

Kristallstrukturen von Säurehydraten und Oxoniumsalzen. IV. Dioxonium-äthan-1,2-disulfonat, $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3]^*$

VON DIETRICH MOOTZ UND HARTMUT WUNDERLICH

*Abteilung für Röntgenstrukturanalyse, Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung,
3301 Stöckheim über Braunschweig, Deutschland*

(Eingegangen am 25. Juli 1969)

$(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]$ crystallizes in space group $P2_1/c$, with two centrosymmetrical formula units in the cell with dimensions: $a = 5.356$, $b = 12.413$, $c = 6.274$ Å, and $\beta = 96.19^\circ$. The structure has been determined from photographic three-dimensional X-ray intensity data and refined to an R value of 0.059. The positions of the hydrogen atoms, which have been determined by difference Fourier synthesis, indicate that the compound is a dioxonium salt, rather than an acid dihydrate. This is confirmed by the equality of the three independent S–O bond distances and by three rather short $\text{OH} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds (2.549–2.578 Å) between the extra oxygen atom (oxonium ion) and different sulfo groups.

Die von McElvain, Jelinek & Rorig (1945) charakterisierte Äthan-1,2-disulfonsäure, $\text{HO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, bildet mit zwei Molekülen Wasser eine Verbindung, die von Blaschette & Bürger (1967) in einer schwingungsspektroskopischen Untersuchung als Dioxoniumsalz, $(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]$, erkannt wurde. Dieser Befund steht in Einklang mit den stark sauren Eigenschaften von Sulfonsäuren und der allgemeinen Beobachtung, dass die kristallinen Verbindungen starker Säuren (HA) mit Wasser Oxoniumsalze ($\text{H}_3\text{O}^+\text{A}^-$) und nicht echte Säurehydrate ($\text{HA} \cdot \text{H}_2\text{O}$) sind. Trotzdem erschien eine Überprüfung durch die unabhängige Methode der Kristallstrukturanalyse interessant, da sich hiermit gleichzeitig die Möglichkeit eines Beitrages zur Kristallchemie des Oxoniumions bot. In gekürzter Form sind einige der erzielten Resultate bereits mitgeteilt worden (Mootz, Goldmann & Wunderlich, 1969; Mootz & Wunderlich, 1969).

Experimentelles und kristallographische Daten

Dioxonium-äthan-1,2-disulfonat bildet stark hygroskopische, nach [100] nadelförmige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von *ca.* 112°C , die für alle Röntgenaufnahmen in dünnwandige Glaskapillaren eingeschlossen wurden. Die Kristalle besitzen die Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterkonstanten betragen:

$$\begin{aligned} a &= 5,356 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ b &= 12,413 \pm 0,003 \\ c &= 6,274 \pm 0,002 \\ \beta &= 96,19 \pm 0,05^\circ \end{aligned}$$

Diese Werte resultierten aus einer least-squares-Verfeinerung mit insgesamt 53 Reflexen von mit Steinsalzpulverlinien kalibrierten Weissenbergaufnahmen

der drei Äquatoren. Mit zwei (zentrosymmetrischen) Formeleinheiten $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3]$ ($M = 226,23$) pro Elementarzelle ($V = 414,7$ Å³) errechnet sich eine Dichte von $1,81$ g.cm⁻³; als experimenteller Wert wurde mit der Schwebemethode nur $1,71$ g.cm⁻³ erhalten. Die Genauigkeit der Bestimmung wurde jedoch durch die schnelle Auflösung der Kriställchen in der verwendeten Flüssigkeit (Bromofom/Xylol) stark beeinträchtigt.

Die Intensitätsdaten wurden mit Cu $K\alpha$ -Strahlung auf integrierten Weissenbergaufnahmen nach der Mehrfilmtechnik gesammelt. Drei Kristalle der angegebenen Dimensionen (letzte Längenangabe ist die Dimension entlang der Schwenkachse) dienten zur Aufnahme folgender Schichtebenen:

| | | |
|--------------|--------------------|---------------|
| Kristall I | 0,1 × 0,1 × 0,3 mm | 0kl bis 5kl |
| Kristall II | 0,1 × 0,2 × 0,5 mm | h0l bis h9l |
| Kristall III | 0,2 × 0,2 × 0,6 mm | hk0 bis hk4 . |

Die Intensitäten wurden mit einem Mikrodensitometer gemessen und wurden in der üblichen Weise der Filmskalierung, der Lorentz- und Polarisationskorrektur unterworfen. Von einer Absorptionskorrektur wurde abgesehen ($\mu_{\text{Cu } K\alpha} = 58,5$ cm⁻¹). Die Schichtebenskalisierung nach Dickerson (1959) geschah unter vollständiger Berücksichtigung der sehr zahlreichen Mehrfachbeobachtungen von verschiedenen Schichten und führte zu einem Datensatz aus 746 beobachteten und 95 nicht beobachteten Reflexen. Den letzteren war die Hälfte der kleinsten messbaren Intensität zugeschrieben worden.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Struktur wurde nach der Schweratommethode mit der Pattersonfunktion und einer anschließenden Strukturfaktor-Elektronendichte-Berechnung bestimmt. Bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der vollständigen Matrix

* Diese Arbeit ist eine gekürzte Fassung eines Teils der Dissertation von H. Wunderlich (1969). Mitteilung III: Mootz & Goldmann (1969).

