

NICHTSILIKATISCHE ZEOLITHE

von

J. Zemann ⁺

Erweiterte Fassung eines am 21. Jänner 1991 vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft gehaltenen Vortrages

Herrn Prof.Dr.Dr.h.c. Heinz Jagodzinski anlässlich seines 75. Geburtstages gewidmet.

Abstract

Non-silicate zeolites

While microporous structures with aluminosilicate frameworks have found much attention in mineralogy and extensive application in industry, this is not so much the case for other classes of microporous structures. Among the "isopolyhedral frameworks" consideration is given here mainly to the tetrahedral frameworks (e.g. alumophosphates and beryllophosphates) and to the octahedral frameworks (e.g. KSbO_3 -type), among the "heteropolyhedral frameworks" to the ones built from octahedra and tetrahedra (e.g. alumophosphates with Al in 5- and 6-coordination, pharmacosiderite-type compounds). - A good example for a microporous structure with "heteroatomic walls" is zemannite, in which the walls of the wide channels consist in part of O-atoms and in part of Te(IV)-atoms (or rather of their lone-pair electrons); other representatives are the members of the mixite group, in which the walls of the channels consist in part of (O,OH)-atoms and in part of Cu(II)-atoms.

Einleitung

Die Atome können in Kristallen sehr unterschiedlich dicht gepackt sein. Das vergegenwärtigt man sich besonders leicht an jenen Modifikationen des SiO_2 , die Gerüste aus SiO_4 -Tetraedern mit einer Verknüpfung nur über "Sauerstoff-Ecken" darstellen. Von diesen hat die Hochdruckmodifikation Coesit eine Dichte von 2,92 g.cm⁻³, der Tridymit jedoch eine von nur 2,27 g.cm⁻³, und für den Melanophlogit berechnet man unter Vernachlässigung der zur Stabilisierung der Hohlräume offenbar notwendigen Molekül-Einschlüsse sogar nur 1,89 g.cm⁻³. Da die Dimensionen des SiO_4 -Tetraeders praktisch konstant sind, muß in diesen SiO_2 -Modifikationen also die Packungsdichte variieren, und damit müssen die Hohlräume verschiedene Größe

+) Anschrift des Verfassers

Prof. Dr. Josef Zemann

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien

Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

haben.

Gerüststrukturen treten in chemisch sehr unterschiedlichen Stoffklassen auf. Dieser Artikel wird sich weitgehend auf oxidische Gerüste beschränken. Die Gerüste, innerhalb derer die chemische Bindung stärker ist als zu allfälligen Atomen in den Kanälen, können elektrisch neutral sein, wie z.B. in den SiO_2 -Modifikationen, oder sie können elektrisch geladen sein. Meist liegt die Ladung pro O-Atom zwischen 0 und -0,25. Höhere Werte sind selten; als extremes Beispiel sei das $\text{Ba}[\text{ZnO}_2]$ angeführt (VON SCHNERING et al., 1960; SPITSBERGEN, 1960), dessen $[\text{ZnO}_2]^{2-}$ -Tetraedergerüst pro Sauerstoff die Ladung -1,0 trägt.

Hier werden vor allem Gerüstsubstanzen mit großen Hohlräumen und Kanälen besprochen werden. Im Englischen verwendet man dafür vielfach den Ausdruck "microporous structures". Da die deutsche Übersetzung "mikroporöse Strukturen" nicht gut klingt, wird statt dessen "weitmaschige Gerüststrukturen" gebraucht werden.

In die Hohlräume und Kanäle der weitmaschigen Gerüststrukturen sind oft neutrale Moleküle eingelagert: in den mineralogischen Beispielen fast ausschließlich H_2O -Moleküle. Diese können durch Erhitzen ausgetrieben werden, ohne daß das Gerüst zerstört wird. Diese gleichsam getrockneten Gerüste nehmen bei entsprechendem Angebot dieselben Moleküle wieder auf, - unter Umständen aber auch andere, wobei für die Auswahl deren Geometrie, sowie die Größe und Gestalt der Kanäle wichtig sind. Deshalb nennt man solche Stoffe auch Molekularsiebe ("molecular sieves"). Ist das Gerüst - wie in der Regel - elektrisch geladen, dann treten in die Kanäle zum Ladungsausgleich auch Ionen ein, und zwar meist größere, nicht sehr hoch geladene Kationen, wie Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , usw. Sie können je nach dem Angebot mit umgebenden Lösungen ausgetauscht werden; vor allem dann, wenn die Kanäle zugleich auch H_2O -Moleküle beherbergen. Vielfach besetzen die Moleküle und Ionen in den Kanälen kristallographische Punktlagen nur teilweise; das steht mit ihrer hohen Beweglichkeit in Übereinstimmung. Wir haben es also mit einer Stoffklasse zu tun, in welcher sich in Kanälen eines festen Gerüstes gleichsam eine Flüssigkeit befindet. Da die Kanäle aber in der Regel einen freien Durchmesser von weniger als 10 Å haben, sind die Eigenschaften dieser "Flüssigkeit" derjenigen von Oberflächenfilmen ähnlicher als von Flüssigkeiten makroskopischer Dimensionen. Die sehr große Oberfläche der Kanäle bewirkt ferner, daß weitmaschige Gerüststrukturen wichtige katalytische Eigenschaften haben können. All das macht sie für die Grundlagenforschung interessant und für die Industrie, z.B. die Erdölindustrie, wichtig. Obwohl es selbstverständlich ist, sei zur Vermeidung von Mißverständnissen darauf hingewiesen, daß für das Ionenaustauschvermögen und vor allem für die Molekularsiebeigenschaften nicht nur die Größe von Hohlräumen im Gerüst maßgeblich ist, sondern ebenso die Größe und Gestalt der Kanäle; verbinden diese Hohlräume, so spricht man auch von Toren ("gates").

Unter den Gerüststrukturen findet man verbreitet solche, in denen nur eine einzige Gestalt von Koordinationspolyedern vorkommt, z.B. nur Tetraeder. Solche Gerüste werden "isopolyedrisch" genannt werden. Das "iso" bezieht sich dabei nur auf die prinzipielle Gestalt und nicht auf den Chemismus. So gehört bei dieser Nomenklatur der Kalifeldspat, $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, zu den isopolyedrischen Gerüststrukturen, weil sein Gerüst nur aus Tetraedern besteht; daß davon ein Viertel AlO_4^- und drei Viertel SiO_4^- -Tetraeder sind, wird als weniger wichtig angesehen und zunächst vernachlässigt. -

Neben den isopolyedrischen Gerüsten gibt es auch solche, an deren Aufbau geometrisch grundsätzlich unterschiedliche Polyeder beteiligt sind: diese sollen als "heteropolyedrisch" bezeichnet werden. Beispiele dafür werden später gebracht; zunächst wollen wir uns der ersten Klasse zuwenden.

