

Über den Anionenaufbau wäßriger Tetra-*n*-propyl- und Tetraethylammoniumsilicatlösungen

D. HOEBBEL*, A. VARGHA, B. FAHLKE und G. ENGELHARDT

Berlin-Adlershof, Zentralinstitut für Anorganische Chemie und Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR

Budapest (Ungarische VR), Forschungslaboratorium für Anorganische Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften

Inhaltsübersicht. Mit Hilfe der Trimethylsilylierung wurden Untersuchungen zum Anionenaufbau 0,1 M bis 3 M Tetrapropylammonium-(TPA-) und Tetraethylammonium-(TEA)- Silicatlösungen mit molaren TPA/Si-Verhältnissen von 3; 1 und 0,6 bzw. TEA/Si-Verhältnissen von 3 und 1 durchgeführt. In Abhängigkeit vom Molverhältnis und der SiO₂-Konzentration wurden bis zu 16 verschiedene oligomere Silicatanionentypen nachgewiesen und quantitativ bestimmt. Bei gleichen Molverhältnissen zeigen verdünnte 0,1 M TEA- und TPA-Silicatlösungen einen nahezu identischen Anionenaufbau. In konzentrierten TEA-Silicatlösungen werden bevorzugt Si₆O₁₅⁶⁻-Anionen gebildet, während in TPA-Silicatlösungen eine breite Verteilung oligomerer Silicatanionen ohne Bevorzugung eines speziellen Anionentyps vorliegt. Die ermittelte Anionenverteilung in TEA- und TPA-Silicatlösungen wird im Zusammenhang mit dem Anionenaufbau entsprechender Tetramethylammonium- und Tetrabutylammoniumsilicatlösungen diskutiert.

On the Anion Constitutions of Aqueous Tetra-*n*-propylammonium and Tetraethylammonium Silicate Solutions

Abstract. The constitution of the silicate anions present in 0.1 M to 3 M tetrapropylammonium-(TPA-) and tetraethylammonium-(TEA-) silicate solutions with molar TPA/Si ratios of 3, 1 and 0.6 and TEA/Si ratios of 3 and 1 is investigated by means of trimethylsilylation. Up to 16 different oligomeric silicate anions are detected and estimated quantitatively. Type and quantitative distribution of the silicate anions are very similar in diluted 0.1 M TEA- and TPA-silicate solutions. Concentrated TEA-silicate solutions contain preferably Si₆O₁₅⁶⁻ anions whereas concentrated TPA-silicate solutions are characterized by a broad distribution of different oligomeric silicate anions. The anion distribution of TPA- and TEA-silicate solutions is compared with the results of tetramethyl- and tetrabutylammonium silicate solutions studied previously.

In Fortsetzung früherer Arbeiten [1–3] über den Anionenaufbau von Tetramethylammonium-(TMA-), Tetraethylammonium-(TEA)- sowie Tetrabutylammonium-(TBA-)Silicaten und ihren wäßrigen Lösungen werden in dieser Arbeit Tetra-*n*-propylammonium-(TPA-)Silicatlösungen untersucht, die in letzter Zeit durch ihre Rolle bei der Herstellung katalytisch sehr wirksamer SiO₂-reicher Molekularsiebe (ZSM, Silicalit) an Bedeutung gewonnen haben. Zur Vervollständigung der in [2] mitgeteilten Ergebnisse wird über den Anionenbau und die

Anionenverteilung in verdünnteren TEA-Silicatlösungen in Abhängigkeit vom TEA/SiO₂-Verhältnis berichtet. Die hier erhaltenen Ergebnisse über den Anionenaufbau von TEA- und TPA-Silicatlösungen werden im Zusammenhang mit dem schon früher beschriebenen Anionenaufbau von TMA- und TBA-Silicatlösungen [1, 3] diskutiert.

