l'anion. Le bilan de ces interactions peut expliquer le ferromagnétisme observé dans $Co_3V_2O_8$. La présence d'une seule interaction faible du type super-superéchange peut expliquer l'absence d'un ordre magnétique dans Ni₃V₂O₈.

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. Franc. 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.
- PATSCHEKE, 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, $H_7O_3^+[C_6H_3(COOH)(OH)SO_3^-]^*$

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-sulphosalicyclic acid, $C_6H_3(COOH)(OH)SO_3H.3H_2O$, revealed the ionic nature of this compound and its correct formulation as diaquo-oxonium salicylic acid 5-sulphonate, $H_7O_3^+[C_6H_3(COOH)(OH)SO_3^-]$. 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 $O \cdots O$ 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 Säuren 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 $(H_3O^+)_2[^{-}O_3SCH_2CH_2SO_3^{-}]$ 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 angegeben Stellenwerts. Bei einer gemessenen Dichte von 1,58 g.cm⁻³ befinden sich acht (7,92) Formeleinheiten

C₆H₃(COOH)(OH)SO₃H.3H₂O

 $(M=272,239 \text{ g.Mol}^{-1})$ 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 Ka-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. mm³ gross. Im Bereich von $4^{\circ} \le \theta \le 71^{\circ}$ 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 $|F_0| > 120,0$ und sin $\theta < 0,35$ (Verdacht auf Extinktion) sank der *R*-Faktor in drei abschliessenden Ver-

Tabelle	: 1.	Die	Koordi	inaten	der	schweren	Atome
	Sta	ndare	dabweic	hunger	ı in	Klammern.	

	x	У	Ζ
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 (<i>w</i> 1)	0,18462 (36)	-0,06070 (8)	0,30103 (14)
O(w2)	0,20858 (35)	-0,04620 (7)	0,12735 (14)
O(w3)	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: $-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2}+2B_{12}hka^*b^*+...)$.

	-	-		• • • • •	-	
	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(w1)	5,39 (10)	2,86 (7)	3,23 (8)	-0,67 (7)	-0,01 (7)	0,23 (6)
O(w2)	5,29 (10)	2,65 (7)	3,28 (8)	0,07 (7)	-0,49 (7)	0,20 (6)
O(w3)	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. $16^2/|F_0|^2$ für $|F_0| < bzw. \ge 16$ bewichtet. Die endgültigen Atomparameter stehen in den Tabellen 1-3, die beobachteten und berechneten Struktur-

Tabelle 3.	Die	Parameter	der	Wassersto	ffatome
------------	-----	-----------	-----	-----------	---------

	x	У	Z	В
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 e.Å⁻³, ihr Inkrement beträgt 5 e.Å⁻³ für S und 2 e.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 e.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 gegabelte Wasserstoffbrücke ist nur mit ihrer kürzeren Komponente O(2)-H(2) · · · O(72) gezeichnet.

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Die Spalten bedeuten jeweils l, $10|F_0|$ und $10F_c$. Nicht beobachtete Reflexe sind mit einem Stern markiert.