wurde der Ausdruck $\sum w(|F_o| - |F_c|/K)^2$ mit $w=1$ für $F_o < 7,0$ und $w=(7,0)^2/|F_o|^2$ für $|F_o| \geq 7,0$ zum Minimum gemacht. Nach einigen Zyklen mit anfangs isotropen, dann anisotropen atomaren thermischen Parametern wurden bei einem R -Faktor von 0,070 alle beobachteten Reflexe mit $\sin \theta/\lambda \leq 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ (411 Reflexe) in einer Differenz-Fouriersynthese verwendet. Die zwei mit Abstand höchsten Maxima (Nr. 1 und Nr. 2) erwiesen sich als die beiden Wasserstoffatome, H(1) und H(2), am Kohlenstoffatom. Für die restlichen drei Wasserstoffatome kamen die vier Maxima Nr. 4, 7 und 13 in der Nähe des zusätzlichen Sauerstoffatoms O(4) (Oxoniumion oder Wassermolekül) und Nr. 6 in der Nähe eines Sauerstoffatoms der Sulfo-Gruppe in Frage. Eine Entscheidung zwischen der Struktur eines Oxoniumsalzes und der eines echten Säurehydrats war damit nicht möglich.

Daher wurden zunächst nur die Wasserstoffatome H(1) und H(2) mit isotropen thermischen Parametern der Struktur zugeschlagen, diese in zwei weiteren Schritten verfeinert ($R=0,063$) und dann eine zweite Differenz-Fouriersynthese berechnet. Es zeigte sich die gleiche Mehrdeutigkeit wie vorher, nur dass die drei Maxima am O(4) etwas stärker und das Maximum an der Sulfo-Gruppe wie auch alle anderen Maxima etwas

schwächer geworden waren. Da aus anderen strukturellen Kriterien (siehe unten) mit Sicherheit das Vorhandensein von Oxoniumionen folgt, wurden die drei Maxima am O(4) als Wasserstoffatome, H(3) bis H(5), interpretiert und das Maximum an der Sulfo-Gruppe verworfen. Die abschliessende Verfeinerung mit allen Atomen der Struktur, anisotrop mit den Atomformfaktoren von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) für Schwefel, Sauerstoff und Kohlenstoff und isotrop mit den Atomformfaktoren von Stewart, Davidson & Simpson (1965) für Wasserstoff, führte in drei Zyklen zu einem unbewichteten R -Faktor von 0,059 für die beobachteten Reflexe allein und 0,065 bei Einschluss auch der nicht beobachteten Reflexe.

Tabelle 1. Endgültige Ortskoordinaten in Bruchteilen der Achsenlängen für die schweren Atome mit aus der Verfeinerung gewonnenen Standardabweichungen in Klammern

| | x | y | z |
|------|------------|------------|-------------|
| S | 0,6795 (1) | 0,5992 (1) | 0,2774 (1) |
| O(1) | 0,7759 (5) | 0,5600 (2) | 0,0833 (4) |
| O(2) | 0,8773 (5) | 0,6420 (2) | 0,4320 (5) |
| O(3) | 0,4747 (5) | 0,6759 (2) | 0,2327 (4) |
| O(4) | 0,1116 (5) | 0,6791 (2) | -0,0652 (5) |
| C | 0,5572 (6) | 0,4846 (3) | 0,3998 (5) |

Tabelle 2. Thermische Parameter der schweren Atome mit Standardabweichungen in Klammern

Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors lautet: $-(\beta_{11}h^2 + 2\beta_{12}hk + \dots)$.

| | $\beta_{11} (\times 10^4)$ | $\beta_{22} (\times 10^4)$ | $\beta_{33} (\times 10^4)$ | $\beta_{12} (\times 10^4)$ | $\beta_{13} (\times 10^4)$ | $\beta_{23} (\times 10^4)$ |
|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| S | 135 (4) | 22 (1) | 118 (3) | -6 (1) | 8 (2) | 4 (1) |
| O(1) | 275 (10) | 42 (2) | 182 (7) | -19 (3) | 78 (7) | 2 (3) |
| O(2) | 220 (10) | 45 (2) | 222 (8) | -29 (3) | -43 (7) | -3 (3) |
| O(3) | 213 (9) | 40 (2) | 203 (7) | 23 (3) | -11 (6) | 20 (3) |
| O(4) | 227 (10) | 31 (2) | 207 (8) | -3 (3) | 30 (6) | 8 (3) |
| C | 211 (12) | 26 (2) | 142 (9) | -11 (4) | 20 (8) | 2 (3) |

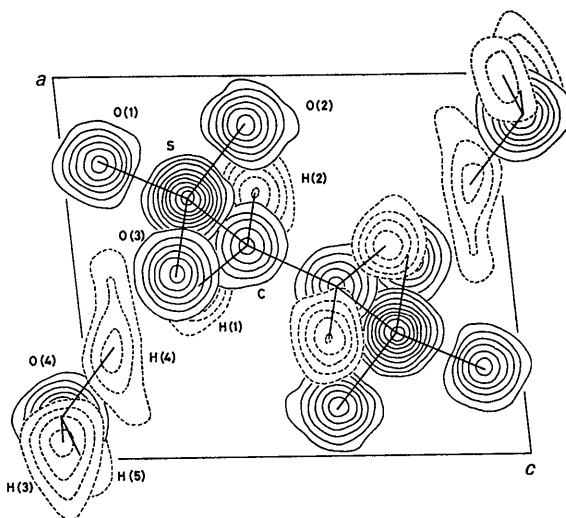


Fig. 1. Elektronendichteverteilung einer zentrosymmetrischen Formeleinheit $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3]$ bei Blickrichtung gegen die positive y -Achse. Die Wasserstoffmaxima (gestrichelt) stammen aus einer Differenz-Fouriersynthese. Die Höhenlinien entsprechen folgenden Werten der Elektronendichte (in Elektronen/ \AA^3):

| | S | O(1)-O(4) | C | H(1) | H(2)-H(4) | H(5) |
|------------|-----|-----------|-----|------|-----------|------|
| 1. Linie: | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 0,3 | 0,2 | 0,1 |
| Inkrement: | 5,0 | 2,0 | 2,0 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |

Tabelle 3. Endgültige Ortskoordinaten der H-Atome in Achsenbruchteilen mit Standardabweichungen in Klammern

Der Exponent des isotropen Temperaturfaktors lautet: $-B(\sin \theta/\lambda)^2$.

| | x | y | z | B |
|------|------------|-----------|-------------|-------------------------|
| H(1) | 0,422 (10) | 0,467 (4) | 0,285 (9) | 3,6 (10) Å ² |
| H(2) | 0,714 (9) | 0,432 (4) | 0,439 (7) | 2,8 (9) |
| H(3) | 0,070 (12) | 0,741 (6) | -0,074 (9) | 4,7 (13) |
| H(4) | 0,277 (21) | 0,681 (8) | 0,091 (15) | 10,4 (26) |
| H(5) | 0,082 (17) | 0,622 (7) | -0,029 (16) | 9,0 (25) |

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Die drei Spalten bedeuten jeweils k , $10|F_o|$ und $10F_c$. Nach dem Trennungsstrich in der neunten Kolonne folgen die nicht beobachteten Reflexe. Die noch anzuwendenden Skalierungsfaktoren für die $|F_o|$ -Werte betragen 0,992 für die beobachteten und 0,440 für die nicht beobachteten Reflexe. Ein Vorzeichenwechsel für alle F_c -Werte mit $h+k=2n+1$ infolge einer nachträglich vorgenommenen Nullpunktverschiebung ist noch nicht berücksichtigt.

| | | | | | | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| 0 K ₁ C | 9 120 -114 | 3 173 -104 | 2 29 -281 | 3 92 -92 | -6, K ₁ 4 | 3, K ₁ 4 | 3, K ₁ 5 | 5 173 -140 | 6 24 -2 |
| 2 23C 186 | 17 93 87 | 4 24 10 | 3 46 -47 | 4 257 -258 | 0 140 140 | 1 24 -28 | 1 188 193 | 4 66 64 | 1 123 100 |
| 4 468 -541 | 11 254 -219 | 5 314 -293 | 4 225 236 | 5 271 263 | 1 24 -28 | 3 125 117 | 5 136 -131 | 1 123 100 | 2, K ₁ 3 |
| 6 130 85 | 12 43 42 | 6 110 -122 | 5 354 -343 | 6 166 163 | 7 13 13 | -5, K ₁ 6 | 4 23 -27 | -2 122 -99 | 9 27 11 |
| 8 129 -122 | 5 11 44 | 7 51 13 | 8 130 -145 | 8 191 190 | 0 105 132 | 5 124 -141 | 7 44 -36 | 5 85 -60 | 11 23 25 |
| 10 178 175 | -3, K ₁ 1 | 8 43 -43 | 7 130 -145 | 8 191 190 | 0 105 132 | 5 124 -141 | 7 44 -36 | 5 85 -60 | 4, K ₁ 3 |
| 12 171 154 | 1 23 -16 | 9 102 100 | 8 39 -44 | 9 27 -20 | 1 44 -44 | 6 43 88 | 8 76 -74 | 6 68 62 | 4 29 3 |
| 14 174 -152 | 2 75 -68 | 10 56 57 | 9 46 -50 | 10 38 -37 | 2 16 16 | 7 159 -113 | 9 65 92 | 2, K ₁ 7 | 4, K ₁ 3 |
| 1, K ₁ C | 5 88 74 | 12 35 -41 | 12 90 -90 | 12 63 -66 | 4 46 -52 | 9 92 -92 | 10 134 -109 | 2 83 -75 | 5, K ₁ 3 |
| 6 217 232 | 6 183 -179 | 14 175 152 | -2, K ₁ 3 | 7 162 167 | 1 102 107 | 3 80 -75 | 4 21 -17 | 12 36 4 | 5 16 -3 |
| 1 370 -278 | 7 17 -12 | 5, K ₁ 1 | 1 338 -335 | 8 43 -43 | 4, K ₁ 4 | 4 21 -17 | 12 36 4 | 5 16 -3 | 2 11 3 |
| 2 398 270 | 8 303 -295 | 1 48 44 | 2 264 -258 | 1, K ₁ 2 | 2 249 235 | 0 120 ⁺ 113 | 4 21 -17 | 12 36 4 | -6, K ₁ 4 |
| 4 76 91 | 9 20 -12 | 2 264 -258 | 1, K ₁ 2 | 2 249 235 | 0 120 ⁺ 113 | 4 21 -17 | 12 36 4 | 5 16 -3 | 2 11 3 |
| 5 134 -134 | 13 130 114 | 0 528 -559 | 3 356 348 | -4, K ₁ 4 | 0 139 -135 | 3 106 105 | 5 61 -61 | -5, K ₁ 4 | 2 11 3 |
| 6 50 -46 | 12 261 215 | 4 81 -74 | 4 89 -90 | 5 273 282 | 1 193 -108 | 4 52 -55 | -4, K ₁ 6 | 11 32 0 | -5, K ₁ 4 |
| 7 349 345 | 13 40 -37 | 6 79 80 | 2 163 162 | 5 273 282 | 1 193 -108 | 4 52 -55 | -4, K ₁ 6 | 11 32 0 | -5, K ₁ 4 |
| 9 86 82 | -2, K ₁ 1 | 8 81 82 | 4 139 135 | 6 138 142 | 7 136 -129 | 7 136 -129 | 2 40 9 | 3 28 33 | 4, K ₁ 4 |
| 10 196 184 | 1 36 -18 | 5 122 125 | 8 129 128 | 4 74 74 | 5 28 25 | 0 163 151 | 4 105 -102 | 10 27 -20 | -3, K ₁ 4 |
| 11 46 -46 | 2 455 427 | 6, K ₁ 1 | 6 72 -74 | 9 72 -67 | 5 28 25 | 0 163 151 | 4 105 -102 | 10 27 -20 | -3, K ₁ 4 |
| 13 61 76 | 1 88 -83 | 7 327 257 | 8 108 -83 | 7 327 257 | 1 51 112 | 1 51 112 | 5 13 11 | 6 64 -67 | 5, K ₁ 0 |
| 13 40 -47 | 4 128 115 | 2 61 -65 | 8 246 250 | 11 133 -130 | 7 42 44 | 2 56 55 | 6 64 -67 | 5, K ₁ 0 | 8 15 13 |
| 14 72 -77 | 5 340 -314 | 3 28 30 | 9 243 -245 | 13 46 45 | 8 73 -72 | 4 60 -67 | -3, K ₁ 6 | 9 13 -1 | 6 25 -15 |
| 15 36 -23 | 6 64 -63 | 4 64 -63 | 11 134 135 | 9 94 94 | 10 136 -130 | -5, K ₁ 5 | 0 56 43 | 2 48 48 | 6, K ₁ 0 |
| 2, K ₁ C | 8 40 -33 | 6 32 38 | 13 181 159 | 1 184 165 | 2 359 376 | 2 44 -45 | 3 77 -72 | 1 35 -2 | -1, K ₁ 4 |
| 6 145 -124 | 9 183 266 | 14 80 73 | 2 359 376 | 0 246 -260 | 3 77 -72 | 1 35 -2 | 2 31 10 | 2 26 -10 | 5 40 40 |
| 1 165 -150 | 10 40 61 | -6, K ₁ 2 | 0 263 -260 | 4 175 184 | 1 138 131 | 4 13 -15 | 5 40 40 | 6 107 -109 | -6, K ₁ 4 |
| 2 312 -246 | 11 182 173 | 2, K ₁ 2 | 4 175 184 | 1 138 131 | 4 13 -15 | 5 40 40 | 6 107 -109 | -6, K ₁ 4 | 8 25 -6 |
| 3 77 -95 | 12 98 86 | 2 81 -86 | 0 243 233 | 5 159 174 | 2 254 -253 | 5 90 93 | 7 179 -173 | 3 26 21 | 8 25 -6 |
| 4 160 218 | 13 108 109 | 6 84 89 | 6 84 89 | 7 59 71 | 4 128 123 | 4 128 123 | 8 42 36 | 4 27 -26 | 8 26 2 |
| 5 33 -25 | 14 89 74 | 6 84 89 | 3 366 351 | 8 117 -120 | 5 37 -39 | 1 97 -93 | -2, K ₁ 6 | -3, K ₁ 1 | 8 1, K ₁ 4 |
| 6 439 435 | 1 398 401 | 0 107 -107 | 4 52 -54 | 9 168 -166 | 6 222 226 | 2 61 63 | 0 76 -72 | 3 24 -12 | 12 21 -11 |
| 7 182 186 | 2 547 -559 | 1 203 194 | 6 196 -195 | 11 138 -134 | 8 116 -110 | 5 92 95 | 1 106 -102 | 11 30 17 | 2, K ₁ 4 |
| 8 15 7 | 3 224 -239 | 2 87 -86 | 7 204 -206 | 12 131 129 | 9 22 -24 | 6 174 -165 | 2 63 54 | 3 25 -23 | -1, K ₁ 1 |
| 9 281 266 | 4 577 529 | 3 28 30 | 8 438 438 | 13 142 139 | 10 94 97 | 7 112 110 | 4 48 42 | 13 32 -3 | 12 11 -19 |
| 10 18 -40 | 5 465 -529 | 4 14 10 | 9 25 -24 | 14 98 98 | 11 37 37 | 8 143 -150 | 5 29 26 | 6 32 -35 | 3, K ₁ 4 |
| 11 190 199 | 6 296 213 | 6 49 48 | 10 252 251 | 15 154 145 | -1, K ₁ 3 | 1 213 209 | 6 32 -35 | 1, K ₁ 1 | 2 31 -14 |
| 13 217 -178 | 7 54 -54 | 7 57 -57 | 12 127 76 | 16 154 145 | -2, K ₁ 4 | -3, K ₁ 5 | 9 130 129 | 4 128 123 | 3 18 13 |
| 3, K ₁ 0 | 8 83 99 | 9 95 -98 | 13 31 -28 | 1 154 158 | 0 38 25 | 1 98 99 | 9 130 129 | 4 128 123 | 3 18 13 |
