

Die Hydrate von *tert*-Butanol: Kristallstruktur von $\text{Me}_3\text{COH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Me}_3\text{COH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [1]

The Hydrates of *tert*-Butanol: Crystal Structure of $\text{Me}_3\text{COH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Me}_3\text{COH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Dietrich Mootz* und Dieter Stäben

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf

Dedicated to Prof. Helmut M. Haendler on the occasion of his 80th birthday

Z. Naturforsch. **48b**, 1325–1330 (1993); eingegangen am 17. Mai 1993

tert-Butanol Hydrates, Melting Diagram, Crystal Structure, Hydrogen Bonding

The system *tert*-butanol-water has been confirmed by X-ray powder diffraction and single-crystal structure analysis to contain two hydrates, a dihydrate and a higher hydrate. The composition of the latter, contradictory in the literature, could be resolved in favor of the new one of a heptahydrate. The dihydrate (m.p. 0.7°C) is monoclinic with space group $\text{P}2_1$ and $Z = 2$ formula units per unit cell of dimensions $a = 6.017$, $b = 6.055$, $c = 10.377 \text{ \AA}$ and $\beta = 106.60^\circ$ at -150°C . The heptahydrate (m.p. -6°C , dec.) is orthorhombic with space group Pnma , $Z = 4$, $a = 12.589$, $b = 15.251$ and $c = 6.645 \text{ \AA}$ at -150°C . Both hydrates contain characteristic layers of hydrogen-bonded O atoms, which in the heptahydrate are further linked into a three-dimensional semi-clathrate structure.

Das Schmelzdiagramm des Systems *tert*-Butanol-Wasser war bereits mehrfach Gegenstand systematischer thermischer Analyse. An intermediären festen Phasen wurden ein Dihydrat des Alkohols und ein wasserreicheres Hydrat beobachtet, einmal als Trihydrat [2] und ein andermal als Hexahydrat [3] beschrieben. Dieses Hydrat wurde auch als metastabil bezeichnet und die Existenz zweier weiterer Hydrate angegeben, möglicherweise mit 12 und 15 mol H_2O [4]. Außerdem wurde eine gewisse Löslichkeit von Wasser im festen Alkohol gemessen [5]. Eine erstmalige Analyse der Phasenbeziehungen mittels temperaturabhängiger Röntgenpulverbeugung sowie Strukturbestimmungen der dabei bestätigten intermediären Hydrate an Einkristallen werden im folgenden beschrieben. Die Untersuchungen stehen in Zusammenhang mit ähnlichen in diesem Arbeitskreis an Hydraten strukturverwandter molekularer und ionischer Substanzen wie Me_3CNH_2 [6], Me_4NOH [7] und Me_4NF [8].

Experimentelles und Berechnungen

tert-Butanol (Fluka) und Wasser wurden in abgestuften Verhältnissen zusammengegeben. Proben dieser Lösungen wurden zur Aufnahme temperaturabhängiger Röntgenpulverdiagramme in dünnwandigen Glaskapillaren mit $0,3 \text{ mm}$ Durchmesser auf einer Guinier-Simon-Kamera auf -150°C abgeschreckt und dann Aufheizraten von $0,15\text{--}0,3^\circ\text{C}/\text{min}$ unterworfen.

Kristalle des Di- und Heptahydrats wurden aus Lösungen entsprechender oder etwas wasserreicher Zusammensetzung in den gleichen Glaskapillaren nach einem Miniatur-Zonenschmelzverfahren mit fokussierter Wärmestrahlung [9] im Kaltgasstrom einer Tieftemperaturanlage direkt auf einem auch für die anschließenden Röntgenbeugungsmessungen verwendeten Diffraktometer AED 2 (Siemens) erhalten. An ihnen wurden die kristallographischen Daten der beiden Hydrate nach gängigen Methoden bestimmt und die Reflexintensitäten mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) und ω/θ -Abtastung gemessen.

Von einer Absorptionskorrektur der Messungen konnte abgesehen werden. Die Strukturlösung erfolgte jeweils mit Direktmethoden und die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nur mit den signifikant beobachteten Reflexen ($|F_o| \geq 4\sigma_F$), gewichtet nach $w = 1/(\sigma_F^2 + g \cdot |F_o|^2)$. Die H-Atome konnten durch Differenz-Fouriersynthese lokalisiert und in die Verfeinerung einbezogen werden. Gewisse numerische Angaben zu den Intensitätsmessungen und

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dietrich Mootz.

