

Die Kristallstruktur von Kupfersalicylat-Tetrahydrat $\text{Cu}(\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

VON F. HANIC

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Institutes der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava, Tschechoslowakei

UND J. MICHALOV*

*Allg. Mittelschule, Nové Mesto nad Váhom, Tschechoslowakei**Eingegangen am 9. August 1959)*Copper salicylate tetrahydrate, $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, crystallises monoclinic in $P2_1/c-C_{2h}^5$ with the cell

$$a = 3.728, b = 17.70, c = 12.27 \text{ \AA}, \beta = 93^\circ 16'$$

and 2 formula units per cell. The structure was fully determined by Fourier methods in three dimensions.

The molecules $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are planar and centrosymmetric about the Cu-atoms. They are linked in the structure by a system of hydrogen bonds in which the two remaining water molecules, placed in the channels left by the large molecules, also take part.

Cu is in a plane 4-coordination with two oxygens of water in *trans*-position at 1.92 Å and two oxygens from the carboxyl group at 1.84 Å distance. The other two carboxyle oxygens are outside the sphere of coordination of Cu, and the compound is therefore not a chelate.

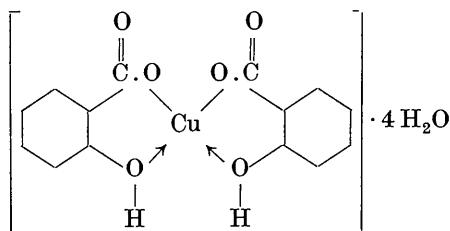
The salicylic radical is plane except for one protruding carboxyle oxygen, and the planes are arranged at intervals of 3.60 Å.

Einleitung

Verschiedene Komplexverbindungen von Salicylsäure mit zweiwertigem Kupfer, die vom System Cu^{2+} -Salicylsäure-Lösungsmittel kristallisieren, wurden bisher röntgenographisch nicht untersucht. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen hängt vor allem vom pH der Lösung, von der Temperatur, sowie auch vom Lösungsmittel ab.

Vom System Cu^{2+} -Salicylsäure- H_2O kristallisiert bei $\text{pH} = 4,2$ und einer Temperatur unter 50°C Kupfersalicylat-Tetrahydrat aus. Diese Verbindung wurde erstmalig von Piria (1855) dargestellt. Kupfersalicylat-Tetrahydrat kristallisiert in dünnen blauen Nadelchen, die nur wenig in Wasser besser in Alkohol löslich sind, wobei grüne Lösungen entstehen.

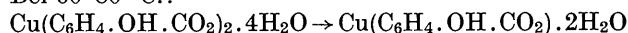
Es war nicht klar, wie $\text{Cu}(\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ strukturell aufgebaut ist: ob von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$ Ionen und Salicylat-Ionen oder ob das Kupferatom teilweise oder völlig mit dem Salicylradikal koordiniert ist. Z. B. Ploquin (1951) hat vom paramagnetischen Abschirmeffekt bei magnetochemischen Messungen an Kristallen folgende Struktur vermutet:



* Dieser Autor hat an Teilen des Problems im Rahmen seiner Diplomarbeit mitgearbeitet.

Untersuchungen mit Hilfe der differentiellen Thermogravimetrie (Erdey, 1958) zeigten dreistufige Dehydratation von Kupfersalicylat-Tetrahydrat und zwar:

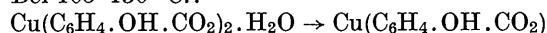
Bei $60-80^\circ\text{C}$.:



Bei $90-100^\circ\text{C}$.:



Bei $105-130^\circ\text{C}$.:



Nach diesen Angaben sollten die Wassermoleküle in der Struktur verschiedene Rollen spielen.

Darstellung von Kupfersalicylat-Tetrahydrat

Kupfersalicylat-Tetrahydrat wurde nach Šmogrovič (1958) hergestellt: $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2)$ -Lösung (64 g. $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2)\text{Na}$ in 750 c.cm. H_2O) wurde mit der theoretischen Menge einer CuSO_4 -Lösung (50 g. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 1000 c.cm. H_2O) zusammengegeben. Von der intensiv-grünen Lösung scheiden sich nach einigen Minuten hellblaue dünne Nadelchen von Kupfersalicylat-Tetrahydrat aus.

