

l'anion. Le bilan de ces interactions peut expliquer le ferromagnétisme observé dans $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$. La présence d'une seule interaction faible du type super-super-échange peut expliquer l'absence d'un ordre magnétique dans $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$.

Références

- ANDERSON, P. W. (1963). Dans *Magnetism*. Ed. RADO et SUHL, Vol. 1, p. 25. New York: Academic Press.
- ANDRON, B. & BERTAUT, E. F. (1966). *J. Physique*, **27**, 619.
- AU, P. K. & CALVO, C. (1967). *Canad. J. Chem.* **45**, 2297.
- BACON, G. (1962). *Neutron Diffraction*, 2nd Ed. Oxford: Clarendon Press.
- BERTAUT, E. F. (1956a). *Acta Cryst.* **9**, 322.
- BERTAUT, E. F. (1956b). *Bull. Soc. Franç. Minér. Cryst.* **79**, 392.
- BERTAUT, E. F. (1960a). *Acta Cryst.* **13**, 546.
- BERTAUT, E. F. (1960b). *Acta Cryst.* **13**, 643.
- BERTAUT, E. F. (1960c). Dans *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 202. Oxford: Pergamon Press.
- BERTAUT, E. F. (1963). Dans *Magnetism*, Ed. SUHL et RADO, Vol. III, p. 149. New York: Academic Press.
- BERTAUT, E. F. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 217.
- BERTAUT, E. F., BLUM, P. & MAGNANO, G. (1956). *Bull. Soc. Franç. Minér. Cryst.* **79**, 536.
- BERTAUT, E. F. & DURIF, A. (1959). *J. Phys. Radium*, **20**, 54S.
- BRISI, C. (1957). *Ann. Chim., Roma*, **47**, 806, 815.
- BRISI, C. (1960). *Ric. Sci.*, **30**, 1339.
- DURIF, A., PAUTHENET, R. & BERTAUT, E. F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 1015.
- GOODENOUGH, J. (1963). *Magnetism and the Chemical Bond*. New York: John Wiley.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KANAMORI, J. (1959). *J. Phys. Chem. Soc.* **10**, 87.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
- OPECHOWSKI, W. & GUCCIONE, R. (1964). Dans *Magnetism*, Ed. RADO et SUHL, Vol. 11A, p. 105. New York: Academic Press.
- PATSCHKE, E., FUESS, H. & WILL, G. (1968). *Chem. Phys. Letters*, **2**, 47.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SCATTURIN, C., CORLISS, L., ELLIOT, N. & HASTINGS, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 19.
- TROMBE, F. (1951). *J. Phys. Radium*, **12**, 171.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 2046

Kristallstrukturen von Säurehydraten und Oxoniumsalzen.

V. Diaquooxonium-salicylsäure-5-sulfonat, $\text{H}_7\text{O}_3^+[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OH})\text{SO}_3^-]^*$

VON DIETRICH MOOTZ UND JOSÉ FAYOS†

*Abteilung für Röntgenstrukturanalyse, Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung m.b.H.,
3301 Stöckheim über Braunschweig, Deutschland*

(Eingegangen am 5. Januar 1970)

A three-dimensional X-ray diffraction analysis of the crystalline trihydrate of 5-sulphosalicylic acid, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OH})\text{SO}_3\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, revealed the ionic nature of this compound and its correct formulation as diaquo-oxonium salicylic acid 5-sulphonate, $\text{H}_7\text{O}_3^+[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OH})\text{SO}_3^-]$. The material crystallizes in space group *Pbca* with eight formula units per unit cell of dimensions $a=6.647$; $b=24.515$; $c=13.880$ Å. With 1846 observed independent automatic diffractometer data minus 12 strong low orders the final *R* value is 0.041. The diaquo-oxonium cation is formed by the transition of the acid proton of the sulpho group into the water structure, which gives rise to two very short hydrogen bonds with $\text{O} \cdots \text{O}$ distances of 2.442 and 2.516 Å at an angle of 109.8°. The excess proton resides at the apex oxygen with the shortest hydrogen bond not far from being centred. All protons of the crystal structure bonded to oxygen atoms form hydrogen bonds, including a weak bifurcated interaction at an intramolecular hydrogen bond. This and the distribution of covalent bond lengths in the anion is similar to the situation in salicylic acid itself.

Organische Sulfonsäuren mit ihrer grossen Vielfalt beschriebener Vertreter, ihrer Eigenschaft als starke Säure

und ihrer verbreiteten Tendenz zur Verbindungsbildung mit Wasser sind eine ergiebige Stoffklasse für das Studium des hydratisierten Protons in Kristallstrukturen. Die Verbindung von Äthan-1,2-disulfonsäure mit zwei Molekülen Wasser hatte als Dioxoniumsalz $(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]$ Gelegenheit zur Beobachtung des Oxoniumions H_3O^+ und zur Untersuchung seiner Wasserstoffbrückenbindung gegeben (Mootz & Wunderlich, 1970). Als Objekt für eine

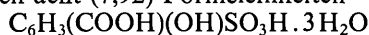
* Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in einem grösseren Zusammenhang auf dem VIII. Internationalen Kongress für Kristallographie in Stony Brook, N.Y., U.S.A., vorgetragen (Mootz, Altenburg, Fayos & Wunderlich, 1969). Mitteilung IV: Mootz & Wunderlich, 1970.

† Gegenwärtige Adresse: Instituto de Química Física Rocasolano, Serrano 119, Madrid 6, Spanien.

weitere Kristallstrukturanalyse auf diesem Gebiet interessierte eine Substanz mit mehr als einem Molekül Wasser pro saure Sulfogruppe. Die Wahl fiel auf die Verbindung von 5-Sulfosalicylsäure mit drei Molekülen Wasser, die durch die nachfolgend beschriebene Strukturuntersuchung als Diaquooxonium-salicylsäure-5-sulfonat, $H_7O_3^+[C_6H_3(COOH)(OH)SO_3^-]$, erkannt wurde.

Experimentelles und kristallographische Daten

5-Sulfosalicylsäure kristallisiert aus wässriger Lösung entgegen anders lautenden Angaben* mit drei Molekülen Wasser in grossen prismatischen Nadeln, die hygroskopisch sind und deshalb für alle Röntgenaufnahmen in dünnwandige Glaskapillaren eingeschlossen wurden. Aus Weissenbergaufnahmen wurden das rhombische Kristallsystem und die eindeutige Raumgruppe *Pbca* mit [100] parallel zur Nadelachse bestimmt. Die Gitterkonstanten wurden aus diffraktometrisch gemessenen Winkeltripeln θ , χ , φ von 29 Reflexen berechnet zu: $a=6,647(11)$, $b=24,515(3)$, $c=13,880(2)$ Å. Die Zahlen in Klammern sind hier wie überall in dieser Arbeit geschätzte Standardabweichungen in Einheiten des letzten angegebenen Stellenwerts. Bei einer gemessenen Dichte von $1,58 \text{ g.cm}^{-3}$ befinden sich acht (7,92) Formeleinheiten



($M=272,239 \text{ g.Mol}^{-1}$) in der Elementarzelle ($V=2261,8 \text{ Å}^3$), d.h. eine in der asymmetrischen Einheit der Raumgruppe, und $F(000)$ beträgt 1136.