²⁹Si-NMR-Untersuchungen von HARRIS u. KNIGHT [4] sowie CAVELL u. Mitarb. [5] an TEA- bzw. TPA-Silicatlösungen mit molaren Tetraalkylammonium (TAA-)/Si-Verhältnissen von 1–1,7 und SiO₂-Konzentrationen von 0,8–1,1 m führten zu ersten qualitativen Hinweisen auf die Existenz definierter Silicatanionen, wie SiO₄⁴⁻, Si₂O₇⁶⁻, Si₃O₉⁶⁻, Si₄O₁₂⁸⁻ und Si₆O₁₅⁶⁻. Durch Trimethylsilylierung ist von RAY u. PLAISTED [6] das Verhältnis von monomeren und polymeren Silicatanionen in 1 m TPA-Silicatlösungen mit einem molaren TPA/SiO₂-Verhältnis von 0,67 in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt worden.

Um einen umfassenderen Überblick über den Bau und die Verteilung vor allem der oligomeren Anionen in TEA- und TPA-Silicatlösungen in Abhängigkeit vom TAA/Si-Verhältnis und der SiO₂-Konzentration zu erhalten, wurden Lösungen mit molaren TEA/Si-Verhältnissen von 1 und 3, sowie Lösungen mit TPA/Si = 0,6; 1 und 3 und SiO₂-Konzentrationen von 0,1 m bis 2,2 m bzw. 3 m hergestellt und mit Hilfe eines modifizierten Trimethylsilylierungsverfahrens nach TAMÁS, SARKAR u. ROY untersucht [7].

Die durch Silylierung der TEA- und TPA-Silicatlösungen erhaltenen Trimethylsilylkieselsäureester wurden kapillargaschromatographisch getrennt und durch Testsubstanzen identifiziert. Die quantitative Bestimmung der Kieselsäureester bzw. Silicatanionen erfolgte mit Hilfe eines internen Standards unter Verwendung von FID-Eichfaktoren. Bezüglich der Silylierungsbedingungen und der gaschromatographischen Analyse der Kieselsäureester wird auf die Arbeit [2] verwiesen.

Ergebnisse

1. Tetrapropylammoniumsilicatlösungen

Die qualitativen und quantitativen Ergebnisse der Trimethylsilylierung von TPA₁Si-Lösungen¹⁾ sind in Abb. 1 und die der TPA₃Si- und TPA_{0,6}Si-Lösungen in Tab. 1 wiedergegeben.

Mit Hilfe der Silylierungsmethode wurden in TPA-Silicatlösungen bis zu 16 verschiedene oligomere Anionenspezies identifiziert und quantitativ bestimmt, sowie der Anteil an höhermolekularen (polymeren) Silicatanionen²⁾ ermittelt.

¹⁾ Die Abkürzung TPA_xSi (x = 0,6; 1; 3) bezeichnet eine Tetrapropylammoniumsilicatlösung mit einem molaren N(C₃H₇)₄OH:SiO₂-Verhältnis von 0,6; 1 bzw. 3.

²⁾ Der Anteil an polymeren Anionen wurde aus der Differenz der zur Silylierung eingesetzten SiO₂-Menge und dem gaschromatographisch nachweisbaren SiO₂-Gehalt bestimmt. Unter den derzeitigen experimentellen Bedingungen sind Kieselsäureester mit mehr als 16 (CH₃)₃Si-Gruppen pro Molekel nicht mehr flüchtig genug, um nachgewiesen zu werden, und werden somit dem polymeren Anteil zugeordnet.

