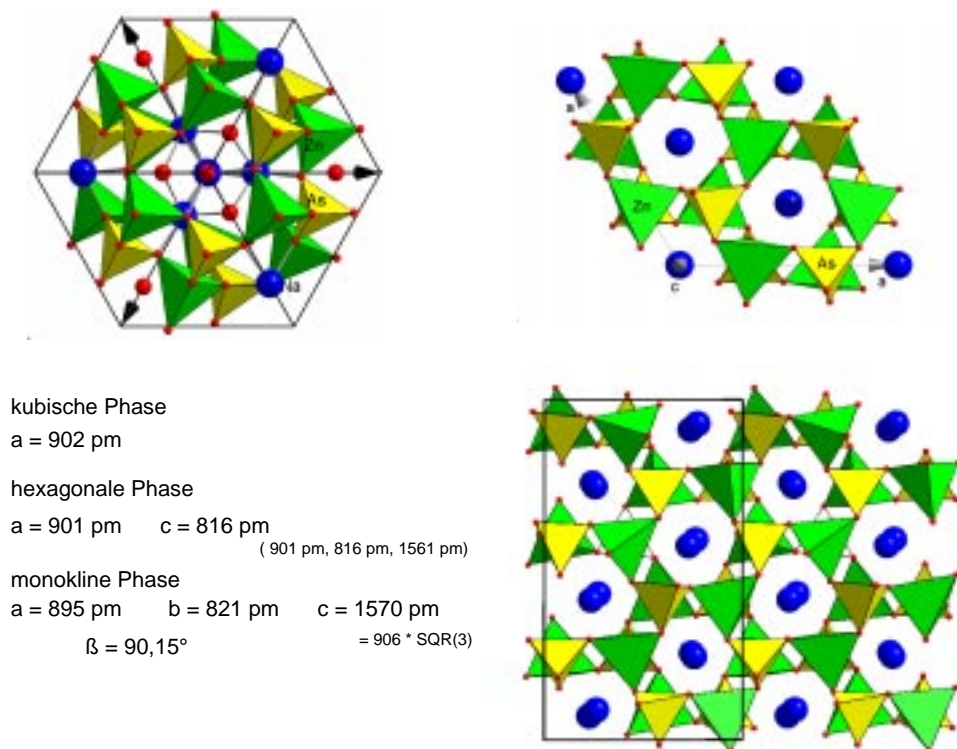
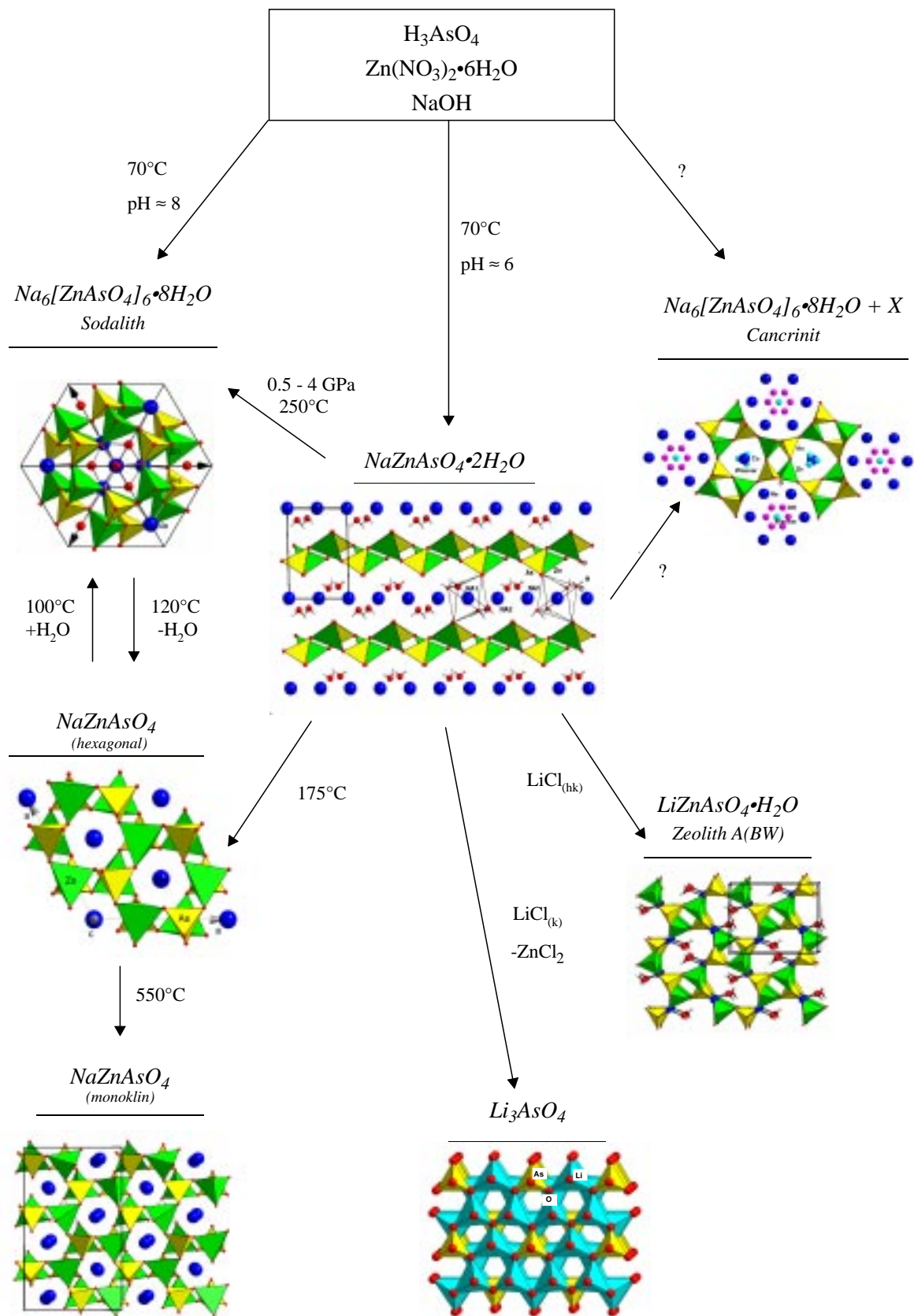


Abbildung 3-37 Darstellung der Verbindungen $Na_6[ZnAsO_4]_6(H_2O)_8$, $NaZnAsO_4$ -I und $NaZnAsO_4$ -II mit annähernd gleicher Blickrichtung und ihren Metrikparametern.

Des Weiteren wurde bereits in Kapitel 3.3.1 gezeigt, daß man die Verbindung $\text{NaZnAsO}_4\text{-I}$ ebenfalls durch thermische Dehydratisierung aus der Schichtstruktur $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ darstellen kann und so aus dieser Verbindung durch anschließende Rehydratisierung ebenfalls den Sodalith erhält. Einen direkteren Weg zur Darstellung des Sodaliths aus der Schichtstruktur stellt die Umsetzung dieser Verbindung bei Drucken von 0,5 GPa bis 4 GPa und Temperaturen von ca. 200 °C bis 300 °C dar. Die bei der Umsetzung mit und ohne Druck auftretenden Zwischenphasen sollen in diesem Zusammenhang unberücksichtigt bleiben, da ihre Strukturen bis jetzt nicht bekannt sind. Trotzdem kann der Verbindung $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ eine zentrale Bedeutung beigemessen werden, da es ebenfalls möglich ist, durch Umsetzung mit LiCl eine dreidimensional verknüpfte Gerüststruktur in Form des Zeolith A(BW) darzustellen. In diesem Zusammenhang sind die Ionenaustauschversuche, welche die Substitution der Zinkatome innerhalb der Schichtstruktur zum Ziel haben, von nicht zu unterschätzender Bedeutung, da durch gezielte Veränderung dieser Schichtstruktur gleich mehrere Verbindungen mit den entsprechenden Variationen des veränderten Gerüstaufbaus zugänglich sind. Allerdings ist es bei der Darstellung des Zeolith A(BW) wichtig, die Konzentration der eingesetzten LiCl- Lösung nicht zu groß zu wählen, da eine zu schnelle Umsetzung der Schichtstruktur nicht zur Darstellung des Zeolithen, sondern zur Bildung des ternären Litiumarsenats führt.

Weitaus schwieriger ist in diesem System die Darstellung eines Zinkarsenat Cancrinit entsprechend der analogen Phosphatverbindung. Allerdings scheint es bei der Fülle an variablen Syntheseparametern letztendlich nur eine Frage der Zeit zu sein, bis die richtige Kombination gefunden wird und so auch diese Verbindung der Synthese zugänglich ist. Da es sich beim Cancrinit im Vergleich zum Sodalith lediglich um eine Packungsvariante handelt, sollte auch in diesem Fall eine Herstellung aus der Precursorphase $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ möglich sein.

Eine Darstellung der unterschiedlichen, strukturell charakterisierten Verbindungen innerhalb des Systems $\text{A}_2\text{O} - (\text{ZnO})_2 - \text{As}_2\text{O}_5 - (\text{H}_2\text{O})_n$ mit A = Alkalimetalle und ihre Beziehungen zueinander ist in Abbildung 3-38 wiedergegeben.


 Abbildung 3-38 Phasenbeziehungen im System $\text{A}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{As}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (A = Alkalimetalle)

4 GALLOSILIKATISCHE VERBINDUNGEN

Gallosilikatische Verbindungen im Bereich der porösen Strukturen stehen seit mehr als zehn Jahren im Interesse der Forschung. Dabei ist es das Ziel, durch Variation des Gerüsts die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Materialien zu verändern. Synthetische und strukturelle Arbeiten an Zeolithen wurden dabei an unterschiedlichen Vertretern dieser Gruppe durchgeführt; hier sind Zeolith NAT - $\text{Na}_{1.94}(\text{Ga}_{1.94}\text{Si}_{3.06}\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_2$ - [99], Zeolith ZSM11 - $\text{Na}_{1.68}\text{H}_{6.32}(\text{Ga}_8\text{Si}_{88}\text{O}_{192})$ - [100], Zeolith ANA - $\text{Cs}_{5.96}\text{Na}_{7.92}(\text{Ga}_{13.87}\text{Si}_{34.13}\text{O}_{96})(\text{H}_2\text{O})_{10.05}$ - [101], Zeolith Y - $\text{Na}_{25.6}(\text{NH}_4)_{32.8}(\text{Si}_{133.6}\text{Ga}_{58.4}\text{O}_{384})$ - [102] oder Zeolith ECR10 - $\text{Cs}_{8.8}\text{Na}_{9.8}(\text{Ga}_{21.42}\text{Si}_{26.58}\text{O}_{96})$ - [103] zu nennen. Ebenso wie bei den alumosilikatischen Verbindungen dieser Klasse findet man auch bei den gallosilikatischen Vertretern Untersuchungen an Gerüsten mit relativ kleinen Polyedern wie dem des Sodaliths. Allerdings sind bei den gallosilikatischen Sodalithen nur die entsprechenden Hydrosodalithe näher untersucht. Dabei findet man Arbeiten, bei denen der Sodalith mit einem Gallium/Silizium-Verhältnis von 1 ($\text{Na}_6[\text{GaSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ [104]) als auch davon abweichenden Verhältnissen (z.B. $\text{Na}_{6.03}[\text{Ga}_{5.33}\text{Si}_{6.67}\text{O}_{24}](\text{OH})_{0.7}(\text{H}_2\text{O})_{7.3}$ [105]) beschrieben wird. Diesen Sodalithen ist gemein, daß sie in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ kristallisieren. Hinzu kommt, daß die Struktur der Verbindungen mit Restwerten zwischen 8% und 10% beschrieben werden. Neben diesen Strukturen ist in der Literatur die Verbindung $(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3})\text{GaSiO}_4$ [106] bekannt, welche auffallende Ähnlichkeit zum NaZnAsO_4 -I [76] zeigt, einem Umwandlungsprodukt, das bei der Dehydratisierung des Hydrosodaliths $\text{Na}_6[\text{ZnAsO}_4](\text{H}_2\text{O})_8$ [Kapitel 3] entsteht. Neben den bei galliumdotierten Silikaten gefundenen ionenleitenden Eigenschaften - $\text{Na}_{1.8}(\text{Ga}_{0.2}\text{Zn}_{0.8})(\text{SiO}_4)$ - [107] scheint gerade dieser Zusammenhang in Relation zu den zinkarsenatischen Verbindungen [Kapitel 3.7] von Interesse zu sein, zumal auch der gallosilikatische Zeolith A(BW) bekannt ist [108]. Daraus ergeben sich für die Untersuchungen an gallosilikatischen Verbindungen folgende Gesichtspunkte: zum einen sollte ein gallosilikatischer Hydrosodalith synthetisiert werden, um eine genaue und befriedigende Strukturuntersuchung vorzunehmen. Diese Verbindung sollte danach temperaturabhängig untersucht werden, um eine mögliche Umwandlung in eine Verbindung der ungefähren Zusammensetzung NaGaSiO_4 zu prüfen und so eine Analogie zu den zinkarsenatischen Verbindungen aufzuzeigen. Zum anderen ist zu klären, mit welchem Gallium/Silizium-Verhältnis die von Newsam und Jorgensen [105] genannten gallosilikatischen Sodalithe, bei denen Salze wie NaCl , NaF und NaNO_3 als mögliche Template bei der Synthese zugegeben wurden, existent sind und ob sie in der kubischen Raumgruppe $P\bar{4}3n$ in Abhängigkeit vom Gallium/Silizium-Verhältnis zu beschreiben sind. Des Weiteren ist die Frage offen, wie die Cancrinitstruktur mit gallosilikatischem Gerüst und NaNO_3 als Templat, welche von Newsam und Jorgensen [105] am Rande erwähnt wird, strukturell aufgebaut ist, welche Eigenschaften sie besitzt und ob auch der entsprechende Carbonat-Cancrinit existent ist.

4.1 SODALITHE

4.1.1 NATRIUM-HYDROSODALITH (INNENZENTRIERT)

Der gallosilikatische Hydrosodalith stellt insofern eine Besonderheit dar, als schon in der Vergangenheit von Synthesen berichtet wurde, in denen die Gerüstkationen (d.h. die T-Kationen) nicht im Verhältnis 1:1 auftreten [109, 110, 105, 111]. Die Kristallstruktur wurde bei den genannten Arbeiten immer in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ beschrieben, wobei die Natrium-, Gallium- und Silizium-Positionen unterschiedlich stark besetzt waren.

Für die in diesem Kapitel beschriebenen gallosilikatischen Sodalithe und den Cancrinit wurde jeweils die gleiche Grundmischung als Reaktionsbasis der hydrothermalen Umsetzung benutzt; sie bestand aus 20 ml 6 molarer NaOH, 1 g Ga_2O_3 , 3 g Na_2SiO_3 und 4 - 8 g des Templats als Natriumsalz. Im Falle des Hydrosodaliths wurde die Reaktion bei $160^\circ C$ für 100h ohne zusätzliches Templatsalz durchgeführt. Nach dieser Reaktionszeit erhielt man eine klare Lösung, die nach Zugabe von weiteren 3g Na_2SiO_3 und nochmaliger Reaktion unter gleichen Bedingungen immer noch klar blieb. Durch Zugabe von weiterer NaOH wurde schließlich ein Gel gefällt, welches weitere 7 Tage bei $80^\circ C$ unter Wasserverlust stehen gelassen wurde. Das resultierende, teilweise klumpige, feste Produkt war jedoch größtenteils röntgenamorph. Daraufhin wurde die feste Masse bei $60^\circ C$ in viel Wasser gerührt, bis man einen voluminösen Niederschlag erhielt. Nach dem Filtrieren und Trocknen zeigten die sehr kleinen, kaum strukturierten Kristalle (Abbildung 4-1) ein kubisches Röntgenbeugungsdiagramm mit innenzentrierter Symmetrie, welches sich mit einer Metrik von $884,15(1)$ pm indizieren ließ. Erste Simulationen zeigten, daß es sich bei der erhaltenen Verbindung um einen Sodalith handeln könnte. Um die ungewöhnliche Innenzentrierung der Zelle zu

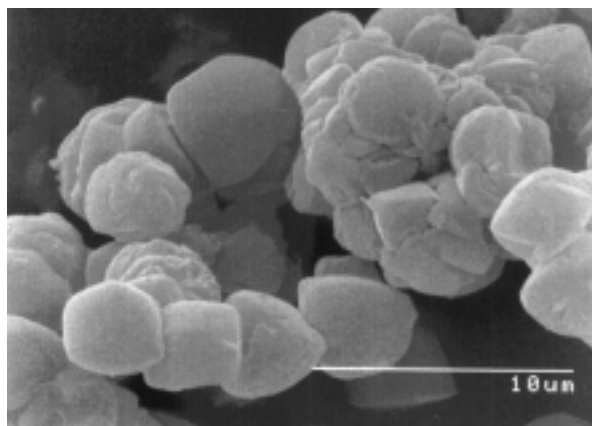


Abbildung 4-1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Syntheseproduktes

bestätigen und gleichzeitig sehr gute Daten für die Strukturlösung zur Verfügung zu haben, wurde ein weiteres Röntgenbeugungsdiagramm von 10° bis $130^\circ 2\theta$ bei einer Schrittweite von

0,05° mit einer Meßzeit von 37200 s/Datenpunkt aufgenommen. Das so erhaltene Beugungsdiagramm ist mit dem Resultat der Strukturlösung in Abbildung 4-2 wiedergegeben. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2 zusammengefaßt. Die Natriumatome dieser Verbindung sind oktaedrisch von je drei Sauerstoffatomen O1 mit einem Abstand von 248(3) pm und O2 von 239(3) pm koordiniert. Die Gallium- und Siliziumatome besetzen gemeinsam die $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 0 - Lage, woraus gleiche Metall - Sauerstoff - Abstände von 170,3(6) pm resultieren. Das entspricht dem Mittelwert von 170,5 pm zwischen den bei McCusker [110] gefundenen Abständen von 178(2) pm für Ga - O und 163(2) pm für Si - O.

Tabelle 4-1 Kristallographische und Röntgendaten von gallosilikatischem Natrium-Hydrosodalith.

Raumgruppe	$I\bar{4}3m$
a [pm] (PD)	884,148(4)
V [nm ³]	0,691153(5)
Formeleinheiten/Zelle	Z = 2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2,882
$\theta/2\theta$ Abtastung	$10^\circ < 2\theta < 130^\circ$
Anzahl der Datenpunkte	6000
Variable Positionsparameter	12
Gewichteter Restwert (Profil)	$R_{WP} = 0,063$
Restwert (Profil)	$R_P = 0,048$
Restwert (Intensitäten)	$R_I = 0,014$
Restwert (Strukturfaktoren)	$R_F = 0,007$

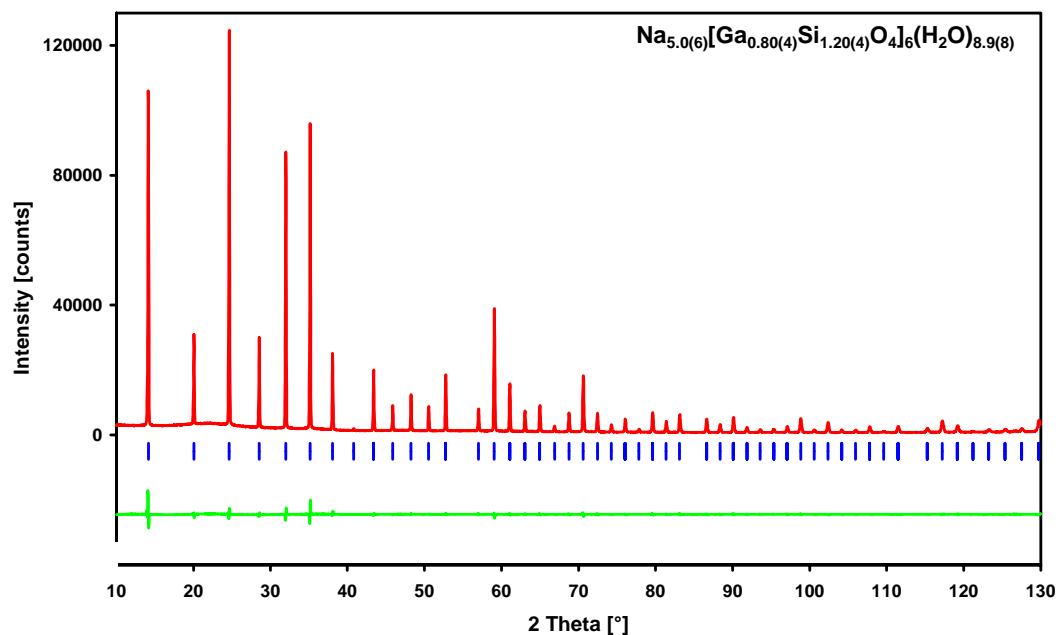


Abbildung 4-2 Beugungsdiagramm von gallosilikatischem Natrium-Hydrosodalith mit Differenzkurve und Peakpositionen.

Tabelle 4-2 Atomparameter von gallosilikatischem Natrium-Hydrosodalith.

Atom	$\bar{1}43m$	Bes.	x	y	z	B [10^{-4}pm^2]
Na	8e	0,63(7)	0,1468(25)	0,1468	0,1468	3,4(3)
Ga	12d	0,40(2)	1/4	1/2	0	1,4(2)
Si	12c	0,60(2)	1/4	1/2	0	1,4(2)
O1	24i	1,06(4)	0,1421(11)	0,1421(11)	0,4274(18)	2,7(6)
O2H	8e	1,03(3)	0,3791(22)	0,3791	0,3791	5,7(9)

Die IR- und Raman Spektren (Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4) bestätigen die Ergebnisse der Strukturbestimmung. Neben dem gut ausgeprägten Raman Spektrum mit den T-O-T Moden bei ca. 480cm^{-1} und den zwischen 100cm^{-1} und 300cm^{-1} liegenden Moden für die unterschiedlichen Natriumschwingungen zeigt auch das IR Spektrum, im Bereich von 50cm^{-1} bis 4000cm^{-1} aufgenommen, eine gute Qualität. Es sind die Absorptionsbanden der Natrium-Sauerstoff-Schwingungen bis 600cm^{-1} , der Gerüsttetraeder (650cm^{-1} bis 1200cm^{-1}), der Biegeschwingungen des Wassers (um 1650cm^{-1}) und der OH-Schwingungen (3000cm^{-1} bis 3700cm^{-1}) zu erkennen. Zusätzlich erkennt man bei ca. 3300cm^{-1} eine Schulter, welche auf ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen von ungefähr 170pm Länge hinweist [88]. Die insgesamt für einen gallosilikatischen Sodalith geringe Auflösung der Moden für die T-O-T Schwingungen im Vergleich zu anderen Verbindungen dieses Bautyps (siehe folgende Kapitel) läßt sich durch die statistische Besetzung der Tetraederplätze mit Silizium und Gallium und die dadurch bedingte innenzentrierte Symmetrie erklären, was zu einer spürbaren Verbreiterung des Signals führt.

Da es sich bei dem gallosilikatischen Hydrosodalith um eine Verbindung mit nicht streng geordneten Gerüsttetraedern handelt, sondern das Si/Ga Verhältnis bei 1,5 liegt, sollten im ^{29}Si MAS NMR Spektrum mehrere Signale für unterschiedliche Verknüpfungen der $\text{SiO}_4\text{-X}_4$ Tetraederanbindungen mit $\text{X} = \text{Ga}$ oder Si zu sehen und daraus wiederum das Si/Ga Verhältnis unter der Voraussetzung bestimmbar sein, daß in der Verbindung keine Ga - O - Ga Verknüpfungen vorliegen. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 4-5 wiedergegeben. Das gemessene Spektrum läßt sich mit fünf Signalen bei -75.48ppm , -81.97ppm , -89.18ppm , -96.15ppm und -100.78ppm anpassen. Diese Signale lassen sich den Tetraederbaueinheiten Si-(O-Ga)_4 , $\text{Si-(O-Ga)}_3(\text{O-Si})_1$, $\text{Si-(O-Ga)}_2(\text{O-Si})_2$, $\text{Si-(O-Ga)}_1(\text{O-Si})_3$ und Si-(O-Si)_4 zuordnen. Basierend auf der Formel $\text{Si} / \text{Ga} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}}(n \text{ Ga})}{\sum_{n=0}^4 (n/4 * I_{\text{Si}}(n \text{ Ga)})}$ läßt sich mit Hilfe der integralen Intensitäten I_{Si} , welche für die einzelnen Signale zu 25.17%, 35.55%, 31.58%, 6.50% und 1.19% bestimmt wurden, das Si/Ga-Verhältnis berechnen. Der so ermittelte Wert liegt bei 1.44, wobei der Fehler in der ersten Nachkommastelle anzusetzen ist. Neben der Strukturanalyse wurde die chemischen Zusammensetzung ebenfalls durch Mikrosondenuntersuchungen bestimmt. Dabei konnte das

Natrium- zu Gallium- zu Siliziumoxidverhältnis bei Vorgabe von acht Molekülen Wasser pro Formeleinheit bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung bestätigen exakt die Zusammensetzung aus der Strukturbestimmung, womit das Si/Ga-Verhältnis durch drei unabhängige Methoden bestätigt wird.

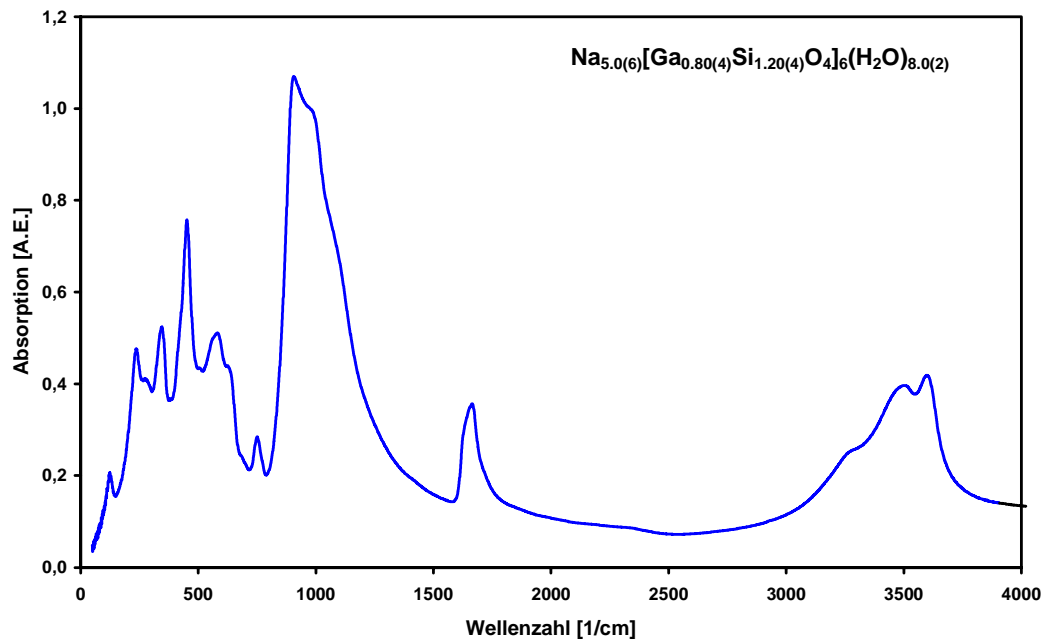


Abbildung 4-3 IR-Spektrum von gallosilikatischem Natrium-Hydrosodalith.

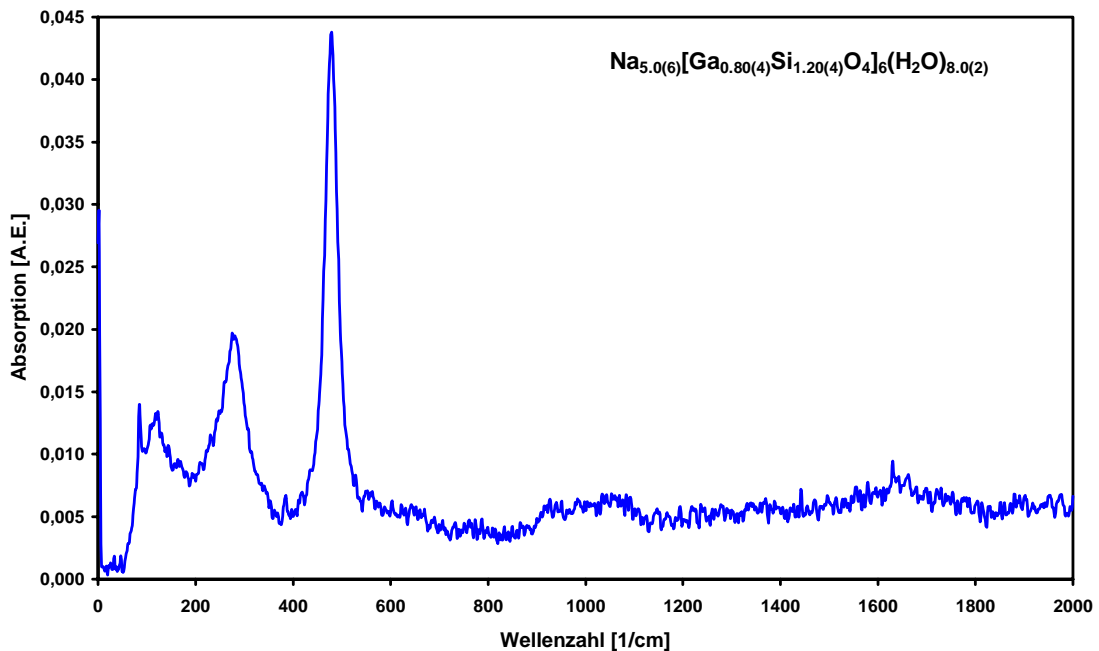


Abbildung 4-4 Raman Spektrum von gallosilikatischem Natrium-Hydrosodalith.

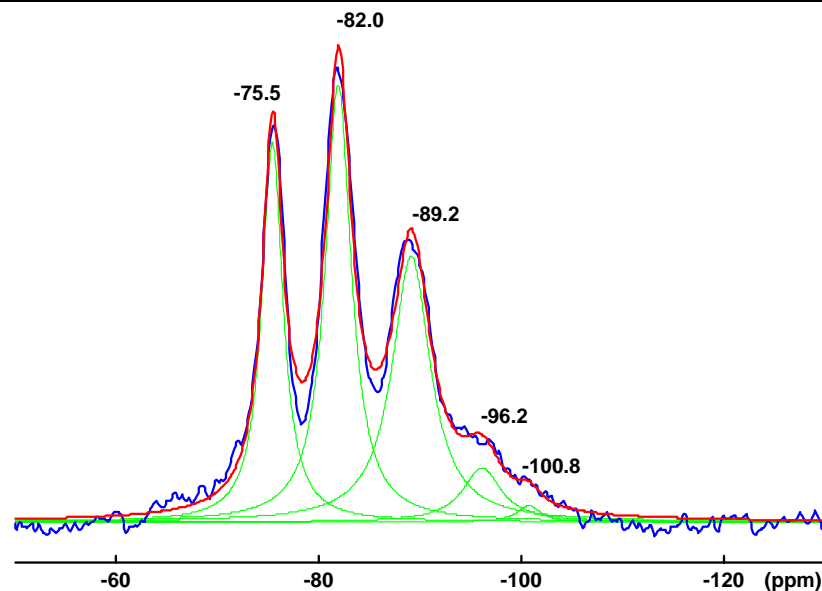


Abbildung 4-5 ^{29}Si -MAS-NMR Spektrum (blau) und mit 4 Signalen angepaßte Kurve (rot) von gallosilikatischem Natrium-Hydrosodalith.

Neben der strukturellen Charakterisierung des hier beschriebenen neuen Materials ist es ein wichtiger Aspekt bei der Untersuchung der gallosilikatischen Hydrosodalithe, deren thermisches Verhalten zu untersuchen. Dazu wurden thermogravimetrische Untersuchungen an einer Netsch STA Thermowaage mit Papierausgabe bis 1000°C und zusätzlich an einem weiteren Gerät mit digitaler Datenausgabe aufgenommen, welches eine maximale Temperatur von 700°C erreicht (Abbildung 4-6). Dabei zeigte sich bis 500°C eine vollständige

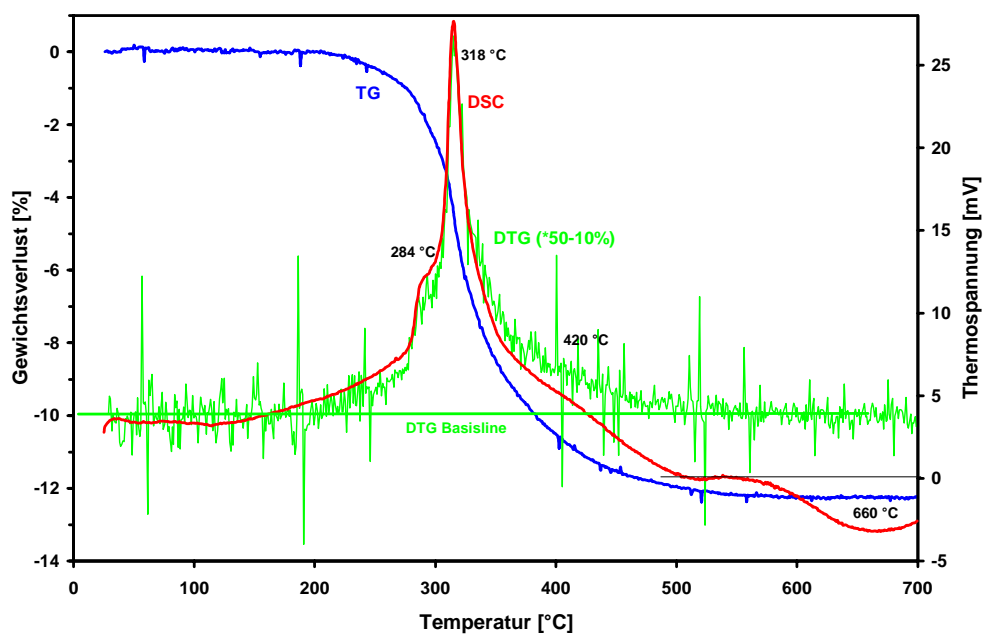


Abbildung 4-6 TG (blau) und DSC (rot) Messung am gallosilikatischem Hydrosodalith mit zusätzlich geplotteter DTG (grün) und der zugehörigen DTG-Basislinie.

Wasserabgabe der Verbindung von 12.2 Gw-%, begleitet von einem starkem endothermen DSC-Signal bei 318°C, dem eine kleinere Stufe bei 284°C vorgelagert ist. Diese beiden Signale sind einer entsprechenden Wasserabgabe zuzuordnen, wie aufgrund der DTG-Kurve ersichtlich ist. Weiterhin wird ein weiteres breites exothermes DSC-Signal bei ca. 650°C beobachtet, ohne daß ein Gewichtsverlust eintritt. Um diese Signale zu interpretieren und die Stabilität der Verbindung bestimmen zu können, wurde eine temperaturabhängige Reflektionsmessung mit Bragg-Brentano Geometrie (MoK α_{1+2} , sek. C-Monochromator) mit Temperaturschritten von 50°C im Temperaturbereich von 50°C bis 750°C und einem Meßbereich von 5° - 30° 2Theta durchgeführt. Die dabei erhaltenen Beugungsdiagramme sind in Abbildung 4-7 wiedergegeben. Man erkennt deutlich, daß der Gitterparameter des innenzentrierten Sodaliths mit steigender Temperatur zunimmt. Dafür wurden folgende Werte bestimmt: 886,0(4) pm bei 50°C, 888,1(6) pm bei 100°C, 889,1(6) bei 150°C, 889,4(7) bei 200°C und 890,1(8) pm bei 250°C. Bei höherer Temperatur können die Beugungsreflexe zunehmend schwieriger ausgewertet werden und die Gitterkonstanten werden ungenauer, da die Substanz anfängt, röntgenamorph zu werden (deutliche Intensitätsabnahme einzelner Reflexe). Allerdings kann für die Temperaturen 300°C, 350°C und 400°C ein Gitterparameter von 890(4) pm bestimmt werden. Bei 450°C sind nur noch Intensitäten bei den ursprünglich stärksten Reflexen zu beobachten. Danach zeigt sich das Material als röntgenamorph, d.h. die einzelnen Bestandteile des Materials bestehen entweder aus kleinsten Körnern des Sodalithgerüsts oder sind in andere Oxide zerfallen. Anschließend beginnt eine neue Phase

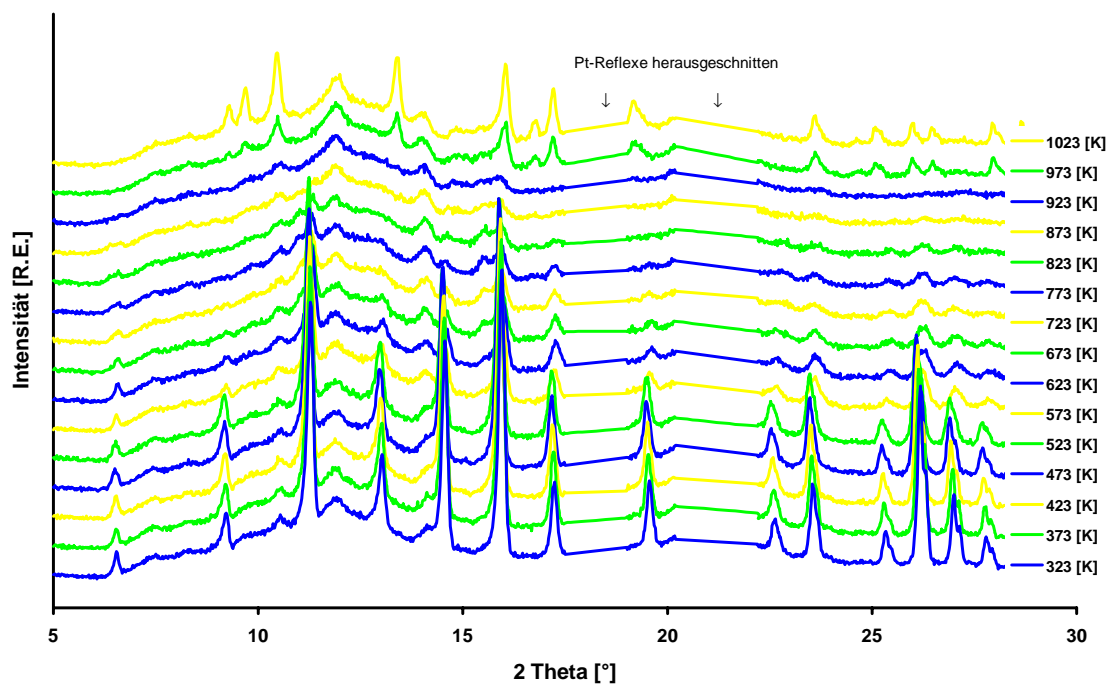


Abbildung 4-7 Temperaturabhängige Röntgenreflektionsmessungen am innenzentrierten gallosilikatischem Hydrosodalith.

zu kristallisieren. Damit läßt sich das exotherme Signal bei ca. 650°C erklären. Diese Kristallisation führt zu einer ausgeprägten Phase, deren deutliches Beugungsmuster bei 750°C zu beobachten ist. Dieses Beugungsmuster zeigt gute Übereinstimmung mit dem berechneten Beugungsdiagramm von (Na,K)GaSiO₄, die Phase, welche von Barbier u.a. 1993 in der Raumgruppe P6₃ beschrieben wurde [106]. Paßt man nun diese Phase der Zusammensetzung des Sodaliths an und vergleicht das so simulierte Beugungsdiagramm mit der gemessenen Phase, so verbessert sich die Übereinstimmung. Es ist also anzunehmen, daß ein Analogon dieser Verbindung gebildet wird. Die für diese neue Phase ermittelten Gitterparameter in der Raumgruppe P6₃ sind $a = 881.5(12)$ pm, $c = 845.6(10)$ pm und $V = 0.569(2)$ nm³. Die aus dem Sodalith abgeleitete Zusammensetzung der Phase lautet dann Na_{0.8}Ga_{0.8}Si_{1.2}O₄. Leider war es nicht möglich, aus den Heizdaten die Struktur dieser Verbindung zu verfeinern. Es wird jedoch für die nahe Zukunft angestrebt, diese Verbindung durch Tempern in größeren Mengen darzustellen und den strukturellen Aufbau zu ermitteln. Es ist allerdings zu erwarten, daß sie isotyp zu der im Kapitel 4.1.3 beschriebenen Struktur von NaGaSiO₄ ist. Weiterhin zeigt sich, daß die Verbindung Na_{0.8}Ga_{0.8}Si_{1.2}O₄ sehr große Ähnlichkeit mit der von Nenoff beschriebenen Phase NaZnAsO₄(I) besitzt [76], welche sich aus dem entsprechenden Hydrosodalith (Na₆[ZnAsO₄]₆(H₂O)₈) durch Tempern darstellen läßt. Allerdings ist der Umwandlungspunkt der gallosilikatischen Verbindung um fast 300°C zu höheren Temperaturen verschoben. Aufgrund der Untersuchungen am zinkarsenatischen Hydrosodalith (Kapitel 3.1.2) läßt sich vermuten, daß das Na_{0.8}Ga_{0.8}Si_{1.2}O₄ ebenfalls eine weitere Phasenumwandlung zu einer dem NaZnAsO₄(II) ähnlichen Phase durchläuft. Aus den TG/DSC Messungen am gallosilikatischen Hydrosodalith ist bekannt, daß dieser bis 1000°C nach der Dehydratisierung kein weiteres DSC-Signal zeigt, welches auf eine zusätzliche Phasenumwandlung hindeuten würde. Sollte es aber eine solche Phasenumwandlung geben, liegt sie wahrscheinlich oberhalb der genannten 1000°C. Da die Umwandlung NaZnAsO₄(I) zu NaZnAsO₄(II) allerdings erst bei 550°C abläuft und wir bei der ersten Umwandlung des gallosilikatischen Hydrosodaliths schon eine Temperaturverschiebung um +300°C festgestellt haben, ist auch hieraus zu schließen, daß eine potentielle zweite Umwandlung oberhalb 1000°C liegen sollte.

4.1.2 NATRIUM-HYDROSODALITH (PRIMITIV)

Bei dem Versuch, mit Hilfe der Grundmischung für gallosilikatische Synthesen und Zugabe von 4 g Borsäure einen gallosilikatischen Boratsodalith zu synthetisieren, entstand bei mehreren Syntheseansätzen immer wieder gallosilikatischer Hydrosodalith. Die Synthesen wurden dankenswerter Weise von Dipl. Min. A. Holst durchgeführt. Zwar wurde die Verbindung schon von Nenoff u.a. [104] strukturell beschrieben; allerdings mit einem relativ schlechten Restwert von 10,1%. Daher wurde von fein gemörserten Kristallen ein Röntgenbeugungsdiagramm mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen und mit Hilfe dieser Daten die Struktur erneut verfeinert (Tabelle 4-3, Tabelle 4-4, Abbildung 4-9). Die bei den Synthesen dargestellten Kristalle waren immer gut ausgeprägt und zeigten ein bevorzugtes Flächenwachstum der 100 und 110 Flächen (Abbildung 4-8). Darüber hinaus waren Verzwilligungen in der 110 und 111 Richtung zu beobachten. Trotz der geringen Größe von durchschnittlich $15 \times 15 \times 15 \mu\text{m}$ wurde ein Kristall dieser Größe prepariert und ein Einkristalldatensatz am Imaging Plate Diffraktometer aufgenommen (Tabelle 4-5)

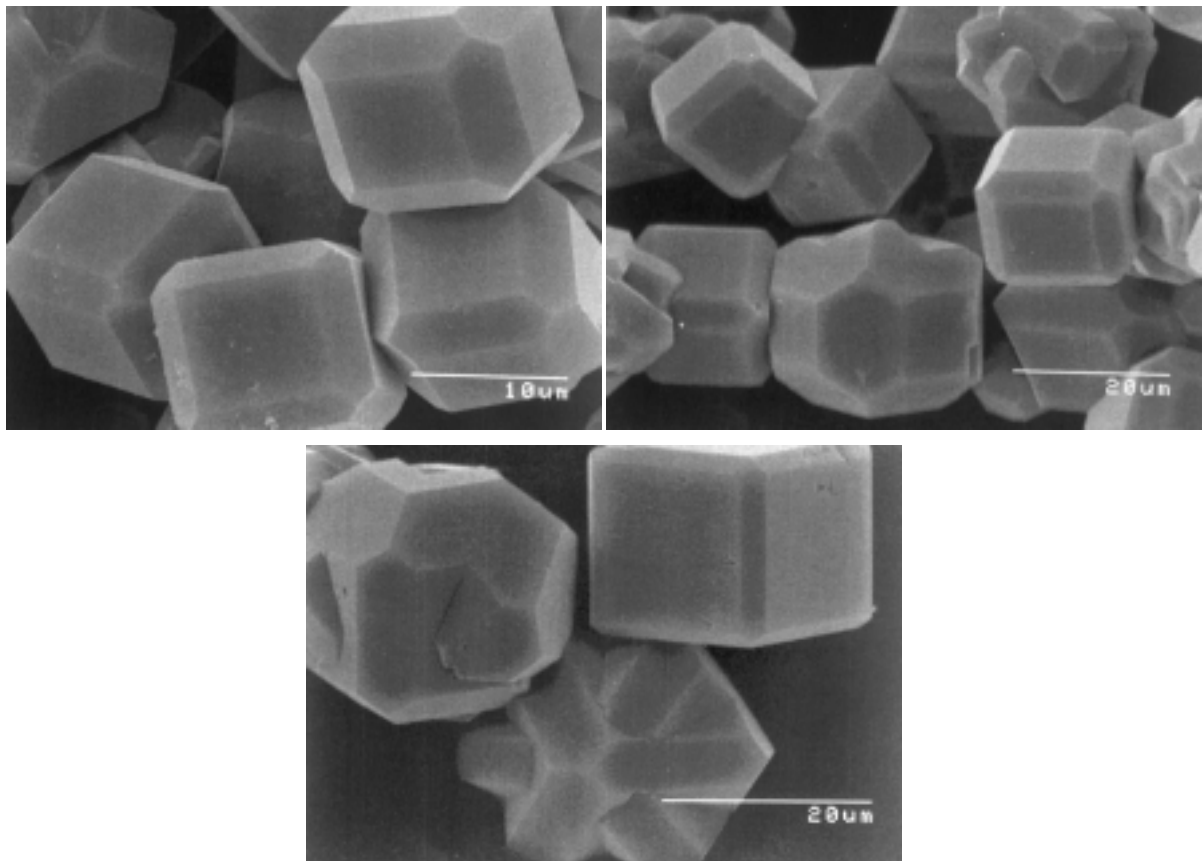


Abbildung 4-8 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen unterschiedlicher Kristalle des primitiven gallosilikatischen Hydrosodaliths.