Gitterkonstanten und Raumgruppe

Aus Precession- und Drehkristallaufnahmen mit $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,5387 \text{ \AA}$, Eichsubstanz Al) ergab sich die monokline Elementarzelle:

$$a = 3,728 \pm 0,008, b = 17,70 \pm 0,03, c = 12,27 \pm 0,02 \text{ \AA}; \\ \beta = 93^\circ 16'; N = 2.$$

Mit einem Zellinhalt von $2\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}.\text{CO}_2)_2.4\text{H}_2\text{O}$ errechnet man die röntgenographische Dichte zu $d_{\text{rfg.}} = 1,72 \text{ g.cm.}^{-3}$; sie stimmt gut mit der experimentell bestimmten Dichte $d_{\text{exp.}} = 1,70 \text{ g.cm.}^{-3}$ überein.

Die Kristalle sind nach [100] ausgebildet. Die systematischen Auslöschungen wurden aus Äquator-Weissenberg-Aufnahmen um [100] und [001], aus Äquiklination-Weissenberg-Aufnahmen ($1kl$) und ($2kl$), sowie aus Precession-Aufnahmen senkrecht zu [100], [010] und [001] bestimmt zu: ($h0l$) nur mit $l=2n$, ($0k0$) nur mit $k=2n$, (hkl) in allen Ordnungen vorhanden. Hieraus ergibt sich die Raumgruppe $P2_1/c-C_{2h}^5$.

Strukturbestimmung

Für die Untersuchung wurden Kristallnadeln der Dimensionen $1 \times 0,06 \times 0,04 \text{ mm.}$ mit gut entwickelten prismatischen Flächen $\{011\}$ verwendet. Die kleinen Dimensionen der Kristalle in der Richtung senkrecht zur a -Achse erlaubten bei Weissenberg-Aufnahmen den Absorptionseffekt für die Reflexe $0kl$, $1kl$ und $2kl$ zu vernachlässigen. Mit Cu K -Strahlung konnten die Interferenzen bis zu $\sin \theta/\lambda = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ erfasst werden. Die $0kl$ -, $1kl$ - und $2kl$ -Intensitäten wurden nach der 'Multiple-Film-Methode' durch Vergleich mit einer Intensitätsskala visuell geschätzt. Für die Herstellung der letzteren wurden nebeneinanderliegende Felder des gleichen Films bei konstant betriebener Röhre mit geometrisch steigenden Belichtungszeiten unter Verwendung eines Schwenkbereichs von 20° exponiert.

Die Lorentz-Polarisationsfaktoren wurden in der üblichen Weise berücksichtigt. Der isotrope Temperaturfaktor ($B \sim 5,0$) und der Umrechnungsfaktor von relativen auf absolute F_o wurden in erster Näherung mit Hilfe der Wilson'schen Methode bestimmt. Bei der schrittweisen Verfeinerung war es aber notwendig einen anisotropen Temperaturfaktor einzuführen.

Bei einem Zellinhalt von 2 Formeleinheiten müssen Cu-Atome im Symmetriezentrum liegen und das ganze Molekül zentro-symmetrisch sein. Die kurze Identitätsperiode $3,728 \text{ \AA}$ in der Richtung der a -Achse zeigt gleichzeitig, dass die Ebenen der Salicylradikale ungefähr parallel mit (100) sein müssen.

Die zwei Cu-Atome in der speziellen Punktlage $2(a)$ ($0, 0, 0$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) sind an den F_{hkl} -Werten aller hkl -Reflexe beteiligt, für welche $k+l=2n$. Bei diesen ist deshalb überwiegend ein positives Vorzeichen zu erwarten. An den F_{hkl} -Werten mit $k+l=2n+1$ sind die Cu-Atome nicht beteiligt und das Vorzeichen kann in diesem Falle positiv oder negativ sein. Der bedeutende Einfluss der Cu-Atome ist auch aus der Summe von absoluten Werten $|F_{hkl}|_o$ (mit $\sin \theta/\lambda < 0,5$) zu sehen. Von 287 Werten $=F_{0kl}$, F_{1kl} , und F_{2kl} mit $k+l=2n$ wurde nur für 25 ein Nullwert gefunden. Für die übrigen hat die Summe $|F_{hkl}|_o$ den Wert 10.380. Von 235 F_{hkl} mit $k+l=2n+1$ hat ungefähr die Hälfte (119) den Nullwert. Die Summe $|F_{hkl}|_o$ ist 3120, d.h. wesentlich niedriger als im Falle der geraden F_{hkl} .