Strukturverfeinerungen stehen in Tab. I. Die Berechnungen wurden auf einer VAX-Station 3200 (Digial) mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS [10] durchgeführt. Einige in diese Arbeit nicht aufgenommene Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen und deren Ergebnissen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57433, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Das vollständige *Schmelzdiagramm* des Systems $\text{Me}_3\text{COH}-\text{H}_2\text{O}$ ist in Abb. 1 dargestellt. Die Temperaturen sind von [2] übernommen, da sich aus den Röntgenpulveraufnahmen keine signifikanten Abweichungen hiervon ergaben. Von den zwei auftretenden Hydraten wird das mit einem sehr flachen Dystektikum bei $0,7^\circ\text{C}$ kongruent schmelzende als Dihydrat bestätigt. Das andere, wasserreichere Hydrat, das bei -6°C inkongruent schmilzt (unter Bildung des Dihydrats neben Flüssigphase), konnte ebenfalls als stabil erkannt werden, wenn auch aufgrund seiner im folgenden beschriebenen Kristallstruktur als Heptahydrat, was keiner der bisher für dieses Hydrat angegebenen Zusammensetzungen (siehe Einleitung) entspricht. Hinweise auf weitere Hydratphasen wurden nicht erhalten.

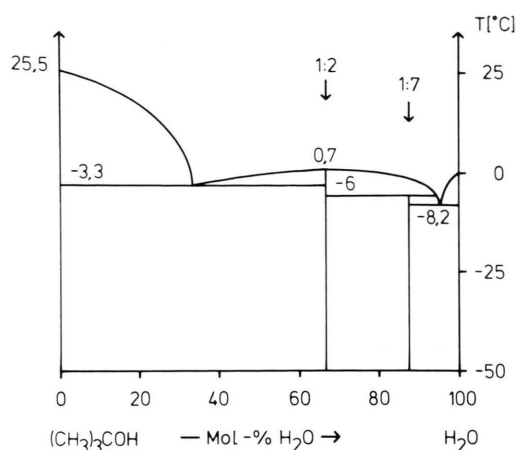


Abb. 1. Zum System $\text{Me}_3\text{COH}-\text{H}_2\text{O}$: Das vollständige Schmelzdiagramm oberhalb von -50°C . Hinweise auf weitere intermediäre Hydrate unterhalb dieser Temperatur bis ungefähr -150°C wurden nicht erhalten. Angegebene Temperaturen nach [2]. Eine Phasenumwandlung [3] und Phasenbreite [5] des festen Alkohols sind nicht berücksichtigt.

Die grundlegenden kristallographischen Daten der beiden Hydrate sind in Tab. I aufgeführt; in den Tab. II und III stehen die Atomparameter.

In der Struktur des *Dihydrats* sind die OH-Gruppe des Alkohols (O 1) und die H_2O -Moleküle (O 2 und O 3) durch fünf unabhängige H-Brücken miteinander zu einer stark gewellten Schicht der Art $\infty[\text{O}_3\text{H}_5]$ parallel (001) vernetzt (Abb. 2). Hier-

$\text{Me}_3\text{COH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$x = 2$	$x = 7$
Schmelzpunkt [$^\circ\text{C}$]	+0,7	-6
Meßtemperatur [$^\circ\text{C}$]	-150	-150
Kristallsystem	monoklin	o'rhombsch
Raumgruppe; Z	$P2_1$; 2	Pnma ; 4
Gitterkonstanten: a [$\text{\AA}$]	6,017(3)	12,589(6)
b [$\text{\AA}$]	6,055(3)	15,251(8)
c [$\text{\AA}$]	10,377(5)	6,645(3)
β [$^\circ$]	106,60(3)	
V [$\text{\AA}^3$]	362,3(3)	1276(1)
Dichte (ber.) [$\text{mg} \cdot \text{mm}^{-3}$]	1,010	1,042
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm^{-1}]	0,08	0,10
2θ (max.) [$^\circ$]	70	55
unabh. Reflexe: beob.; alle	1450; 1723	949; 1526
variierte Parameter	135	111
Gewichtung g	0,00009	0,00095
R ; R_w (beob. Reflexe)	0,038; 0,041	0,056; 0,075
$\Delta\rho$ [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]; min.; max.	-0,15; +0,22	-0,28; +0,41

Tab. I. Kristallographische Daten sowie Angaben zu den Intensitätsmessungen und Strukturverfeinerungen.