Tabelle 4-3 Kristallographische und Röntgendaten von gallosilikatischem Natrium-Hydrosodalith.

Raumgruppe	$P\bar{4}3n$
a [pm] (PD)	885,92(3)
V [nm ³]	0,69532(4)
Formeleinheiten/Zelle	Z = 2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2,954
$\theta/2\theta$ Abtastung	$5^\circ < 2\theta < 45^\circ$
Anzahl der Datenpunkte	2000
Variable Positionsparameter	10
Gewichteter Restwert (Profil)	$R_{WP} = 0,047$
Restwert (Profil)	$R_P = 0,033$
Restwert (Intensitäten)	$R_I = 0,017$
Restwert (Strukturfaktoren)	$R_F = 0,007$

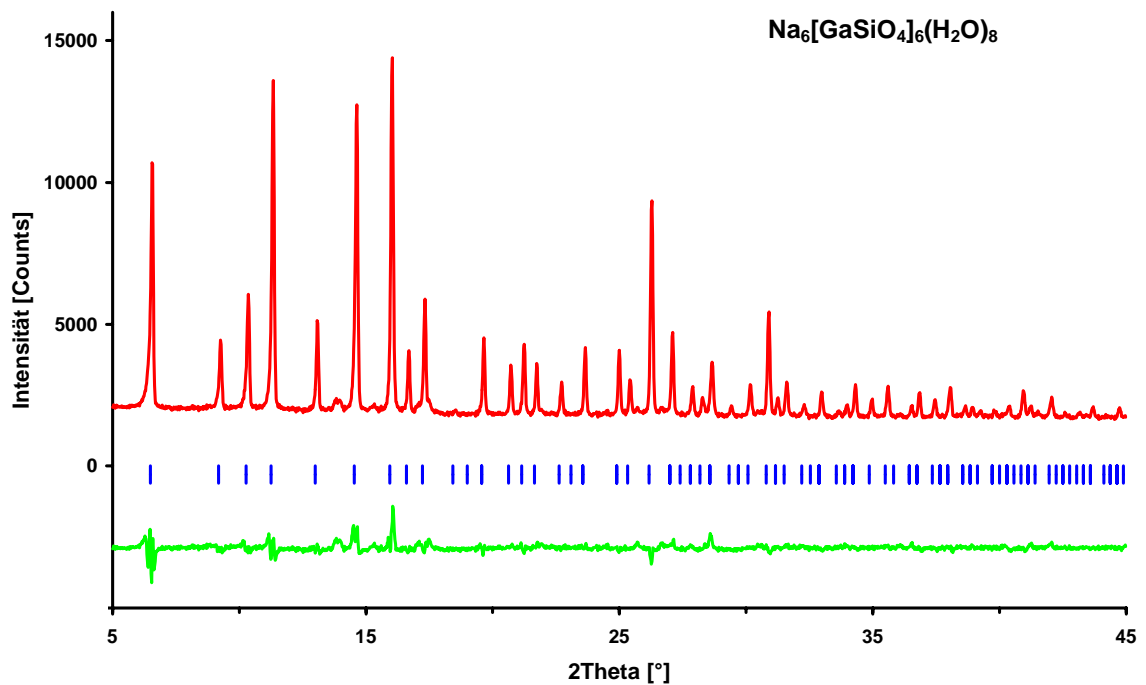


Abbildung 4-9 Beugungsdiagramm von gallosilikatischem Natrium-Hydrosodalith mit Differenzkurve und Peakpositionen.

Tabelle 4-4 Atomparameter von gallosilikatischem Natrium-Hydrosodalith.

Atom	P $\bar{4}3n$	Bes.	x	y	z	B[10 ⁻⁴ pm ²]
Na	8e	0,75	0,1442(9)	0,1442	0,1442	2,8(4)
Ga	6d	1	1/4	0	1/2	1,1(1)
Si	6c	1	1/4	1/2	0	0,3(1)
O1	24i	1	0,1230(6)	0,1504(6)	0,4184(8)	1,9(2)
O2H	8e	1	0,3757(8)	0,3757	0,3757	1,6(5)

Tabelle 4-5 Kristallographische und röntgenographische Daten von gallosilikatischem Natrium-Hydrosodalith.

Kristallgröße (µm)	15 x 15 x 15
Kristallsystem und Raumgruppe	kubisch, P $\bar{4}3n$
Gitterparameter (pm)	887.8(1)
Zellvolumen (nm ³)	0.6998(1)
Diffraktometer	STOE IPDS area detector system
Strahlenquelle und Wellenlänge (Å)	MoK α , λ 0.7107
2 Theta Bereich (deg)	6.50 bis 56.32
Untergrundmessung	stationary crystal & counter method
Index Bereich	-11 < h, k, l < 11
Reflexe gemessen	7134
Reflexe gemittelt	294
innerer Restwert	0.136
Reflexe beobachtet	188
Beobachtungskriterium	>2sigma(I)
Absorptionskorrektur	Keine
Absolute Konfigurations Methode	Flack
Absoluter Konfigurations Parameter	0.06(8)
Anzahl der l.s. Parameter	24
Restwert (beobachtete Daten)	R(F) = 0.0426 : wR(F ²) = 0.0460
Restwert (alle Daten)	R(F) = 0.1009 : wR(F ²) = 0.0568
Goodness-of-fit (all data)	S(F ²) = 0.808
Größe e- Dichte Peak und Loch (e/Å ³)	0.629 : -1.083

Mit den wenigen zur Strukturrechnung verwendbaren Reflexen (geringe Größe der Kristalle) und wegen des relativ schlechten inneren Restwerts führte die Verfeinerung zu mäßigen strukturellen Restwerten (Tabelle 4-5). Dies spiegelt sich auch in den Standardabweichungen der Positionsparameter wider (Tabelle 4-6). Trotzdem entsprechen die interatomaren Abstände und ebenso die mittleren Winkel der AlO_4 und SiO_4 Tetraeder den zu erwartenden Werten. Ebenso stimmen die Atompositionen innerhalb von drei Standardabweichungen mit denen der Pulververfeinerung überein, erreichen allerdings nicht ganz die Qualität. Beide Verfeinerungen sind mit den Daten von Nenoff u.a. [104] vergleichbar. Nützliche Informationen über die Struktur erhält man aus den anisotropen Auslenkungsparametern, die zeigen, daß die Gerüstsauerstoffatome um eine Achse zwischen Gallium- und Siliziumatomen schwingen und daß sowohl die Natrium- als auch die Sauerstoffatome des Wassers keine ausgeprägte, bevorzugte Schwingungsrichtung zeigen (Abbildung 4-10).

Tabelle 4-6 Atomkoordinaten und equivalent isotrope Auslenkungsparameter (10^4 pm^2) von gallosilikatischem Natrium-Hydrosodalith.

Atom	Besetzung	x	y	z	U_{eq}
Na(1)	0.75	0.145(1)	0.145(1)	0.145(1)	0.034(3)
Ga(1)	1	0.2500	0.0000	0.5000	0.0091(5)
Si(1)	1	0.2500	0.5000	0.0000	0.0055(7)
O(1)	1	0.1315(7)	0.150(1)	0.4215(6)	0.014(1)
O(2H)	1	0.373(1)	0.373(1)	0.373(1)	0.031(5)

Tabelle 4-7 Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von gallosilikatischem Natrium-Hydrosodalith.

Na(1)	3 O(2H)	242(1)		
Na(1)	3 O(1)	246(1)		
Ga(1)	4 O(1)	183,7(7)		
Si(1)	4 O(1)	162,2(7)		
O(1)-Ga(1)-O(1)	110,1(4)	O(1)-Si(1)-O(1)	107,3(2)	
O(1)-Ga(1)-O(1)	109,2(2)	O(1)-Si(1)-O(1)	107,3(2)	
O(1)-Ga(1)-O(1)	109,2(2)	O(1)-Si(1)-O(1)	113,8(4)	
O(1)-Ga(1)-O(1)	109,2(2)	O(1)-Si(1)-O(1)	113,8(4)	
O(1)-Ga(1)-O(1)	109,2(2)	O(1)-Si(1)-O(1)	107,3(2)	
O(1)-Ga(1)-O(1)	110,1(4)	O(1)-Si(1)-O(1)	107,3(2)	
Mittelwert	109,5(2)	Mittelwert	109,5(2)	

Tabelle 4-8 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-4}pm^2) von gallosilikatischem Natrium-Hydrosodalith.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na(1)	0,034(3)	0,034(3)	0,034(3)	-0,002(3)	-0,002(3)	-0,002(3)
Ga(1)	0,009(1)	0,0092(8)	0,0092(8)	0,000	0,000	0,000
Si(1)	0,004(3)	0,006(2)	0,006(2)	0,000	0,000	0,000
O(1)	0,006(4)	0,022(5)	0,014(3)	0,003(3)	-0,003(3)	0,002(2)
O(2H)	0,031(5)	0,031(5)	0,031(5)	-0,006(4)	-0,006(4)	-0,006(4)

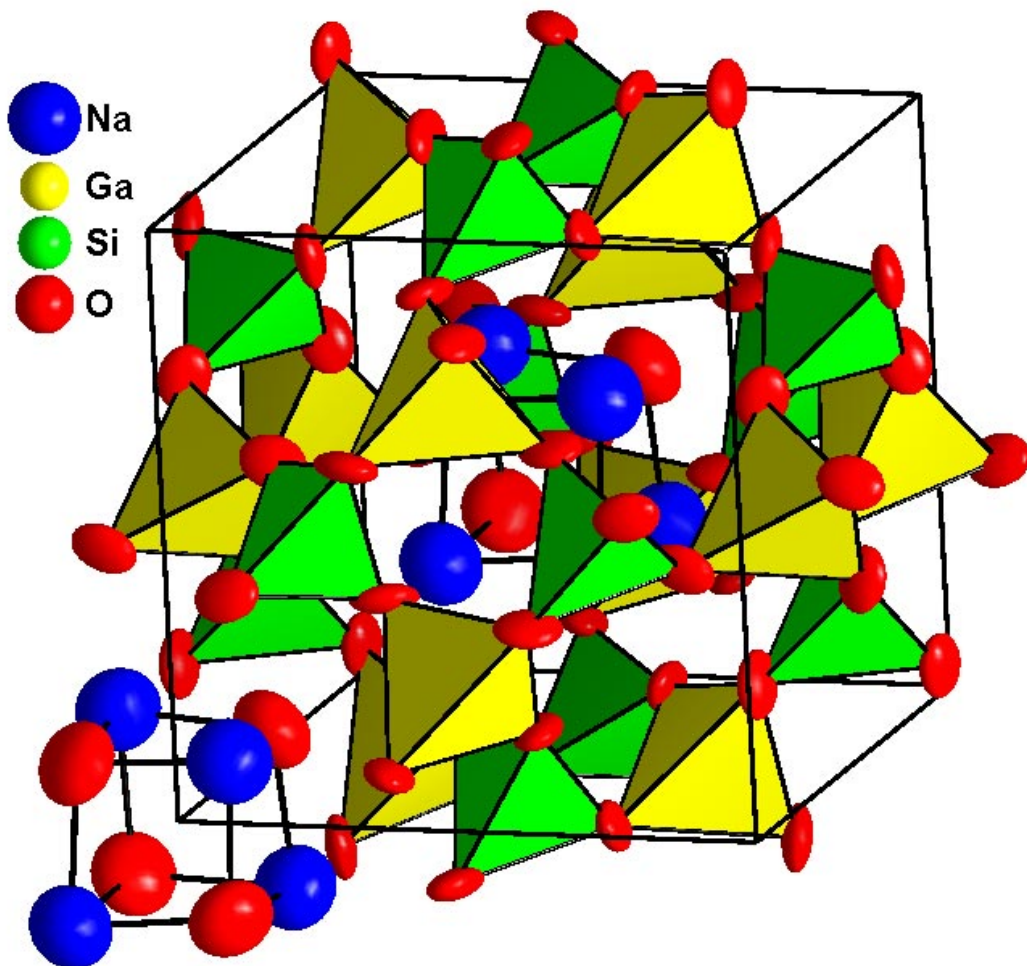


Abbildung 4-10 Strukturdarstellung von gallosilikatischem Natrium-Hydrosodalith mit anisotropen Auslenkungsparametern und der würfelförmigen Anordnung der Natriumatome und der Sauerstoffatome des Wassers.

Daß es sich bei diesem Sodalithtyp um die geordnete Tetraedervariante des im vorherigen Kapitel beschriebenen innenzentrierten Hydrosodaliths handelt, kann neben der Strukturverfeinerung eindeutig anhand des ^{29}Si MAS NMR Spektrums gezeigt werden. Es besitzt bei $-75,6$ ppm ein einziges Signal, welches mit dem Q_4 -Signal für die $\text{Si}(\text{OGa})_4$ Koordination des innenzentrierten Typs übereinstimmt (Abbildung 4-11).

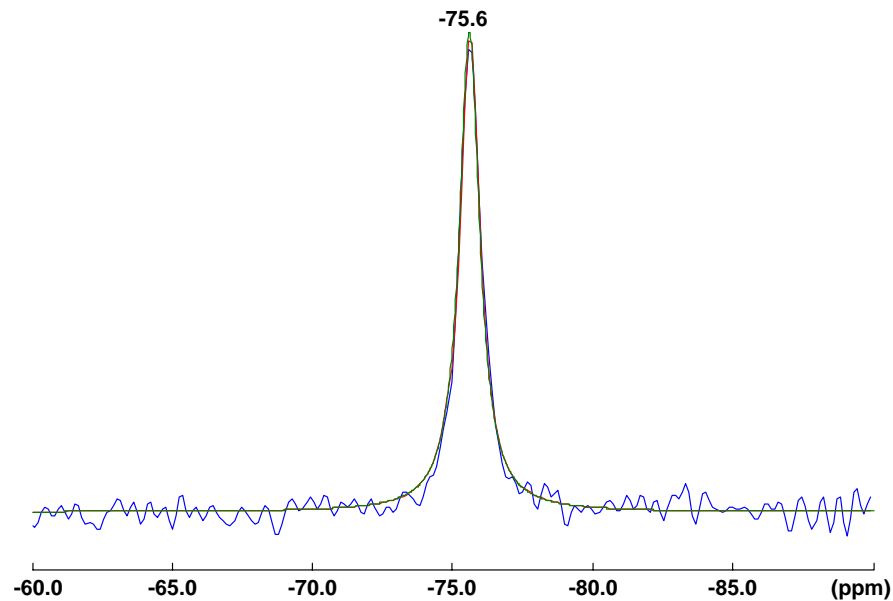


Abbildung 4-11 ^{29}Si -MAS-NMR Spektrum (blau) mit der angepaßten Kurve (rot) des primitiven gallosilikatischen Natrium-Hydrosodaliths.

Eine weitere Übereinstimmung zeigt sich für beide Substanzen in den aufgenommenen IR-Spektren (Abbildung 4-12). Man findet für beide Substanzen im Bereich von 100 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} die symmetrischen und asymmetrischen T - O - T und O - T - O Streck- und Biegeschwingungen, um 1650 cm^{-1} die Wasserbande und zu höheren Wellenzahlen die Banden für schwach ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen und anschließend die OH-Schwingungen. Auffallend ist das schmalere Signal der primitiven Verbindung für die asymmetrischen T - O - T Streckschwingungen bei ca. 1000 cm^{-1} , was auf die höhere Ordnung des Gerüsts zurückzuführen ist. Weiterhin zeigt diese Verbindung Andeutungen von Schwingungen im Bereich von 1200 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} , was auf einen sehr geringen Einbau von Bor auf den Galliumpositionen hindeutet. In diesem Zusammenhang könnte die für Sodalithe untypische Bande bei $\sim 760\text{ cm}^{-1}$ auf den Grad der Unordnung in den Gerüsten zurückzuführen sein. Der sehr geringe Boranteil erzeugt eine minimale Unordnung in der Größenordnung von ca. 1% (da im ^{29}Si MAS NMR Spektrum kein zweites Signal sichtbar ist), während beim innenzentrierten Sodalith, bedingt durch das Si/Ga Verhältnis von 1,5, die Unordnung wesentlich größer ist. Im Raman Spektrum sind für die Tetraederschwingungen wesentlich weniger Unterschiede zu sehen (Abbildung 4-13).

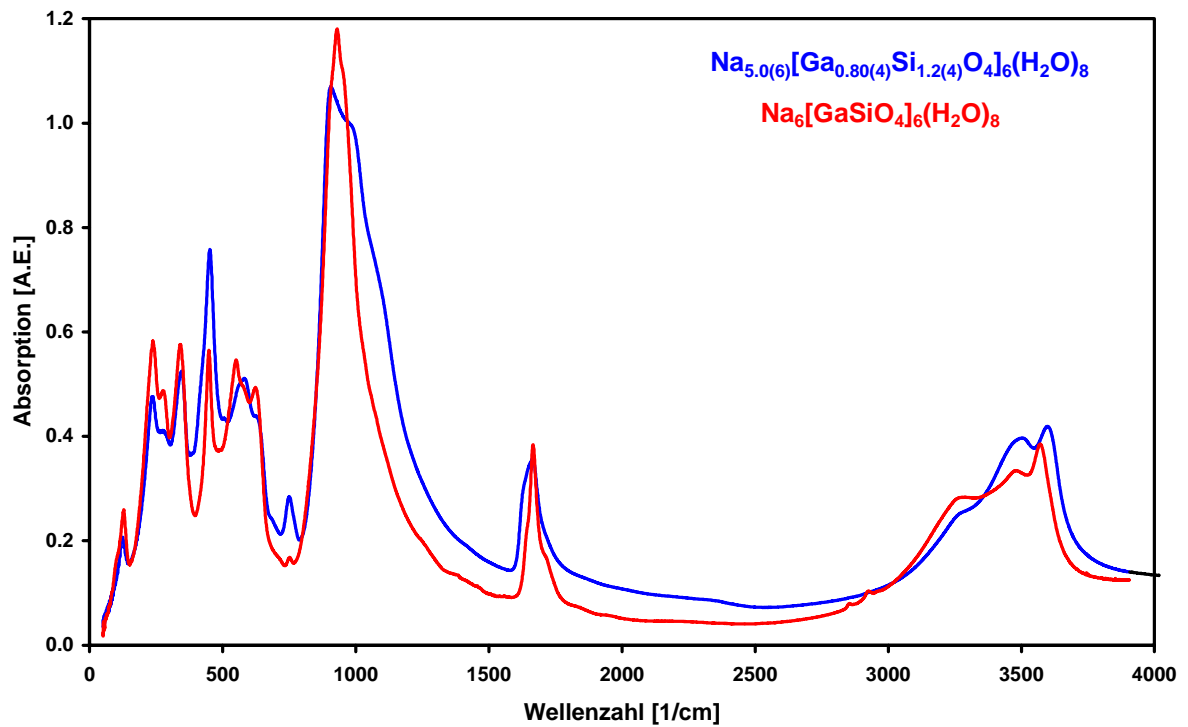


Abbildung 4-12 Vergleich der IR-Spektren von innenzentriertem (blau) und primitivem (rot) gallosilikatischem Hydrosodalith.

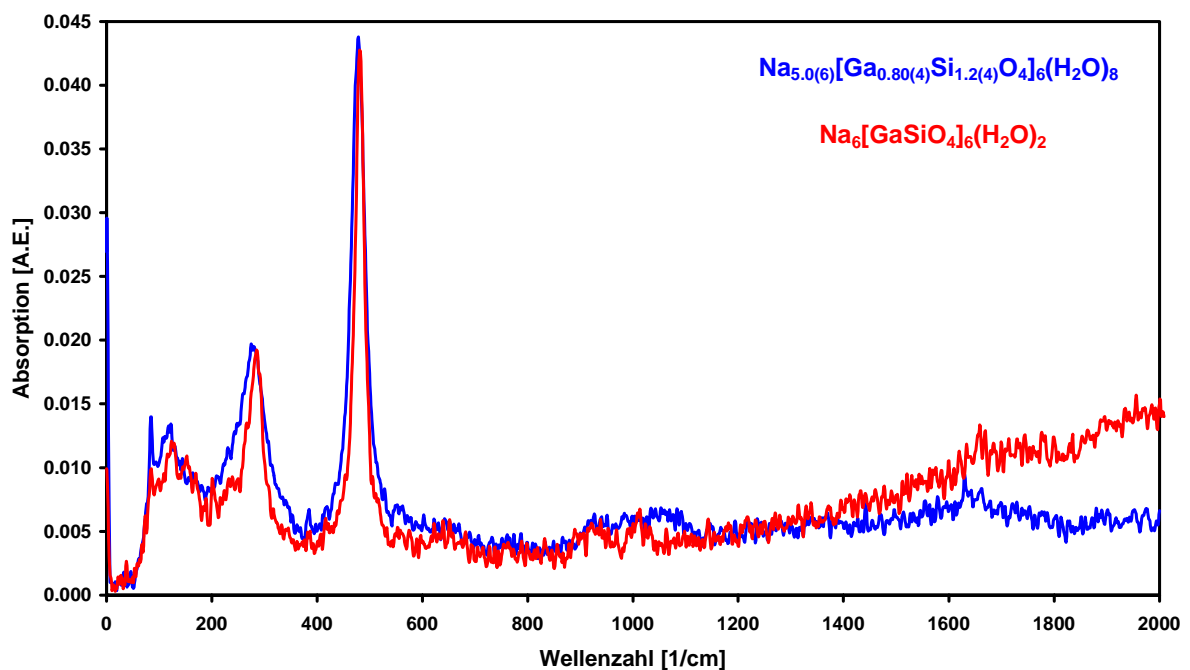


Abbildung 4-13 Vergleich der Raman Spektren von innenzentriertem (blau) und primitivem (rot) gallosilikatischem Hydrosodalith.

4.1.3 ENTWÄSSERTER NATRIUM-HYDROSODALITH: DIE PHASE NaGaSiO₄

Bei der Entwässerung des gallosilikatischen Hydrosodaliths durchläuft dieser, ebenso wie die zinkphosphatischen und zinkarsenatischen Hydrosodalithe, eine Phasenumwandlung die zur Ausbildung einer Verbindung mit der Zusammensetzung NaGaSiO₄ führt (vgl. vorherige Kapitel). Um zu klären, ob diese neu entstandene Verbindung isotyp zu NaZnAsO₄-I [76] ist, wurde der in der primitiven Raumgruppe P $\bar{4}$ 3n kristallisierende gallosilikatische Hydrosodalith für 24 h bei 1173 K getempert und anschließend ein Röntgenbeugungsdiagramm in Transmission aufgenommen (Abbildung 4-14). Die Verfeinerung der mit MoK α_1 im Bereich von 5° < 2 Theta < 45° aufgenommenen 2000 Daten erfolgte in der Raumgruppe P6₃ mit 20 variablen Positionsparametern (Tabelle 4-9). Dabei wurden die Ga - O - Abstände auf 188(1) pm und die Si - O - Abstände auf 165(1) pm eingeschränkt. Die so bei der Verfeinerung erhaltenen Abstände sind Tabelle 4-10 zu entnehmen. Dabei führte die Verfeinerung der Struktur, deren Startparameter von der Strukturverfeinerung der Verbindung (Na_{0,7}K_{0,3})GaSiO₄ [106] übernommen wurden, zu Restwerten von R_{WP} = 0,069, R_P = 0,047, R_I = 0,026 und R_F = 0,014. Die bei diesen Rechnungen erhaltenen Gitterparameter sind a = 872,9(2) pm, c = 820,8(2) pm. Sowohl die Gitterparameter als auch die Atomkoordinaten (die isotropen Auslenkungsparameter mußten bei der Verfeinerung auf vernünftigen Werten festgehalten werden) weisen für eine Pulverstrukturverfeinerung relativ große Fehler auf. Hinzu kommt, daß im Bereich zwischen 8° - 9° und 12° - 13° zwei Reflexe bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt wurden (Abbildung 4-14). Daraus muß man schließen, daß

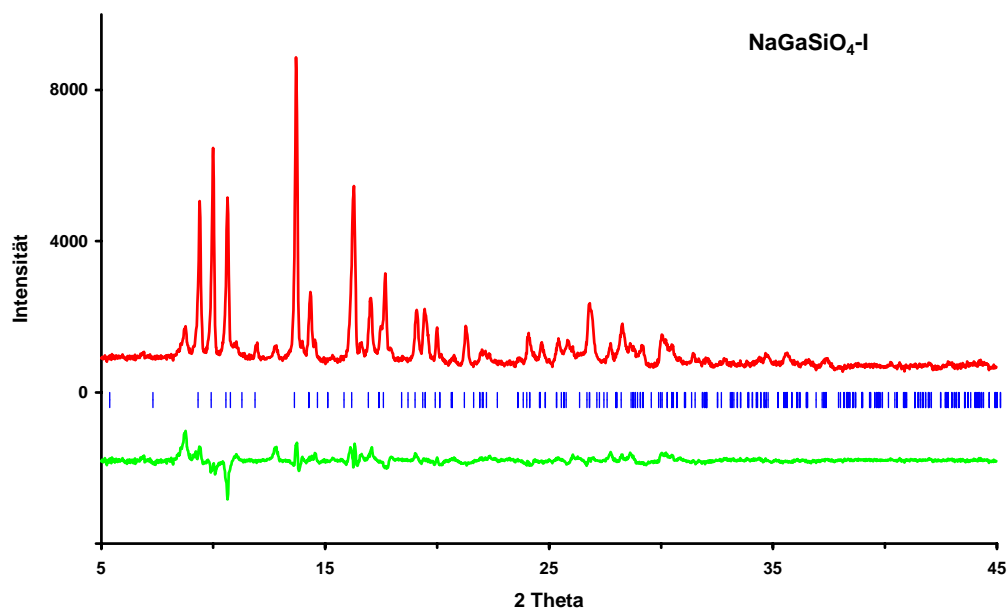


Abbildung 4-14 Röntgenbeugungsdiagramm von NaGaSiO₄-I (rot) mit Differenzkurve (grün) in Peakpositionen (blau).

die hier verfeinerte Verbindung (Abbildung 4-15), welche tatsächlich isotyp zum $\text{NaZnAsO}_4\text{-I}$ ist und aus diesem Grund als $\text{NaGaSiO}_4\text{-I}$ bezeichnet werden soll, nicht in der Raumgruppe P6_3 kristallisiert. Die andererseits doch relativ große Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Daten zeigt, daß die hexagonale Strukturlösung der Wahrheit sehr nahe kommt. Man kann also vermuten, daß die Verbindung nicht hexagonal, sondern pseudo-hexagonal in einer orthorombischen Zelle kristallisiert. Diese Überlegung wird dadurch gestützt, daß sich auch die zwei bis jetzt nicht berücksichtigten Reflexe orthorombisch indizieren lassen, was zu einer Metrik mit $a = 861,7 \text{ pm}$, $b = 1505,4 \text{ pm}$ und $c = 816,4 \text{ pm}$ führt. Aufgrund der großen Nähe der Struktur zur höhersymmetrischen Hexagonalität ist es bis jetzt nicht gelungen, die Struktur dieser Verbindung in einer orthorombischen Raumgruppe zu verfeinern. Es laufen allerdings Bemühungen, durch Energie-minimierungsrechnungen dieses Problem einer Strukturlösung mit Röntgenpulverdiffraktometerdaten zu erschließen.

Tabelle 4-9 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter B [10^4 pm^2] in $\text{NaGaSiO}_4\text{-I}$.

Atom	P6_3	x	y	z	B
Na1	$2a$	0	0	0	2,3
Na2	$2b$	1/3	2/3	0,0065(129)	2,3
Na3	$2b$	1/3	2/3	0,5572(108)	2,3
Ga1	$6c$	0,3151(16)	0,3459(16)	0,2780(72)	1,4
Si1	$6c$	0,9670(22)	0,3221(24)	0,3669(72)	1,4
O1	$6c$	0,1868(21)	0,4313(28)	0,3885(74)	1,6
O2	$6c$	0,2675(30)	0,3815(39)	0,0578(72)	1,6
O3	$6c$	0,5188(27)	0,0798(22)	0,2354(74)	1,6
O4	$6c$	0,2253(19)	0,0982(16)	0,2792(86)	1,6

Tabelle 4-10 Ausgewählte interatomare Abstände in $\text{NaGaSiO}_4\text{-I}$.

Ga1	1x O1	186,2(49)	Si1	1x O1	167,1(25)
Ga1	1x O2	191,4(80)	Si1	1x O2	168,7(78)
Ga1	1x O3	189,4(20)	Si1	1x O3	167,0(59)
Ga1	1x O4	189,6(19)	Si1	1x O4	166,4(44)
Mittelwert: 189,2			Mittelwert: 167,3		
Na1	3x O4	249,0(52)	Na3	3x O1	226,8(67)
Na1	3x O4	285,8(57)	Na3	3x O3	241,8(66)
Na2	3x O1	229,6(29)	O - Ga - O \emptyset ∠		107,7°
Na2	3x O3	241,8(66)	O - Si - O \emptyset ∠		109,4°

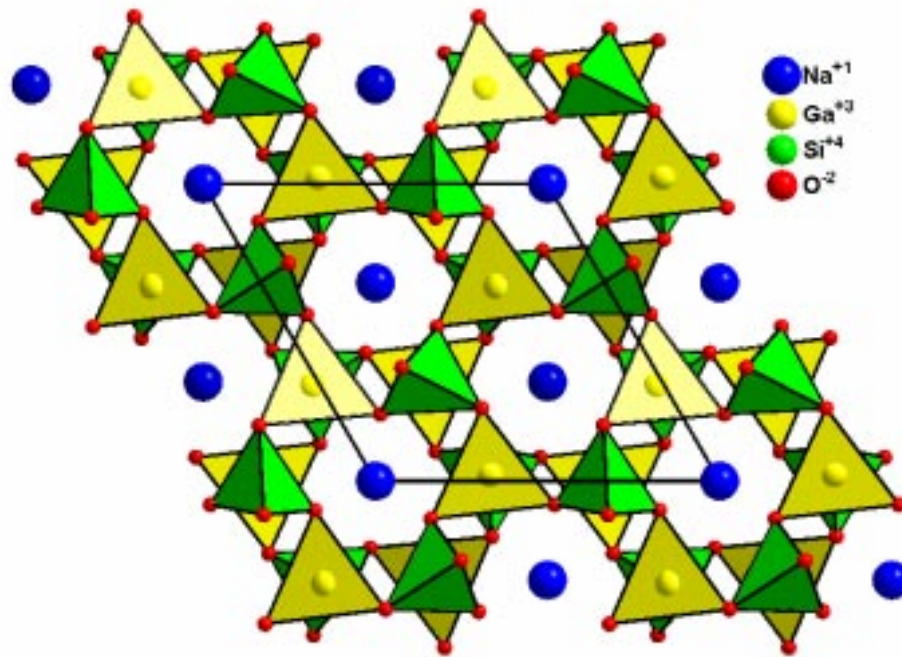


Abbildung 4-15 Kristallstruktur von $\text{NaGaSiO}_4\text{-I}$ senkrecht zur c -Achse.

Vergleicht man das IR-Spektrum des primitiven, geordneten gallosilikatischen Hydro-sodaliths mit dem IR-Spektrum der aus dieser Phase durch Tempern hergestellten Verbindung NaGaSiO_4 (Abbildung 4-16), so erkennt man leicht die Symmetrierniedrigung an der Aufspaltung einzelner Banden. Bei genauerer Betrachtung stellt man fest, daß die meisten der im Sodalith gefundenen Moden in der hexagonalen Phase noch vorhanden sind, was zum einen die Verwandtschaft dieser Verbindungen aufzeigt (vergl. Abbildung 4-17) und zum anderen Rückschlüsse auf den grundsätzlichen Aufbau und die Verknüpfung der GaO_4 und SiO_4 Tetraeder zuläßt, da diese sich bei der Phasenumwandlung nicht entscheidend verändert hat. So findet man in beiden IR-Spektren die Streckschwingungen der Tetraeder beider Phasen im Bereich von 800 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} mit einer deutlichen vierfachen Aufspaltung für die hexagonale Substanz. Für die weiteren symmetrischen und asymmetrischen T - O - T und O - T - O Streck- und Biegeschwingungen im Bereich zwischen 420 cm^{-1} und 800 cm^{-1} erkennt man für den Mode bei $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ eine Aufspaltung und bei 580 cm^{-1} das Verschwinden der Bande in der entwässerten Probe. Bis auf die Tatsache, daß sich die Intensität der Banden ändert, bleiben diese bei der Phasenumwandlung ungefähr an der gleichen Position, wohingegen die Absorptionspeaks unterhalb von 400 cm^{-1} sich neben der Aufspaltung und Intensitätsänderung zusätzlich in ihrer Position verändern, weshalb man vermuten kann, daß diese Moden mit der Kopplung der Tetraeder an die inkorporierten Natrium-Ionen im Zusammenhang stehen.

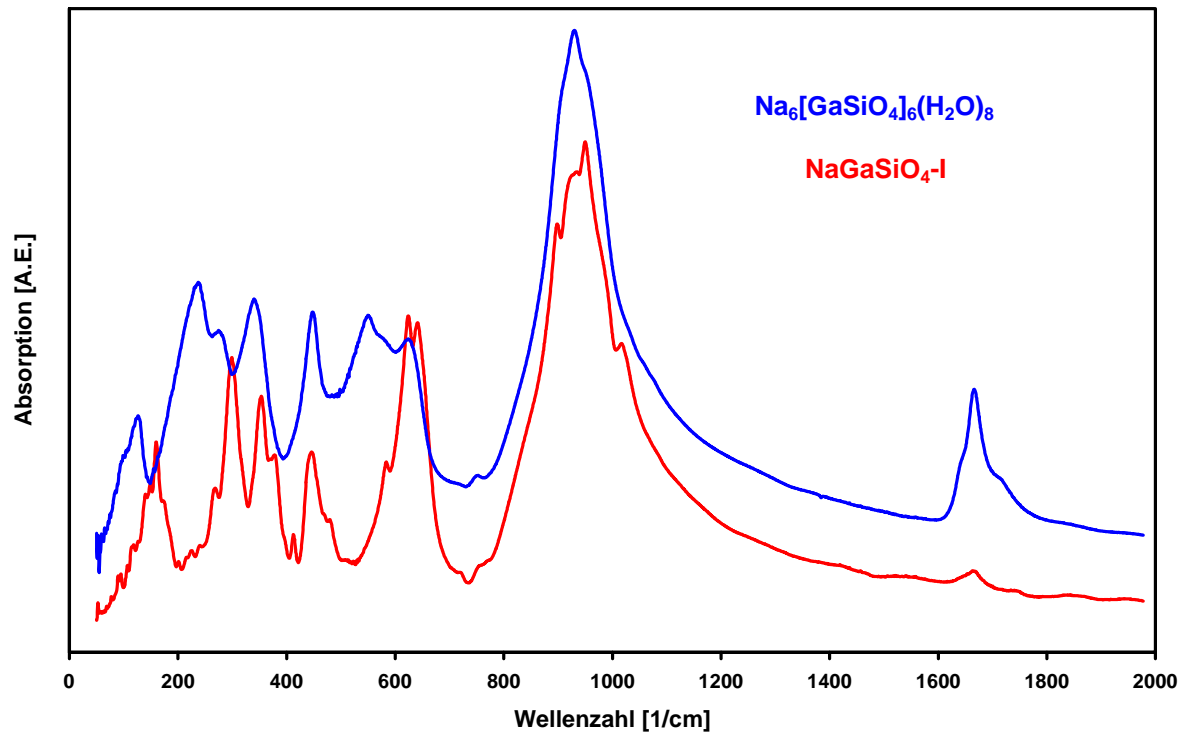


Abbildung 4-16 IR Spektrum von $\text{NaGaSiO}_4\text{-I}$ (rot) im Vergleich mit dem IR-Spektrum des primitiven, geordneten Hydrosodaliths.

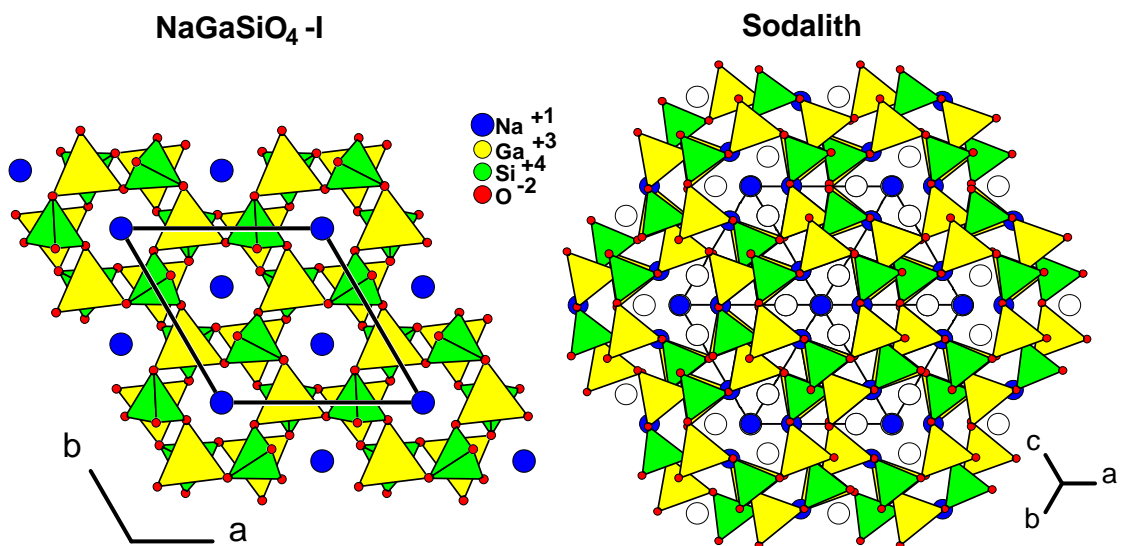


Abbildung 4-17 Strukturvergleich zwischen $\text{NaGaSiO}_4\text{-I}$ und entsprechendem Sodalith.

4.1.4 NATRIUMCHLORID- UND NATRIUMBROMID-SODALITH

Die einfache, reproduzierbare Synthese dieser Verbindungen, deren Herstellung erstmals von McLaughlan und Marshall 1970 beschrieben wurde [112], gelang mit dem in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Synthesansatz, wobei zusätzlich entsprechend der Versuchsziele 4 g NaCl bzw. 6 g NaBr zugegeben wurden, bei 160°C und 100 Stunden hydrothormaler Reaktionsdauer in 50 ml Autoklaven. Die durch diese Reaktion erhaltenen geringen Mengen an Produkt wurden gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen, um eventuelle Reste an Natriummetasilikat auszuwaschen, und anschließend bei 80°C getrocknet. Neben den Röntgenbeugungsdaten der Verbindungen, mit denen die Kristallstrukturen bestimmt wurden ($\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$: Tabelle 4-11, Tabelle 4-12, Tabelle 4-13, Abbildung 4-18; $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$: Tabelle 4-14, Tabelle 4-15, Tabelle 4-16, Abbildung 4-21), sind IR und Raman Spektren der Verbindungen erstellt worden ($\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$: Abbildung 4-19, Abbildung 4-20; $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$: Abbildung 4-22, Abbildung 4-23). Der Vergleich der Spektren untereinander ist aus der Abbildung 4-24 und Abbildung 4-25 ersichtlich und stimmt mit früheren Daten überein [113]. Die Richtigkeit der chemischen Zusammensetzung wurde durch Untersuchungen mit der Mikrosonde bestätigt. Die Interpretation und Diskussion der Ergebnisse wird zusammen mit den Daten für die ebenfalls neue Verbindung $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$ in Kapitel 4.1.5 vorgenommen.

Tabelle 4-11 Kristallographische und Röntgendaten von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$.

Raumgruppe	$P\bar{4}3n$
a [pm] (PD)	894,699(7)
V [nm ³]	0,71619(1)
Formeleinheiten/Zelle	Z = 2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2,842
$\theta/2\theta$ Abtastung	$10^\circ < 2\theta < 90^\circ$
Anzahl der Datenpunkte	4000
Variable Positionsparameter	14
Gewichteter Restwert (Profil)	$R_{\text{WP}} = 0,068$
Restwert (Profil)	$R_{\text{P}} = 0,052$
Restwert (Intensitäten)	$R_{\text{I}} = 0,014$
Restwert (Strukturfaktoren)	$R_{\text{F}} = 0,007$

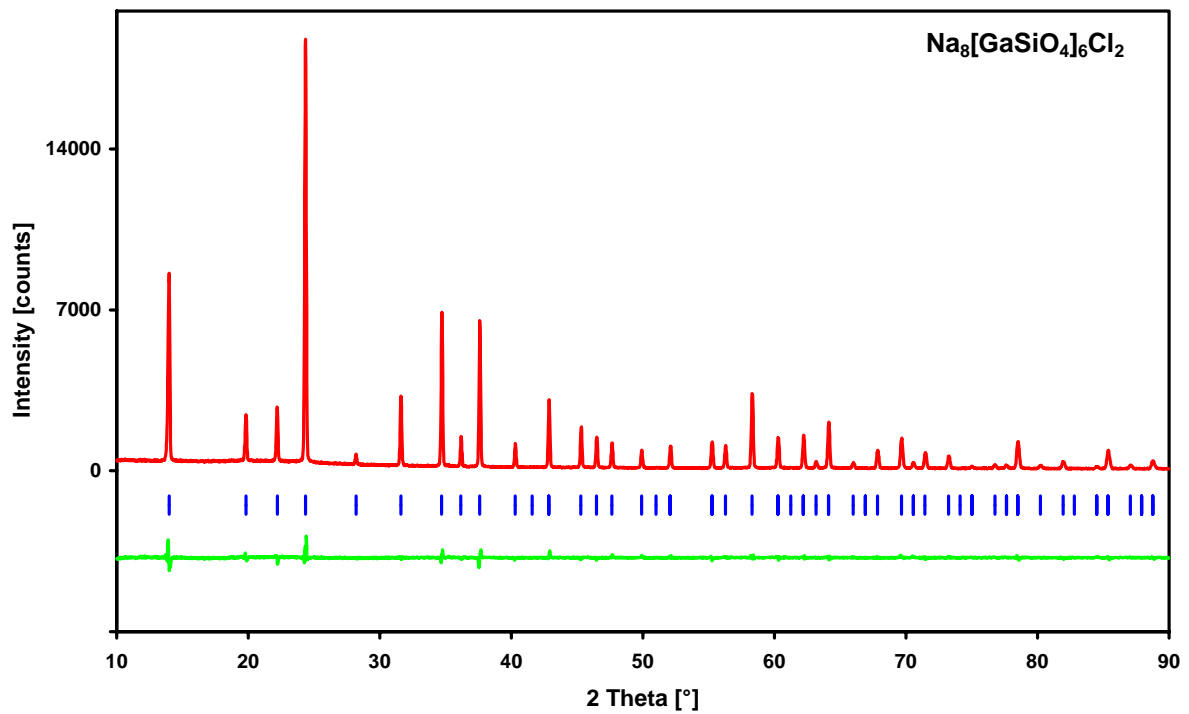


Abbildung 4-18 Beugungsdiagramm von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ mit Differenzkurve und Peakpositionen.