Zuerst wurden für die dreidimensionale Fourier-

Synthese nur die geraden Koeffizienten F_{0kl} , F_{1kl} und F_{2kl} , mit $k+l=2n$ benutzt, und zwar mit positiven Vorzeichen. Nur bei 4 der kleineren F_{hkl} -Werte von insgesamt 262 musste das Vorzeichen später abgeändert werden. Eine Fouriersynthese mit nur 'geraden' Koeffizienten musste neue Symmetrie-Elemente aufweisen: mit der 2-zähligen Drehachse parallel b , bzw. mit der Symmetrieebene senkrecht zu b , entsteht ein A -zentriertes Gitter. Die Zahl der Atome ist doppelt so gross als in der normalen Struktur; zu jedem Atom der normalen Struktur befindet sich in der symmetrischen Lage sein 'Satellit'. Die bekannte Form des Salicylradikals ermöglichte alle Atome, die zu einem Molekül gehören, zu unterscheiden, und so die den zwei möglichen Orientationen entsprechenden Atom-Koordinaten zu finden. Mit der Auswahl der Orientierung des Moleküls wurde die Lage des Ursprungs willkürlich festgelegt. Es war jetzt möglich die Vorzeichen für alle beobachteten F_{hkl} abzuleiten.

Tabelle 1. Atomlagen

Atomart	x	y	z
Cu	0	0	0
O ₁	0,036	0,033	0,142
O ₂	0,757	0,145	0,107
O ₃ (OH)	0,768	0,249	0,251
O ₄ (H ₂ O)	0,324	0,423	0,457
O ₅ (H ₂ O)	0,557	0,398	0,238
C ₁	0,005	0,123	0,284
C ₂	0,927	0,197	0,319
C ₃	0,992	0,225	0,425
C ₄	0,113	0,328	0,003
C ₅	0,214	0,100	0,478
C ₆	0,126	0,076	0,370
C ₇	0,915	0,103	0,172

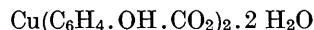
Die dreidimensionale Fourieranalyse wurde mit 522 Koeffizienten berechnet. Es kam nur zu kleinen Veränderungen der Atomlagen, bei denen nur für die zwei kleinsten F_{hkl} sich das Vorzeichen änderte. Abschliessend wurde eine dreidimensionale ($F_o - F_c$)-Synthese durchgeführt. Die gefundenen x -, y - und z -Parameter sind in Tabelle 1 angegeben. Die mit diesen endgültigen Parameterwerten berechneten Strukturamplituden sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Der Zuverlässigkeitsfaktor für

$$522 F_{hkl} \quad (R = \sum |F_o| - |F_c| / |F_o|)$$

beträgt $R=0,241$. Ohne Berücksichtigung der 114 Nullreflexe ist dieser R -Faktor 0,165. Bei der Berechnung der F_{hkl} -Werte wurde schon ein anisotroper Temperaturfaktor benutzt.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die typischen Bauelemente der Struktur sind die zentrosymmetrischen Moleküle



und die Wassermoleküle (vergl. Fig. 1). Die Koordination um das Kupferatom ist planar mit zwei Sauer-

