

EIN VERGLEICH VON ERGEBNISSEN ROUTINEMÄSSIGER STRUKTURBESTIMMUNGEN
MITTELS RÖNTGEN- BZW. NEUTRONEN-EINKRISTALLDATEN AM BEISPIEL DER
TRONA, Na₃H[CO₃]₂·2H₂O

von

F. Pertlik +)

(eingelangt am 11. November 1985)

Vorwort

Trona, Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O (Formel nach STRUNZ, 1970: Na₃H[CO₃]₂·2H₂O), ist sowohl als Mineral als auch künstlich in Kristallen bis zu mehreren Zentimetern Kantenlänge bekannt. Die Trona kristallisiert in der Kristallklasse monoklin prismatisch. Bezüglich einer ausführlichen morphologischen Beschreibung dieses Minerals sei auf PABST (1959) verwiesen. Im Gegensatz zur konventionellen Aufstellung in Raumgruppe C2/c, wurde von diesem Autor allerdings eine kristallographische Aufstellung entsprechend Raumgruppe I2/c gewählt, wobei für die Transformation gilt:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad C 2/c \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad I 2/c$$

Für die hier vorliegende Arbeit wurde die Kristallstruktur der Trona anhand von Röntgen-Einkristalldaten aus zwei Gründen untersucht:

Es sollte ein Beitrag zur Beantwortung der Frage werden, wie groß die Unterschiede interatomarer Abstände und Bindungswinkel sind, wenn diese einerseits mittels Neutronen-, andererseits mittels Röntgenbeugung im Routinebetrieb bestimmt werden. Für die Trona war anzunehmen, daß für die Atome Na der Schwerpunkt des Atomkerns (bestimmbar durch Neutronenbeugung) mit dem Schwerpunkt der Elektronenhülle (bestimmbar durch Röntgenbeugung) praktisch zusammenfällt. Während also für die Atome Na eine praktisch kugelsymmetrische Elektronenhülle zu erwarten war, sollten die Atome H eine extrem starke Polarisation zeigen.

Weiters sollte geklärt werden, ob im Fall der Trona eine Wasserstoffposition, die nur zu 50 % besetzt ist, bei einer routinemäßigen Strukturuntersuchung mittels Röntgendaten belegt werden kann. Eine Voraussetzung dafür war sicherlich, daß in dieser Verbindung die Ordnungszahlen aller Atome ≤ 11 sind und damit auch eine geringe Absorption für Röntgenstrahlung gegeben war.

Eine genaue Strukturbestimmung der Trona mittels Neutronendaten lag bereits vor (CHOI und MIGHELL, 1982). Alle Angaben bezüglich der Strukturparameter sowie der interatomaren Abstände und Bindungswinkel für die Neutronenuntersuchung beziehen sich auf diese Arbeit. Obwohl CHOI und MIGHELL (1982) eine sehr sorgfältige Strukturanalyse anhand von dreidimensionalen Neutronendaten geben, erwähnen sie leider nicht die Herkunft des untersuchten Kristalls. An dieser Stelle seien auch ältere Arbeiten bezüglich der Kristallstruktur der Trona erwähnt: BROWN et al. (1949; Röntgendaten, künstliche Kristalle); BACON und CURRY (1956; Neutronendaten, natürliche Kristalle ohne Angabe des Fundortes) und CANDLIN (1956; Röntgendaten, künstliche Kristalle).

+) Anschrift des Verfassers:

Univ.-Doz. Dr. Franz Pertlik

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien

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

Experimentelles

Das hier zur Verfügung stehende Untersuchungsmaterial stammt vom Searles Lake, Kalifornien, USA., und wurde von der Smithsonian Institution, Inv. Nr. B 19042, leihweise zur Bearbeitung überlassen. Dreidimensionale Röntgendaten wurden an einem prismatischen, nach $[010]$ gestreckten Kristall ermittelt. Der Kristall hatte etwa die Dimensionen $0,1 \times 0,5 \times 0,1 \text{ mm}^3$ und zeigt die vermeßbaren Flächenformen $\{100\}$ und $\{001\}$ sowie untergeordnet noch $\{101\}$. Weitere Flächenformen waren nicht eindeutig indizierbar.

