

as those of the first type but the z parameter of the Cl atom was permitted to vary from 0 to 1.00 with the ion as a whole in each of the two permitted orientations 90° apart. In one of the two orientations, the entire range of z parameters involves at least two O-C contacts less than 3.10 \AA . In the other orientation there is one narrow region at about $z=0.95$ which comes close to being satisfactory. However, even this position involves four O-C contacts of 3.1 \AA and two of 3.2 \AA . Furthermore, this places the ClO_4^- ion in a position at a potential maximum with respect to rotation about an axis normal to one of the two mirror planes. Thus, even the best ordered position is unstable. Rotation of the ClO_4^- ion out of one of the mirrors and translation so that the z parameter of chlorine is at the observed value of 0.914 gives a position at a potential minimum with more satisfactory packing distances. Since the rotation may be made in either of two equivalent directions, the observed disorder results.

The authors gratefully acknowledge the financial assistance of the National Science Foundation under grants NSF-G5922 and NSF-G12884 and the Air

Force Office of Scientific Research under Contract AF 49(638)-719. Computations were carried out on SWAC and on the IBM 7090 which were made available by the Numerical Analysis Research Project of the UCLA Department of Mathematics and by the Western Data Processing Center.

References

- ATOJI, M. & RUNDLE, R. E. (1958). *J. Chem. Phys.* **29**, 1306.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 754.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 896.
 DAWSON, B. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 403.
 HOERNI, J. A. & IBERS, J. A. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 744.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
 LARSON, A. C. (1961). *Abstracts of Boulder, Colorado, meeting of ACA*, Paper A-5.
 MCWEENEY, R. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 180.
 NORDMAN, C. E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 18.
 SMITH, S. G. (1959). Ph. D. Thesis, University of California at Los Angeles.
 SMITH, S. G. & WINSTEIN, S. (1958). *Tetrahedron*, **3**, 317.
 TRUEBLOOD, K. N. & MAYER, S. W. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 628.
 TRUTER, M. R., CRUICKSHANK, D. W. J. & JEFFREY, G. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 855.

Acta Cryst. (1963). **16**, 681

Die Kristallstruktur von Äthyl-Lithium

VON HANS DIETRICH

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, Deutschland

(Eingegangen am 10. September 1962)

The crystal structure of ethyl-lithium has been determined from X-ray diffraction data. The space group is $Pc2n$ (D_{2h}^4), with $a=7.24$, $b=8.27$, $c=18.11 \text{ \AA}$. The unit cell contains 16 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ units which form double layers (perpendicular to c) running through the whole crystal. The $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ molecules are combined in fours with their Li atoms in a nearly regular tetrahedral arrangement surrounded by the ethyl groups. The tetramer is built up of two dimers $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Li})_2$ which are strongly associated to each other.

A complex system of electron-deficient bonds for the structure is discussed.

Gang der Strukturbestimmung

Die Substanz kristallisiert in farblosen Blättchen, deren mechanische Eigenschaften glimmerähnlich sind. Abmessungen der Elementarzelle, sowie eine Projektion der Elektronendichte wurden bereits früher veröffentlicht (Dietrich, 1959) und dienen als Grundlage für die dreidimensionale Bearbeitung der Struktur: $a_0=7,24$, $b_0=8,27$, $c_0=18,11 \text{ \AA}$, $V=1084 \text{ \AA}^3$, $n=16$ (Einheiten $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$). Die tatsächliche Raumgruppe konnte erst gegen Ende der Strukturbestimmung ermittelt werden, da die Auslöschungsbedin-

gungen* auf keine Raumgruppe ganz passten, also teilweise von einer Eigensymmetrie der Molekül-assoziante herrühren mussten. Der grösste Teil der

* In der vorläufigen Mitteilung (Dietrich, 1959) wurde die Auslöschungsbedingung, $hk0$ nur mit $h+k=2n$, nicht erwähnt, weil dieser Bedingung zunächst der Reflex 120 zu widersprechen schien. Eine genauere Untersuchung der betreffenden Schwärzungsflecken auf den Filmen ($1kl$) und ($hk0$) zeigte aber, dass es sich dabei nicht um den Reflex 120 handeln konnte, da die Flecken unter einem etwas grösseren Beugungswinkel entstanden waren, als dem Reflex 120 zukommt. Die Herkunft der fraglichen Beugungsflecken wurde nicht geklärt.

Strukturbestimmung wurde daher unter Zugrundelegung einer niedrig symmetrischen Raumgruppe (Pca) durchgeführt, wobei dann von selbst die zusätzlichen Symmetrieelemente erkennbar wurden. Die so gefundene Raumgruppe ist $Pcan$ (D_{2h}^{14}), wobei sich die Hermann-Mauguin'sche Bezeichnung auf die schon früher gewählte Aufstellung des Kristalls (Dietrich, 1959) bezieht, die beibehalten wurde, um Verwechslungen zu vermeiden.*

Die Strukturbestimmung stützt sich auf Multifilm-Weissenbergaufnahmen der Schichtlinien $0kl$ bis $4kl$, die mit einem guten Kristall (Kristall I) gemacht wurden, und $hk0$ bis $hk7$, die von einem schlechteren Kristall (Kristall II) stammen. Trotz vieler Versuche gelang es nicht, einen brauchbaren Kristall so in eine Kapillare einzuschliessen, dass Weissenbergaufnahmen mit der b -Achse als Drehachse gewonnen werden konnten. Alle Aufnahmen mussten mit ungefilterter Cu-Strahlung gemacht werden, weil dem Autor zur Zeit der Versuche (1959) nur ein sehr schwaches Röntgengerät zur Verfügung stand. Dadurch wurde besonders die Auswertung der Schichtlinien $hk0$ – $hk7$ erschwert, die wegen der Länge der c -Achse sehr dicht aufeinander folgen. Die Messung der Intensitäten geschah visuell durch Vergleich mit empirischen Skalen. Um die Messfehler möglichst klein zu machen, wurden grundsätzlich alle auf den Filmen befindlichen Reflexe gemessen und über symmetrieverwandte (theoretisch gleich starke) Intensitäten gemittelt. Die Messungen der Schichtlinien $0kl$ und $1kl$ wurden mit einer weniger guten (zu schwachen) Vergleichsskala durchgeführt, was sich aber hauptsächlich nur auf die starken (auf den letzten Filmen der beiden Multifilmserien gemessenen) Reflexe auswirkt, derart, dass deren Intensitäten scheinbar zu gross gefunden wurden.