| 0 85 74 | 9 141 135 | 10 105 -113 | 14 124 -117 | 2 254 299 | 1 245 244 | 2 157 155 | 9 130 129 | 4 128 123 | 3 18 13 |
| 2 178 -156 | 10 141 141 | -4, K ₁ 2 | 3, K ₁ 2 | 4 117 -125 | 2 57 -64 | 3 113 -108 | 4 128 123 | 3 18 13 | 4, K ₁ 4 |
| 3 118 180 | 11 195 184 | 0 29 -36 | 0 367 387 | 5 91 -106 | 3 340 346 | 4 116 115 | -1, K ₁ 6 | 2, K ₁ 1 | 2 27 -11 |
| 4 178 183 | 12 196 184 | 1 63 56 | 1 55 -52 | 7 57 -61 | 5 70 75 | 6 72 -71 | 1 78 -77 | 3, K ₁ 1 | 6 18 0 |
| 5 103 55 | 14 78 -66 | 2 160 157 | 2 249 257 | 8 159 -166 | 7 183 -133 | 7 50 50 | 2 83 -83 | 3, K ₁ 1 | 8 13 14 |
| 6 160 354 | 15 93 -89 | 3 146 136 | 3 164 -161 | 9 102 111 | 10 119 -119 | 11 154 -154 | 3 68 -70 | 4 121 115 | 5 21 -10 |
| 7 118 124 | 16 141 141 | 4 75 -70 | 4 191 -186 | 10 78 -81 | 10 66 -63 | 9 98 95 | 4 121 115 | 5, K ₁ 1 | 6 25 0 |
| 8 146 -140 | 17 188 188 | 5 25 22 | 6 192 -187 | 11 102 102 | 11 59 58 | 10 48 -46 | 6 120 123 | 5, K ₁ 1 | 3 28 30 |
| 9 118 -112 | 1 48 -49 | 6 195 614 | 7 143 -142 | 12 31 31 | 12 30 -26 | 13 30 -26 | 7 120 120 | 6 12 31 | 9 23 23 |
| 10 237 -227 | 3 103 -114 | 6 271 -283 | 8 131 133 | 13 39 -38 | -1, K ₁ 4 | 1 213 209 | 10 112 -142 | -2, K ₁ 5 | 10 31 -8 |
| 13 133 168 | 4 138 -152 | 7 182 -177 | 8 131 133 | 13 39 -38 | -1, K ₁ 4 | 1 213 209 | 10 112 -142 | -2, K ₁ 5 | 10 31 -8 |
| 4, K ₁ 0 | 5 131 137 | 8 27 28 | 9 140 39 | 14 154 145 | -1, K ₁ 3 | 1 213 209 | 10 112 -142 | -2, K ₁ 5 | 10 31 -8 |
| 0 85 -80 | 6 242 -258 | 10 41 45 | 11 53 -53 | 1 1, K ₁ 3 | 1 71 -64 | 3 76 76 | 4 142 -142 | 6, K ₁ 6 | -6, K ₁ 2 |
| 1 179 152 | 8 231 237 | 11 72 70 | 13 76 -71 | 2 174 173 | 3 54 58 | 4 88 96 | 5 318 -303 | 3 24 -3 | 6 30 -3 |
| 2 48 68 | 9 204 -215 | 12 31 -34 | 14 124 -117 | 3 87 79 | 4 220 -233 | 5 216 -209 | 1 128 117 | 5 16 -14 | 7 29 -8 |
| 3 247 216 | 10 94 -99 | 13 31 -34 | 15 154 145 | 4 93 -94 | 5 40 39 | 6 40 39 | 2 43 -44 | 3 25 -23 | 4, K ₁ 5 |
| 4 132 123 | 11 42 42 | 14 124 -117 | 16 154 145 | 5 332 -350 | 6 167 -179 | 7 89 94 | 3 166 158 | -5, K ₁ 2 | 0, K ₁ 5 |
| 5 94 -38 | 12 144 -133 | 0 203 187 | 1 320 -317 | 7 64 -62 | 7 129 -131 | 8 20 -26 | 4 86 83 | 5 20 -8 | 10 31 4 |
| 6 160 354 | 13 45 -44 | 2 24 24 | 2 13 86 | 8 113 119 | 9 133 -139 | 10 113 -119 | 11 113 -119 | 8 17 -14 | 3, K ₁ 5 |
| 7 191 -182 | 14 83 -77 | 3 77 -75 | 3 273 -261 | 9 295 314 | 9 76 -70 | 11 81 109 | 8 28 29 | 9 51 -53 | -3, K ₁ 2 |
| 8 79 -78 | 15 144 -133 | 4 254 -244 | 4 120 122 | 10 31 34 | 10 136 138 | -1, K ₁ 5 | 2 26 -14 | 3 32 -18 | 4, K ₁ 5 |
| 9 146 140 | 16 198 198 | 5 158 185 | 5 63 69 | 11 139 138 | 11 40 44 | 12 71 73 | 1 199 203 | 0 93 90 | 0, K ₁ 2 |
| 11 129 122 | 17 252 252 | 6 208 -208 | 6 78 76 | 13 39 -41 | 12 71 73 | 13 68 67 | 2 279 -269 | 3 202 193 | 11 33 26 |
| 5, K ₁ 0 | 18 312 312 | 7 35 -31 | 8 46 48 | 14 154 145 | 13 68 67 | 14 154 145 | 3 42 -46 | 4 142 -142 | 5 84 79 |
| 8 299 246 | 19 376 376 | 8 50 52 | 9 126 126 | 1 197 179 | 2 172 -162 | 0 182 190 | 5 28 26 | 6 93 -97 | 10 34 15 |
| 1 122 116 | 20 440 440 | 9 39 42 | 10 217 205 | 2 172 -162 | 0 182 190 | 5 28 26 | 6 93 -97 | 10 34 15 | 1 30 -14 |
| 2 48 -52 | 7 166 175 | 11 31 -36 | 0 181 -167 | 3 191 -178 | 1 75 82 | 8 148 155 | 7 150 -150 | 8 35 33 | 2, K ₁ 2 |
| 3 159 166 | 8 115 120 | 12 61 -53 | 2 94 -94 | 4 118 -112 | 2 76 -74 | 9 22 -21 | 10 113 -113 | 11 113 -113 | 12 113 -113 |
| 4 141 134 | 9 324 -313 | 13 26 -27 | 3 17 -13 | 5 108 -107 | 6 229 -254 | 10 63 70 | 11 63 70 | 12 124 -156 | 13 124 -156 |
| 5 59 -41 | 10 132 136 | 4 145 150 | 4 145 150 | 6 235 254 | 4 211 -225 | 11 64 73 | 9 41 -43 | 11 33 12 | 1 38 -23 |
| 6 31 -27 | 11 256 -254 | 5 145 150 | 6 173 176 | 7 31 26 | 5 233 -254 | 12 124 -156 | 13 124 -156 | 14 124 -156 | 15 124 -156 |
| 7 47 -49 | 12 70 -63 | 6 262 -234 | 7 42 44 | 8 231 241 | 6 106 -116 | 7 170 184 | 8 106 -116 | 9 170 184 | 10 184 193 |
| 10 123 126 | 13 63 56 | 7 108 -86 | 8 108 -86 | 9 67 68 | 10 25 -29 | 11 108 116 | 12 110 -112 | 13 110 -112 | 14 110 -112 |
| 15 134 138 | 14 33 37 | 2 32 37 | 3 344 -326 | 4 344 -326 | 5 344 -326 | 6 344 -326 | 7 344 -326 | 8 344 -326 | 9 344 -326 |
| 0 110 108 | 2, K ₁ 1 | 3 173 -160 | 0 6, K ₁ 2 | 1 173 -160 | 2 173 -160 | 3 173 -160 | 4 173 -160 | 5 173 -160 | 6 173 -160 |
| 3 68 -47 | 1 352 -299 | 5 43 41 | 3 104 123 | 4 69 77 | 2 133 -225 | 12 62 58 | 4 103 -100 | 4 134 -132 | 6 24 -13 |
| 4 110 -117 | 2 484 -266 | 6 103 -172 | 4 69 77 | 2 149 -128 | 13 58 -56 | 5 205 208 | 5 25 24 | 6 179 177 | 7 25 24 |
| 5 15 18 | 3 612 589 | 8 240 227 | | | | | | | |