Tabelle 4-12 Atomparameter von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$.

Atom	$P\bar{4}3n$	Bes.	x	y	z	$B[10^{-4}\text{pm}^2]$
Na	8e	1,05(3)	0,1737(9)	0,1737	0,1737	1,1(3)
Ga	6d	0,97(1)	1/4	0	1/2	1,0(2)
Si	6c	1,01(3)	1/4	1/2	0	0,4(2)
O	24i	1,06(4)	0,1339(11)	0,1533(12)	0,4290(13)	0,5(3)
Cl	2a	1,04(3)	0	0	0	1,8(3)

Tabelle 4-13 Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$.

Na	3 O	232(1)	Ga	4 O	183(1)
	1 Cl	269(1)	Si	4 O	161(1)
Cl	4 Na	269(1)	O	2 O	258(2)

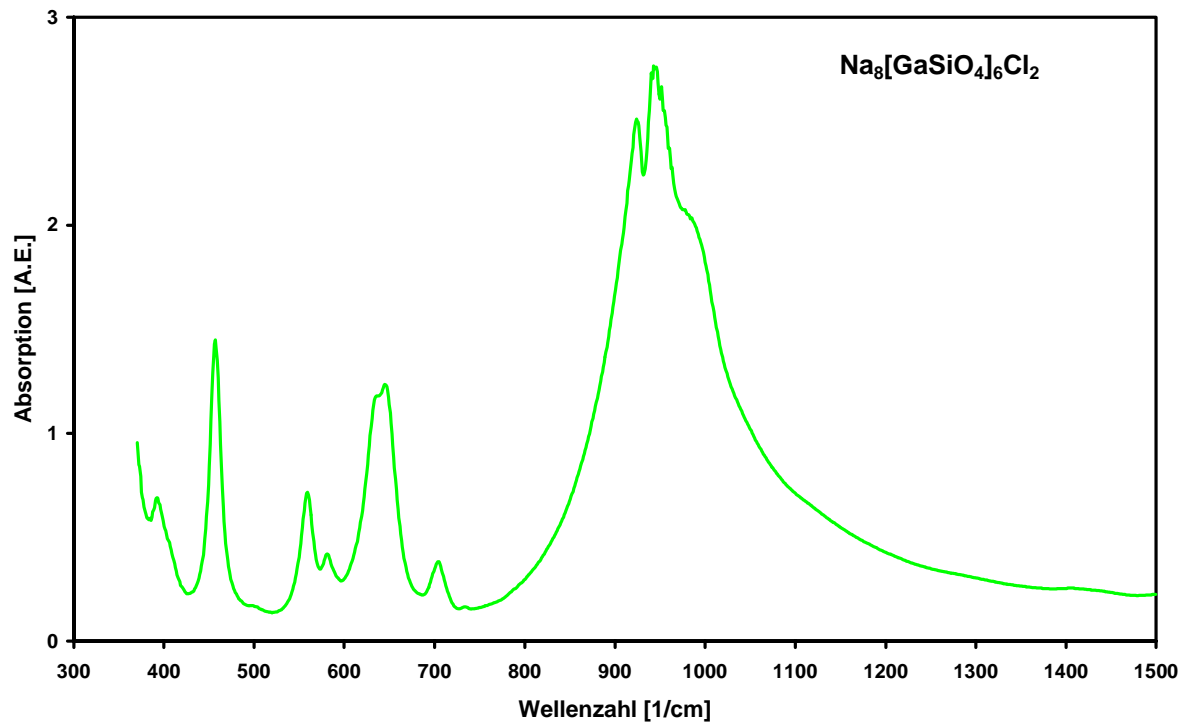


Abbildung 4-19 IR Spektrum von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$.

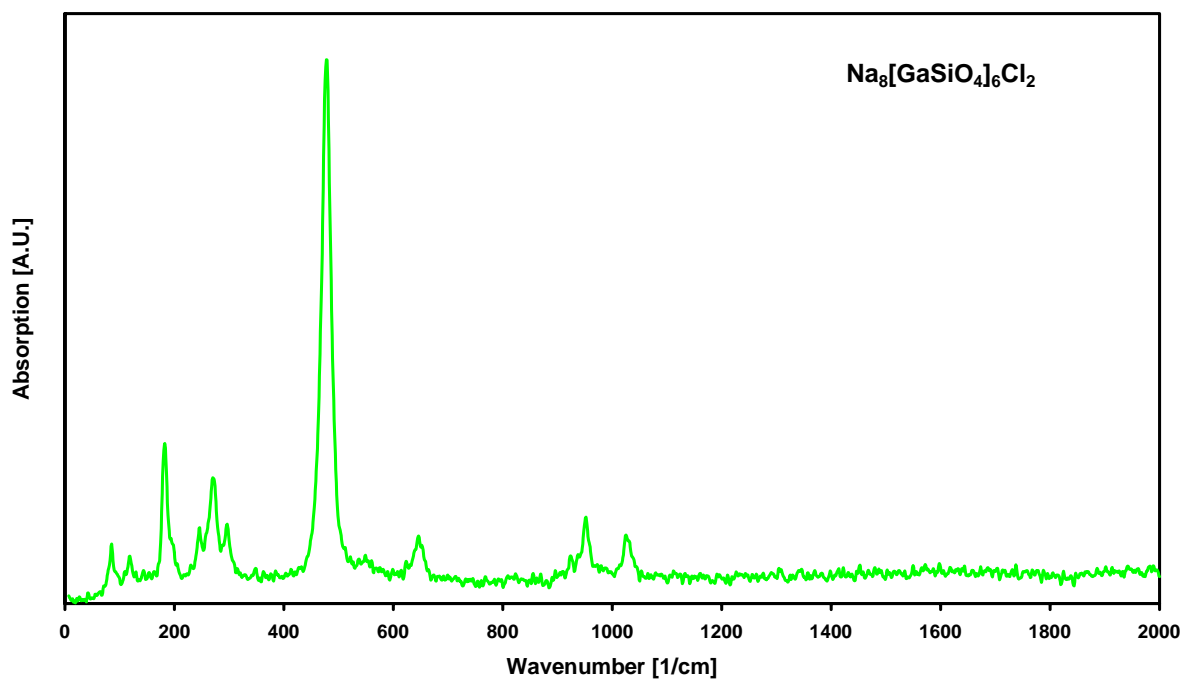


Abbildung 4-20 Raman Spektrum von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$.

Tabelle 4-14 Kristallographische und Röntgen­daten von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$.

Raumgruppe	$P\bar{4}3n$
a [pm] (PD)	900,835(7)
V [nm ³]	0,73103(1)
Formeleinheiten/Zelle	Z = 2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2,986
$\theta/2\theta$ Abtastung	$10^\circ < 2\theta < 90^\circ$
Anzahl der Datenpunkte	4000
Variable Positionsparameter	14
Gewichteter Restwert (Profil)	$R_{\text{WP}} = 0,059$
Restwert (Profil)	$R_{\text{P}} = 0,046$
Restwert (Intensitäten)	$R_{\text{I}} = 0,017$
Restwert (Strukturfaktoren)	$R_{\text{F}} = 0,008$

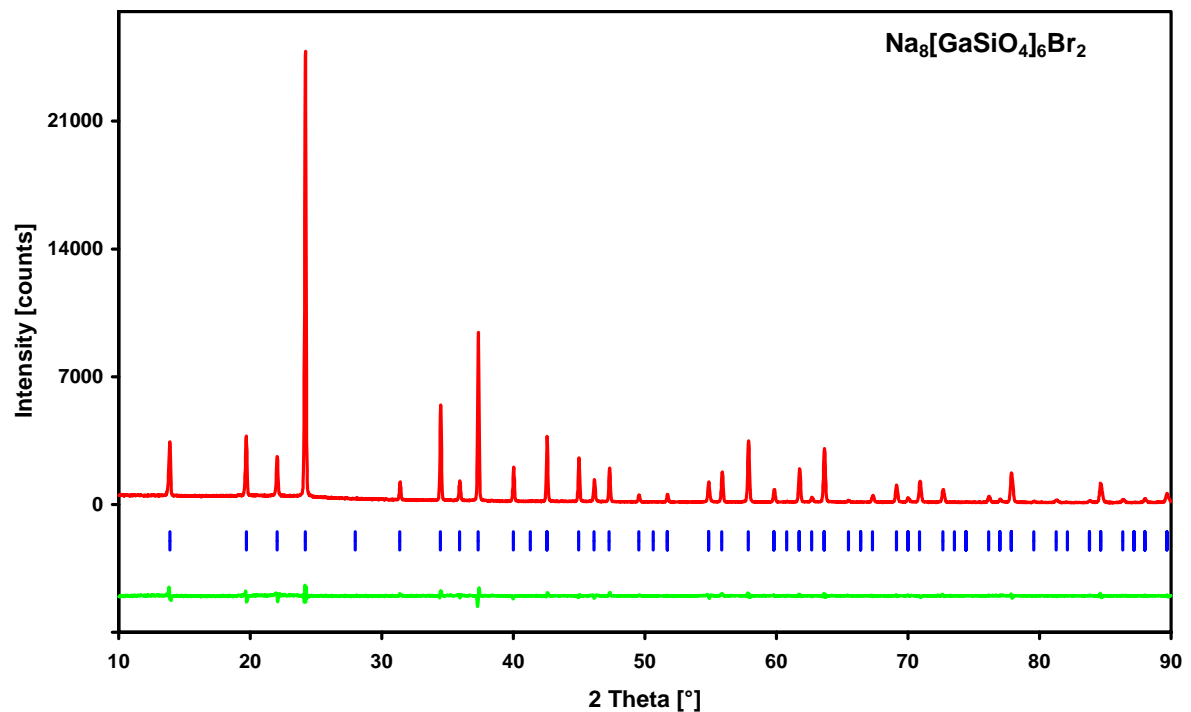


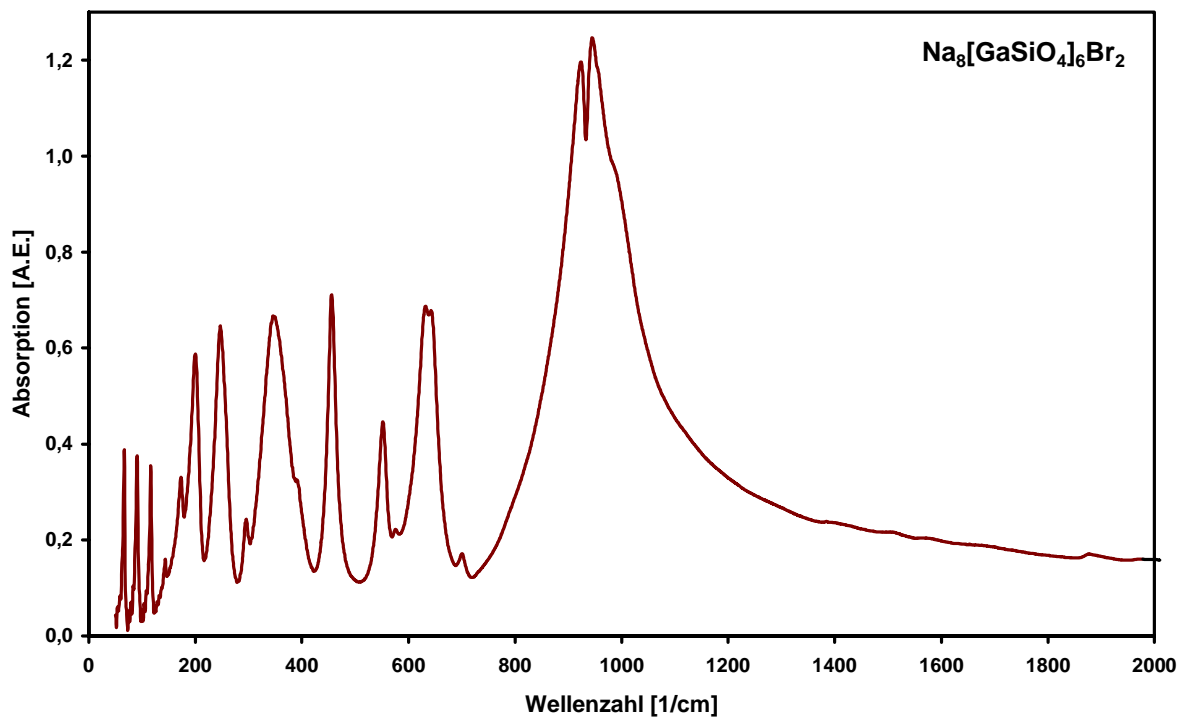
Abbildung 4-21 Beugungsdiagramm von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$ mit Differenzkurve und Peakpositionen.

Tabelle 4-15 Atomparameter von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$.

Atom	P $\bar{4}3n$	Bes.	x	y	z	B[10 ⁻⁴ pm ²]
Na	8e	1,03(3)	0,1814(8)	0,1814	0,1814	1,6(3)
Ga	6d	0,98(1)	1/4	0	1/2	1,1(2)
Si	6c	1,01(3)	1/4	1/2	0	0,5(2)
O	24i	1,05(3)	0,1351(9)	0,1531(10)	0,4328(10)	0,8(3)
Br	2a	1,00(1)	0	0	0	2,6(2)

Tabelle 4-16 Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$.

Na	3 O	232(1)	Ga	4 O	183(1)
	1 Br	283(1)	Si	4 O	162(1)
Br	4 Na	283(1)	O	2 O	260(1)

Abbildung 4-22 IR Spektrum von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$.

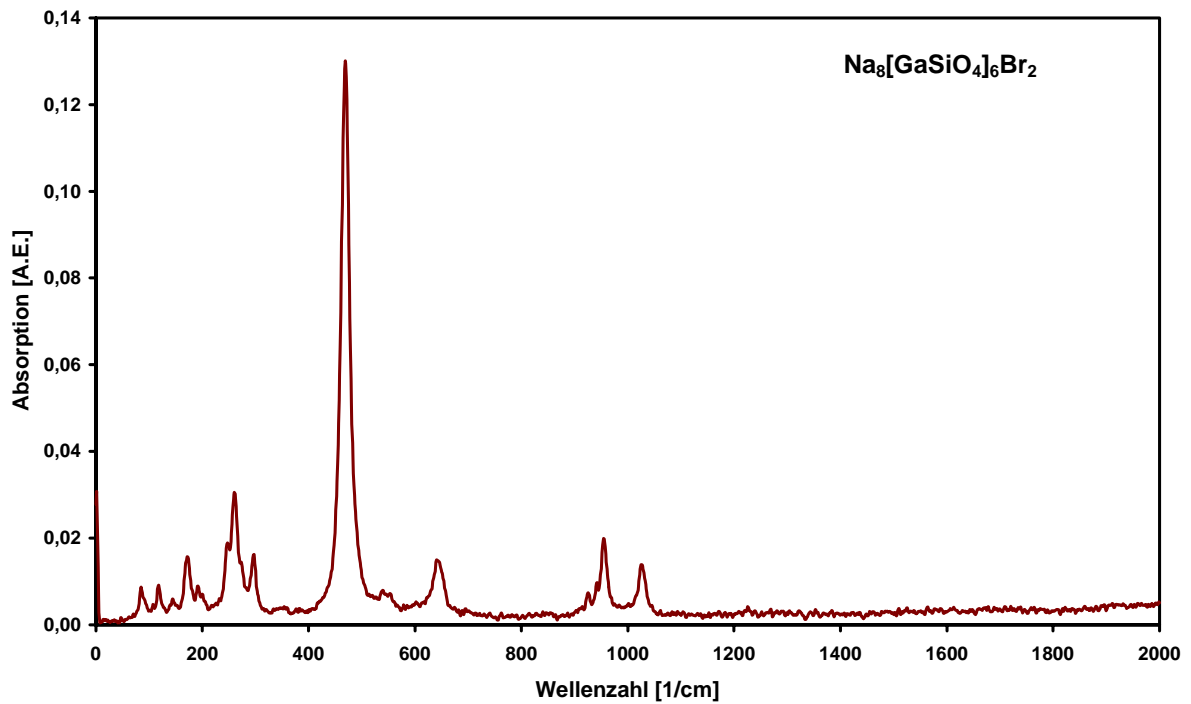


Abbildung 4-23 Raman Spektrum von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$.

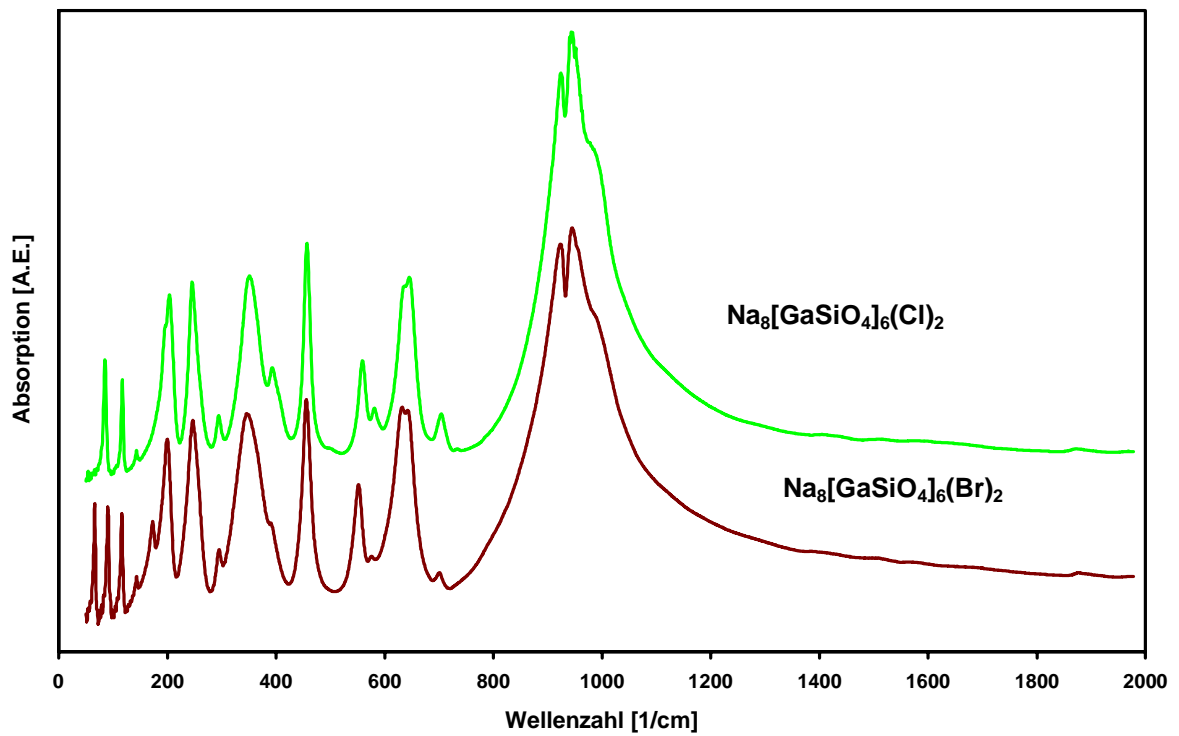


Abbildung 4-24 Vergleich der IR Spektren von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ und $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$.

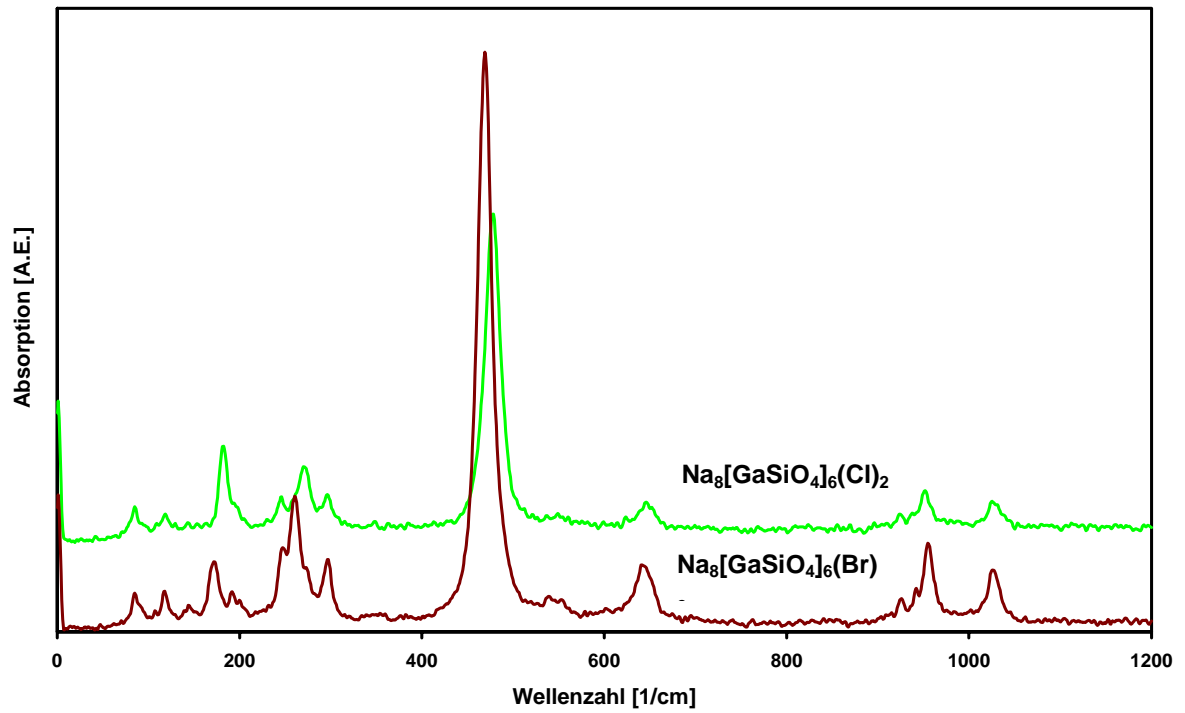


Abbildung 4-25 Vergleich der Raman Spektren von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ und $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$.

4.1.5 NATRIUMNITRIT-SODALITH

Ebenso wie bei den Synthesen der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen salzhaltigen gallosilikatischen Sodalithe wurde die Darstellung der neuen Verbindung $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$ mit der bereits beschriebenen Grundmischung (Kapitel 4.1.1) unter zusätzlicher Zugabe von 4g NaNO_2 durchgeführt. Auch bei dieser hydrothermalen Umsetzung wurde relativ wenig Produkt erhalten, welches nach gründlichem Waschen bei 80°C getrocknet und den Untersuchungen zugänglich gemacht wurde. Da es sich in diesem Fall ebenfalls um eine bisher nicht bekannte Verbindung handelt, wurde wiederum die Kristallstruktur an Hand von Röntgendiffraktometerdaten bestimmt (Tabelle 4-17, Tabelle 4-18, Tabelle 4-19, Abbildung 4-26) und die IR (Abbildung 4-27) und Raman Spektren (Abbildung 4-28) aufgenommen. Um für $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$ die chemische Zusammensetzung zu bestätigen, wurden auch für diese Verbindung Mikrosondenuntersuchungen vorgenommen, um das Di-Natriumoxid zu Di-Galliumtrioxid zu Siliziumdioxid zu Stickstoffdioxid Verhältnis zu bestimmen. Die Analysen bestätigen dabei exakt die Zusammensetzung, welche durch die Strukturbestimmung bereits ermittelt wurde. Auf die Untersuchung durch MAS NMR Spektroskopie mußte vorerst aus Gründen der Meßzeitverfügbarkeit verzichtet werden; diese Messungen werden jedoch angestrebt.

Tabelle 4-17 Kristallographische und Röntgendaten von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$.

Raumgruppe	$P\bar{4}3n$
a [pm] (PD)	899,564(7)
V [nm ³]	0,72794(1)
Formeleinheiten/Zelle	Z = 2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2,844
$\theta/2\theta$ Abtastung	$10^\circ < 2\theta < 90^\circ$
Anzahl der Datenpunkte	4000
Variable Positionsparameter	19
Gewichteter Restwert (Profil)	$R_{\text{WP}} = 0,107$
Restwert (Profil)	$R_{\text{P}} = 0,083$
Restwert (Intensitäten)	$R_{\text{I}} = 0,024$
Restwert (Strukturfaktoren)	$R_{\text{F}} = 0,011$

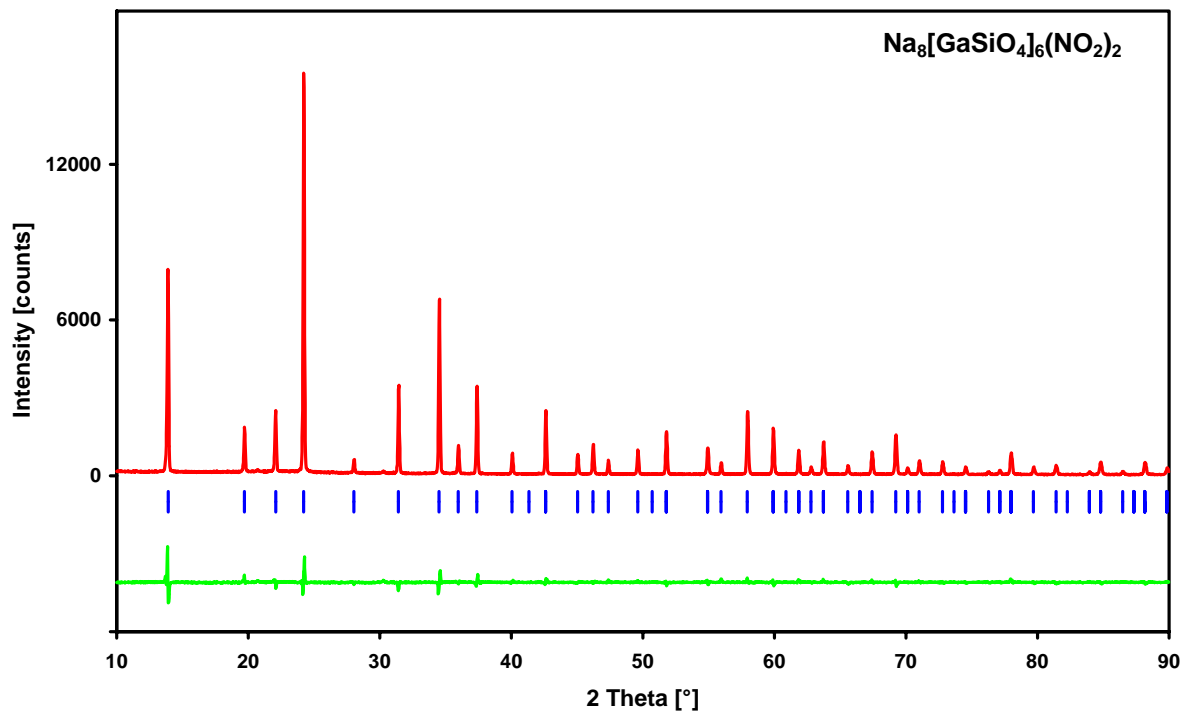


Abbildung 4-26 Beugungsdiagramm von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$ mit Differenzkurve und Peakpositionen.

Tabelle 4-18 Atomparameter von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$.

Atom	$P\bar{4}3n$	Bes.	x	y	z	$B[10^{-4}\text{pm}^2]$
Na	8e	1,01(4)	0,1794(16)	0,1794	0,1794	2,0(6)
Ga	6d	1,00(2)	1/4	0	1/2	0,9(2)
Si	6c	1,01(5)	1/4	1/2	0	0,5(4)
O1	24i	1,00(6)	0,1357(18)	0,1541(20)	0,4297(23)	1,1(6)
N	8e	0,25(1)	0,0433(23)	0,0433	0,0433	1,4(26)
O2	24i	0,17(1)	0,0567(64)	0,9241(68)	0,0944(60)	1,4

Tabelle 4-19 Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$.

Na	1 N	212(4)	Ga	4 O	184(2)
	3 O1	230(2)	Si	4 O	162(2)
	1 O2	244(6)	N	1 O2	117(5)
	1 O2	266(6)		1 O2	128(4)
O2-N-O2		115(5)			

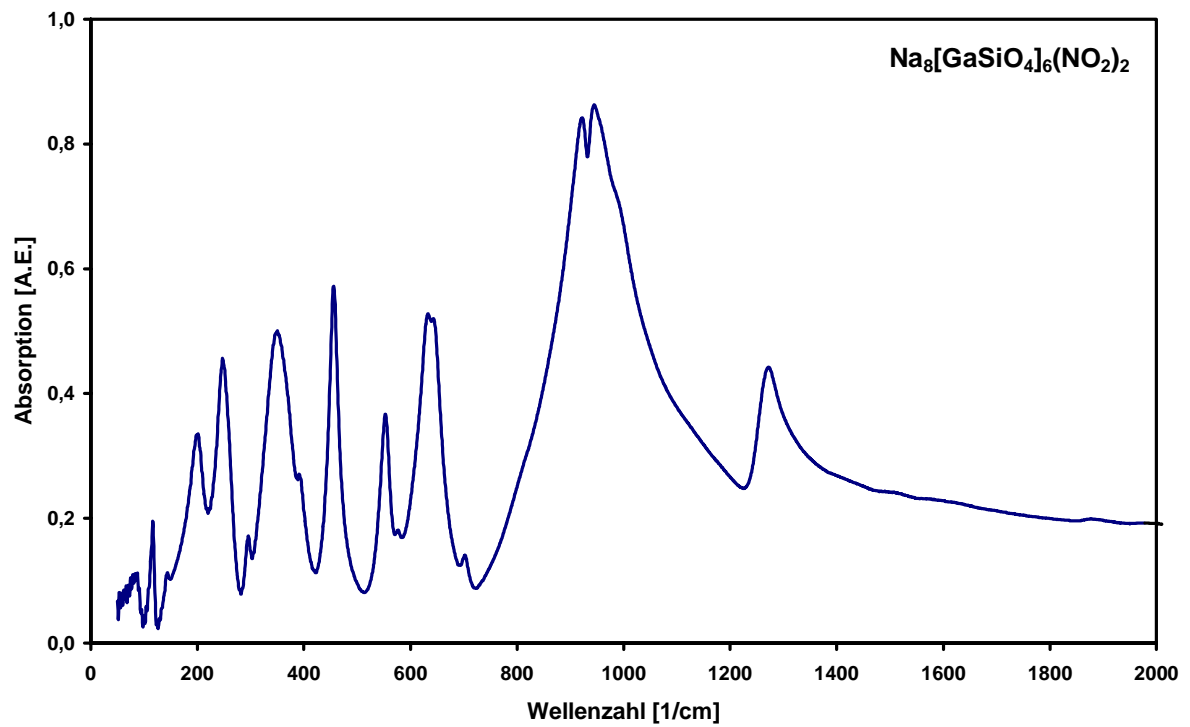


Abbildung 4-27 IR Spektrum von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$.

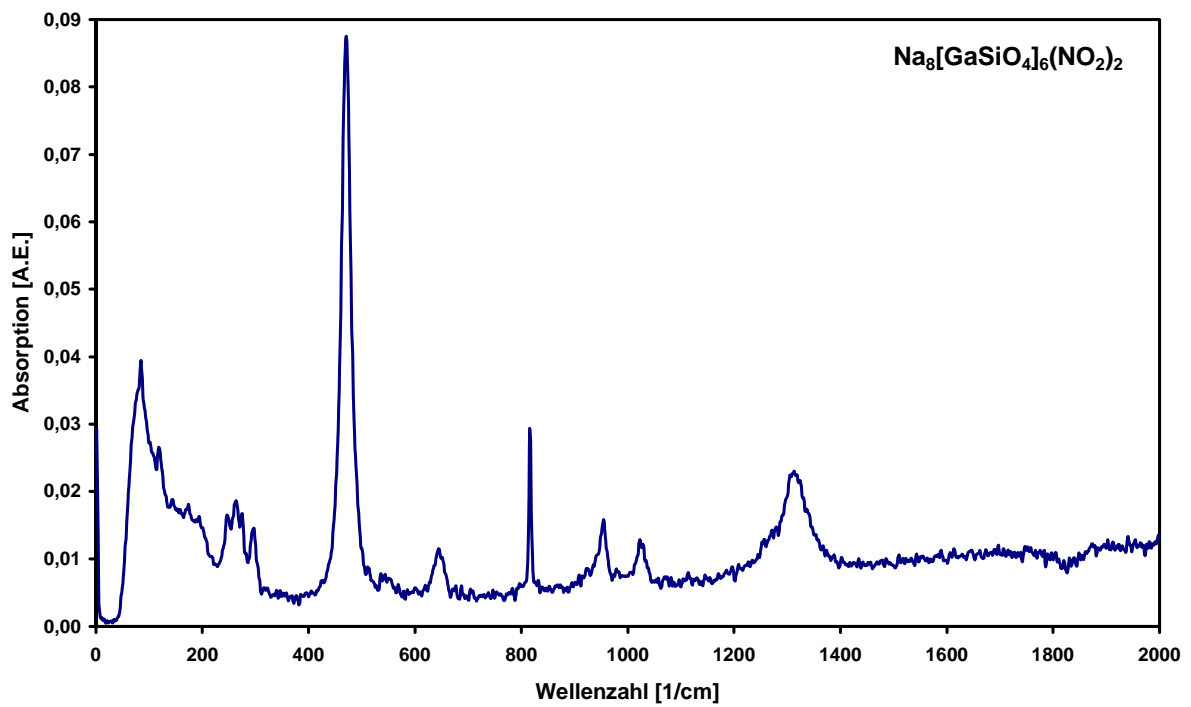


Abbildung 4-28 Raman Spektrum von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$.

Die bei den salzhaltigen gallosilikatischen Sodalithen aufgenommenen IR Spektren zeigen eine sehr gute Auflösung. Der Vergleich der IR Spektren von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$, $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$ und $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$ miteinander zeigt auf den ersten Blick Gemeinsamkeiten und Unterschiede (Abbildung 4-29). So ist im $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$ die NO_2 -Schwingung bei 1270 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Dem folgen zu niedrigeren Wellenzahlen die Gerüstschwingungen bei 990 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 944 cm^{-1} und 923 cm^{-1} , die für alle drei Sodalithe fast identisch sind (die maximal 5 pm Unterschied in der Gitterkonstante beeinflussen die Schwingungen so gut wie gar nicht). Um die Banden kleiner 750 cm^{-1} besser miteinander vergleichen zu können, ist in Abbildung 4-30 nochmals ein Ausschnitt gezeigt. In diesem Bereich findet man identische Banden bei 703 cm^{-1} (T_2), 642 cm^{-1} (T_{2u}), 632 cm^{-1} (T_1), 578 cm^{-1} (E), 553 cm^{-1} (T_{1u}), 455 cm^{-1} (T_1), 392 cm^{-1} (T_2), 350 cm^{-1} (A_2), 295 cm^{-1} (T_{1u}), 246 cm^{-1} ($T_1/T_2/A_2$), 142 cm^{-1} (T_{2g}) und 116 cm^{-1} (T_1). Die in Klammern angegebene Symmetriespezies entspricht in etwa den Berechnungen von Creighton [114] für den alumosilikatischen Natriumchlorid-Sodalith. Eine weitere Mode ist im $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$ und $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$ bei 200 cm^{-1} (T_1) zu finden, während diese im Fall des $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ um 4 cm^{-1} auf 204 cm^{-1} verschoben ist. In diesem Fall macht sich anscheinend die um 5 pm kleinere Gitterkonstante bemerkbar. Weiter gibt es Schwingungen, die nur bei den Halogenverbindungen auftauchen und somit den Interaktionen der Halogenatome zuzuordnen sind: 195 cm^{-1} (T_1) und 85 cm^{-1} (T_{2g}) beim Chlorid- und 175 cm^{-1} , 90 cm^{-1} und 65 cm^{-1} (T_2) beim Bromid-Sodalith. Für den Nitrid-Sodalith ist hier nur eine breite Bande bei $80 - 85\text{ cm}^{-1}$ (T_{2g}) zu erkennen.

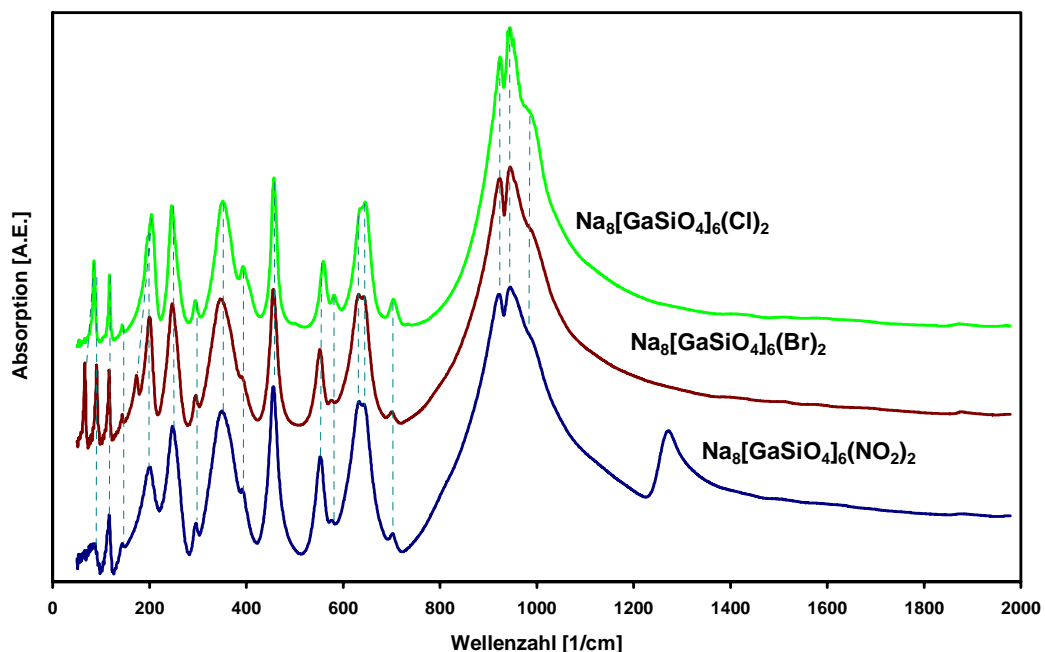


Abbildung 4-29 Vergleich der IR Spektren von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$, $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$ und $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$.

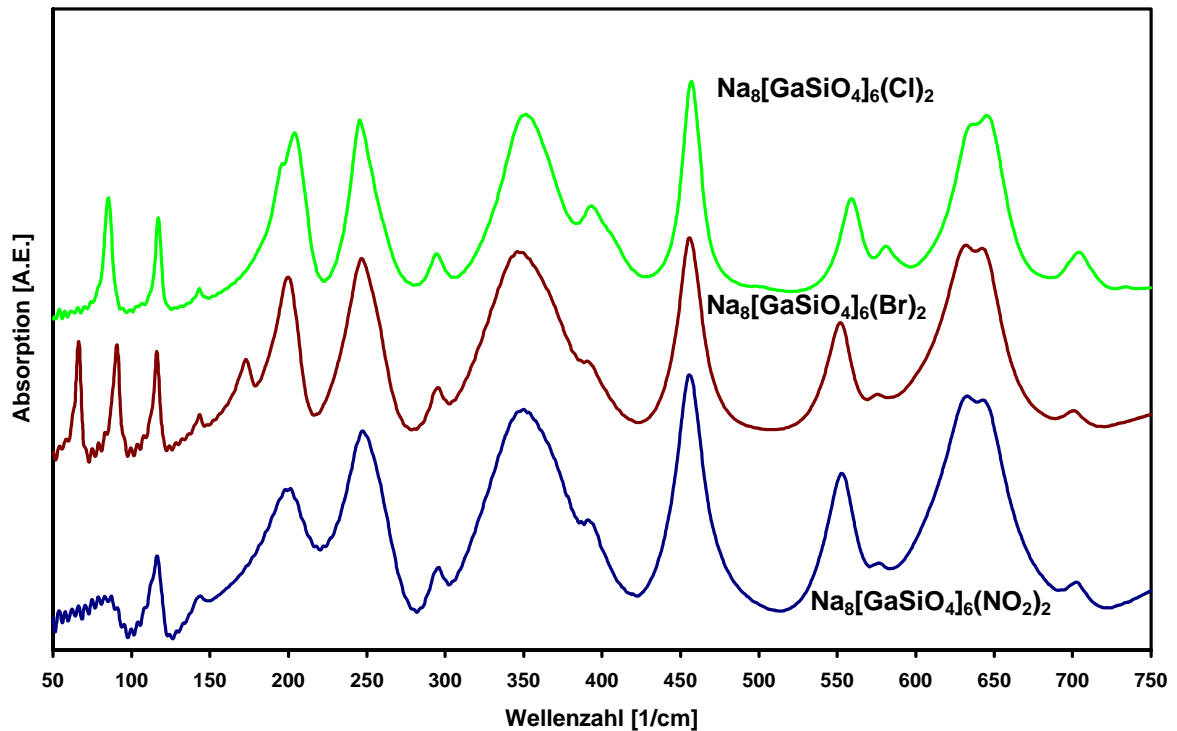


Abbildung 4-30 Vergleich der IR Spektren von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$, $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$ und $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$ (Ausschnitt).

Beim Vergleich der Raman Spektren von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$, $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$ und $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$ ergibt sich ein ähnliches Bild (Abbildung 4-31). Ein Großteil der hier auftretenden Moden befindet sich bei identischen Wellenzahlen: 85 cm^{-1} (A_1 entsprechend [114]), 119 cm^{-1} (T_1), 245 cm^{-1} (A_1), 260 cm^{-1} (T_1), 275 cm^{-1} (T_{1u}), 295 cm^{-1} (T_1), 645 cm^{-1} (E), 925 cm^{-1} (T_2), 940 cm^{-1} (E), 965 cm^{-1} (A_1) und 1025 cm^{-1} (T_2). Dabei handelt es sich um Schwingungsbanden der $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6$ -Baueinheiten. Die intensivste Bande bei 470 cm^{-1} (A_1) für $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$ und $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$ ist beim $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ um 10 cm^{-1} auf 480 cm^{-1} verschoben. Hier zeigt sich wiederum eine Gitterkonstantenabhängigkeit. Den einzelnen Anionen sind beim $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ die Moden bei 180 cm^{-1} und 195 cm^{-1} zuzuordnen. Demgegenüber sind beim $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$ die entsprechenden Schwingungen bei 170 cm^{-1} und 190 cm^{-1} leicht zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Das $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$ zeigt hingegen die Nitritschwingungen bei 815 cm^{-1} .

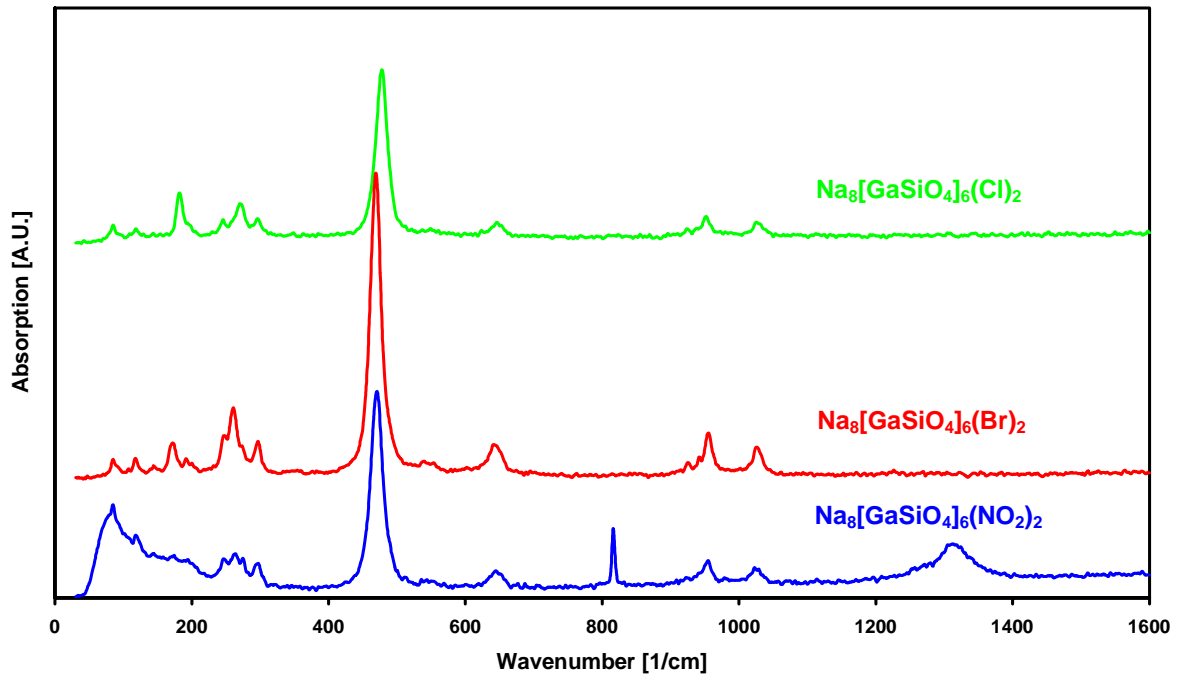


Abbildung 4-31 Vergleich der Raman Spektren von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$, $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$ und $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$.

