

## Kristallstruktur und Phasenumwandlung von Betain-Borat, $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{B}(\text{OH})_3$

Erich Zobetz\* und Anton Preisinger

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie, Technische Universität Wien,  
A-1060 Wien, Österreich

### Crystal Structure and Phase Transition of Betaine-Borate, $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{B}(\text{OH})_3$

**Summary.** Betaine borate undergoes a phase transition of strongly second order at 142.5 K. Crystals below this temperature belong to the ferroelastic Aizu species  $\text{mmmF}2/\text{m}$ . The crystal structures of both phases have been determined. Paraelastic phase:  $\text{Pm}\bar{c}n$ ,  $a = 7.769(1)$ ,  $b = 9.873(2)$ ,  $c = 11.974(2) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $R = 0.041$  for 519 unique observed reflections. Ferroelastic phase:  $\text{P}2_1/\text{c}$ ,  $a = 7.615(5)$ ,  $b = 9.872(3)$ ,  $c = 11.947(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.98(8)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $T = 130 \text{ K}$ ,  $R = 0.083$  for 507 unique observed reflections. In both structures the betaine molecules are connected to  $\text{B}(\text{OH})_3$ -groups via hydrogen bonds to form chains running parallel  $[001]$ . These chains are associated to each other by van der Waals forces.

**Keywords.** Betaine borate; Crystal structure; Ferroelastic phase transition.

### Einleitung

Betain-Borat,  $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{B}(\text{OH})_3$ , gehört zur Gruppe von Verbindungen, die aus einer Aminosäure und einer anorganischen Komponente bestehen. Interesse hervorgerufen hat diese Stoffgruppe wegen der Vielfalt der Phasenumwandlungen. Zentimetergroße Betain-Borat-Kristalle von optischer Qualität wurden von Schmiedek [1] aus wässrigen Lösungen durch temperaturkontrolliertes Verdunsten bei 310 K erhalten und kristallographisch sowie optisch charakterisiert. Die aus Gründen der Symmetrie rein ferroelastische Phasenumwandlung vom Typ  $\text{mmmF}2/\text{m}$  [2, 3] bei 142.5 K sowie das druck- und temperaturabhängige Verhalten der elastischen, thermischen und dielektrischen Konstanten wurden von Haussühl [4] und Haussühl et al. [5] beschrieben.

### Experimentelles

Für die Kristallstrukturbestimmung [6] beider Phasen wurde ein  $0.2 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}^3$  großes Bruchstück eines zentimetergroßen optisch homogenen Einkristalls verwendet. Die Messung der Röntgenreflexe erfolgt auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW1100,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $2\Theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ). Alle Strukturrechnungen erfolgten mit dem Programmsystem SHELX-76 [7]. Die Streukurven neutraler Atome sowie die Korrekturterme für anomale Dispersion wurden den „International Tables for X-Ray Crystallography“ [8] entnommen. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung und Strukturbestimmung sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

**Tabelle 1.** Kristallographische Daten von Betain-Borat sowie Angaben zur Messung und Strukturbestimmung

	Paraelastische Phase	Ferroelastische Phase
Raumgruppentyp	Pmcn	P2 <sub>1</sub> /c
$M_r$	178.98	178.98
$a$ [Å]	7.769(1)	7.615(5)
$b$	9.873(2)	9.872(3)
$c$	11.974(2)	11.947(5)
$\beta$ [°]	90	92.98(8)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; $Z$	918.5(3); 4	897.1(8); 4
$D_x$ ; $D_m$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.295; 1.292 [1]	1.325
$T$ [K]	293	130
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	0.73	0.75
Wellenlänge [Å]	0.71069	0.71069
Meßbereich ( $\omega/2$ $\Theta$ -scan)	2–25°	2–25°
Scan-Weite [°]	1.2	2
Scan-Geschwindigkeit [°min <sup>-1</sup> ]	1	4
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	519	507
$R$ ; $R_w$	0.041; 0.041	0.083; 0.087
$\bar{B}$ [Å <sup>2</sup> ]	6.1	2.3

Paraelastische Phase: 1838 Intensitäten ( $\pm h$ ,  $+k$ ,  $+l$ ) wurden im  $\omega/2$   $\Theta$ -scan vermessen. Nach jeder Stunde wurden drei Referenzreflexe gemessen. Deren Konstanz zeigte weder eine Instabilität der Meßeinrichtung noch einen Zerfall des Kristalls an. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisations-effekte korrigiert. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ( $\mu = 0.73 \text{ cm}^{-1}$ ). Nach Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.020$ ) verblieben 870, von denen 519 mit  $I > 3\sigma(I)$  als beobachtet gewertet wurden.