Tabelle 5. Bindungslängen und Bindungswinkel mit Standardabweichungen (soweit nicht in Fig. 2 angegeben)

| Abstände | | Winkel | |
|-----------|------------|----------------|---------|
| C—H(1) | 0,99 (5) Å | S—C—H(1) | 98 (3)° |
| C—H(2) | 1,07 (5) | S—C—H(2) | 106 (3) |
| O(4)—H(3) | 0,81 (7) | C—C—H(1) | 110 (3) |
| O(4)—H(4) | 1,25 (10) | C—C—H(2) | 110 (3) |
| O(4)—H(5) | 0,76 (9) | H(1)—C—H(2) | 121 (4) |
| | | H(3)—O(4)—H(4) | 102 (6) |
| | | H(3)—O(4)—H(5) | 147 (9) |
| | | H(4)—O(4)—H(5) | 87 (8) |

Tabelle 6. Vergleich der Ergebnisse einiger Strukturanalysen aus der Literatur (I bis V) mit denen der vorliegenden Arbeit (VI)

Strukturen I bis IV und VI aus dreidimensionalen Filmdaten. Struktur V aus dreidimensionalen Diffraktometerdaten. Alle Bindungslängen sind nicht auf thermische Bewegungen korrigiert.

| | I | II | III | IV | V | VI |
|----------|---|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| S—O | 1,43 (2) Å 1,43 (2) — | 1,434 (4) Å 1,462 (4) 1,449 (4) | 1,43 (1) Å 1,48 (1) 1,44 (1) | 1,444 (4) Å 1,436 (4) 1,450 (4) | 1,461 (2) Å 1,448 (2) 1,465 (2) | 1,457 (3) Å 1,458 (3) 1,457 (3) |
| S—OH | 1,54 (2) 1,54 (2) | 1,560 (4) | 1,61 (1) | 1,546 (4) | — | — |
| O—S—OH | 106 (1)° 106 (1) 111 (1) 111 (1) | 108,7 (2)° 103,1 (2) 107,8 (2) | 109 (1)° 101 (1) 108 (1) | 106,3 (2)° 106,4 (2) 105,1 (3) | — | — |
| O—S—O | 119 (1) 119 (1) | 111,2 (2) 112,4 (2) 113,0 (2) | 113 (1) 112 (1) 113 (1) | 113,0 (3) 112,5 (3) 112,8 (3) | 113,7° 110,9 113,0 | 112,4 (2)° 112,6 (2) 111,6 (2) |
| R-Faktor | 0,124 | 0,093 | 0,105 | 0,076 | 0,040 | 0,059 |

- I H₂SO₄ (Pascard-Billy, 1965)
 II H₃OHSO₄ (Taesler & Olovsson, 1968)
 III NaHSO₄·H₂O (Pringle & Broadbent, 1965)
 IV CH₃C(OH)₂HSO₄ (Jönsson & Olovsson, 1968)
 V H₃NCH₂CH₂SO₃ (Okaya, 1966)
 VI (H₃O)₂[O₃SCH₂CH₂SO₃] (diese Arbeit)