Die dreidimensionalen Intensitätsdaten wurden auf einem automatischen Einkristall-Diffraktometer (AED nach W. Hoppe der Firma Siemens) mit Cu $K\alpha$ -Strahlung im $\theta/2\theta$ -Betrieb gemessen. Das hierzu verwendete Kriställchen war ungefähr $0,40 \times 0,37 \times 0,32$

* Im *Beilstein* wird nur ein Dihydrat beschrieben; ebenso war die von der Firma E. Merck AG, Darmstadt, bezogene Substanzprobe auf dem Behälter als Dihydrat bezeichnet.

mm^3 gross. Im Bereich von $4^\circ \leq \theta \leq 71^\circ$ wurden alle 2141 unabhängigen Reflexe gemessen, von denen 295 bei der Datenreduktion (ohne Absorptionskorrektur, $\mu=28,8 \text{ cm}^{-1}$) auf Grund eines zählstatistischen Kriteriums als nicht beobachtet eingestuft wurden.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Struktur wurde nach der Schweratommethode bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Nach Erreichung eines *R*-Faktors von 0,061 mit anisotropen thermischen Parametern wurden alle Reflexe mit $\sin \theta < 0,77$ in eine Differenz-Fouriersynthese eingesetzt und die zwölf Wasserstoffatome der asymmetrischen Einheit unschwer und eindeutig unter den 15 höchsten Maxima erkannt. Ihre Einbeziehung mit isotropen thermischen Parametern in eine Strukturfaktorberechnung reduzierte den *R*-Faktor auf 0,047. Nach Ausschluss aller zwölf Reflexe mit $|F_o| > 120,0$ und $\sin \theta < 0,35$ (Verdacht auf Extinktion) sank der *R*-Faktor in drei abschliessenden Ver-

Tabelle 1. Die Koordinaten der schweren Atome
Standardabweichungen in Klammern.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
S	0,14371 (10)	0,10341 (2)	0,04382 (4)
O(51)	0,35745 (30)	0,09590 (7)	0,02263 (15)
O(52)	0,03170 (39)	0,12115 (8)	-0,04019 (14)
O(53)	0,06025 (32)	0,05480 (7)	0,08881 (15)
O(2)	0,09304 (31)	0,27682 (7)	0,33609 (12)
O(71)	0,02794 (35)	0,31831 (7)	0,04260 (12)
O(72)	0,02116 (35)	0,34544 (7)	0,19299 (13)
O(ω 1)	0,18462 (36)	-0,06070 (8)	0,30103 (14)
O(ω 2)	0,20858 (35)	-0,04620 (7)	0,12735 (14)
O(ω 3)	0,15173 (35)	0,02958 (10)	0,38574 (18)
C(1)	0,08534 (35)	0,25138 (9)	0,16720 (16)
C(2)	0,10222 (35)	0,23911 (9)	0,26565 (15)
C(3)	0,13351 (37)	0,18501 (10)	0,29473 (16)
C(4)	0,14442 (36)	0,14404 (9)	0,22771 (17)
C(5)	0,12595 (36)	0,15620 (9)	0,12967 (16)
C(6)	0,09786 (36)	0,20928 (9)	0,09897 (16)
C(7)	0,04347 (37)	0,30747 (9)	0,13567 (17)

Tabelle 2. Die anisotropen thermischen Parameter der schweren Atome und ihre Standardabweichungen

Der Exponent des Temperaturfaktors ist: $-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + \dots)$.

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S	3,58 (3)	1,33 (2)	2,51 (2)	-0,03 (2)	0,03 (2)	-0,04 (2)
O(51)	4,05 (9)	2,14 (6)	4,01 (9)	0,11 (6)	1,33 (7)	-0,11 (6)
O(52)	6,72 (13)	2,34 (7)	3,37 (8)	0,41 (8)	-1,54 (8)	-0,46 (6)
O(53)	4,60 (9)	1,71 (6)	4,58 (9)	-0,65 (6)	0,57 (7)	0,12 (6)
O(2)	4,44 (9)	2,67 (7)	2,54 (7)	0,21 (6)	-0,19 (6)	-0,61 (6)
O(71)	5,45 (11)	2,10 (6)	2,80 (7)	0,78 (7)	0,14 (6)	0,35 (5)
O(72)	5,74 (11)	1,81 (6)	3,22 (8)	0,53 (6)	-0,54 (7)	-0,58 (6)
O(ω 1)	5,39 (10)	2,86 (7)	3,23 (8)	-0,67 (7)	-0,01 (7)	0,23 (6)
O(ω 2)	5,29 (10)	2,65 (7)	3,28 (8)	0,07 (7)	-0,49 (7)	0,20 (6)
O(ω 3)	4,58 (11)	4,26 (10)	5,97 (13)	-0,38 (8)	0,10 (8)	-2,02 (9)
C(1)	2,50 (9)	1,60 (7)	2,39 (9)	0,04 (6)	0,04 (7)	-0,10 (7)
C(2)	2,32 (9)	2,34 (8)	2,27 (9)	-0,19 (7)	0,03 (7)	-0,36 (7)
C(3)	2,88 (10)	2,65 (9)	2,03 (9)	0,07 (7)	-0,06 (7)	0,26 (7)
C(4)	2,71 (10)	2,03 (8)	2,67 (9)	0,04 (7)	0,05 (7)	0,43 (7)
C(5)	2,60 (9)	1,73 (7)	2,33 (9)	-0,05 (6)	0,09 (7)	-0,03 (7)
C(6)	2,78 (9)	1,83 (8)	2,05 (8)	-0,04 (7)	0,07 (7)	0,01 (7)
C(7)	2,92 (10)	1,83 (8)	2,59 (9)	0,06 (7)	-0,20 (7)	-0,13 (7)

feinerungszyklen mit allen Atomen und der Blockdiagonalnäherung von 0,046 auf den endgültigen Wert von 0,041 nur für die beobachteten bzw. 0,047 bei Einschluss auch der nicht beobachteten Reflexe.