. 0.0	*L	4 684 758	3,26,L	3 559 -564	2 619 610	8 223 -243	3 136 115	2,4,L 8 211 -136
4 35	6 -363	6 345 359	1 118 116	5 123 -130	4 621 -611	17 68 62	5 33+ -35	2 234 -151
£ 25	7 259	7 500-1011	2 225 -232	6 51 -41	5 62 53	11 133 109	£ 222 225	3 362 - 322
10 36	6 -361	9 149 159	4 120 -109	8 85 92	7 127 -126	13 96 -90	8 235 226	5 200 203
12 82	6 -849	10 63 -57	5 292 301	9 294 298	8 90 -85		5 67 82	6 44 -33
14 41	7 -428	11 294 -285	6 138 131	10 337 357	7 23 -7	1,18,1	1.26.1	7 222 - 239
		13 38 29	8 157 152	12 135 -154	11 44 41	2 185 -192	1 238 243	9 76 68
. 0,2	1	14 51 47		13 323 344	12 187 185	3 364 374	2 79 77	10 140 -131
3 77	8 -791	15 1// 181	0 136 132	15 130 -2	13 01 -67	5 146 145	4 190 187	12 202 199
4 44	5 -434	0,14,L	1 271 269	16 56 -52	15 19• 22	6 51 42	5 139 139	13 146 166
5 1 32	0-1682	0 1956-1103	2 99 101	1 4 1	1.12.1	7 164 -163	6 150 153	14 19* 21
7 58	1 547	2 1008-1047	4 186 186	1 1106 1175	1 222 -249	9 64 -50	8 88 88	16 76 -71
8 21	5 219	3 457 -492	5 266 262	2 282 274	2 38 -50	10 155 -158		
16 37	3 368	4 316 -296 5 496 -518	6 10• -1	3 273 284	4 59 37	12 27 -24	1 86 -83	0 278 283
11 5	7 -64	6 59 -47	0,30,L	5 224 -244	5 45 -58	13 62 -74	2 75 87	1 29 64
12 26	3 -274	7 203 -196	6 77 -59	6 295 309	6 225 -211	1/10.1	3 14* 6	2 193 -213
14	8* 16	9 829 - 828	1 203 -234	8 389 386	8 309 -318	1 716 745	5 161 156	4 430 432
15 2	1* -14	10 598 608	1,6,L	9 138 144	9 267 379	2 355 373	6 278 268	5 208 238
17 15	1117 11198	11 238 -255	2 890 - 276	10 55 56	11 273 271	3 115 111 4 118 -119	/ 86 8/	7 698 720
		13 263 251	8 607 -625	12 138 152	12 51 -46	5 342 - 356	1,28,L	8 67 -42
3,4		14 207 239	10 458 -492	13 211 -212	13 168 164	6 135 134	1 258 258	9 234 255
1 20	6 222	19 181 175	14 76 74	15 9* 3	15 164 161	8 266 280	2 115 110	11 307 -300
5 75	0 -759	C,16,1	16 188 185	16 68 -76		9 41 -23	4 132 -126	12 497 -514
6 7	2 -75	0 211 -213			1,13,1	15 38 -32	5 98 94	13 173 -180
8 51	5 543	2 225 -232	1 606 595	1 182 -194	2 42 17	12 88 -75	1.29.1	15 220 -224
9 36	4 -288	3 206 212	2 1193-1222	2 440 -409	3 387 -381	13 106 -105	1 157 148	16 128 122
10 34	8 368	4 131 147	3 580 590	3 554 530	4 37 -41	1.20.1	2 249 -22	2.6.1
12 72	3 757	6 189 -178	5 688 -655	5 351 324	6 301 -296	1 392 -413	4 39 -37	0 614 611
13 16	0 -163	7 346 369	6 93 -109	6 286 -268	7 389 415	2 688 -720		1 583 -589
15 11	17 124	9 145 132	9 210 -222	8 59 -49	9 102 104	4 261 -271	C 1151 1086	3 259 -256
16 1	2+ -2	10 54 38	10 43 -40	9 147 139	10 75 82	5 10+ 14	2 431 416	4 315 301
		11 30* -36	11 247 -258	10 153 -153	11 55 -89	6 196 -186	4 105 113	5 351 - 355
0 83	3-633	13 87 -87	13 23 4	12 17 -16	13 134 143	8 274 -263	8 447 -454	7 87 -41
1 56	9 707	14 123 129	14 221 217	13 44 -5	14 189 188	y 6+ -7	10 182 -197	8 225 -228
3 21	12 -166	5.18.1	15 179 -181	14 112 -112	15 97 95	19 218 -217	14 125 -121	10 40 28
4 64	1 -686	.0 468 451		16 92 -93	1,14,1	12 21+ 18	16 112 -99	11 193 -198
5 20	3 -256	1 139 148	1,2,1	1 0 1	1 353 -372	1 21 1		12 313 -306
7 84	2 863	3 887 932	3 733 -752	2 5 -4	3 95 -97	1 252 -265	2 548 539	14 39 -26
8 24	7 261	4 33* 4	4 155 -143	3 282 277	4 295 331	2 702 -740	3 719 -714	15 48 50
9 75	57 809	5 666 697	5 614 -645	4 564 541	5 56 -30	3 19* -21	4 284 272	16 77 78
11 10	7 -92	7 469 474	7 323 310	6 797 -807	7 406 -401	5 152 -168	6 101 92	2,7,L
12 19	7 -209	8 279 -315	8 233 -242	7 182 183	9 635 653	6 186 -186	7 327 299	0 173 188
14 26	3 274	19 73 -57	13 132 -148	9 256 -244	19 27+ -27	8 108 -145	9 42 27	2 93 -56
15 14	2 -144	11 103 95	11 283 284	10 51 52	11 259 263	9 33* 34	10 397 393	3 136 142
16 18	5 183	12 118 -123	12 152 153	11 142 -138	12 14* 7	17 3* 18	11 205 -205	4 478 539
0,8	3.L	15 224 25	14 14+ -22	13 333 -329	14, 140 -139	12 59 -54	13 223 223	6 90 91
6 70	7 -702	0,23,L	15 196 196	14 114 119	1.16.1	1.22.1	14 168 172	7 69 -65
2 24	8 251	1 103 192	10 30 29	16 174 -14	1 73 -71	1 414 -424	16 134 124	9 393 -414
3 21	19 265	2 218 225	1,3,1		2 243 194	2 19* 18		10 661 -675
5 1 20	6 1220	3 114 -811	2 114 -121	1 842 971	3 47 -48	3 234 -245	2+2+L 1 462 462	11 166 157
é 26	5 193	5 C+ 2	3 199 -196	2 401 429	5 61 -63	5 95 -88	2 339 249	13 12* 6
7 50	3 841	6 84 -21	4 536 538	3 15* 0	6 63 -8"	6 2* -5	3 234 229	14 243 -245
9 16	0 175	8 52 -47	6 459 -473	5 775 764	9 331 342	8 57 56	5 563 560	15 11 -10
16 61	9 -642	9 249 -253	7 205 -199	6 58 -87	9 375 377	9 96 103	6 412 -400	2,8,L
12 20	18 208	11 108 100	16 191 196	8 206 201	11 279 274	11 220 209	8 48 -55	1 64 50
13	5+ -28	12 231 -226	11 77 85	9 558 -577	12 44 -47		9 338 333	2 489 -487
14 23	39 -258 7 -224	(1.22.1	12 167 171	10 275 284	13 147 146	1,23,L	10 133 121	3 431 -416
16 11	8 -185	₫ Ø+ -21	14 34 37	12 122 -126		2 112 -108	12 203 197	5 117 48
a. 14		1 144 -144	15 190 197	13 381 -383	1,16,L	3 351 - 368	13 74 -66	6 333 310
6 36	3 -317	3 259 -268	10 02 87	15 113 -112	2 144 141	5 86 102	15 113 -112	9 306 - 314
1 2	1 -288	4 93 104	1.4.L	16 138 -135	3 438 453	6 267 -275	16 32 -27	10 100 86
3 2	8 24 9 674	5 721 -749	1 256 -240	1.15-1	4 104 107	7 64 4 8 90 - 05	2.3-1	11 89 83
5 46	5 -458	7 318 -302	3 655 -682	1 28 -17	6 592 594	9 63 68	0 775 752	13 35 34
6 14	6 162	8 86 87	4 320 337	2 77 38	7 81 -81	15 147 -135	1 43 -49	
6 32	3 -213	10 96 -97	6 649 670	4 715 -746	9 397 - 399	. 1,24,L	3 553 -531	.,4
.9	4 86	11 91 85	7 651 648	5 219 -222	19 265 267	1 148 -149	4 74 -93	2,9,L
11 17	6 -185	0.24.L	8 248 269 9 292 298	6 819 -839 7 73 79	11 56 -43	2 24* -28	2 400 489 6 756 752	0 548 -514 1 644 647
12 38	2 - 394	0 714 -726	10 334 349	8 376 - 385	13 179 -183	4 422 428	-7 148 -132	2 401 402
13 6	9 62 6 - 292	1 0* -2	11 41 27	9 295 298	14 163 -161	5 109 -111	8 246 231	3 127 -130
13 II	1 110	3 111 -101	13 166 186	11 64 61	1,17,1	7 62 63	10 327 337	5 831 -839
16 22	1 -226	4 370 -384	14 19+ -25	12 100 -105	1 327 344	8 247 247	11 73 76	6 49 -44
0.17		244 +238 6 224 13	15 27# -32	13 37* -12	2 13* 11	9 C* 13	12 399 405	7 168 -175
¢ 51	9 -549	7 240 -241		15 50 81	4 301 322		14 115 114	9 153 -158
1 62	3 -634	8 270 275	1,5,L		5 73 -66	1,25,L	15 4* 9	10 48 - 39
3. 3	4 -48	19 211 208	2 443 461	1 914 -906	7 123 114	2 28+ 35	10 30 -18	
					- * ·			