Nach Korrektur mit dem Lorentz- und Polarisationsfaktor wurden die beiden Schichtliniensysteme in üblicher Weise korreliert und nach den schon früher ermittelten Strukturparametern $0kl$ skaliert. Während der Verfeinerung der Struktur wurde die Skalierung dann anhand der berechneten Strukturparametern verbessert. Korrekturen für Extinktion und Absorption wurden nicht angebracht.

Obwohl aus der Projektion mit den Reflexen $0kl$ schon sehr gute y - und z -Parameter für die Kohlenstoff- und Li-Atome bekannt waren, war es zunächst schwer, eine sinnvolle räumliche Anordnung zu finden. Das Problem wurde mit Hilfe der dreidimensionalen Patterson-Synthese gelöst, aus der wichtige Schlüsse auf die Stellung der Äthylgruppen relativ zueinander gezogen werden konnten. Nach einigen Verfeinerungsschritten mit Hilfe von Fourier- und Error-Synthesen (nach C. W. Bunn) ergab sich die vorliegende Struk-

tur, die durch mehrere Differenzsynthesen weitgehend verfeinert wurde. Bis zu diesem Stadium ($R=17,4\%$) waren alle Berechnungen für die Raumgruppe Pca ausgeführt worden. Ein Versuch zur Kleinst-Quadrat-Verfeinerung mit dieser Symmetrie scheiterte, indem die zu verfeinernden Parameter oszillierten. Daher wurde die Verfeinerung der Struktur mit Differenzsynthesen fortgesetzt, wobei sich zwanglos die Symmetrie der Raumgruppe $Pcan$ und die Eigensymmetrie der Molekülassoziate ergaben. Ein unabhängiger Beweis für das Symmetriezentrum wurde (nach Fertigstellung des Programms X13) noch durch statistische Auswertung der Reflex-Intensitäten nach Howells, Phillips & Rogers (1950) (' $N(z)$ -Test') erbracht und ist in Fig. 1 wiedergegeben. Die gefundene

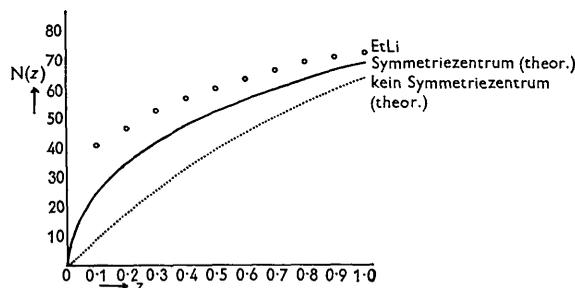


Fig. 1. Statistische Auswertung der Reflex-Intensitäten nach Howells, Phillips & Rogers, ($N(z)$ -Test).

Kurve ist typisch für hyperzentrische Strukturen im Sinne von Lipson & Woolfson (1952). Eine solche Struktur liegt auch tatsächlich vor, indem zwischen den Assoziaten $(C_2H_5Li)_4$ zusätzliche, durch deren Eigensymmetrie bedingte, Symmetriezentren auftreten (in $x=0,4595$; $y=\frac{1}{4}$; $z=\frac{1}{4}$ und den verwandten Lagen), welche die Mittelpunkte der Atomgruppierungen vom Typ der Fig. 5/IV bilden.

Nach Einführung der höheren Symmetrie und nachdem Differenzsynthesen keine Korrekturen mehr anzeigten, wurde noch ein Versuch zur Kleinst-Quadrat-Verfeinerung gemacht, der zum Ziel führte. Nach 3 Zyklen trat keine Veränderung der Parameter mehr ein. Die Unterschiede gegenüber der durch Differenzsynthesen gefundenen Struktur beschränkten sich im wesentlichen auf die thermischen Schwingungskonstanten, die vorher nur als isotrop behandelt worden waren. Bei den Raumkoordinaten trat die grösste Verschiebung ($\Delta x=0,002$) bei der Methylgruppe ein, während die anderen Shifts zwischen 0 und 0,001 lagen. Die so ermittelten Atomparameter sind in Tabelle 2 enthalten. Der Fehler-Index R ergab sich zu $R=14,1\%$. Darin sind für unbeobachtbare Reflexe nur dann Beiträge enthalten, wenn $|F_c| > |F_o|_{\min}$ berechnet wurde. Als Differenz wurde in diesen Fällen $|\frac{1}{2}|F_o|_{\min} - |F_c||$ eingesetzt. Die gemessenen und die berechneten Strukturamplituden sind einander in Tabelle 1 gegenübergestellt.

* Die konventionelle (in den *Internationalen Tabellen zur Kristallstrukturbestimmung* angegebene) Aufstellung unterscheidet sich davon nur durch die Vertauschung der Achsen a und b . Das Raumgruppensymbol ist dann $Pbcn$.