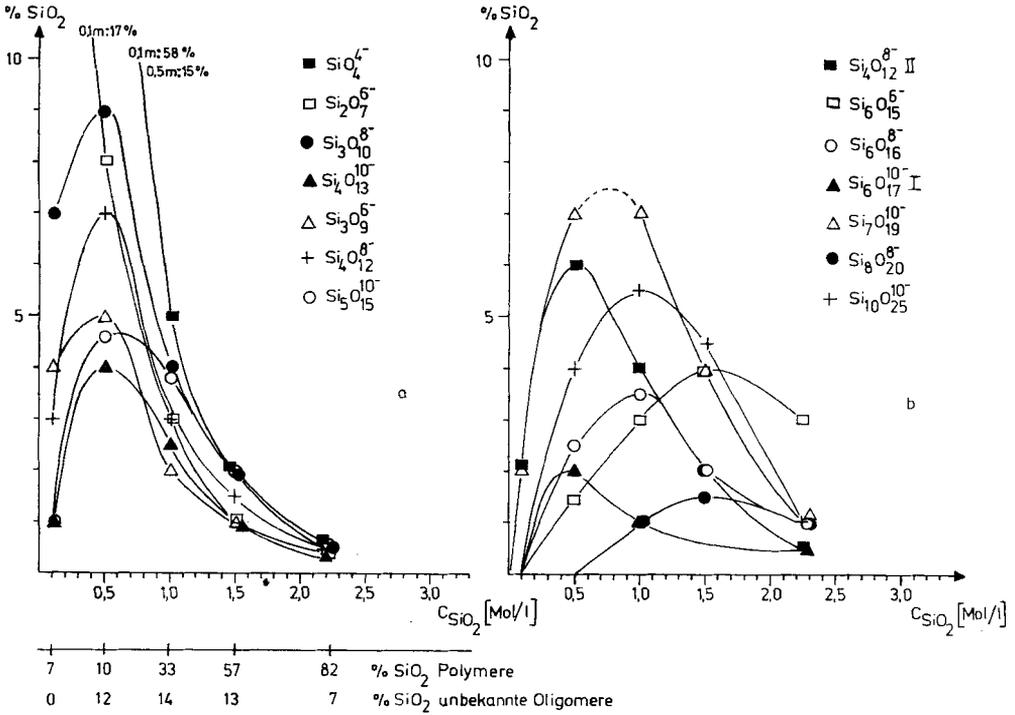


Abb. 1 Silicatanionenverteilung in TPA₁Si-Lösungen in Abhängigkeit von der SiO₂-Konzentration

Tabelle 1 Silicatanionenverteilung in TEA₃Si-, TPA₃Si- und TPA_{0,6}Si-Lösungen in Abhängigkeit von der SiO₂-Konzentration (Angaben in % SiO₂)

	SiO_4^{4-}	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	$\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$	$\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$	I	II	I	II	$\text{Si}_5\text{O}_{14}^{10-}$	I	II	$\text{Si}_6\text{O}_{16}^{8-}$	$\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$	$\text{Si}_7\text{O}_{19}^{10-}$	$\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$	$\text{Si}_{10}\text{O}_{25}^{10-}$	unbekannt	polymer
0,1m TEA ₃ Si	77	13	5	3	<1	—	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,1m TPA ₃ Si	75	13	5	3	<1	—	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—
0,1m TPA _{0,6} Si	35	9	4	2	1	—	3	1	2	—	—	—	—	—	—	—	3	40
0,5m TEA ₃ Si	38	14	8	7	4	<1	3	4	4	—	<1	3	1	1	—	—	3	10
0,5m TPA ₃ Si	28	10	7	5	3	<1	2	4	2	<1	<1	<1	<1	3	—	—	6	28
0,5m TPA _{0,6} Si	9	4	3	1	1	—	2	1	2	1	<1	<1	<1	4	<1	2	4	64
0,75m TEA ₃ Si	25	10	7	7	3	<1	2	5	2	—	<1	17	2	2	—	—	7	11
0,70m TPA ₃ Si	14	6	5	3	2	<1	1	3	1	<1	<1	<1	<1	2	—	—	5	56
1,0m TPA _{0,6} Si	4	2	1	<1	<1	—	1	<1	1	<1	<1	<1	<1	3	<1	2	6	76
1,3m TEA ₃ Si	3	1	<1	2	<1	—	<1	<1	—	—	—	56	1	—	—	—	5	29
1,5m TPA _{0,6} Si	2	<1	<1	<1	<1	—	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1	1	3	86

Durch vergleichende Untersuchungen der TPA-Silicatlösungen mit der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie [8] konnte die Existenz der in den höchsten Konzentrationen auftretenden Silicatanionen bestätigt werden. Die quantitativen Ergebnisse der ^{29}Si -NMR und der Silylierungsmethode zeigen im allgemeinen eine befriedigende Übereinstimmung, in einigen Fällen wurde mit dem letzteren Verfahren ein höherer Monosilicatanteil bestimmt.