Die Röntgendaten wurden an einem Vierkreisdiffraktometer der Fa. STOE & CIE, Darmstadt, BRD, im Routinebetrieb gemessen. Die gesamte Meßzeit (1031 Reflexe) betrug 40 Stunden, wobei für jeden Reflex 100 Meßpunkte im $2\theta/\omega$ -Scan mit einer Meßzeit von je 0,5 sec. bis 1,5 sec. und eine Schrittweite von $0,01^\circ$ vorgegeben wurden. Jeweils 3 Referenzreflexe wurden alle 120 Minuten gemessen, um etwaige Intensitätsschwankungen korrigieren zu können. Die unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) gemessenen Intensitäten wurden sodann für Absorptionseffekte $[\mu(\text{MoK}\alpha) = 11,35 \text{ cm}^{-1}]$ entsprechend der Kristallgestalt, sowie für Lorentz- und Polarisierungseffekte, entsprechend der Aufnahmegeometrie, korrigiert.

Um einen besseren Vergleich mit den Ergebnissen der Neutronenbeugung (CHOI und MIGHELL, 1982) ziehen zu können, wurde ein ähnlich großer Datensatz für die Strukturberechnungen mit Röntgendaten verwendet. Ausgehend von den Ortskoordinaten dieser Autoren wurden, neben den Atomparametern, auch die anisotropen Temperaturparameter (H-Atome nur isotrop) verfeinert. Die Streukurven sowie die Terme für die anormale Dispersion wurden den "International Tables for X-ray Crystallography" (1974) entnommen. Die sekundäre isotrope Extinktion wurde entsprechend der von ZACHARIASEN (1967) vorgeschlagenen Korrektur berücksichtigt. Für das Atom H3, welches nach der Neutronenstrukturbestimmung auf zwei über ein Symmetriezentrum gekoppelte Positionen aufgespalten ist, wurde auch während der vorliegenden Verfeinerung die Besetzung auf 0,5 festgesetzt und seine Ortsparameter sowie sein isotroper Temperaturparameter variiert. Neben den Gitterkonstanten sind die R-Werte der Röntgenverfeinerung jenen der Neutronenverfeinerung in Tabelle 1 gegenübergestellt. Die Gitterparameter der Röntgenverfeinerung wurden dabei aus 26 beidseitig gemessenen 2θ -Werten ermittelt. In Tabelle 2 sind die Strukturparameter aller Atome für die Röntgenverfeinerung angeführt.

Tabelle 1: Gegenüberstellung von Gittermetrik, Meßbereich und R-Werten für Neutronen- bzw. Röntgendaten für das Mineral Trona. Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen in Klammern. Raumgruppe $C 2/c - C_{2h}$ (Nr. 15).

Neutronendaten (nach CHOI & MIGHELL, 1982)		Röntgendaten (diese Arbeit)
20,36(2)	a $[\text{Å}]$	20,4218(9)
3,48(1)	b $[\text{Å}]$	3,4913(2)
10,29(1)	c $[\text{Å}]$	10,3326(6)
106,48(1)	β °	106,452(4)
0,68	Meßbereich $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} [\text{Å}^{-1}]$	0,70
932	gemessene, symmetrieunabhängige Reflexe	1031
754	davon Reflexe mit $I > 2\delta_I$	859
0,040	R-Wert	0,031
0,029	R_w -Wert	0,024