Tab. II. $\text{Me}_3\text{COH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Atomparameter; $U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2] = 1/3(U_{11}a^{*2} + \dots + U_{33}b^{*2} \cdot \cos \alpha)$. Die Lagen H1 bis H9 sind bis auf H3 infolge Fehlordnung im Mittel nur zu 50% besetzt.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	100 $U_{\text{eq/H}}$
O1	0,0139(2)	0,5000	0,1631(1)	2,29(3)
O2	0,3242(2)	0,6743(3)	−0,1530(1)	3,21(4)
O3	0,2506(2)	0,3193(3)	−0,0017(1)	2,60(3)
C1	0,1725(2)	0,5945(3)	0,2837(1)	2,43(3)
C2	0,3179(3)	0,4082(4)	0,3620(2)	3,90(5)
C3	0,0248(3)	0,7003(3)	0,3645(2)	3,67(5)
C4	0,3235(3)	0,7658(4)	0,2409(2)	3,61(5)
H1	−0,058(7)	0,568(7)	0,126(4)	2,3(10)
H2	0,100(9)	0,450(9)	0,120(5)	5,4(13)
H3	0,232(4)	0,745(4)	−0,166(2)	3,4(6)
H4	0,295(6)	0,577(7)	−0,113(4)	2,1(8)
H5	0,426(8)	0,705(8)	−0,115(4)	2,7(11)
H6	0,185(6)	0,352(6)	0,046(3)	1,1(7)
H7	0,175(8)	0,238(9)	−0,043(5)	3,4(11)
H8	0,374(6)	0,296(6)	0,047(3)	1,2(6)
H9	0,286(8)	0,391(9)	−0,040(5)	3,9(13)
H21	0,415(4)	0,344(5)	0,316(2)	5,6(7)
H22	0,221(4)	0,300(5)	0,375(2)	4,9(6)
H23	0,423(4)	0,462(4)	0,446(2)	4,8(6)
H31	−0,065(4)	0,818(5)	0,313(2)	4,2(5)
H32	0,122(4)	0,750(5)	0,456(2)	5,9(7)
H33	−0,097(4)	0,589(5)	0,380(2)	5,5(6)
H41	0,434(4)	0,816(5)	0,321(2)	4,6(6)
H42	0,411(4)	0,705(4)	0,180(2)	4,6(6)
H43	0,234(4)	0,874(5)	0,192(2)	5,5(7)

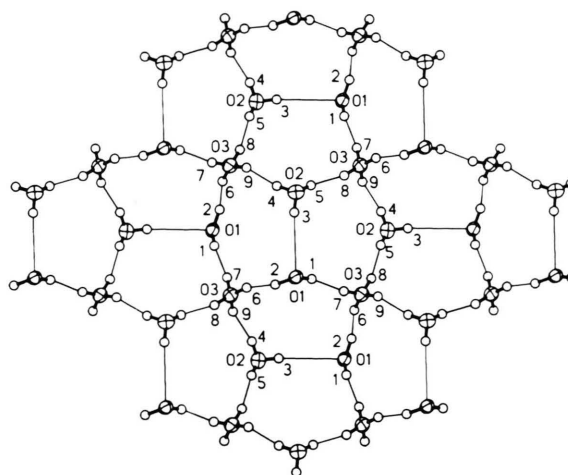


Abb. 2. Zur Kristallstruktur von $\text{Me}_3\text{COH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Darstellung der ${}^2[\text{O}_3\text{H}_5]^+$ -Schicht. Blickrichtung parallel $[001]$, 50%-Ellipsoide, Atomsymbole ohne Unterscheidung symmetrieäquivalenter Lagen, H-Atome mit frei gewählten Radien und nur mit Nummern.

an sind O1 und O2 mit drei und O3 mit vier H-Brücken beteiligt. Die Schicht läßt sich auf zwei allseitig kondensierte Fünfringe aus einer OH-Gruppe und vier H_2O -Molekülen sowie aus zwei OH-Gruppen und drei H_2O -Molekülen jeweils in alternierenden Zickzack-Bändern parallel $[010]$ zurückführen. Die H-Atome in den H-Brücken sind bis auf H3 mit statistisch jeweils gleichem (halbem) Gewicht zweifach fehlgeordnet. Detaillierte Angaben zu den interatomaren Abständen und Winkeln innerhalb der Schicht enthält Tab. IV.