Für die schweren Atome wurden die Atomformfaktoren von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) verwendet, für die Wasserstoffatome die von Stewart, Davidson & Simpson (1965). Der reelle Anteil der anomalen Dispersion des Schwefelatoms ($\Delta f' = 0,3$) wurde berücksichtigt. Die Strukturamplituden wurden mit $w = 1$ bzw. $16^2/|F_o|^2$ für $|F_o| < \text{bzw.} \geq 16$ bewichtet. Die endgültigen Atomparameter stehen in den Tabellen 1–3, die beobachteten und berechneten Struktur-

Tabelle 3. Die Parameter der Wasserstoffatome

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(3)	0,141 (4)	0,178 (1)	0,368 (2)	2,4 (5)
H(4)	0,164 (4)	0,106 (1)	0,249 (2)	2,3 (5)
H(6)	0,065 (4)	0,217 (1)	0,030 (2)	2,0 (5)
H(2)	0,082 (5)	0,308 (1)	0,311 (2)	4,2 (7)
H(71)	-0,029 (5)	0,349 (1)	0,032 (2)	4,2 (7)
H(11)	0,106 (5)	-0,090 (1)	0,315 (2)	4,4 (7)
H(12)	0,164 (5)	-0,055 (1)	0,233 (3)	4,5 (8)
H(13)	0,166 (5)	-0,027 (1)	0,332 (2)	4,3 (8)
H(21)	0,166 (5)	-0,065 (1)	0,100 (3)	4,7 (8)
H(22)	0,188 (5)	-0,013 (1)	0,116 (2)	4,4 (7)
H(31)	0,257 (5)	0,042 (1)	0,406 (2)	3,7 (7)
H(32)	0,087 (5)	0,041 (1)	0,417 (3)	4,9 (8)

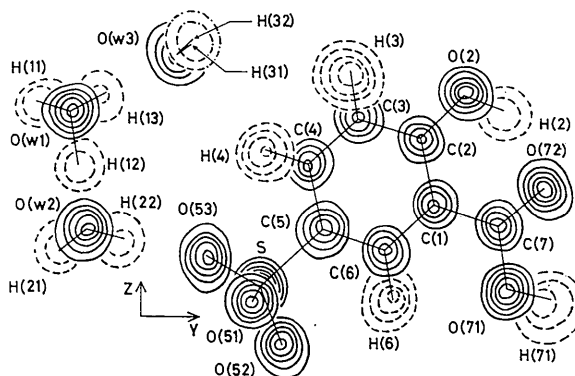


Fig. 1. Elektronendichteverteilung bei Blickrichtung gegen die positive *a*-Achse. Die Konturen für die schweren Atome beginnen bei $2 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$, ihr Inkrement beträgt $5 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ für S und $2 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ für C und O. Die Maxima der Wasserstoffatome wurden durch eine Differenz-Fouriersynthese erhalten. Beginn und Inkrement ihrer gestrichelten Konturen betragen $0,15 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$. H(31) liegt über H(32).

faktoren in Tabelle 4 und die zwölf von der letzten Verfeinerung ausgeschlossenen Reflexe in Tabelle 5. Fig. 1 zeigt die Elektronendichteverteilung in der asymmetrischen Einheit.

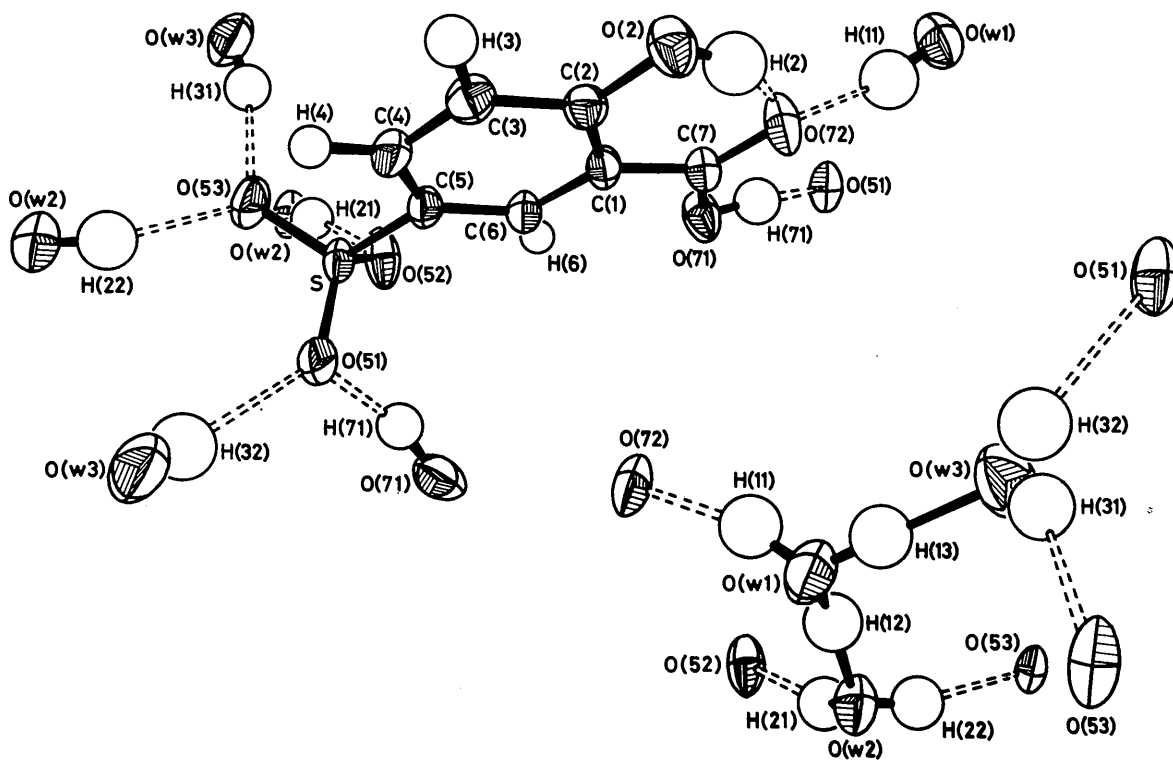


Fig. 2. Das Salicylsäure-5-sulfonat-Anion und das Diaquooxonium-Kation mit thermischen Schwingungsellipsoiden (Kugeln für die nur isotrop verfeinerten Wasserstoffatome) und Wasserstoffbrückenpartnern. Die kovalenten Bindungen und die beiden sehr kurzen Wasserstoffbrücken im Kation sind dick ausgezogen, alle anderen Wasserstoffbrücken sind gestrichelt. Die gebogelte Wasserstoffbrücke ist nur mit ihrer kürzeren Komponente $\text{O}(2)\text{--H}(2)\cdots\text{O}(72)$ gezeichnet.

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Die Spalten bedeuten jeweils I , $10|F_o|$ und $10F_c$. Nicht beobachtete Reflexe sind mit einem Stern markiert.