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

A C 26B - 11

Table 4 (Fort.)

				· · · ·		
2,5,L 14 149 -180	10 85 -76	3939L	3 82 -71	3,10,L	e 1/8 1/4	3 17 3
11 59 54 11 28 -39		1 733 737	5 50 1	1 333 339	7 344 29	4 155 143
12 230 -232 12 10796	2,23,L	2 214 209	6 189 194	2 129 -135		5 417 -429
13 -290 20 13 249 -242	0 160 -159	3 358 - 358	7 345 342	3 35 33	3,25,L	6 31 ° 27
14 70 -7 14 53 -45	1 242 248	4 21 89	8 124 126	4 213 226	1 154 147	1 17 -11
15 281 212	2 69 -55	5 1• 19	9 264 261	5 89 -89	2 26+ 11	8 27+ -25
2.16.1	3 107 191	A 213 523	10 160 163	A 227 229	3 316 318	4 57 53
2.18.1 0 392 412	4 211 -215	7 172 -166	11 49 45	7 119 118	4 158 -156	16 47 -47
A 07. 01 1 102 105	E 344 364	1 201 216	12 84 -83	9 97 -05	5 20 25	11 174 -17
6 67 61 1 193 196	3 340 334	8 301 313	12 04 -03	0 07 -70		10 100 -117
1 44 43 2 615 628	e 120 124	9 30 -32	13 124 114	4 182 -185	0 04 -14	12 123 -111
2 192 43 4 150 -2	7 209 206	18 121 116	14 87 81	15 222 221		13 20* 13
3 55 61 5 211 - 206	8 216 · 211	11 167 -162		11 77 -76	3,26,L	14 14* - 23
4 202 -277 6 127 -134	9 184 172	12 172 -160	3,10,L	12 26* 24	1 29+ -15	
5 57 38 7 248 -244		13 135 -135	1 499 -414		2 154 157	4.6.1
4 258 10 0 127 127	2 24 1	14 104 -109	2 24 2	3.17.1	3 44 37	0 621 632
		14 196 -196	5		4 80 84	1 40 -44
7 91 93 9 36 -32	0 61 33	15 38 -38	3 140 192	1 44 90		1 80 -44
8 330 326 10 326 -328	1 189 -189		4 521 -535	2 211 - 204	5 135 133	2 363 358
9 61 -56 11 27* 20	2 0• -1	3,4,1	5 177 -170	3 274 - 276		3 30 15
18 116 -168 12 94 -87	3 117 -119	1 515 -522	6 27+ -37	4 451 -444	3.27.1	4 450 397
11 208 -18 13 36 -33	4 165 163	7 289 289	7	5 230 227	1 236 -228	5 337 -349
12 200 -10 15 50 -55	1 10 10	3 347 -313	100 -104	4 340 -343	3 104 -195	4 194 197
12 203 -201	3 /3 07	3 203 -213	5 170 -170	0 207 -203	2 198 -190	7 633 -634
13 37 62 2+17+L	e 34 -17	4 125 -125	9 208 205	1 200 -239	3 69 -13	7 333 - 336
14 57 55 C 3C4 30P	7 8• 4	5 27+ 47	10 346 -345	8 254 -242		8 288 -280
15 12* 9 1 44 -45	e 114 -104	£ 187 169	11 44 46.	9 80 71	4.0.L	9 184 -184
2 383 398	5 51 42	7 128 121	12 56 57	10 122 -125	C 128 0- 1283	10 298 -294
2.11.1 3 256 262		.8 116 166	13 93 88	11 24 -12	2 65 38	11 89 72
6 575 -654 4 43 -44	2.25.1	6 118 22	14 59 41	12 141 95	4 122 -136	12 53 - 38
	A 176 176		14 27 01		4 127 02	12 40 1
1 2/1 200 5 150 -150	0 3/5 3/5	16 257 205	• • • •		E 121 72	14 314 -313
2 592 -609 6 86 -87	1 98 102	11 238 220	3,11,1	3,18,1	00- 00 3	14 216 -212
3 72 71 7 174 -181	Z 81 78	12 113 -118	1 328 -354	1 406 416	16 173 167	
4 20 -9 8 214 -227	3 137 134	13 106 116	2 35* -13	2 64 - 67	12 120 115	4.7.L
5 33 19 9 108 112	4 128 133	14 28 -32	3 359 -358	3 -40 -37	14 127 124	8 332 -347
A 129 136 18 264 -262	5 114 119	15 65 -61	4 425 427	4 300 -312		1 56 -48
7 627 -639 11 59 -63	A 86 77		5 166 166	5 410 - 35	4.1.1	2 227 -223
8 336 333 12 176 -173	7 746 733	3.5.1	A 511 512	6 126 -126	6 962 -929	3 157 149
	1 240 255			0 124 -124		
9 104 100 15 74 8	8 53 40	1 108 -132	/ 101 150	/ /3 =66	1 346 373	120 122
10 63 28		2 384 - 341	8 229 231	8 221 224	2 109 103	5 243 280
11 168 164 2,10,L	2,26,L	3 71 -29	9 362 367	9 119 .118	3 65 62	6 165 153
12 344 341 0 124 -121	0 211 199	4 540 -549	15 76 -82	17 58 -56	4 269 267	7 218 -213
13 83 83 1 74 -86	1 112 -112	5 122 -115	11 236 227	11 156 -163	5 250 -4	8 92 98