Tabelle 1. Gemessene und berechnete Strukturamplituden

(a) Messungen von Kristall I (a-Achse)

Table with 18 columns: h, k, l, Fo, Fc, h, k, l, Fo, Fc, h, k, l, Fo, Fc, h, k, l, Fo, Fc. It contains a grid of measured and calculated structure amplitudes for various hkl reflections.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c
3	3	20	741	749	4	7	4	743	243	4	1	9	747	-548	4	1	14	747	549
3	3	4	0+0	-147	4	7	4	749	-249	4	2	9	* 147	-141	4	1	14	* 143	-244
3	3	1	21	740	4	8	4	* 141	-140	4	3	9	* 142	-241	4	2	14	* 144	446
3	3	2	21	197	4	0	5	545	-543	4	4	9	143	-242	4	3	14	* 145	444
3	3	1	22	119	4	0	5	611	617	4	5	9	747	616	4	4	14	* 147	-241
4	4	0	0	* 147	4	1	5	643	645	4	6	9	* 147	-245	4	5	14	* 148	-247
4	4	2	0	343	4	2	6	* 141	0+7	4	7	9	148	-141	4	6	14	* 140	246
4	4	2	0	* 147	4	3	6	* 143	0+7	4	8	9	* 148	0+1	4	7	14	* 142	-246
4	4	6	0	140	4	4	6	745	-248	4	0	10	* 148	144	4	8	14	* 144	441
4	4	8	0	* 147	4	5	6	641	-543	4	1	10	148	-144	4	9	14	444	-442
4	4	2	1	845	4	6	6	* 143	-144	4	2	10	* 147	0+7	4	1	14	* 147	-243
4	4	2	1	743	4	6	6	745	-248	4	3	10	848	-748	4	2	14	* 147	-245
4	4	3	1	747	4	5	5	* 141	146	4	4	10	148	-142	4	3	14	441	-442
4	4	4	1	442	4	8	5	* 143	0+1	4	5	10	148	10+1	4	4	14	* 147	-245
4	4	4	1	449	4	9	5	747	242	4	6	10	* 142	0+7	4	5	14	* 148	-246
4	4	6	1	343	4	1	6	* 149	-245	4	7	10	* 141	-246	4	6	14	* 144	441
4	4	7	1	* 142	4	2	6	* 141	146	4	8	10	* 142	0+7	4	7	14	* 144	441
4	4	7	1	142	4	3	6	* 143	146	4	9	10	* 141	-246	4	8	14	* 144	441
4	4	9	1	149	4	4	6	745	-248	4	0	11	348	-144	4	9	14	344	-144
4	4	0	1	114	4	5	6	745	-248	4	1	11	348	-144	4	0	14	246	245
4	4	1	2	249	4	6	6	340	342	4	2	11	348	-144	4	1	14	441	441
4	4	2	2	249	4	6	6	340	342	4	3	11	543	445	4	2	14	347	-144
4	4	2	2	144	4	8	6	246	246	4	4	11	543	445	4	3	14	441	441
4	4	5	2	144	4	9	6	143	140	4	5	11	543	445	4	4	14	441	441
4	4	5	2	144	4	9	6	2040	-241	4	6	11	543	445	4	5	14	441	441
4	4	5	2	443	4	1	7	242	141	4	7	11	* 147	-244	4	6	14	342	-144
4	4	5	2	147	4	1	7	248	-344	4	8	11	* 147	-244	4	7	14	342	-144
4	4	8	2	241	4	2	7	149	-149	4	9	11	* 147	-244	4	8	14	342	-144
4	4	9	2	447	4	3	7	1740	1240	4	0	12	644	641	4	9	14	342	-144
4	4	0	3	218	4	4	7	245	-241	4	1	12	644	641	4	0	14	244	244
4	4	1	3	1346	4	5	7	645	543	4	2	12	644	641	4	1	14	244	244
4	4	2	3	642	4	6	7	341	147	4	3	12	644	641	4	2	14	244	244
4	4	3	3	549	4	8	7	018	140	4	4	12	644	641	4	3	14	244	244
4	4	3	3	1249	4	9	7	740	743	4	5	12	644	641	4	4	14	244	244
4	4	3	3	944	4	0	8	740	642	4	6	12	644	641	4	5	14	244	244
4	4	6	3	840	4	1	8	* 141	0+7	4	7	12	644	641	4	6	14	244	244
4	4	6	3	* 143	4	2	8	* 142	-143	4	8	12	644	641	4	7	14	244	244
4	4	8	3	742	4	3	8	* 142	-143	4	9	12	644	641	4	8	14	244	244
4	4	9	3	344	4	4	8	042	-841	4	0	13	447	441	4	9	14	244	244
4	4	0	4	545	4	5	8	748	-148	4	1	13	447	441	4	0	14	244	244
4	4	1	4	147	4	6	8	449	246	4	2	13	447	441	4	1	14	244	244
4	4	2	4	243	4	7	8	* 140	0+0	4	3	13	447	441	4	2	14	244	244
4	4	3	4	540	4	8	8	143	-342	4	4	13	447	441	4	3	14	244	244
4	4	3	4	540	4	9	8	143	-342	4	5	13	447	441	4	4	14	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	6	13	447	441	4	5	14	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	7	13	447	441	4	6	14	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	8	13	447	441	4	7	14	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	9	13	447	441	4	8	14	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	0	14	447	441	4	9	14	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	1	14	447	441	4	0	14	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	2	14	447	441	4	1	14	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	3	14	447	441	4	2	14	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	4	14	447	441	4	3	14	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	5	14	447	441	4	4	14	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	6	14	447	441	4	5	14	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	7	14	447	441	4	6	14	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	8	14	447	441	4	7	14	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	9	14	447	441	4	8	14	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	0	15	447	441	4	9	14	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	1	15	447	441	4	0	15	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	2	15	447	441	4	1	15	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	3	15	447	441	4	2	15	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	4	15	447	441	4	3	15	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	5	15	447	441	4	4	15	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	6	15	447	441	4	5	15	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	7	15	447	441	4	6	15	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	8	15	447	441	4	7	15	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	9	15	447	441	4	8	15	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	0	16	447	441	4	9	15	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	1	16	447	441	4	0	16	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	2	16	447	441	4	1	16	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	3	16	447	441	4	2	16	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	4	16	447	441	4	3	16	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	5	16	447	441	4	4	16	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	6	16	447	441	4	5	16	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	7	16	447	441	4	6	16	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	8	16	447	441	4	7	16	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	9	16	447	441	4	8	16	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	0	17	447	441	4	9	16	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	1	17	447	441	4	0	17	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	2	17	447	441	4	1	17	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	3	17	447	441	4	2	17	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	4	17	447	441	4	3	17	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	5	17	447	441	4	4	17	244	244
4	4	5	4	146	4	0	9	143	-342	4	6	17	447	441	4	5	17	244	244
4																			