Tabelle 2. Vergleich zwischen F_o und F_c der hkl-Reflexe

h k l	F_o	F_c	h k l	F_o	F_c	h k l	F_o	F_c															
0 2 0	52	47	0 3 5	78	75	1 9 0	41	45	1 8 5	-	13	1 1 3	-	5	1 7 8	-	12	2 1 5	48	42	2 6 3	43	38
0 4 0	6	-7	0 4 5	46	44	1 10 0	34	28	1 9 5	24	19	1 2 3	24	24	1 8 8	31	24	2 2 5	-	11	2 7 3	22	26
0 6 0	28	-19	0 5 5	25	21				1 10 5	-	-	1 3 3	32	47	1 9 8	47	36	2 3 5	30	27	2 8 3	-	-13
0 8 0	64	59	0 6 5	12	12	1 1 1	27	38	1 11 5	34	21	1 4 3	21	-17	2 4 5	-	9	2 4 5	-	9	2 9 3	31	40
0 10 0	47	42	0 7 5	-	3	1 2 1	38	-44	1 12 5	33	32	1 5 3	45	49	1 1 9	39	22	2 5 5	21	25	2 10 3	20	-7
0 12 0	41	52	0 8 5	-	4	1 3 1	45	-45	1 13 5	60	64	1 6 3	29	44	1 2 9	29	35	2 6 5	5	-1	2 11 3	28	42
0 1 1	81	77	0 9 5	-	43	1 4 1	49	-43				1 7 3	27	24	1 4 9	20	27	2 7 5	37	38			
0 2 1	65	-60	0 10 5	-43	-17	1 5 1	43	51	1 0 6	67	66	1 8 3	-	15	1 5 9	54	45	2 0 6	37	37	2 0 4	33	36
0 3 1	97	85	0 11 5	46	40	1 6 1	20	-26	1 1 6	24	-24	1 11 3	43	39	2 0 0	45	44	2 1 6	34	-1	2 2 4	74	47
0 4 1	7	12	0 12 5	-16	1	1 7 1	63	71	1 2 6	68	-66	1 12 3	28	-3	2 1 0	-	1	2 2 6	-	4	2 3 4	13	33
0 5 1	13	24	0 13 5	49	42	1 8 1	26	32	1 3 6	-	-9	1 13 3	41	39	2 2 0	49	54	2 3 6	-	1	2 4 4	13	33
0 6 1	20	-17	0 14 5	-43	-17	1 9 1	34	31	1 4 6	28	-23	1 14 3	28	-10	2 2 0	49	54	2 4 6	32	44	2 5 4	-	-21
0 7 1	64	59	0 15 5	46	40	1 10 1	-	-2	1 5 6	6	-6	1 15 3	23	19	2 2 0	19	-14	2 5 6	-	5	2 6 4	24	35
0 8 1	14	-20	0 16 5	37	43	1 11 1	15	17	1 6 6	23	19	1 16 3	16	16	2 2 0	40	50	2 6 6	39	47	2 7 4	11	-4
0 9 1	26	23	0 17 5	34	28	1 12 1	24	-20	1 7 6	16	29	1 17 3	10	15	2 2 0	40	50	2 7 6	-	5	2 8 4	-	-16
0 10 1	30	-24	0 18 5	40	28	1 0 2	57	87	1 8 6	10	15	1 18 3	6	-6	2 2 0	37	44	2 8 6	-	4	2 9 4	-	-15
0 11 1	21	22	0 19 5	-	-	1 1 2	32	-41	1 9 6	6	9	1 19 3	36	60	2 2 0	37	44	2 9 6	-	2	2 10 4	30	-39
0 12 1	-	-	0 20 5	61	-62	1 2 2	39	-44	1 10 6	36	36	1 20 3	42	42	2 2 0	20	-7	2 10 6	-	-1	2 11 4	-	-4
0 13 1	38	36	0 21 5	-	-	1 3 2	46	-32	1 11 6	40	34	1 21 3	28	-31	2 2 0	31	-5	2 10 8	-	1	2 12 4	32	31
0 14 1	-	-	0 22 5	-	-	1 4 2	-	-4	1 12 6	34	36	1 22 3	44	49	2 2 0	44	59	2 11 0	-	1	2 13 4	-	-9
0 15 1	38	39	0 23 5	10	12	1 5 2	33	-36	1 13 6	68	66	1 23 3	29	29	2 2 0	31	39	2 11 2	-	1	2 14 4	55	-46
0 0 2	24	28	0 24 5	54	56	1 6 2	24	30	1 14 6	36	36	1 24 3	62	69	2 1 1	46	37	2 11 4	-	13	2 15 4	43	-42
0 1 2	19	20	0 25 5	16	17	1 7 2	17	21	1 15 6	36	36	1 25 3	24	26	2 1 1	24	26	2 11 6	-	10	2 16 4	-	-4
0 2 2	72	70	0 26 5	24	22	1 8 2	49	41	1 16 6	41	48	1 26 3	45	48	2 1 1	45	41	2 11 8	-	9	2 17 4	37	37
0 3 2	9	-13	0 27 5	36	34	1 9 2	-	-3	1 17 6	33	-22	1 27 3	33	22	2 1 1	7	8	2 12 0	-	8	2 18 4	15	-14
0 4 2	37	36	0 28 5	3	3	1 10 2	36	32	1 18 6	33	-6	1 28 3	25	-22	2 1 1	24	25	2 12 2	0	8	2 19 4	1	-13
0 5 2	22	25	0 29 5	44	49	1 11 2	48	57	1 19 6	3	3	1 29 3	33	33	2 1 1	24	25	2 12 4	18	-48	2 20 4	21	18
0 6 2	59	67	0 30 5	43	47	1 12 2	43	-47	1 20 6	48	-52	1 30 3	28	-2	2 1 1	13	-26	2 12 6	37	-49	2 21 4	24	29
0 7 2	21	-27	0 31 5	56	59	1 13 2	28	39	1 21 6	44	-52	1 31 3	28	-2	2 1 1	36	53	2 12 8	19	-22	2 22 4	28	33
0 8 2	7	-3	0 32 5	44	44	1 14 2	37	43	1 22 6	39	39	1 32 3	22	-1	2 1 1	25	-36	2 13 0	31	39	2 23 4	31	40