14 189 185 2 45 27	2 0+ 1	6 498 506	12 27+ 23		£ 222 -219	9 101 -96
15 121 123 3 351 357	3 141 -135	7 353 -341	13 197 191	3.19.L	7 251 243	16 58 61
4 0 4	4 129 122	8 174 -29	14 39 -44	1 387 - 390	8 24+ 23	11 130 23
2,12,1 5 61 16	5 59 -49	6 117 -126	• • • •	2 146 154	9 185 178	12 243 242
	4 124 120	10 137 -127		140 154	10, 10, 10	13 140 117
0 01 40 0 122 -133	0 120 130	10 323 -332	311211	3 39 64		13 134 117
1 348 340 / 82 -72	1 214 11	11 213 -187	1 1/2 105	35 - 38	11 129 122	14 194 15
2 480 -489 8 20* -17		12 189 189	2 246 -245	5 40 -25	12 111 -110	
3 610 623 9 183 189	·2,27,L	13 112 -119	3 438 -429	6 27• 28	13 201 -199	4,8,6
4 181 -177 10 141 140	0 299 292	14 110 -113	4 187 181	7 98 151	14 46 45	5 482 -445
5 464 462 11 29 -28	1 61 58	15 51 -54	5 302 -316	8 137 144		1 313 322
A 116 117 12 148 132	2 212 216		6 37 - 38	9 71 61	4.2.L	2 114 -117
7 183 57	3 18# 15	3.6.1	7 185 185	10 07 00	e 210 17e	1 112 -302
9 50 40 2.10	4 04 93	1. 47 30	9 304 -411	11 224 217	1 911 917	4 107 -73
	70 03	1 10 37	3 370 -11		1 011 017	
9 218 217 6 172 184	5 57-106	2 23 20	9 117 114		2 228 -228	5 /09 -/11
10 63 64 1 168 -180		3 458 478	10 8* 10	3.20.L	3 517 521	6 58 45
11 136 139 2 288 -296	2,28,L	4 248 258	11 62 68	1 312 -313,	4 146 -137	7 346 -339
12 37 -30 3 696 -725	6 181 -186	5 421 433	12 21+ 23	2 465 -475	5 621 617	8 23• -34
13 114 -167 4 80 7	1 160 153	6 245 250	13 108 113	3 42 48	6 61 -12	9 198 -194
14 35 30 5 286 -277	2 52 -55	7 138 -139	14 111 107	4 38 -49	7 426 430	10 330 321
6 114 -113	3 36 -25	8 77 71		5 111 166	8 96 89	11 200 -27
2.13.1 7 245 -243	4 23 -23	9 88 -95	3.13.1	A 154 -158	5 388 398	13 60 -61
		10 143 -137	1 140 141	7 45 46	17 44 47	14 758 74
0 421 -433 6 200 -24		10 143 -137	1 149 141	1 1 1	10 66 67	14 124 10
1 1/6 188 9 225 -220	3.01	11 430 -438	2 241 400	8 181 -1/4	11 322 322	
2 135 119 10 70 -8	2 609 -575	12 160 165	4 301 304	9 184 -19	12 178 176	4,9,1
3 341 356 11 19# -11	4 601 -608	13 131 -133	5 147 -137	10 47 44	13 170 -167	C 150 22
4 126 -117 12 83 -78	6 171 -255	14 6* -8	6 83 -76		14 45 41	1 137 -141
5 74 -69	8 72 -66	15 52 61	7 45 55	3,21,L		2 137 119
6 48 -42 2,23,L	10 90 - 14		8 286 288	1 294 -296	4,3,L	3 341 340
7 344 348 0 101 -66	12 155 -165	3,7,L	9 232 -230	2 273 269	0 133 137	4 59 -58
8 248 248 1 196 -195	14 31 41	1 30 29	15 101 -161	3 52 -50	1 197 -187	5 198 192
9 117 -117 2 229 -239		2 959 -997	11 214 -208	4 264 218	2 84 -44	6 79 -41
18 319 318 3 155 -148	3.1.1	3 466 197	12 115 -120	5 61 63	3 86 -78	7 161 153
11 50 46 4 148 -150	1 81 - 101	4 622 -625	13 52 -48	6 274 222	4 12 4	8 184 184
12 371 374 6 78 -14	2 224 - 224	5 582 -582	40	7 144 34	5 214 -272	9 49 63
13 55 41 4 148 -14	3 33 -64	6 427 -424	3+14-1	8 205 104	6 91 97	10 124 123
14 86 96 7 35 35	4 384 393	7 789 370	1 134 4	9 114 117	7 304 -204	11 104 -104
14 00 94 7 33 23	4 300 302	1 200 217	1 130 0	1 117 112	7 304 -298	11 194 -104
0 30 -41	9 197 90	8 322 - 320		10, 104 101	8 234 -13	12 40 -47
2,14,L 9 14 17	E 19 84	9 241 -234	3 36 36		9 /1 -/4	13 41 42
0 132 110 10 190 182	1 -170 3	10 236 -242	125 136	3,22,1	12 333 -338	
1 393 393 11 31 -21	8 79 75	11 111 -104	5 213 -219	1 93 - 73	11 97 88	4,10,L
2 28 29	9 281 277	12 47 49	6 209 210	2 277 283	12 37 42	5 362 -372
3 56 -43 2,21,L	10 53 52	13 52 -48	7 244 -244	3 223 -226	13 67 68	1 49 -41