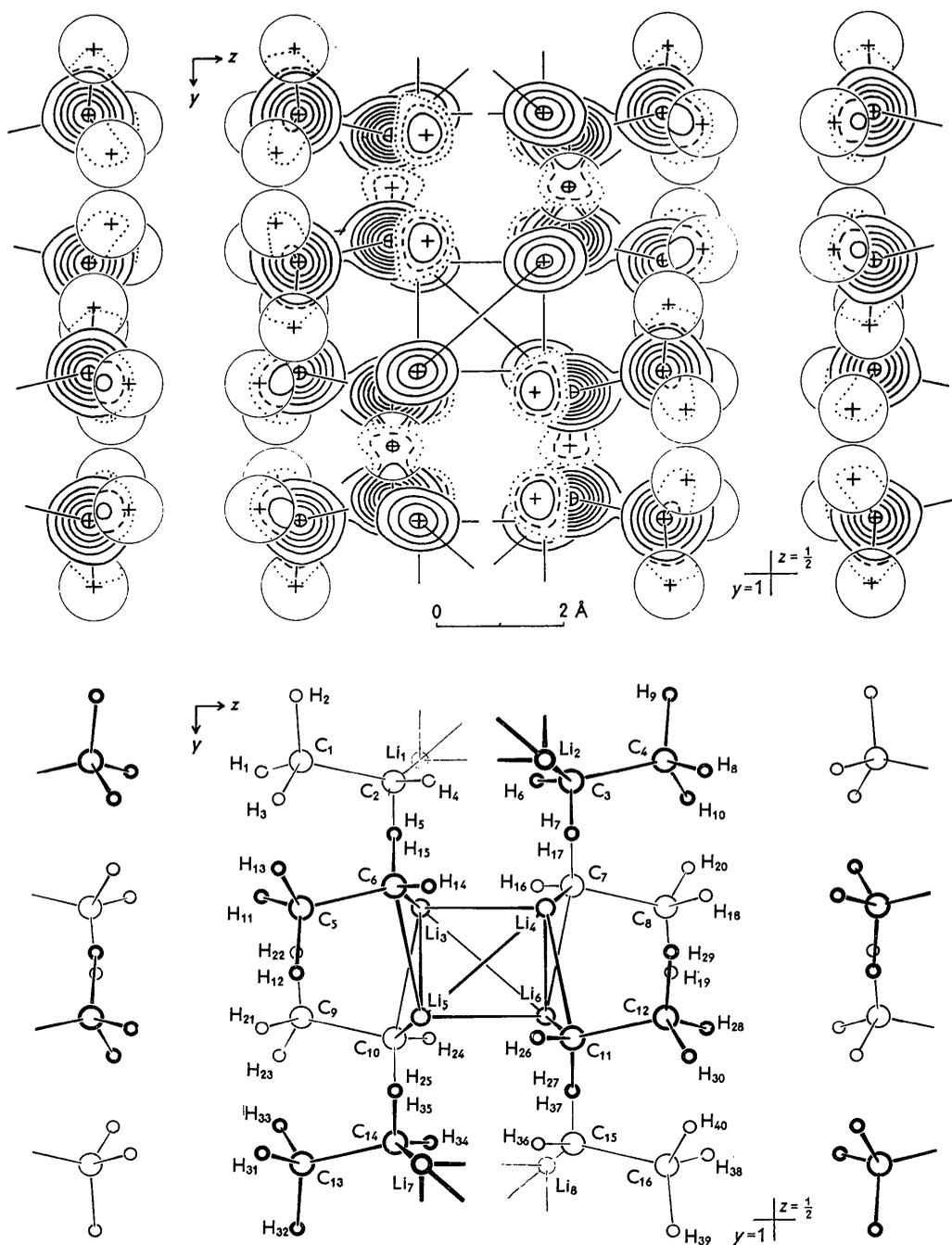


Fig. 2. Struktur in Richtung $-a$ betrachtet (wie die schon veröffentlichte Projektion). In den durch die Atom Schwerpunkte gelegten Fourierschnitten sind bei C und Li die Konturen ab 1 e.Å^{-3} mit Abständen von je 1 e.Å^{-3} , bei H ausserdem die Konturen $0,6$ (punktiert) und $0,8 \text{ e.Å}^{-3}$ (gestrichelt) eingezeichnet. Die Atome Li_2 und Li_7 sind mit $x+1$ eingezeichnet.

zu erkennen sind. Die vier Li-Atome bilden dabei ein fast reguläres Tetraeder im Zentrum der Einheit $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Li})_4$ und über jeder Tetraederfläche steht eine Methylengruppe.* Die C-C-Bindungen der Äthyl-

gruppen sind nur wenig aus der c -Richtung herausgedreht, so dass die Einheit $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Li})_4$ ein längliches Gebilde darstellt, dessen komplexes Bindungssystem

* Während der letzten Verfeinerungsphase dieser Strukturbestimmung wurde bekannt, dass für den Dampf und Lösungen

von Lithiumalkylen u. a. ein Tetrameres mit ähnlicher Struktur zur Diskussion steht (Brown, Dickerhoof & Bafus, 1962).