Tabelle 2: Ortsparameter und anisotrope Temperaturparameter der Trona als Ergebnis der Strukturbestimmung mittels Röntgendaten. Raumgruppe C 2/c - C_{2h}^2 (Nr. 15). Das Atom Na1 besetzt die Punktlage 4e, alle anderen Atome 8f. Der Besetzungsfaktor beträgt für das H3-Atom 0,5, für alle anderen Atome 1,0. Standardabweichungen in runden Klammern.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}/U_{iso}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na1	0	.7464(2)	1/4	.0231(4)	.0211(4)	.0213(4)	0	.0083(3)	0
Na2	.15066(3)	.1645(2)	.42589(6)	.0285(3)	.0262(3)	.0232(3)	-.0038(2)	.0107(2)	-.0021(2)
C	.09305(6)	.2653(3)	.10352(13)	.0177(6)	.0155(6)	.0160(6)	.0036(5)	.0052(5)	.0017(4)
O1	.15114(5)	.3995(3)	.10203(10)	.0174(5)	.0298(5)	.0216(5)	-.0028(4)	.0073(4)	.0020(4)
O2	.05439(5)	.1310(3)	.98804(10)	.0195(5)	.0314(6)	.0159(5)	-.0021(4)	.0054(4)	-.0029(4)
O3	.07240(5)	.2533(3)	.20763(10)	.0203(5)	.0248(5)	.0161(4)	-.0015(4)	.0084(4)	-.0011(4)
Ow	.21205(6)	.6646(3)	.35445(12)	.0250(6)	.0377(6)	.0231(5)	-.0077(5)	.0085(5)	-.0045(4)
H1	.194(1)	.612(6)	.269(2)	.044(6)					
H2	.248(1)	.724(6)	.362(2)	.051(7)					
H3	.022(1)	.035(9)	.996(4)	.017(9)					

$$ATF = \exp\left[-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* h_i h_j\right]$$

Tabelle 3: Interatomare Abstände (\AA), unterstrichen, Bindungswinkel ($^\circ$) und Ligand-Ligand-Abstände (\AA) in den Koordinationsfiguren der Trona. Die Standardabweichungen sind in den Na-O- und C-O-Abständen $\leq 0,001 \text{\AA}$, in den O-O-Abständen $\leq 0,002 \text{\AA}$ und in den Bindungswinkeln $\leq 0,05^\circ$. Da die rechnerisch ermittelbaren Standardabweichungen der H-Atome keine Signifikanz besitzen, sind sie nicht angegeben.

Na1	O2	O2'	O3	O3'	O3''	O3'''	Na2	O1	O1'	O2	O3	O _w	O _w
O2	<u>2,433</u>	4,790	3,528	3,103	3,709	3,307	O1	<u>2,370</u>	3,491	3,240	4,117	3,153	4,535
O2'	159,74	<u>2,433</u>	3,709	3,307	3,528	3,103	O1	<u>87,25</u>	<u>2,680</u>	2,203	4,547	4,868	3,153
O3	94,04	100,54	<u>2,389</u>	3,491	3,313	4,813	O2	84,19	50,53	<u>2,461</u>	3,307	4,744	3,911
O3'	79,41	85,81	<u>92,99</u>	<u>2,424</u>	4,813	3,313	O3	119,89	127,58	<u>86,00</u>	<u>2,386</u>	3,170	3,494
O3''	100,54	94,04	87,79	179,22	<u>2,389</u>	3,491	O _w	83,07	147,89	156,39	<u>83,26</u>	<u>2,385</u>	3,491
O3'''	85,81	79,41	179,22	86,23	<u>92,99</u>	<u>2,424</u>	O _w	145,02	76,78	107,63	94,16	<u>94,10</u>	<u>2,385</u>
O1	Na2	Na2'	C	H1	H2	O2	Na1	Na2	C	H3			
Na2	<u>2,370</u>	3,491	3,153	3,49	3,33	Na1	<u>2,433</u>	3,425	3,609	2,57			
Na2'	<u>87,25</u>	<u>2,680</u>	2,868	4,35	2,89	Na2	<u>88,83</u>	<u>2,461</u>	2,868	3,00			
C	116,24	<u>85,06</u>	<u>1,280</u>	2,58	3,17	C	146,98	<u>93,83</u>	<u>1,317</u>	1,76			
H1	110,9	146,8	<u>109,1</u>	<u>1,86</u>	2,45	H3	91,1	128,6	<u>112,1</u>	<u>0,77</u>			
H2	96,6	73,5	139,8	<u>76,9</u>	<u>2,08</u>								
O3	Na1	Na1'	Na2	C	O _w	Na2	Na2'	H1	H2	C	O1	O2	O3
Na1	<u>2,389</u>	3,491	3,705	3,217	Na2	<u>2,385</u>	3,491	2,58	2,99	O1	<u>1,280</u>	2,203	2,243
Na1'	<u>92,99</u>	<u>2,424</u>	3,425	3,288	Na2'	<u>94,10</u>	<u>2,385</u>	2,82	2,74	O2	<u>116,08</u>	<u>1,317</u>	2,234
Na2	101,77	<u>90,81</u>	<u>2,386</u>	3,222	H1	92,6	<u>110,7</u>	<u>0,87</u>	1,31	O3	123,85	<u>120,07</u>	<u>1,262</u>
C	120,36	123,11	120,91	<u>1,262</u>	H2	139,2	110,8	107,1	<u>0,75</u>				