Ferroelastische Phase: Durch einen gekühlten Stickstoffgasstrom, der auf den Kristall gerichtet war, wurde eine Temperatur von 130 K erreicht. Es wurden 1759 Reflexe ( $+h$ ,  $+k$ ,  $\pm l$ ) im  $\omega/2$   $\Theta$ -scan bestimmt. Die Intensitäten dreier Referenzreflexe wurden alle zwei Stunden gemessen und zeigten keinen Zerfall des Kristalls an. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisations-effekte, jedoch nicht für Absorption ( $\mu = 0.75 \text{ cm}^{-1}$ ) korrigiert. Der Übergang in die ferroelastische Phase [4] verursacht eine Verzwillingung mit der Zwillingsene (001). Aufgrund der Metrik kommt es für Reflexe mit den Indizes ( $\pm 6n, k, l$ ) der einen Zwillingsdomäne zu einer beinahe vollständigen Überlagerung mit den Reflexen ( $\pm 6n, -k, n-l$ ) der anderen Zwillingsdomäne. Da die Abweichung des Winkels  $\beta$  von 90° nur gering ist, kommt es auch für Reflexe mit  $(h \bmod 6) = \pm 1$  zu nicht mehr auflösbaren Überlagerungen verzwillingungsbedingt benachbarter Reflexe. Aus diesen Gründen wurden mit Ausnahme der Reflexe ( $6n, 0, l$ ) mit  $l = 2n$  (diese koinzidieren nur mit den raumgruppenbedingt ausgelöschten Reflexen ( $6n, 0, 1-l$ ) der anderen Domäne) alle Reflexe mit  $(h \bmod 6) = 0, \pm 1$  für die Strukturrechnungen nicht berücksichtigt. Für die reziproke Netzebene ( $0kl$ ) kommt es zur Koinzidenz symmetrieäquivalenter Reflexe. Diese wurden den Reflexen mit  $h < > 0$  mit Hilfe eines Skalenfaktors angeglichen. Im Zuge der Strukturverfeinerung konnte das Verhältnis der Volumina der beiden Domänen zu 1.1 berechnet werden. Von den 1019 verbliebenen Reflexen wurden 507 mit  $I > 3\sigma(I)$  als beobachtet gewertet.

Die Gitterparameter beider Phasen wurden aus 25 genau vermessenen Reflexen bestimmt.