0 9 2	75	50	0 33 5	25	24	1 15 2	33	-23	1 23 6	35	39	1 33 3	35	39	2 1 1	47	51	2 13 2	31	29	2 24 4	-	-8
0 10 2	-	-8	0 34 5	48	44	1 16 2	27	-23	1 24 6	39	30	1 34 3	22	-16	2 1 1	35	37	2 13 4	-	9	2 25 4	29	32
0 11 2	43	48	0 35 5	57	66	1 17 2	20	-24	1 25 6	39	30	1 35 3	22	-16	2 1 1	47	51	2 13 6	-	26	2 26 4	35	43
0 12 2	62	60	0 36 5	39	36	1 18 2	52	43	1 26 6	34	-1	1 36 3	22	-20	2 1 1	50	51	2 13 8	25	33	2 27 4	75	57
0 13 2	15	19	0 37 5	31	31	1 19 2	35	38	1 27 6	38	-20	1 37 3	22	-20	2 1 1	44	43	2 14 0	37	33	2 28 4	27	25
0 14 2	38	-37	0 38 5	23	23	1 20 2	35	38	1 28 6	44	43	1 38 3	15	-28	2 1 1	29	24	2 14 2	38	34	2 29 4	11	11
0 15 2	48	54	0 39 5	29	26	1 21 2	24	28	1 29 6	49	-28	1 39 3	15	-28	2 1 1	13	14	2 14 4	28	23	2 30 4	54	44
0 0 3	47	46	0 40 5	6	-6	1 22 2	35	39	1 30 6	37	45	1 40 3	29	22	2 1 1	37	45	2 14 6	37	45	2 31 4	25	-11
0 1 3	9	6	0 41 5	39	42	1 23 2	39	42	1 31 6	34	34	1 41 3	26	34	2 1 1	20	22	2 14 8	16	16	2 32 4	39	31
0 2 3	10	-11	0 42 5	10	10	1 24 2	26	105	1 32 6	36	105	1 42 3	26	34	2 1 1	66	72	2 15 0	30	35	2 33 4	67	62
0 3 3	32	30	0 43 5	11	17	1 25 2	27	38	1 33 6	37	100	1 43 3	35	39	2 1 1	35	37	2 15 2	37	33	2 34 4	37	33
0 4 3	15	-19	0 44 5	18	17	1 26 2	34	39	1 34 6	37	6	1 44 3	27	38	2 1 1	42	42	2 15 4	37	33	2 35 4	31	39
0 5 3	39	36	0 45 5	15	15	1 27 2	34	34	1 35 6	39	6	1 45 3	27	38	2 1 1	50	50	2 15 6	37	33	2 36 4	35	37
0 6 3	10	-11	0 46 5	18	17	1 28 2	34	34	1 36 6	39	6	1 46 3	27	38	2 1 1	56	56	2 15 8	37	33	2 37 4	35	37
0 7 3	32	30	0 47 5	15	15	1 29 2	34	34	1 37 6	39	6	1 47 3	27	38	2 1 1	62	62	2 16 0	37	33	2 38 4	35	37
0 8 3	15	-19	0 48 5	18	17	1 30 2	34	34	1 38 6	39	6	1 48 3	27	38	2 1 1	68	68	2 16 2	37	33	2 39 4	35	37
0 9 3	39	36	0 49 5	15	15	1 31 2	34	34	1 39 6	39	6	1 49 3	27	38	2 1 1	74	74	2 16 4	37	33	2 40 4	35	37
0 10 3	10	-11	0 50 5	18	17	1 32 2	34	34	1 40 6	39	6	1 50 3	27	38	2 1 1	80	80	2 16 6	37	33	2 41 4	35	37
0 11 3	32	30	0 51 5	15	15	1 33 2	34	34	1 41 6	39	6	1 51 3	27	38	2 1 1	86	86	2 16 8	37	33	2 42 4	35	37
0 12 3	10	-11	0 52 5	18	17	1 34 2	34	34	1 42 6	39	6	1 52 3	27	38	2 1 1	92	92	2 17 0	37	33	2 43 4	35	37
0 13 3	39	36	0 53 5	15	15	1 35 2	34	34	1 43 6	39	6	1 53 3	27	38	2 1 1	98	98	2 17 2	37	33	2 44 4	35	37
0 14 3	10	-11	0 54 5	18	17	1 36 2	34	34	1 44 6	39	6	1 54 3	27	38	2 1 1	104	104	2 17 4	37	33	2 45 4	35	37
0 15 3	32	30	0 55 5	15	15	1 37 2	34	34	1 45 6	39	6	1 55 3	27	38	2 1 1	110	110	2 17 6	37	33	2 46 4	35	37
0 0 4	68	66	0 56 5	61	65	1 38 2	34	34	1 46 6	39	6	1 56 3	27	38	2 1 1	116	116	2 17 8	37	33	2 47 4	35	37
0 1 4	49	49	0 57 5	48	45	1 39 2	34	34	1 47 6	39	6	1 57 3	27	38	2 1 1	122	122	2 18 0	37	33	2 48 4	35	37
0 2 4	10	-13	0 58 5	15	15	1 40 2	34	34	1 48 6	39	6	1 58 3	27	38	2 1 1	128	128	2 18 2	37	33	2 49 4	35	37
0 3 4	32	30	0 59 5	15	15	1 41 2	34	34	1 49 6	39	6	1 59 3	27	38	2 1 1	134	134	2 18 4	37	33	2 50 4	35	37
0 4 4	10	-13	0 60 5	61	65	1 42 2	34	34	1 50 6	39	6	1 60 3	27	38	2 1 1	140	140	2 18 6	37	33	2 51 4	35	37
0 5 4	32	30	0 61 5	15	15	1 43 2	34	34	1 51 6	39	6	1 61 3	27	38	2 1 1	146	146	2 18 8	37	33	2 52 4	35	37
0 6 4	10	-13	0 62 5	15	15	1 44 2	34	34	1 52 6	39	6	1 62 3	27	38	2 1 1	152	152	2 19 0	37	33	2 53 4	35	37
0 7 4	32	30	0 63 5	15	15	1 45 2	34																