Der restliche Strukturbestandteil, die völlig geordnete *tert*-Butylgruppe des Alkohols, ist über die C–O-Bindung (C1–O1) mit der Schicht verknüpft und umgibt sie auf beiden Seiten. Hierbei sind zwei der CH_3 -Gruppen (C2 und C3) ganz von der Schicht abgewandt und stehen mit entsprechenden der im Abstand $1/c^* = 9,94 \text{ \AA}$ benachbarten Schichten auf Lücke, während die dritte CH_3 -Gruppe (C4) auf ihre eigene Schicht zurückgerichtet ist und dort in eine charakteristische, aus vier Fünfringen gebildete Mulde hineinragt (Abb. 4).

Gewellte Schichten nur aus durch H-Brücken gebildeten kondensierten Fünfringen sind bereits für eine Reihe von Kristallstrukturen bekannt. Hervorgehoben sei hier die sehr große Strukturähnlichkeit des Dihydrats von *tert*-Butanol, $\text{Me}_3\text{COH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mit dem Tetrahydrat des quasi

Tab. III. $\text{Me}_3\text{COH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Atomparameter; zur Definition von U_{eq} siehe Tab. II.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	100 $U_{\text{eq/H}}$
O1	0,2053(2)	0,25	0,5992(4)	2,27(8)
O2	0,0385(2)	0,25	0,3377(5)	3,02(9)
O3	−0,0548(2)	0,0873(1)	0,3190(3)	2,63(6)
O4	0,1324(2)	−0,0071(1)	0,3323(3)	2,66(6)
O5	0,2988(2)	0,0915(1)	0,4878(3)	2,56(6)
C1	0,1662(3)	0,25	0,8051(6)	2,4(1)
C2	0,2627(4)	0,25	0,9433(8)	4,3(2)
C3	0,1005(3)	0,1672(2)	0,8351(6)	4,1(1)
H1	0,140(6)	0,25	0,502(14)	12(3)
H2	0,005(3)	0,203(2)	0,346(5)	4,4(10)
H3	0,015(5)	0,045(4)	0,322(9)	13(2)
H4	−0,082(4)	0,076(3)	0,418(9)	8,3(17)
H5	0,178(3)	0,026(3)	0,350(7)	6,3(14)
H6	0,157(3)	−0,043(3)	0,214(7)	6,7(13)
H7	0,349(4)	0,087(3)	0,411(9)	9,1(19)
H8	0,279(4)	0,145(3)	0,523(8)	8,1(15)
H21	0,233(7)	0,25	1,068(15)	13(3)
H22	0,313(2)	0,199(2)	0,907(5)	3,2(8)
H31	0,025(3)	0,169(2)	0,747(7)	6,0(11)
H32	0,063(3)	0,165(3)	0,957(8)	6,9(13)
H33	0,148(3)	0,116(2)	0,818(6)	4,2(9)

OH-Gruppe und H₂O-Moleküle:

O1–H1	0,64(4)Å
O1–H2	0,84(6)Å
O2–H3	0,68(2)Å
O2–H4	0,77(4)Å
O2–H5	0,65(4)Å
O3–H6	0,74(4)Å
O3–H7	0,72(5)Å
O3–H8	0,78(3)Å
O3–H9	0,66(6)Å

H1–O1–H2	109(5)°
H3–O2–H4	107(4)°
H3–O2–H5	121(5)°
H4–O2–H5	102(5)°
H6–O3–H7	111(3)°
H6–O3–H8	111(4)°
H6–O3–H9	105(3)°
H7–O3–H8	101(5)°
H7–O3–H9	102(4)°
H8–O3–H9	126(5)°

Tab. IV. Me₃COH·2H₂O, Abstände und Winkel in der OH/H₂O-Struktur. Die Abstände sind nicht auf den systematischen Fehler der Röntgenstrukturanalyse korrigiert, der O–H verkürzt und H...O entsprechend verlängert.