Der Vergleich der IR-Spektren von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$, $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$ und $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$ mit denen des alumosilikatischen Chlorid-Sodaliths und der Phase $\text{NaGaSiO}_4\text{-I}$ (Abbildung 4-32) wirft allerdings Zweifel hinsichtlich der Symmetrie der salzhaltigen gallosilikatischen Sodalithe auf. Viele der beim alumosilikatischen Chlorid-Sodalith eindeutig definierten Banden sind bei den salzhaltigen gallosilikatischen Sodalithen aufgespalten. Das kann zwei unterschiedliche Gründe haben: Zum einen kann sich die Intensität der Banden so stark verändern, daß sie bei den gallosilikatischen Verbindungen deutlich hervortreten. Dies widerspricht aber den Erfahrungen mit anderen Sodalithen und den beobachteten IR-Spektren der gallosilikatischen Hydrosodalithe. Zum anderen müssen die salzhaltigen gallosilikatischen Sodalithe eine niedrigere Symmetrie haben als der alumosilikatische Chlorid-Sodalith, aber vermutlich eine höhere Symmetrie als die Verbindung $\text{NaGaSiO}_4\text{-I}$. Da die erstgenannte kubisch ist und die letztere vermutlich orthorombisch ist, müßte für die salzhaltigen gallosilikatischen Sodalithe eine tetragonale Symmetrie zutreffend sein. Eine mögliche Raumgruppe wäre in diesem Fall $\text{P}\bar{4}2\text{c}$. Dem widersprechen aber die aufgenommenen Beugungsdiagramme aller drei Verbindungen, an denen die Strukturen eindeutig in der kubischen Raumgruppe $\text{P}\bar{4}3\text{n}$ verfeinert wurden. Die Erklärung für dieses Phänomen muß also unterhalb der Kohärenzlänge von Röntgenstrahlen, aber im Kohärenzbereich der IR-Spektroskopie liegen. Von Untersuchungen zur Elektronenbeugung dieses Materials im TEM werden hier weitere Informationen erwartet.

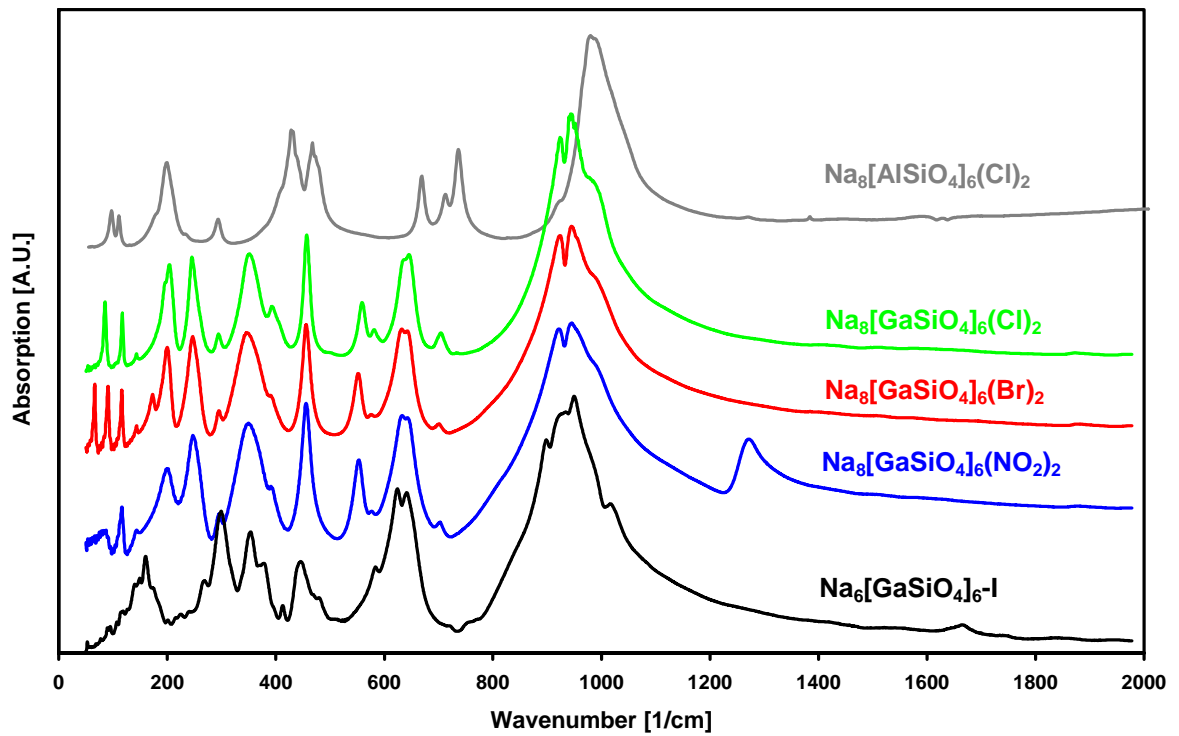


Abbildung 4-32 Vergleich der IR-Spektren des almosilikatischen Chlorid-Sodaliths, der gallosilikatischen Sodalithe mit den Gastspezies NaCl, NaBr und NaNO_2 und der Phase $\text{NaGaSiO}_4\text{-I}$.

4.2 CANCRINITE

4.2.1 NATRIUMNITRAT-CANCRINIT

Die Möglichkeit des Einbaus von Gallium anstelle von Aluminium in Cancrinite wurde u.a. durch U. A. Albin am Beispiel des $\text{Na}_8[\text{AlGaSi}_2\text{O}_8]_3\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ gezeigt [115]. Untersuchungen zum Einbau von Natriumnitrat in die Sodalith- und Cancrinitstruktur wurden im alumosilikatischen System bereits vielfach durchgeführt [36, 160, 116, 117]. Im gallosilikatischen Fall wurden von Newsam und Jorgensen Gitterparameter bestimmt [105]. Dabei zeigte sich, daß hydrothermale Umsetzungen nur unter bestimmten Bedingungen zu Sodalithen, ansonsten meist zu Cancriniten führten. Im Fall der reinen gallosilikatischen Versuche zur hydrothermalen Umsetzung der Grundmischung (Kapitel 4.1.1) mit 4 g Natriumnitrat erhielt man $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ Cancrinit in größeren Mengen (die Synthese dieser Verbindung wurde im Rahmen der laufenden Dissertation von Herrn Dipl. Min. Frank Stief, Institut für Mineralogie, Universität Hannover, durchgeführt). Wie die Strukturbestimmung zeigt (Tabelle 4-20, Tabelle 4-21, Tabelle 4-22, Abbildung 4-33, Abbildung 4-34), sind die Kanäle mit den Nitratgruppen gefüllt. Daneben enthält die Struktur trotz Reaktion bei 433 K kein Wasser in den Kanälen, wie es bei der relativ milden Reaktionstemperatur für den alumosilikatischen Carbonat-Cancrinit beobachtet wurde (Kapitel 5.2.1). Im Fall des Cancrinites $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ befindet sich das Wasser lediglich in den ϵ -Käfigen in einer dreifachen Fehlordnung um die 1/3, 2/3, z Position. Für die Nitratgruppen werden zwei unterschiedliche Positionen in den Kanälen gefunden, die jeweils zur Hälfte besetzt sind (Abbildung 4-34). Das Gerüst dieser Verbindung entspricht in den prinzipiellen Parametern denen der alumosilikatischen Cancrinite, woraus sich ein abgerundetes Bild für die Struktur ergibt.

Tabelle 4-20 Kristallographische und Röntgendaten von
 $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Raumgruppe	P 6 ₃
a [pm] (PD)	1279,47(5)
c [pm] (PD)	519,35(1)
V [nm ³]	0,73629(4)
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2,928
$\theta/2\theta$ Abtastung	5° < 2 θ < 85°
Anzahl der Datenpunkte	4000
Variable Positionsparameter	44
Gewichteter Restwert (Profil)	R _{WP} = 0,044
Restwert (Profil)	R _P = 0,031
Restwert (Intensitäten)	R _I = 0,013
Restwert (Strukturfaktoren)	R _F = 0,006

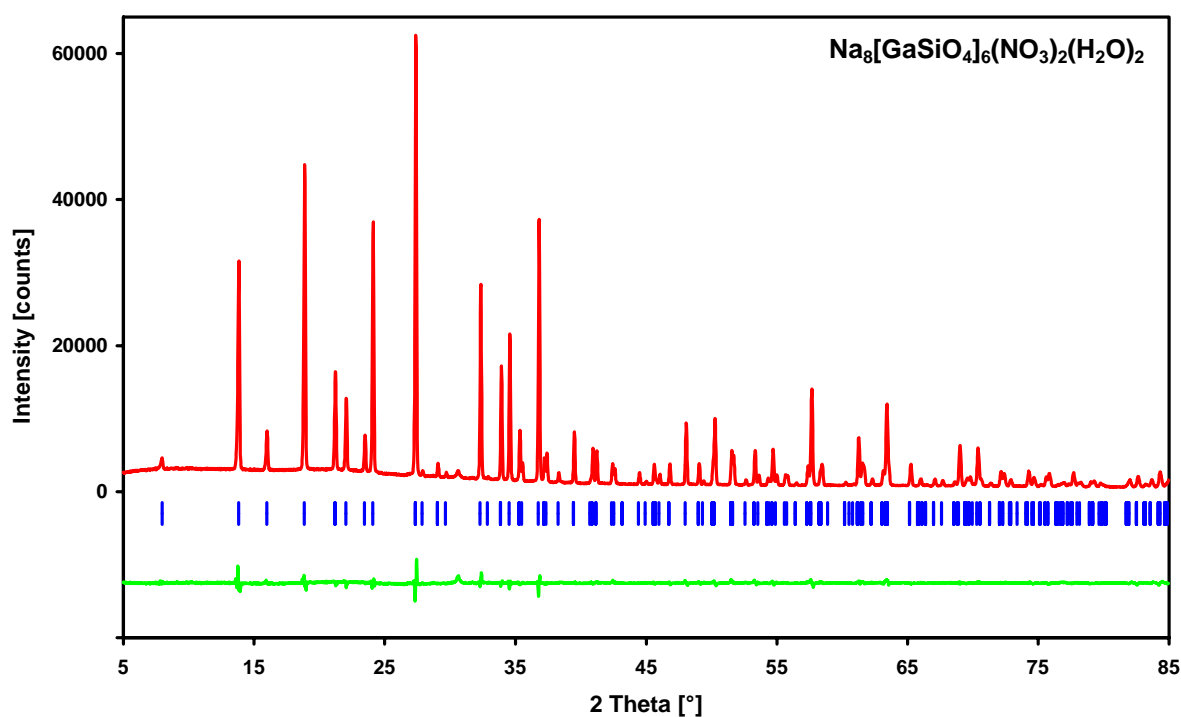


Abbildung 4-33 Beugungsdiagramm von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ mit Differenzkurve und Peakpositionen.

Tabelle 4-21 Atomparameter von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Atom	P6 ₃	Bes.	x	y	z	B[10 ⁻⁴ pm ²]
Na1	2b	1,01(4)	1/3	2/3	0,613(6)	2,8(7)
O1H	6c	0,37(2)	0,322(17)	0,620(7)	0,185(14)	5(4)
Na2	6c	1,03(4)	0,130(2)	0,267(1)	0,287(5)	2,0(4)
Ga	6c	1	0,0735(6)	0,4142(5)	0,75	1,4(2)
Si	6c	1	0,3265(15)	0,4113(12)	0,762(11)	0,5(3)
O1	6c	1	0,198(3)	0,395(2)	0,656(5)	0,7(6)
O2	6c	1	0,126(2)	0,574(3)	0,721(7)	0,9(6)
O3	6c	1	0,031(3)	0,357(2)	0,084(5)	0,8(7)
O4	6c	1	0,310(4)	0,364(3)	0,046(4)	0,6(7)
N1	2a	0,46(9)	0	0	0,686(16)	2,9(26)
O1N	6c	0,46	0,055(7)	0,112(2)	0,726	2,9
N2	2a	0,46(9)	0	0	0,926(22)	3,4(28)
O2N	6c	0,46	0,055	0,112	0,966	3,4

Tabelle 4-22 Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Si	1 O4	157(4)	Na1	3/3 O1H	228(4)
	1 O2	161(2)		3 O2	235(2)
	1 O3	162(4)		Mittelwert: 233	
	1 O1	164(4)	Na2	1 O4	234(5)
Mittelwert: 161		1 O3		234(4)	
Ga	1 O1	178(2)		1 O1	238(2)
	1 O2	180(4)		1 O2N	238(5)
	1 O4	184(4)	1 O1N	257(4)	
	1 O3	185(2)	1 O1N	258(2)	
Mittelwert: 182		Mittelwert: 243			
N1	1 O1N	125(2)	N2	1 O2N	125(2)
O1N-N1-O1N		117(3)	O2N-N2-O2N		117(3)

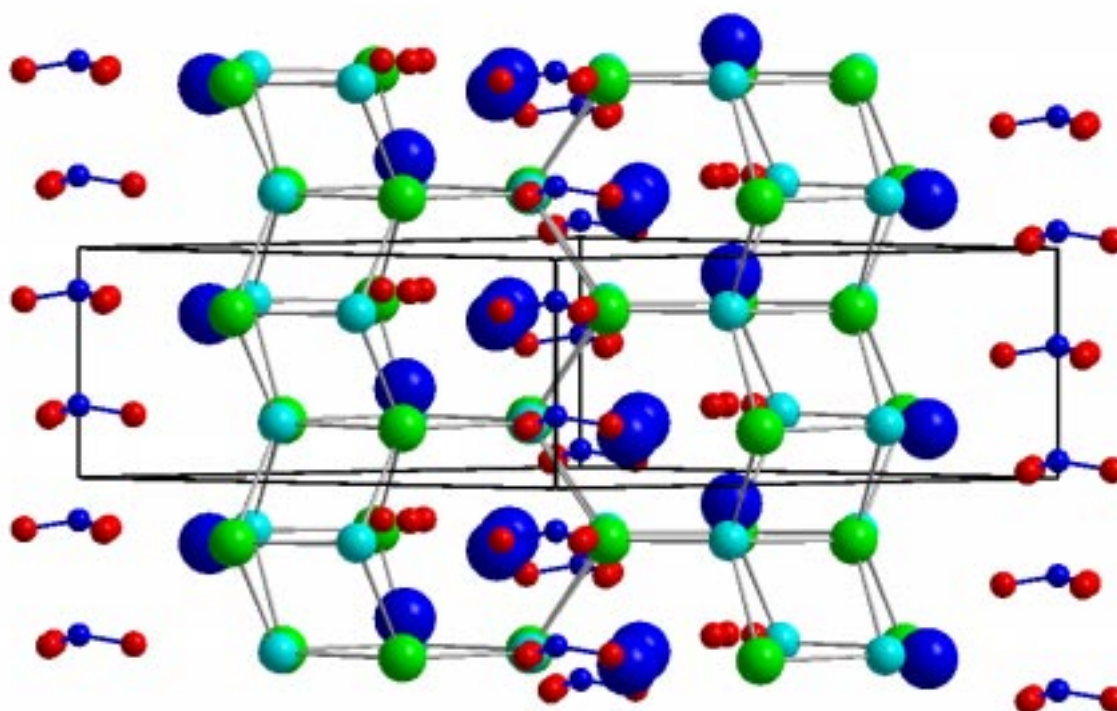


Abbildung 4-34 Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Das IR Spektrum des gallosilikatischen Nitrat-Cancrinites stimmt generell mit dem des alumosilikatischen Nitrat-Cancrinites überein (Abbildung 4-35). Es sind deutlich die Absorptionsbanden der Nitrat-Gruppe bei $\sim 820\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1385\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1420\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1445\text{ cm}^{-1}$ sowie der H_2O ($\sim 1620\text{ cm}^{-1}$) und den dazugehörigen OH-Banden ($3500\text{ cm}^{-1} - 3700\text{ cm}^{-1}$) bei beiden Proben an nahezu der gleichen Position zu erkennen. Demgegenüber sind die T - O - T und O-T-O-Schwingungen beim gallosilikatischen Nitrat-Cancrinit aufgrund der Substitution des Aluminiums durch das schwerere Gallium zu kleineren Wellenzahlen verschoben und in den Intensitäten geringfügig unterschiedlich. Prinzipiell zeigen beide Verbindungen aber das typische Bandenmuster der Cancrinite.

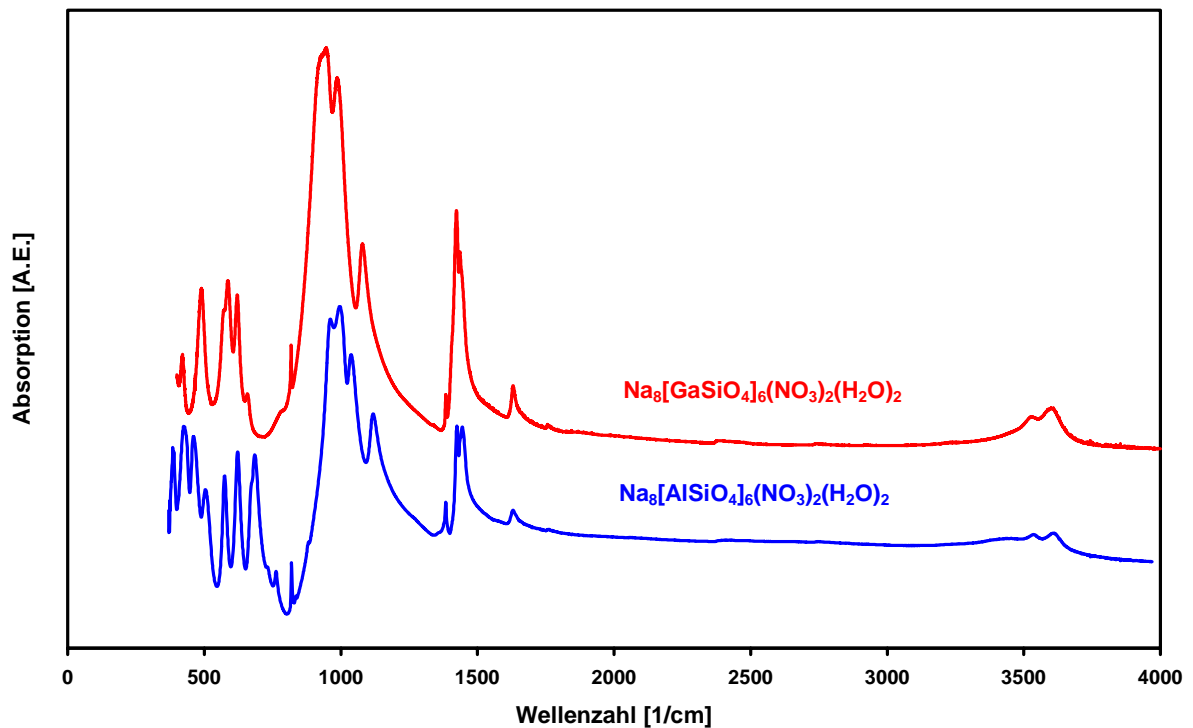


Abbildung 4-35 IR-Spektren von gallosilikatischen (rot) und alumosilikatischen (blau) Nitrat-Cancriniten.

4.2.2 NATRIUMCARBONAT-CANCRINIT

Ebenso wie bei der Umsetzung der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Grundmischung für die Synthese gallosilikatischer Verbindungen mit NaNO_3 mit dem Ergebnis der Cancrinitbildung konnte durch Zugabe von 4g Na_2CO_3 an Stelle des Nitrats zu dieser Mischung ebenfalls ein Cancrinit synthetisiert werden. Dieser enthielt wie erwartet Carbonat-Anionen in den Kanälen. Aus der Strukturbestimmung anhand von Röntgenpulverdiffraktometerdaten (Abbildung 4-36, Tabelle 4-23, Tabelle 4-24, Tabelle 4-25) wurde für die Carbonat-Gruppe nur eine Position innerhalb des Kanals bestimmt. Wasser konnte im Kanal nicht gefunden werden. Allerdings wurden bei dieser Verbindung ebenso wie beim gallosilikatischen Nitrat-Cancrinit zwei Moleküle Wasser pro Elementarzelle innerhalb des ϵ -Käfigs nahe der dreizähligen Achse gefunden (vgl. Tabelle 4-24). Das Sauerstoffatom dieses Wassermoleküls komplettiert die sechsfache Koordination des Natriumatoms ($\text{Na}1$) innerhalb des Cancrinitkäfigs. Die mittleren Abstände für Ga - O von 183 pm und Si - O von 163 pm stimmen mit den Werten der entsprechenden Abstände verwandter Verbindungen (vgl. vorherige Kapitel) überein.

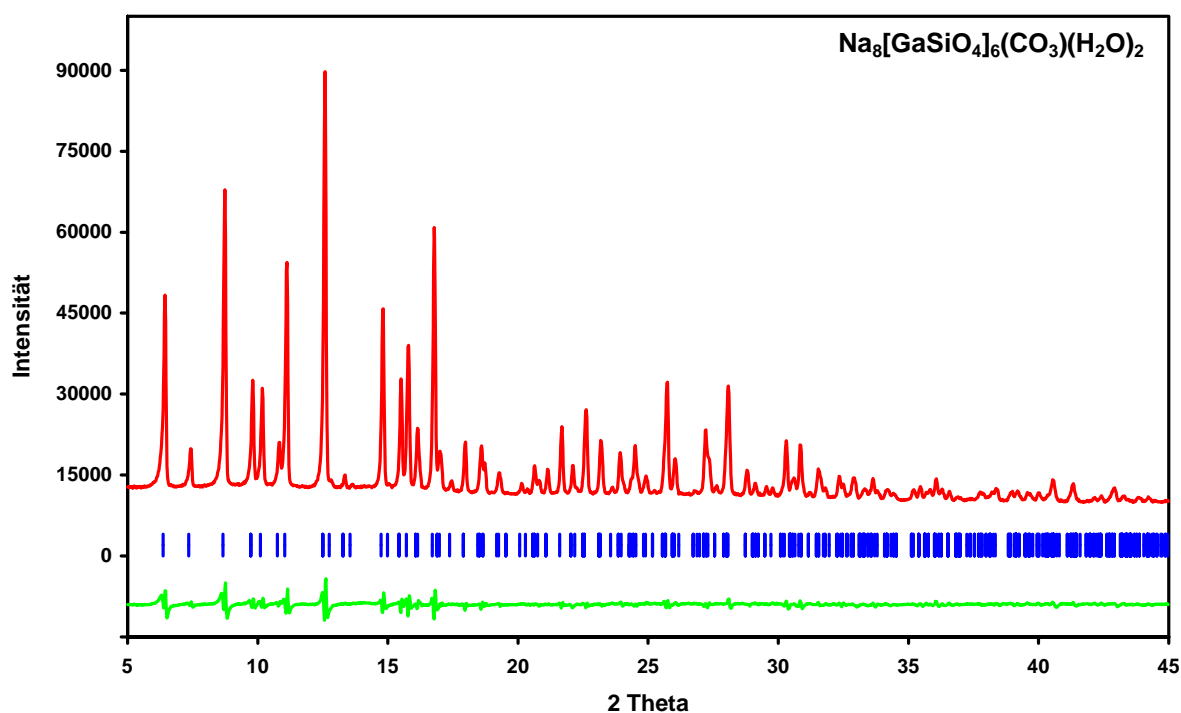


Abbildung 4-36 Beugungsdiagramm von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ mit Differenzkurve und Peakpositionen.

Tabelle 4-23 Kristallographische und Röntgendaten von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$.

Raumgruppe	$P 6_3$
a [pm] (PD)	1277,44(9)
c [pm] (PD)	518,84(3)
V [nm ³]	0,73324(8)
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2,928
$\theta/2\theta$ Abtastung	$5^\circ < 2\theta < 45^\circ \text{ Mok}_{\alpha 1}$
Anzahl der Datenpunkte	2000
Variable Positionsparameter	39
Gewichteter Restwert (Profil)	$R_{\text{WP}} = 0,048$
Restwert (Profil)	$R_{\text{P}} = 0,031$
Restwert (Intensitäten)	$R_{\text{I}} = 0,021$
Restwert (Strukturfaktoren)	$R_{\text{F}} = 0,010$

Tabelle 4-24 Atomparameter von $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$.

Atom	Wykoff Position	Beset- zung	Anzahl der Atome	x	y	z	B [10 ⁻⁴ pm ²]
Na1	2b	1,05(4)	2,09(9)	1/3	2/3	0,6160(51)	3,9(10)
Na2	6c	0,92(3)	5,5(2)	0,1299(18)	0,2690(10)	0,2950(38)	0,8(5)
Ga1	6c	1	6	0,0734(5)	0,4142(5)	0,75000	1,1(1)
Si1	6c	1	6	0,3257(16)	0,4122(14)	0,7647(34)	0,3(2)
O1	6c	1	6	0,1983(11)	0,3924(18)	0,6502(30)	1,1(3)
O2	6c	1	6	0,1295(11)	0,5761(11)	0,7129(55)	1,1
O3	6c	1	6	0,0296(15)	0,3590(20)	0,0800(18)	1,1
O4	6c	1	6	0,3036(30)	0,3579(25)	0,0574(30)	1,1
C1	2a	0,53(5)	1,1(1)	0	0	0,1355(55)	2,4(9)
O5C	6c	0,53	3,3	0,1120(29)	0,0382(22)	0,1355	2,4
O6H	6c	0,36(3)	2,2(2)	0,3395(79)	0,6189(94)	0,1897(98)	5,7(38)

Tabelle 4-25 Interatomare Abstände [pm] in $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$.

Na1	3x	O6H	230,6(56)	Ga1	1x	O1	182,6(21)
	2x	O2	231,5(15)		1x	O2	182,9(15)
	1x	O2	231,5(14)		1x	O3	183,0(11)
Na2	1x	O4	228,3(35)		1x	O4	183,1(16)
	1x	O1	229,5(24)	Si1	1x	O2	162,4(15)
	1x	O3	238,3(33)		1x	O1	162,9(26)
	1x	O5C	248,2(20)		1x	O3	163,3(27)
	1x	O5C	249,4(36)		1x	O4	163,4(25)
O1	1x	Si1	162,9(26)	O2	1x	Si1	162,4(26)
	1x	Ga1	182,6(21)		1x	Ga1	182,9(15)
	1x	Na2	229,5(24)		1x	Na1	231,5(15)
O3	1x	Si1	163,3(20)	O4	1x	Si1	163,4(25)
	1x	Ga1	183,0(11)		1x	Ga1	183,1(37)
	1x	Na2	238,3(33)		1x	Na2	228,3(35)
C1	3x	O5C	126,0(23)				
O5C	1x	C1	126,0(23)	O6H	2x	O6H	113,1(158)
	1x	Na2	295,9(36)		1x	Na1	230,6(67)

Tabelle 4-26 Ausgewählte Winkel [°] in $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$. Die gemittelten Winkel sind fett wiedergegeben.

O - Ga - O	O - Si - O	O - C - O
105,3(09)	105,6(10)	120,0(1)
109,2(08)	104,4(12)	
103,7(10)	109,0(14)	
114,0(11)	108,4(16)	
120,6(12)	119,9(21)	
103,3(12)	108,5(14)	
109,4(11)	109,3(15)	

Ebenso wie für die im vorigen Kapitel besprochenen Nitrat-Cancrinite wurde auch für den hier diskutierten gallosilikatischen Carbonat-Cancrinit ein IR-Spektrum aufgenommen und dieses mit einem entsprechenden alumosilikatischen Carbonat-Cancrinit Spektrum verglichen (Abbildung 4-37). Während man bei den Fundamentalbanden wieder das typische Muster des Cancrinit-Gerüsts mit der entsprechenden Verschiebung der Banden zu kleineren Wellenzahlen für die gallosilikatische Verbindung beobachtet, befinden sich auch hier die Templatbanden wieder an nahezu den gleichen Positionen, wobei die Wasser und OH-Banden auch in ihren Positionen mit denen der entsprechenden Nitrat-Verbindungen übereinstimmen. Die Einlagerung von Carbonat innerhalb der Tektosilikate erzeugt Absorptionsbanden bei 1420 cm^{-1} und 1455 cm^{-1} . Das Wasser zeigt seine Biegeschwingung bei 1650 cm^{-1} und die sehr breiten OH-Banden bei 3100 cm^{-1} - 3700 cm^{-1} . Die starke Verbreiterung der Signale mit ihrer Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen wiederum ist ein Zeichen für die Ausprägung von Wasserstoffbrückenbindungen.

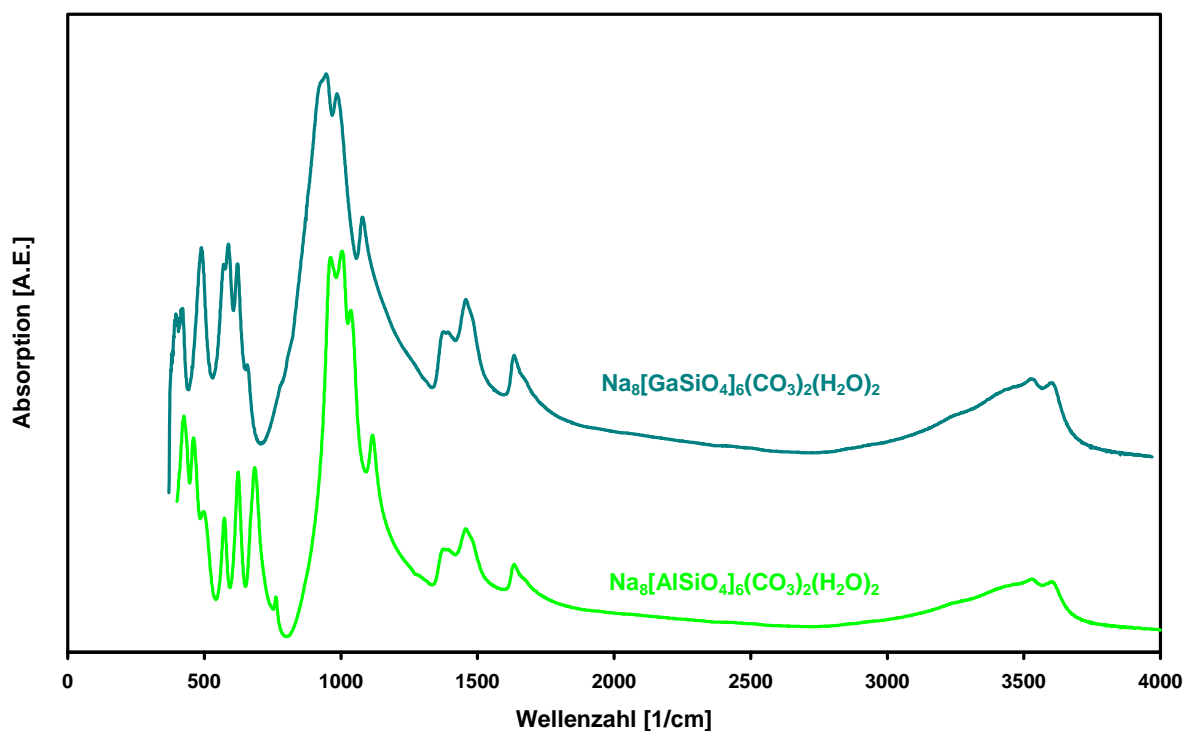


Abbildung 4-37 IR-Spektren von gallosilikatischen (grau) und alumosilikatischen (grün) Carbonat-Cancriniten.

Der Vergleich der IR-Spektren der gallosilikatischen und alumosilikatischen Nitrat- und Carbonat-Cancrinite (Abbildung 4-38) hebt durch die Auftragung der Wellenlänge anstelle der Wellenzahl noch einmal deutlich die Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Bereich der Gerüstschwingungen hervor. Der Vergleich der unterschiedlich zusammengesetzten Gerüste miteinander zeigt allerdings eine deutliche Verschiebung der Banden zu größeren Wellenlängen im Falle der gallosilikatischen Verbindungen. Damit einhergehend stellt man weiterhin signifikante Veränderungen in den Intensitäten der zu beobachtenden

Gerüstschwingungen der unterschiedlichen Cancrinite fest, welche ebenso wie die Verschiebung der Banden auf die Substitution des Aluminiums der aluminosilikatischen Phasen durch das Gallium bei den gallosilikatischen Cancriniten zurückgeführt werden muß.

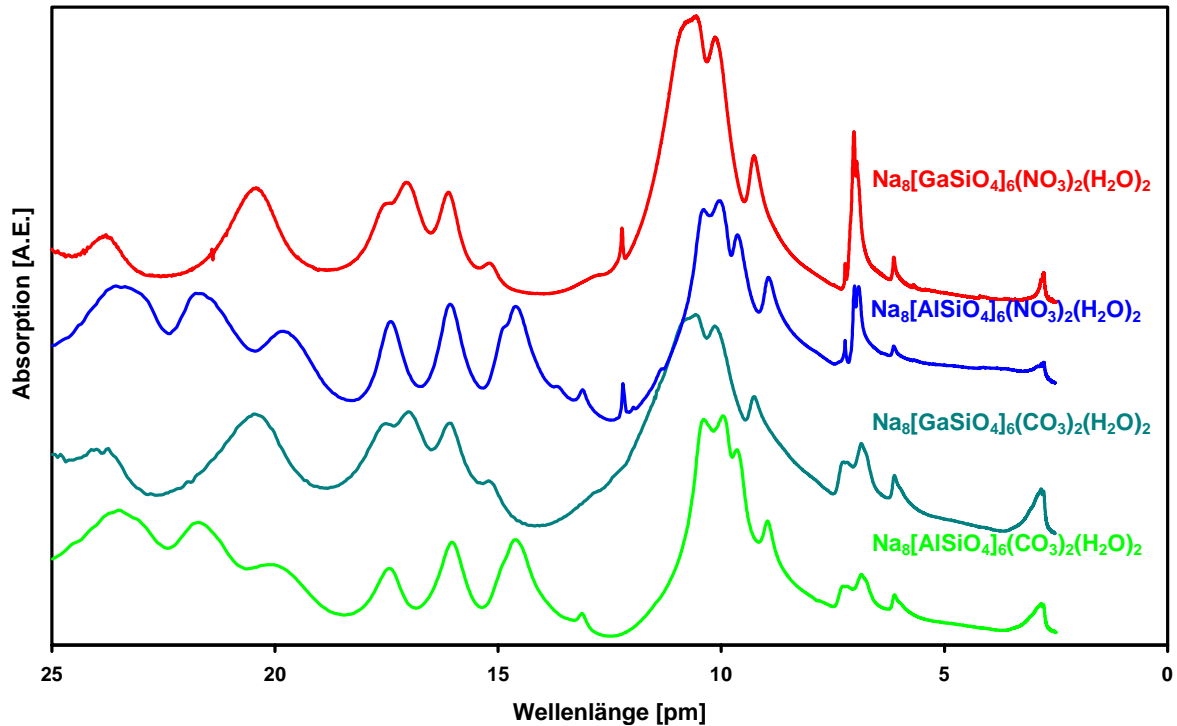


Abbildung 4-38 Vergleich der IR-Spektren von gallosilikatischen und aluminosilikatischen Nitrat- und Carbonat- Cancriniten. Um die Banden im Bereich der Gerüstschwingungen deutlicher hervorzuheben, wurde die Absorption gegen die Wellenlänge aufgetragen.

5 ALUMOSILIKATISCHE VERBINDUNGEN

Die alumosilikatische Gerüststruktur der zur Sodalith-Gruppe zählenden Minerale Sodalith, Häüyn, Nosean und Lasurit ist seit der frühen Arbeit von Pauling 1930 bekannt [118]. Die poröse Struktur dieser Tektosilikate wird dabei durch alternierende, kantenverknüpfte SiO_4 und AlO_4 Tetraeder beschrieben, die eine raumfüllende Anordnung von großen Polyedern ergeben. Diese Polyeder bilden einen Hohlraum aus, welcher als Sodalithkäfig oder β - Käfig bezeichnet wird. Wasser und viele Anionen-Kationen Paare können während der Synthese in diese Käfige eingebracht werden. Im Falle des Natriumchlorid-Sodaliths $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ wurde eine sehr einfache Anordnung der Nicht-Gerüstatome innerhalb des β - Käfigs gefunden. Dabei besetzen die Natriumatome eine x,x,x -Position, das Chlorid-Anion wird im Zentrum des Käfigs auf der Position $0,0,0$ bei der Verfeinerung in $P\bar{4}3n$ gefunden [13]. Bei dem neutralen Templat Wasser (z.B. $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{D}_2\text{O})_8$ [119]) bleibt die x,x,x -Position der Natriumatome nahezu unverändert (sie „rutschen“ etwas näher zum Käfigzentrum), die Sauerstoffatome des Wassermoleküles (insgesamt vier pro Käfig) befinden sich in diesem Fall ebenfalls auf einer x,x,x -Lage [119]. Dies geschieht in der Form, daß die Wassermolekül-Sauerstoffatome und die Natriumatome alternierend die Ecken eines gedachten Würfels besetzen (Abbildung 5-1).

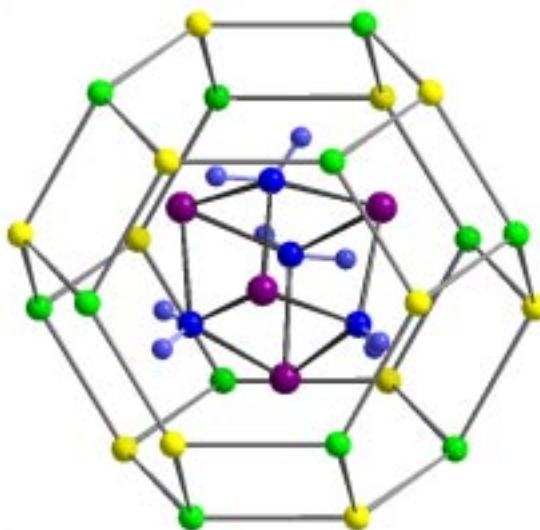


Abbildung 5-1 β - Käfig eines Hydro-Sodaliths [119] mit nahezu würfelförmiger Anordnung der Natriumatome und Wassermoleküle.

Wenn zweiwertige Anionen den β - Käfig besetzen – wie im Nosean (ideale Zusammensetzung $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ [120]) – muß man darüber nachdenken, wie sich dieses Anion auf die beiden Käfige pro Elementarzelle aufteilt, da nur bei einer maximal 50 %igen Besetzung der Käfige die zwei negativen Ladungen durch entsprechende Natriumkationen kompensiert werden können (für den Fall, daß man zu den sechs Natriumkationen, welche die Gerüstladung kompensieren, zwei weitere zweiwertige Kationen in den Käfig einbauen kann, ist auch eine vollständige Besetzung der Käfige durch zweiwertige Anionen möglich [121,

122]). Dieses Ladungskompensationsproblem kann umgangen werden, wenn man zum Carbonat ein zusätzliches Proton anbietet, wie die Struktur des hier beschriebenen Hydrogencarbonat-Sodaliths zeigt.

Cancrinite findet man in der Natur als poröse Minerale der Zusammensetzung $\text{Na}_6\text{Ca}[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ [10]. Nach den ersten Kristallisationsexperimenten von Eitel [123] wurden synthetische Cancrinite mit einer großen Vielfalt an Anionen wie Carbonat oder der basischen Form [34, 124, 125, 126, 127] oder Nitrat, Thiosulfat und viele mehr beschrieben [36, 128, 129]. Abgesehen von der Klassifizierung des Cancrinit in die Gruppe der Feldspatoide hat er aufgrund seiner offenen porösen Struktur eine enge Verwandtschaft mit den Zeolithen [26]. Aus diesem Grunde ist die Synthese von reinen Natriumcarbonat Cancriniten der Zusammensetzung $\text{Na}_6\text{Ca}[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ von Bedeutung für technische Anwendungen in der Zukunft. Seit der ersten Beschreibung der Struktur durch Pauling [130] und Gossner [131] wurden eine große Anzahl an Strukturuntersuchungen an natürlichen Materialien von den unterschiedlichsten Fundorten und von synthetischen Cancriniten durchgeführt [14, 15, 16, 20, 132, 133, 134, 135, 136, 137]. Das Gerüst des Cancrinit kann sehr einfach aus Schichten untereinander nicht verbundener Sechseringe von SiO_4 und AlO_4 Tetraedern durch ABA'B' Stapelung entlang der c-Achse aufgebaut werden [14, 15, 16, 131]. Kleine, aus 11 Flächen gebildete Käfige, die ϵ -Käfige, und große 12-Ring Kanäle entlang der Richtung der hexagonalen c-Achse sind das Ergebnis dieser Anordnung der Schichten. Nur wenn keine Stapelfehler auftreten, kann der Cancrinit als Material mit zeolithischen Eigenschaften angesehen werden. Dabei sind die weiten Kanäle mit intrakristallinem Carbonat und Wasser gefüllt, während die ϵ -Käfige nur Kationen und Wasser enthalten können. Diese Kationen können in Austauschexperimenten leicht durch andere Kationen oder kleine Moleküle ersetzt [138] oder direkt bei der Synthese bei Anwesenheit von anderen Kationen substituiert werden [139].

Die Untersuchung der scheinbar klassischen alumosilikatischen Verbindungen kommt auch heute noch eine nicht zu unterschätzenden Bedeutung zu. So ist die strukturelle Beschreibung des Noseans bis jetzt nicht zufriedenstellend gelöst, wodurch es nötig erscheint, am Beispiel des Carbonat-Noseans klärende Untersuchungen durchzuführen. Weiterhin sind bis jetzt keine Experimente durchgeführt worden, um eine mögliche Rolle von Protonen in diesem System zu untersuchen. Aus diesem Grund wurden Versuche unternommen, Hydrogencarbonat-Anionen in die Sodalith-Käfige respektive Cancrinit-Kanäle einzubauen. Darüber hinaus bleibt aus industrieller Sicht die wahrscheinlich interessanteste Frage; das Problem, die Übergänge bei der Synthese von carbonathaltigen Proben zwischen Sodalith, Cancrinit und intermediärer Phase zwischen Sodalith und Cancrinit deutlich zu machen. Die Untersuchung der unterschiedlichen Stapelvarianten der Tetraedersechseringe als sekundäre Baueinheit führt letztendlich zu der Frage, wann es möglich ist, ungestörte Cancrinite zu synthetisieren und deren Kanäle für den Austausch und damit für eine industrielle Nutzung zugänglich zu machen.

5.1 SODALITHE

5.1.1 NATRIUMCARBONAT-SODALITH (NOSEAN)

Wie bereits erwähnt, ist es notwendig, im Falle der β - Käfigbesetzung – wie im Nosean (ideale Zusammensetzung $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ [120]) – die Verteilung der Anionen auf die beiden Käfige pro Elementarzelle im Sinne von Ordnungs-/Unordnungsphänomenen zu diskutieren, da nur bei einer maximal 50 %igen Besetzung der Käfige die zwei negativen Ladungen durch entsprechende Natriumkationen kompensiert werden können. Wie schon durch Barth [140, 141] gezeigt, können beide Käfige vollständig geordnet mit Sulfat-Anionen auf 0, 0, 0 und Wasser auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ gefüllt sein. Eine andere Möglichkeit ist die von Machatschki [142, 143] gezeigte statistische Verteilung der beiden Spezies $[\text{Na}_4\text{SO}_4]^{2+}$ und $[\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ auf den Käfigzentren 0, 0, 0 und $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$. Bis zum jetzigen Zeitpunkt wurden mehrere Arbeiten veröffentlicht, in denen natürlicher Nosean von verschiedenen Lokalitäten beschrieben wurden [120, 121, 144, 145, 146, 147, 148]. Die dabei untersuchten Kristalle zeigten jeweils inkommensurable Satellitenreflexe, welche in Einkristall-Filmaufnahmen und bei Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop beobachtet wurden [120, 147].

Wegen des möglichen gemischten Charakters der Anionen Ordnung/Unordnung innerhalb der Käfige beim natürlichen Nosean war es ein Ziel dieser Untersuchung, eine strukturelle Studie an synthetischem Material durchzuführen, um Licht in die in der Literatur kontrovers geführte Diskussion zu bringen. Dafür wurde das carbonathaltige Analogon des Sulfat-Nosean mit der Zusammensetzung $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3$ verwendet, welches als polykristallines Pulver ohne große Schwierigkeiten herzustellen ist. Die strukturellen Untersuchungen mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie in Verbindung mit IR und MAS NMR spektroskopischen Verfahren kann als Schlüssel angesehen werden, um die Wechselwirkungen der geordneten Verteilung der Einheiten $[\text{Na}_4\text{CO}_3]^{2+}$ und $[\text{Na}_4]^{4+}$ in den Käfigen des alumosilikatischen Gerüsts zu verstehen [149].