**Tabelle 2.** Ortsparameter und Temperaturkoeffizienten von Betain-Borat; Standardabweichungen in Klammern

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> [Å <sup>2</sup> ]
Paraelastische Phase (Raumgruppentyp Pmcn)				
N	0.25	0.2950(3)	0.4735(2)	0.048(2) <sup>a</sup>
C(1)	0.25	0.3991(4)	0.5645(4)	0.071(3) <sup>a</sup>
H(11)	0.25	0.4992	0.5281	0.083(8)
H(12)	0.1365	0.3866	0.6156	0.083(8)
C(2)	0.25	0.1569(3)	0.5292(3)	0.057(3) <sup>a</sup>
H(2)	0.1365	0.1510	0.5810	0.081(9)
C(3)	0.25	0.0330(4)	0.4525(3)	0.056(3) <sup>a</sup>
C(4)	0.0934(4)	0.3132(3)	0.4025(2)	0.063(2) <sup>a</sup>
H(41)	0.0828	0.2358	0.3391	0.095(6)
H(42)	0.1051	0.4112	0.3631	0.095(6)
H(43)	−0.0202	0.3116	0.4545	0.095(6)
O(1)	0.25	0.0435(3)	0.3504(2)	0.072(2) <sup>a</sup>
O(2)	0.25	−0.0756(2)	0.5073(2)	0.085(3) <sup>a</sup>
B	0.25	0.8042(4)	0.7874(4)	0.044(3) <sup>a</sup>
O(3)	0.25	0.6872(3)	0.7294(4)	0.062(2) <sup>a</sup>
O(4)	0.25	0.9241(3)	0.7341(2)	0.075(2) <sup>a</sup>
O(5)	0.25	0.8109(3)	0.8998(2)	0.077(2) <sup>a</sup>
H(6)	0.25	0.616(5)	0.774(3)	0.082(10)
H(7)	0.25	0.916(4)	0.658(4)	0.082(10)
H(8)	0.25	0.747(5)	0.929(4)	0.082(10)
Ferroelastische Phase (Raumgruppentyp P2 <sub>1</sub> /c)				
N	0.2482(5)	0.2963(3)	0.4733(3)	0.017(2) <sup>b</sup>
C(1)	0.2449(7)	0.3998(4)	0.5635(4)	0.027(2) <sup>b</sup>
H(11)	0.2354	0.4967	0.5217	0.028(7)
H(12)	0.1287	0.3834	0.6098	0.028(7)
H(13)	0.3596	0.3988	0.6206	0.028(7)
C(2)	0.2544(7)	0.1590(4)	0.5295(3)	0.021(2) <sup>b</sup>
H(21)	0.1396	0.1533	0.5787	0.027(8)
H(22)	0.3714	0.1580	0.5295	0.027(8)
C(3)	0.2568(6)	0.0337(4)	0.4530(3)	0.021(2) <sup>b</sup>
C(4)	0.0875(5)	0.3130(4)	0.3977(3)	0.022(2) <sup>b</sup>
H(41)	0.0736	0.2319	0.3372	0.046(9)
H(42)	0.0956	0.4097	0.3543	0.046(9)
H(43)	−0.0250	0.3139	0.4492	0.046(9)
C(5)	0.4099(6)	0.3158(5)	0.4057(4)	0.027(2) <sup>b</sup>
H(51)	0.4234	0.2385	0.3428	0.024(7)
H(52)	0.4091	0.4144	0.3664	0.024(7)
H(53)	0.5189	0.3096	0.4670	0.024(7)
O(1)	0.2575(4)	0.0447(3)	0.3496(2)	0.025(2) <sup>b</sup>
O(2)	0.2574(5)	−0.0760(3)	0.5083(2)	0.032(2) <sup>b</sup>
B	0.2492(6)	0.8047(4)	0.7879(3)	0.016(2) <sup>b</sup>
O(3)	0.2702(4)	0.6871(3)	0.7298(2)	0.020(2) <sup>b</sup>
O(4)	0.2438(5)	0.9262(3)	0.7344(2)	0.027(2) <sup>b</sup>
O(5)	0.2278(5)	0.8085(3)	0.9010(2)	0.029(2) <sup>b</sup>
H(6)	0.283(6)	0.620(4)	0.775(3)	0.04(1)
H(7)	0.261(5)	0.915(4)	0.652(3)	0.04(1)
H(8)	0.234(11)	0.708(8)	0.941(6)	0.04(1)

$$^a U_{\text{eq}} = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3$$

$$^b U_{\text{eq}} = (U_{11} + U_{33} + U_{22} \sin^2 \beta + 2U_{13} \cos \beta)/3 \sin^2 \beta$$

### Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Paraelastische Phase: Die Lagen aller Nichtwasserstoffatome konnten mit Hilfe direkter Methoden gefunden werden. Die Lageparameter der Wasserstoffatome der  $B(OH)_3$ -Gruppe waren nach Verfeinerung der Koordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome einer Differenz-Fouriersynthese zu entnehmen. Unter Verwendung eines „riding models“ ( $C-H = 1.08 \text{ \AA}$ ,  $H-C-H = 109.5^\circ$ ) wurden die Ortskoordinaten der Wasserstoffatome der  $CH_2$ - und der  $CH_3$ -Gruppen festgelegt. Die abschließende Verfeinerung mit isotropen thermischen Parametern für alle Wasserstoffatome ergab  $R = 0.041$  und  $R_w = 0.041$  [ $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.00021 F^2)$ ].

Ferroelastische Phase: Für die Verfeinerung der Struktur wurde von den Atomlagen der Raumtemperaturphase ausgegangen. Die Rechnungen erfolgten wie oben beschrieben und ergaben  $R = 0.083$  und  $R_w = 0.087$  [ $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.00879 F^2)$ ].