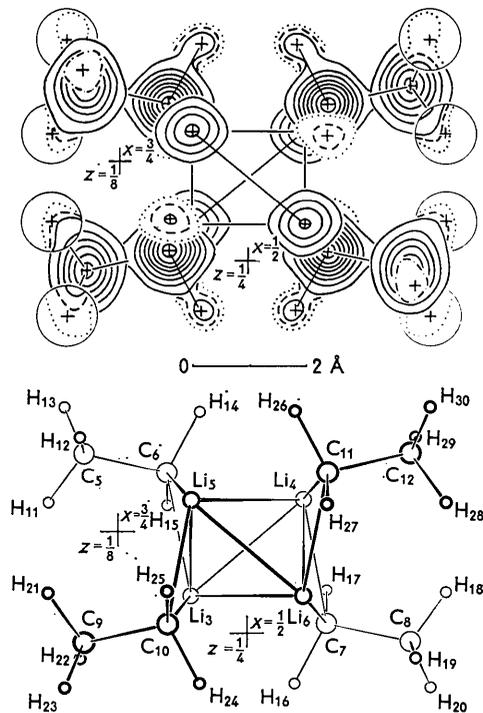


Fig. 3. $(C_2H_5Li)_4$ in Richtung $-b$ betrachtet. In den durch die Atomschwerpunkte gelegten Fourierschnitten sind bei C und Li die Konturen ab $1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ in Abständen von je $1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$, bei H ausserdem die Konturen $0,6$ (punktirt) und $0,8 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ (gestrichelt) eingezeichnet. Bei den Atomen H_{12} und H_{19} ist die Kontur $0,5 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ (strich-punktirt) gezeichnet.

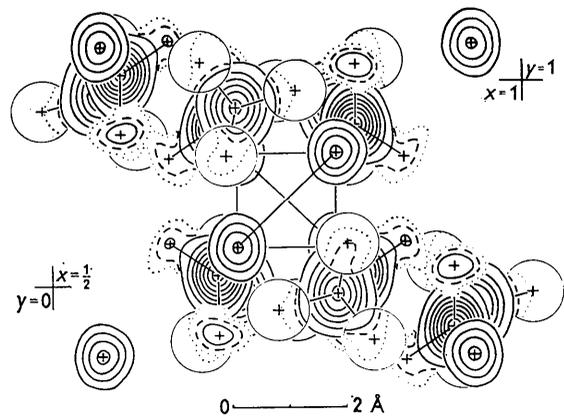


Fig. 4. Struktur in Richtung $+c$ betrachtet. In den durch die Atomschwerpunkte gelegten Fourierschnitten sind bei C und Li die Konturen ab $1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$, in Abständen von je $1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$, bei H ausserdem die Konturen $0,6$ (punktirt) und $0,8 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ (gestrichelt) eingezeichnet. Die Atome Li_1 und Li_8 sind mit $x+1$ eingezeichnet.

in Richtung c durch die Methylgruppen völlig abgeschirmt ist, während es an den Längsseiten in Wechselwirkung zu den benachbarten Tetrameren tritt.

Der Komplex $(C_2H_5Li)_4$ hat seinen Schwerpunkt in $x=0,7095$; $y=\frac{1}{2}$; $z=\frac{1}{4}$ und besitzt die Symmetrie 222 , während von der Raumgruppensymmetrie nur 211 gefordert wird. Für die allgemeine Punktlage in der Raumgruppe $Pcan$ mit den Koordinatenwerten x, y, z werden durch die zusätzliche Molekülachse 121 die Atome mit den Koordinatenwerten $0,4190-x$; y ; $\frac{1}{2}-z$ gleichwertig. In Tabelle 2 sind diese vom Standpunkt der Molekülsymmetrie äquivalenten Atomlagen nicht aufgeführt. Die zusätzliche Symmetriebedingung führt auch zu den von der Raumgruppe $Pcan$ nicht geforderten Auslöschung der Reflexe $0kl$ mit $k=2n+1$ und zu den schon erwähnten Symmetriezentren, durch welche die Struktur hyperzentrisch wird.

Die Parameter für Kohlenstoff- und Lithium-Atome sind, wie erwähnt, durch Kleinste-Quadrate-Verfeinerung gewonnen.

Die Wasserstoffatome waren schon in einem frühen Stadium der Strukturbestimmung mitberücksichtigt worden, indem ihre Lagen zunächst nach stereochemischen Gesichtspunkten angenommen wurden. Später konnten die Wasserstoffe der Methylengruppe gut aus

Fouriersynthesen entnommen werden, während das bei der (viel stärker schwingenden) Methylgruppe nicht möglich war. Die Methyl-Wasserstoffe wurden daher unter der Annahme einer unverzerrten Methylgruppe so eingesetzt, dass sie den in den Fouriersynthesen immerhin vorhandenen diffusen Maxima möglichst gut angepasst sind. Sie stehen dann allerdings nicht genau auf Lücke bezüglich der Wasserstoffe der Methylengruppe, sondern sind etwa 15° aus dieser Lage herausgedreht. In den Fig. 2, 3 und 4 sind die durch die Methyl-Wasserstoffatome gelegten Fourier-Schnitte durch Kreise begrenzt, um die Darstellung übersichtlicher zu machen.

Die Fig. 2 bis 4 zeigen in der Mitte jeweils das Tetramere mit dem Schwerpunkt $x=0,7095$, $y=\frac{1}{2}$, $z=\frac{1}{4}$ von drei verschiedenen Richtungen aus betrachtet. Für das Li-Tetraeder sind alle vier Kanten eingezeichnet und ausserdem von jedem Li-Atom aus die zwei kürzesten Li-C-Bindungen. Jedes Li-Atom hat darüber hinaus noch zwei weitere Methylengruppen als Nachbarn, die etwas weiter weg sind. Die entsprechenden Verbindungslinien sind in der unteren Hälfte von Fig. 4 punktirt eingezeichnet. Eine davon stellt jeweils eine Bindung zu einem Nachbar-

Tabelle 2. Gefundene Atomparameter, bezogen auf die im Text angegebene 16-zählige Lage