Experimentelles

Als Ausgangsmaterial für die Synthese des Carbonat Nosean mittels Hochtemperatur-anionenaustausch wurde ein basischer Nitrit-Sodalith $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{NO}_2(\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O})$ verwendet [150]. Dieses Material wurde durch alkalische Transformation von 1 g Kaolin in 45 ml 8M NaOH und 690 mg Natriumnitrit unter milden hydrothermalen Bedingungen hergestellt. Nach 24 stündigem Umsatz bei 473 K wurde das Produkt nach dem Waschen und Trocknen anhand seines Röntgenbeugungsdiagramms als basischer Nitrit-Sodalith identifiziert. Weitere Einzelheiten der Synthese sind bei Buhl [151] nachzulesen. Die Probe wurde dann in einer Mettler Thermowaage in Kohlendioxidatmosphäre bei einem Gasstrom von 4,6 l/h in einem 2

- Stufen Prozeß geheizt; zuerst für eine Stunde bei 873 K und anschließend eine weitere Stunde bei 1023 K. Danach wurde die Probe wiederum röntgenographisch vermessen.

Röntgen-Pulver-Intensitätsdaten für die Strukturverfeinerung wurden in Transmission in einem 2θ Bereich von 5° - $104,4^\circ$ mit Kupferstrahlung bei einer Gesamtmeßzeit von 24 h aufgenommen.

Um eine genaue Aussage über die Ordnung der SiO_4 und AlO_4 Tetraeder im Gerüst der Struktur machen zu können, wurden MAS NMR Spektren der Kerne ^{29}Si und ^{27}Al an einem Bruker CXP-300 FT NMR Spektrometer bei 7 Tesla aufgenommen. Das ^{29}Si MAS NMR Spektrum wurde bei 59,6 MHz mit einer Einzelpulssequenz von $2\mu\text{s}$, einer Pulswiederholungszeit von 90 s und einer Drehgeschwindigkeit von 3 - 3,5 kHz gemessen, wobei die chemische Verschiebung relativ zu Tetramethylsilan wiedergegeben wurde. Die ^{27}Al MAS NMR Spektren wurden bei 78,2 MHz, einer Probenrotation von 10 - 14 kHz, einer Pulslänge von 0,6 ms bei einer Wiederholungszeit von 0,5 s gegen eine 1M AlCl_3 Lösung als interner Standard für die chemische Verschiebung erhalten.

IR Spektren des Carbonat-Nosean wurden mit einem Perkin-Elmer IR Spektrometer 683 nach der KBr Methode aufgenommen, um die Wasseraufnahme aus der Luft durch diese Verbindung zu zeigen. Die Probe wurde dabei sowohl direkt nach der Heizphase als auch nach 10 Tagen offenem Liegen an der Luft gemessen, woraus hervorgeht, daß in dieser Zeit die Probe rehydratisiert wird. Dieses Verhalten war schon aus Untersuchungen an dünnen Schichten von Hydrosodalithen in geschlossenen Atmosphären mit 65%-iger Feuchte bekannt [152].

Ergebnisse

Röntgenuntersuchungen, IR- und MAS NMR Spektroskopie

Wie bereits beschrieben, kann ein Nosean mit der idealen chemischen Zusammensetzung $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3$ aus einem basischen Nitrit-Sodalith mit der Formel $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{NO}_2(\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O})$ durch Heizen in Kohlendioxid erhalten werden [151]. Die als Startmaterial für dieses Experiment verwendete Verbindung besaß eine Gitterkonstante von 891,3(1) pm. Die Zunahme der Gitterkonstante auf letztendlich 900,1(1) pm für den Carbonat-Nosean wurde dabei als Kriterium für die Bildung von Carbonat innerhalb der β - Käfige genommen. Weiterhin kann eine Ordnung der Einheiten $[\text{Na}_4\text{CO}_3]^{2+}$ und $[\text{Na}_4]^{4+}$ in den Käfigen anhand der Entwicklung des relativ starken 1 0 0 Reflexes beobachtet werden, was für einen Nosean charakteristisch ist [153, 154, 155] und mit einer Erniedrigung der Symmetrie von $P\bar{4}3n$ nach $P23$ im Zusammenhang steht.

Läßt man den so hergestellten Nosean 10 Tage offen an der Luft liegen, nimmt die Struktur Wasser aus der Luft auf, was dazu führt, daß die Gitterkonstante des nun vorliegenden Nosean-Hydrats der Zusammensetzung $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ mit 898,0(1)

pm etwas kleiner wird. Die Wasseraufnahme erfolgt dabei in den vorher leeren β - Käfig, wie es von Hydrosodalithen bekannt ist. Nach den hier durchgeführten Experimenten ist es zur Untersuchung der wasserfreien Phase notwendig, das Material unmittelbar nach der Synthese zu vermessen oder die wasserhaltige Probe bei 673 K für etwa eine Stunde zu entwässern.

Die MAS NMR Spektren des entwässerten Noseans sind in Abbildung 5-2 wiedergegeben. Das ^{29}Si MAS NMR Spektrum bestätigt die alternierende Anordnung der Gerüstatome Silizium und Aluminium durch ein scharfes Signal bei $\delta_{\text{iso}} = -87,7$ ppm für eine $\text{Si}(\text{OAl})_4$ Einheit, entsprechend einem Si/Al Verhältnis von 1,0. Die gleichen Informationen erhält man bei der Messung des ^{27}Al MAS NMR Spektrums, welches ein scharfes Signal bei 60.9 ppm zeigt. Die Probe weist somit kein oktaedrisch koordiniertes Aluminium auf.

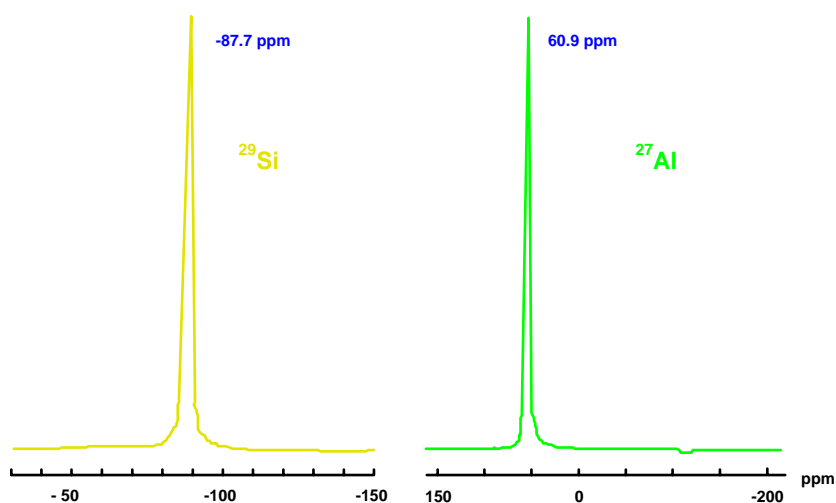


Abbildung 5-2 MAS NMR Spektren des Carbonat Nosean $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3$: a) ^{29}Si MAS NMR Spektrum; b) ^{27}Al MAS NMR Spektrum [149].

Die IR Spektren des Noseans in der wasserhaltigen als auch der entwässerten Form sind in Abbildung 5-3 wiedergegeben. Betrachtet man das strukturelle Gerüst, so zeigt der wasserhaltige Nosean (Abbildung 5-3a) nahezu die gleichen Absorptionsbanden wie der Sodalith [156]. Eine breite IR-Absorptionsbande im Bereich zwischen 1100 cm^{-1} und 900 cm^{-1} resultiert von den asymmetrischen T-O-T Schwingungen, gefolgt von drei scharfen Banden bei 730 cm^{-1} , 705 cm^{-1} und 662 cm^{-1} . Dieses Triplet aus symmetrischen T-O-T Schwingungen (ν_s) wird als „Fingerabdruck“ für das alumosilikatische Gerüst verwendet. Zwei weitere, den Biegeschwingungen der Gerüstatome zuzuordnende Schwingungen werden bei kleineren Wellenzahlen von 460 cm^{-1} - 400 cm^{-1} gemessen. Diese Banden des Fundamentalbereiches werden ebenfalls bei der entwässerten Probe gemessen (Abbildung 5-3b). Allerdings zeigt hier der „Fingerabdruck“ eine deutliche Aufspaltung der ν_s Moden bei 730 cm^{-1} . Zwei Banden bei 722 cm^{-1} und 732 cm^{-1} könne neben den Signalen bei 708 cm^{-1} und 660 cm^{-1} deutlich unterschieden werden. Das heißt, daß bei dem entwässerten Nosean für die symmetrischen T-O-T Schwingungen vier Moden gefunden werden. Die an einer Probe wiederholt

durchgeführte Bewässerung und Entwässerung zeigte in diesem Zusammenhang das zyklische Auftreten und Verschwinden dieser Bandenaufspaltung. Daraus muß gefolgert werden, daß ein kleinerer und ein größerer Käfig als Konsequenz der Wasserabgabe entsteht. Unterschiedliche Käfiggrößen, wie in diesem Fall, wurden bereits von Hassan und Grundy [147] für die ideale Noseanstruktur vorhergesagt. Dieses Verhalten stammt von den partiell kollabierten carbonathaltigen Käfigen, während die anionenfreien Käfige aufgrund der Abstoßungskräfte der darin enthaltenen Kationen expandieren, wie es auch von den entwässerten Hydrosodalithen her bekannt ist [157]. Wie noch gezeigt wird, bestätigt die Strukturbestimmung diesen Sachverhalt.

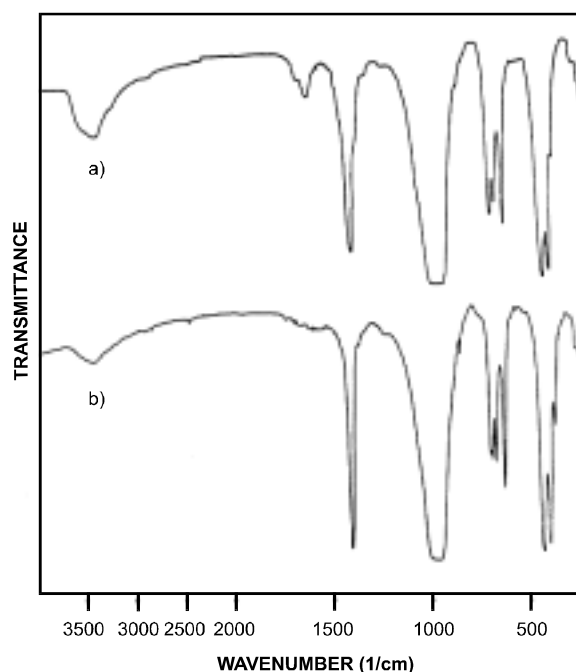


Abbildung 5-3 IR Spektren des Carbonat Nosean: a) wasserhaltige Probe; b) entwässerte Probe [149].

Neben der Charakterisierung des Gerüsts gibt die IR Spektroskopie durch die entsprechenden Absorptionsbanden Auskunft über die Gastanionen und -moleküle in den Strukturkäfigen. Carbonat-Anionen können sowohl über ihre asymmetrischen Streck-schwingungen zwischen 1410 cm^{-1} - 1450 cm^{-1} als auch durch die Biegeschwingungen bei 880 cm^{-1} identifiziert werden. Wassermoleküle lassen sich zum einen durch ihre Biegeschwingungen bei 1600 cm^{-1} bis 1650 cm^{-1} , zum anderen durch die entsprechenden OH-Schwingungen im Bereich von 3000 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} nachweisen [158, 159]. Ein Anzeichen für das fehlende Wasser in der entwässerten Probe ergibt sich aus der fehlenden Wasser-Absorptionsbande (Abbildung 5-3b), während das einzelne starke Signal bei 1430 cm^{-1} die Einlagerung von Carbonat in den Käfig nachweist. Der Vergleich dieses Spektrums mit dem der wasserhaltigen Probe zeigt einen starken Einfluß der Wassermoleküle auf die

Position der Carbonat-Bande, die bei der Wasseraufnahme zu höheren Wellenzahlen (1450 cm^{-1}) verschoben wird. Darüber hinaus kommt es zur Ausbildung einer Schulter bei 1410 cm^{-1} . Hier scheint das Wasser der angrenzenden Käfige im Zusammenspiel mit den Natriumatomen beider Käfige die nahezu trigonal planare Symmetrie der Carbonat-Gruppe zu beeinflussen.

Strukturverfeinerung

Das alumosilikatische Gerüst der Sodalithe mit der tetraedriscen Anordnung der Natriumatome innerhalb des β - Käfigs ist seit langem bekannt [13, 140]. Beim Carbonat-Nosean mit idealer Zusammensetzung, wie dem hier beschriebenen, ist die geordnete oder ungeordnete Verteilung der Carbonat-Anionen über die Gesamtzahl des Gerüstkäfige von Interesse. Zusätzlich zur Ordnung der käfigfüllenden Cluster besteht die Frage nach der Anordnung der CO_3^{2-} - Ionen innerhalb der β - Käfige, da das trigonale Anion die kubische Symmetrie im Zentrum des Sodalithkäfigs bricht. Von diesem Gesichtspunkt aus sollte das Carbonat-Anion eine Lagenfehlordnung innerhalb der Käfige hervorrufen.

Eine erste Verfeinerung der Struktur dieser Verbindung wurde in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ auf Grundlage des Modells, bei dem sich die CO_3^{2-} - Anionen im Zentrum der Käfige befinden, durchgeführt. Diese Raumgruppe wurde von Hassan und Grundy [147] für die mittlere Struktur des Sulfat - Noseans vorgeschlagen. Diese Autoren plazierten zwei Sauerstoffatome der Carbonat-Gruppe auf der 24i - Lage, wohingegen das dritte Atom auf der speziellen Lage 12f der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ zu finden ist. In diesem Modell besitzt die

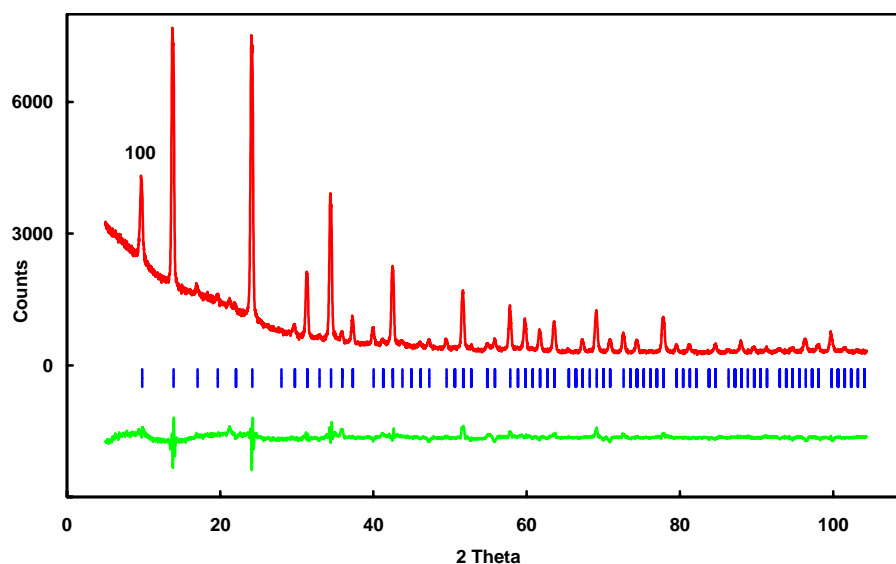


Abbildung 5-4 Röntgenbeugungsdiagramm $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3$ mit Differenzkurve und Peakpositionen [149].

Carbonat-Gruppe eine 12-fache Lagenfehlordnung, wie sie schon für den Nitrat - Sodalith gefunden wurde [160]. Die Verfeinerung führte zu Restwerten von $R_{WP} = 0,101$, $R_P = 0,077$ und $R_F = 0,042$. Allerdings ist der starke 1 0 0 Reflex, welcher im Pulverdiagramm beobachtet wird (Abbildung 5-4), in dieser Raumgruppe symmetrieverboten; in $P\bar{4}3n$ ist eine statistische Verteilung der Template über alle Käfige erforderlich. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, wurde für die weitere Strukturrechnung die Raumgruppe P23 (sie ist eine Untergruppe von $P\bar{4}3n$) gewählt. Wie Strukturuntersuchungen an natürlichem Nosean [147] oder an carbonathaltigen Sodalithen, die durch Tempern von Acetat - Sodalith erhalten wurden [161], zeigten, ist diese Raumgruppe immer dann richtig, wenn eine geordnete Verteilung der Gerüstatome Si und Al und eine vollständige Ordnung der Template vorliegt.

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden mit der β -Version des Rietveld Analyseprogramms RIETAN-97 [54] durchgeführt. Insgesamt wurden 49 Parameter während der Verfeinerung angepaßt: der Nullpunkt, 12 Untergrundparameter, der Skalenfaktor, sechs Profilparameter, die Gitterkonstanten und 20 Atomparameter. Die Auslenkungsparameter der beiden Gerüstsaurestoffe und die der zur Carbonat-Gruppe gehörenden Atome wurden jeweils aufeinander bezogen (Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1 Atomparameter von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3$ [149].

Atom	P23	Bes.	x	y	z	B ^a
Na1	4e	1,1(1)	0,185(2)	0,185	0,185	1,2(6)
Na2	4e	0,9(1)	0,729(3)	0,729	0,729	6,8(12)
Si	6g	1	0,259(3)	0	0,5	0,5(9)
Al	6h	1	0,241(3)	0,5	0	0,3(9)
O1	12j	1	0,135(4)	0,450(4)	0,154(5)	1,2(4)
O2	12j	1	0,648(5)	0,949(4)	0,644(5)	1,2*
C	1a	1,09(6)	0	0	0	1,3(19)
O3	12j	#	0,913(9)	0,099(9)	0,065(9)	1,3*
O4	6f	#	0,133(9)	0	0	1,3*

^a Auslenkungsparameter B (10^{-4}pm^2).

* Die Auslenkungsparameter von O1 und O2 und von C, O3 und O4 wurden aufeinander bezogen.

#Die Besetzungsparameter von O3 und O4 aufeinander bezogen mit einem Faktor von $1/6$ für C.

Die resultierenden Restwerte der Verfeinerung sind: $R_{WP} = 0,068$, $R_P = 0,046$ und $R_F = 0,017$ für 73 Strukturfaktoren und 20 variable Positionsparameter. In separaten Verfeinerungszyklen wurden die Besetzungsparameter der Carbonat-Gruppe verfeinert, wobei die Besetzungsparameter der Templat-Sauerstoffatome mit $1/6$ auf den Besetzungsparameter des Kohlenstoffes bezogen wurden, was die unterschiedlichen Lagen der Atome widerspiegelt

(1a für C, 12j für O3 und 6f für O4). Die Atomparameter und die isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 5-1 wiedergegeben. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

Tabelle 5-2 Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°]
für $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3$ [149].

	<u>Abstände</u>		<u>Winkel</u>	
Na1	1x O4	240(4)	O1-Si-O1	1x 108(3)
	3x O1	244(4)	O1-Si-O2	2x 107(3)
	2x O3	254(4)	O1-Si-O2	2x 108(3)
Na2	3x O2	225(4)	O2-Si-O2	1x 117(4)
	3x O1	298(4)	Mittelwert: 109	
Si	2x O1	160(6)	O1-Al-O1	1x 114(4)
	2x O2	161(6)	O1-Al-O2	2x 108(3)
Al	2x O2	174(6)	O1-Al-O2	2x 109(3)
	2x O1	175(7)	O2-Al-O2	1x 107(3)
C	2x O3	126(5)	Mittelwert: 109	
	1x O4	129(5)	O3-C-O3	1x 113(4)
	4x Na1	288(5)	O3-C-O4	2x 113(4)
Mittelwert: 113				

Die verfeinerten T-O Bindungsabstände (Tabelle 5-2) bestätigen die Ergebnisse der ^{29}Si und ^{27}Al MAS NMR die schon eine vollständige Ordnung der AlO_4 und SiO_4 Tetraeder gezeigt haben. Für die Gerüstsauerstoffatome wurden, in Übereinstimmung mit der idealen Noseanstruktur, welche von Hassan und Grundy [147] vorgeschlagen wurde, zwei unabhängige Positionen gefunden. Das geordnete alumosilikatische Gerüst mit zwei unterschiedlichen Sauerstoffpositionen führt zu zwei symmetrieunabhängigen Käfigen unterschiedlicher Größe, wie es die IR-Spektroskopie bereits angedeutet hat. In dieser Untersuchung können die O1 Atome mit dem größeren Käfig in Verbindung gebracht werden, welcher keine Anionen beinhaltet, wo hingegen die O2 Atome dem kleineren, mit Carbonat gefülltem Käfig zuzuordnen sind. Die Zellkanten für beide Käfige können auf der Grundlage des geometrischen Modells für Sodalithstrukturen von Hassan und Grundy [162] abgeschätzt werden. Die Koordinaten der O1 Atome ergeben eine Gitterkonstante von 901 pm für den Käfig, der nur $[\text{Na}_4]^{4+}$ enthält, wogegen die Gitterkonstante auf der Basis der O2 Atome für den $[\text{Na}_4\text{CO}_3]^{2+}$ -haltigen Käfig 897 pm beträgt. Der daraus resultierende Mittelwert von 899 pm stimmt recht gut mit der gemessenen Gitterkonstante von 900,1 pm überein.

In bezug auf die innerhalb des Gerüsts gefundenen Atome wurden zwei unabhängige Natriumpositionen mit der gleichen Besetzungswahrscheinlichkeit von eins bestimmt (Tabelle 5-1). Die Koordinaten der Na1 Atome zeigen ihre Einlagerung in die kleineren Käfige, wo sie die Kationen des $[\text{Na}_4\text{CO}_3]^{2+}$ Clusters bilden, während die Na2 Atome zur $[\text{Na}_4]^{4+}$

Kationenordnung innerhalb der großen Käfige gehören. Diese Na² Atome sitzen sehr nahe des Sechsring-Fensters aus AlO₄ und SiO₄ Tetraedern des Gerüsts. Wenn wir eine große Dynamik dieser Atome innerhalb des Käfigs annehmen, resultiert daraus eine homogenere Ladungsverteilung zwischen dem carbonathaltigen und dem leeren Käfig. Diese Annahme wird durch den großen Auslenkungsparameter für die Na² Atome bestätigt (Tabelle 5-1). Eine weitere Natriumposition innerhalb des kleineren, mit Carbonat gefüllten Käfigs wurde in dieser Arbeit nicht gefunden. Diese Position wurde von Sieger et. al. [161] für den Carbonat - Sodalith vorgeschlagen.

5.1.2 NATRIUMHYDROGENCARBONAT-SODALITH

Nachdem im Kapitel 5.1.1 die Besonderheiten von Carbonat-Sodalithen mit Noseanstruktur, das heißt geordneter Verteilung, und statistisch verteilten Carbonat-Sodalithen beschrieben wurde, befaßt sich dieses Kapitel mit einer stöchiometrisch sehr ähnlichen Verbindung. Allerdings hat der Einbau von lediglich einem Proton (H^+) in den β -Käfig der alumosilikatischen Sodalithstruktur drastische Auswirkungen auf das gesamte System. Wie beim Carbonat-Nosean beschrieben, ist ein direkter Zugang der gesamten Gruppe der Carbonat-Sodalithe nicht möglich, da Carbonat in wäßrigem Medium ein typischer Cancrinitbildner ist. Ähnliches trifft, allerdings in viel geringerem Maße, auch für das Hydrogencarbonat zu. Bei der Synthese wurde zu einem typischen Ansatz für alumosilikatische Sodalithe ein Überschuß an Natriumhydrogencarbonat zugesetzt und den beschriebenen Bedingungen für eine Einkristallsynthese ausgesetzt. Dabei wurden 50 mg eines zuvor bei 1470 K für 1 Stunde geglühten Gemenges aus γ - Al_2O_3 und gefällter Kieselsäure (Molverhältnis 1 : 1) und 84 mg $NaHCO_3$ zusammen mit 1 ml 8 molarer $NaOH$ in Ag-Röhrchen eingebracht. Die Edukte wurden dann 48 Stunden bei 0,1 GPa in cold-sealed Autoklaven umgesetzt (Kapitel 2.1). Nach erfolgter Umsetzung enthielt die Probe zum größten Teil Natriumhydrogencarbonat-Cancrinit (eine neue Verbindung, die in Kapitel 5.2.2 beschrieben wird). Allerdings wurden an der Wandung der Silberkapsel Kristalle mit einem Habitus gefunden, welcher nicht den hexagonalen Säulen der Cancrinite entsprach. Gandolfi-Aufnahmen zeigten, daß es sich bei diesen Kristallen um kubische Sodalithe handelt. Um Aussagen über die Template der Sodalithe zu machen, bietet sich die IR-Spektroskopie als besonders geeignete Methode an. Versuche, an den wenigen vorhandenen Kristallen IR-Spektroskopie zu betreiben, ohne diese zu zerstören, scheiterten allerdings an der zu großen Dicke der Kristalle für spektroskopische Zwecke. Aus diesem Grund wurde nach der Überprüfung der Kristallqualität ein röntgenographischer Einkristalldatensatz aufgenommen (Tabelle 5-3). Bei der Verfeinerung der Struktur (Tabelle 5-4, Tabelle 5-5) fallen zwei Besonderheiten auf. Zum einen verfeinert sich die Besetzung der gefundenen Carbonat-Gruppe auf 1,5 Moleküle pro Elementarzelle, zum anderen findet man aber acht Natriumatome in der Elementarzelle (genau $7,7(2)$). Als zweites findet man eine Position besetzt, die darauf hindeutet, daß die Struktur Wasser enthält. Erschwert wird die gesamte Analyse durch die Tatsache, daß sowohl die Carbonat-Gruppe als auch die über vier Positionen verteilten Natriumatome sehr stark ausgelenkt sind (Abbildung 5-5). Versucht man daraus auf die chemische Zusammensetzung der Probe zu schließen, so muß der Kristall in einem Sodalithkäfig eine Hydrogencarbonat-Gruppe und in dem jeweils anderen Käfig der Elementarzelle statistisch gesehen eine halbe Carbonat-Gruppe enthalten. Daraus ergibt sich die Formel: $Na_8[AlSiO_4]_6(HCO_3)_{1.0}(CO_3)_{0.5}(H_2O)_2$. Um diese Ergebnisse zu prüfen, wurden die Kristalle für die anschließende IR-Spektroskopie geschliffen. Zu diesem Zweck wurden sie in einen Kunstharz eingebettet und anschließend von einer Seite plan geschliffen und poliert. Nach dem Ablösen, Wenden und erneuten Befestigen auf einem Trägermaterial wurden die Kristalle planparallel auf eine Dicke von 30 μm gebracht. Durch Lösen des

Präparates vom Trägermaterial erhielt man so einen frei schwebenden Kristall, welcher der Transmissionsinfrarotspektroskopie zugänglich war (Abbildung 5-6).

Tabelle 5-3 Kristallographische und röntgenographische Daten von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{HCO}_3)_{1,0}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2$.

Formelgewicht [g/mol]	1056,04
Raumgruppe	$P\bar{4}3n$ (Nr. 218)
a [pm] (AED)	903,3(1)
V [nm ³]	0,7370(1)
Formeleinheiten/Zelle	Z = 2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2,328
$\theta/2\theta$ Abtastung	$2\theta < 55,91^\circ$
Meßbereich hkl	$\pm 11, \pm 11, \pm 10$
Gemessene Reflexe	12171
Gemittelte Reflexe	302
Innerer Restwert	$R_1 = 0,021$
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F)$	242
Variable Positionsparameter	63
Restwert	$R_1 = 0,013$
Gewichteter Restwert	$wR_2 = 0,027$

Tabelle 5-4 Atomkoordinaten und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter B [10^{-4} pm^2] von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{HCO}_3)_{1,0}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2$.

Atom	$P\bar{4}3n$	Multipl.	x	y	z	B
Na(1)	8e	0,1258(9)	0,3159(1)	0,3159(1)	0,3159(1)	2,0(1)
Na(2)	8e	0,0713(15)	0,3064(5)	0,3064(5)	0,3064(5)	3,1(2)
Na(3)	8e	0,0790(15)	0,2692(8)	0,2692(8)	0,2692(8)	6,3(2)
Na(4)	8e	0,0437(8)	0,2009(4)	0,2009(4)	0,2009(4)	1,4(1)
Al(1)	6d	0,25	0,2500	0,0000	0,5000	0,52(1)
Si(1)	6c	0,25	0,2500	0,5000	0,0000	0,56(1)
O(1)	24i	1,00	0,15212(6)	0,54749(7)	0,14233(6)	1,23(1)
C(1)	2a	0,0625(10)	0,0000	0,0000	0,0000	3,1(1)
O(2)	24i	0,0506(18)	0,0688(3)	0,0653(6)	0,1023(4)	9(2)
O(3)	24i	0,1377(21)	0,1167(2)	0,0684(5)	0,034(1)	9(2)
O(4)	24i	0,0826(19)	0,1622(6)	0,026(2)	0,036(1)	8(2)

Tabelle 5-5 Anisotrope Auslenkungsparameter [10^{-4} pm^2] von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{HCO}_3)_{1,0}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na(1)	0,0255(6)	0,0255(6)	0,0255(6)	-0,0030(4)	-0,0030(4)	-0,0030(4)
Na(2)	0,039(2)	0,039(2)	0,039(2)	0,024(2)	0,024(2)	0,024(2)
Na(3)	0,078(2)	0,078(2)	0,078(2)	0,056(2)	0,056(2)	0,056(2)
Na(4)	0,018(1)	0,018(1)	0,018(1)	0,007(1)	0,007(1)	0,007(1)
Al(1)	0,0058(2)	0,0070(1)	0,0070(1)	0,000	0,000	0,000
Si(1)	0,0056(2)	0,0079(1)	0,0079(1)	0,000	0,000	0,000
O(1)	0,0154(3)	0,0169(3)	0,0144(3)	-0,0003(2)	0,0074(2)	0,0012(3)
C(1)	0,039(1)	0,039(1)	0,039(1)	0,000	0,000	0,000
O(2)	0,058(5)	0,025(2)	0,031(3)	-0,024(2)	-0,022(4)	0,005(4)
O(3)	0,016(2)	0,045(9)	0,064(4)	-0,016(2)	-0,027(2)	0,006(1)
O(4)	0,036(2)	0,026(7)	0,03(1)	0,080(6)	-0,039(5)	-0,029(6)

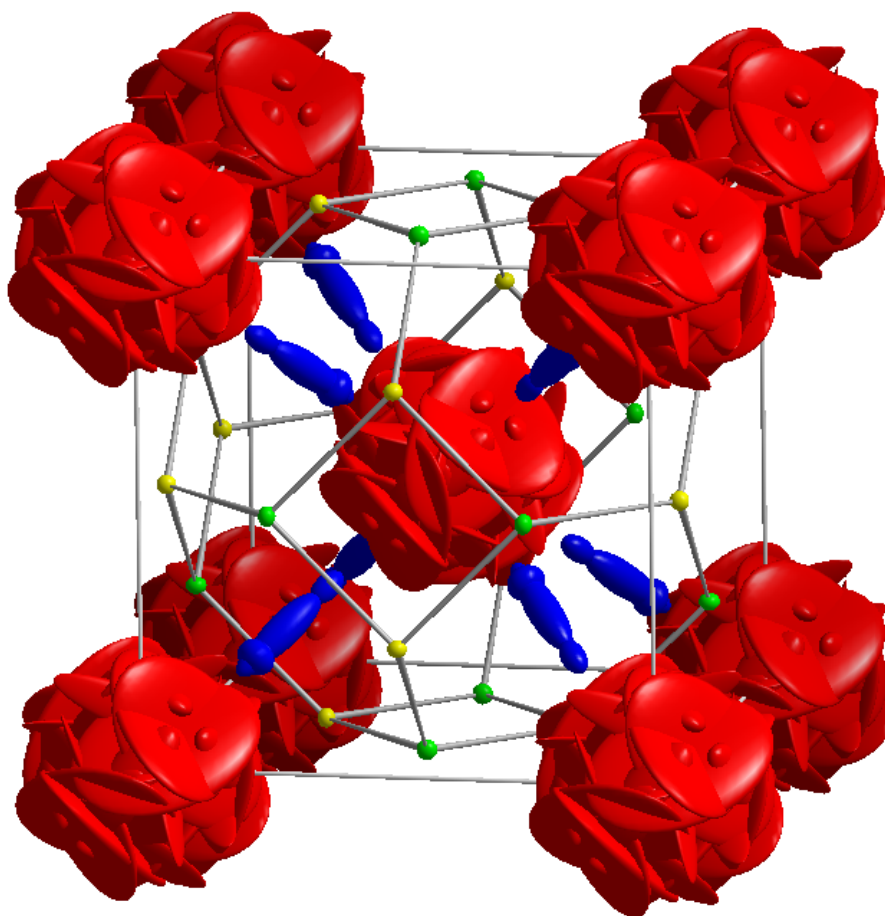


Abbildung 5-5 Anisotrope Auslenkung der Natriumatome (zigarrenförmig) und der Hydrogencarbonat - Sauerstoffatome im Natriumhydrogencarbonat-Sodalith.

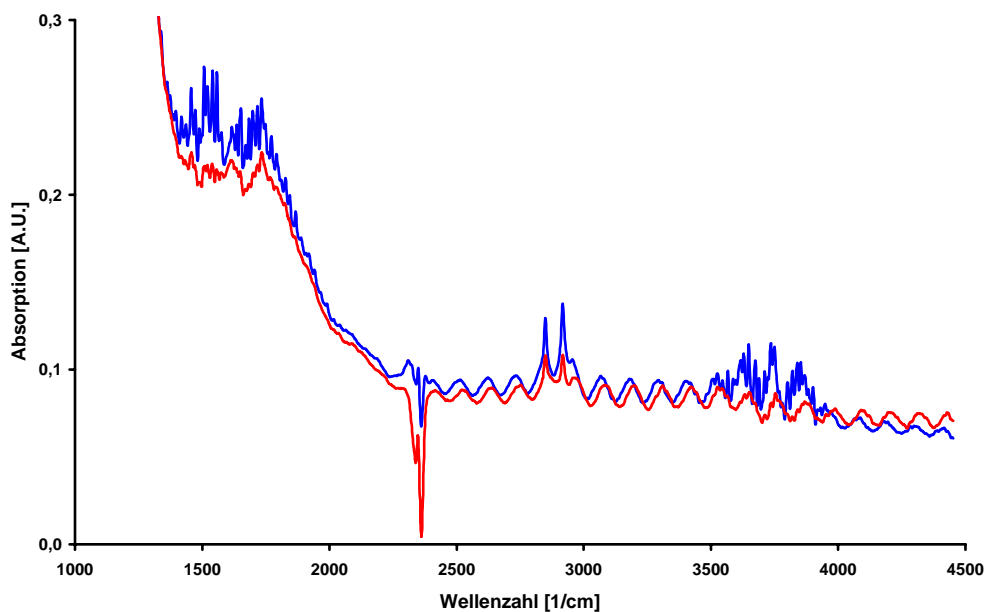


Abbildung 5-6 IR-Spektren von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{HCO}_3)_{1,0}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2$ in Transmission gemessen. Es sind Messungen an zwei unterschiedlichen Punkten eines Kristalls dargestellt.

Wie in Abbildung 5-6 deutlich zu sehen ist, mißt man im Bereich von 1400 cm^{-1} bis 1900 cm^{-1} eine Absorption des Strahls, welche dreifach strukturiert ist. Sie ist auf Carbonat-Gruppen bzw. Hydrogencarbonat-Gruppen ($\sim 1450\text{ cm}^{-1}$), aber auch auf Wasser ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) oder Wasserstoffbrückenbindungen ($\sim 1750\text{ cm}^{-1}$) zurückzuführen. Je geringer der Sauerstoff - Proton - Sauerstoff - Abstand ist, um so weiter sind die Absorptionsbanden zu kleineren Wellenzahlen verschoben [88]. Eine Absorption bei $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ würde nach Kubicki [88] einem H-O Abstand von 120 pm bis 130 pm entsprechen. Wie Abbildung 5-7 zeigt, sind die mittleren Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Verbindung ca. 166 pm lang. Da sowohl die Carbonat-Gruppe als auch die Protonen innerhalb des Käfigs sehr mobil sind und dazu die mittlere negative Ladung pro Sauerstoffatom der Carbonat-Gruppe höher ist als die der Gerüstsauerstoffatome, ist zu erwarten, daß das Proton sich wesentlich näher an den Carbonatsauerstoffatomen befindet als an denen des Gerüsts. In Anbetracht der Absorptionsbande bei 1750 cm^{-1} sollte der Proton Carbonatsauerstoff Abstand zwischen 120 und 130 pm liegen. Daraus resultiert ein Abstand des Protons von ca. 200 pm zu den Gerüstsauerstoffatomen (Abbildung 5-7). Nach Kubicki [88] liegen die Absorptionsbanden der Wasserstoffbrückenbindungen für den letztgenannten Abstand bei ca. 3700 cm^{-1} . Allerdings werden bei großen Frequenzen kleine Intensitäten erwartet, bei kleinen Frequenzen hingegen große Intensitäten [88]. Hinzu kommt, daß eine Struktur, die Wasser enthält, im IR-Spektrum im Bereich von 3500 cm^{-1} bis 3900 cm^{-1} OH-Banden zeigen sollte. Wie Abbildung 5-6 zeigt, findet man für den untersuchten Kristall in diesem Bereich aber keine deutlichen Absorptionsmoden. Statt dessen ist lediglich ein starkes Rauschen in diesem Bereich zu finden, was darauf zurückzuführen ist, daß der Detektor hier die Absorptionen nicht mehr aufnehmen konnte; der Kristall war für die Messung dieser Banden noch zu dick. Allerdings

war ein Nachschleifen des Kristalls nicht möglich und ein zweiter zur Verfügung stehender Kristall, an dem die Struktur mit gleichen Ergebnissen ebenfalls verfeinert wurde, sollte als Ganzes erhalten bleiben, um Messungen bei sehr tiefen Temperaturen durchführen zu können, deren Ergebnisse dann ein mögliches Einfrieren der Carbonat-Gruppe zeigen könnten. Die im IR-Spektrum bei 2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} auftretenden zwei scharfen Banden werden dem Einbettungsmaterial zugeordnet.

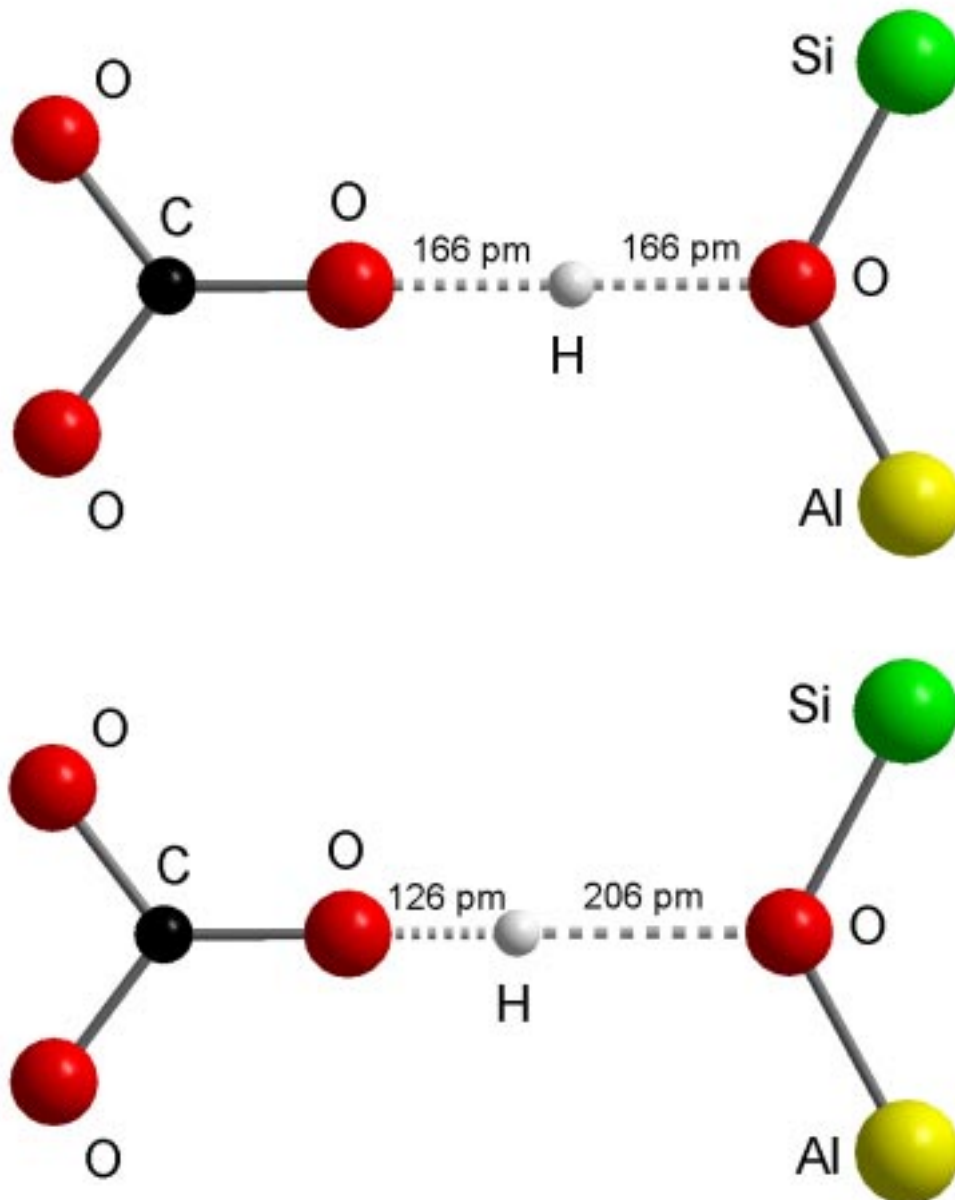


Abbildung 5-7 Wasserstoffbrückenbindungsschema in $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{HCO}_3)_{1,0}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2$. Mittlere O-H-O Abstände (oben) und den IR-Spektren entsprechende Abstände (unten).

Die hier durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen an einem Einkristall mit relativ genau bekannter Dicke ermöglichen es weiterhin, über die Doppelbrechung des IR-

Strahls an der unteren und oberen Fläche des Kristalls den Brechungsindex der Substanz abzuschätzen. Dazu wurden die Maxima der harmonischen Grundschnwingungen im Spektrum ermittelt und aus deren mittleren Differenzen der Brechungsindex zu $\sim 1,45$ bestimmt.

Zusammenfassend läßt sich über die neue Verbindung $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{HCO}_3)_{1.0}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2$ sagen, daß es gelungen ist, einen Sodalith zu synthetisieren, in dessen Hohlraum sowohl Hydrogencarbonat als auch Carbonat direkt bei der Synthese eingebaut werden konnte. Durch die hydrothermale Synthese enthält dieser Sodalith zusätzlich zwei Moleküle Wasser pro Formeleinheit, welches zusammen mit dem Carbonat und Hydrogencarbonat statistisch über alle Sodalithkäfige verteilt ist, was zu einer Verfeinerung der Struktur in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ führt (ein 1 0 0 Reflex war nicht meßbar). Weitere Untersuchungen, wie z.B. thermische Analysen, konnten bisher nicht durchgeführt werden, da nur eine sehr geringe Anzahl von Kristallen bei der Synthese erhalten wurde, deren Ausbeute hauptsächlich aus Cancrinit besteht.

5.2 CANCRINITE

5.2.1 NATRIUMCARBONAT-CANCRINIT

Die Erkenntnisse über die Familie der Cancrinite haben bis jetzt nicht zu technischen Anwendungen dieses zeolithischen Materials geführt. Nur wenige Veröffentlichungen behandeln die Eigenschaften der Cancrinite im Hinblick auf deren industrielle Anwendung [128, 163, 164]. Die Gründe hierfür sind vielfältig. Einige Autoren berichten über mehr oder weniger stark ausgeprägte Stapelfehlorderungen, was zum Blockieren der Kanäle und Poren der Gerüststruktur führt [36]. Probleme mit der Darstellung größerer Mengen reinen Materials ist ein weiterer Grund für die fehlenden Möglichkeiten der Anwendung. Schon die einfache Synthese des Carbonatcancrinites unter den bekannten milden hydrothermalen Bedingungen der Zeolithbildung sind bei unterschiedlichen Typen von Autoklaven schwer zu reproduzieren. Weiterhin ist die Kokristallisation von Sodalithen und die Bildung einer intermediären Phase mit einer eindimensionalen Stapelfehlordnung der AlSiO_4 -Schichten zu berücksichtigen. In so einer Mischung ist diese intermediäre Phase durch Röntgenbeugung oder IR-Spektroskopie nicht zu identifizieren. Während im IR der cancrintische Aufbau zu sehen ist, zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm nur die gemeinsamen Reflexe von Cancrinit und Sodalith [165, 166].