In Abb. 1 a ist die in unterschiedlich konzentrierten TPA_1Si -Lösungen ermittelte Verteilung der monomeren SiO_4^{4-} Anionen, der kettenförmigen $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ und $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$ Anionen und der monocyclischen Anionen $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ und $\text{Si}_5\text{O}_{15}^{10-}$ ³⁾ wiedergegeben. Die Verteilung der verzweigten und mehrfach cyclischen Anionen, wie $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ II, $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{16}^{8-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$ I, $\text{Si}_7\text{O}_{19}^{10-}$, $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ und $\text{Si}_{10}\text{O}_{25}^{10-}$ ist aus Abb. 1 b zu entnehmen. In Abb. 1 nicht aufgeführt sind die nur in geringen Konzentrationen (max. 1%) nachzuweisenden $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$ II-Anionen und die $\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$ II-Anionen, deren Konzentration etwa der der isomeren $\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$ I-Anionen entspricht. Die Konstitution der in TPA-Silicatlösungen nachgewiesenen Silicatanionen geht aus Tab. 2 hervor.

Anhand der ermittelten Anionenverteilung wird die von anderen Silicatlösungen her bereits bekannte Tatsache bestätigt, daß die in 0,1 m und 0,5 m TPA_1Si -Lösungen als Hauptkomponenten vorliegenden monomeren und dimeren Silicatanionen mit zunehmender SiO_2 -Konzentration in ihrer Konzentration stetig abnehmen.

Die linearen Tri- und Tetrasilicatanionen und auch die cyclischen Anionen erreichen ihre maximale Konzentration, die jeweils zwischen etwa 2% und 9% des Gesamt- SiO_2 -Gehalts liegt, erst in 0,5 m bis 1 m Lösungen. Abb. 1 a, b.

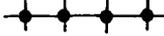
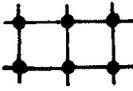
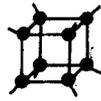
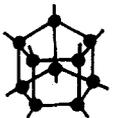
Mit weiter steigender SiO_2 -Konzentration nimmt der Gehalt aller nachweisbaren oligomeren Silicatanionen ab zugunsten der Bildung polymerer Anionen. Aus den Angaben in Abb. 1 a ist zu entnehmen, daß der Polymergehalt in 0,1 m und 0,5 m TPA_1Si -Lösungen mit etwa 10% noch gering ist, in 2,2 m Lösungen aber bereits 82% beträgt. Aus den Angaben der Tab. 1 geht hervor, daß auch TPA-reichere TPA_3Si - und TPA-ärmere $\text{TPA}_{0,6}\text{Si}$ -Lösungen ein ähnliches Verhalten zeigen. Aus einem Vergleich mit den Ergebnissen der Abb. 1 ergibt sich, daß in TPA_1Si -Lösungen im allgemeinen geringere Polymerkonzentrationen vorliegen, als in TPA_3Si - und $\text{TPA}_{0,6}\text{Si}$ -Lösungen vergleichbarer SiO_2 -Konzentration.

2. Tetraethylammoniumsilicatlösungen

Die Untersuchungen an TEA-Silicatlösungen beschränkten sich auf die Molverhältnisse $\text{TEA}/\text{Si} = 3$ und 1. Die Ergebnisse der Anionenanalyse unterschiedlich konzentrierter TEA_1Si -Lösungen sind in Abb. 2 und die der TEA_3Si -Lösungen in Tab. 1 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß in TEA-Silicatlösungen die gleichen

³⁾ Der Beweis der monocyclischen Konstitution der $\text{Si}_5\text{O}_{15}^{10-}$ Anionen steht noch aus.