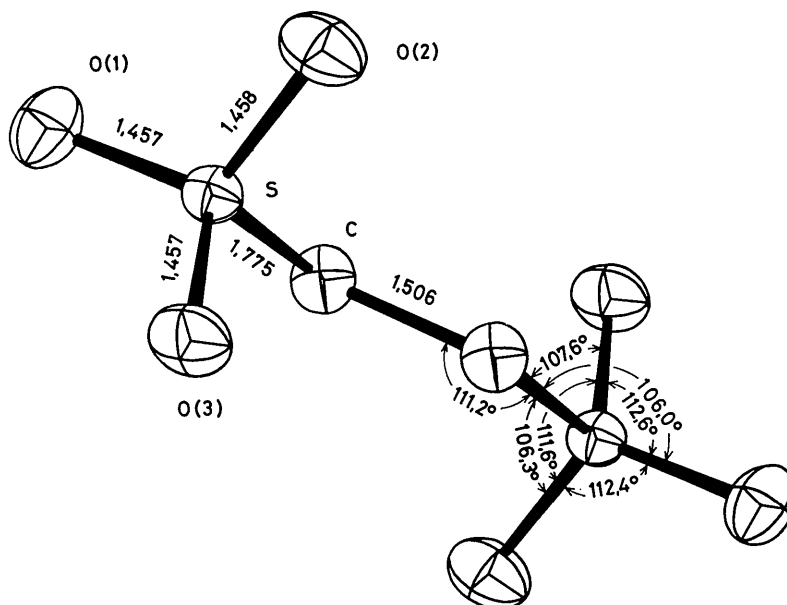


Fig. 2. Das Anion mit den Schwingungsellipsoiden der schweren Atome, Bindungslängen und Bindungswinkel. Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle: S—O: 3; S—C: 3; C—C: 5; Winkel: 2.

Die Tabellen 1 bis 3 enthalten die endgültigen Parameter, Tabelle 4 die beobachteten und berechneten Strukturparameter und Fig. 1 die Elektronendichteverteilung einer Formeleinheit $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]$.

Ergebnisse und Diskussion

Die mit den Atomkoordinaten sich ergebenden, nicht auf thermische Bewegung korrigierten, Bindungslängen und Bindungswinkel stehen in Tabelle 5 und in Fig. 2, die das Anion mit den Schwingungsellipsoiden der schweren Atome zeigt. Die Gleichheit der drei unabhängigen S–O-Bindungsabstände ist zusammen mit ihren kleinen Standardabweichungen von 0,003 Å ein sicheres Anzeichen für das Vorliegen der organischen Komponente als Anion $^-\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ und nicht als undissoziierte Säure $\text{HO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Im letzteren Fall müsste eine der drei Bindungen um mindestens 0,10 Å länger (S–OH) als die beiden anderen (S–O) sein, wie aus den in Tabelle 6 zusammengestellten Resultaten von Strukturanalysen ähnlicher Substanzen und Problemstellungen (Wasserstoffpositionen) hervorgeht. Ebenfalls auf Grund der Zahlen von Tabelle 6 ist ein Winkel O–S–OH durchschnittlich um ca. 6° grösser als ein Winkel O–S–O. Auch eine nennenswerte Aufspaltung der drei O–S–O- und O–S–C-Bindungswinkel wird jedoch nicht beobachtet.

Die Bindung S–C ist mit 1,775 (3) Å von sehr ähnlicher Länge wie im Taurin [1,780 (2) Å; Okaya (1966)]; die Bindung C–C ist für eine Einfachbindung mit 1,506 (7) Å ziemlich kurz. Alle anderen Bindungsgrößen, auch die im Oxoniumion mit seinen quantitativ sehr ungenau lokalisierten Wasserstoffatomen, bedürfen keiner weiteren Diskussion.

Eine Beschreibung der atomaren Schwingungsellipsoide findet sich in Tabelle 7. Das Schwefelatom als

schwerstes Atom und im Zentrum eines Tetraeders vollführt die geringste und am wenigsten anisotrope thermische Bewegung. Die längsten Hauptachsen der Ellipsoide O(1), O(2), O(3) und C stehen ungefähr senkrecht (78,8 bis 97,0°) auf den betreffenden Bindungen zum Schwefelatom. Das ist auch in Fig. 2 gut zu sehen. Eine Korrektur dieser Bindungslängen unter der allerdings nicht zwangsläufigen Annahme, dass die vier Atome auf dem Schwefelatom 'reiten', ergab die Werte: 1,470; 1,475; 1,471 und 1,779 Å.

Das Oxoniumion bildet in pyramidaler Koordination Wasserstoffbrücken zu den drei unabhängigen

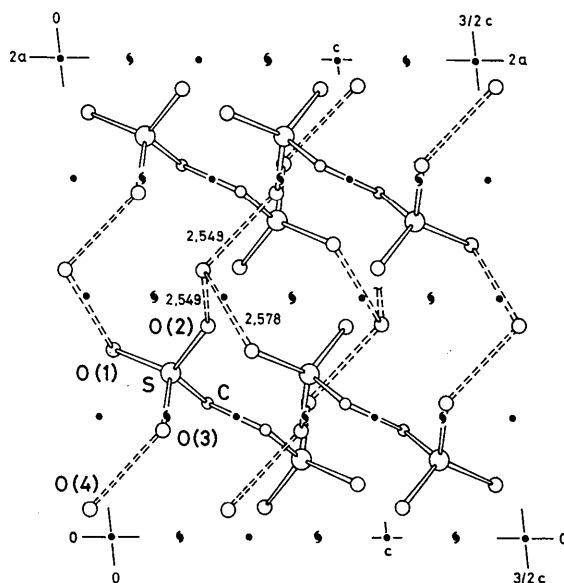


Fig. 3. Kristallstruktur bei Blickrichtung gegen die positive y-Achse. Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet, Wasserstoffbrücken gestrichelt.

