



Doctoral Thesis

Untersuchung und Verfeinerung pseudosymmetrischer Strukturen

Author(s):

Gramlich, Volker

Publication Date:

1971

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000090073> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 4633

Untersuchung und Verfeinerung pseudosymmetrischer Strukturen

ABHANDLUNG

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
der
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

vorgelegt von

VOLKER GRAMLICH
Diplom-Physiker, T.H. Karlsruhe
geboren am 8. Dezember 1941
deutscher Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. W.M. Meier, Referent
Prof. Dr. A. Niggli, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1971

D. Z U S A M M E N F A S S U N G .

Einleitend wird eine Erklärung des Begriffs "pseudosymmetrische Struktur" gegeben im Zusammenhang mit der zugehörigen "average"-Struktur. In Anlehnung an vorhandene Begriffsbildungen wird für pseudosymmetrische Strukturen die Bezeichnung H-Struktur, für die "average"-Struktur die Bezeichnung A-Struktur eingeführt.

Die interessantesten und wichtigsten Pseudosymmetrieelemente sind Translationen und das Inversionszentrum. Im formalen Teil der Arbeit werden allgemeine Zusammenhänge beim Abbau dieser beiden Arten von Symmetrieelementen diskutiert und in einem weiteren Abschnitt verallgemeinert.

Bei einer Symmetrierniedrigung, d.h. beim Uebergang von einer A- zur H-Struktur bleibt ein Teil der Information über die Atomkoordinaten erhalten. Restriktionsgleichungen lassen sich nach einem hier angegebenen Schema aufstellen und können als Invarianten beim Prozess der Symmetrierniedrigung angesehen werden. Mit der Methode der Abstandsverfeinerung (DLS) von MEIER und VILLIGER können Modellstrukturen erniedrigter Symmetrie mit "D-Norm", d.h. optimaler Uebereinstimmung mit Erwartungswerten von Bindungsabständen, erzeugt werden. Eine Berücksichtigung der Restriktionsgleichungen in der Abstandsverfeinerung schliesst Widersprüche zu einer mit konventionellen Methoden verfeinerten A-Struktur aus, wenn diese als Anfangswert eingesetzt wird.

Zu den als Hauptvertreter angesehenen Pseudosymmetrieelementen "Translation" und "Inversion" wird je ein Beispiel aus dem Gebiet der Zeolithstrukturen verfeinert. Die Na-Formen der Zeolithe wurden bevorzugt, da dann eine Verzerrung der Tetraeder des Aluminosilikatgerüsts wenig wahrscheinlich ist und DLS mit guter Aussicht auf Erfolg angewendet werden kann.

Auf eine ausgeprägte Pseudo-Translationssymmetrie bei der Kristallstruktur des synthetischen Zeoliths NaA deuten schwache Ueber-

struktureflexe. Die Verfeinerung erfordert eine Symmetrierniedrigung von $Pm\bar{3}m$ auf $Fm\bar{3}c$ bei gleichzeitiger Verdoppelung der Gitterkonstanten auf 24.61\AA . Zur Strukturanalyse von hydratisiertem NaA dienten Einkristalldaten einschliesslich 90 symmetrisch unabhängiger b-Reflexe. Die Phasen der b-Reflexe wurden durch Abstandsverfeinerung eines Strukturmodells mit eindeutig festgelegter Si/Al-Verteilung bestimmt. Die pseudosymmetrische Struktur konnte danach mit konventionellen Methoden weitgehend verfeinert werden (bis $R_w=0.037$).

Die b-Reflexe lassen sich zur Hauptsache auf Verschiebungen der Gerüstatome aus Positionen der hochsymmetrischen A-Struktur zurückführen. Diese Verschiebungen sind kleiner als die mittleren Amplituden der Temperaturschwingungen. Hinweise auf die Pseudosymmetrie mittels $F(a)$ -Fouriersynthesen der A-Struktur sind daher nicht zu erwarten und wurden auch nicht gefunden.

Die geordnete Si/Al-Verteilung im Alumosilikatgerüst ist eindeutig bestätigt worden. Na- und H_2O -Positionen konnten ebenfalls bestimmt werden. Die Resultate lassen erkennen, dass die Wassermoleküle in den grossen Hohlräumen des Zeoliths pentagondodekaderförmige Käfige bilden, wie sie verschiedentlich auch in Strukturen von Clathrat-Hydraten auftreten.

Bei der Verfeinerung des mit grosser Wahrscheinlichkeit pseudozentrosymmetrischen Zeoliths Na-Mordenit mit Einkristalldaten konnte eine Bestimmung der Si/Al-Verteilung und damit der H-Struktur nicht erfolgreich durchgeführt werden. Die Verfeinerung der A-Struktur ergab zahlreiche Hinweise auf Pseudosymmetrie und die Notwendigkeit eines Abbaus des Symmetriezentrums. Der R-Wert der A-Struktur war 0.072.

Im engen Kanal der Mordenitstruktur sind Na und H_2O wie an einer Kette aufgereiht. Reine oder weitgehende H_2O -Besetzung kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden. Im grossen Kanal sind genügend besetzte Punktlagen gefunden worden, um das nach der chemischen

Formel noch vorhandene Na und H₂O unterzubringen. Obwohl mit zunehmender Entfernung von den Kanalwänden die Fouriermaxima verschwimmen und auf das Vorhandensein einer flüssigkeits-ähnlichen Phase hinweisen, ist noch eine abstandsmässig erklärbare Koordination der Positionen maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeit vorhanden.

Durch Abschätzung wird schliesslich gezeigt, dass eine Bestimmung von Verschiebungen $< 0.1\text{\AA}$ mit Röntgendaten ohne b-Reflexe schwer durchzuführen ist. Das mit Abstandsverfeinerung gerechnete Modell einer Mordenit H-Struktur in Cc (Modell mit "D-Norm") zeigte, dass eine geordnete Si/Al-Verteilung durch mittlere Verschiebungen der Positionen der A-Struktur um weniger als 0.09\AA erhalten werden kann, womit eine mögliche Erklärung für das Versagen konventioneller Methoden bei der Bestimmung der Si/Al-Verteilung gegeben ist.