Isopolyedrische Gerüststrukturen

In der Klasse der isopolyedrischen Gerüststrukturen sind jene besonders wichtig, die nur aus Tetraedern aufgebaut sind: die "holotetraedrischen Gerüststrukturen". Folglich soll mit ihnen begonnen werden, obwohl der Großteil ihrer Vertreter außerhalb des Hauptthemas dieses Aufsatzes liegt.

Holotetraedrische Gerüststrukturen

Unter diesen spielen diejenigen eine besondere Rolle, in deren Gerüsten die SiO_4^- -Tetraeder dominieren. Jeder Ersatz des Si durch eine andere Atomart fehlt in den SiO_2 -Modifikationen und in den durch (meist) organische Moleküle stabilisierten SiO_2 -Gerüsten der Clathrasile. Letztere haben zwar große Hohlräume, die Verbindungen zwischen ihnen sind aber relativ eng (LIEBAU, 1983); ein mineralogischer Vertreter für Clathrasile ist der Melanophlogit (KAMB, 1965; GIES, 1983).

Oft wird gleichsam in einem SiO_2 -Tetraedergerüst ein Teil der Si-Atome durch Al-Atome ersetzt: damit kommt man zu den Gerüst- oder Tektosilikaten. Sowohl in den relativ engmaschigen, nominell H_2O -freien normalen Gerüstsilikaten, den Feldspäten und Feldspatvertretern, wie bei den weitmaschigen, stets H_2O -haltigen Zeolithen *sensu stricto* wird dabei entsprechend der "Loewenstein'schen Regel" eine Verknüpfung von AlO_4^- -Tetraedern über ein O-Atom weitgehend vermieden (LOEWENSTEIN, 1954). Die Formel des Gerütes lautet $[\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2]^\times$ mit meist $0,2 < x \leq 0,5$. Die obere Grenze von $x = 0,5$ entspricht dabei dem Gültigkeitsbereich der "Loewenstein'schen Regel". Die untere Grenze für x ist nicht streng anzugeben; $x \approx 0,2$ kommt bei Zeolithen durchaus noch vor, etwa bei dem in Sedimenten verbreiteten Clinoptilolith. Es gibt anscheinend alle Übergänge zu reinen SiO_2 -Gerüsten; z.B. bestimmten HIGHCOCK et al. (1985) die Atomanordnung eines synthetischen Zeoliths, für den ein atomares Si/Al-Verhältnis von 30/1 angegeben wird (vgl. JACOBS & MARTENS, 1987). - Nur kurz sei erwähnt, daß es auch Übergänge zwischen den Clathrasilen mit ihren engen Kanälen zwischen den großen Hohlräumen und weitmaschigen SiO_2 -Tetraedergerüsten gibt (GIES, 1986).

Wohlkristallisierte Zeolithe sind den Mineralogen seit mehr als 200 Jahren aus Hohlräumen magmatischer Gesteine gut bekannt, als petrologisch wichtige Bestandteile von Sedimenten - vor allem umgewandelter Tuffe - seit mehr als einem Jahrhundert. Auch die in der Einleitung kurz behandelten Eigenschaften weitmaschiger Gerüststrukturen (reversible Wasserabgabe, Ionenaustauschvermögen, etc.) kennt man als "zeolithische Eigenschaften" seit langem. Industrielle Anwendung finden Zeolithe jedoch erst seit etwa 40 Jahren, und zwar sowohl natürliche Zeolithe, wie synthetische, wobei die industrielle Synthese sowohl Spezies umfaßt, die auch in der Natur vorkommen, wie andere, die in der Natur nicht bekannt sind.

Die Literatur über Zeolithe ist heute fast unüberschaubar groß geworden. Für

natürliche Zeolithe sei neben den Lehr- und Handbüchern vor allem auf GOTTARDI & GALLI (1985) und MUMPTON (1977) verwiesen, für Zeolithe allgemein, sowie für zeolithartige Substanzen auf BRECK (1974), BARRER (1978, 1982), MEIER & OLSON (1978), SMITH (1988), JACOBS & VAN SANTEN (1989), usw.

Seit etwa zehn Jahren wurde man in der Zeolithforschung zunehmend auf den Eintritt von PO_4 -Gruppen in weitmaschige Alumosilikatgerüste aufmerksam, aber auch auf PO_4 -haltige Tetraederverbände, die frei von Si sind¹ (WILSON et al., 1982; FLANIGEN et al., 1986; SMITH, 1988; HARVEY & MEIER, 1989). Ein typisches Beispiel liefert der Analcim. Die Zusammensetzung dieses Minerals wird mit der Formel $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ gut wiedergegeben. In seinem Gerüst sind also ein Drittel der Tetraederlücken durch Al-Atome und zwei Drittel durch Si-Atome besetzt. Heute kennt man synthetisch jedoch auch Zeolithe mit einem Analcim-Gerüst, in dem 50 % der Tetraederlücken durch Al-Atome, 27 % durch Si-Atome und 23 % durch P-Atome besetzt sind (ARTIOLI et al., 1984). Nach Röntgen-Pulveraufnahmen sind ferner das Si-haltige Alumophosphat Viséit (McCONNELL, 1952; vgl. auch DUNN & APPLEMAN, 1977), sowie der Si-freie, aber Zn-haltige Kehoeit (McCONNELL & FOREMAN, 1974²), die beide nur dicht vorkommen, mit dem Analcimtyp nahe verwandt. - Chemisch noch variabler ist das Tetraedergerüst des Sodalith-Typs. Die Zusammensetzung reicht vom reinen Silikatgerüst im $[\text{Si}_{12}\text{O}_{24}] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (RICHARDSON et al., 1988) einerseits über das $[\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}] \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_4$ (BAERLOCHER & MEIER, 1969) und die normalen Vertreter des Sodalith-Typs mit ihrem $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{12}]^{6-}$ -Gerüst bis zum Bicchulith, $\text{Ca}_8[\text{Al}_6\text{Si}_4\text{O}_{24}] (\text{OH})_8$ (SAHL & CHATTERJEE, 1977; SAHL, 1980) und zu Vertretern mit reinen $[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]^{12-}$ -Gerüsten (z.B. DEPMEIER, 1988), andererseits kann das Gerüst SiO_4^- , AlO_4^- und PO_4 -Tetraeder in wechselndem Verhältnis enthalten (HASHA et al., 1988). Man findet auch Angaben über ein $[\text{Al}_6\text{P}_6\text{O}_{12}]$ -Gerüst des Sodalith-Typs (FLANIGEN et al., 1986) und über den Eintritt von Mg in das Gerüst, z.B. im $[\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{P}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_4$ (HAN et al., 1990).