4 238 -226 6 418 -412	11 417 420	14 319 307	8 527 516	4 247 -247	14 116 -124	2 516 -499
5 233 -247 1 226 -236	12 90 -93	15 95 -99	9 151 155	5 101 99		3 139 132
6 80 1 2 347 -358	13 112 107		13 147 -145	6 118 -122	4.4.1	4 218 -2.17
7 58 -114 3 168 164	14 32 -21	3.8-1	11 127 134	7 35 41	C 125 07	5 241 234
8 40 54 6 274 -370	15 64 64	1 474 444	12 45 -45	8 244 34	1 117 - 116	6 67 .44
0 334 -337 4 110 134		2 200 210	11 40 41	0 200 20	2 517 407	7 200 - 20
		3 130 134	12 44 21	, ,, ,,	3 330 300	. 200 -201
10 90 89 7 92 90	3141L	5 100 134	3.16.1	3. 32.1	3 320 289	0 300 347
11 01 10 0 04	1 103 -204	123 385	31131L ACT	332310 341	5 164 /5	10 55 -10
12 38 -1 9 260 -30	2 235 236	5 233 259	1 201 253	1 287 281	2 102 62	10 50 -38
13 71 63 10 231 233	3 267 -273	6 19+ -3	2 96 182	2 40 -29	e 18 -74	11 250 19
14 31 -22 11 85 88	4 146 149	7 73 -58	3 96 93	3 162 159	7 193 184	12 194 191
	5 303 279	8 161 -164	4 41 -45	4 290 -27	8 49 11	13 63 60
2#15.L 2,22.L	6 456 -461	9 335 -337	5 153 149	5 98 103	9 218 218	
6 149 171 6 124 -130	7 21+ -14	10 41 48	6 308 -312	A 13G 126	17 227 -228	4,11,L
1 51 94 1 280 24		11 118 98	7 260 -245	7 130 -9	11 88 -8	3 354 361
2 383 394 7 88 31	8 197 131				12 11 -11	
	8 107 101	12 49 -46	8 179 -177	5 30 -25	12 311 -311	1 45 -49
3 483 427 3 208 14	8 107 101 9-93 93 10 105 99	12 49 -40	8 179 -177	5 30 -25	12 311 - 511	2 141 -152
3 483 427 3 299 16	8 107 101 9 93 93 10 105 99	12 49 -46	9 341 -333 10 149 144	1 30 -27 7,24.1	13 86 92	2 141 -152
3 483 427 3 29° 16 4 359 364 4 43 46 5 320 331 5 47	8 107 101 9 93 93 10 105 99 11 166 168	12 49 -46 13 151 -148 14 48 55	8 179 -177 9 341 -333 19 148 146	* 30 -25	12 311 0311 13 86 92 14 6• 3	2 141 -152 3 229 235
3 463 427 3 29° 16 4 359 364 4 43 46 5 328 331 5 47 -7	8 167 151 9 93 93 10 105 99 11 166 168 12 76 80	12 49 -46 13 151 -148 14 48 55 15 164 -165	9 179 -177 9 341 -333 10 148 146 11 156 -155	3 30 -25 7.24,L 1 163 -166	12 511 -511 13 86 92 14 6• 3	2 141 -152 3 229 235 4 36 30
3 403 427 3 29° 16 4 359 264 4 43 46 5 328 331 5 47 -7 6 31 -23 6 74 -79	8 107 131 9 93 93 10 105 99 11 166 168 12 76 80 13 77 75	12 49 -46 13 151 -148 14 48 55 15 164 -165	8 179 -177 9 341 -333 10 148 146 11 156 -155 12 176 -185	* 30 -25 *.24,L 1 163 -166 2 6C 62	12 511 511 13 86 92 14 6• 3	1 45 -49 2 141 -152 3 229 235 4 36 30 5 319 324
3 463 427 3 29° 16 4 359 264 4 43 46 5 328 331 5 47 -7 6 31 -23 6 74 -76 7 165 94 7 123 116	8 197 131 9 93 93 10 105 99 11 166 168 12 76 80 13 77 75 14 110 -109	12 49 -46 13 151 -148 14 48 55 15 164 -165 3;9,L	8 179 -177 9 341 -333 19 148 146 11 156 -155 12 176 -185 13 255 -242	* 30 -25 *.24,L 1 163 -166 2 60 52 3 125 126	12 511 511 13 86 92 14 6• 3 4,5,L C 7C3 -731	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
3 463 427 3 29° 16 4 359 364 4 43 46 5 328 331 5 47 -7 6 31 -23 6 74 -70 7 165 94 7 123 116 8 228 -241 8 54 -54	8 107 131 9 93 93 10 105 99 11 166 168 12 76 8C 13 77 75 14 110 -109 15 157 159	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	9 179 -177 9 341 -333 10 148 146 11 156 -155 12 176 -185 13 257 -242	* 30 -25 *.24,L 1 163 -166 2 60 52 3 125 126 4 223 229	12 311 - 311 13 86 92 14 6* 3 4.5.L C 7C3 - 731 1 111 117	1 45 -49 2 141 -152 3 229 235 4 36 30 5 319 324 6 6* -0 7 21* -37