Tabelle 2 Konstitution oligomerer Silicatanionen in TEA- und TPA-Silicatlösungen

Anionen - formel	Anionen - konstitution	Anionen - formel	Anionen - konstitution
SiO_4^{4-}		$\text{Si}_5\text{O}_{15}^{10-}$ ^{a)}	
$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$		$\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$	
$\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$		$\text{Si}_6\text{O}_{16}^{8-}$	
$\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$ I		$\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$ I	
$\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$ II		$\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$ II	
$\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$		$\text{Si}_7\text{O}_{19}^{10-}$	
$\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ I		$\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$	
$\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ II		$\text{Si}_{10}\text{O}_{25}^{10-}$	

^{a)} s. Fußnote 3)

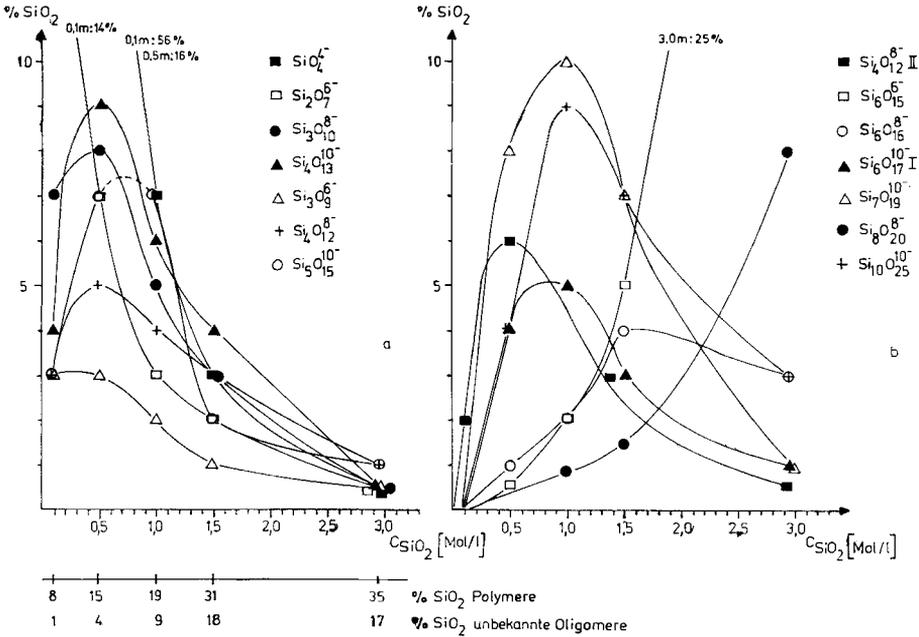


Abb. 2 Silicatanionenverteilung in TEA_1Si -Lösungen in Abhängigkeit von der SiO_2 -Konzentration

oligomeren kettenförmigen und cyclischen Anionen einschließlich der $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$ II- und $\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$ II-Anionen nachzuweisen sind, die auch in TPA-Silicatlösungen gefunden wurden. Ebenso wie in TPA-Silicatlösungen sind auch in 0,5 m — 1 m TEA_1Si -Lösungen ausgeprägte Konzentrationsmaxima der kettenförmigen $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ und $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$ sowie der cyclischen Anionen zu beobachten. Im allgemeinen liegen in TPA- und TEA -Silicatlösungen bis etwa 1 m SiO_2 -Konzentration die oligomeren Anionen in etwa gleichen Größenordnungen vor.

Eine Sonderstellung nehmen jedoch die Doppeldreiringssilicatanionen $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$ und die Doppelvierringanionen $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ in TEA -Silicatlösungen ein (Abb. 2 b). Die Konzentration beider Anionentypen steigt auch bei hohen SiO_2 -Gehalten der Lösungen stetig an, wodurch der Gehalt an Doppeldreiringanionen beträchtlich über dem anderer oligomerer Anionen liegt. Über die dominierende Rolle der Doppeldreiringanionen in konzentrierten TEA -Silicatlösungen wurde bereits in der vorangegangenen Arbeit [2] berichtet. Im Unterschied zu den TEA -Silicatlösungen wird in konzentrierten TPA-Silicatlösungen bei Raumtemperatur keine derartige Bevorzugung eines bestimmten Anionentyps beobachtet. Auf Grund der vergleichsweise hohen $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$ -Konzentration in konzentrierten TEA -Silicatlösungen ist der in diesen Lösungen ermittelte Polymergehalt stets geringer als in entsprechend zusammengesetzten TPA-Silicatlösungen.