Natürlich kann auch das Be mit seiner starken Tendenz zu einer tetraedrischen Sauerstoff-Koordination in Tetraedergerüste eintreten. Das ist für engermaschige Gerüste bereits seit längerem bekannt, z.B. für den Beryllonit, $\text{Na}[\text{BePO}_4]$ (GOLOVASTIKOV, 1962; GIUSEPETTI & TADINI, 1973). Weitmaschige Vertreter unter den Mineralien sind Tiptopit (PEACOR et al., 1987) und Pahasapait (ROUSE et al., 1989), beide mit $[\text{BePO}_4]$ -Gerüsten, sowie der Lovdarit mit seinem $[\text{Be}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}]^{4-}$ -Gerüst (MERLINO, 1990). Über synthetische Zeolithe mit Berylliumphosphatgerüsten haben kürzlich HARVEY (1988) und HARVEY & MEIER (1989) berichtet.

¹ Von Tetraederverbänden ohne zeolithische Eigenschaften kennt man Isotypien zwischen Phosphaten und SiO_2 -Modifikationen schon seit langem. SCHULZE (1934) zeigte, daß BPO_4 ein Tetraedergerüst des Cristobalit-Typs hat, STRADA (1934) publizierte dieselbe Beziehung für eine Modifikation des AlPO_4 und HUTTENLOCHER (1935) wies nach, daß die hexagonale Modifikation des AlPO_4 ein Tetraedergerüst des Quarz-Typs hat.

² Diese Arbeit gibt an, daß Zn im Kehoeit in Hohlräumen des Tetraedergerüsts sitzt. Nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand scheint jedoch der Einbau in das Gerüst nicht mit Sicherheit ausschließbar zu sein.

Bei den Alumophosphatgerüsten beobachtet man öfters, daß zwar vier O-Nachbarn der Al-Atome zugleich PO_4 -Gruppen angehören und so eine topologische Verknüpfung wie in einem Tetraedergerüst entsteht, daß die Al-Atome aber noch einen oder zwei zusätzliche Nachbarn haben, die nicht auch an P-Atome gebunden sind (BENNET et al., 1986; SMITH, 1988; RICHARDSON et al., 1989). Es liegen hier also zwar 4-verknüpfte dreidimensionale Verbände ("4-connected 3d nets") vor; die Koordinationszahl ist aber für einen Teil der Gerüstbestandteile größer als vier. Damit leiten sie zu den "heteropolyedrischen Gerüsten" über, die später behandelt werden.

Holooktaedrische Gerüststrukturen

Diese Gruppe von Gerüststrukturen tritt gegenüber den holotetraedrischen etwas an Bedeutung zurück. Unter den engmaschigen Typen mit Verknüpfung nur über Ecken gibt es einige mit zahlreichen Vertretern, vor allem den Perowskit-Typ, z.B. $\text{Ca}[\text{TiO}_3]$, und den Pyrochlor-Typ, z.B. $\text{CaNa}[\text{Nb}_2\text{O}_6]\text{F}$. Im Gegensatz zu den holotetraedrischen Gerüsten spielen bei den holooktaedrischen auch teilweise Verknüpfungen über Kanten eine größere Rolle. Ein einfacher Vertreter dafür ist das kubische $\text{K}[\text{SbO}_3]$ (SPIEGELBERG, 1940). In seinem Gerüst verknüpfen sich je zwei SbO_6 -Oktaeder über eine Kante formal zu Sb_2O_{10} -Dimeren und diese verbinden sich über die acht freien Ecken weiter zum $[\text{SbO}_3]^+$ -Gerüst. Die K^+ -Ionen sind in den Kanälen nur schwach gebunden und über ihren Ordnungszustand scheint keine Einigkeit zu herrschen. Einen analogen Aufbau haben $\text{K}[\text{BiO}_3]$ und "Wismutsäure" (ZEMANN, 1950; JANSEN, 1977) und $\text{Sr}[\text{IrO}_3]$, letzteres mit klarer Unordnung der Sr^{2+} -Ionen in den Kanälen (SCHMALLE et al., 1990).

Recht weitmaschige Oktaederverbände findet man z.B. auch in einem Teil der "Braunsteine", etwa im Hollandit mit der ungefähren Formel $\text{Ba}[\text{Mn}_8\text{O}_{16}]$. In diesem sind über Kanten verknüpfte Doppelbänder aus MnO_6 -Oktaedern so über die freien Ecken verbunden, daß ein System mit parallelen Kanälen entsteht, in denen die Ba^{2+} -Ionen, aber auch andere Kationen und H_2O -Moleküle sitzen (BYSTRÖM & BYSTRÖM, 1950; POST et al., 1982).

Heteropolyedrische Gerüststrukturen

Selbst wenn man sich, wie das hier exemplarisch geschehen soll, nur auf Oktaeder-Tetraeder-Verbände beschränkt, handelt es sich um eine recht umfangreiche Stoffgruppe. Typische Beispiele für neutrale Gerüste dieser Art bieten etwa die beiden Modifikationen des $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; in beiden ist jedes O-Atom an je ein oktaedrisch koordiniertes Fe-Atom und ein tetraedrisch koordiniertes S-Atom gebunden, wobei keine Kantenverknüpfung auftritt (MASSE et al., 1973; MOORE & ARAKI, 1974; CHRISTIDIS & RENTZEPERIS, 1975, 1976). Geladene Gerüste findet man etwa im Benitoit-Typ (z.B. Benitoit, $\text{Ba}[\text{Ti}(\text{Si}_3\text{O}_9)]$; ZACHARIASEN, 1930; FISCHER, 1969) und im Langbeinit-Typ (z.B. Langbeinit, $\text{K}_2[\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3]$; ZEMANN & ZEMANN, 1957; MEREITER, 1979); von beiden Typen gibt es zahlreiche Vertreter.

Ein charakteristisches Beispiel für weitmaschige Oktaeder-Tetraeder-Verbände liefert der Pharmakosiderit-Typ. Dem namengebenden, oft in grünen Kriställchen auftretenden Mineral wurde lange Zeit die Formel $\text{Fe}_3(\text{OH})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

zugeschrieben. Erst die Strukturbestimmung (ZEMANN, 1948; BUERGER et al., 1967) zeigte, daß ein $[Fe_4(OH)_4(AsO_4)_3]^-$ -Gerüst³ den Aufbau bestimmt (Abb. 1). In diesem sind immer vier $FeO_3(OH)_3$ -Oktaeder über jeweils drei OH-OH-Kanten zu einem Tetramer $Fe_4(OH)_4O_{12}$ verbunden. Die zwölf freien O-Atome dieses Tetramers sind zugleich O-Atome von AsO_4 -Tetraedern; so kann man sich das Tetraeder-Oktaeder-Gerüst veranschaulichen. Die Kanäle verlaufen parallel zu den Würfelkanten und enthalten einerseits die H_2O -Moleküle, andererseits zum Ladungsausgleich des Gerütes Kationen, wie K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Ag^+ (letzteres durch Kationenaustausch), aber formal auch H^+ , wobei dessen spezielle Funktion wohl meist unklar ist. Neben den Fe-As-Pharmakosideriten gibt es synthetisch und natürlich auch Al-As-Pharmakosiderite mit einem $[Al_4(OH)_4(AsO_4)_3]^-$ -Gerüst (HÄGELE & MACHATSCHKI, 1937; SCHMETZER et al., 1981). Bezuglich der Untersuchung der zeolithischen Eigenschaften sei besonders auf HEIDE (1928) und MUTTER et al. (1984) verwiesen.