H-Brücken:

O...O	
O1–H1...O3 ^a	2,748(2)Å
O1...H7 ^a –O3 ^a	
O1–H2...O3	2,747(2)Å
O1...H6–O3	
O2–H3...O1 ^a	2,814(2)Å
O2–H4...O3	2,771(3)Å
O2...H9–O3	
O2–H5...O3 ^b	2,747(2)Å
O2...H8 ^b –O3 ^b	

H...O

2,12(4)Å
2,03(5)Å
1,92(6)Å
2,01(4)Å
2,15(3)Å
2,00(4)Å
2,13(6)Å
2,10(4)Å
1,98(3)Å

O–H...O

171(5)°
175(5)°
171(4)°
169(4)°
166(2)°
175(3)°
164(6)°
177(5)°
168(4)°

Weitere Winkel:

O2 ^c ...O1...O3	101,3(1)°
O2 ^c ...O1...O3 ^a	100,6(1)°
O3...O1...O3 ^a	102,3(1)°
O1 ^a ...O2...O3	103,8(1)°
O1 ^a ...O2...O3 ^b	109,9(1)°
O3...O2...O3 ^b	100,9(1)°

O1...O3...O1 ^c	110,3(1)°
O1...O3...O2	103,8(1)°
O1...O3...O2 ^b	109,0(1)°
O1 ^c ...O3...O2	111,0(1)°
O1 ^c ...O3...O2 ^b	114,3(1)°
O2...O3...O2 ^b	107,8(1)°

Symmetriecode a: $-x, y+1/2, -z$;
b: $-x+1, y+1/2, -z$; c: $-x, y-1/2, -z$.

dimeren, zweiwertigen Alkohols 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, [Me₂C(OH)CH₂]₂·4H₂O [11]. Zu einer weiterführenden Diskussion solcher Schichtstrukturen sei auf [8] und dort zitierte Literatur verwiesen.

Im völlig geordneten *Heptahydrat* sind drei H₂O-Moleküle in allgemeinen Lagen (O3 bis O5) durch H-Brücken ebenfalls zu einer gewellten Schicht des Formeltyps ${}^2_2[\text{O}_3\text{H}_5]$ vernetzt (Abb. 3). Hieran sind O3 und O5 mit je drei und O4 mit vier H-Brücken beteiligt. Das Atom H8 an O5 nimmt an dieser Vernetzung nicht teil. Die Schicht, die sich parallel (101) erstreckt, ist anders als beim Dihydrat aus je einem unabhängigen Vier-, Fünf- und Sechsring im Mengenverhältnis 1:2:1 aufgebaut. Die H-Brücken sind im zentrosymmetrischen (planaren) Vierring heterodrom [12], im asymmetrischen Fünfring antidrom und im so gut wie planaren, wiederum zentrosymmetrischen Sechsring homodrom.

Zwischen einer Schicht und der nächsten im Abstand $b/2$ liegt die Spiegelebene der Raumgruppe, auf dieser das Alkoholmolekül, u. a. mit seiner

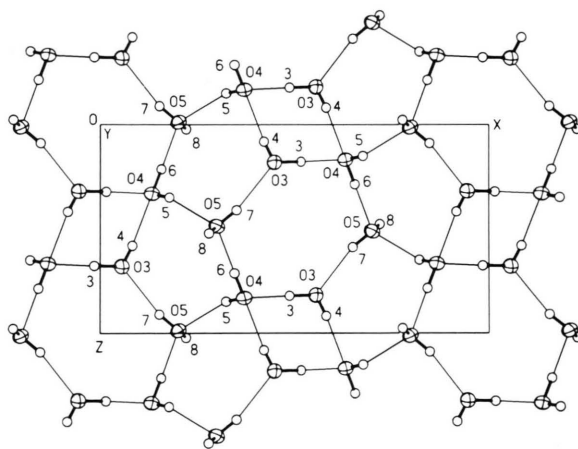


Abb. 3. Zur Kristallstruktur von Me₃COH·7H₂O: Darstellung der ${}^2_2[\text{O}_3\text{H}_5]$ -Schicht. Blickrichtung parallel [010]. Im übrigen siehe Legende zu Abb. 2.