Diskussion

Um die Ergebnisse des Anionenaufbaus von TEA- und TPA-Silicatlösungen im Zusammenhang mit den bisher untersuchten Tetraalkylammoniumsilicatlösungen zu behandeln, werden in die folgende Diskussion auch frühere Ergebnisse über TMA- und TBA-Silicatlösungen [1, 3] einbezogen.

Die Resultate der Anionenanalysen zeigen, daß sowohl in verdünnten 0,1 m TEA- und TPA-Silicatlösungen gleichen Molverhältnisses als auch in entsprechenden 0,1 m TMA- und TBA-Silicatlösungen ein qualitativ und quantitativ vergleichbarer Anionenaufbau vorliegt. Mit zunehmender SiO_2 -Konzentration der Tetraalkylammoniumsilicatlösungen vergrößert sich die Vielfalt der Silicat-anionentypen, wobei im allgemeinen unabhängig von der Art des Kations die gleichen Anionentypen vorliegen. Die quantitativen Untersuchungen zeigen, daß in TMA- und TEA-Silicatlösungen oberhalb etwa 0,5–1 m SiO_2 -Konzentration bevorzugt Doppelvierring- bzw. Doppeldreiringanionen gebildet werden. Die höchsten Doppelring-Konzentrationen wurden in konzentrierten TMA-Silicatlösungen (etwa 70% $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$) sowie konzentrierten TEA-Silicatlösungen (etwa 56% $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$) nachgewiesen. In vorangegangenen Arbeiten [1, 2] wurde die bevorzugte Bildung von Doppelringanionen auf bereits in wäßrigen Silicatlösungen existierende, clathratähnliche Tetraalkylammonium-Wasser-Strukturen zurückgeführt, die zur Stabilisierung und damit bevorzugten Bildung bestimmter Anionentypen führen.

In den konzentrierten TPA- und TBA-Silicatlösungen dominiert bei Raumtemperatur kein spezieller Anionentyp. Die fehlende Bevorzugung bestimmter Anionentypen in konzentrierten TPA- und TBA-Silicatlösungen bei Raumtemperatur läßt zunächst die Vermutung zu, daß in diesen Lösungen silicatanionenstabilisierende TAA-Wasserclathratstrukturen nicht oder nur in einem geringen Umfang ausgebildet werden. Für die Anwesenheit von Clathratstrukturen in TPA-Silicatlösungen sprechen ^{29}Si -NMR-Untersuchungen von HARRIS [4] bei tieferen Temperaturen (1°C), die zeigten, daß unter diesen Bedingungen eine verstärkte Bildung von Doppeldreiringsilicatanionen erfolgt. Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Stabilisierung von Doppelringanionen in TMA- und TEA-Silicatlösungen wurde in [9] nachgewiesen.

Ähnliche Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des Anionenaufbaus von TBA-Silicatlösungen wurden bisher nicht durchgeführt. Da jedoch aus den Lösungen leicht kristalline TBA-Doppeldreiring- und Doppelfünfringsilicate mit für Clathratstrukturen charakteristischen hohen molaren $\text{H}_2\text{O}/\text{TBA}$ -Verhältnissen zu erhalten sind [3], ist es wahrscheinlich, daß auch in TBA-Silicatlösungen Wasserclathratstrukturen ausgebildet werden, die jedoch nicht stark genug sind, um bestimmte Silicatanionentypen bereits in Lösung zu stabilisieren.