Materials als Diaquooxonium-salicylsäure-5-sulfonat, $H_7O_3^+[C_6H_3(COOH) (OH)SO_3^-]$.

Diese Kristallstrukturanalyse ist wahrscheinlich die bisher genaueste einer aromatischen Sulfonsäure bzw. eines Salzes hiervon und von ungefähr derselben Genauigkeit wie Okayas (1966) Untersuchung der auch kristallisiert als Zwitterion vorliegenden aliphatischen Sulfonsäure Taurin, $^+H_3NCH_2CH_2SO_3^-$. Die Geometrie der Sulfogruppe ist in beiden Substanzen sehr ähnlich (Mittelwerte für S-O 1,456 bzw. 1,458 Å; für O-S-O 112,0 bzw. 112,5°; für C-S-O 106,8 bzw. 106,2°; C-S: 1,763 bzw. 1,780 Å; alle Werte ohne Korrektur auf thermische Bewegung). Ebenfalls in beiden Substanzen ist ein plausibler Zusammenhang zwischen

Table 4 (Fort.)

4.11.1		8 06 03			3 66 64			
9 1111	-1	0 140 -133	0 222 222	11 37 -39	3 98 -94	1 01 12	2 46 48	4 30 -8
14 274		4 140 -135	4 127 -124	12 15• -1	4 110 108	3 93 82	3 147 -154	5 54 40
11 74	-15	10 212 199	11 227 -222		7 171 -140	1 135 134	4 20 33	6 3 -21
12 184	-17	A . 10 . I	12 114 - 22	1 141 -143	7 72 44	2 33 -40	5 112 -117	7 00 - 30
13 11	- 3.2	A 200 - 22	12 164 -164	1 101 -105	7 04 91	5 75 -61	c /2 -04	8 90 -24
., ,,	- 32	1 0 12	12 120 -120	2 .20 220	0 201 201	4 99 -12	7 232 -199	
4112.1		2 220 -2		2 2 2 2 2 2	£ 10 .	5 1/8 -1/2	8 40 -84	(1) 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
A 201	-105	2 105 -100	2121	4 300 338	211415	2 0/ 04		1 212 -212
1 121	115	6 112 -169	2 200 203	2 20 80	1 127 -130	1 1/3 -1/5	0,14,L	2 137 142
2 149	-119	5 72 71	2 160 107	7 134 -131	2 172 172	0 00 -14	104 -100	3 404 - 34
1 618	871	5 12 11	3 101 -105	/ 130 -131	3 122 122	9 58 -58	1 12 -12	4 18
4 112	-149	7 144 159	4 149 -111	0 154 247	4 102 107	19 224 -14	2 209 -211	2 44 -46
5 369	377	9 122 123	5 107 -111	10 10 11	5 40 -45	11 40 42	3 108 -104	e 11• 2•
A 88	- 44	0 74 73	7 147 146	10 00 -90	0 57 54		4 12 11	/ 125 132
7 644			/ 10/ 105	11 40 37	/ 11/ 11/	0,0,L	5 29 -27	8 16* -25
8 116	-126	10 40 5	0 0 - 15	12 130 151	6 14 1	0 135 134	0 12 17	
9 191	282	4.28.1	10 144 143	6.11.1	3+20+L	1 84 93	1 10 -13	1,0,L
16 192	188	6 351 -3A6	11 56 -44	201101 -25	2 4 4	2 291 - 300	8 32 35	1 96 109
11 85	86	1 103 -104	12 127 -126	2 200 12	2 00 01	3 106 103		2 300 - 20
12 48	77	2 314 -125	12 157 -155	2 20 12	5 30 -30	4 110 -138	0,15,1	3 150 1
13 45	- 45	3 182 182	15 52 -45	5 150 -157	4 224 233	203 207	C 2 1	4 344 40
		4 252 -244	5.4.1	5 72 45	5 01 00	7 6	1 00 -04	5 84 -88
4413-1		5 15# -24	1 260 -0	A 197 195	7 46	1 120 24	2 74 00	0 00 -00
A 444	469	6 62 51	2 445 -451	7 30 -44	1 40 -37	0 124 20	4 110 140	/ 02 01
1 69	- 81	7 45 41	2 221 241	9 176 -172	E 11 I	9 20 11	- 110 -109	
2 119	144	A 52 53	A 207 - 202	0 175 -172	21211	10 224 20	5 146 -142	, ',',L
3 275	-273	0 25 -17	5 334 330	14 44 50	1 163 166			1 01 07
4 214	-215	, , ., -1,	A 311 - 312	11 164 163	2 152 155	0,111	/ 58 -64	2 98 101
5 144	-156	6.21.1	7 163 -99		6 60 44	1 166 160	4 14 1	5 02 - 30
6 175 -	-176	6 73 -74	8 218 -220	5.12.1	5 69 -12	2 151 -145	01101	4 104 104
7 18+	-16	1 75 74	9 113 -164	1 434 451		3 11 -140	1 74 - 21	A 160 141
8 129	-129	2 21A 215	16 258 -354	2 124 121	5.22.1	4 124 -174	2 51 -41	0 104 101