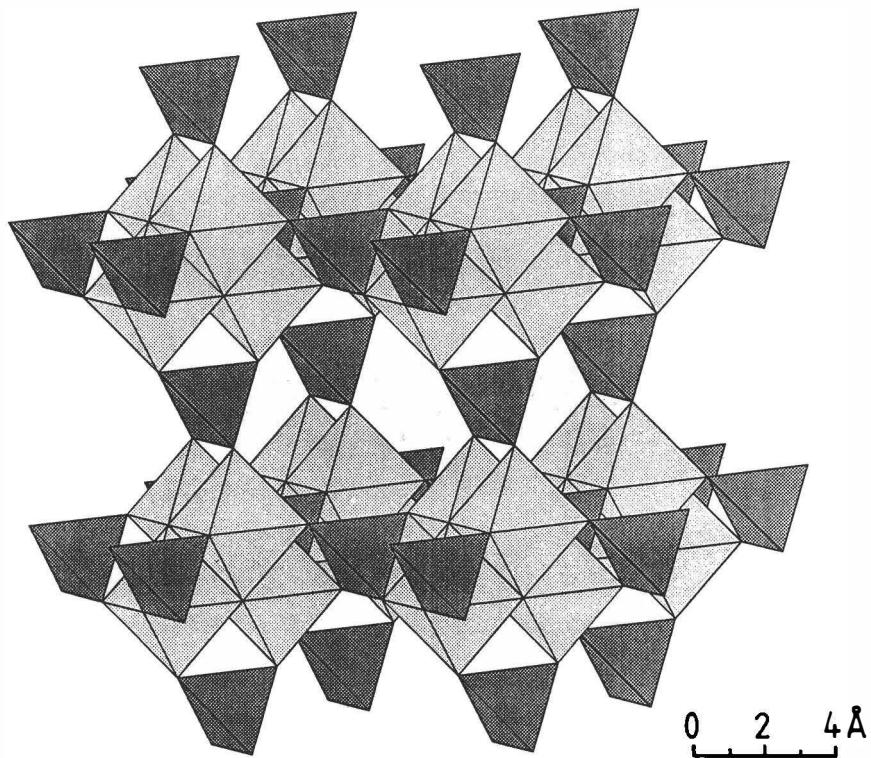


Abb. 1: Oktaeder-Tetraeder-Gerüst des Pharmakosiderit-Typs. Jene Oktaederecken, die nicht zugleich Tetraedern angehören, werden als bevorzugte Positionen für OH-Gruppen angesehen. Die Hohlräume und Kanäle beherbergen Alkali- und Erdalkali-Ionen, sowie H_2O -Moleküle.

³ Experimentelle Lokalisierungen der H-Atome fehlen in diesem Strukturtyp bisher fast vollständig. Der kristallchemischen Interpretation ist damit ein gewisser Spielraum gegeben.

Synthetisch kennt man auch Vertreter des Pharmakosiderit-Typs mit nur Ge-Atomen im Gerüst, sodaß dieses Element z.T. 6- und z.T. 4-Koordination hat (NOWOTNY & WITTMANN, 1954; WITTMANN, 1966; STURUA et al., 1978). In diesen kann das Ge bis etwa zur Hälfte durch Si ersetzt werden, wobei es sich nach Röntgen-Pulveruntersuchungen keineswegs nur auf die Tetraederlücken konzentriert (WITTMANN et al., 1959; WITTMANN, 1966). Vor kurzem wurde auch über die erfolgreiche Synthese von mikrokristallinem Ti-Si-Pharmakosiderit berichtet (CHAPMAN & ROE, 1990).

Hier ist ferner anzumerken, daß auch eine völlig OH- und H₂O-freie Verbindung des Pharmakosiderit-Typs bekannt ist, nämlich das Cs₃[Mo₄O₄(PO₄)₃], in welchem die Mo-Atome formal die Ladung +3,5 tragen (HAUSHALTER, 1987). Für weitere weitmaschige heteropolyedrische Gerüststrukturen sei z.B. auf SMITH (1988), CHAPMAN & ROE (1990) und z.T. auch auf HAWTHORNE (1990) verwiesen. Seiner ganz außergewöhnlich weiten Kanäle wegen sei jedoch der Kakoxen zumindest kurz erwähnt. Dieses hexagonale, immer in sehr feinen Nadeln auftretende basische, wasserhaltige Fe(III)-Phosphat hat nach der Strukturbestimmung von MOORE & SHEN (1983) Kanäle, die bezüglich der Atommittelpunkte ca. 17 Å weit sind.

Gerüste mit heteroatomaren Wänden

Wenn man von den gelegentlich an O-Atome des Gerüstes gebundenen H-Atomen absieht, waren in allen bisherigen Beispielen die Wände der Kanäle nur von einer einzigen Atomart, nämlich O-Atomen gebildet: es handelte sich um "isoatomare Wände". Man kennt aber auch Gerüststrukturen mit unterschiedlichen Atomen an den Wänden, also mit "heteroatomaren Wänden". Diese wurden bisher nur wenig untersucht; sie verdienen aber größeres wissenschaftliches Interesse.

Ein typisches Beispiel bietet der Zemannit (MANDARINO & WILLIAMS, 1961; MATZAT, 1967; MANDARINO et al., 1976; MILETICH, 1989). Die chemische Formel des Zn-Endgliedes lautet Na_xH_{2-x}[Zn₂(TeO₃)_y]yH₂O, x ≈ 2,0. In der Struktur sind je zwei ZnO₆-Oktaeder über eine Fläche zu einem Zn₂O₉-Dimer verbunden. Von den neun O-Atomen dieses Dimers gehören jene sechs, die nur an einziges Zn-Atom gebunden sind, zugleich zwei TeO₃-Pyramiden an und die drei restlichen, die an zwei Zn-Atome gebunden sind, nur einer. So entsteht ein System weitmaschiger, paralleler Kanäle (Abb. 2). Diese sind deshalb besonders bemerkenswert, weil ihre Wände nicht nur aus O-Atomen bestehen, sondern zu einem Viertel auch aus Te(IV)-Atomen, bzw. deren "freien Elektronenpaaren". Über die Mitte des Kanals gemessen ist der kleinste O-O-Abstand 8,0 Å und der kleinste Te-Te-Abstand 9,2 Å. Die Te-Atome liegen also um ca. 0,6 Å tiefer in der Wand als die O-Atome; sie sind jedoch gegen den Kanal hin nicht irgendwie abgeschirmt. Die Untersuchung der zeolithischen Eigenschaften dieser Substanz verspricht wissenschaftlich interessante Ergebnisse und wird durch die kürzlich erfolgte Synthese (MILETICH, 1989) ermöglicht.