Atom	Parameter	Standard deviation	Atom	Parameter	Standard deviation	
C ₁	<i>x</i>	0,4406	H ₁	<i>x</i>	0,320	
	<i>y</i>	0,1067		<i>y</i>	0,128	
	<i>z</i>	0,0916		<i>z</i>	0,057	
	<i>b</i> ₁₁	0,02984	H ₂	<i>B</i>	7,0	
	<i>b</i> ₂₂	0,01931		<i>x</i>	0,480	
	<i>b</i> ₃₃	0,00344		<i>y</i>	0,980	
	<i>b</i> ₁₂	-0,00025		<i>z</i>	0,087	
	<i>b</i> ₁₃	0,00151		<i>B</i>	7,0	
	<i>b</i> ₂₃	-0,00079				
	C ₂	<i>x</i>	0,3946	H ₃	<i>x</i>	0,554
		<i>y</i>	0,1479		<i>y</i>	0,182
		<i>z</i>	0,1726		<i>z</i>	0,072
		<i>b</i> ₁₁	0,01463	H ₄	<i>B</i>	7,0
<i>b</i> ₂₂		0,01045	<i>x</i>		0,543	
<i>b</i> ₃₃		0,00317	<i>y</i>		0,147	
<i>b</i> ₁₂		-0,00010	<i>z</i>		0,204	
<i>b</i> ₁₃		0,00028	<i>B</i>		4,5	
<i>b</i> ₂₃		0,00002				
Li ₁		<i>x</i>	0,0928	H ₅	<i>x</i>	0,315
	<i>y</i>	0,1050	<i>y</i>		0,250	
	<i>z</i>	0,1954	<i>z</i>		0,173	
	<i>b</i> ₁₁	0,01693	<i>B</i>	<i>B</i>	5,0	
	<i>b</i> ₂₂	0,01113				
	<i>b</i> ₃₃	0,00439				
	<i>b</i> ₁₂	-0,00024				
	<i>b</i> ₁₃	-0,00017				
	<i>b</i> ₂₃	-0,00029				

Tetrameren dar. Teile von solchen Nachbar-Einheiten sind in den Fig. 2 und 4 zu erkennen. Insgesamt ist also jedes Lithium von vier Methylen-Gruppen umgeben.

Aus den gefundenen Atomparametern wurden noch einige Atomabstände und Bindungswinkel berechnet, die in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt sind. Der Abstand C-C in den Äthylgruppen ist mit 1,542 Å völlig 'normal', d. h. derselbe wie im Äthan (Sutton, 1958, M 135).

Diskussion

Bemerkenswert an der vorliegenden Struktur ist die Zusammenballung von je vier Lithium-Atomen zu einem fast regulären (vgl. Kantenlängen in Tabelle 3/d und Winkel zwischen den Kanten in Tabelle 4/g) Tetraeder. Die Li-Li-Abstände sind mit 2,424, 2,633 und 2,603 Å wesentlich kleiner als im Lithium-Metall, für das 3,039 Å angegeben werden (Sutton, 1958, S6), aber mehr als doppelt so gross wie der doppelte Ionenradius von Li⁺, $2 \times 0,60 = 1,20$ Å (Pauling, 1960). Sie sind vergleichbar mit der Bindungslänge im Molekül Li₂, für die 2,672 Å gefunden wurden (Sutton, 1958, S6) und mit dem doppelten 'metallischen Einfachbindungs-Radius' von Lithium (Pauling, 1960), nämlich $2 \times 1,225 = 2,450$ Å.

Zur Koordination der Methylengruppen um das Li wurde schon im vorigen Abschnitt gesagt, dass jedes Li von vier Methylengruppen umgeben ist. Aus den Fig. 2 und 4 sieht man z. B. gut, dass die

Tabelle 3. Einige Atomabstände

	Atome	Abstand	Standard deviation
<i>a</i>	C ₁₀ -C ₆	3,629 Å	0,005 Å
	C ₁₀ -C ₁₁	3,879	0,005
	C ₁₀ -C ₇	3,721	0,004
<i>b</i>	C ₁₀ -C ₁₄	3,995	0,004
	C ₁₀ -C ₁₅	3,406	0,004
<i>c</i>	C ₁₀ -C ₉	1,542	0,004
<i>d</i>	Li ₃ -Li ₅	2,424	0,009
	Li ₃ -Li ₆	2,633	0,008
	Li ₃ -Li ₄	2,603	0,010
<i>e</i>	Li ₃ -Li ₁	4,342	0,005
	Li ₃ -Li ₂	3,659	0,009
<i>f</i>	C ₁₀ -Li ₅	2,252	0,006
	C ₁₀ -Li ₃	2,188	0,004
	C ₁₀ -Li ₆	2,468	0,005
<i>g</i>	C ₁₀ -Li ₇	2,531	0,004
<i>h</i>	C ₁₀ -H ₂₅	1,02	
	C ₁₀ -H ₂₄	1,22	
<i>i</i>	Li ₅ -H ₂₅	2,05	
	Li ₇ -H ₂₅	2,38	
	Li ₆ -H ₂₅	2,67	
<i>k</i>	Li ₇ -H ₂₄	2,09	
	Li ₆ -H ₂₄	2,43	
	Li ₃ -H ₂₄	2,61	
<i>l</i>	H ₂₅ -H ₃₄	2,22	
	H ₂₅ -H ₃₆	2,43	
	H ₂₅ -H ₂₇	3,18	
	H ₂₅ -H ₂₇	3,49	
	H ₂₄ -H ₃₆	2,67	
	H ₂₄ -H ₁₆	2,95	

vier nächsten Nachbarn von Li₆, die C-Atome C₇ (im Abstand 2,188 Å), C₁₀ (im Abstand 2,468 Å), C₁₁ (im Abstand 2,252 Å) und C₁₅ (im Abstand 2,531 Å), ein in Richtung C₁₀ und C₁₅ etwas gedehntes Tetraeder bilden, in dessen Mitte etwa das Li-Atom sitzt.