9 281	-272	3 73 74	11 6+ -0	3 474 474	1 350 344	5 17 _ 20	3 163 144	, 52+ 11
1e 71	78	4 138 144	12 61 54	4 97 87	2 41 -41	6 57 43	4 38 -27	7.0.1
11 74	- 72	5 56 -62	13 101 -140	5 65 -57	3 166 166	7 234 21	5 110 24	1 148 -1
12 136 -	-134	6 69 5		6 167 -157	4 79 -79	8 121 122	6 6 -6	2 92 99
		7 119 16	5.5.1	7 57 55		9 154 -5	0 0+ -0	2 02 00
4414.L		8 7* -16	1 189 -200	8 20 - 19	5.23.1	16 267 265	6.17.1	4 50 49
0 345	355	• • ••	2 107 107	9 311 -368	1 83 79	10 207 207	248 -247	5 47 17
1 163	106	4.22.L	3 99 28	10 102 98	2 142 -146	6.8.1	1 95 -80	6 68 - 17
2 266	201	6 139 12	4 43 45	11 186 -184		4 268 - 29	2 211 -246	7 7 11
3 56	- 38	1 260 254	5 165 97		6.8.1	1 208 35	3 51 -200	
4 235	234	2 126 123	6 98 -1 17	5.13.1	5 255 256	2 214 223	A 127 123	7.9.1
5 164	161	3 70 69	7 153 -97	1 67 -65	2 212 211	3 86 84	5 128 123	1 156 165
é 62	63	4 211 -202	8 8+ 13	2 70 -3	4 286 296	4 269 -16	6 179 -17	2
7 294	-8	5 383 298	S 62 55	3 240 229	6 12+ 23	5 65 ÅØ	• • •	3 97 92
8 219 -	-225	6 85 -79	16 89 -94	4 181 -179	8 72 -69	6 135 +126	6.18.1	4 105 111
9 76	47	7 254 247	11 49 -56	5 61 -62	10 33 -34	7 313 311	6 35 41	5 70 13
16 127 -	-126		12 93 95	6 55 59	••••••	8 35 38	1 26 28	6 244 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	6 8* -18		8 186 180	0 257 245	10 20+ 25	3 7+ -3	7.18.1
		1 95 -93	5,6,L	9 16* -16	1 125 121		4 71 69	1 4* -8
4+15+L		2 194 -4	1 347 -347	16 147 -139	2 156 -160	6.9.L	5 173 173	2 37+ -52
E 366	372	3 69 -64	2 284 -212	11 34 -33	3 89 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*	16	5 57 -53	4 295 -289	5,14,1	5 155 151	2 49 -35	C 45 -46	5 0* -14
3 384 -	-361	6 12* -12	5 40 -42	1 228 227	6 90 -95	3 191 181	1 61 -53	6 37 37
4 114 -	-116		6 370 - 366	2 41 29	7 120 116	4 89 -89	2 12* -15	
5 31*	-21	4,24,L	7 183 165	3 157 154	8 17* 24	5 235 225	3 102 106	7,11,L
e 180 -	-103	0 285 283	8 281 -275	4 344 - 345	9 111 107	6 18* -14		1 125 126
1 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	16 117 -121	6 288 - 284	11 21* 18	8 251 238	6 95 98	4 99 -104
9 34	-15	3 27+ 33	11 56 57	7 112 -162		9 134 19	1 64 64	5 141 -139
10 //	-78	4 223 224	12 60 -63	8 233 -227	6,2,L	10 87 -96		
11 37	39	5 112 107		9 54 -51	9 352 375		7.0.L	7.12.L
12 42	-42		5,7,L	10 20+ 22	1 41 -44	6,10,L	2 55 -16	1 49 40
		7,20,L	1 130 127		2 82 -87	0 230 234	4 67 67	2 364 13
7,10,1	637	0 184 -188	2 32 -11	2+12+L	3 95 -61	1 87 -87	6 60 -71	3 3* 13
1 45	-46	2 07 -05	5 504 -1	1 144 -18	- 18 -13	2 228 231	8 41 -13	00 - 55
2 637		2 95 -09	4 41 42 6 114 14	2 80 -80	5 140 -144	3 49 -48		5 08 -19
3 193	-185	A 3A 39	A 200 - 200	4 00 07	7 117 -116	4 108 114	, / • 1 • L	
4 65	- 105	- 54 20	7 6 - 277	- CO O/	1 117 -115	5 35 59	1 01 20	(*13+L
· 112 -	-347	5.4.1	9 141 -145	, <u>,</u>	0 160 -160	7 94 17	2 -00 -21	1 00 -23
4 14+	-14	2 177 -184	9 88 -80	7 95 94	10 51 -53	8 44 -50	5 107 113	2 0 - 19
7 218		4 454 447	10 103 102	8 179 -178	11 268 21	0 00 - ,,	5 04 77	5 135 -134
8 119	108	6 444 442	11 123 124	9 116 -109	11 204 21	· · · ·	5 04 11 6 86 -89	- 145 -201
9 217 -	-208	8 383 378	12 79 -75	10 103 104	6.3.1	6-11-1	7 76 -64	7.14.1
16 266 -	-259	16 210 211			0 115 109	3 17+ 21	8 71 -61	1 41 17