0,0L	4 664 798	5,26L	3 559 -564	2 619 619	8 223 -243	3 136 115	2,4L	
2 349 317	5 33 -33	0 113 -108	4 577 -586	3 101 109	9 152 -166	4 115 116	0 211 -194	
4 356 -363	6 345 355	1 118 116	5 123 -130	4 621 -611	17 68 62	5 339 -35	2 234 -191	
6 257 159	7 568-1811	3 225 -233	6 51 -41	5 62 53	13 173 109	6 221 225	3 312 -321	
8 326 -354	8 174 -172	3 273 217	7 435 401	6 130 113	12 70 68	7 109 108	4 177 55	
10 366 -361	9 149 159	4 120 -109	8 85 92	7 127 -126	13 96 -90	8 235 226	5 200 203	
12 820 -849	10 63 -57	5 292 261	9 294 298	8 90 -85		9 67 82	6 44 -33	
14 417 -428	11 294 -285	6 138 131	10 337 357	9 23* -7	1,18L		7 222 -239	
16 160 -159	12 87 80	7 230 218	11 659 680	10 181 -176	1 479 492	1,26L	8 123 79	
	13 38 29	8 157 152	12 135 -154	11 74 41	2 185 -192	1 238 243	9 134 68	
0,2L	14 51 47		13 323 344	12 187 185	3 364 374	2 79 77	10 140 -131	
1 51 -82	15 177 181	3,28L	14 94 -97	13 61 -65	4 496 -516	3 82 70	11 119 -127	
3 778 -791		0 136 132	15 13* -2	14 4* -0	5 146 145	4 190 187	12 202 199	
4 445 -434	0,14L	1 271 269	16 56 -52	15 19* 22	6 51 42	5 139 139	13 146 166	
5 1320-162	0 1556-1103	2 90			7 164 -163	6 150 153	14 194 21	
6 678 -653	1 359 -347	3 395 394	1,6L	1,12L	8 31* -17	7 65 -54	15 280 30	
7 581 547	2 1000-1047	4 186 186	1 1106 1175	1 222 -249	9 64 -50	8 88 88	16 76 -71	
8 215 219	3 457 -492	5 266 262	2 282 274	2 38 -50	10 155 -158			
9 346 -365	4 316 -296	6 10* -1	3 273 284	3 1056-1074	11 194 -199	1,27L	2,5L	
10 373 368	5 496 -510	4 876 889	4 876 889	4 59 37	12 27 -24	1 86 -83	0 270 283	
11 57 -64	6 59 -67	5 224 -244	5 224 -244	5 45 -56	13 62 -74	2 75 87	1 29 64	
12 263 -274	7 263-196	6 77 -59	6 295 309	6 220-211		3 14* 6	2 199 -213	
13 14* -18	8 65 67	1 263 -254	7 170 176	7 51 -93	1,19L	4 225 227	3 104 117	
14 8* 16	9 829 -828	8 389 386	8 389 386	8 309 -318	1 716 745	5 161 156	4 430 432	
15 21* -14	10 598 608	1,8L	9 138 144	9 367 379	2 355 373	6 278 268	5 268 238	
16 153 117	11 238 -255	2 890 -876	10 852 84	10 74 67	3 118 114	7 86 87	6 134 144	
17 151 198	12 487 486	6 40 11	11 640 -659	11 273 271	4 118 -119	8 67 68	7 98 720	
	13 263 251	8 607 -625	12 138 152	12 51 -46	5 342 -356	1,28L	8 67 -42	
0,4L	14 287 299	10 458 -492	13 211 -212	13 168 164	6 135 134	1 258 258	9 234 255	
0 764 -763	15 181 175	12 87 68	14 53 -57	14 17* 14	7 85 -96	2 71 -74	10 51 35	
1 266 222		14 76 74	15 9* 3	15 164 161	8 266 280	3 115 -110	11 307 -300	
2 750 -759	0,16L	16 108 105	16 68 -76		9 41 -2	4 132 -126	12 497 -514	
3 72 -75	0 211 -213			1,13L	10 38 -32	5 98 94	13 173 -180	
4 918 -517	1 30* -10	1,1L	1,7L	1 35 -40	11 284 -292	14 120 133	14 128 122	
5 515 543	2 225 -232	1 606 595	1 182 -194	2 42 17	12 88 -75	1,29L	15 220 -224	
6 364 -388	3 266 212	2 1153-1222	2 440 -409	3 387 -381	13 106 -105	1 157 148	16 128 122	
7 368 368	4 131 147	3 500 500	3 564 -538	4 354 -358		2 24 -22		
8 11 246 252	5 355 574	4 366 -399	4 328 -321	5 315 -313	1,20L	3 98 99	2,6L	
9 123 757	6 189 -178	5 688 -655	5 351 324	6 301 -296	1 392 -413	4 39 -37	0 614 611	
10 160 -163	7 346 369	6 53 -109	6 286 -268	7 389 415	2 688 -720		1 583 -589	
11 156 150	8 179 -175	7 153 -165	7 106 115	8 750 -764	3 224* 241	2,0L	2 125 120	
12 117 124	9 145 132	8 210 -222	8 59 -49	9 102 104	4 261 -271	0 1151 1086	3 259 -256	
13 124 -2	10 74 38	10 43 -40	9 147 139	10 75 82	5 130 116	4 315 301	4 351 301	
16 12* -2	11 30* -36	11 247 -258	10 153 -153	11 55 -89	6 196 -186	4 105 113	5 351 -355	
0,6L	12 49 30	12 63 -78	11 499 -512	12 146 155	7 79 83	6 141 137	6 222 221	
0 833 -833	13 87 -87	13 23* 4	12 17* -16	13 134 143	8 274 -263	8 447 -454	7 87 -41	
1 569 707	14 123 129	14 221 217	13 4* -5	14 109 188	9 6* -7	10 182 -197	8 225 -228	
2 772 -766		15 177 -181	14 112 -112	15 97 95	10 218 -217	12 133 108	9 140 114	
3 275 -276	0,18L	16 63 62		16 132 89	11 128 124	14 125 -121	10 200 208	
4 641 -686	0 468 451			1,14L	12 21* 18	16 112 -99	11 193 -198	
5 263 -256	1 139 146	1,2L	1,5L	1 353 -372		12 313 -306		
6 187 -177	2 337 356	2 73 67	1,8L	2 234 235	1,21L	13 18* -13		