Deutlich engere Kanäle hat das Tellurit-Mineral Denningit (MANDARINO et al., 1963; WALITZI, 1965) mit einem Te-Te-Abstand von 5,0 Å über die Kanalmitte. Damit ist aber der mögliche Minimalabstand wahrscheinlich noch nicht erreicht. Man berechnet nämlich aus den Strukturangaben von GAVARRI (1982) für NiSb₂O₄, daß dort in den engen Kanälen der diametrale Sb-Sb-Abstand nur 4,0 Å mißt, und da Sb(III) und

Te(IV) isoelektronisch sind, scheint für Te(IV) ein deutlich größerer Minimalabstand unwahrscheinlich zu sein.

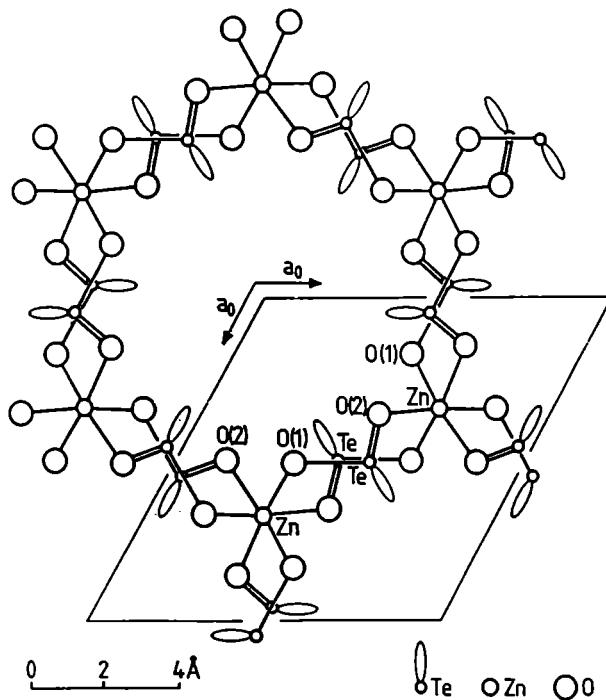


Abb. 2: Projektion des Zn-Zemannit-Gerüsts parallel zur sechszähligen Achse. Die "freien Elektronenpaare" des Te(IV) sind durch gestreckte Ellipsen angedeutet. Die Kanäle beherbergen Alkalionen, sowie H₂O-Moleküle.

Wegen des ähnlichen stereochemischen Verhaltens können weitmaschige Gerüststrukturen mit heteroatomaren Wänden auch bei Verbindungen von Se(IV), Sb(III), As(III), Pb(II), Sn(II), etc. auftreten. Nach Wissen des Autors ist aber zur Zeit der Zemannit das ausgeprägteste Beispiel.

Andere als O-Atome könnte man an Kanalwänden auch in den Karbonaten und Boraten mit ihren planaren CO₃- und BO₃-Komplexen erwarten, wenn diese parallel zur Wand liegen. Beispiele sind offenbar selten. Nach seiner Geometrie gehört der hexagonale Kambaldait hierher. Die Strukturbestimmung von ENGELHARDT et al. (1985) hat gezeigt, daß dieses Mineral ein [Ni₄(CO₃)₃(OH)₃]¹⁻-Gerüst besitzt. Die Wände der weiten Kanäle parallel zur c-Achse werden zum Teil von CO₃-Gruppen gebildet, deren Ebenen mit der Kanalwand einen Winkel von nur 18° bilden. In den Kanälen sind Na(H₂O)₆-Oktaeder über je zwei *trans*-Flächen zu einem "Stab" verknüpft. Die Atome dieser Stäbe zeigen keine statistische Publikationsbesetzung, sie haben aber höhere "Temperaturfaktoren" als jene des Gerüsts. Ob ihr Wasser ausgetrieben werden kann, ohne daß das Gerüst zusammenbricht, ist nicht bekannt.

Für das Cu(II) mit seiner starken Tendenz zu einer ungefähr planar quadratischen Sauerstoff-Koordination ist jedoch im Mixit-Typ ein schönes Beispiel für eine weitmaschige Gerüststruktur mit O- und Cu-Atomen an den Kanalwänden bekannt (HESS, 1983; ARUGA & NAKAI, 1985; MEREITER & PREISINGER, 1986). Im namengebenden Mixit hat das Gerüst die idealisierte Formel $[BiCu_6(OH)_6(AsO_4)_3]$ (Abb. 3). An den Wänden der Kanäle erstrecken sich parallel zur c-Achse $CuO(OH)$ -Bänder, in denen $CuO_2(OH)_2$ -Quadrat e (mit $Cu-O \approx 2,0 \text{ \AA}$) über je zwei *trans*-Kanten verknüpft sind. Gleichsam in die Wand hinein wird die Umgebung der Cu-Atome durch ein weiteres O-Atom im Abstand von $\approx 2,3 \text{ \AA}$ zu der verbreiteten (4+1)-Koordination ergänzt. Die Kanäle beherbergen pro sechs Cu-Atomen ungefähr drei H_2O -Moleküle, und zwar nach dem größeren Teil der Strukturuntersuchungen so, daß sie statistisch eine Punktlage besetzen, deren Abstand von den Cu-Atomen $\approx 3,0 \text{ \AA}$ ist. Dieser Befund und die Entwässerungsbeobachtungen von SCHRAUF (1880) deuten darauf hin, daß es sich um zeolithisches Wasser handelt, das sich bevorzugt an die Cu-Atome anlagert. Genauere physikalisch-chemische Untersuchungen werden auch hier erst nach der Synthese dieser seltenen Mineralien möglich sein.