Diskussion

In Tabelle 3 sind die interatomaren Abstände, die Bindungswinkel in den einzelnen Koordinationsfiguren, sowie die Ligand-Ligand-Abstände in diesen für die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zusammengefaßt.

Die Unterschiede zwischen den Ortsparametern, errechnet anhand der Röntgendaten, und jenen Ortsparametern, die aus der Strukturanalyse mit Neutronendaten erhalten wurden, betragen im Mittel $0,005 \text{ \AA}$ (ohne Berücksichtigung der H-Atome). Die Standardabweichungen der Ortsparameter betragen dabei für die Strukturverfeinerung mittels Neutronenstrahlung $0,002 \text{ \AA}$ und für jene mit Röntgenstrahlung $0,001 \text{ \AA}$ (wieder ohne H-Atome). Zu erwähnen ist, daß der größte Unterschied für das Atom O_W mit $0,008 \text{ \AA}$ auftritt.

Ein Vergleich der interatomaren Abstände zeigt, daß für die Neutronen- bzw. Röntgenstrukturanalysen Unterschiede in den Kation-Sauerstoffabständen (ohne H-Atom) von maximal $0,017 \text{ \AA}$ ($Na2-O1$) und in den Bindungswinkeln von maximal $0,4^\circ$ auftreten.

Die größten Differenzen traten, wie zu erwarten war, in der Lokalisation der H-Atome auf, und damit auch in den O-H-Abständen. Die in Tabelle 3 angegebenen O-H-Abstände der Röntgendaten sind alle kleiner als die mit Neutronendaten bestimmten O-H-Abstände [$O_W-H1 = 0,972(3) \text{ \AA}$; $O_W-H2 = 0,961(2) \text{ \AA}$; $O2-H3 = 1,128(5) \text{ \AA}$]. Diese scheinbare Verkürzung der O-H-Abstände in Strukturanalysen mit Röntgendaten im Vergleich mit solchen, basierend auf Neutronendaten, ist durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons des H-Atoms bedingt (Polarisierung der Elektronenhülle in Richtung auf das Donator-Sauerstoffatom). Der wahre Fehler für die O-H-Abstände ist daher wesentlich größer als der anhand von Röntgendaten rechnerisch ermittelte (vgl. BAUER, 1970, 1972).

Interessant ist der Vergleich der C-O-Bindungslängen bei Verfeinerung mit Röntgen- bzw. Neutronendaten (hier als $(C-O)_R$ bzw. $(C-O)_N$ bezeichnet). Für die Trona betragen die $(C-O)_R$ -Bindungslängen $1,262(11) \text{ \AA}$, $1,280(1) \text{ \AA}$ und $1,317(1) \text{ \AA}$ und sind damit im Mittel um $0,005 \text{ \AA}$ länger als die Werte für $(C-O)_N$ mit $1,262(1) \text{ \AA}$, $1,272(1) \text{ \AA}$ und $1,309(1) \text{ \AA}$. Diese Unterschiede sind hier zwar sehr gering, aber für zwei der C-O-Bindungslängen innerhalb der CO_3 -Gruppe als durchaus signifikant zu erachten. Lediglich die C-O-Bindung zu jenem O-Atom, das zusätzlich nur an Na-Atome gebunden ist und nicht an den Wasserstoffbrücken beteiligt ist, wie die beiden anderen, zeigt praktisch die gleiche Bindungslänge sowohl für die Röntgen- wie auch für die Neutronendaten. Zu bemerken ist weiters, daß die Unterschiede in den einzelnen C-O-Bindungslängen mit Anzahl und Abstand der Liganden am jeweiligen O-Atom korrelierbar sind.