7 842 863	3 887 932	3 733 -752	2 5* -4	3 95 -97	1 252 -265	2 548 539	14 39 -26	
8 247 261	4 33* 4	4 155 -143	3 282 277	4 295 277	2 702 -746	3 719 -716	15 48 50	
9 757 809	5 666 627	5 614 -645	4 564 541	5 56 -38	3 19* -21	4 284 272	16 77 78	
10 384 404	6 25* -29	6 146 -145	5 62 -67	6 455 465	4 84 82	5 179 -195		
11 107 -92	7 469 474	7 322 310	6 797 -807	7 406 -401	5 152 -168	6 101 92	2,7L	
12 197 -205	8 299 -315	8 233 -242	7 182 183	8 635 653	6 186 -186	7 327 299	0 173 188	
13 396 -315	9 473 499	9 289 298	8 56 -61	9 193 99	7 115 119	8 168 169	1 95 42	
14 263 -274	10 173 172	10 32 -148	9 256 -284	10 27* -27	8 108 -105	9 62 57	2 93 -56	
15 142 -144	11 453 95	11 283 284	10 51 52	11 259 265	9 33* 34	10 397 393	3 136 142	
16 185 183	12 118 -123	12 152 153	11 142 -139	12 14* 7	10 3* 18	11 205 -205	4 478 539	
	13 22* -25	13 181 182	12 60 -68	13 86 71	11 58 57	12 169 163	5 413 415	
0,8L	14 14* -22	13 333 -329		14 140 -139	12 59 -54	13 223 223	6 90 91	
0 767 -762	0,22L	15 196 196	14 114 119			14 161 172	7 69 -65	
1 28 -17	0 1061 1078	16 36 25	15 133 -138	1,15L	1,22L	15 168 162	8 428 -440	
2 248 251	1 183 192		16 17* -14	1 73 -71	1 414 -424	16 134 124	9 393 -414	
3 219 265	2 218 225	1,3L		2 293 194	2 19* 18	10 661 -675		
4 946 566	3 774 -817	1 32 28	1,9L	3 47 -48	3 234 -245	2,2L	11 166 157	
5 1286 1225	4 92 74	2 114 -121	1 042 871	4 315 323	4 102 -101	1 462 462	12 84 -76	
6 205 193	5 0* 2	3 159 -196	2 461 429	5 61 -65	5 95 -98	2 319 249	3 129 6	
7 963 841	6 8* -21	4 536 538	3 15* 0	6 63 -87	6 2* -5	3 234 229	4 243 -245	
8 54 -54	7 45 52	5 434 419	4 1038 1045	7 175 -179	7 112 114	4 316 337	5 77 -70	
9 180 175	8 52 -47	6 459 -473	5 775 764	8 331 362	8 57 56	5 563 560		
10 619 -642	9 249 -253	7 205 -199	6 58 -58	9 373 377	9 96 103	6 412 -400	2,8L	
11 337 336	10 127 -141	8 356 331	7 274 -276	10 216 -224	10 119 -114	7 706 706	3 80 62	
12 208 208	11 108 100	10 191 190	8 206 201	11 279 274	11 220 209	8 48 -55	1 64 50	
13 254 -28	12 221 -226	11 77 85	9 558 -577	12 44 -47		9 338 333	2 489 -487	
14 239 -258		12 167 171	10 275 284	13 147 146	1,23L	10 133 121	3 431 -416	
15 217 -222	0,24L	13 41 -52	11 189 -195	14 103 91	1 41 2	11 85 86	4 154 121	
16 118 -105	0 1041 -21	14 34 37	12 122 -126		2 117 -168	12 203 126	5 117 -48	
	1 144 -144	15 190 197	13 361 -383	1,16L	3 351 -368	13 74 -66	6 333 310	
0 363 -317	2 259 -268		14 112 -99	1 301 293	4 487 -505	14 77 76	7 100 -64	
1 281 -288	4 93 104	1,4L	15 113 -112	2 144 141	5 86 102	15 113 -112	8 306 -314	
2 28 24	5 721 -749		16 138 -135	3 438 453	6 267 -275	16 32 -27	10 100 86	
3 959 579	6 15* 23	2 676 705	1,17L	4 104 107	7 6* 4		11 89 83	
4 465 -450	7 318 -302	3 655 -682	1 28 -17	5 99 104	8 90 -95	2,3L	12 20* -11	
5 146 162	8 86 87	4 320 337	2 77 38	6 592 594	9 63 68	0 775 752	13 35 34	
6 334 347	9 282 -284	5 1163-1178	3 194 -155	7 81 -81	10 147 -135	1 43 -49	14 27* -18	
7 323 -313	10 96 -97	6 649 670	4 715 -746	8 48 33		2 1123 1181	15 14* -4	
8 84 86	11 91 85	7 651 648	5 219 -222	9 397 -399	1,24L	3 553 -531		
9 558 -564		8 248 269	6 819 -839	10 265 267	1 148 -149	4 74 -93	2,9L	
10 176 -185	0,24L	9 292 298	7 73 79	11 56 -43	2 24* -28	5 460 469	0 548 -514	
12 382 -394	0 714 -726	10 334 349	8 376 -385	12 34 33	3 53 -38	6 756 752	1 644 647	
13 69 62	1 8* -2	11 41 27	9 295 298	13 179 -183	4 422 428	7 148 -132	2 461 402	
14 276 -282	2 238 -191	12 93 -87	10 128 -117	14 163 -161	5 199 -111	8 246 231	3 127 -130	
15 111 110	3 111 -101	13 166 186	11 64 61		6 324 -329	9 62 59	4 95 -92	
16 221 -226	4 370 -384	14 19* -25	12 160 -105	1,17L	7 42 63	10 327 337	5 831 -835	
	5 244 -238	15 27* -32	13 37* -12	1 327 344	8 247 247	11 73 76	6 49 -44	
0,12L	6 22* 13	16 166 -167	14 73 73	2 13* 11	9 0* 13	12 399 405	7 168 -175	
0 519 -549	7 249 -241		15 50 81	3 127 125	10 148 134	13 133 -135	8 278 -287	
1 623 -634	8 270 275	1,5L		4 301 322	11 135 114	14 115 116	9 153 -158	
2 458 -504	9 141 125	1 1127-1154	1,11L	5 73 -66	1,25L	15 4* 9	10 48 -39	
3 34 -48	10 211 208	2 443 461	1 914 -906	6 367 372	7 126 -131	16 30 -18		
				7 123 114	2 28* 35			