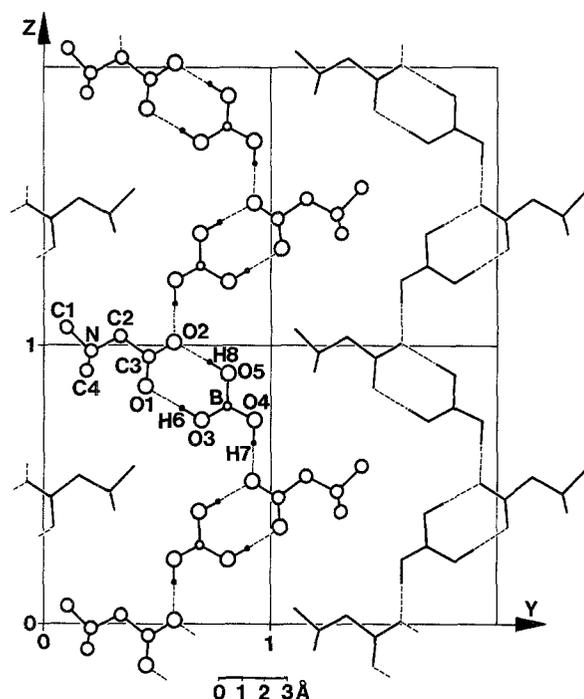
Ortsparameter und Temperaturkoeffizienten beider Strukturen sind in Tabelle 2 angeführt. Wichtige Abstände und Winkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt.  $F_0 - F_c$ -Listen sowie Tabellen der anisotropen Temperaturparameter können beim erstgenannten Autor angefordert werden.

### Ergebnisse und Diskussion

In beiden Phasen sind die Betain-Moleküle über Wasserstoffbrücken mit den Borat-Gruppen in Form von Zig-Zag-Ketten parallel  $[001]$  verbunden (Abb. 1). Diese Ketten sind in Schichten parallel  $(100)$  angeordnet und in Richtung  $[100]$  über Van-der-Waals-Kräfte miteinander verknüpft. Mit diesem strukturellen Befund stehen die Morphologie (dicke Platten begrenzt von den Formen  $\{100\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{011\}$  und  $\{110\}$ ) und die ausgezeichnete Spaltbarkeit nach  $(100)$  in guter Übereinstimmung [1, 4].

In der paraelastischen Phase sind sowohl Betain-Moleküle als auch Borat-Gruppen symmetriebedingt planar. Auffallendes Merkmal sind jedoch die großen  $U_{11}$ -Koeffizienten aller auf der Symmetrieebene befindlichen Atome. Diese Koeffizienten entsprechen Auslenkungen aus der Spiegelebene von  $0.25 \text{ \AA}$  für N bis  $0.42 \text{ \AA}$  für O(2). Die ferroelastische Phase kristallisiert in  $P2_1/c$ , einer maximalen translationengleichen Untergruppe von  $Pm\bar{c}n$ . In dieser sind die Betain-Moleküle, die senkrecht zur Kettenrichtung  $[001]$  stehen, an den Carboxylenden mit einem Neigungswinkel von ungefähr  $1.5^\circ$  aus der Ebene  $(100)$  gehoben. Es erscheint daher plausibel, die relativ starken Auslenkungen in der paraelastischen Phase durch statische Unordnung zu erklären.

Nach Aizu [2, 3] ist jede Phasenumwandlung in einem Kristall, die eine Änderung der Punktgruppensymmetrie zur Folge hat, eine mögliche ferroische Umwandlung, da sie verschiedene Orientierungen des Gitters, und folglich auch Domänenstruktur, ermöglicht. Ob nun diese Domänen eines z. B. ferroelastischen Kristalls durch mechanischen Streß auch wirklich umgeklappt werden können, ist nur von untergeordneter Bedeutung. Im Gegensatz dazu fordert Abrahams [9] von einem ferroelastischen Kristall nicht nur die Fähigkeit des Umklappens der Domänen, sondern auch die Reproduzierbarkeit dieses Vorgangs. Das ferroelastische Phänomen läßt sich für Betain-Borat nach Abrahams und Keve [10] quantitativ durch die Verschiebungsbeträge der Atome bei der Transformation von der einen (I) in die andere (II) der beiden Orientierungen des Gitters beschreiben. Innerhalb der asymmetrischen Einheit kann die Lage des Atoms  $i$  mit der des Atoms  $j$  der gleichen Atomsorte mit der Gleichung  $\mathbf{x}_i = \mathbf{F}\mathbf{x}_j + \mathbf{A}_{ij}$  in Beziehung gesetzt werden, wobei  $\mathbf{F}$  eine pseudosymmetrische Operation der Kristallstruktur,