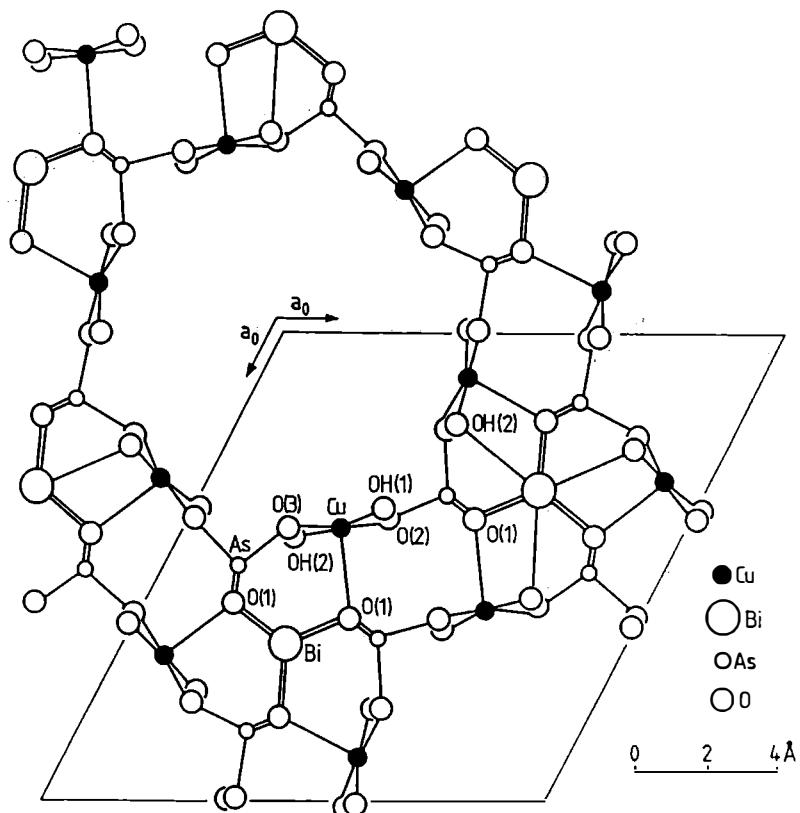


Abb. 3: Projektion des Mixit-Gerüsts parallel zur sechszähligen Achse. Die Kanäle beherbergen H_2O -Moleküle. Die Nummerierung der Atome entspricht HESS (1983).

Partiell findet man Ähnliches auch im Connellit, einem wasserhaltigen, basischen Cu(II)-Chlorid mit zusätzlich etwas SO_4^{2-} und NO_3^- . An den Kanalwänden des hier positiv geladenen Gerüstes liegen z.T. wieder Cu-Atome in quadratischer Umgebung und wieder wird die Koordination vom Kanal her durch ein H_2O -Molekül auf statistisch besetzter Punktlage mit einem großen Cu-O-Abstand ergänzt. Ferner beherbergen die Kanäle mit statistischer Punktlagenbesetzung die SO_4^- und NO_3^- -Gruppen, sowie einen Teil der Cl-Ionen (MCLEAN & ANTHONY, 1972).

Schlußbemerkungen

Damit sind jedoch die Beispiele gleichsam "exotischer" weitmaschiger Gerüste keineswegs erschöpft. So haben etwa die Millon'schen Base und ihre Salze, von denen der Mosesit ein mineralogischer Vertreter ist, weitmaschige $[\text{NHg}_2]^+$ -Gerüste, deren Geometrie dem idealen Hoch-Cristobalit entspricht (LIPSCOMB, 1951; SWITZER et al., 1953). Der Abstand vom Zentrum der Hohlräume zu den nächsten Atomen des Gerüstes, nämlich zwölf Hg-Atomen (!), beträgt fast 4,0 Å; die Tore zwischen den Kanälen haben einen Mittelpunktsabstand von 6,7 Å. Es ist also reichlich Platz für OH^- , Cl^- und/oder SO_4^{2-} zum Ladungsausgleich des Gerüstes, aber auch für H_2O -Moleküle, vorhanden. – Weitmaschige Sulfidstrukturen haben in den letzten Jahren größere Bedeutung gefunden. Ein jüngst entdecktes Beispiel dafür ist die monokline synthetische Phase $\text{N}(\text{CH}_3)_4[\text{Sb}_2\text{S}_5]$ (PARISE, 1991). Sie besitzt ein Gerüst aus verküpften SbS_4 -Gruppen, die ungefähr die Gestalt einer trigonalen Dipyramide haben, in der eine äquatoriale Ecke unbesetzt ist. In die Richtung zu dieser Ecke hin ist offenbar das "freie Elektronenpaar" des Sb(III) orientiert. Zwei Systeme von Kanälen, welche die Tetramethylammonium-Ionen beherbergen, schneiden einander rechtwinklig.

Weitmaschige Gerüststrukturen können also bezüglich Chemismus und Struktur von den Zeolithen *sensu stricto* sehr weit abweichen. Sie stellen ein in mehrerer Hinsicht reizvolles Forschungsgebiet dar, und die Mineralogie kann dazu charakteristische Beispiele beisteuern.

Literatur

- ARTIOLI, G., PLUTH, J.J., SMITH, J.V. (1984): Synthetic phosphorus-substituted analcime, $\text{Na}_{13}\text{Al}_{24}\text{Si}_{13}\text{P}_{11}\text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, with ordered Al and Si/P. - *Acta Cryst.*, **C40**, 214-217.
- ARUGA, A., NAKAI, I. (1985): Structure of Ca-rich agardite, $(\text{Ca}_{0.40}\text{Y}_{0.31}\text{Fe}_{0.09}\text{Ce}_{0.08}\text{La}_{0.04}\text{Nd}_{0.01})\text{Cu}_{8.19}[(\text{AsO}_4)_{2.42}(\text{HAsO}_4)_{0.49}](\text{OH})_{6.38} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. - *Acta Cryst.*, **C41**, 161-163.
- BAERLOCHER, C., MEIER, W.M. (1969): Synthese und Kristallstruktur von Tetramethylammonium-Sodalith. - *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1853-1860.
- BARRER, R.M. (1978): Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. - Academic Press: London - New York - San Francisco.
- BARRER, R.M. (1982): Hydrothermal chemistry of zeolites. - Academic Press: London - New York.