Ergebnisse und Diskussion

Die untersuchte Substanz ist kein echtes Säurehydrat, sondern ein Oxoniumsalz. Der Übergang des stark sauren Protons von der Sulfogruppe in die Wasserstruktur folgt aus der Ähnlichkeit der drei unabhängigen

S-O-Bindungslängen und O-S-O- und C-S-O-Bindungswinkel (Tabelle 6), aus den Wasserstofflagen in der Differenz-Fouriersynthese (Fig. 1) und aus zwei auffallend kurzen Wasserstoffbrücken in der Wasserstruktur (Tabelle 7). Deren Interpretation (siehe unten) führt zur korrekten Formulierung des

Table 4 (Fort.)

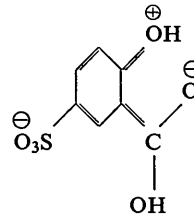
4,11,L	8	95	92	8	222	222	11	37	-39	3	99	-94	6,5,L	2	96	96	4	3*	-8													
9	0*	-0	9	140	-133	4	127	-124	12	15*	-1	4	110	108	3	93	82	3	147	-154	6	54	46									
10	27*	31	10	212	199	10	47	48				5	151	-146	1	135	134	4	26*	3*	6	0*	-21									
11	7*	-15				11	327	-322		5,10,L		6	52	49	2	55	-46	5	112	-117	7	0*	-30									
12	10*	-17		4,19,L		12	11*	-23		1	161	-163	7	84	91	3	73	-61	6	72	-64	8	9*	-22								
13	31	-32	0	29*	-32	13	150	-150		2	228	226	8	251	251	4	9*	-14	7	252	-199											
			1	0*	13					3	25*	2	5	178	-172	8	90	-84				7,5,L										
4,12,L			2	22*	-2		5,3,L		4	366	358		5,19,L		5	67	64				1	212	-212									
0	201	-195	3	185	-185	1	266	263	5	86	80	1	127	-130	7	173	-175		6,14,L		2	137	142									
1	121	115	4	112	-108	2	108	107	6	371	363	2	142	-142	8	8*	-19		7	154	-153	3	40*	-32								
2	109	-119	5	72	71	3	161	-165	7	136	-131	3	122	122	9	58	-58	1	72	-72	4	10*	3									
3	570	571	6	86	87	4	76	-305	8	248	247	4	162	157	10	22*	-14	2	269	-277	5	44	-48									
4	112	-109	7	166	158	5	109	-111	9	15*	22	5	48	-45	11	98	95	3	188	-184	6	11*	24									
5	369	377	8	122	123	6	19*	-0	10	60	-56	6	57	54				4	12*	11	7	125	133									
6	80	-84	9	74	73	7	107	105	11	40	37	7	117	117				5	29	-27	8	10*	-25									
7	568	550	10	4*	5	8	77	80	12	130	131							6,6,L		6	12*	17										
8	114	-120				9	0*	-15				5,20,L		0	135	134				7	12*	17										
9	191	202		4,20,L		10	166	163		5,11,L		1	2*	-9	2	291	-300				8	32	35	7,6,L								
10	192	188	0	351	-360	11	50	-44	1	13*	-25	2	60	61	3	106	103							1	96	109						
11	85	96	1	103	-104	12	137	-135	2	28*	12	3	36	-30	4	110	-108		6,15,L		3	15*	1									
12	48	-77	2	314	-325	13	52	-43	3	150	-157	4	229	233	5	263	267				4	42	47	4	34*	40						
13	40	-45	3	182	182				4	66	59	5	61	60	6	11*	0	1	68	-64	5	84	-88									
			4	252	-246		5,4,L		5	72	65	6	226	223	7	0*	-1	2	74	68	6	86	-68									
4,13,L			5	15*	-21	1	20*	-9	6	190	185	7	40	-39	8	12*	26	3	74	-68	7	85	81									
0	464	469	6	52	51	2	446	-451	7	38	-44				9	2*	11	4	118	-109												
1	69	81	7	65	61	3	231	241	8	175	-172		5,21,L		10	22*	20	5	146	-142		7,7,L										
2	129	140	8	52	53	4	367	-372	9	33	-26				1	31	22				1	81	85									
3	275	-273	9	25	-17	5	336	338	10	60	58		2	152	155				6,7,L		2	98	101									
4	214	-215				6	311	-312	11	156	153		3	153	-159	0	120	-103				3	62	-58								
5	144	-150		4,21,L		7	103	-99				4	50	44	1	154	149		6,16,L		4	164	164									
6	175	-176	0	73	-74	8	218	-229		5,12,L		5	4*	-11	2	151	-145	0	160	-157	5	0*	-11									
7	180	-116	1	175	7*	9	113	-104	1	434	451		3	6*	0	1	7*	-21	6	159	161											
8	129	-129	2	218	215	10	250	-254	2	124	121		5,22,L		4	126	-125	2	51	-41	7	32*	11									
9	281	-272	3	73	70	11	0*	-9	3	474	470		1	359	356	5	37	-29	3	163	144											
10	71	78	4	138	140	12	61	50	4	92	87		2	41	-41	6	57	63	4	30	-37		7,8,L									
11	74	-72	5	56	-62	13	101	-100	5	65	-57		3	100	100	7	23*	21	5	11*	-20	1	14*	-1								
12	136	-134	6	0*	0				6	167	-157		4	79	-79	8	121	122	6	0*	-6	2	82	88								
			7	11*	14		5,5,L		7	5*	55		5	15*	-5				6	15*	-5	3	14*	-1								
4,14,L			8	7*	-16	1	189	-200	8	20*	-19	5,23,L		10	207	205		6,17,L		4	56	49										
0	345	355				2	107	107	9	311	-308	1	83	79				0	248	-247	5	27	37									
1	103	106		4,22,L		3	9*	28	10	102	98	2	142	-140				6,8,L		1	95	-89	6	0*	-17							
2	206	201	0	13*	12	4	43	45	11	106	-104							5	26*	-29	2	211	-206	7	7*	11						
3	568	-30	1	268	254	5	105	97				0	80	86				1	20*	35	3	51	-49									
4	235	234	2	120	123	6	98	-107		5,13,L		0	200	206				2	214	223	4	127	123									
5	164	161	3	70	69	7	103	-97	1	67	-65	2	112	111				3	86	84	5	120	123									
6	62	63	4	211	-202	8	8*	13	2	7*	-3	4	286	296	4	20*	-16	6	17*	-17	2	0*	-7									
7	29*	-8	5	303	298	9	62	55	3	240	229	6	12*	23	5	65	60				3	97	92									
8	219	-220	6	80	-79	10	89	-94	4	181	-179	8	72	-69	6	135	-126		6,18,L		4	105	111									
9	70	-47	7	254	247	11	49	-56	5	61	-62	10	33	-34	7	313	311		0	35	41	5	7*	13								
10	127	-120				12	93	95	6	55	59				8	5*	30				6	24*	1									
11	37	43		4,23,L		13	18*	16		7	88	-95		6,1,L		9	53	48	2	20*	14											
12	175	-166	0	8*	-18				8	106	100	0	257	245	10	20*	25	3	7*	-3		7,10,L										
			1	95	-93		5,4,L		9	16*	-16	1	125	121				4	71	69	1	4*	-8									
4,15,L			2	19*	-4	1	347	-347	10	147	-139	2	156	-160				5	173	173	2	37*	-52									
0	366	372	3	69	-64	2	264	-212	11	34	-33	3	8*	79				0	146	144		3	58	-61								
1	7*	-5	4	111	104	3	50	-44				4	52	41	1	43	33		6,19,L		4	77	69									
2	8*	10	5	57	-53	4	295	-289		5,14,L		5	155	151	2	49	-35		0	45	-46	5	0*	-14								
3	304	-301	6	12*	-12	5	40	-42	1	228	227	6	90	-95	3	191	181	1	61	-93	6	37	37									
4	114	-114				6	370	-366	2	41	2*	7	120	116	4	89	-89	2	12*	-15												
5	21*	-21		4,24,L		7	103	105	3	157	154		8	17*	17*	3	102	106				7,11,L										
6	100	-103	0	285	283	8	281	-275	4	344	-345	9	111	107	6	18*	-14				1	125	126									
7	22*	-33	1	160	-154	9	41	-30	5	80	79	10	4*	6	7	48	44		6,20,L		2	0*	-18									
8	56	56	2	126	118	10	117	-121	6	208	-204	11	21*	18	8	251	238	0	95	98	4	99	-104									
9	34	-15	3	27*	33	11	50	57	7	112	-102				9	13*	19	1	64	64	5	141	-139									
10	77	-78	4	223	224	12	66	-63	8	233	-227		5,22,L		10	87	-90															
11	37	39							9	56	-51		6	352	375				7,0,L		7	12	14									
12	42	-42		5,7,L		10	20*	22				1	41	-44				6,10,L		2	55	-10	1	49	40							
				4,25,L		1	130	127		5,15,L		2	82	-87	0	230	234	4	67	67	2	36*	13									
4,16,L			0	189	-188	2	32	-11		3	95	-61	1	87	-87	6	60	-71	3</													