OH-Gruppe (O1–H1), und das restliche H₂O-Molekül mit seinem O-Atom (O2). Von O1 wird eine H-Brücke zu O2 doniert; außerdem verbrücken O1 und O2 akzeptierend zwei O5 und donie-

OH-Gruppe und H₂O-Moleküle:

	H–O	O–H	H–O–H
O1–H1		1,05(9)Å	
H2–O2–H2 ^a	0,83(4)Å	0,83(4)Å	118(5)°
H3–O3–H4	1,09(7)Å	0,76(6)Å	102(5)°
H5–O4–H6	0,77(4)Å	1,01(5)Å	105(4)°
H7–O5–H8	0,81(5)Å	0,89(5)Å	117(5)°
H-Brücken:	O...O	H...O	O–H...O
O1–H1...O2	2,726(4)Å	1,68(9)Å	178(5)°
O2–H2...O3	2,747(3)Å	1,93(4)Å	168(4)°
O3–H3...O4	2,762(3)Å	1,68(7)Å	151(5)°
O3–H4...O4 ^b	2,797(3)Å	2,06(6)Å	162(5)°
O4–H5...O5	2,778(3)Å	2,04(5)Å	160(5)°
O4–H6...O5 ^c	2,766(3)Å	1,77(5)Å	172(5)°
O5–H7...O3 ^d	2,749(3)Å	1,95(6)Å	167(6)°
O5–H8...O1	2,789(3)Å	1,92(5)Å	167(4)°

Weitere Winkel:

O2...O1...O5	99,0(1)°	O3...O4...O3 ^b	87,5(1)°
O5...O1...O5 ^a	120,2(1)°	O3...O4...O5	111,9(1)°
O1...O2...O3	111,0(1)°	O3...O4...O5 ^c	118,9(1)°
O3...O2...O3 ^a	129,1(1)°	O3 ^b ...O4...O5	101,1(1)°
O2...O3...O4	96,0(1)°	O3 ^b ...O4...O5 ^c	126,2(1)°
O2...O3...O4 ^b	120,5(1)°	O5...O4...O5 ^c	108,9(1)°
O2...O3...O5 ^e	107,4(1)°	O1...O5...O3 ^d	120,0(1)°
O4...O3...O4 ^b	92,5(1)°	O1...O5...O4	104,4(1)°
O4...O3...O5 ^e	127,4(1)°	O1...O5...O4 ^f	108,4(1)°
O4 ^b ...O3...O5 ^e	113,0(1)°	O3 ^d ...O5...O4	102,6(1)°
		O3 ^d ...O5...O4 ^f	113,1(1)°
		O4...O5...O4 ^f	107,0(1)°

Tab. V. Me₃COH·7H₂O, Abstände und Winkel in der OH/H₂O-Struktur. Siehe Bemerkung zu Tab. IV.

Symmetriecode a: $x, -y+1/2, z$;
b: $-x, -y, -z+1$; c: $-x+1/2, -y, z-1/2$;
d: $x+1/2, y, -z+1/2$; e: $x-1/2, y, -z+1/2$;
f: $-x+1/2, -y, z+1/2$.

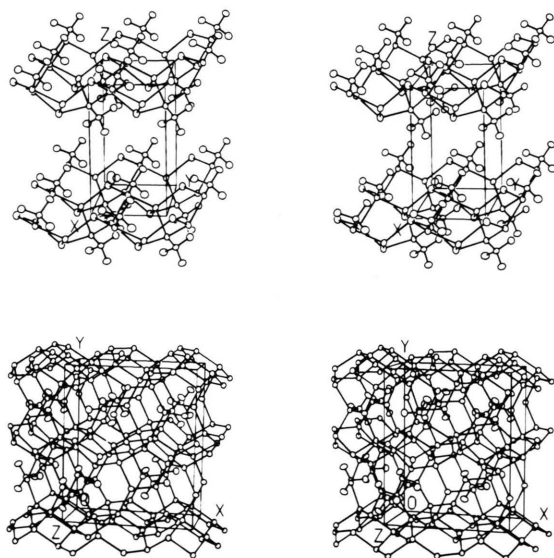


Abb. 4. Zu beiden Kristallstrukturen: Stereoskopische Darstellung jeweils eines größeren Ausschnitts mit Elementarzelle, Dihydrat oben und Heptahydrat unten. 50%-Ellipsoide, zu besserer Übersichtlichkeit ohne H-Atome.

rend zwei O3 in den beiden umgebenden Schichten (Abb. 4). Daraus resultieren weitere Ringe, an kleineren noch ein asymmetrischer Fünfring und ein durch die Spiegelebene der Raumgruppe geteilter Sechsring, und insgesamt eine dreidimensionale Vernetzung der Struktur. Interatomare Abstände und Winkel sind in Tab. V zusammengestellt.