Dagegen kann für die vier nächsten Nachbarn einer Methylengruppe nicht das gleiche gelten, weil das Methylen-Kohlenstoff-Atom durch seine Wasserstoffe und die Methylgruppe nach drei Seiten hin abgeschirmt wird. Es müssen sich daher z. B. die vier nächsten Nachbarn von Methylen-Kohlenstoffatom C₁₀, Li₃ (im Abstand 2,188 Å), Li₅ (im Abstand 2,252 Å), Li₆ (im Abstand 2,468 Å) und Li₇ (im Abstand 2,531 Å) auf einen relativ kleinen Bereich vor der Äthylgruppe C₉-C₁₀, hinter und zwischen den Wasserstoffen H₂₄ und H₂₅ (siehe Fig. 4) konzentrieren. Das hat zur Folge, dass man mit der Koordinationszahl 4 keine gleichmässig dichte Packung der chemischen Einheiten C₂H₅Li bekommen kann. D. h. es müssen dichter und dünner besetzte Gebiete abwechseln. Die Einheit (C₂H₅Li)₄ entspricht einem solchen dichter besetzten Gebiet. Wie man besonders aus Fig. 4

Tabelle 4. Einige Winkel

	Atome	Winkel	Standard deviation
a	C ₉ -C ₁₀ -Li ₃	91,0°	0,2°
	C ₉ -C ₁₀ -Li ₅	110,4	0,2
	C ₉ -C ₁₀ -Li ₆	159,0	0,2
b	C ₉ -C ₁₀ -Li ₇	102,2	0,2
c	C ₉ -C ₁₀ -H ₂₅	108,1	
	C ₉ -C ₁₀ -H ₂₄	104,7	
d	Li ₆ -H ₂₄ -Li ₇	107,9	
	H ₃₆ -Li ₆ -H ₂₄	72,1	
	Li ₇ -H ₂₅ -Li ₆	92,8	
	H ₂₅ -Li ₇ -H ₃₅	109,6	
e	I C ₆ -Li ₃ -C ₁₀	109,6	0,2
	II C ₆ -Li ₃ -C ₇	110,5	0,2
	III C ₆ -Li ₄ -C ₁₁	105,9	0,2
	IV C ₁₀ -Li ₆ -C ₁₅	85,9	0,2
f	I Li ₅ -C ₆ -Li ₃	66,1	0,2
	II Li ₃ -C ₆ -Li ₄	66,7	0,2
	III Li ₅ -C ₆ -Li ₄	68,6	0,2
	IV Li ₇ -C ₁₀ -Li ₆	94,1	0,2
g	Li ₄ -Li ₃ -Li ₅	63,1	0,2
	Li ₃ -Li ₄ -Li ₅	55,1	0,2
	Li ₃ -Li ₅ -Li ₄	61,8	0,2

erkennt, sind alle Methylen-Kohlenstoff-Atome der Einheit (C₂H₅Li)₄ nach aussen hin von ihren Wasserstoffen behindert. Dadurch entsteht zwangsläufig ringsherum eine verdünntere Zone von Liganden.

Obwohl der Struktur somit ein durch sterische Hinderung modifiziertes Koordinationsgitter zugeschrieben werden kann, darf sie sicher nicht als rein ionisch gedeutet werden. Schon die Tatsache, dass unter den oben dargelegten Umständen die Koordinationszahl 4 erhalten bleibt, zeigt, dass gerichtete (kovalente) Bindungen anzunehmen sind. Das war zu erwarten, da nach Pauling (1960) die Li-C-Bindung zu über 50% kovalent sein sollte und das Äthyl-Lithium als Elektronen-Mangel-Verbindung aufgefasst werden kann.

Untersucht man die Struktur mit Hilfe der Atomabstände auf stärker gebundene Atomgruppen hin, so fällt natürlich zunächst die Einheit (C₂H₅Li)₄ auf. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich aber noch, dass das Tetramere eigentlich aus zwei Dimeren (C₂H₅Li)₂ zusammengesetzt ist, die sich allerdings sehr fest assoziiert haben. Man erkennt diese Dimeren bei der Betrachtung der Fig. 2 bis 4 unschwer als die (einander gleichen) Gruppen C₉-C₁₀(Li₅, Li₃)C₆-C₅ und C₈-C₇(Li₄, Li₆)C₁₁-C₁₂. Innerhalb dieser beiden Systeme sind die Abstände C-Li und Li-Li kürzer als zwischen ihnen. In Fig. 5/I sind für ein solches Dimeres Winkel und Abstände zusammengestellt.

Fast mit dem gleichen Recht kann man allerdings noch zwei weitere (weniger symmetrische) Typen von 'Dimeren' aus der Einheit (C₂H₅Li)₄ herauslesen, wenn man nämlich die Äthylgruppe C₉-C₁₀ mit C₇-C₈ bzw. C₁₁-C₁₂ und den jeweils dazwischen liegenden Li-

Atomen kombiniert. Winkel und Abstände sind in Fig. 5/II und III angeführt.

Schliesslich beruht, wie man aus Fig. 4 erkennt, auch die Vernetzung der Tetrameren untereinander auf einer ähnlichen Atomgruppierung, z. B. C₉-C₁₀(Li₆, Li₇)C₁₅-C₁₆. Daten dazu finden sich in Fig. 5/IV. Zwei der C-Li-Verbindungslinien (C₁₀-Li₇ und C₁₅-Li₆) sind hier besonders lang, weil sie von je zwei Methylen-Wasserstoffen (H₂₄, H₂₅, bzw. H₃₆, H₃₇) flankiert werden. Die Wasserstoffe sind in Fig. 5, IV durch je ein (eingeklammertes) H angedeutet.