Tabelle 5. *Alle Reflexe mit $|F_o| > 120,0$ und $\sin \theta < 0,35$*

Diese Reflexe wurden von der letzten Verfeinerung ausgeschlossen und erscheinen nicht in Tabelle 4. Die $|F_o|$ -Werte sind absolut skaliert, die F_c -Werte enthalten bereits die Wasserstoffbeiträge. Für diese 12 Reflexe ist $R=0,064$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_o $	F_c	$\sin \theta$
0	2	2	123,9	131,4	0,128
0	4	2	146,2	-157,7	0,168
0	4	3	156,1	-167,2	0,209
0	4	4	173,9	-182,9	0,255
0	10	2	197,8	204,9	0,334
1	0	4	148,2	-152,2	0,251
1	2	1	131,2	-135,9	0,143
1	8	1	146,0	147,5	0,283
2	1	0	248,6	-299,1	0,234
2	1	1	150,7	-152,3	0,241
2	2	0	165,4	-176,8	0,240
2	4	1	125,5	-128,5	0,270

lassen wie dort als wahrscheinlich wichtigsten Beitrag zur Resonanz des Moleküls bzw. hier Anions die ortho-chinoide Grenzstruktur



erkennen. In Übereinstimmung mit dieser Ladungsverteilung steht in beiden Strukturen die Ausbildung einer starken intramolekularen Wasserstoffbrücke

Tabelle 6. *Bindungslängen und Bindungswinkel im Salicylsäure-5-sulfonat-Anion*

Die Standardabweichungen liegen bei 0,002 Å und 0,1° für Abstände und Winkel am S-Atom, 0,003 Å und 0,2° für nur durch C- und O-Atome definierte Abstände und Winkel und 0,03–0,04 Å und 2–4° für Abstände und Winkel mit H-Atomen.

C(1)–C(2)	1,404 Å	C(6)–C(1)–C(2)	119,6°
C(2)–C(3)	1,402	C(1)–C(2)–C(3)	119,7
C(3)–C(4)	1,371	C(2)–C(3)–C(4)	120,4
C(4)–C(5)	1,398	C(3)–C(4)–C(5)	120,0
C(5)–C(6)	1,382	C(4)–C(5)–C(6)	120,8
C(6)–C(1)	1,403	C(5)–C(6)–C(1)	119,5
S–C(5)	1,763	C(5)–S–O(51)	107,1
S–O(51)	1,462	C(5)–S–O(52)	106,8
S–O(52)	1,450	C(5)–S–O(53)	106,6
S–O(53)	1,455	O(51)–S–O(52)	112,0
		O(52)–S–O(53)	113,3
		O(53)–S–O(51)	110,7
C(1)–C(7)	1,470	C(6)–C(1)–C(7)	119,9
C(2)–O(2)	1,347	C(2)–C(1)–C(7)	120,4
C(7)–O(71)	1,305	C(1)–C(2)–O(2)	123,8
C(7)–O(72)	1,233	C(3)–C(2)–O(2)	116,6
		C(1)–C(7)–O(71)	114,9
		C(1)–C(7)–O(72)	122,5
		O(71)–C(7)–O(72)	122,6
O(2)–H(2)	0,84	C(2)–O(2)–H(2)	109
C(3)–H(3)	1,03	C(2)–C(3)–H(3)	116
C(4)–H(4)	0,98	C(4)–C(3)–H(3)	123
C(6)–H(6)	1,00	C(3)–C(4)–H(4)	120
O(71)–H(71)	0,96	C(5)–C(4)–H(4)	120
		C(5)–C(6)–H(6)	120
		C(1)–C(6)–H(6)	120
		C(7)–O(71)–H(71)	107

Tabelle 7. *Geometrie der Wasserstoffbrücken*

Standardabweichungen wie bei Tabelle 6.

	···O in Lage			O···O	O–H	H···O	O–H···O
O(2)–H(2)···O(72)	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	2,646 Å	0,84 Å	1,92 Å	144°
O(2)–H(2)···O(52)	<i>x</i>	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$	3,061	0,84	2,73	106
O(71)–H(71)···O(51)	$-\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}-y$	$-z$	2,646	0,96	1,72	162
O(w1)–H(11)···O(72)	$-x$	$-\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$	2,678	0,91	1,80	162
O(w1)–H(12)···O(w2)	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	2,442	1,10	1,38	160
O(w1)–H(13)···O(w3)	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	2,516	0,94	1,58	176
O(w2)–H(21)···O(52)	$-x$	$-y$	$-z$	2,719	0,66	2,07	164
O(w2)–H(22)···O(53)	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	2,718	0,85	1,90	163
O(w3)–H(31)···O(53)	$\frac{1}{2}+x$	<i>y</i>	$\frac{1}{2}-z$	2,807	0,81	2,04	157
O(w3)–H(32)···O(51)	$-\frac{1}{2}+x$	<i>y</i>	$\frac{1}{2}-z$	2,844	0,68	2,20	161

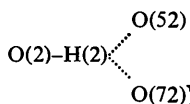
Tabelle 8. Valenzwinkel in der Wasserstruktur sowie weitere charakteristische Winkel der Wasserstoffbrücken

Standardabweichungen wie in Tabelle 6.

H(11)–O(w1)–H(12)	104°	H(21)–O(w2)···H(12)	111°
H(12)–O(w1)–H(13)	108	H(22)–O(w2)···H(12)	107
H(13)–O(w1)–H(11)	122	H(31)–O(w3)···H(13)	116
H(21)–O(w2)–H(22)	120	H(32)–O(w3)···H(13)	136
H(31)–O(w3)–H(32)	99	O(w2)···O(w1)···O(w3)	109,8
S–O(51)···H(32)	133°	C(7)–O(72)···H(11)	133°
S–O(51)···H(71)	115	C(7)–O(72)···H(2)	99
S–O(52)···H(2)	138	H(32)···O(51)···H(71)	110
S–O(52)···H(21)	117	H(2)···O(52)···H(21)	101
S–O(53)···H(22)	129	H(22)···O(52)···H(31)	107
S–O(53)···H(31)	121	H(11)···O(72)···H(2)	125

O(2)–H(2)···O(72) mit einem O···O-Abstand von hier 2,646 Å und in der Salicylsäure 2,620 Å.

Die Wasserstoffbrücken, an denen alle an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome teilnehmen, sind in den Tabellen 7 und 8 beschrieben und zum Teil in den Fig. 2 und 3 dargestellt. Die bereits erwähnte intramolekulare Wechselwirkung ist die kürzere Komponente einer gegabelten Wasserstoffbrücke mit O(52) als zweitem,



schwächer gebundenen Akzeptor. Naturgemäß sind beide Wasserstoffbrücken dieser gegabelten Konfigura-

tion, besonders die längere, mit Winkeln am Wasserstoffatom von 144 und 106° stark geknickt.