Tabelle 7. Angaben zu den atomaren thermischen Schwingungsellipsoiden

R_1, R_2, R_3 sind die Wurzeln in Å aus den mittleren Quadraten der Schwingungsamplituden in Richtung der drei Ellipsoid-Hauptachsen; $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ sind die Winkel zwischen den Hauptachsen und der kovalenten Bindung des betreffenden Atoms mit dem Schwefelatom.

| | R_1 | R_2 | R_3 | $R_1:R_2:R_3$ | θ_1 | θ_2 | θ_3 |
|------|--------|--------|--------|----------------|------------|------------|------------|
| S | 0,1249 | 0,1412 | 0,1560 | 1,00:1,13:1,25 | — | — | — |
| O(1) | 0,1562 | 0,1854 | 0,2176 | 1,00:1,19:1,39 | 55,5° | 34,7° | 93,0° |
| O(2) | 0,1435 | 0,1969 | 0,2305 | 1,00:1,37:1,61 | 18,1 | 75,9 | 78,8 |
| O(3) | 0,1407 | 0,1959 | 0,2116 | 1,00:1,39:1,50 | 16,0 | 82,7 | 75,9 |
| C | 0,1372 | 0,1674 | 0,1777 | 1,00:1,22:1,30 | 157,4 | 111,4 | 97,0 |
| O(4) | 0,1526 | 0,1807 | 0,2036 | 1,00:1,18:1,33 | — | — | — |

Tabelle 8. Geometrie der Wasserstoffbrücken

D bezeichnet das Proton-Donoratom, A das Proton-Akzeptoratom.

| | Wasserstoffbrücke D–H···A | | |
|----------------|---------------------------|-------------------------------------|------------------|
| | O(4)–H(5)···O(1) | O(4)–H(3)···O(2) | O(4)–H(4)···O(3) |
| A in Punktlage | $x-1, y, z$ | $x-1, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$ | x, y, z |
| D···A | 2,578 (4) Å | 2,549 (4) Å | 2,549 (4) Å |
| H···A | 2,01 (10) | 1,78 (7) | 1,31 (10) |
| D–H···A | 132 (9)° | 160 (7)° | 170 (10)° |
| D···A–S | 115,8 (2) | 130,1 (2) | 130,6 (2) |

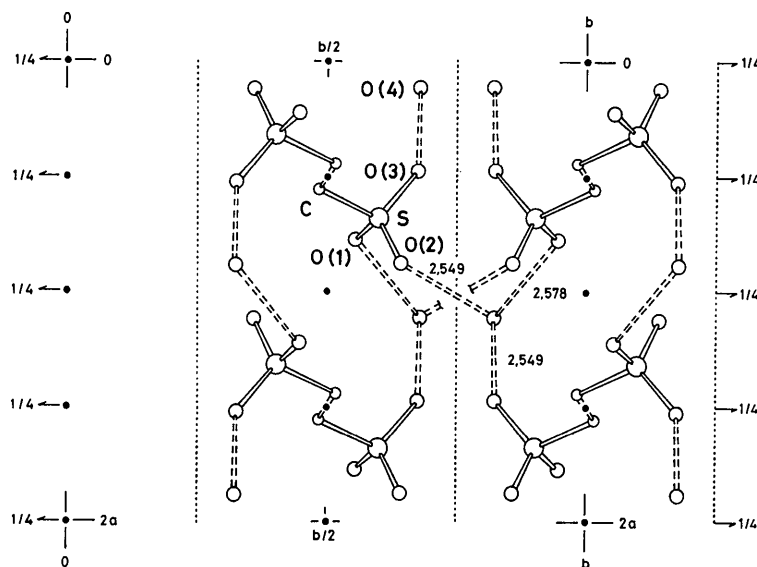


Fig. 4. Kristallstruktur bei Blickrichtung gegen die positive z -Achse. Im übrigen gilt der Text zu Fig. 3.

Sauerstoffatomen in verschiedenen Anionen. Die Geometrie dieser Wasserstoffbrücken wird in Tabelle 8 beschrieben; die resultierende Verknüpfung aller Ionen der Struktur zu einem dreidimensionalen Netzwerk ist in Fig. 3 und 4 dargestellt. Mit $O(H) \cdots O$ -Abständen von 2,578; 2,549 und 2,549 Å sind alle drei Wasserstoffbrücken auffallend kurz. Das ist in Übereinstimmung mit der bei einem Dioxoniumsalz bestehenden ionischen Natur der Brückenpartner.

Die Autoren danken Herrn Dr A. Blaschette vom Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig für eine Probe der Substanz, Frau I. S. Brand vom gleichen Institut für Fotoarbeiten und Herrn Dr D. Panke und Herrn Dr R. D. Rosenstein, Crystallography Laboratory, University of Pittsburgh, für die Berechnung zu Fig. 2. Ihr Dank gilt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie für Förderung und dem Rechenzentrum der Technischen Universität Braunschweig sowie dem Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt für Hilfe bei den Berechnungen und Bereitstellung von Rechenzeit.

Literatur

- BLASCHETTE, A. & BÜRGER, H. (1967). *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **3**, 339.
- DICKERSON, R. E. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 610.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
- JÖNSSON, P.-G. & OLOVSSON, I. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 559.
- MC ELVAIN, S. M., JELINEK, A. & RORIG, K. (1945). *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 1578.
- MOOTZ, D. & GOLDMANN, J. (1969). *Z. anorg. allg. Chem.* **368**, 231.
- MOOTZ, D., GOLDMANN, J. & WUNDERLICH, H. (1969). *Angew. Chem.* **81**, 116.
- MOOTZ, D. & WUNDERLICH, H. (1969). *Z. Kristallogr.* **128**, 447.
- OKAYA, Y. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 726.
- PASCARD-BILLY, C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 827.
- PRINGLE, G. E. & BROADBENT, T. A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 426.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
- TAESLER, I. & OLOVSSON, I. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 299.
- WUNDERLICH, H. (1969). Dissertation, Technische Univ. Braunschweig.