Ein ähnlicher Trend in den Unterschieden für die C-O-Bindungslängen bei Röntgen- bzw. Neutronendaten konnte in letzter Zeit auch bei Strukturuntersuchungen von einigen anderen Karbonaten beobachtet werden: Dolomit, $CaMg(CO_3)_2$ (EFFENBERGER et al., 1983) und Aragonit, $CaCO_3$ (JAROSCH und HEGGER, 1985). Die rechnerisch ermittelten $(C-O)_N$ -Abstände sind hier im Mittel um $0,0041 \text{ \AA}$ bzw. um $0,003 \text{ \AA}$ kürzer als die $(C-O)_R$ -Abstände.

Als mögliche Ursache dieser Unterschiede muß die Polarisierbarkeit des Sauerstoffatoms angesehen werden. Wie mittels einer Elektronendichteuntersuchung am Dolomit (EFFENBERGER et al., 1983) gezeigt werden konnte, tritt ein Maximum in der Restdichte einerseits auf der C-O-Bindung auf, andererseits liegen zwei weitere Maxima in den Bereichen der "freien Elektronenpaare" des O-Atoms. Da die beiden letztgenannten dem O-Atom näher liegen, kann angenommen werden, daß diese für die scheinbare Verschiebung des Schwerpunkts der Elektronenhülle gegenüber jenem des Atomkerns verantwortlich sind. Das Maximum in der Restdichte, das entlang der C-O-Bindung beobachtet wurde, ist zwar weitaus höher, allerdings auch besser lokalisiert und weiter vom Sauerstoffatom entfernt als die beiden anderen, sodaß es offensichtlich für die Strukturverfeinerung mit Röntgendaten einen weitaus geringeren Einfluß hat.

Zu erwähnen ist noch die Aplanarität der Karbonatgruppe, d.h. der Normalabstand des C-Atoms von jener Ebene, die durch die drei O-Atome definiert ist. Im Fall der Strukturanalyse mit Neutronendaten beträgt dieser Wert 0,0073 Å, wird jedoch von CHOI und MIGHELL (1982) fälschlich mit 0,005 Å angegeben. Im Fall der Röntgenstrukturanalyse beträgt der Wert 0,0053 Å. In beiden Fällen ist die Richtung dieser Abweichung gleich (siehe Abbildung 1). Diese Richtung entspricht den von ZEMANN (1981) aufgestellten kristallchemischen Regeln, die für Strukturen mit nicht symmetriebedingt planaren XO₃-Gruppen (X = B, C und N) empirisch gefunden wurden (vgl. auch ZOBETZ, 1982; JAROSCH und ZEMANN, 1983; EFFENBERGER et al 1983; HEISS und ZEMANN, 1985).

Wie bereits die Strukturuntersuchung mit Neutronendaten gezeigt hat, besitzt das Atom H3 eine dynamische Unordnung, d.h. seine rechnerisch ermittelten Positionen sind jeweils nur zu 50 % besetzt. Diese Aufspaltung in zwei durch ein Symmetriezentrum ineinander überführbare Positionen beträgt bei der Strukturberechnung mit Neutronendaten 0,211(9) Å, und somit wird der Abstand O2-H3 = 1,128(5) Å; mit Röntgendaten betragen diese Werte 0,95(4) Å bzw. 0,77(3) Å. In beiden Strukturuntersuchungen zeigt sich übereinstimmend, daß der Winkel am H3-Atom zwischen Akzeptor- und Donatorsauerstoffatom, jeweils ein O2-Atom, praktisch gestreckt ist: O2-H3...O2' = 178,5(7)° (für die Neutronendaten) bzw. 174(2)° (für die Röntgendaten).