Daraus folgernd war es das Ziel der experimentellen Untersuchungen, die besten Bedingungen für eine Niedertemperaturkristallisation des Natriumcarbonatcancrinites als einzige Phase zu ermitteln und eine Strukturbestimmung der Verbindung durchzuführen. Dafür wurden mögliche Schlüssel erarbeitet, um die intermediäre Phase zwischen Cancrinit und Sodalith im Syntheseprodukt zu detektieren. Während kleine Intensitätsänderungen einzelner Reflexe im Röntgenbeugungsdiagramm erste Hinweise auf die intermediäre Phase lieferten, haben sich sowohl Messungen der Wassersorptionskapazitäten als auch Bestimmungen des thermischen Zersetzungsverhaltens als erfolgreiche Verfahren zur Detektion des ungeordneten intermediären Materials erwiesen. Die Synthese und thermoanalytische Charakterisierung der im folgenden beschriebenen Verbindungen wurden von Herrn Dipl. Min. K. Hackbarth im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt [167]. Die Daten sind zusammen mit den hier aufgeführten Strukturbeschreibungen in [168] zusammengestellt.

Experimentelles

Hydrothermale Synthesen im System $\text{Na}_2\text{O} - 2 \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ wurden bei niedrigen Temperaturen von 473 K und 353 K bei Eigendruck in 50 ml Autoklaven unter statischen Bedingungen durchgeführt [167, 168]. Temperaturgradienten von 1,5 K/cm bei 353 K und 4 K/cm bei 473 K waren das Ergebnis der extern beheizten Gefäße, deren oberes Ende der umgebenden Luft ausgesetzt war. Die hydrothermale Umsetzung von 2 g Kaolin in 45 ml

NaOH Lösung zwischen 2 mol/l bis zu 16 mol/l wurde als Methode der Synthesen benutzt. Natriumcarbonat in Konzentrationen zwischen 0,1 mol/l und 1,0 mol/l wurden zugefügt, um den Einfluß der Templatkonzentration auf die Bildung der carbonateinlagernden, porösen Alumosilikate zu untersuchen. Die unterschiedlichen Serien von Experimenten wurden bei Reaktionszeiten von 48 Stunden durchgeführt. Die Parameter und Ergebnisse sind in Tabelle 5-6 zusammengefaßt.

Alle Produkte wurden mit 300 ml destilliertem Wasser gewaschen und bei 353 K 24 Stunden getrocknet. Die Synthesen führten immer zu weißen pulverförmigen Produkten, welche durch IR-Spektroskopie und Röntgenbeugung analysiert wurden. Während der Wassergehalt durch Thermogravimetrie bei einer Heizrate von 10 K/min im Stickstoffstrom von 5 l/h untersucht wurde, ist der Carbonatgehalt innerhalb des Produktes durch coulometrische Titration an einem „Deltronik-Deltromat 500“ ermittelt worden. Weiterhin wurde an ausgewählten Proben die Wassersorptionskapazität bestimmt. Dazu wurden die bei 773 K vorsichtig dehydrierten Proben über gesättigter Natriumchloridlösung bei 18,2 mbar und 298 K in einem speziellen Exikator rehydriert. Die aufgenommenen und abgegebenen Wassermengen wurden gravimetrisch bestimmt. Während dieser Experimente wurde Zeolith A als Standard verwendet. Des weiteren wurden ausgewählte Proben mittels ^{29}Si und ^{27}Al MAS NMR Spektroskopie untersucht. Um die Kristallstruktur eines reinen Natriumcarbonat-Cancrinit zu verfeinern, wurde ein Röntgenbeugungsdiagramm in Transmission im 2 Theta Bereich von 10° - 110° bei einer Meßzeit von 160 s/Schritt, was zu einer Aufnahmezeit von 19520 s/Datenpunkt führt, aufgenommen.

Ergebnisse

Hydrothermale Synthese, Röntgenbeugung und IR-Spektroskopie

Die Bedingungen und Ergebnisse der hydrothermalen Synthesen sind in Tabelle 5-6 zusammengefaßt. Die Röntgenbeugungsdiagramme von vier ausgewählten Produkten sind in Abbildung 5-8 wiedergegeben: Cancrinit (ideale Zusammensetzung), Cancrinit (fehlgeordnet), die intermediäre Phase zwischen Sodalith und Cancrinit und basischer Sodalith. Der fehlgeordnete Cancrinit kann ebenfalls als intermediäre Phase angesehen werden, allerdings zeigt er mit Ausnahme einiger Stapelfehler in der ABC Sequenz eine sehr große Ähnlichkeit zur Cancrinitstruktur. Eine Berechnung des Fehlergrades wie es schon am Zeolith Beta [169] gezeigt wurde, ist in diesem Fall höchst problematisch. Neben den Stapelfehlern in den Schichten entlang der c-Richtung sind ebenso positionelle Unordnung entlang der hexagonalen a_1 und a_2 Translation zu berücksichtigen. Weiterhin besteht die Möglichkeit der chemischen Unterschiede zwischen den Schichten, wobei verschiedene Konzentrationen an individuell eingelagertem Carbonat und Wasser in Rechnung gestellt werden müssen [165]. Die Zusammensetzung und die Gitterkonstanten dieser Verbindungen sind in Tabelle 5-7

Tabelle 5-6 Experimentelle Parameter und Ergebnisse der hydrothermalen Synthesen [168].

No	Temperature [K]	C _{NaOH} [mol/l]	C _{Na₂CO₃} [mol/l]	Product ^a
1	353	2.0	1.0	Int + (K)
2	473	2.0	1.0	Int
3	353	4.0	1.0	Int + (K)
4	473	4.0	1.0	Can
5	353	6.0	1.0	Int + (K)
6	473	6.0	1.0	Can
7	353	8.0	1.0	Int + (K)
8	473	8.0	1.0	Can
9	353	12.0	1.0	Sod + Int
10	473	12.0	1.0	Can + Sod
11	353	16.0	1.0	Int + Sod
12	473	16.0	1.0	Sod + (Can)
13	353	2.0	0.5	Int + (K)
14	473	2.0	0.5	Int
15	353	4.0	0.5	Int + (K)
16	473	4.0	0.5	Can
17	353	6.0	0.5	Int + (K)
18	473	6.0	0.5	Can
19	353	8.0	0.5	Int + (K)
20	473	8.0	0.5	Can
21	353	12.0	0.5	Int + Sod
22	473	12.0	0.5	Can + Sod
23	353	16.0	0.5	Int + Sod
24	473	16.0	0.5	Sod + (Can)
25	353	2.0	0.1	Int + (K)
26	473	2.0	0.1	Int
27	353	4.0	0.1	Int + (K)
28	473	4.0	0.1	Can _{dis.}
29	353	6.0	0.1	Int + (K)
30	473	6.0	0.1	Can _{dis.}
31	353	8.0	0.1	Int + (K)
32	473	8.0	0.1	Can _{dis.}
33	353	12.0	0.1	Int + Sod
34	473	12.0	0.1	Can _{dis.} + Sod
35	353	16.0	0.1	Int + Sod
36	473	16.0	0.1	Sod

^a K: Kaolinite, Int: Intermediäre Phase, Can: idealer Cancrinit, Can_{dis.}: fehlgeordneter Cancrinit, Sod: Sodalith, (): geringe Anteile.

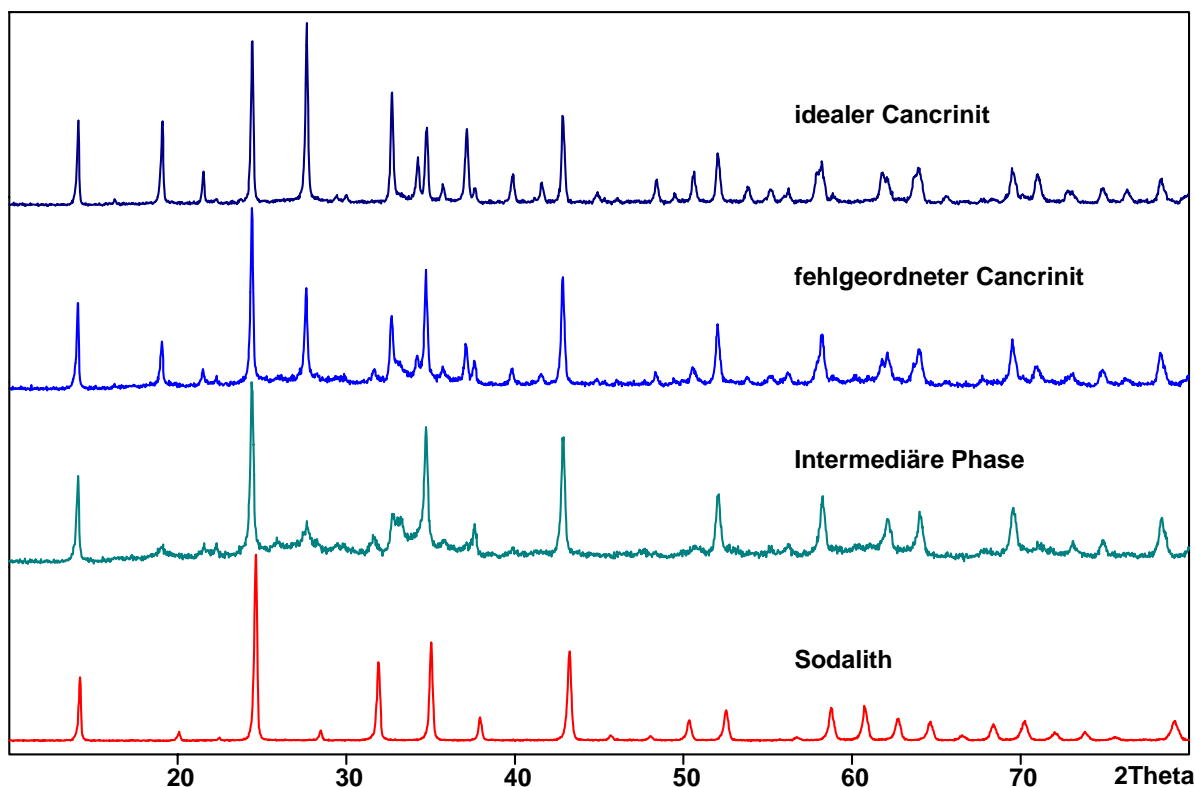


Abbildung 5-8 Röntgenbeugungsdiagramme von ausgewählten Produkten (die Nummern entsprechen denen in Tabelle 5-6): idealer Cancrinit Nr. 20; fehlgeordneter Cancrinit Nr. 32; Intermediäre Phase Nr. 26; Sodalith Nr. 36 [168].

wiedergegeben. Das Röntgenbeugungsdiagramm der intermediären Phase kann, nach der Vorhersage von Hermeler u.a. [165], mit einer kleinen, zu einer alumosilikatischen Schicht passenden, hexagonalen Zelle indiziert werden. Während die Kristallisation von Cancrinit zusammen mit Sodalith leicht identifiziert werden kann, ist es nicht möglich, die intermediäre Phase an irgendwelchen zusätzlichen Peaks zu erkennen. Wie bereits erwähnt wurde, zeigt ihr Beugungsdiagramm nur die Reflexe, die beim Sodalith und Cancrinit gemeinsam auftreten.

Tabelle 5-7 Chemische Zusammensetzung und Gitterkonstanten von ausgewählten Produkten, welche bei 473 K synthetisiert wurden [168].

Nr.*	Phase	Zusammensetzung	a [pm]	c [pm]
20	Cancrinit	$\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3 \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}$	1271,3(1)	518,6(1)
36	Sodalith	$\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O})_2$	889,0(1)	
26	Intermediäre Phase	$\text{Na}_{7.4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{CO}_3)_{0.7} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	730,7(9)	258,5(4)
32	Fehlgeordneter Cancrinit	$\text{Na}_{7.5}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{CO}_3)_{0.75} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1267,6(5)	514,4(3)

* übereinstimmend mit Probenr. in Tabelle 5-6.

Wie in Abbildung 5-8 gezeigt, muß man eine vollständige intermediäre Phase mit einer statistischen Verteilung der Stapelfehlerhäufigkeit der Sequenzen aus Sodalithstruktur und Cancrinitstruktur und ein intermediäres Produkt mit sehr viel größerer Ähnlichkeit zur Cancrinitstruktur unterscheiden. Letzteres wird hier als fehlgeordneter Cancrinit bezeichnet, da es die typischen Beugungsreflexe des Cancrinit zeigt, diese allerdings im Vergleich mit dem Natriumcarbonat-Cancrinit mit niedrigerer Intensität. Ihr Beugungsdiagramm kann mit einer hexagonalen Metrik entsprechend der des Cancrinit indiziert werden.

Aus den Röntgenbeugungsdiagrammen kann man nur einen Hinweis auf die Existenz der intermediären Phase in einer Mischung mit Cancrinit erhalten, wenn man die Intensitäten bestimmter starker Reflexe im Bereich von $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ miteinander vergleicht. Während der (211) Reflex nahe $27^\circ 2\theta$ bei der Beugung am idealen Cancrinit die größte Intensität besitzt, ist bei der intermediären Phase an dieser Stelle kein Reflex zu beobachten. Auf der anderen Seite kann zwar der (300) Reflex bei $\approx 24^\circ 2\theta$ in beiden Beugungsdiagrammen beobachtet werden, er hat jedoch bezüglich der intermediären Phase die stärkste Intensität. Daraus folgend kann die Existenz eines schwachen (211) Reflexes zwei Ursachen haben: zum einen deutet er auf eine Mischung aus intermediärer Phase und Cancrinit hin, zum anderen kann es das Vorhandensein eines fehlgeordneten Cancrinit bedeuten (Abbildung 5-8). Um eine klare Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten treffen zu können, bedarf es für diesen Fall speziellerer Nachweismethoden. Dafür kommen, wie bereits erwähnt, Messungen der Wassersorptionskapazität und der thermischen Zersetzungscharakteristika in Frage.

IR spektroskopische Untersuchungen wurden ebenfalls zur Analyse eingesetzt. Durch Vergleich der IR Spektren der unterschiedlichen Produkte konnten nur Cancrinit und Sodalith anhand der charakteristischen Absorptionsbanden der Gerüstbaueinheiten, wie sie durch Moenke [170], Flanigen u.a. [171], Farmer [172] und Henderson und Taylor [156] beschrieben wurden, identifiziert werden. In Abbildung 5-9 sind die IR-Spektren von ausgewählten Produkten eines idealen Cancrinit, eines fehlgeordneten Cancrinit, der intermediären Phase zwischen Sodalith und Cancrinit und eines basischen Sodaliths gezeigt. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Gerüstschwingungen des Cancrinit, des fehlgeordneten Cancrinit und der intermediären Phase können diese drei Produkte in einer Mischung durch ihre IR Spektren nicht sicher voneinander getrennt werden. Lediglich die inkorporierten Carbonatanteile und ebenso die Wassermoleküle können an ihren signifikanten IR Moden identifiziert werden [158]. Carbonat innerhalb der Tektosilikate erzeugt Absorptionsbanden bei 1410 cm^{-1} und 1455 cm^{-1} . Wasser, mit seiner Biegeschwingung bei 1650 cm^{-1} und sehr breiten OH-Banden zwischen 3100 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} , wurde bei allen Proben gefunden. Die starke Verbreiterung der Signale mit ihrer Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen ist wiederum ein Anzeichen für die Ausprägung von Wasserstoffbrückenbindungen.

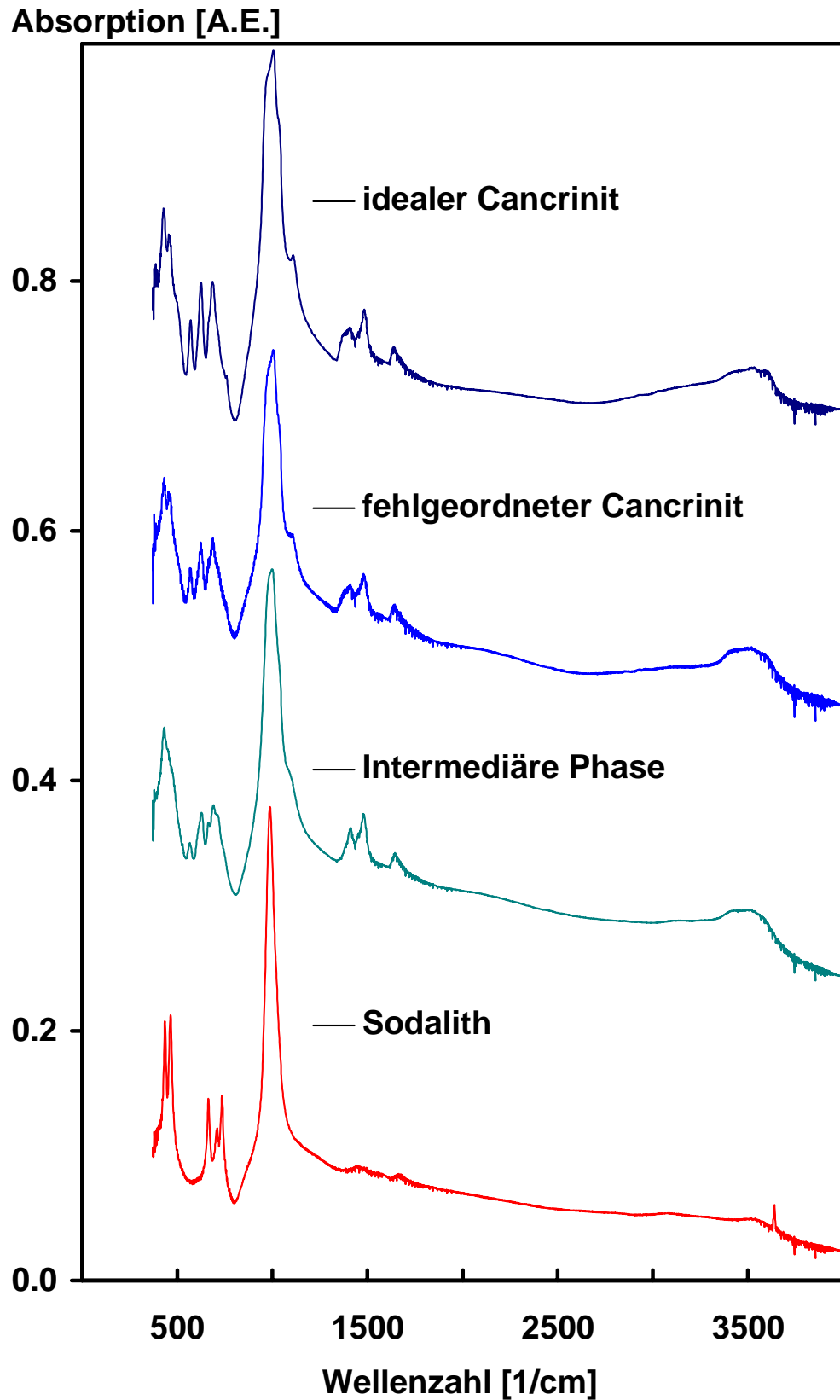


Abbildung 5-9 IR-Spektren von ausgewählten Produkten (die Nummern entsprechen denen in Tabelle 5-6): idealer Cancrinit Nr. 20; fehlgeordneter Cancrinit Nr. 32; Intermediäre Phase Nr. 26; Sodalith Nr. 36 [168].

Die folgenden Ergebnisse können aus den Experimenten, wie sie in Tabelle 5-6 wiedergegeben sind, abgeleitet werden [168]:

a) bei 353 K:

- die Phasenbildung ist in einem weiten Bereich unabhängig von der Carbonatkonzentration
- Reste von Kaolin konnten bis zu einer mittleren NaOH Konzentration gefunden werden.
- die Umwandlung ist bei einer Basizität von 12 mol/l oder höher vollständig
- die intermediäre Phase wurde in jedem Fall beobachtet
- bei sehr hoher Basizität beginnt die Kokristallisation von Sodalith

b) bei 473 K:

- Kaolin reagiert mit Na_2CO_3 und NaOH vollständig zu Tektosilikaten
- idealer Cancrinit wird in einem großen Konzentrationsbereich der Edukte beobachtet
- nur bei sehr geringen Carbonatkonzentrationen wird fehlgeordneter Cancrinit gebildet
- bei sehr hoher Basizität beginnt die Kokristallisation von Sodalith zusammen mit Cancrinit
- die intermediäre Phase wird nur bei geringer Basizität gebildet

Faßt man diese Tatsachen zusammen, so ist die reinphasige Synthese von Cancrinit mit idealer Zusammensetzung bei 353 K, der Temperatur, bei der kommerziell Zeolithe synthetisiert werden, unmöglich. Ein wesentlich besseres Ergebnis kann bei 473 K erreicht werden. Unter diesen Bedingungen kann der ideale Carbonat-Cancrinit bei Basizitäten von 4,0 mol/l - 8,0 mol/l und Templatkonzentrationen von nicht weniger als 0,5 mol/l Na_2CO_3 dargestellt werden.

Thermisches Zersetzungsverhalten von idealem Cancrinit, fehlgeordnetem Cancrinit und intermediärer Phase.

Thermogravimetrische Untersuchungen an den ausgewählten Proben zeigten zuerst eine Dehydratisierung, welche in allen Fällen gleich und bei ≈ 673 K abgeschlossen ist. Weiteres Heizen auf 1200 K zeigt zwei thermische Ereignisse, welche zum einen auf die Zerstörung des alumosilikatischen Gerüsts zurückzuführen sind und Hand in Hand mit der Zersetzung des inkorporierten Natriumcarbonats nach der Reaktion $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ ablaufen. Dieses Natriumoxid findet sich in den bei hohen Temperaturen entstehenden alumosilikatischen Produkten wieder. Die Daten der thermischen Zersetzung bei höheren

Temperaturen sind in Tabelle 5-8 zusammengefaßt. Dabei können charakteristische

Tabelle 5-8 Ergebnisse der thermischen Zersetzung bei höheren Temperaturen [168].

Nr.*	Phase	Zusammensetzung	Thermische Zersetzungstemperatur [K]/ Wärmefluß	
			Schritt 1	Schritt 2
20	idealer Cancrinit	$\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3 \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}$	1078/endo	1104/endo
36	Sodalith	$\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O})_2$	1010/endo	./.
26	Intermediäre Phase	$\text{Na}_{7.4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{CO}_3)_{0.7} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1104/exo	1124/exo
32	fehlgeordneter Cancrinit	$\text{Na}_{7.5}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{CO}_3)_{0.75} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1091/endo	1133/exo

* übereinstimmend mit Probennr. in Tabelle 5-6.

Unterschiede zwischen Temperatur und Wärmefluß beobachtet werden. Insbesondere die Hochtemperaturstabilität und der exotherme Reaktionsprozeß der Zerstörung der intermediären Phase und des fehlgeordneten Cancrinit sind hier im Gegensatz zum Verhalten des idealen Cancrinit und des Sodaliths hervorzuheben. Dieser Unterschied im thermischen Verhalten muß im Zusammenhang mit der Gesamtkonzentration an Natriumcarbonat der einzelnen Phasen, der Verteilung des Carbonats in den (AlSiO_4) Schichten und den strukturellen Aspekten, die auf Stapelfehler innerhalb der Proben zurückzuführen sind, gesehen werden.

Borchert und Keidel [173] beschrieben als erste den sogenannten „gestopften α -Carnegieit“ welcher bei Anwesenheit von Natriumoxid bei der thermischen Zersetzung von Alumosilikaten gebildet wird. Die Bildungstemperatur dieser Na_2O enthaltenden Phase reagiert sehr empfindlich auf die Gesamtkonzentration an Natriumoxid, ist aber im Vergleich wesentlich niedriger als bei der Kokristallisation von cristobalitähnlichem Hoch-Carnegieit ohne die Einlagerung von zusätzlichem Natriumoxid.

Röntgenheizaufnahmen beweisen die Bildung solcher Na_2O haltigen carnegieitähnlichen Phasen zu Beginn der thermischen Umwandlung aller Proben entsprechend Stufe 1 in Tabelle 5-8. Bei einem maximalen Gehalt an Na_2O , wie im idealen Cancrinit, zeigt sich die Bildung von α -Carnegieit der Zusammensetzung $(\text{Na}_2\text{O})_{1/6}[\text{NaAlSiO}_4]$ bei einer Temperatur von 1078 K. Sie braucht allerdings eine große Aktivierungsenergie aufgrund sterischer Hinderung der strukturellen Rotation der Bildungseinheiten durch das eingelagerte Natriumoxid. Als Ergebnis dieser Umwandlung findet man ein starkes DTA Signal, wie es von der Reaktion von basischem Sodalith zu gestopftem Carnegieit bekannt ist [37]. Bei noch höheren Temperaturen beobachtet man die abrupte Reaktion in eine nephelinähnliche

natriumoxidhaltige Hochtemperaturphase, begleitet durch ein zweites endothermes DTA Signal.

Sowohl als Ergebnis der Stapelfehlordnung als auch der geringeren Konzentration an Natriumcarbonat innerhalb des fehlgeordneten Cancrinit zeigt dieses Material beim Vergleich mit dem idealen Cancrinit Abweichungen. Röntgenheizaufnahmen und DTA Untersuchungen zeigen im ersten Schritt ebenfalls die endotherme Bildung von gestopftem α -Carnegieit. Allerdings verbleiben, im Gegensatz zur Reaktion des idealen Cancrinit, starke Cancrinitreflexe auf dem Guinier-Film, es liegt eine Phasenmischung während der Umwandlung zur nephelinähnlichen Phase vor, welche dann bei einer um ca. 29 K höheren Temperatur als beim idealen Cancrinit schnell exotherm abläuft. Die Gründe, warum diese Reaktion exotherm abläuft, sind unklar. Möglicherweise fördert der geringere Gehalt an inkorporiertem Natriumoxid die Bewegungen und Rotationsmöglichkeiten der strukturellen Baueinheiten während der Phasenumwandlung, wie es von Borchert und Keidel [173] für die Umwandlung oder den „Einfrierungseffekt“ der Hoch-Carnegieit Struktur zu niedrigeren Temperaturen als Ergebnis eines bestimmten Gehaltes an eingelagertem Natriumoxid diskutiert wird.

Die Struktur der intermediären Phase zeigt gute Bedingungen für die Hochtemperaturbewegungen der Zersetzungsprodukte des eingelagerten Natriumcarbonats, weil jeweils große Käfige der unterschiedlich gestapelten (AlSiO_4) Schichten gebildet werden [165]. Daraus folgt, daß die thermische Stabilität des Gerüsts wesentlich größer ist als bei den beiden Cancriniten. Das ergibt sich aus der Bildung des gestopften α -Carnegieit bei 1104 K, dicht gefolgt von der Bildung der nephelinähnlichen Phase bei 1124 K, wobei die DTA Signale einander überlappen.

Wassersorptionskapazität von idealem Cancrinit, fehlgeordnetem Cancrinit und intermediärer Phase.

Während die Struktur des idealen Cancrinit aus weiten Kanälen parallel der c-Richtung besteht, sind diese Kanäle beim fehlgeordneten Cancrinit und bei der intermediären Phase durch verschobene Schichten (C Sequenz) blockiert. Dies führt zur Bildung größerer Käfige, wie sie durch theoretische strukturelle Überlegungen vorhergesagt wurden [165]. Diese Käfigtypen sind vom Zeolith Losod oder den Mineralen Liottit und Giuseppetit her bekannt [174]. Typische zeolithische Eigenschaften, wie das große Wasseraufnahmevermögen, können für Proben mit derartig großen Käfigen angenommen werden. Wie bei den basischen Hydrosodalithen bekannt, kann das Anionen/Kationen Paar innerhalb ihrer Käfige leicht durch Wasser ersetzt werden [37]. Das Resorptions-/Desorptionsverhalten solcher Verbindungen gleicht dem von Zeolithen. Durch chemische Analyse wurde eine geringere Konzentration an Natriumcarbonat beim fehlgeordneten Cancrinit und der intermediären Phase gefunden, was

ein stärkeres zeolithisches Verhalten als beim idealen Cancrinit erwarten läßt. Auf Grundlage dieser Hypothese kann man zeigen, daß die Messung der Wassersorptionskapazität eine effektive Methode zur Detektion der intermediären Phase in einer Mischung mit Cancrinit darstellt. Aus diesem Grund wurde das Wassersorptions-/desorptionsverhalten von idealem Cancrinit, fehlgeordnetem Cancrinit und intermediärer Phase untersucht (die Bestimmung wurde durch Herrn Dr. Wolfgang Lutz, WITEGA GmbH Berlin durchgeführt, dem an dieser Stelle herzlich gedankt sei). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-9 wiedergegeben. Wie man dieser Tabelle entnehmen kann, resorbiert die intermediäre Phase ihr gesamtes Wasser

Tabelle 5-9 Ergebnisse der Wassersorptionsmessungen an ausgewählten Produkten [168].

Nr.*	Phase	Zusammensetzung	Wasser- sorption [mg H ₂ O/g] ^b	Grad der Wasser- resorption [%]
Std. ^a	Zeolith A	Na ₁₂ [AlSiO ₄] ₁₂ · 27 H ₂ O	264	96
20	idealer Cancrinite	Na ₈ [AlSiO ₄] ₆ CO ₃ · 3.4H ₂ O	39	63
26	Intermediäre Phase	Na _{7.4} [AlSiO ₄] ₆ (CO ₃) _{0.7} · 4H ₂ O	67	88
32	fehlgeordneter Cancrinite	Na _{7.5} [AlSiO ₄] ₆ (CO ₃) _{0.75} · 4H ₂ O	59	78

* übereinstimmend mit Probennr. in Tabelle 5-6, ^a Standard Material, ^b Mittelwert aus zwei Zyklen (Genauigkeit ± 3 mg/g).

immer und immer wieder (88% des maximalen Wertes), während der ideale Cancrinit nur 63% des Wassers wieder resorbiert. Dies entspricht 2,1(1) H₂O Molekülen von den nach der Synthese vorhandenen 3,4 H₂O. Aus unserer Strukturverfeinerung (siehe unten) wissen wir, daß sich zwei der Wassermoleküle im ε-Käfig befinden. Die Wassermoleküle, die sich nach erfolgter Synthese im 12-Ringkanal befinden, können also nach erfolgter Desorption nicht mehr resorbiert werden, da die Kanäle durch die hohe Beladung an Natriumcarbonat blockiert sind und sich demzufolge nur das Wasser in den ε-Käfigen zeolithisch verhalten kann. Der fehlgeordnete Cancrinit zeigt wie zu erwarten mit 78% Wassersorption ein mittleres Verhalten. Ein erhöhtes Wassersorptionsverhalten zeigt also deutlich eine Abweichung der untersuchten Struktur von der des idealen Cancrinit, wie dies auch aus den thermischen Experimenten abzuleiten ist.

Strukturelle Charakterisierung ausgewählter Produkte durch ²⁹Si und ²⁷Al MAS NMR.

Die MAS NMR Spektren von idealem Cancrinit, fehlgeordnetem Cancrinit, intermediärer Phase und basischem Sodalith sind in Abbildung 5-10 gezeigt. Aus den

einzelnen scharfen Signalen der ^{29}Si MAS NMR Spektren aller Verbindungen läßt sich die alternierende Ordnung der Gerüstatome Si und Al bei einem Si/Al Verhältnis von 1 ableiten. Als ein Ergebnis der $\text{Si}(\text{OAl})_4$ Gerüstbaueinheiten für alle Proben kann das einzelne Signal mit einer chemischen Verschiebung gemessen werden, die sowohl mit den Si-O-Al Bindungswinkeln als auch mit den Zellvolumen übereinstimmt [175]. Daneben kann bei der intermediären Phase ein weiteres schwaches Signal im ^{29}Si MAS NMR Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von -91,5 ppm beobachtet werden, welches auf Reste von Kaolin zurückzuführen ist. Das breitere Signal im Falle des Sodaliths rührt von den unterschiedlichen Käfigfüllungen her, die sich durch den Waschprozeß ergeben haben, bei dem das OH^- teilweise durch Wasser ersetzt wurde [37, 175].

Die ^{27}Al MAS NMR Spektren sind auch in der Abbildung 5-10 gezeigt. Sie enthalten ebenfalls ein scharfes Signal für Aluminium in tetraedrischer Koordination, was die strukturellen Informationen aus den ^{29}Si MAS NMR Spektren bestätigt. Ein sehr schwaches Signal für Aluminium in oktaedrischer Koordination, welches einem geringen Anteil an Kaolin zugeordnet werden kann, wird auch in diesem Fall im Spektrum für die intermediäre Phase gefunden. Beim Sodalith findet man ebenso ein breites Signal aufgrund der $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ Statistik in den Käfigen; allerdings tritt hier ein zusätzliches Signal für das Vorhandensein von sehr geringen Mengen an Kaolin auf.

Strukturverfeinerung von idealem Carbonat-Cancrinit.

Das Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{3,4}$ wurde, wie bereits weiter oben beschrieben, aufgenommen. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde mit dem Rietveld Programm RIETAN94 [54] durchgeführt. Als Startparameter für die Cancrinitstruktur wurden Literaturwerte [133] verwendet. Während der Verfeinerung wurden alle Parameter nicht spezieller Positionen zusammen mit den Auslenkungsparametern (die Auslenkungsparameter der Gerüstsaurestoffatome wurden aufeinander bezogen; vergl. Tabelle 5-10), den Besetzungszahlen der Natriumatome, den Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen der Carbonat-Gruppe und den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle verfeinert (Tabelle 5-10). Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. Die resultierenden Restwerte der Verfeinerung sind: $R_{\text{WP}} = 0,073$, $R_{\text{P}} = 0,050$, $R_{\text{I}} = 0,039$, $R_{\text{F}} = 0,016$ für 347 Strukturparameter und 45 variable Positionsparameter. Das Beugungsdiagramm zusammen mit der Differenzkurve und den Peakpositionen ist in Abbildung 5-11 wiedergegeben. Ausgewählte interatomare Abstände sind Tabelle 5-11 zu entnehmen. Winkel und weitere Details der Struktur sind über die CSD-Nummer 410523 zu erhalten.

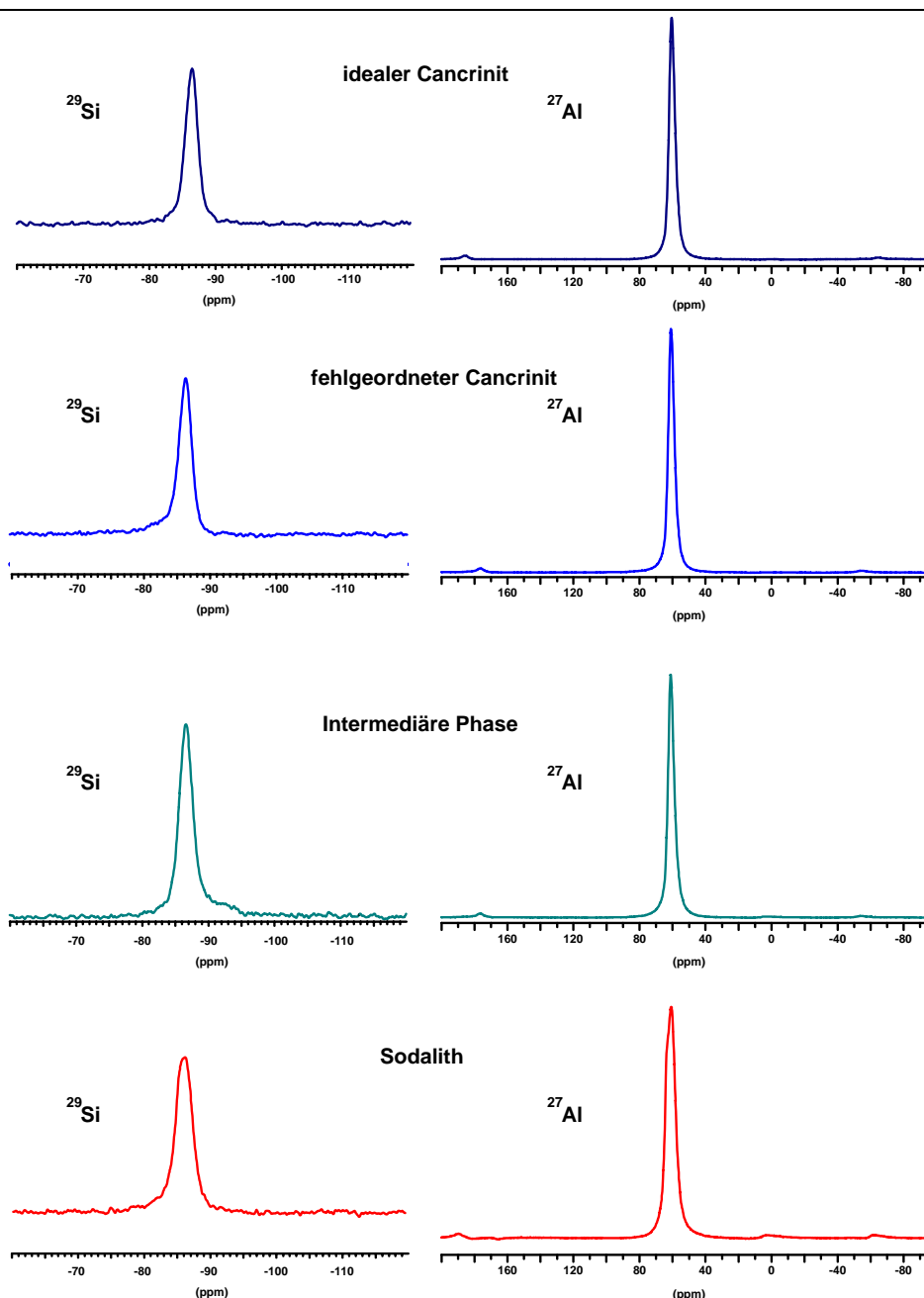


Abbildung 5-10 ^{29}Si und ^{27}Al MAS NMR Spektren von ausgewählten Produkten (die Nummern entsprechen denen in Tabelle 5-6): idealer Cancrinit Nr. 20; fehlgeordneter Cancrinit Nr. 32; Intermediäre Phase Nr. 26; Sodalith Nr. 36 [168].

Die verfeinerten Daten zeigen für alle Atompositionen eine gute Übereinstimmung mit Strukturparametern von anderen, natürlichen und synthetischen Proben von Calciumcarbonat-Cancriniten. Wie bereits aus der MAS NMR abgeleitet werden konnte, besitzt das Gerüst eine vollständige Ordnung von AlO_4 und SiO_4 Tetraedern mit einem Si/Al- Verhältnis von 1. Die Carbonat-Gruppe befindet sich in den Kanälen der Struktur auf der 6_3 -Achse und ist durch die Na(2)- Atome von den Gerüstsauerstoffen getrennt, welche im Kanal sowohl durch Gerüstsauerstoffatome als auch durch die Sauerstoffatome der Carbonat-Gruppe koordiniert

Tabelle 5-10 Atomparameter von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{3,4}$ [168].

Atom	P6 ₃	Bes.	x	y	z	B ^a
Na(1)	2b	0,99(4)	1/3	2/3	0,634(8)	1,5(9)
Na(2)	6c	0,98(3)	0,123(5)	0,249(2)	0,296(7)	4,1(8)
Al(1)	6c	1	0,075(2)	0,413(2)	0,751(9)	1,1(5)
Si(1)	6c	1	0,328(2)	0,413(2)	0,75	1,2(5)
O(1)	6c	1	0,203(6)	0,404(3)	0,657(8)	1,8(4) ¹
O(2)	6c	1	0,113(2)	0,564(6)	0,728(8)	1,8 ¹
O(3)	6c	1	0,030(3)	0,349(3)	0,061(8)	1,8 ¹
O(4)	6c	1	0,327(4)	0,344(4)	0,013(9)	1,8 ¹
C(1)	2a	0,49(7) ³	0	0	0,180(12) ⁴	2,2(13) ²
O(1C)	6c	0,49 ³	0,118(5)	0,057(5)	0,180 ⁴	2,2 ²
O(1W)	6c	0,33(6)	0,324(7)	0,625(5)	0,188(14)	3,1(15)
O(2W)	2a	0,69(8)	0	0	0,238(19)	2,2 ²

^a isotroper Auslenkungsparameter B [10^{-4} pm²]

^{1, 2, 3, 4} Parameter mit den gleichen Nummern wurden aufeinander bezogen.

Tabelle 5-11 Ausgewählte interatomare Abstände [pm] von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{3,4}$ [168].

Na(1)	1 O(1W)	236(7)	Si(1)	1 O(2)	159(8)
	3 O(2)	248(2)		1 O(1)	161(8)
	3 O(1)	289(3)		1 O(4)	162(4)
	1 O(1W)	291(7)		1 O(3)	167(5)
	average:	267		average:	162
Na(2)	1 O(1C)	243(7)	Al(1)	1 O(4)	168(5)
	1 O(3)	245(6)		1 O(2)	173(8)
	1 O(1C)	246(7)		1 O(1)	176(8)
	1 O(1C)	248(7)		1 O(3)	176(4)
	1 O(1)	253(5)		average:	173
	2 O(4)	268(6)	C(1)	3 O(1C)	130(6)
	1 O(2W)	276(7)		average:	130
	average:	256			

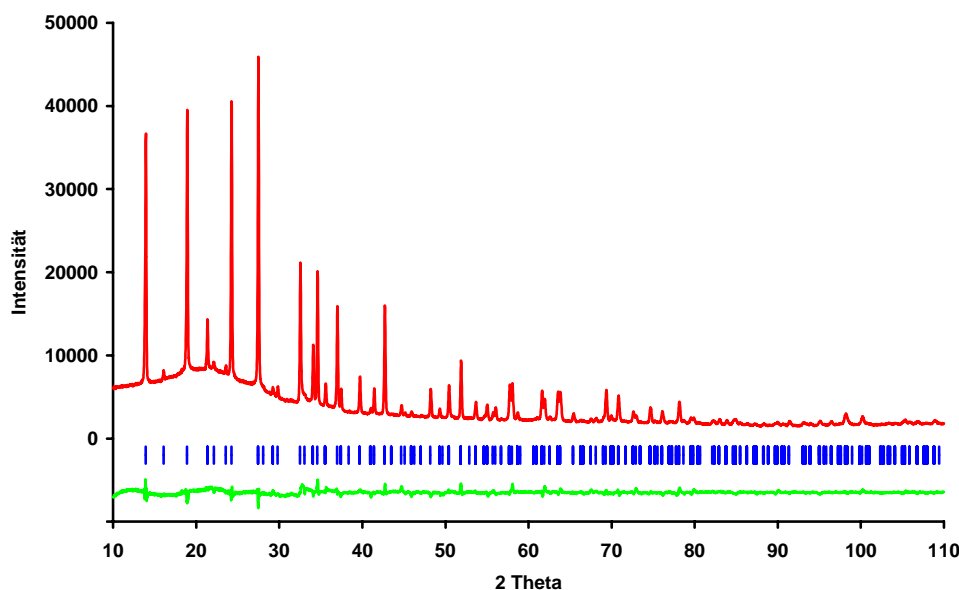


Abbildung 5-11 Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{3,4}$ (oben) mit den Peakpositionen (senkrechte Striche) und der Differenzkurve (unten) zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten [168].

sind. Während sich die Na(1)- Atome und die Wassermoleküle O(1W) im ϵ -Käfig nahe an oder auf der dreizähligen Achse befinden, wie es von anderen Verfeinerungen der Cancrinitstruktur bekannt ist, zeigt die hier durchgeführte Verfeinerung des polykristallinen Materials eine zweite Position für ein Wassermolekül auf der 6_3 -Achse im Kanal der Struktur (die O(2W) Position in Tabelle 5-10). Diese Position wurde für Sauerstoffatome, Wassermoleküle oder Hydroxylgruppen für die Einkristallstruktur von basischem Cancrinithydrat bereits vorhergesagt [135, 136].

Im Gegensatz zu Cancrinit, welcher bei hohen Temperaturen und hohen Drucken hergestellt wird und immer zwei Wassermoleküle pro Formeleinheit enthält [34, 88, 134, 135, 136], zeigt sich für das unter milden hydrothermalen Bedingungen synthetisierte Produkt ein Wassergehalt von 3,4 Molekülen pro Formeleinheit. Aus den Besetzungszahlen für die Sauerstoffatome der beiden Wassermoleküle kann abgeleitet werden, daß immer nur 2 Wassermoleküle im ϵ -Käfig zu beobachten sind (verfeinert auf einer fehlgeordneten $6c$ Lage mit einer maximalen Besetzung von $1/3$) und jeder weitere Anteil von Wasser sich im 12-Ring Kanal der Cancrinitstruktur befindet. Wie Tabelle 5-10 zu entnehmen ist, befinden sich 1,4 Wassermoleküle auf dieser O(2W) Position auf der 6_3 -Achse. Für diese Wassermolekül-Sauerstoffatome war es nicht möglich, eine Fehlordnung um die $0, 0, z$ - Position zu verfeinern. Es ist interessant, daß man aus den Wassersorptionsexperimenten den Schluß ziehen kann, daß nur die Wassermoleküle im ϵ -Käfig nach der Dehydrierung wieder resorbiert werden. Weitere Untersuchungen sollten angestrebt werden, um den Einfluß von Reaktionstemperatur und Bildungsdruck auf den Gesamtwassergehalt zu untersuchen.