Die bisherigen Untersuchungen an Tetraalkylammoniumsilicatlösungen lassen den Schluß zu, daß in konzentrierten TMA-, TEA-, TPA- und TBA-Silicatlösungen anionenstabilisierende TAA-Wasserclathratstrukturen unterschiedlicher Art und Stärke vorliegen. Bei Raumtemperatur nimmt in TAA-Silicatlösungen die anio-

nenstabilisierende Wirkung in der Reihe TMA > TEA > TPA, TBA ab. Aus der relativ breiten Anionenverteilung der TPA- und TBA-Silicatlösungen lassen sich keine direkten Rückschlüsse auf die strukturdirigierende Wirkung definierter Silicatanionentypen bei der Synthese SiO₂-reicher Zeolithe vom Typ ZSM-5 bzw. Silicalit ziehen. Es ist jedoch möglich, daß unter den spezifischen Bedingungen der Zeolithsynthese bestimmte Anionenstrukturen stabilisiert werden, die als Grundbausteine der Zeolithstruktur dienen [10, 11].

Experimentelles

Die TEA- und TPA-Silicatlösungen wurden durch Auflösen gefällter Kieselsäure (Fa. Reachim) in wäßrigen 20%igen TEA- bzw. TPA-Hydroxidlösungen bei Raumtemperatur hergestellt. Die Konzentrierung der Lösungen erfolgte über CaCl₂ im Vakuum. Das Alter der Lösungen betrug wenigstens 6 Wochen, bevor sie trimethylsilyliert wurden.

Die Silylierung erfolgte nach dem Verfahren von TAMÁS, SARKAR und ROY [7], jedoch ohne Nachbehandlung der Silylierungsprodukte mit Amberlyst 15. Die kapillargaschromatographischen Analysen wurden an einem Hewlett-Packard-Gerät (Modell 5830/A) mit Flammenionisationsdetektor und Spezialeinspritzblock für die Kapillar-GC (Modell 18740/A) durchgeführt. Einzelheiten der Silylierung, der Gaschromatographie und der quantitativen Auswertung der Chromatogramme sind in [2] wiedergegeben.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. W. WIEKER für die Unterstützung dieser Arbeit und Frau M. NEMES sowie Frau U. BÖTTCHER für die sorgfältige Durchführung analytischer Arbeiten.

Literatur

- [1] HOEBBEL, D.; GARZÓ, G.; ENGELHARDT, G.; VARGHA, A.: Z. anorg. allg. Chem. **494** (1982) 31.
- [2] HOEBBEL, D.; GARZÓ, G.; ENGELHARDT, G.; EBERT, R.; LIPPMAN, E.; ALLA, M.: Z. anorg. allg. Chem. **465** (1980) 15.
- [3] HOEBBEL, D.; VARGHA, A.; ENGELHARDT, G.; ÚJSZÁSZY, K.: Z. anorg. allg. Chem. **509** (1984) 85.
- [4] HARRIS, R. K.; KNIGHT, C. T. G.: J. Mol. Struct. **78** (1982) 273.
- [5] CAVELL, K. J.; MASTERS, A. F.; WILSHIER, K. G.: Zeolites **2** (1982) 244.
- [6] RAY, N. H.; PLAISTED, R. J.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1983**, 475.
- [7] TAMÁS, F. D.; SARKAR, A. K.; ROY, D. M.: Hung. J. Ind. Chem. (Veszprém) **5** (1977) 115.
- [8] ENGELHARDT, G.; HOEBBEL, D.: in Vorbereitung.
- [9] ENGELHARDT, G.; HOEBBEL, D.: Z. Chem. **23** (1983) 33.
- [10] BOXHOORN, G.; SUDMEIJER, O.; VAN KASTEREN, P. H. G.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 1416.
- [11] FAHLKE, B.; HOEBBEL, D.; WIEKER, W.: Zeolites, im Druck.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1984.

Anschr. d. Verf.: Dr. D. HOEBBEL und Dr. B. FAHLKE, Zentralinst. f. Anorg. Chemie der AdW der DDR, Dr. G. ENGELHARDT, Zentralinst. f. Physikal. Chemie der AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5

Dr. A. VARGHA, Forschungslab. f. Anorg. Chemie d. Ungar. Akademie d. Wiss., H-1112 Budapest (Ungar. VR) Budaörsi ut 45.