Die *tert*-Butylgruppe des Alkohols ragt in einen größeren Hohlraum des Netzwerks, der einem (konvexen) Polyeder weitgehend ähnlich ist, aber nicht vollständig entspricht. Daher, und weil der Alkohol an der Vernetzung teilnimmt, kann man das Heptahydrat nicht als echtes Clathrathydrat bezeichnen; die Struktur erlaubt aber die Einstufung als Semi-Clathrat [13].

Auch der Schichttyp des Heptahydrats ist gewissen Hydraten mehrerer und zum Teil überraschend unterschiedlicher Substanzen gemeinsam (Tab. VI). Die immer orthogonalen Translationen

Tab. VI. Weitere Kristallstrukturen mit Schichten nur aus kondensierten Vier-, Fünf- und Sechsringen im Verhältnis 1:2:1 von durch H-Brücken vernetzten O-Atomen.

	Kristall-system	Translationen in Schicht [Å]		Schicht-abstand [Å]
Pyridin · 3 H ₂ O [14]	ortho-rhombisch	6,79 (c)	12,45 (a)	8,92 (b/2)
HFeCl ₄ · 6 H ₂ O [15]	ortho-rhombisch	6,29 (c)	12,47 (a)	7,69 (b/2)
CsOH · 3 H ₂ O [16]	mono-klin	5,98 (b)	12,49 (d _[101])	6,91 (d(10 $\bar{1}$))
(C ₂ H ₅) ₃ N · 3 H ₂ O [17]	mono-klin	6,29 (b)	12,41 (a)	13,42 (1/c*)
γ -Picolin · 3 H ₂ O [17]	mono-klin	6,88 (b)	12,96 (c)	9,71 (1/a*)

innerhalb der Schicht variieren relativ wenig, der Abstand von Schicht zu Schicht in Abhängigkeit von der restlichen Struktur natürlich stärker.

Dank für Unterstützung dieser Arbeit gilt dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Jost Henkel-Stiftung.

- [1] Aus der Dissertation von D. Stäben, Universität Düsseldorf (1993).
- [2] J.-C. Rosso, L. Carbonnel, C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C **267**, 4 (1968).
- [3] J. B. Ott, J. R. Goates, B. A. Waite, J. Chem. Thermodynamics **11**, 739 (1979).
- [4] M. A. Anisimov, V. S. Esipov, V. M. Zaprudinskii, N. S. Zaugol'nikova, G. I. Ovodov, T. M. Ovodova, A. L. Seifer, J. Struct. Chem. **18**, 663 (1977).
- [5] M. Wosnyj, H. D. Luedemann, Z. Naturforsch. **A40**, 693 (1985).
- [6] D. Stäben, D. Mootz, in Vorbereitung.
- [7] D. Mootz, D. Stäben, Z. Naturforsch. **47b**, 263 (1992).
- [8] D. Stäben, D. Mootz, Z. Naturforsch. **48b**, 1057 (1993).
- [9] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Osswald, J. Appl. Crystallogr. **18**, 316 (1985).
- [10] G. M. Sheldrick, Structure Determination System – Revision 4.11, Siemens Analytic X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, USA (1990).
- [11] G. A. Jeffrey, M. S. Shen, J. Chem. Phys. **53**, 3610 (1972).
- [12] W. Saenger, Nature **279**, 343 (1979).
- [13] G. A. Jeffrey, in J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol (eds): Inclusion Compounds, Vol. 1, p. 135, Academic Press, London (1984).
- [14] D. Mootz, H. G. Wussow, J. Chem. Phys. **75**, 1517 (1981).
- [15] T. Gustafsson, Acta Crystallogr. **C44**, 229 (1988).
- [16] H. Rütter, D. Mootz, Z. Anorg. Allg. Chem. **608**, 123 (1992).
- [17] D. Mootz, M. Born, in Vorbereitung.