Zusammenfassend zeigen die experimentellen Untersuchungen, daß die Synthese von reinphasigem Carbonat-Cancrinit, speziell unter den typisch milden Bedingungen, welche bei der Zeolithsynthese eingesetzt werden, wesentlich problematischer ist als bei anderen salzgefüllten Cancriniten [36, 128]. Während bei anderen Reaktionssystemen, die zur Cancrinitbildung führen, weite Bereiche experimenteller Parameter, inklusive des Temperaturintervalls, zur Verfügung stehen, führt im carbonathaltigen System eine geringe Abweichung von den Darstellungsbedingungen zur Bildung einer Mischung aus Cancrinit, Sodalith und der intermediären Phase zwischen beiden. Um die Frage zu beantworten, was für das beobachtete Verhalten verantwortlich ist, muß die strukturdirigierende Wirkung der Anionengruppe während der Kristallisation diskutiert werden. Die physikochemischen und sterischen Eigenschaften eines solchen Templats können den Reaktionsweg in die Richtung der Cancrinitbildung oder der Sodalithkristallisation lenken. Wenn man diese Untersuchungen mit den Ergebnissen von Literaturdaten über die Bildung von anderen Cancriniten vergleicht, zeigt sich die große strukturdirigierende Kraft einiger Anionen, wie Nitrat, Thiosulfat oder Sulfit, die zur Bildung der Cancrinitstruktur führen. Sie unterstützen die Cancrinitbildung in einem weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich [128] und führen selbst bei niedrigen Temperaturen zu reinphasigen Proben idealer Cancrinite. Im Vergleich dazu scheint das Carbonat ein etwas unspezifischerer Strukturdirigent zu sein; eine Überlappung des Bildungsbereichs von Cancrinit, intermediärer Phase und Sodalith liegen hier vor, und die Phasenbildung ist kinetisch kontrolliert. Deshalb führen erst Reaktionen bei höheren Temperaturen zur Bildung von Cancrinit als reiner Phase.

5.2.2 NATRIUMHYDROGENCARBONAT-CANCRINIT

Die Synthese des Natriumhydrogencarbonat-Cancrinit wurde bereits in Kapitel 5.1.2 beschrieben. Die so erhaltenen transparenten Einkristalle waren farblos und hatten die Form hexagonaler Prismen mit einem ausgeprägten Wachstum entlang der Prismen- bzw. hexagonalen c-Achse. Um die an den Hydrogencarbonat-Sodalithen durchgeführten IR-Untersuchungen an geschliffenen Kristallen zu bestätigen, wurde ein Kristall (150 μm lang, 60 μm breit) auf eine Dicke von 30 μm geschliffen und untersucht. Von diesem Kristall wurden anschließend die Röntgenbeugungsdaten aufgenommen und die Kristallstruktur bestimmt (Tabelle 5-12, Tabelle 5-13, Tabelle 5-14). Dabei ergeben sich für die Struktur 7,62(2) Natriumatome und insgesamt 1,41(3) (Hydrogen)Carbonat-Gruppen. Nach Abzug der sechs positiven Ladungen der Natriumatome, die durch das Gerüst kompensiert werden, bleiben 1,62 positive Ladungen für die Kompensation der Templatianionen. Daraus ergeben sich 1,21(3) einfach positive und 0,21(3) zweifach positive Ladungen oder anders ausgedrückt 1,2 Hydrogencarbonat- und 0,2 Carbonat-Gruppen. Hinzu kommt, daß sich im ϵ -Käfig die an dieser Position maximalen zwei Wassermoleküle befinden. In den Kanälen wird kein zusätzliches Wasser gefunden, was mit den Überlegungen aus Kapitel 5.2.1 bezüglich

Tabelle 5-12 Kristallographische und röntgenographische Daten von $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{HCO}_3)_{1,2}(\text{CO}_3)_{0,2}(\text{H}_2\text{O})_2$.

Formelgewicht [g/mol]	1020,38
Raumgruppe	P 6 ₃ (Nr. 175)
a [pm] (AED)	1272,5(2)
c [pm] (AED)	517,7(1)
V [nm ³]	0,7260(1)
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2,334
$\theta/2\theta$ Abtastung	$2\theta < 56,45^\circ$
Meßbereich hkl	$\pm 16, \pm 16, \pm 6$
Gemessene Reflexe	8994
Gemittelte Reflexe	1187
Innerer Restwert	$R_1 = 0,064$
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F)$	845
Variable Positionsparameter	99
Restwert	$R_1 = 0,038$
Gewichteter Restwert	$wR_2 = 0,084$
Flack Parameter	0,06(35)

Tabelle 5-13 Atomkoordinaten und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter [10^4pm^2] im Natriumhydrogencarbonat-Cancrinit.

Atom	P 6 ₃	Multiplizität	x	y	z	U _{eq} *
Si(1)	6c	1,0	0,07580(5)	0,41435(5)	0,2500	0,0138(2)
Al(1)	6c	1,0	0,08346(5)	0,67022(5)	0,2500	0,0041(1)
O(1)	6c	1,0	0,2021(2)	0,4024(2)	0,3319(4)	0,0184(5)
O(2)	6c	1,0	0,9738(2)	0,6464(2)	0,4430(4)	0,0170(5)
O(3)	6c	1,0	0,9575(2)	0,3202(2)	0,4599(4)	0,0167(5)
O(4)	6c	1,0	0,1208(2)	0,5673(1)	0,2730(6)	0,0238(5)
Na(1)	2b	0,327(2)	1/3	2/3	0,3713(5)	0,0316(7)
O(5H)	6c	0,340(6)	0,3027(1)	0,6186(7)	0,810(1)	0,078(4)
H(1O5)	6c	0,340(6)	0,2175(1)	0,5323(2)	0,836(2)	0,090(41)
H(2O5)	6c	0,340(6)	0,3805(1)	0,6049(2)	0,842(3)	0,090(41)
Na(2)	6c	0,943(3)	0,1352(1)	0,2740(1)	0,7184(4)	0,0379(4)
C(1)	2a	0,123(3)	0	0	0,9659(6)	0,049(4)
O(7C)	6c	0,369(8)	-0,1060(1)	-0,0780(1)	0,0338(5)	0,137(6)
H(7C)	6c	0,123(3)	-0,0687(2)	-0,1101(3)	0,922(1)	0,03(6)
C(2)	2a	0,112(3)	0	0	0,8108(8)	0,015(3)
O(8C)	6c	0,336(8)	-0,0454(2)	-0,11147(8)	0,8589(4)	0,124(6)
H(8C)	6c	0,112(3)	-0,0448(4)	-0,1658(3)	0,9867(8)	0,03(6)

* U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des U_{ij} Tensors.

Tabelle 5-14 Anisotrope Auslenkungsparameter [10^4pm^2] im Natriumhydrogencarbonat-Cancrinit.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Si(1)	0,0129(2)	0,0162(2)	0,0123(3)	-0,0002(5)	-0,0009(5)	0,0073(2)
Al(1)	0,0027(2)	0,0046(2)	0,0032(3)	0,0004(4)	-0,0006(5)	0,0003(2)
O(1)	0,0167(7)	0,0262(8)	0,016(1)	-0,0028(7)	-0,0014(7)	0,0136(6)
O(2)	0,0153(7)	0,0242(8)	0,009(1)	0,0021(8)	0,0018(8)	0,0084(7)
O(3)	0,0105(7)	0,023(1)	0,010(1)	-0,0025(8)	-0,0016(8)	0,0035(7)
O(4)	0,0230(7)	0,0158(6)	0,035(1)	-0,001(1)	-0,004(1)	0,0112(6)
Na(1)	0,0213(7)	0,0213(7)	0,052(2)	0,000	0,000	0,0106(4)
O(5H)	0,106(6)	0,095(8)	0,032(5)	0,013(3)	0,014(7)	0,049(5)
Na(2)	0,0291(5)	0,0633(7)	0,033(1)	0,0077(8)	0,0045(7)	0,0318(5)

Tabelle 5-15 Ausgewählte interatomare Abstände [pm] im Natriumhydrogencarbonat-Cancrinit.

Si(1)-O(4)	173,6(2)	Al(1)-O(4)	160,6(2)
Si(1)-O(1)	174,0(2)	Al(1)-O(3)	161,4(2)
Si(1)-O(2)	174,2(2)	Al(1)-O(2)	161,7(2)
Si(1)-O(3)	175,5(2)	Al(1)-O(1)	161,7(2)
Mittelwert: 174,3		Mittelwert: 161,4	
Na(1)-O(5H)	232,3(7)	Na(2)-O(2)	239,0(3)
Na(1)-O(4)	239,8(2)	Na(2)-O(3)	239,2(2)
Na(1)-O(4)	239,8(2)	Na(2)-O(7C)	248,6(2)
Na(1)-O(1)	291,9(2)	Na(2)-O(8C)	258,5(2)
Na(1)-O(1)	291,9(2)	Na(2)-O(2)	288,6(2)
Na(1)-O(5H)	296,8(7)	Na(2)-O(3)	292,9(3)
Mittelwert: 265,4		Mittelwert: 261,1	
C(1)-O(7C)	126,0(1)	C(2)-O(8C)	126,0(1)

der Ergebnisse von Hochtemperatursynthesen übereinstimmt. Für den untersuchten Kristall ergibt sich somit eine chemische Zusammensetzung von $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{HCO}_3)_{1,2}(\text{CO}_3)_{0,2}(\text{H}_2\text{O})_2$. Die Fehlordnung der Carbonat-Gruppen in den Kanälen und der Wassermoleküle in den Käfigen ist in Abbildung 5-12 deutlich zu erkennen.

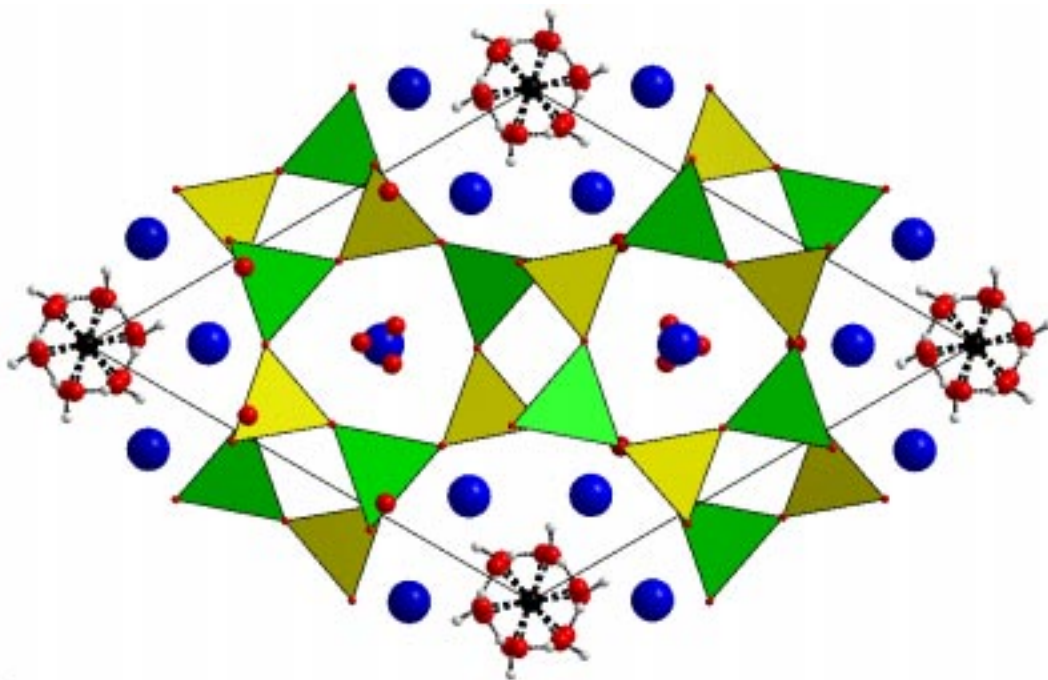


Abbildung 5-12 Projektion der Struktur von $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{HCO}_3)_{1,2}(\text{CO}_3)_{0,2}(\text{H}_2\text{O})_2$ in der (110)-Ebene.

Wie bereits erwähnt wurde, sind die IR-spektroskopischen Untersuchungen an dem auf eine Dicke von 30 μm geschliffenen Kristall durchgeführt worden, der auch zur Strukturbestimmung diente. Die spektroskopische Analyse eines Einkristalls ist von großem Vorteil, da neben den genau bekannten strukturellen Bedingungen mit polarisiertem Licht richtungsabhängige Messungen vorgenommen werden können (Abbildung 5-13). Aus der Dicke des Kristalls in Verbindung mit den Grundschnitten der Spektren läßt sich ein Brechungsindex von $n = 1,568(3)$ bestimmen, wobei bei der Fehlerbetrachtung der Meßfehler für die Kristalldicke nicht berücksichtigt wurde. Wie man in Abbildung 5-13 erkennen kann, ist die gewählte Dicke des Kristalls für diese Verbindung gut geeignet, um die eingelagerten Moleküle zu identifizieren und Aussagen über ihr Verhalten zu machen. Bei den Messungen im Fundamentbereich reichte insbesondere bei den tetraedrischen Gerüstschwingungen die Registrierungsmöglichkeit des Detektors nicht mehr aus. Wollte man hier bessere Informationen erhalten, müßte der Kristall entsprechend dünner sein.

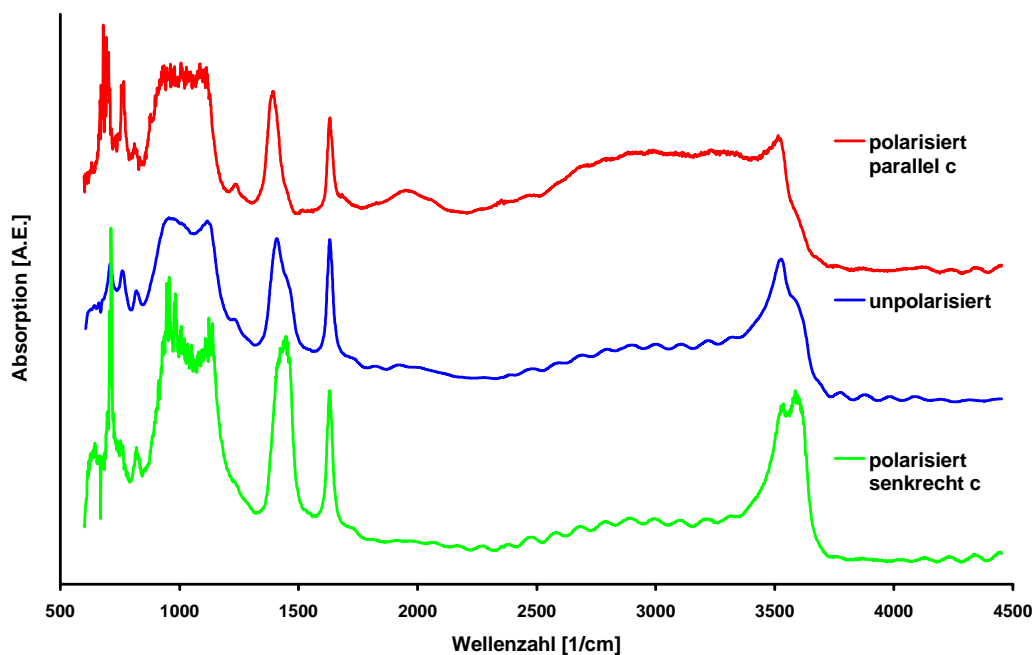


Abbildung 5-13 IR-Spektren von $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{HCO}_3)_{1,2}(\text{CO}_3)_{0,2}(\text{H}_2\text{O})_2$.

Betrachtet man zuerst das mit unpolarisiertem Licht aufgenommene Spektrum (Abbildung 5-13) von $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{HCO}_3)_{1,2}(\text{CO}_3)_{0,2}(\text{H}_2\text{O})_2$, so erkennt man bei 1410 cm^{-1} eine Absorptionsbande mit einer Schulter bei 1450 cm^{-1} , welche der Carbonat-Gruppe zugeordnet werden kann. Bei 1630 cm^{-1} ist deutlich die Biegeschwingung des Wassers zu sehen. Im Bereich von 1800 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1} zeigt sich eine leichte, bei 2400 cm^{-1} bis 3400 cm^{-1} eine deutliche Erhöhung des Untergrundes, gefolgt von einer deutlichen OH-Mode bei 3510 cm^{-1} in Verbindung mit einer breiteren OH-Bande bei 3600 cm^{-1} . Ausgehend von der Arbeit von Kubicki u.a. [88] handelt es sich bei den beiden breiten Banden zwischen 1800 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} um Absorptionen an Wasserstoffbrückenbindungen mit Bindungslängen

zwischen 130 pm und 180 pm. Die Strukturierung ergibt sich aus den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, wobei zu berücksichtigen ist, daß bei gleicher Wahrscheinlichkeit die Intensität bei kleineren Frequenzen höher ist als bei großen Frequenzen. Die Ausprägung der Absorption der Wasserstoffbrückenbindungen verändert sich bei den Messungen mit polarisiertem Licht. Bei einer Polarisation parallel der *c*-Achse treten diese Moden deutlicher hervor; gleichzeitig nimmt die Intensität der Banden bei 1450 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} sichtlich ab. Das entgegengesetzte Bild zeigt sich bei der Polarisation senkrecht zur *c*-Achse. Die Banden bei 1450 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} werden deutlich intensiver, die Absorption der Wasserstoffbrückenbindungen nimmt relativ gesehen ab. Bei der Betrachtung der Struktur in diesen beiden Richtungen (Abbildung 5-14) erkennt man, daß ein parallel der *c*-Achse polarisierter Strahl die Absorption der in dieser Richtung stark ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungen erfährt, während senkrecht dazu eher die OH-Banden der Wassermoleküle im Käfig zum Tragen kommen. Für die Banden bei 1410 cm^{-1} bzw. 1450 cm^{-1} kann man annehmen, daß die erste der Hydrogencarbonat-Gruppe zuzuordnen ist, da diese sich zur Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen leichter im Kanal kippen läßt als das reine Carbonat, welchem demzufolge die Bande bei 1450 cm^{-1} zugeordnet wird. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, daß bei Messungen mit unpolarisiertem Licht die 1450 cm^{-1} -Bande wesentlich schwächer ist als die Bande bei 1410 cm^{-1} .

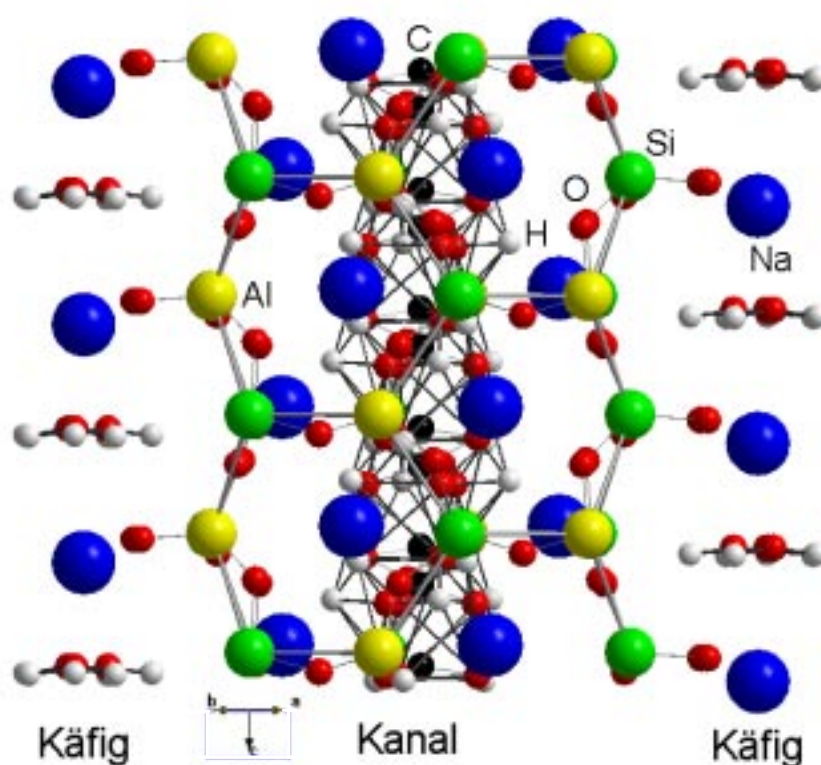


Abbildung 5-14 Strukturausschnitt entsprechend des Anschliffes des hier untersuchten Kristalls von $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{HCO}_3)_{1,2}(\text{CO}_3)_{0,2}(\text{H}_2\text{O})_2$.

6 THEORETISCHE BETRACHTUNG ZUR STABILITÄT DER SODALITHSTRUKTUR

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Sodalithe und Cancrinite mit unterschiedlichen Gerüstatomen und Gastspecies sind ein Beleg für die vielfältigsten Substitutionsmöglichkeiten in beiden Strukturtypen. Dabei ist die Bildung einer Verbindung in erster Linie abhängig von den bei der Synthese eingesetzten Salzen, welche als Template dienen. Während die Synthese von Cancriniten mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung des Gerüsts in der Regel wenig Probleme bereitet (hier beschränkt sich in den meisten Fällen das Problem auf das Auffinden der richtigen Synthesebedingungen), beobachtet man bei den Sodalithen in Abhängigkeit von den Gerüstkationen, daß Gastanionen bzw. -moleküle nur bis zu einer gewissen Größe eingebaut werden können. Hinzu kommt, daß Hydrosodalithe verschiedener Gerüstspezies unterschiedliches thermisches Verhalten zeigten. Man findet bei alumosilikatischen Hydrosodalithen eine Entwässerung der Probe, bei der das Gerüst auch bei unterschiedlichen Alkalimischungen nach der vollständigen Entfernung des Wassers über einen größeren Temperaturbereich stabil bleibt, bevor das Gerüst zerfällt [176]. Beim zinkarsenatischen Hydrosodalith ist dagegen eine reversible Phasenumwandlung in eine hexagonale (orthorombische?) Phase zu beobachten. Beim zinkphosphatischen Hydrosodalith ist diese Phasenumwandlung ebenfalls zu beobachten, sie ist aber irreversibel [55, 59]. Aus diesem Grunde soll versucht werden, ein Modell zu entwickeln, welches diese Tatsachen berücksichtigt und gleichzeitig die Grenzen für die Darstellung von Sodalithen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung des Gerüsts deutlich macht.

Ausgangspunkt für die hier ausgeführten Überlegungen ist der Zusammenhang zwischen Gitterkonstante und Tiltwinkel in Sodalithen, wie sie von W. Depmeier 1984 beschrieben wurden [30]. Mit a als Gitterparameter, ℓ als T - O - Abstand und α als Tetraederwinkel zeigt sich folgende Verknüpfung:

Gleichung 6-1

$$a = 4 * \ell * (\sin (\alpha / 2) * \cos \varphi + \cos (\alpha / 2))$$

Dabei besitzt der Sodalith einen idealen Tetraederwinkel von $109,28^\circ$, welche allerdings eine hohe Korrelation mit dem Aluminiumgehalt bei alumosilikatischen Sodalith zeigt [30]. Da man bei Sodalithen mit unterschiedlichen T Atomen unterschiedliche T - O - Abstände beobachtet, wird $\ell = (\ell_1 + \ell_2) / 2$ für $T_1 - O$ und $T_2 - O$ in Gleichung 6-1 eingesetzt

Gleichung 6-2

$$a = 2 * \ell_1 * \ell_2 * (\sin (\alpha / 2) * \cos \varphi + \cos (\alpha / 2))$$

und zur Berechnung des Tiltwinkels umgeformt:

$$\varphi = \arccos \left(\left(a / (2 * \ell_1 * \ell_2) - \cos (\alpha / 2) \right) / \sin (\alpha / 2) \right)$$

Der Tiltwinkel kann bei Sodalithen zwischen 0° (das Gerüst ist vollständig kollabiert) und 45° (das Gerüst ist maximal expandiert) liegen (vgl. Abbildung 1-3). Mit Hilfe verschiedener T - O - Abstände (Tabelle 6-1) lassen sich die Tiltwinkel bei durchlaufender Gitterkonstante für unterschiedliche Systeme theoretisch berechnen (Abbildung 6-1).

Tabelle 6-1 T - O Abstände in pm.

Al-O	173.0
Si-O	162.8
Ga-O	185.3
Zn-O	193.9
As-O	166.8
P-O	163.2
Ge-O	174.4

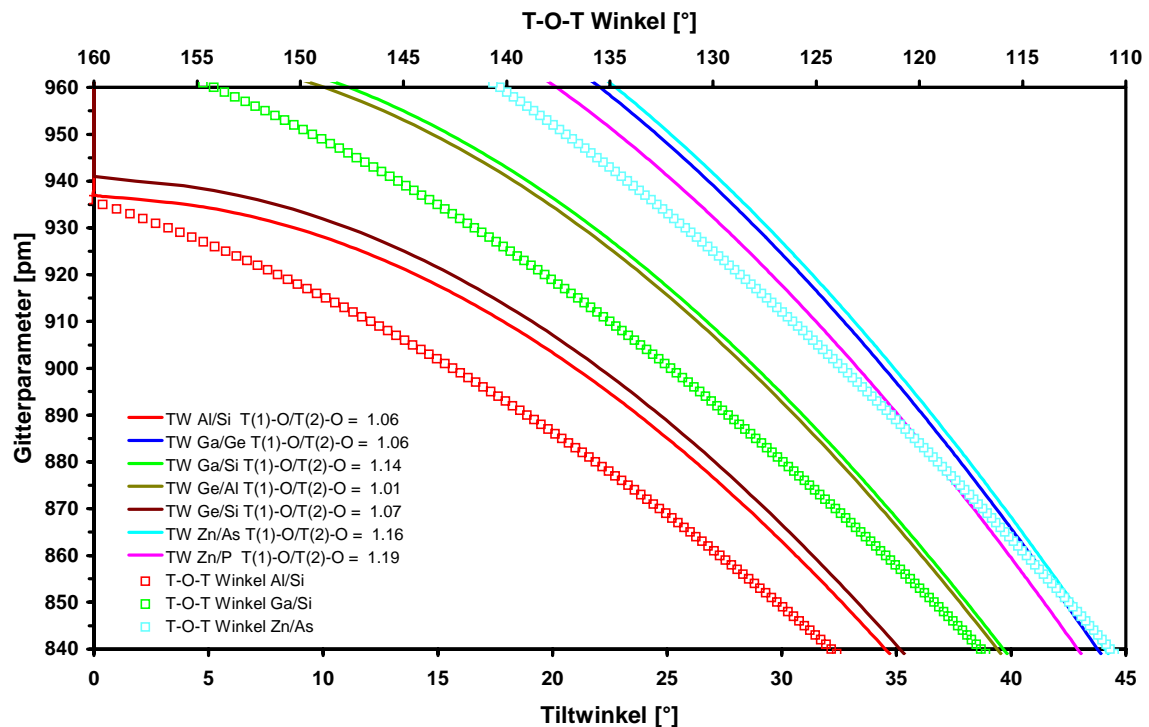


Abbildung 6-1 Änderung des Tiltwinkels bzw. T-O-T Winkels in Abhängigkeit vom Gitterparameter für Sodalithe mit unterschiedlichem Gerüstaufbau.

Ebenso wie man den Tiltwinkel aus der Tetraedergeometrie und den Gitterparametern berechnen kann, ist dies auch für den Zusammenhang zwischen Tiltwinkel und T - O - T - Winkel β gültig (Gleichung 6-4 [114]), womit sich in Abhängigkeit vom Tiltwinkel auch der T - O - T - Winkel darstellen läßt (Abbildung 6-1).

Gleichung 6-4

$$3 * \cos \beta = 2 * \sin^2 \varphi - \sqrt{8} * \cos \varphi$$

Gleichung 6-5

$$\beta = \arccos (2 / 3 * \sin^2 \varphi - \sqrt{8} / 3 * \cos \varphi)$$

Damit die unterschiedlichen Gerüste direkt miteinander verglichen werden können, werden sowohl der Tiltwinkel als auch die Gitterparameter für die unterschiedlichen Gerüste normiert.

a) Ordnungsparameter $Q = \text{Tiltwinkel } \varphi / 45^\circ$

b) normierter Gitterparameter $a_n = a - a_{\min} / a_{\max} - a_{\min}$

$$a_{\min} = \text{Gitterparameter bei } \varphi = 0^\circ$$

$$a_{\max} = \text{Gitterparameter bei } \varphi = 45^\circ$$

Q und a_n laufen zwischen 0 und 1

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 6-2 wiedergegeben. Je größer Q wird, um so verzerrter ist das Gerüst, je größer a_n innerhalb eines Gerüsttyps wird, desto größer ist der Gitterparameter der Verbindung. Bei großen Q -Werten zeigen die Hydrosodalithe mit steigender Temperatur einen Phasenübergang von der kubischen Symmetrie $P\bar{4}3n$ zur hexagonalen Symmetrie $P6_3$ (orthorombisch?) und evtl. zur monoklinen Symmetrie $P2_1/n$ (+ monokline HT-Phase) bis zum kongruenten Schmelzen. Bei niedrigen Q -Werten findet man einen Übergang kubisch > kubisch von $P\bar{4}3n > Pm\bar{3}n$ (diese ist dann gegeben, wenn die Natriumatome die Position x, x, x , mit $x = 0,25$ also $1/4, 1/4, 1/4$ einnehmen).

Die Varianz der Gitterparameter wirft die Frage auf, wann Sodalithe existent sind und wann nicht. Die Größe der Gitterparameter und demzufolge das Tilting des Gerüsts sind abhängig von der eingelagerten Gastspezies. Dabei handelt es sich im allgemeinen um eine Kombination aus Anion und Kation. Untersuchungen von Taylor [177] zeigten den Zusammenhang zwischen Gitterparameter a und den Ionenradien der Anionen und Kationen im Sodalithkäfig (Gleichung 6-6). Anhand real existierender Sodalithe wurden die Konstanten für unterschiedliche Gerüsttypen bestimmt (Tabelle 6-2). Mit Hilfe der Gleichung 6-6 (welche

später von Taylor verifiziert wurde [178], für unsere Zwecke aber ausreichend ist) und den entsprechenden Ionenradien (Tabelle 6-3) lassen sich die Radienverhältnisse für das Gerüst bei $\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 45^\circ$ berechnen.

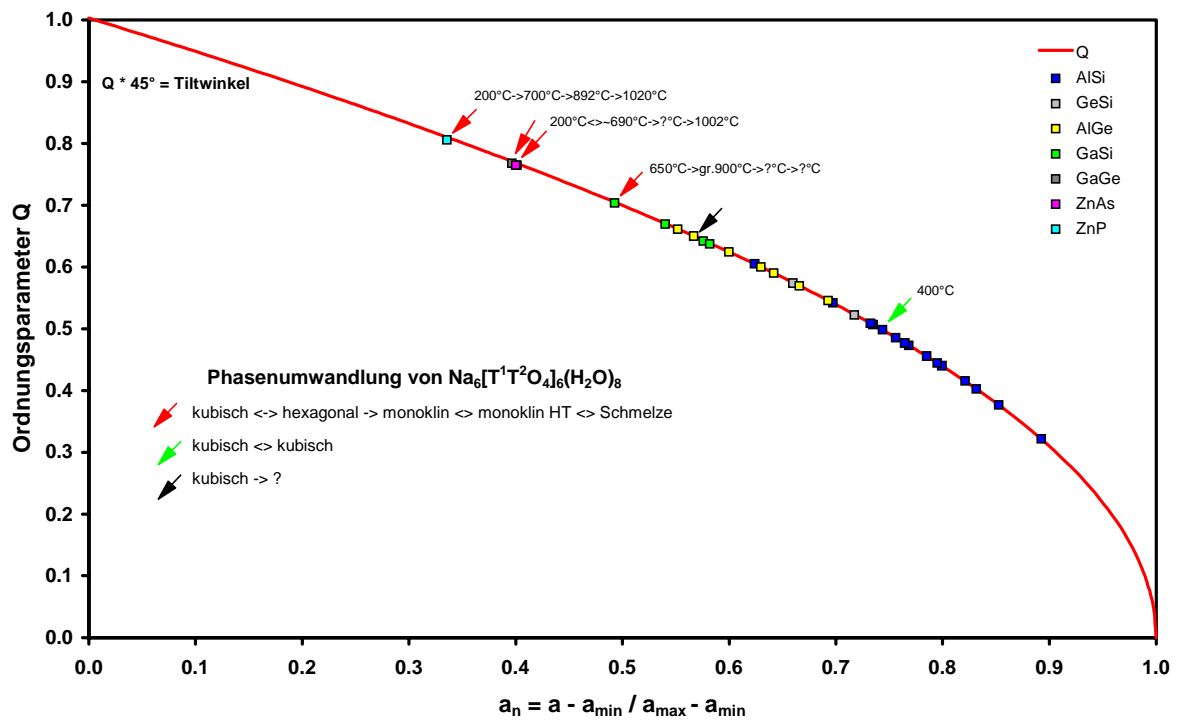


Abbildung 6-2 Ordnungparameter gegen normierten Gitterparameter mit experimentellen Werten unterschiedlicher Gerüsttypen.

Gleichung 6-6

$$a = A + B * R + C * r - D * r^2$$

A, B, C, D sind Konstanten

R = Anionenradius

r = Kationenradius

Tabelle 6-2 Konstanten zur Gitterparameterberechnung aus Ionenradien nach Gleichung 6-6.

Gerüst	A	B	C	D	Δa [pm]
Al/Si	6,849	0,406	1,621	0,276	0,3
Taylor [177]	6,825	0,408	1,643	0,279	
Al/Ge	7,077	0,358	1,658	0,279	0,7
Ga/Si	6,904	0,382	1,686	0,278	0,3
Ga/Ge	6,912	0,403	1,624	0,276	0,5
Al/Al	5,941	0,813	1,644	0,279	0,4

Lithium stellt das kleinste Kation dar, welches in den Sodalithkäfig eingebaut werden kann. Kombiniert man dies mit dem kleinstmöglichen Anion, dem Flour, so ergibt sich für diese Kombination der kleinste Gitterparameter eines synthetisierbaren Sodaliths innerhalb eines bestimmten Gerüstaufbaus. Demzufolge ergibt sich der größte Gitterparameter für eine darstellbare Verbindung innerhalb einer Gerüstzusammensetzung durch die Kombination aus dem größten Kation und dem größten Anion. Für die Sodalithe ist dies das Cäsium-Kation und das Wolframat-Anion. Ein Korrekturfaktor für diese Gitterparameter stellt möglicherweise das Verhältnis zwischen dem größeren zum kleineren T - O Abstand der Gerüsttetraeder dar. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 6-3, Abbildung 6-4 und Abbildung 6-5 gezeigt. Dabei zeigen die gestrichelten Linien die Gitterparametergrenzen für die Ionenradien, die roten Linien die Grenzen, welche durch den Tiltwinkel gegeben sind, und zusätzlich die blauen Linien die Grenzen, wenn man eine Korrektur der Längenverhältnisse annehmen würde.

Tabelle 6-3 Ionenradien in Sodalithen [pm].

Kationen		Anionen	
Li	60	B(OH) ₄	218
Na	95	Br	196
K	133	Cl	181
Rb	148	CO ₃ [*]	216
Cs	161	CrO ₄	237
Ca	99	F	136
Sr	106	HCO ₃	220
Cd	98	I	216
Mn	89	MoO ₄ [*]	243
		NO ₂	195
		NO ₃	208
		OH	152
		SO ₄ [*]	232
		WO ₄ [*]	243
		SeO ₄ [*]	235
		TeO ₄ [*]	239

* für die statistische Verteilung eines Moleküls pro Elementarzelle

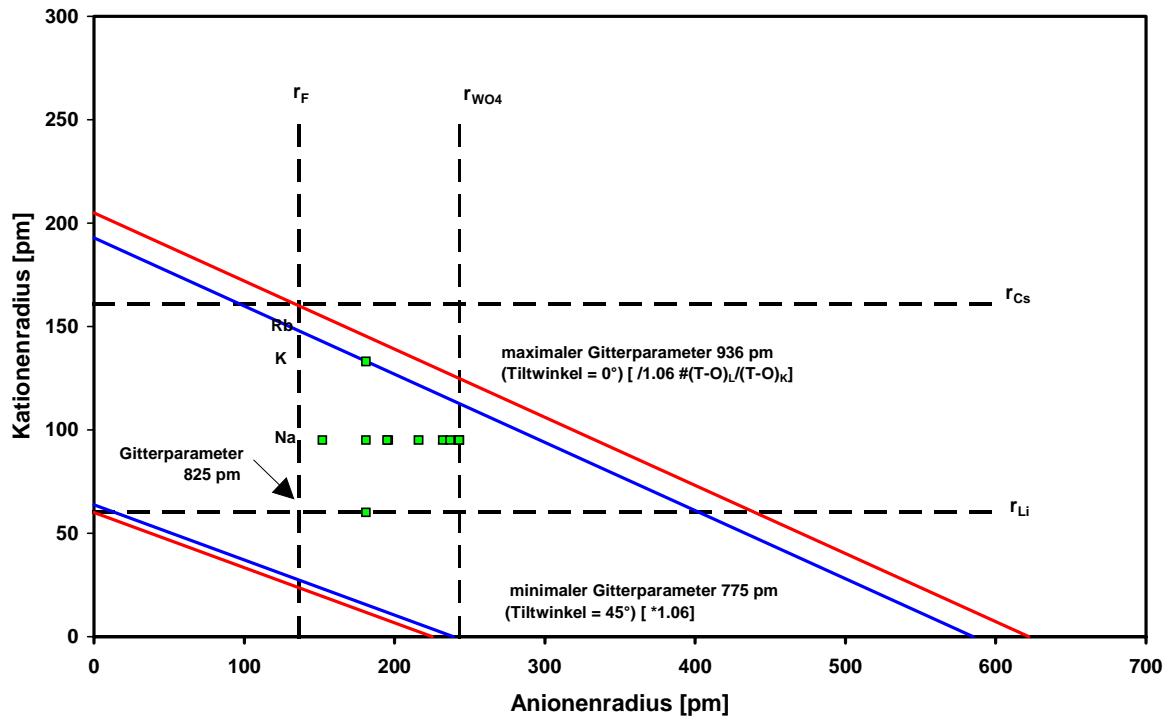


Abbildung 6-3 Stabilitätsfeld von almosilikatischen Sodalithen.

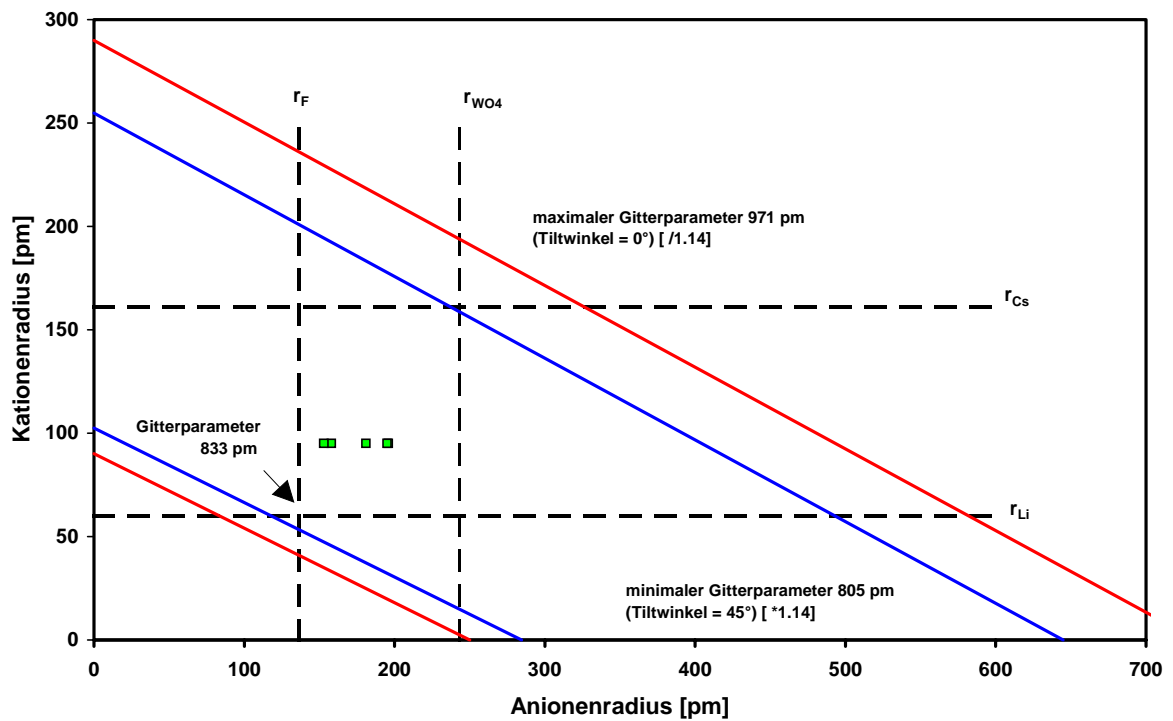


Abbildung 6-4 Stabilitätsfeld von gallosilikatischen Sodalithen.

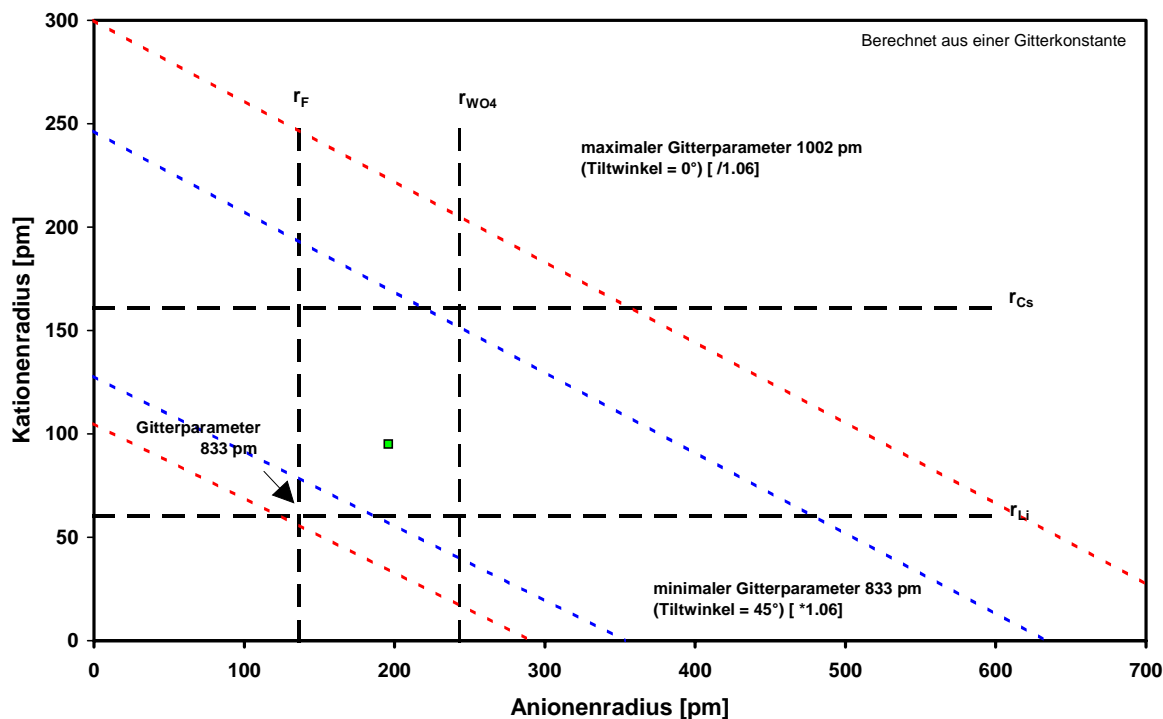


Abbildung 6-5 Stabilitätsfeld von gallogermanatischen Sodalithen.

Aufgrund dieser Ergebnisse muß man folgern, daß mit steigendem mittleren T - O Abstand die Einlagerung von großen Anionen- / Kationen- Kombinationen möglich wird. Experimentelle Ergebnisse können diesen Zusammenhang allerdings nicht bestätigen. Man erhält auf diesem Weg also ein theoretisches Minimum und Maximum für die Gitterparameter eines Gerüsttyps, jedoch keine Aussage über die Darstellbarkeit solcher Verbindungen.