- BENNETT, J.M., DYTRYCH, W.J., PLUTH, J.J., RICHARDSON, J.W.jr., SMITH, J.V. (1986): Structural features of aluminophosphate materials with Al/P = 1. - *Zeolites*, 6, 349-359.
- BRECK, D.W. (1974): Zeolite molecular sieves. - John Wiley & Sons: New York - London - Sydney - Toronto.
- BUERGER, M.J., DOLLASE, W.A., GARAYCOCHEA-WITTKE, I. (1967): The structure and composition of the mineral pharmacosiderite. - *Z. Kristallogr.*, 125, 92-108.
- BYSTRÖM, A., BYSTRÖM, A.M. (1950): The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and $\alpha\text{-MnO}_2$. - *Acta Cryst.*, 3, 146-154.
- CHAPMAN, D.M., ROE, A.L. (1990): Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titanium-silicate materials. - *Zeolites*, 10, 730-737.
- CHRISTIDIS, P.C., RENTZEPERIS, P.J. (1975): The crystal structure of monoclinic $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. - *Z. Kristallogr.*, 141, 233-245.
- CHRISTIDIS, P.C., RENTZEPERIS, P.J. (1976): The crystal structure of rhombohedral $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. - *Z. Kristallogr.*, 144, 341-352.
- DEPMEIER, W. (1988): Aluminate sodalites - a family with strained structures and ferroic phase transitions. - *Phys. Chem. Minerals*, 15, 419-426.
- DUNN, P.J., APPLEMAN, D.E. (1977): Perhamite, a new calcium aluminium silico-phosphate mineral, and a re-examination of viséite. - *Mineral. Mag.*, 41, 437-442.
- ENGELHARDT, L.M., HALL, S.R., WHITE, A.H. (1985): Crystal structure of kambaldite, $\text{Na}_2\text{Ni}_8(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. - *Amer. Mineral.*, 70, 423-427.
- FISCHER, K. (1969): Verfeinerung der Kristallstruktur von Benitoit $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$. - *Z. Kristallogr.*, 129, 222-243.
- FLANIGEN, E.M., LOK, B.M., PATTON, R.L., WILSON, S.T. (1986): Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table. - *Pure & Appl. Chem.*, 58, 1351-1358.
- GAVARRI, J.R. (1982): Évolution structurale d'oxydes isomorphes MeX_2O_4 : Relation entre dilatation, vibrations et rigidité. - *J. Solid State Chem.*, 43, 12-28.
- GIES, H. (1983): Studies on clathrasils. III. Crystal structure of melanophlogite, a natural clathrate compound of silica. - *Z. Kristallogr.*, 164, 247-257.
- GIES, H. (1986): Studies on clathrasils. IX. Crystal structure of deca-dodecasil 3R, the missing link between zeolites and clathrasils. - *Z. Kristallogr.*, 175, 93-104.
- GIUSEPPETTI, G., TADINI, C. (1973): Refinement of the crystal structure of beryllonite, NaBePO_4 . - *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 20, 1-12.
- GOLOVASTIKOV, N.I. (1962): The crystal structure of beryllonite (NaBePO_4). - Sov. Physics-Crystallography, 6, 733-739.
- GOTTARDI, G., GALLI, E. (1985): Natural zeolites. - Springer-Verlag: Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo.
- HÄGELE, G., MACHATSCHKI, F. (1937): Synthese des Alumopharmakosiderits; Formel und Struktur des Pharmakosiderits. - *Fortschr. d. Mineralogie, Kristallogr. u. Petrogr.*, 21, 77-78.
- HAN, S., SMITH, J.V., PLUTH, J.J., RICHARDSON, J.W.jr. (1990): Crystal structure of MAPO-20 sodalite: theoretical analysis of three-color ordering of Mg, Al and P in a sodalite unit. - *Eur. J. Mineral.*, 2, 787-798.
- HARVEY, G. (1988): The synthesis and structure of beryllophosphate-H: a new open-framework zeolite. - *Z. Kristallogr.*, 182, 123-124.
- HARVEY, G., MEIER, W.M. (1989): The synthesis of beryllophosphate zeolites. - In: JACOBS, P.A. & VAN SANTEL, R.A. (Edts.): "Zeolites: facts, figures, future". Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam.

- HASHA, D., DE SALDARRIAGA, L.S., SALDARRIAGA, C., HATHAWAY, P.E., COX, D.F., DAVIS, M.E. (1988): Studies of silicoaluminophosphates with the sodalite structure. - J. Amer. Chem. Soc., 1988, 2127-2135.
- HAUSHALTER, R.C. (1987): $\text{Mo}_4\text{O}_4^{8+}$ cubes in $\text{Cs}_3\text{Mo}_4\text{P}_3\text{O}_{16}$. - J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1987, 1566-1568.
- HAWTHORNE, F.C. (1990): Structural hierarchy in $M^{[6]}T^{[4]}O_n$ minerals. - Z. Kristallogr., 192, 1-52.
- HEIDE, F. (1928): Über eine hydrothermale Paragenesis von Quarz und Arsenmineralien im veränderten Quarzporphyr vom Saubach i.V. und über einige Eigenschaften des Pharmakosiderits und des Symplesits. - Z. Kristallogr., 67, 33-90.
- HESS, H. (1983): Die Kristallstruktur des Chlorotils, $\text{SECu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SE = seltene Erdmetalle). - Neues Jb. Miner. Mh., 1983, 385-392.
- HIGHCOCK, R.M., SMITH, G.W., WOOD, D. (1985): Structure of the new zeolite theta-1 determined from X-ray powder data. - Acta Cryst., C41, 1391-1394.
- HUTTENLOCHER, H.F. (1935): Kristallstruktur des Aluminiumorthophosphates AlPO_4 . - Z. Kristallogr., 90, 508-516.
- JACOBS, P.A., MARTENS, J.A., Edts. (1987): Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites. - Elsevier Science Publishers: Amsterdam.
- JACOBS, P.A., VAN SANTEN, R.A., Edts. (1989): Zeolites: facts, figures, future. - Elsevier Science Publishers: Amsterdam.
- JANSEN, M. (1977): Darstellung von wasserfreiem KBiO_3 . - Z. Naturforschung, 32b, 1340-1341.
- KAMB, B. (1965): A clathrate crystalline form of silica. - Science, 148, 232-234.
- LIEBAU, F. (1983): Zeolites and clathrasils - two distinct classes of framework silicates. - Zeolites, 3, 191-193.
- LIPSCOMB, W.N. (1951): The structure of Millon's base and its salts. - Acta Cryst., 4, 156-158.
- LOEWENSTEIN, W. (1954): The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. - Amer. Mineral., 39, 92-96.
- MANDARINO, J.A., WILLIAMS, S.J. (1961): Five new minerals from Moctezuma, Sonora, Mexico. - Science, 133, 2017.
- MANDARINO, J.A., WILLIAMS, S.J., MITCHELL, R.S. (1963): Denningite, a new tellurite mineral from Moctezuma, Sonora, Mexico. - Canad. Mineral., 7, 443-452.
- MANDARINO, J.A., MATZAT, E., WILLIAMS, J.A. (1976): Zemannite, a zinc tellurite from Moctezuma, Sonora, Mexico. - Canad. Mineral., 14, 387-390.
- MASSE, R., GUILTEL, J.-C., PERRET, R. (1973): Structure cristalline de la variété rhomboédrique du sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. - Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 96, 346-349.
- MATZAT, E. (1967): Die Kristallstruktur eines unbenannten, zeolithartigen Telluritminerals, $\{(Zn,Fe)_2[\text{TeO}_3]_3\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. - Tschermaks Min. Petr. Mitt., 12, 108-117.
- McCONNELL, D. (1952): Viséite, a zeolite with the analcime structure and containing linked SiO_4 , PO_4 and H_xO_4 groups. - Amer. Mineral., 37, 609-617.
- McCONNELL, D., FOREMAN, D.W.jr (1974): The structure of kehoeite. - Canad. Mineral., 12, 352-353.
- MCLEAN, W.J., ANTHONY, J.W. (1972): The disordered "zeolite like" structure of connellite. - Amer. Mineral., 57, 426-438.