Die Na-O-Abstände in den NaO₆-Polyedern entsprechen sehr gut der allgemeinen kristallchemischen Erfahrung (vgl. COCCO et al., 1972). Es ist jedoch zu bemerken, daß das Atom Na1 eine nur gering verzerrte oktaedrische Koordination durch Sauerstoffatome besitzt, während das Atom Na2 eine Koordinationsfigur aufweist, die bereits von BROWN et al. (1949) als leicht verzerrtes trigonales Prisma beschrieben wurde.

Die Verknüpfung der einzelnen Koordinationspolyeder in der Kristallstruktur der Trona zeigt Abbildung 1. Daraus ist auch die sehr gute Spaltbarkeit parallel (100) zu erkennen, da in dieser Richtung die Struktur nur durch die Wasserstoffbrückenbindungen O_w-H2...O1 verknüpft wird.

Schlußbemerkung

Auch die routinemäßige Strukturuntersuchung mit Röntgen- bzw. Neutronendaten läßt somit durchaus auch die Belegung von kleinen Unterschieden in den Atompositionen unter speziellen Bedingungen zu, die auf der jeweiligen Strahlungsart und den daraus resultierenden andersartigen Wechselwirkungen mit der Materie beruht. Es konnte gezeigt werden, daß auch Wasserstoffatome, deren Position nur zu 50 % besetzt ist, unter diesen günstigen Bedingungen bei Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen belegbar sind.

Dank

Herrn Prof. Dr. J. Zemann danke ich für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Das Untersuchungsmaterial wurde freundlicherweise von Dr. Pete J. Dunn (Smithsonian Institution, Washington, U.S.A.) zur Verfügung gestellt.