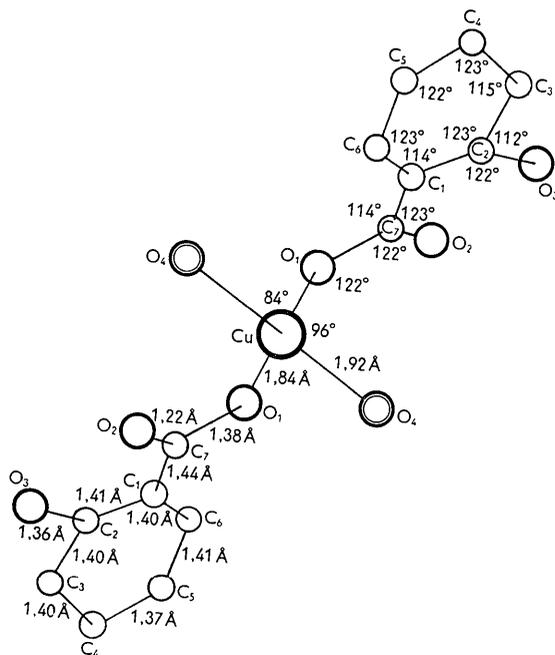


Fig. 2. Abmessungen der Struktureinheit
 $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Der mittlere Abstand C-C im Benzolring ist 1,40 Å in Kupfersalicylat, 1,37 Å in Zinksalicylat und 1,39 Å in Salicylsäure.