**Abb. 1.** Darstellung von Betain-Borat-Ketten in der Höhe  $x = 1/4$  im orthorhombischen Betain-Borat; Projektion auf (100)

und  $\Delta_{ij}$  den Verschiebungsvektor der Atome  $i$  und  $j$  bei der ferroelastischen Reaktion darstellt.  $|\Delta_{ij}|$  ist nach Guimaraes [11] im allgemeinen kleiner  $1 \text{ \AA}$ . Verwendet man die absoluten Orthogonalkoordinaten der Atome,

$$X_i = a(x_i - 1/4) \sin \beta,$$

und

$$Y_i = by_i,$$

$$Z_i = cz_i + a(x_i - 1/4) \cos \beta,$$

so ist  $F$  im Falle von Betain-Borat die Transformation von  $X_i$  in  $-X_i$ . Die Verschiebungsbeträge  $\Delta$  sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Von Aizu [3] wird in Analogie zur spontanen Magnetisierung und Polarisation in ferromagnetischen beziehungsweise ferroelektrischen Kristallen die Größe der spontanen Spannung  $\varepsilon_s = (\sum_{ij} \varepsilon_{ij}^2)^{1/2}$  als Maß für die Ferroelastizität vorgeschlagen;  $\varepsilon_{ij}$  ist ein Element des spontanen Spannungstensors  $\varepsilon = \varepsilon(\text{I}) - [\varepsilon(\text{I}) + \varepsilon(\text{II})]/2$ , wobei  $\varepsilon(\text{I})$  und  $\varepsilon(\text{II})$  die linearen Lagrangeschen Spannungstensoren [12] der beiden Orientierungen I und II sind. Die Symmetrioperation  $F$  bewirkt  $\varepsilon_{ii}(\text{I}) = \varepsilon_{ii}(\text{II})$  und  $\varepsilon_{ij}(\text{I}) = -\varepsilon_{ij}(\text{II})$ . Unter der gerechtfertigten Annahme, daß sich bei der Phasenumwandlung im wesentlichen nur der Winkel  $\beta$  ändert, erhält man in einfacher Weise für Betain-Borat  $\varepsilon_s = |\cos \beta|/\sqrt{2} = 0.037$ .

Abstände und Winkel in beiden Phasen entsprechen den zu erwartenden Werten [13—16], vor allem wenn man berücksichtigt, daß die Abstände der paraelastischen Phase nicht für thermische Bewegung korrigiert sind, und daher um ungefähr 1% zu klein erscheinen [17]. Auch in der Tieftemperaturphase ist die Borat-Gruppe als planar zu bezeichnen (Auslenkung des Boratoms aus der Ebene der drei Sauerstoffatome  $0.010 \text{ \AA}$ ). Etwas deutlicher hingegen ist die Aplanarität des Betain-Moleküls

**Tabelle 3.** Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in den Strukturen von Betain-Borat; Standardabweichungen in Klammern

	Paraelastische Phase	Ferroelastische Phase
<b>Betain-Molekül</b>		
N—C(1)	1.498(4)	1.486(5)
—C(2)	1.518(4)	1.512(5)
—C(4)	1.495(3) 2 ×	1.492(5)
—C(5)		1.520(5)
C(2)—C(3)	1.530(5)	1.539(5)
C(3)—O(1)	1.227(4)	1.240(5)
—O(2)	1.257(4)	1.268(5)
C(1)—N—C(2)	107.3(2)	107.2(3)
—C(4)	109.3(2) 2 ×	108.6(3)
—C(5)		110.1(3)
C(2)—N—C(4)	109.3(2) 2 ×	111.9(3)
—C(5)		110.0(3)
C(4)—N—C(4)	108.9(2)	
—C(5)		109.1(3)
N—C(2)—C(3)	117.0(2)	117.3(3)
C(2)—C(3)—O(1)	122.1(2)	121.5(3)
—O(2)	111.6(2)	112.1(3)
O(1)—C(3)—O(2)	126.3(2)	126.4(3)
<b>Borat-Gruppe</b>		
B—O(3)	1.348(5)	1.367(5)
—O(4)	1.345(5)	1.359(5)
—O(5)	1.348(5)	1.370(5)
O(3)—H(6)	0.88(4)	0.86(4)
O(4)—H(7)	0.92(4)	1.01(4)
O(5)—H(8)	0.72(4)	1.10(8)
O(3)—B—O(4)	120.7(3)	120.8(4)
—O(5)	123.8(3)	123.3(4)
O(4)—B—O(5)	115.5(3)	116.0(4)
<b>Wasserstoffbrücken</b>		
O(3)—O(1)	2.700(3)	2.704(4)
O(4)—O(2)	2.716(3)	2.709(4)
O(5)—O(2)	2.656(3)	2.633(4)
O(3)—H(6)—O(1)	173(1)	164(1)
O(4)—H(7)—O(2)	172(1)	168(1)
O(5)—H(8)—O(2)	180(1)	173(2)