- MEIER, W.M., OLSON, D.H. (1978): Atlas of zeolite structure types. - Juris Druck, Zürich, and Polycrystal Book Service, Pittsburgh, USA.
- MEREITER, K. (1979): Refinement of the crystal structure of langbeinite, $K_2Mg_2(SO_4)_3$. - Neues Jb. Mineral. Mh., 1979, 182-188.
- MEREITER, K., PREISINGER, A. (1986): Kristallstrukturdaten der Wismutminerale Atelestit, Mixit und Pucherit. - Österr. Akad. Wiss., Math.-naturwiss.Kl., Anzeiger 123, 79-81.
- MERLINO, S. (1990): Lovdarite, $K_4Na_{12}(Be_8Si_{28}O_{72}) \cdot 18H_2O$, a zeolite-like mineral: structural features and OD character. - Eur. J. Mineral., 2, 809-817.
- MLETICH, R. (1989): Synthese des Zn-Endgliedes des Zemannits, $Zn_2[TeO_3]_3Na_xH_{2-x}yH_2O$ ($x \approx 2$). - Österr. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl., Anzeiger 126, 77-79.
- MOORE, P.B., ARAKI, T. (1974): Structural hierarchies among minerals containing octahedrally coordinating oxygen. III. The crystal structure of monoclinic ferric sulfate, $Fe_2(SO_4)_3$, and some intriguing topological questions. - Neues Jb. Mineral., Abh. 121, 208-228.
- MOORE, P.B., SHEN, J. (1983): An X-ray structural study of cacoxenite, a mineral phosphate. - Nature, 306, 356-358.
- MUMPTON, F.A., Ed. (1977): Mineralogy and geology of natural zeolites. - Mineral. Soc. America, Short Course Notes, Vol. 4.
- MUTTER, G., EYSEL, W., GREIS, O., SCHMETZER, K. (1984): Crystal chemistry of natural and ion-exchanged pharmacosiderites. - Neues Jb. Mineral., Monatsh. 1984, 183-192.
- NOWOTNY, H., WITTMANN, A. (1954): Zeolithische Alkaligermanate. - Monatsh. Chemie, 85, 558-574.
- PARISE, J.B. (1991): An antimony sulfide with a two-dimensional, intersecting system of channels. - Science, 251, 293-294.
- PEACOR, D.R., ROUSE, R.C., AHN, J.-H. (1987): Crystal structure of tiptopite, a framework beryllophosphate isotypic with basic cancrinitite. - Amer. Mineral., 72, 816-820.
- POST, J.E., VON DREELE, R.B., BUSECK, P.R. (1982): Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite. - Acta Cryst., B38, 1056-1065.
- RICHARDSON, J.W.jr., PLUTH, J.J., SMITH, J.V., DYDRYCH, W.J., BIBBY, D.M. (1988): Conformation of ethylene glycol and phase change in silica sodalite. - J. Phys. Chem., 92, 243-247.
- RICHARDSON, J.W.jr., PLUTH, J.J., SMITH, J.V. (1989): Microporous alumino-phosphate AlPO₄-22: a framework topology with two new building units, and encapsulated phosphate. - Naturwissenschaften, 76, 467-469.
- ROUSE, R.C., PEACOR, D.R., MERLINO, S. (1989): Crystal structure of pahasapaita, a beryllophosphate mineral with a distorted zeolite rho framework. - Amer. Mineral., 74, 1195-1202.
- SAHL, K. (1980): Refinement of the crystal structure of bicchulite, $Ca_2[Al_2SiO_6](OH)_2$. - Z. Kristallogr., 152, 13-21.
- SAHL, K., CHATTERJEE, N.D. (1977): The crystal structure of bicchulite, $Ca_2[Al_2SiO_6](OH)_2$. - Z. Kristallogr., 146, 35-41.
- SCHMALLE, H., GURTNER, C., OSWALD, H.R., RELLER, A. (1990): The crystal structure of SrIrO₃. - Z. Kristallogr., 191, 239-247.

- SCHMETZER, K., HORN, W., BANK, H. (1981): Alumopharmakosiderit, $KAl_4[(OH)_4(AsO_4)_3] \cdot 5H_2O$, ein neues Mineral. - Neues Jb. Mineral., Monatsh. 1981, 97-102.
- SCHNERING, H.G. VON, HOPPE, R., ZEMANN, J. (1960): Die Kristallstruktur des $BaZnO_2$. - Z. anorg. allg. Chem., 305, 241-254.
- SCHRAUF, A. (1880): Ueber Arsenate von Joachimsthal. - Z. Krystallogr. u. Mineral., 4, 277-285.
- SCHULZE, G.E.R. (1934): Die Kristallstruktur von BPO_4 und $BAsO_4$. - Z. Phys. Chem. (B), 24, 215-240.
- SMITH, J.V. (1988): Topochemistry of zeolites and related materials. I. Topology and geometry. - Chem. Rev., 88, 149-182.
- SPIEGELBERG, P. (1940): X-ray studies on potassium antimonates. - Arkiv Kemi etc. 14 A, No. 5.
- SPITSBERGEN, U. (1960): The crystal structures of $BaZnO_2$, $BaCoO_2$ and $BaMnO_2$. - Acta Cryst., 13, 197-198.
- STRADA, M. (1934): La struttura cristallina di alcuni fosfati i arseniati di metalli trivalenti. I. Fosfato e arseniato di aluminio. - Gazz. chim. Ital., 64, 653-662.
- STURUA, G.I., BELOKONEVA, E.L., SIMONOV, M.A., BELOV, N.V. (1978): Die Kristallstruktur des Ge-Zeoliths $K(H_3O)_3[Ge_7O_{16}] = KH_3[Ge_7O_{16}] \cdot 3H_2O$. - Dokl. Akad. Nauk SSSR, 242, 1078-1081 (Russisch).
- SWITZER, G., FOSHAG, W.F., MURATA, K.J., FAHEY, J.J. (1953): Re-examination of mosesite. - Amer. Mineral., 38, 1225-1234.
- WALITZI, E.M. (1965): Die Kristallstruktur von Denningit, $(Mn,Ca,Zn)Te_2O_5$. Ein Beispiel für die Koordination um vierwertiges Tellur. - Tschermaks Min. Petr. Mitt., 10, 241-255.
- WILSON, S.T., LOK, B.M., MESSINA, C.A., CANNAN, T.R., FLANIGEN, E.M. (1982): Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. - J. Amer. Chem. Soc., 104, 1146-1147.
- WITTMANN, A. (1966): Beiträge zur Strukturchemie der Germanate. - Fortschr. d. Mineralogie, 43, 230-272.
- WITTMANN, A., NOWOTNY, H., MÜNSTER, N. (1959): Untersuchungen an zeolithischen Germanaten. - Monatsh. Chemie, 90, 7-14.
- ZACHARIASEN, W.H. (1930): The crystal structure of benitoite, $BaTiSi_3O_9$. - Z. Kristallogr., 74, 139-146.
- ZEMANN, J. (1948): Formel und Strukturtyp des Pharmakosiderits. - Tschermaks Min. Petr. Mitt., 1, 1-13.
- ZEMANN, J. (1950): Beiträge zur Kristallchemie des Wismuts. - Tschermaks Min. Petr. Mitt., 1, 361-377.
- ZEMANN, A., ZEMANN, J. (1957): Die Kristallstruktur von Langbeinit, $K_2Mg_2(SO_4)_3$. - Acta Cryst., 10, 409-413.