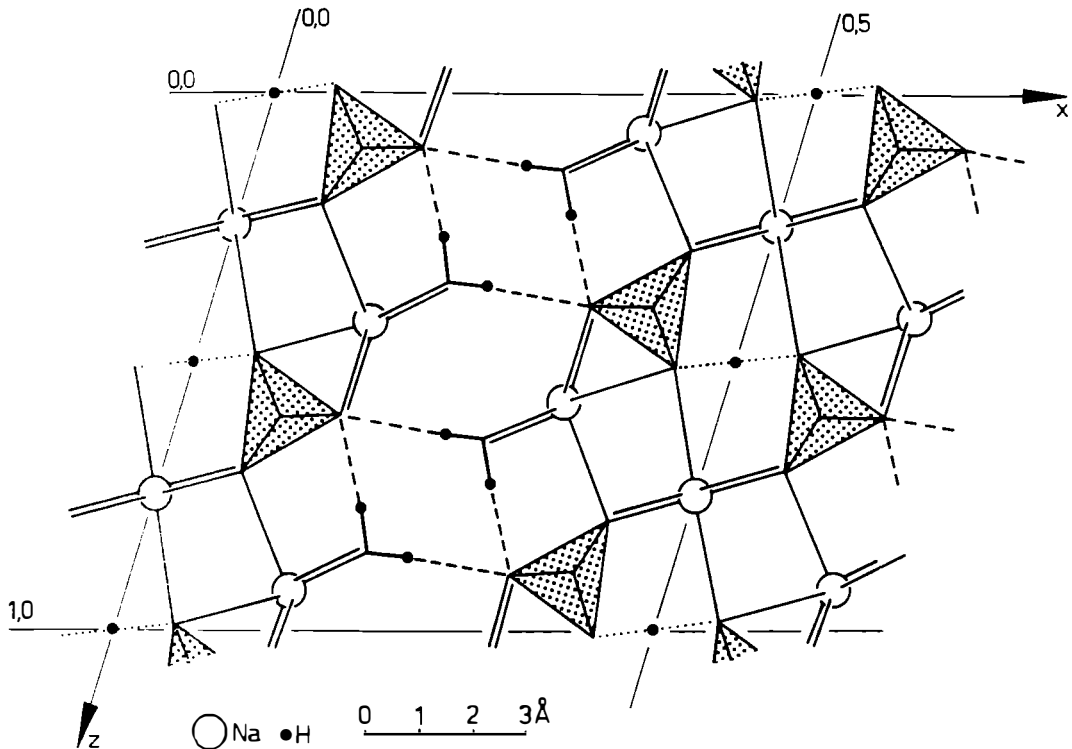


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur des Minerals Trona parallel $[010]$. Die Wasserstoffatome der H-Brücke zwischen jeweils zwei Karbonatgruppen sind willkürlich, ohne Berücksichtigung der Aufspaltung dieser Punktlage, am Symmetriezentrum eingezeichnet. Die Wasserstoffbrücken, die vom H_2O -Molekül ausgehen, sind gestrichelt, jene zwischen den Atomen O2 (Wasserstoffatom H3) ist gepunktet dargestellt. Zur Aplanarität der CO_3 -Gruppe: Das C-Atom mit den Koordinaten $x/a \sim 0,09$ und $z/c \sim 0,10$ ist aus der durch die drei O-Atome definierten Ebene um $0,0053 \text{ \AA}$ in Richtung der positiven y-Achse (Rechtssystem!) verschoben.

Literatur

- BACON, G.E. & CURRY, N.A. (1956): A neutron-diffraction study of sodium sesquicarbonate. - *Acta Cryst.* 9, 82-85.
- BAUR, W.H. (1970): Hydrogen. 1-A, Crystal chemistry. In: *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/1 (K.-H. WEDEPOHL, ed.) Berlin-Heidelberg-New York: Springer.
- BAUR, W.H. (1972): Prediction of hydrogen bonds and hydrogen atom positions in crystalline solids. - *Acta Cryst.* B28, 1456-1465.
- BROWN, C.J., PEISER, H.S & TURNER-JONES, A. (1949): The crystal structure of sodium sesquicarbonate. - *Acta Cryst.* 2, 167-174.
- CANDLIN, R. (1956): Thermal changes in the structure of sodium sesquicarbonate. - *Acta Cryst.* 9, 545-554.
- CHOI, C.S. & MIGHELL, A.D. (1982): Neutron diffraction study of sodium sesquicarbonatedihydrate. - *Acta Cryst.* B38, 2874-2876.
- COCCO, G., FANFANI, L. & ZANAZZI, P.F. (1972): Sodium. 11-A, Crystal Chemistry. In: *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/1 (K.-H. WEDEPOHL, ed.) Berlin-Heidelberg-New York: Springer.
- EFFENBERGER, H., KIRFEL, A. & WILL, G. (1983): Untersuchungen zur Elektronendichteverteilung im Dolomit, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. - *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 31, 151-164.
- HEISS, G. & ZEMANN, J. (1985): Elektrostatische Berechnungen an Karbonaten mit aplanaren Karbonatgruppen. - *Z. Krist.* 171, 81-86.
- "INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY" (1974): Revised and supplementary Tables, Vol. IV (J.A. IBERS & W.C. HAMILTON, eds.) Birmingham: The Kynoch Press.
- JAROSCH, D. & ZEMANN, J. (1983): On the aplanarity of the nitrate group in inorganic crystals. - *Monatsh. Chem.* 114, 267-272.
- JAROSCH, D. & HEGER, G. (1985): Neutron diffraction refinement of the crystal structure of aragonite. - *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* (im Druck).
- PABST, A. (1959): On the hydrates of sodium carbonate, a correction, and the crystallography of trona. - *Am. Mineral.* 44, 274-281.
- ZACHARIASEN, W.H. (1967): A general theory of X-ray diffraction in crystals. *Acta Cryst.* 23, 558-564.
- ZEMANN, J. (1981): Zur Stereochemie der Karbonate. - *Fortschr. Mineral.* 59, 95-116.
- ZOBETZ, E. (1982): Ober die Gestalt von BO_3 -Gruppen. - *Z. Krist.* 160, 81-92.