mit maximalen Auslenkungen von 0.018 für C(2) und  $-0.011 \text{\AA}$  für O(2) aus der Least-Squares-Ebene des Betain-Moleküls. In den Carboxyl-Gruppen beider Phasen sind der etwas größere Abstand C(3)—O(2) und die deutliche Asymmetrie der Winkel um C(3) als Folge der stärkeren Wasserstoffbrücken am O(2) zu betrachten [18, 19].

**Tabelle 4.** Atomare Verschiebungsbeträge  $\Delta$ , die durch das ferroelastische Umklappen der beiden möglichen Orientierungen I und II entstehen

I	II	$\Delta$ [Å]
N	→ N	0.027
C(1)	→ C(1)	0.078
C(2)	→ C(2)	0.067
C(3)	→ C(3)	0.103
C(4)	→ C(5)	0.226
C(5)	→ C(4)	0.226
O(1)	→ O(1)	0.114
O(2)	→ O(2)	0.113
B	→ B	0.012
O(3)	→ O(3)	0.307
O(4)	→ O(4)	0.094
O(5)	→ O(5)	0.338
Mittelwert		0.142

## Dank

Die vorliegende Arbeit wurde durch den Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung mit dem Projekt Nr. 2178 unterstützt. Rechenzeit wurde vom EDV-Zentrum der Universität und der Technischen Universität Wien zur Verfügung gestellt. Unser ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. S. Haussühl für die Überlassung der Kristalle von Betain-Borat.

## Literatur

- [1] Schmiedek W. (1979) Diplomarbeit. Universität Köln
- [2] Aizu K. (1969) *J. Phys. Soc. Japan* **27**: 1171
- [3] Aizu K. (1970) *J. Phys. Soc. Japan* **28**: 706
- [4] Haussühl S. (1984) *Solid State Commun.* **50**: 63
- [5] Haussühl P., Preu P., Dörffel M. (1985) *Z. Kristallogr.* **170**: 67
- [6] Zobetz E., Preisinger A. (1985) Ninth European Crystallographic Meeting, Torino, Abstracts, Vol. I, p. 297
- [7] Sheldrick G. M. (1976) SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination. University of Cambridge, Cambridge
- [8] Ibers J. A., Hamilton W. C. (eds.) (1974) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV. Kynoch Press, Birmingham
- [9] Abrahams S. C. (1971) *Mater. Res. Bull.* **6**: 881
- [10] Abrahams S. C., Keve E. T. (1971) *Ferroelectrics* **2**: 129
- [11] Guimaraes D. M. C. (1979) *Acta Cryst.* **A35**: 108
- [12] Schlenker J. L., Gibbs G. V., Boisen M. B. jr. (1978) *Acta Cryst.* **B34**: 52
- [13] Schildkamp W., Schäfer G., Spilker J. (1984) *Z. Kristallogr.* **168**: 187
- [14] Schildkamp W., Spilker J. (1984) *Z. Kristallogr.* **168**: 159
- [15] Fischer M. S., Templeton D. H., Zalkin A. (1970) *Acta Cryst.* **B26**: 1392

- [16] Zobetz E. (1982) Z. Kristallogr. **160**: 81
- [17] Cruickshank D. W. J. (1957) Acta Cryst. **10**: 504
- [18] Ichikawa M. (1979) J. Cryst. Mol. Struct. **9**: 87
- [19] Eichhorn K. (1984) Z. Kristallogr. **169**: 313

*Eingegangen 24. November 1988. Angenommen 12. Dezember 1988*