Bei den bis jetzt angestellten Rechnungen ist man von festen Werten für die T - O - Abstände und T - O - T - Winkel ausgegangen. Berücksichtigt man bei weiterer Überlegung, daß das Verhältnis von a_{\min} zu a_{\max} aufgrund der theoretischen Berechnungen konstant ist, ist gleichzeitig zu bedenken, daß die eingesetzten T - O Abstände und T - O - T Winkel in den existierenden Verbindungen keine konstanten Größen sind, sondern kleineren Schwankungen unterliegen. Deshalb muß man das Verhältnis a_{\min} zu a_{\max} aus den experimentellen Daten ermitteln. Man erhält dies aus der Geradensteigung, wenn man den kalibrierten Gitterparameter $a_K = a_{298} * a_{\min} / a_{\max}$ gegen a_{298} aufträgt (Abbildung 6-6). Bei einer Auftragung der theoretischen Werte würde man für die Steigungsgleichung $a_K = x + y * a_{298}$ für $y = 0,82868$ erhalten. Aus den experimentellen Daten ermittelt man aber mit Hilfe einer Regressionsanalyse den Wert $y = 0,82281$ bei einer Übereinstimmung von 99,74%. Der so entstandene Unterschied zeigt die Varianz der in Sodalithen auftretenden T - O - Abstände und T - O - T - Winkel. Demzufolge ist für die weiteren Ausführungen eine Gitterabweichung der Form $A_G = a_{\min} - a_{\max} * 0.82281$ berechnet worden. Die Größe der Gitterabweichung ist in

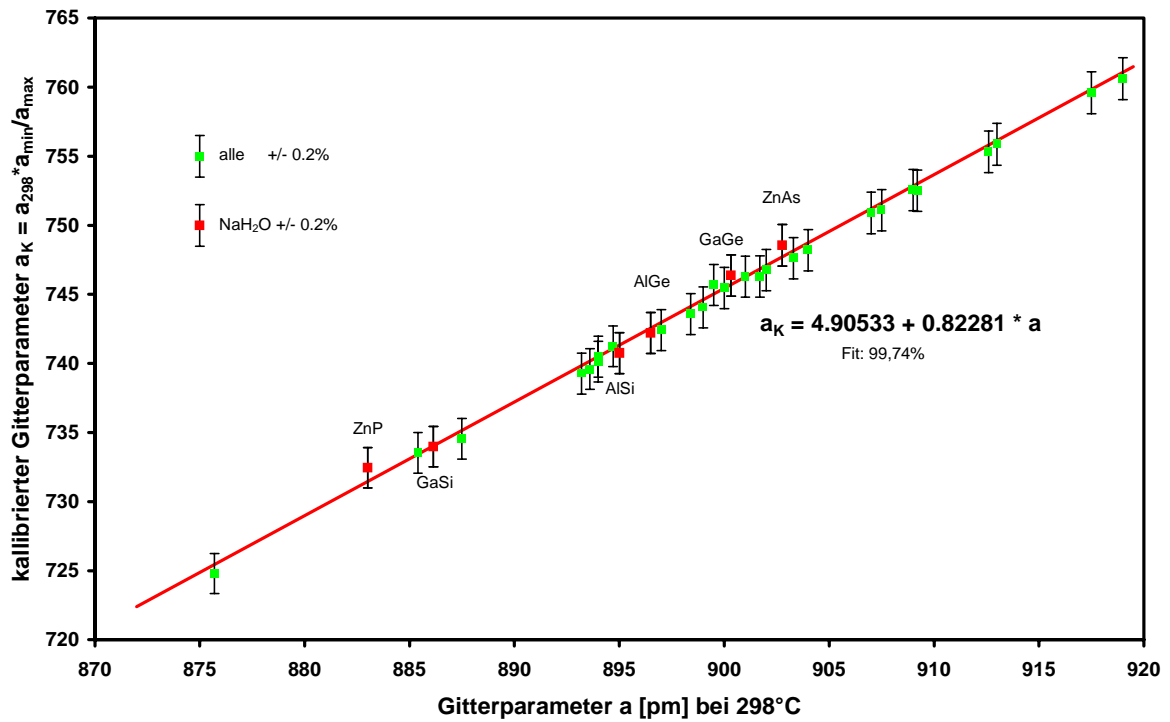


Abbildung 6-6 Auftragung des kalibrierten Gitterparameters a_K gegen den experimentellen Gitterparameter a_{298} bei Raumtemperatur.

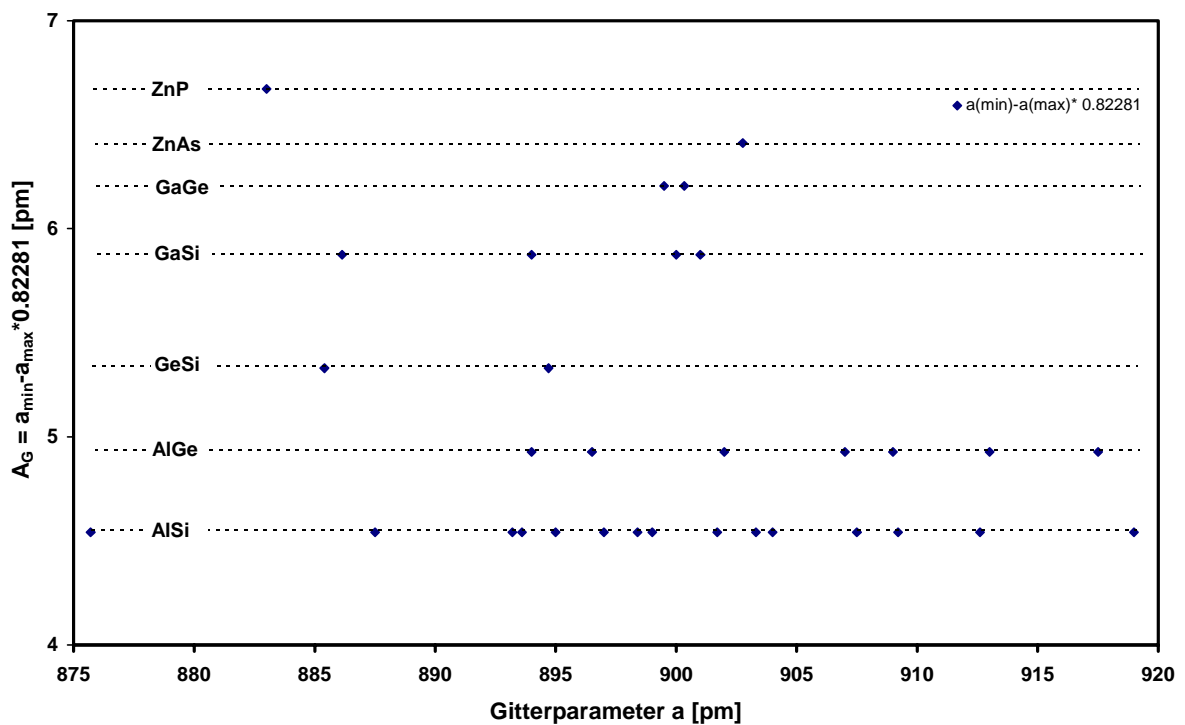


Abbildung 6-7 Gitterabweichung unterschiedlicher Gerüsttypen gegen die Gitterkonstanten bekannter Verbindungen.

Abbildung 6-7 dargestellt. Trägt man nun diese Gitterabweichung gegen den Ordnungsparameter auf, ergibt sich für das System $\text{Na}_{6+x}[\text{T}^1\text{T}^2\text{O}_4]_6\text{Y}_x(\text{H}_2\text{O})_{8-4x}$ ein Stabilitätsfeld, in dem die experimentell gefundenen Sodalithe existieren (Abbildung 6-8). Dabei lassen sich die Grenzen des Stabilitätsfeldes selbstverständlich nicht ganz exakt angeben, da diese durch experimentell gefundene Sodalithe bestimmt werden, welche in den allermeisten, wenn nicht sogar in allen Fällen nicht exakt auf der Grenze liegen. Es erklärt aber zum ersten Mal die Existenz und ebenso die Nichtexistenz von Sodalithen unterschiedlicher Gerüstaufbauten mit den entsprechenden Anionen-/Kationenkombinationen, ohne daß irgendwelche Ausnahmen gemacht werden müssen [vgl. 179]. Zum anderen ist es erstmals möglich, abzuschätzen, ob bestimmte Kombinationen an Anionen und Kationen während der Synthese zum Erfolg führen können oder nicht.

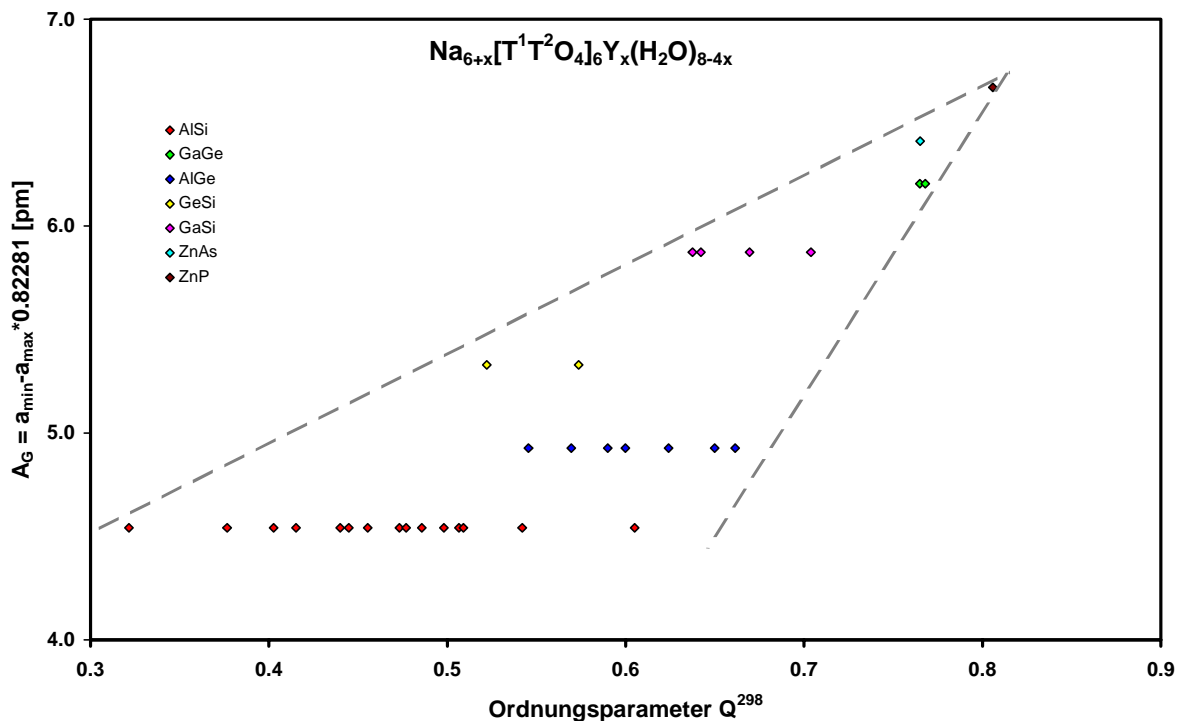


Abbildung 6-8 Auftragung der Gitterabweichung gegen den Ordnungsparameter mit den Positionen existenter Sodalithe.

Aus den hier gemachten Ausführungen läßt sich zudem eine Aussage zu den Phasenübergängen der Sodalithe machen: Hinter der am Ordnungsparameter abzulesenden Verzerrung steckt ein bestimmter Energiebetrag, die Landau'sche freie Energie (G_L), welcher in Relation zum vollständig expandierten Gerüst bestimmt wird. Je größer die Verzerrung, um so größer ist der relative Beitrag. Ein niedriges G_L führt zu kubisch \rightarrow kubischen Phasenübergängen, während ein hohes G_L einen kubisch \rightarrow hexagonalen (orthorombischen) Phasenübergang bedingt.

7 ZUSAMMENFASSUNG

7.1 DEUTSCH

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und den Strukturen von Sodalithen, Cancriniten und eng verwandten Verbindungen mit chemisch unterschiedlich zusammengesetzten Gerüsten, deren physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie den Beziehungen dieser Verbindungen untereinander. Die Kristallstrukturverfeinerungen des Zinkphosphat-Hydrosodaliths ($a = 883 \text{ pm}$) und des Zinkarsenat-Hydrosodaliths, der mit 902 pm den größten Gitterparameter aller Hydrosodalithe besitzt, werden vorgestellt. Am letztgenannten Sodalith wird darüber hinaus die bei der Entwässerung dieser Phase zu beobachtende Phasenumwandlung zum hexagonalen $\text{NaZnAsO}_4\text{-I}$ ($a = 901 \text{ pm}$, $c = 816 \text{ pm}$) beschrieben und der Zusammenhang mit der aus der Literatur bekannten und hier als $\text{NaZnAsO}_4\text{-II}$ bezeichneten, monoklinen Verbindung ($a = 321895 \text{ pm}$, $b = 821 \text{ pm}$, $c = 1570 \text{ pm}$, $\beta = 90,15^\circ$) aufgezeigt. Als Precursor-Phase innerhalb dieses Systems wird die neue triklinen Verbindung $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ($a = 561 \text{ pm}$, $b = 609 \text{ pm}$, $c = 795 \text{ pm}$, $\alpha = 86,6^\circ$, $\beta = 88,8^\circ$, $\gamma = 89,1^\circ$) mit ihrer Struktur aus Einkristalldaten vorgestellt und die IR-spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften erläutert. Anhand der thermischen Untersuchungen mittels TG/DSC, IR und Röntgen kann gezeigt werden, daß sich diese zweidimensional unendlich verknüpfte Tetraederverbindung über einen mehrstufigen Prozeß, welcher bis zu einem gewissen Punkt reversibel ist, letztendlich aber irreversibel abläuft, in die dreidimensional unendliche Struktur des $\text{NaZnAsO}_4\text{-I}$ umwandelt. Da diese hexagonale Verbindung zum entsprechenden Hydrosodalithen hydratisiert werden kann, ist so ein indirekter Zugang von der triklinen Schichtstruktur zum Hydrosodalithen möglich. Untersuchungen an der Vielstempelhochdruckpresse MAX 80 am Hamburger Synchrotron Labor (HASYLAB) zeigen darüber hinaus, daß in geschlossenen Systemen eine direktere Synthese des Sodaliths aus der Schichtstruktur, vermutlich über eine Zwischenphase, realisiert werden kann. Der Hydrosodalith zeigt dabei ein pT-Stabilitätsfeld mit $<0,5 \text{ GPa}$ und 180°C bzw. 4 GPa und 250°C als Bildungsgrenze und $<0,5 \text{ GPa}$ und 300°C bzw. 3 GPa und 320°C als Zersetzungsgrenze. Weiterhin wird gezeigt, daß sich die Schichtstruktur mit halbkonzentrierter LiCl -Lösung bei Raumtemperatur in den Zeolith A(BW) $\text{LiZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})$ umwandelt, während unter gleichen Bedingungen mit einer konzentrierten Lösung das schwerlösliche Li_3AsO_4 und das leichtlösliche ZnCl_2 gebildet wird.

Ähnlich wie beim zinkarsenatischen Hydrosodalith findet man bei dem entsprechenden gallosilikatischen Hydrosodalith eine Phasenumwandlung in eine möglicherweise hexagonale Phase. Obwohl die Verfeinerung der Verbindung $\text{NaGaSiO}_4\text{-I}$ in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3$ zu hinreichend guten Ergebnissen führte, wird aufgrund mehrerer Faktoren angenommen, daß diese Substanz in einer orthorhombischen, pseudohexagonalen Symmetrie zu beschreiben ist. Dadurch wird die Frage aufgeworfen, ob dies auch für die zinkarsenatischen

und zinkphosphatischen Systeme gilt. Im Gegensatz zum zinkarsenatischen $\text{NaZnAsO}_4\text{-I}$ und in Übereinstimmung mit dem zinkphosphatischen $\text{NaZnPO}_4\text{-I}$ läßt sich $\text{NaGaSiO}_4\text{-I}$ nicht wieder in den entsprechenden Sodalith rehydratisieren. Wie an Röntgenheizdaten gezeigt wird, findet man die Phasenumwandlung nicht nur bei dem in der primitiven Raumgruppe $\overline{P}43n$ kristallisierenden Hydrosodalith $\text{Na}_6[\text{GaSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ ($a = 886$ pm), sondern ebenfalls im $\text{Na}_5[\text{Ga}_{0,8}\text{Si}_{1,2}\text{O}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ ($a = 884$ pm), welcher in der Raumgruppe $\overline{I}43m$ kristallisiert und als exotischer Vertreter der Hydrosodalithe hier erstmals synthetisiert und beschrieben wird. Darüber hinaus ist es gelungen, sowohl die Sodalithe $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ ($a = 895$ pm), $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$ ($a = 901$ pm) und $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$ ($a = 900$ pm) als auch die Cancrinite $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($a = 1279$ pm, $c = 519$ pm) und $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($a = 1277$ pm, $c = 519$ pm) darzustellen, die Kristallstrukturen zu bestimmen und die infrarot- und ramanspektroskopischen Eigenschaften aufzuzeigen.

Obwohl die alumosilikatischen Sodalithe und Cancrinite vielfach untersucht sind, wurden auch in diesem Typ des Gerüstaufbaus zahlreiche Untersuchungen vorgenommen. Dabei ging es in erster Linie darum, die seit langem kontrovers geführte Diskussion des strukturellen Aufbaus des Noseans zu einem zufriedenstellenden Ergebnis zu bringen. Dazu wurde als Modellverbindung der Carbonat-Nosean $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{CO}_3)$ ($a = 900$ pm) dargestellt und die Struktur der vollständig geordneten Verbindung in der Raumgruppe $P23$ gelöst. Neben der vollständigen Ordnung des Gerüsts durch NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen IR Messungen das Vorhandensein zweier ungleich großer Käfige, wie dies auch aus den Röntgendaten zu entnehmen ist. Weiterhin wurde im carbonathaltigen alumosilikatischen System der Einfluß von Protonen untersucht, was zum einen zu dem neuen Sodalith $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{HCO}_3)_{1,0}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2$ ($a = 903$ pm) geführt hat und zum anderen deutlich macht, daß das Hydrogencarbonat als Templat nicht ausschließlich zur Cancrinitbildung führt. Zur Vervollständigung der Untersuchungen wird die Synthese des Hydrogencarbonat-Cancrinit $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{HCO}_3)_{1,2}(\text{CO}_3)_{0,2}(\text{H}_2\text{O})_2$ ($a = 1273$ pm, $c = 518$ pm) aufgezeigt und die Struktur beschrieben. Weiterhin wird von den Untersuchungen zur Kokristallisation von Sodalith, idealem Cancrinit, gestörtem Cancrinit und intermediärer Phase zwischen Sodalith und Cancrinit des alumosilikatischen Carbonat-Systems berichtet. Gemeinsamkeiten und Unterschiede werden beschrieben und die Möglichkeit aufgezeigt, durch Wassersorptionsmessungen die unterschiedlichen Phasen zu unterscheiden. Ebenso wird gezeigt, daß es mit größter Wahrscheinlichkeit kaum möglich ist, einen ungestörten Carbonat-Cancrinit in so großen Mengen herzustellen, daß er einer industriellen Nutzung zugänglich wird.

In einem abschließenden Kapitel wird diskutiert, wie man die Existenz von Sodalithen unterschiedlicher Gerüsttypen miteinander in Beziehung setzen kann. Dadurch werden auch die unterschiedlichen Phasenumwandlungen der Hydrosodalithe verständlicher. Durch die Definition eines Ordnungsparameters, welcher letztendlich den Tiltwinkel widerspiegelt, und der Gitterabweichung der Sodalithe von einem theoretischen Idealtyp wird ein Stabilitätsfeld für Natriumsodalithe erarbeitet. Damit ist es erstmals möglich, alle Natriumsodalithe ohne

Ausnahme miteinander in Beziehung zu setzen und weiterhin Aussagen darüber zu treffen, ob eine neue Verbindung dieser Klasse auf jeden Fall synthetisiert werden kann oder ob sie vielleicht oder gar nicht darstellbar ist.

7.2 ENGLISCH

The current work deals with synthesis and structures of sodalites, cancrinites and closely related phases of different chemical composition of the framework types, their physical and chemical properties as well as the relations of these compounds among each other. The structure refinement of the zincphosphate Hydrosodalite ($a = 883$ pm) and the zincarsenate Hydrosodalite which has with 902 pm the biggest lattice parameter of all Hydrosodalites, will be presented. Moreover the latter sodalite shows a phase transition during his dehydration resulting in the hexagonal $\text{NaZnAsO}_4\text{-I}$ ($a = 901$ pm, $c = 816$ pm). Together with the here $\text{NaZnAsO}_4\text{-II}$ named monoclinic phase ($a = 321895$ pm, $b = 821$ pm, $c = 1570$ pm, $\beta = 90,15^\circ$) known from literature, the transferability from the cubic sodalite to this monoclinic compound is given. As a precursor phase in this system the anorthic species $\text{NaZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ($a = 561$ pm, $b = 609$ pm, $c = 795$ pm, $\alpha = 86,6^\circ$, $\beta = 88,8^\circ$, $\gamma = 89,1^\circ$) is presented from a single crystal structure solution and the IR spectroscopic and magnetic properties will be explained. With TG/DSC, IR and x-ray investigations it will be shown that the two dimensional infinite tetrahedra compound can be transferred to the three dimensional infinite $\text{NaZnAsO}_4\text{-I}$. This multi step transformation is in the first part reversible and after completion irreversible. Because it is possible to hydrate this substance to the equivalent sodalite, an indirect access from the layer compound to the sodalite is demonstrated. Investigations at the multi anvil press MAX 80 at the Hamburger Synchrotron Laboratory (HASYLAB) additionally show, that in closed systems a more direct preparation of the sodalite from the layer compound, probably over one intermediate phase, is possible. The Hydrosodalite itself shows under this conditions a pT stability field with $<0,5$ GPa at 180°C and 4 GPa at 250°C as formation and $<0,5$ GPa at 300°C and 3 GPa at 320°C as decomposition boundary. Additionally it will be shown that the layer compound converts with a half concentrated LiCl solution at room temperature to the zeolite A(BW) $\text{LiZnAsO}_4(\text{H}_2\text{O})$, whereas under the same conditions with a concentrated solution the insoluble Li_3AsO_4 and the soluble ZnCl_2 are formed.

Closely related to the zincarsenate Hydrosodalite a phase transition to a possibly hexagonal phase can be found in the gallosilicate system. Although the refinement of the compound $\text{NaGaSiO}_4\text{-I}$ in the hexagonal spacegroup $P6_3$ lead to sufficient good results one can assume on the basis of different facts that the compound must be described in an orthorhombic pseudo-hexagonal symmetry. Because of this results one has to ask if this is also

necessary for the zincarsenate and zincphosphate compounds. In opposite to $\text{NaZnAsO}_4\text{-I}$ and in agreement with $\text{NaZnPO}_4\text{-I}$, $\text{NaGaSiO}_4\text{-I}$ could not be rehydrated to the equivalent sodalite. With x-ray heating experiments one can show that this phase transition could not only be observed for the Hydrosodalite $\text{Na}_6[\text{GaSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ ($a = 886$ pm) crystallising in the primitive space group $\overline{P}43n$ but also for $\text{Na}_5[\text{Ga}_{0,8}\text{Si}_{1,2}\text{O}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ ($a = 884$ pm), which has to be described in $\overline{I}43m$. This exotic representative of the Hydrosodalites is synthesised and reported for the first time. Moreover the formation of the Sodalites $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ ($a = 895$ pm), $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6\text{Br}_2$ ($a = 901$ pm) and $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$ ($a = 900$ pm) as well as the cancrinites $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($a = 1279$ pm, $c = 519$ pm) and $\text{Na}_8[\text{GaSiO}_4]_6(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($a = 1277$ pm, $c = 519$ pm) is reported together with their crystal structure and the infrared and Raman spectroscopic properties.

Alumosilicate Sodalites and Cancrinites were often investigated in the past. Never the less we have done much work in this system. This work deals mainly with the long time controversy discussed structural construction of the Nosean which should be brought to a satisfactory result. Therefore the model compound Carbonate-Nosean $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{CO}_3)$ ($a = 900$ pm) was synthesised and the structure of the completely ordered material in the space group $P23$ solved. Beyond the complete ordering of the framework by NMR spectroscopic means the IR measurements show the existence of two different sized cages, which were also extracted from x-ray powder data. Furthermore the influence of protons in the carbonate containing alumosilicate system was investigated which leads to the new sodalite $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{HCO}_3)_{1,0}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2$ ($a = 903$ pm). This sodalite shows that the HCO_3^- group leads not exclusively to the formation of cancrinites. Never the less, the synthesis and crystal structure of the cancrinite $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{HCO}_3)_{1,2}(\text{CO}_3)_{0,2}(\text{H}_2\text{O})_2$ ($a = 1273$ pm, $c = 518$ pm) is reported. Investigation dealing with the cocrystallisation of sodalite, ideal cancrinite, distorted cancrinite and the intermediate phase between sodalite and cancrinite are additionally reported. Common aspects and differences are described and the possibility is shown to distinguish the different phases by water sorption measurements. It is as well given that there is nearly no possibility to synthesise an undistorted cancrinite in such quantities that he can be used industrially.

The possible relation of the existence of sodalites with different framework types will be discussed in the final chapter. This could also make the different phase transition of the Hydrosodalites intelligible. Using a definition of an ordering parameter, which refers finally the tilting angle, and a lattice deviation of the sodalite from a theoretically ideal type leads to a stability field of sodium sodalites. With this stability field it is for the first time possible to rule out the relation of the sodalites without any exception. Furthermore possible synthesis of unknown sodalites can be derived as well as the eventual and non existence of compounds crystallising in this type.

8 LITERATUR

- 1 R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, New York (1982).
- 2 E. Nusterer, P. E. Blöchl, K. Schwarz, *Angew. Chem.* 108(2) (1996) 187.
- 3 J. M. Thomas, *Spektrum der Wissenschaft Digest 2: Moderne Chemie* (1995).
- 4 J. M. Taylor, D. J. Marshall, H. J. Evans, *J. Phys. Chem. Solids* 32 (1971) 2021.
- 5 D. J. Schipper, C. Z. van Doorn, P. T. Bolwijn, *J. Amer. Ceram. Soc.* 55(5) (1972) 256.
- 6 P. T. Bolwijn, . J. Schipper, C. Z. van Doorn, *J. Appl. Phys.* 43(1) (1972) 132.
- 7 R. M. Barrer, J. F. Cole, *J. Phys. Chem. Solids* 29 (1968) 1755.
- 8 J.-Ch. Buhl, *Habilitationsschrift*, Universität Münster (1991).
- 9 M. E. Brenchley, W. T. Weller, *J. Mater. Chem.* 2(10) (1992) 1003.
- 10 H. Strunz, *Mineralogische Tabellen*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.G., Leipzig 7. Auflage (1978).
- 11 W. Thomson, *Trans. Roy. Soc. Edinb.* I (1811) 390.
- 12 L. Pauling, *Z. Kristallogr.* 74 (1930) 213.
- 13 J. Löns, H. Schulz, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 434.
- 14 O. Jarchow, *Fortschr. Min.* 40 (1962) 55.
- 15 O. Jarchow, *Acta Crystallogr. Rome Abstracts* A10 (1963) 2.4
- 16 O. Jarchow, *Z. Kristallogr.* 122 (1965) 407.
- 17 R. M. Barrer, J. F. Cole, H. Villinger, *Z. Kristallogr.* 128 (1969) 352.
- 18 S. Merlino, P. Orlandi, *Am. Mineral.* 62 (1977) 321.
- 19 S. Merlino, P. Orlandi, *N. Jb. Mineral. Mh.* (1977) 163.
- 20 H. D. Grundy, I. Hassan, *Can. Mineral.* 20 (1982) 239.
- 21 C. Liu, S. Li, K. Tu, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 1645.
- 22 N. B. Milestone, S. M. Hughes, P. J. Stonestreet, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 98 (1995) 42.
- 23 B. Posnatzki, M. Fechtelkord, J.-Ch. Buhl, *Bul. Czech. Slovak. Crystallogr. Assoc.* 5B (1998) C5-P38 363.
- 24 W. Sieber, W. M. Meier, *Helvetica Chim. Acta* 57 (1974) 1533.
- 25 Yu. A. Sokolov, B. A. Maksimov, V. V. Ilyukhinu, N. V. Belov, *Sov. Phys. Dokl.* 22 (1977) 624.

-
- 26 D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, J. Wiley & Sons, New York, London, Sidney, Toronto (1974).
 - 27 S. Luger, Dissertation, Universität Konstanz (1987).
 - 28 F. Liebau, Structural Chemistry of Silicates, Springer, Berlin (1985) 145.
 - 29 D. Taylor, Mineral. Mag. 38 (1972) 593.
 - 30 W. Depmeier, Acta Crystallogr. B40 (1984) 185.
 - 31 W. M. Meier, Molecular Sieves, Society of the Chemical Industry, London (1968) 10.
 - 32 R. M. Barrer, E. A. D. White, J. Chem. Soc. 1951 (1951) 1267.
 - 33 Ch. Friedel, G. Friedel, Bull. Soc. Franc. Min. 13 (1890) 183.
 - 34 R. M. Barrer, E. A. D. White, J. Chem. Soc. 286 (1952) 1561.
 - 35 R. M. Barrer, J. F. Cole, J. Chem. Soc. A (1970) 1516.
 - 36 R. M. Barrer, J. F. Cole, H. Villinger, J. Chem. Soc. A (1970) 1523.
 - 37 J. Felsche, S. Luger, Thermochim. Acta 118 (1987) 35.
 - 38 F. Pietsch, Doktorarbeit, Universität Hannover (1996) 50.
 - 39 D. F. Rendle, J. Trotter, Acta Crystallogr. 33 (1977) 2684.
 - 40 G. Ferraris, J. W. Jones, J. Yerkess, Acta Crystallogr. B26 (1970) 1574.
 - 41 A. Driss, T. Jouini, J. Solid State Chem. 78 (1989) 130.
 - 42 P. Kokkoros, Z. Kristallogr. 96 (1937) 417.
 - 43 F. C. Hawthorne, Can. Mineral. 14 (1976) 143.
 - 44 T. Kato, Y. Miura, Mineral. J. Jpn. 8 (1977) 320.
 - 45 W. T. A. Harrison, R. W. Broach, R. A. Bedard, T. E. Gier, X. H. Bu, G. D. Stucky, Chem Mater. 8 (1996) 691.
 - 46 Th. M. Gesing, R. Wartchow, Z. Kristallogr. NCS 214 (1999) 145.
 - 47 J.-C. Horng, F.-L. Liao, S.-L. Wang, Eur. J. Solid State Chem. 33 (1996) 471.
 - 48 Th. M. Gesing, MS-DOS Version des Programmpaketes Kristall. Basierend auf dem VAX Quellcode von M. Möller, Dissertation Universität Dortmund 1983 (1995).
 - 49 R. Allmann, Röntgen-Pulver-Diffraktometrie, Clausthaler Tektonische Hefte 29, Verlag Sven von Loga (1994) 112ff.
 - 50 H. Behrens, C. Romano, M. Nowak, F. Holtz, D. B. Dingwell, Near-infrared spectroscopic determination of water species in glasses of the system $MAISi_3O_8$ (M = Li, Na, K): an interlaboratory study, Chem. Geol. 128 (1996) 41.

-
- 51 J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF Version 3.1c (1996) Rietveld-Programm zur Berechnung von Kristallstrukturen aus Pulverdaten, Kontakt: juan@bali.saclay.cea.fr.
- 52 G. M. Sheldrick, SHELXS-86 Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1986).
- 53 G. M. Sheldrick, SHELXL-93 Programm zur Berechnung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1993).
- 54 F. Izumi (1993): in „The Rietveld Method“ ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993).
- 55 T. E. Gier, G. D. Stucky, *Nature* 349 (1991) 508.
- 56 W. T. A. Harrison, T. E. Gier, J. M. Nicol, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* 114 (1995) 249.
- 57 W. T. A. Harrison, T. E. Gier, K. L. Moran, J. M. Nicol, H. Eckert, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 3 (1991) 27.
- 58 O. V. Yakubovich, O. V. Karimova, O. K. Mel'nikov, *Cryst. Reports* 39 (1994) 564.
- 59 T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 378.
- 60 N. Rajic, N. Zabukovec-Logar, V. Kaucic, *Zeolites* 15 (1995) 672.
- 61 N. Zabukovec-Logar, N. Rajic, V. Kaucic, L. Golic, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1681.
- 62 M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature* 331 (1988) 698.
- 63 T. E. Gier, W. T. A. Harrison, T. M. Nenoff, G. D. Stucky, „Synthesis of microporous materials; Vol. 1: Molecular sieves“ M. L. Occelli und H. E. Robson (Edotoren), Van Nostrand Reinhold, New York (1992) 407.
- 64 P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* 107 (1993) 285.
- 65 T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, J. C. Calabrese, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* 107 (1993) 285.
- 66 W. T. A. Harrison, R. W. Broach, R. A. Bedard, T. E. Gier, X. Bu, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 8 (1996) 691.
- 67 W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, R. W. Broach, R. A. Bedard, *Chem. Mater.* 8 (1996) 145.
- 68 P. Smith, S. Garcia-Blanco, L. Rivoir, *Z. Kristallogr.* 119 (1964) 375.
- 69 D. Frerichs, C. H. Park, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* 51b (1996) 233.
- 70 D. Frerichs, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* 51b (1996) 469

-
- 71 J. Barbier, *Eur. J. Min.*, 8 (1996) 77.
- 72 J.-C. Horng, F.-L. Liao, S.-L. Wang, *Eur. J. Solid State Chem.* 33 (1996) 471.
- 73 E. I. Grey, I. C. Madsen, D. J. Jones, P. W. Smith, *J. Solid State Chem.* 82 (1989) 52.
- 74 Th. M. Gesing, R. Wartschow, *Z. Kristallogr. NCS* 214 (1999) accepted.
- 75 Th. M. Gesing, *Z. Kristallogr. Suppl.* 11 (1996) 80.
- 76 T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, G. D. Stucky, J. M. Nicol, J. M. Newsam, *Zeolites* 13 (1993) 506.
- 77 M. Andratschke, K.-J. Range, U. Klement, *Z. Naturforsch.* 48b (1993) 965.
- 78 Th. M. Gesing, *Beih. Z. Eur. J. Mineral.* 8 (1996) 114.
- 79 Th. M. Gesing, *Z. Kristallogr.* 213 (1998) 386.
- 80 F. Pietsch, Dissertation, Universität Hannover (1996).
- 81 D. J. Watkin, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge: „Crystals User Guide“, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford University, UK 1990.
- 82 F. Pietsch, Th. M. Gesing, J.-Ch. Buhl, *Z. Kristallogr. Suppl.* 11 (1996) 101.
- 83 F. Izumi, *J. Crystallogr. Soc. Jpn.* 27 (1985) 23.
- 84 O. V. Yukubovich, O. V. Kurimova, O. K. Mel'nikov, *Crystallogr. Rep.* 39(4) (1994) 564.
- 85 A. Bieniok, U. Brendel, E. F. Paulus, *Z. Kristallogr. Suppl.* 15 (1998) 26.
- 86 J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 89.
- 87 A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, verlag Chemie, Weinheim, Deutschland (1973).
- 88 J. D. Kubicki, D. Sykes, G. R. Rossman, *Phys. Chem. Minerals* 20 (1993) 425.
- 89 V. C. Farmer, *The infrared spectra of Minerals*, Mineralogical Society Monograph 4 (1974).
- 90 Gelato, Parthé, *Structure Tidy*, *J. Appl. Crystallogr.* (1988) .
- 91 S. W. Bailey, *Hydrous Phyllosilicates*, *Reviews of Mineralogy*, Vol. 19 (1988).
- 92 C. Hermann (Herausgeber), *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Bd. 1, Gebrüder Bornheim, Berlin (1935).
- 93 I. S. Kerr, *Z. Kristallogr.* 139 (1974) 186.
- 94 R. Klaska, O. Jarchow, *Z. Kristallogr.* 142 (19775) 225.
- 95 S. A. Gallagher, G. J. McCarthy, *Mat. Res. Bull.* 12 (1977) 1183.
- 96 W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Acta Crystallogr.* C51 (1995) 181.

-
- 97 Th. M. Gesing, G. Zimmermann, *Z. Kristallogr. Suppl.* 15 (1998) 183.
 - 98 Th. M. Gesing, *Z. Kristallogr. NCS* 214 (1999) 301.
 - 99 D. Xie, J. M. Newsam, J. Yang, W. B. Yelow, *Mater. Res. Soc. Sympos. Proc.* 111 (1990) 196.
 - 100 X. Liu, J. Liang, C. Wei, B. Liu, *Cuihua Xuebao* 11 (1990) 196.
 - 101 W. B. Yelon, D. Xie, J. M. Newsam, J. Dunn, *Zeolites* 10 (1990) 553.
 - 102 J. L. Lievens, W. J. Mortier, J. P. Verduijn, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5473.
 - 103 J. M. Newsam, D. E. W. Vaughan, K. G. Strohmaier, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9924.
 - 104 T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, N. L. Neder, C. M. Zaremba, V. I. Srdanov, J. M. Nicol, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2472.
 - 105 J. M. Newsam, J. D. Jorgensen, *Zeolites* 7 (1987) 569.
 - 106 J. Barbier, B. Liu, J. Weber, *Eur. J. Mineral.* 5 (1993) 297.
 - 107 S. Frostang, P. E. Werner, *Mater. Res. Bull.* 24 (1989) 833.
 - 108 J. M. Newsam, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986 (1986) 1295.
 - 109 K. Suzuki, Y. Kiyozumi, S. Shin, S. Ueda, *Zeolites* 5 (1985) 11.
 - 110 L. B. McCusker, W. M. Meier, K. Suzuki, S. Shin, *Zeolites* 6 (1986) 388.
 - 111 S. Assman, *Diplomarbeit, Universität Konstanz* (1990).
 - 112 S. D. McLaughlan, D. J. Marshall, *Phys. Letters* 32A (1970) 343.
 - 113 M. J. Taylor, D. J. Marshall, H. Evans, *J. Phys. Chem. Solids* 32 (1971) 2021.
 - 114 J. A. Creighton, H. W. Deckman, J. M. Newsam, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 448.
 - 115 U. K. Albin, *Dissertation, Universität Hamburg* (1971).
 - 116 J.-Ch. Buhl, J. Löns, *J. Solid State Chem.* 112 (1994) 243.
 - 117 U. Taphorn, *Diplomarbeit Universität Münster* (1991).
 - 118 L. Pauling, The structure of sodalite and helvite, *Z. Kristallogr.* 74 (1930) 213.
 - 119 J. Felsche, S. Luger, P. Fischer, *Acta Crystallogr.* C43 (1987) 809.
 - 120 I. Hassan, P. R. Busek, *Am. Mineral.* 74 (1989) 394.
 - 121 H. Saalfeld, *N. Jahrb. Min. Monat.* (1959) 38.
 - 122 R. R. Neurgaonkar, F. A. Hummel, *Mat. Res. Bull.* 11 (1976) 61.
 - 123 W. Eitel, *N. Jb. Mineral. II* (1922) 45.
 - 124 J. Wyart, M. Michel Levy, *Compt. Rend. Acad. Sci.* 229 (1949) 131.

-
- 125 B. N. Litvin, L. N. Demyanez, *Kristallografija* 6, (1961)799.
- 126 D. Edgar, B. J. Burley, *Can. Mineral.* 7 (1963) 631.
- 127 O. Jarchow, H. H. Reese, H. Saalfeld, *N. Jb. Mineral. Mh.* 10 (1966) 289.
- 128 F. Hund, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 509 (1984) 153.
- 129 K. Latham, C. D. Williams, C. V. A. Duke, *Zeolites* 17 (1996) 513.
- 130 L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 16 (1930) 453.
- 131 G. Gossner, F. Mussgnug *Z. Kristallogr.* 73 (1930) 52.
- 132 S. Kozu, K. Takane, *Strukturber.* 3 (1935) 150 and 542.
- 133 Yu. I. Smolin, Yu. F. Shepelev, I. K. Butikova, I. B. Kobayakov, : *Sov. Phys. Crystallogr.* 26(1) (1981) 33.
- 134 A. Emiraliev, I. I. Yamzin, *Sov. Phys. Crystallogr.* 27(1) (1982) 27.
- 135 N. Bresciani, B. Pahor, G. Calligaris, G. Nardin, C. Randaccio, *Acta Crystallogr.*, B 38 (1982) 893.
- 136 T. N. Nadezhina, R. K. Rastsvetaeva, E. A. Pobedimskaya, A. P. Khomyakov *Sov. Phys. Crystallogr.* 36(3) (1991) 325.
- 137 V. N. Kanepit, E. E. Rieder, *J Structural Chem.* 36 (1995) 694.
- 138 R. M. Barrer, J. D. Falconer, *Proc. Roy. Soc.(London)* A236 (1956) 227.
- 139 H. H. Reese, *Kationenabhängige Phasenumwandlungen bei den Zeolithmineralen der Sodalith- und Cancrinitgruppe. Doktorarbeit, Universität Hamburg* (1970).
- 140 T. W. F. Barth, *Z. Kristallogr.* 83 (1932) 405.
- 141 T. W. F. Barth, *Zbl. Mineral. A* (1933) 316.
- 142 F. Machatschki, *Zbl. Mineral. A* (1933) 145.
- 143 F. Machatschki, *Zbl. Mineral. A* (1934) 136.
- 144 H. Schulz, H. Saalfeld, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 10 (1965) 225.
- 145 H. Schultz, *Z. Kristallogr.* 131 (1970) 114.
- 146 D. Taylor, *Constib. Mineral. Petrol.* 16 (1967) 172.
- 147 I. Hassan, H. D. Grundy, *Can. Mineral.* 27 (1989) 165.
- 148 M. Geistbeck, *Diplomarbeit Universität München* (1997).
- 149 Th. M. Gesing, J.-Ch. Buhl, *Eur. J. Mineral.* 10 (1998) 71.
- 150 J.-Ch. Buhl, *J. Solid State Chem.* 94 (1991) 19.

-
- 151 J.-Ch. Buhl, *Thermochim. Acta* 219 (1993) 205.
- 152 G. Engelhardt, P. Sieger, J. Felsche, *Zeolites* 9 (1989) 40.
- 153 T. Tomisaka, H. P. Eugster, *Mineral. Journal* 5(4) (1968) 249.
- 154 J.-Ch. Buhl, *Ber. dtsh. Mineral. Ges., Beih. z. Eur. J. Mineral.* 6(1) (1994) 42.
- 155 Th. M. Gesing, J.-Ch. Buhl, *Z. Kristallogr. Suppl.* 12 (1997) 157.
- 156 C. M. B. Henderson, D. Taylor, *Spectrochim. Acta* 33A (1977) 283.
- 157 J. Felsche, S. Luger, Ch. Baerlocher, *Zeolites* 6 (1986) 367.
- 158 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G. Thieme Verlag Stuttgart, New York (1984).
- 159 J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnick, *Schwingungsfrequenzen*, G. Thieme Verlag Stuttgart, New York (1981).
- 160 J.-Ch. Buhl, J. Löns, *J. Alloys Compd.* 235 (1996) 41.
- 161 P. Sieger, A. M. Schneider, M. Wiebecke, P. Behrens, J. Felsche, G. Engelhardt, *Chem. Mater.* 7 (1995) 163.
- 162 I. Hassan, H. D. Grundy, *Acta Crystallogr.* B40 (1984) 6.
- 163 G. Geismar, U. Westphal, *Chemiker-Zeitung* 111(9) (1987) 277.
- 164 G.-G. Lindner, K. Hoffmann, K. Witke, D. Reinen, Ch. Heinemann, W. Koch, *J. Solid State Chem.* 126 (1996) 50.
- 165 G. Hermeler, J.-Ch. Buhl, W. Hoffmann, *Catalysis Today* 8 (1991) 415.
- 166 J.-Ch. Buhl, *Thermochim. Acta* 178 (1991) 19.
- 167 K. Hackbarth, *Dissertation, Universität Münster* (1996).
- 168 K. Hackbarth, Th. M. Gesing, M. Fechtelkord, F. Stief and J.-Ch. Buhl, *Microp. Mesop. Mat.* (1999) zur Publikation akzeptiert.
- 169 J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. DeGruyter, *Proc. R. Soc. London* A420 (1988) 375.
- 170 H. Moenke, *Mineralspektren*. Akademie-Verlag, Berlin (1962).
- 171 E. M. Flanigen, H. Kathami, H. Szymanski, *Advances in Chemistry Series: Molecular Sieves Zeolites I* 16 (1971) 201.
- 172 V. C. Farmer, *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society Monograph 4, London (1974).
- 173 W. Borchert, J. Keidel, *Heidelbg. Beitr. z. Miner.* 1(1) (1947) 17.

- 174 P. Ballirano, A. Maras, P. R. Buseck, *Am. Mineral.* 81 (1996) 1003.
- 175 G. Engelhard, S. Luger, J.-Ch. Buhl, J. Felsche, *Zeolites* 9 (1989) 182.
- 176 J. Homeyer, Th. M. Gesing, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 177 D. Taylor, *Contrib. Mineral. Petrol.* 51 (1975) 39.
- 178 D. Taylor, C. M. B. Henderson, *Phys. Chem. Minerals*, 2 (1978) 325.
- 179 T. M. Nenoff, Dissertation, Department of Chemistry, Universität von Californien, Santa Barbara (1993).