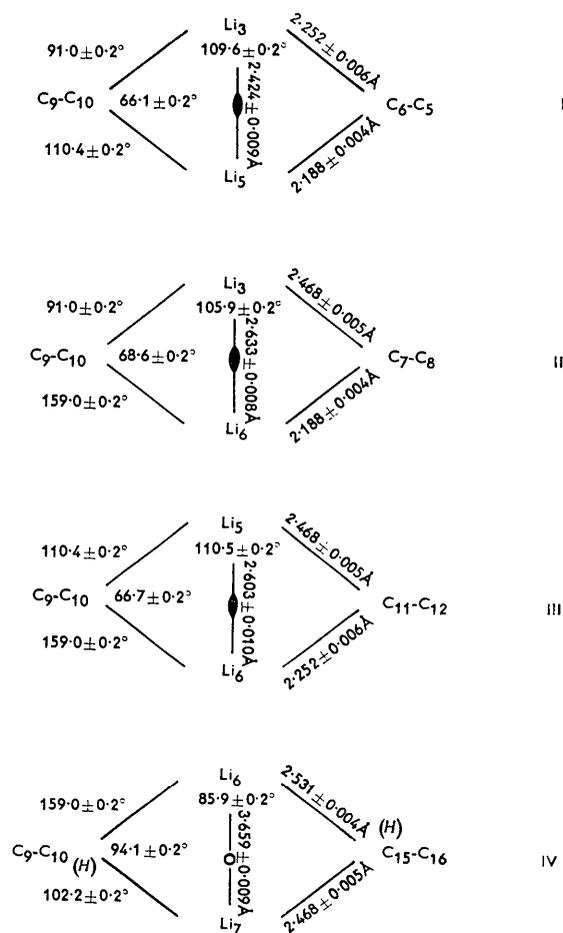


Fig. 5. Einige Atomgruppierungen im kristallisierten Äthyl-Lithium.

Es scheint, als ob die Methylen-Wasserstoff-Atome ziemlich 'eingeklinkt' sind, weil sie in der Fourier-Synthese so gut lokalisierbar sind. Abstände und Winkel, betreffend die Methylen-Wasserstoff-Atome und ihre Umgebung, sind aus Tabelle 3/h, i, k, l und Tabelle 4/c, d zu entnehmen. Bei ihrer Beurteilung ist allerdings Vorsicht geboten, weil ihre Koordinaten, wie schon erwähnt, aus Fourier-Synthesen entnommen sind und daher vom Abbrucheffect beeinflusst sein können. Eine Abschätzung dieses Effectes wurde nicht

durchgeführt. Er dürfte übrigens besonders auch zur Verzerrung der Elektronendichte-Konturen in den abgebildeten Fourier-Schnitten beitragen, weil die Messungen, wie man der Tabelle 1 entnimmt, besonders in den Richtungen a^* und c^* unvollständig sind.

Ein Teil der Verzerrung der Konturen wird aber sicher durch die Anisotropie der thermischen Atom-schwingungen hervorgerufen. Um das besser zeigen zu können, sind in Tabelle 5 die normalisierten axialen Schwingungskonstanten für Kohlenstoff- und

sein, um darauf aufmerksam machen zu dürfen. Es ist der grosse Wert B_z für die Lithium-Atome, der besagt, dass diese wesentlich stärker in Richtung c schwingen, als die Äthylgruppen. Daraus muss man den Schluss ziehen, dass die C-Li-Bindungen in Richtung c schwächer sind, als senkrecht dazu. Das stimmt mit dem aus den Atomabständen abgeleiteten Befund überein und ist ein weiterer Hinweis auf die Vorrangstellung der Dimeren I innerhalb der Einheit (C_2H_5Li)₄.

Tabelle 5. *Normalisierte axiale Schwingungsparameter*
(Berechnet aus den Angaben in Tabelle 2)

Methyl-Kohlenstoff- Atome	B_x	6,26 Å ²
	B_y	5,28
	B_z	4,51
Methylen-Kohlenstoff- Atome	B_x	3,07
	B_y	2,86
	B_z	4,16
Lithium-Atome	B_x	3,55
	B_y	3,04
	B_z	5,76

Lithium-Atome zusammengestellt. Man sieht zunächst, dass alle Atome ziemlich stark in c -Richtung schwingen (B_z), was daher kommt, dass die polymeren Schichten mit ihrem parallel zur Ebene ab verlaufenden Bindungssystem eben senkrecht zu dieser Ebene leichter deformierbar sind als parallel dazu. Methylengruppen und Li-Atome, die in das Bindungssystem im Inneren der Schichten eingebaut sind, haben daher wesentlich kleinere Schwingungskonstanten (B_x, B_y) parallel zur Schichtebene als senkrecht dazu (B_z). Andererseits können die Methylgruppen in Richtung c nicht viel stärker schwingen, als die Methylen-Gruppen (vgl. die B_z -Werte in Tabelle 5), weil die C-C-Bindungen ziemlich parallel c liegen. Dagegen können sie sich senkrecht dazu viel stärker bewegen (B_x, B_y), weil dort ja nur van der Waals-Kontakte zu Nachbar-Methylgruppen bestehen.

Es ist sicher gefährlich, die Analyse der thermischen Schwingungsparameter zu weit treiben zu wollen (Lonsdale & Milledge, 1961), doch scheint mir noch ein weiterer Befund in Tabelle 5 deutlich genug zu

Herrn Prof. R. Brill danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit und wertvolle Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bezahlung von Rechenzeit im IBM Rechenzentrum Berlin, sowie für die kostenlose Benutzung verschiedener anderer Rechenanlagen. Herrn Prof. D. P. Shoemaker danke ich für die Überlassung von Programm MIFR 1, Herrn Dr. W. R. Busing für Programm ORXLS, Herrn Dr. Th. Hahn für ein Atomabstandsprogramm, Herrn Prof. A. Walther für Rechenzeit im IPM Darmstadt, Herrn Prof. G. Bertram für Rechenzeit im IPM Hannover und Herrn Dr. E. Glowatzki für Rechenzeit im Deutschen Rechenzentrum Darmstadt. Fräulein I. Beulke danke ich für einen Teil der Intensitätsmessungen und Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der umfangreichen Berechnungen.

Literatur

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 BROWN, T. L., DICKERHOOF, D. W. & BAFUS, D. A. (1962). *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1371.
 DIETRICH, H. (1959). *Z. Naturforschung*, **14b**, 739.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.
 LIPSON, H. & WOOLFSON, M. M. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 680.
 LONSDALE, K. & MILLEDGE, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 59.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press.
 SUTTON, L. E. (1958). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Special Publication No. 11. London: The Chemical Society.