Tabelle 3. Vergleich der interatomaren Abstände im Salicyl-Radikal von Kupfersalicylat-Tetrahydrat, von Zinksalicylat-Dihydrat und in Salicylsäure

Bindung	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2$		
	Diese Arbeit	Klug, Alexander & Sumner	Cochran
C ₁ -C ₇	1,44 Å	1,47 Å	1,458 Å
C ₁ -C ₂	1,41	1,41	1,393
C ₂ -C ₃	1,40	1,40	1,411
C ₃ -C ₄	1,40	1,33	1,369
C ₄ -C ₅	1,37	1,39	1,374
C ₅ -C ₆	1,41	1,35	1,371
C ₆ -C ₁	1,40	1,35	1,414
C ₇ -O ₁	1,38	1,26	1,333
C ₇ -O ₂	1,22	1,19	1,241
C ₂ -O ₃ (OH)	1,36	1,39	1,361
O ₁ -O ₂	2,27	2,14	—
O ₂ -O ₃	2,55	2,51	2,590

Das Sauerstoff-Atom O₃ der OH-Gruppe ist 2,55 Å vom O₂-Atom der Carboxylgruppe entfernt: Dies ist ein Beweis für die Stärke der inneren Wasserstoffbindung.

Mit Ausnahme des O₂-Atoms der Carboxylgruppe ist das Salicylradikal planar. Seine Ebene ist:

$$1,151x + 1,536y - 1,137z = 1. \quad (1)$$

Das O₂-Atom der Carboxylgruppe ist um 0,26 Å aus dieser Ebene entfernt. Die maximale Neigung des Salicyl-Radikals gegen (100) ist in der Richtung der Linie, auf der die Atome C₆, C₂ und O₃ liegen und beträgt 21°. Der kürzeste Abstand der Ebenen benachbarter Salicylradikale ist 3,60 Å. In der Struktur von Zinksalicylat ist dieser Abstand 3,56 Å (Klug, Alexander & Sumner, 1958).

Der Cu-Cu Abstand ist 3,728 Å in der Richtung [100]. (Identitätsperiode in der Richtung der a-Achse). Auf diese Richtung steht die Bindung Cu-O₁ ungefähr senkrecht (\sphericalangle Cu-Cu-O₁: 88°), die Bindung Cu-O₄(H₂O) ist aber unter 50° geneigt. Diese Neigung nähert die O₄-Atome der Wassermoleküle den Cu-Atome der benachbarten Moleküle bis auf den Abstand 2,89 Å. Durch zwei O₄-Atome wird die Koordination der Cu-Atome auf die oktaedrische ergänzt.

Die zwei Wassermoleküle, die zu der Koordinationssphäre des Kupferatoms gehören, sind an der Bildung der festen Wasserstoffbindungen in der Richtung der a-Achse beteiligt. Die Sauerstoffatome dieser Wassermoleküle sind von den O₂-Atomen der benachbarten Carboxylgruppen 2,67 Å entfernt.

Die übrigen zwei Wassermoleküle füllen die Kanäle zwischen den Molekülen von Kupfersalicylat-Dihydrat und binden diese Moleküle durch ein System der Wasserstoffbindungen aneinander. Der interatomare Abstand

$$\text{O}_3(\text{OH})-\text{O}_5(\text{H}_2\text{O}): 2,76 \text{ \AA}$$

und

$$\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})-\text{O}_4(\text{H}_2\text{O}): 2,56 \text{ \AA}$$

zeigt die Existenz fester Wasserstoffbindungen in der Richtung parallel zur (100)-Ebene.

$$(\sphericalangle \text{O}_3-\text{O}_5-\text{O}_4: 110^\circ; \sphericalangle \text{O}_5-\text{O}_4-\text{O}_2: 109^\circ.)$$

Herrn Dr. Šmogrovič danken wir herzlichst für die freundliche Überlassung der Kristalle von Kupfersalicylat-Tetrahydrat. Dem physikalischen Institut der Komenski-Universität danken wir für die bereitgestellten apparativen Hilfsmittel. Ein Teil der numerischen Berechnungen wurde im Institut für technische Physik in Prag mit Hilfe der Rechenmaschine 'Supereliška' durchgeführt.

Literatur

- COCHRAN, W. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 260.
 ERDE, L. (1958). Privatmitteilung.
 KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E. & SUMNER, G. G. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 41.
 PIRIA, R. (1855). *Ann. Chem. Pharm.* **93**, 262.
 PLOQUIN, J. (1951). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **18**, 757.
 ŠMOGROVIČ, J. (1958). Privatmitteilung.