Das Überschussproton in der Wasserstruktur ist die Ursache für zwei sehr kurze Wasserstoffbrücken zwischen O(w1) einerseits und O(w2) und O(w3) andererseits mit O···O-Abständen von 2,442 und 2,516 Å und einem Winkel zwischen ihnen von 109,8°. Dabei ist das Überschussproton selbst und damit der grössere Teil der positiven Ladung am zentralen Sauerstoffatom O(w1) lokalisiert. Dass sich dies so verhält, die kürzere Wasserstoffbrücke aber schon weniger asymmetrisch ist als die längere, wird auch durch die Abstufung der O···O-Abstände der übrigen von O(w1), O(w2) und O(w3) ausgehenden Wasserstoffbrücken deutlich. Keiner dieser fünf Abstände, die alle be-

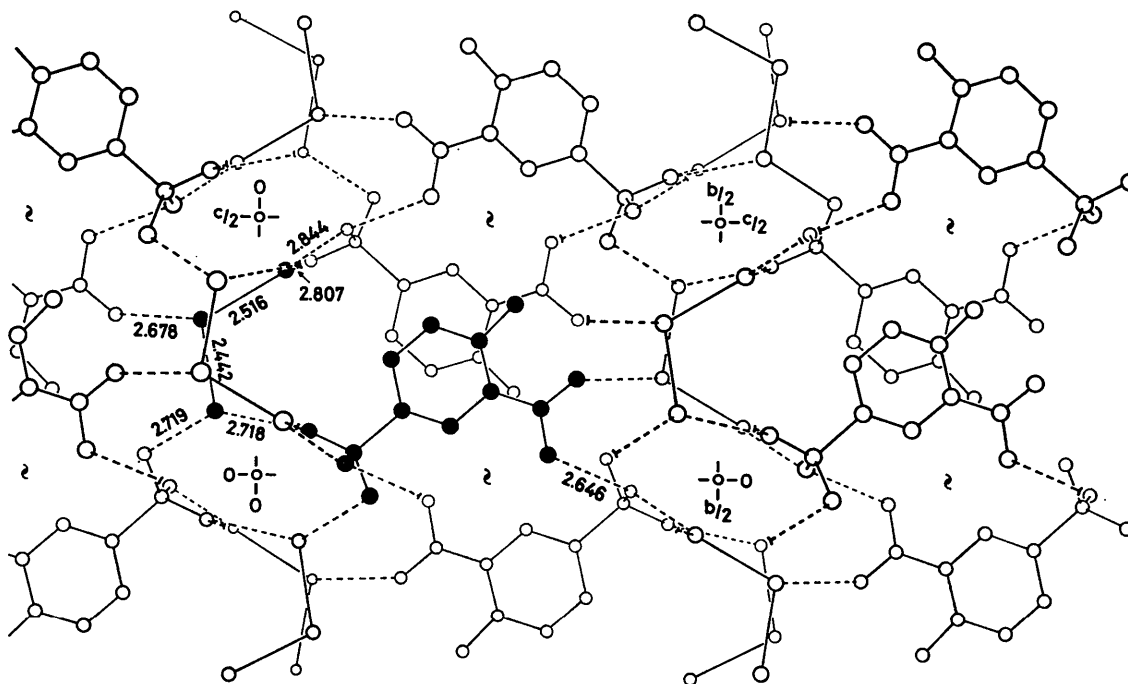
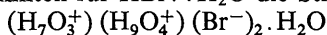


Fig. 3. Kristallstruktur mit Wasserstoffbrücken bei Blickrichtung gegen die positive a -Achse. Die Atome der repräsentativen asymmetrischen Einheit (Fig. 1 und Tabelle 1) sind durch schwarze Kreise hervorgehoben. Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet. Die gestrichelten Linien sind Wasserstoffbrücken, deren O···O-Abstände (in Å) zum Anschluss an Tabelle 7 angegeben sind. Die von O(2) ausgehende gegabelte Wasserstoffbrücke ist nicht gezeichnet.

trächtlich grösser sind (2,678 bis 2,844 Å) als die beiden zuvor diskutierten, führt direkt zu einem weiteren Wassermolekül. Damit ergibt sich zusammenfassend das Vorliegen der Wasserstruktur als Diaquooxoniumkation, $H_7O_3^+$, das zusammen mit dem organischen Anion die Kristallstruktur aufbaut.

Über die Auffindung des $H_7O_3^+$ -Ions durch eine Kristallstrukturanalyse ist bisher nur einmal in der Literatur berichtet worden. Lundgren & Olovsson (1968) bestimmten für $HBr \cdot 4H_2O$ die Struktur



und entdeckten damit erstmalig gleich zwei der höheren hydratisierten Oxoniumionen. Für die beiden kurzen O...O-Abstände im $H_7O_3^+$ -Ion erhielten sie 2,465 und 2,498 Å und für den eingeschlossenen Winkel 113,6° (Standardabweichungen 0,014 Å und 0,5°).

Die Verknüpfung im grossen der Kationen und Anionen durch die Wasserstoffbrücken ist sehr komplex, wovon Fig. 3 einen Eindruck geben soll. Die einzigen intermolekularen Anion-Anion-Wasserstoffbrücken,

O(2)-H(2)...O(52) und O(71)-H(71)...O(51), erzeugen zweidimensional unbegrenzte Bausammenhänge parallel (010) von ineinandergreifenden und seitlich miteinander verknüpften Spiralsystemen um die Schraubenachsen parallel zur *a*-Achse. Die Kationen verstärken diese Verknüpfung und verbinden be-

nachbarte Bauzusammenhänge, wodurch letztendes ein dreidimensionales Netzwerk entsteht.

Die Autoren danken Herrn Dipl.-Ing. D. Nockenberger für Programmierarbeiten, dem Rechenzentrum der Technischen Universität Braunschweig und dem Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt für Rechenzeit und dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk für Förderung. Ihr besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Leihgaben und Personalmittel, ohne die diese Arbeit nicht hätte durchgeführt werden können.

Literatur

- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, I. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
 LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1968). *J. Chem. Phys.* **49**, 1068.
 MOOTZ, D., ALTENBURG, H., FAYOS, J. & WUNDERLICH, H. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, S105.
 MOOTZ, D. & WUNDERLICH, H. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1820.
 OKAYA, Y. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 726.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
 SUNDARALINGAM, M. & JENSEN, L. H. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1053.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 2054

The Crystal Structure of Ethylenebiguanide Copper(II) Chloride Monohydrate

BY M. MATTHEW* AND N. R. KUNCHUR

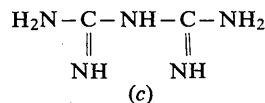
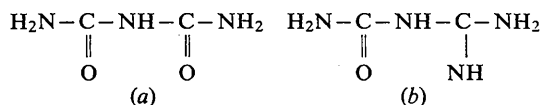
Chemistry Department, University of Western Ontario, London, Ontario, Canada

(Received 24 April 1967 and in revised form 18 February 1970)

The crystal structure of ethylenebiguanide copper(II) chloride monohydrate has been determined from Patterson and Fourier syntheses with use of three-dimensional photographic data and refined by a least-squares method. The *R* index is 0.084 for all the observed reflexions. The space group is $P2_1/c$ and the cell constants are $a=6.97$, $b=11.88$, $c=18.50$ Å, $\beta=103.5^\circ$ and $Z=4$. The two halves of the copper complex ion are independently planar and the angle between the two plane normals is 4.6° . The complex ions are held together by a network of hydrogen bonds through two chlorine ions and the oxygen atoms of the water molecules. The Cu-N distances vary between 1.933 and 1.989 Å.

Introduction

Chemically and structurally biuret (*a*), guanylurea (*b*), and biguanide (*c*) are closely related compounds.



Compound (*b*) is derived from biuret by substitution of one oxygen atom with an imino group and (*c*) by substituting both the oxygen atoms with two imino groups. During the last quarter of century, a considerable amount of work has been done on the chemistry of these compounds in order to explain their important

* Present address: Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville, Florida 32601, U.S.A.