11 51	-45	12 112 -135	5.8.1	5.16.1	1 376 -386	1 106 101	• • • •	2 288 20
	-		1 419 -421	1 201 -199	2 110 106	2 169 155	7.2.L	3 224 -28
4117.L		5,1,L	2 409 413	2 285 -283	3 121 -126	3 185 185	1 83 61	
0 137 -	-137	1 94 -82	3 398 -404	3 249 -251	4 51 -47	4 14* 16	2 47+ 31	8.0.L
1 11+	-11	2 41 34	4 218 220	4 110 -108	5 81 -65	5 0+ -6	3 67 -86	0 139 140
2 129 -	-126	3 81 85	5 27* 27	5 16* -20	6 32 35	6 51 -51	4 92 -96	2 31* 28
	44	4 258 254	6 290 295	6 197 -188	7 42 -36	7 122 122	5 65 -79	
3 47				7 89 16	8 26* -15	8 170 -170	6 83 96	8,1.L
3 47 4 126 -	-121	5 84 -93	7 6* 8					
3 47 4 126 - 5 24*	-121 24	5 84 -93 6 282 -276	7 6* 8 8 64 57	8 153 -149	9 85 -88	9 69 9	/ 9/ 85	C 26* - 23
3 47 4 126 - 5 24* 6 16*	-121 24 -20	5 84 -93 6 282 -276 7 128 120	7 6* 8 8 64 57 9 156 152	8 153 -149 9 179 171	9 85 -88 10 126 -134	9 6• 9	8 28* 15	C 26* -23 1 22* -38
3 47 4 126 - 5 24* 6 16* 7 194	-121 24 -20 196	5 84 -93 6 282 -276 7 128 120 8 11* 10	7 6* 8 8 64 57 9 156 152 10 176 183	8 153 -149 9 179 171	9 85 -88 10 126 -134 11 99 -103	9 6* 9 6,12,1	8 28* 15	C 26* -23 1 22* -38 2 65 -82
3 47 4 126 - 5 24* 6 16* 7 194 8 168	-121 24 -20 196 98	5 84 -93 6 282 -276. 7 128 120 8 11* 10 9 33 24	7 6* 8 8 64 57 9 156 152 16 176 183 11 115 115	8 153 -149 9 179 171 5,17,1	9 85 -88 10 126 -134 11 99 -103	9 6* 9 6:12:1 5 22* 15	7 97 85 8 28* 15 7,3,L	C 26* -23 1 22* -38 2 65 -82
3 47 4 126 - 5 24* 6 16* 7 194 8 168 9 20*	-121 24 -20 196 98 27	5 84 -93 6 282 -276. 7 128 120 8 11* 10 9 33 24 10 12* -2	7 6* 8 8 64 57 9 156 152 16 176 183 11 115 115 12 47 -53	8 153 -149 9 179 171 5,17,1 1 72 82	9 85 -88 10 126 -134 11 99 -103 6,4,L	9 6 9 6,12,L 5 22 15 1 113 -120	7,3,L 1,137-123	e 26* -23 1 22* -38 2 65 -82 8,2,L
3 47 4 126 - 5 24* 6 16* 7 194 8 168 9 20* 16 232	-121 24 -20 196 98 27 235	5 84 -93 6 282 -276. 7 128 120 8 11* 10 9 33 24 10 12* -2 11 57 -54	7 6* 8 8 64 57 9 156 152 16 176 183 11 115 115 12 47 -53	8 153 - 149 9 179 171 5,17,1 1 72 82 2 81 - 74	9 85 -88 10 126 -134 11 99 -103 6,4,L 5 501 -525	9 6 9 6,12,L 5 22 15 1 113 -120 2 102 108	7,3,L 1,137,-123 2,116,-122	e 26* -23 1 22* -38 2 65 -82 8,2,L 0 49 -59
3 47 4 126 - 5 24* 6 16* 7 194 8 168 9 20* 10 232 11 54	-121 24 -20 196 98 27 235 61	5 84 -93 6 282 -276. 7 128 120 8 11* 10 9 33 24 10 12* -2 11 57 -54 12 73 79	7 6* 8 8 64 57 9 156 152 16 176 183 11 115 115 12 47 -53 5,9,L	8 153 -149 9 179 171 5,17,1 1 72 82 2 81 -74 3 64 -60	9 85 -88 10 126 -134 11 99 -103 6,4,L 5 501 -525 1 37 42	9 6* 9 6;12;L 0 22* 15 1 113 -120 2 102 108 3 123 -122	7 97 85 8 28* 15 7,3,L 1 137 -123 2 116 -122 3 0* 2	C 26+ -23 1 22+ -38 2 65 -82 8+2+L 0 49 -59 1 105 -133
3 47 4 126 - 5 24* 6 16* 7 194 8 168 9 20* 16 232 11 54	-121 24 -26 196 98 27 235 61	5 84 -93 6 282 -276. 7 128 120 8 11 ⁴ 10 9 33 24 10 12 ⁴ -2 11 57 -54 12 73 79 13 24 ⁴ 27	7 6* 8 8 64 57 9 156 152 10 176 183 11 115 115 12 47 -53 5,9,L 1 60 -45	8 153 -149 9 179 171 5,17,L 1 72 82 2 81 -74 3 64 -60 4 181 -181	9 85 -88 10 126 -134 11 99 -103 6,4,L 5 501 -525 1 37 42 3 166 -165	9 6• 9 6•12•L 9 22• 15 1 113 -120 2 102 108 3 123 -122 4 42 -42	7 97 85 8 28+ 15 7,3,L 1 137 -123 2 116 -122 3 0* 2 4 73 -65	C 26* -23 1 22* -38 2 65 -82 8,2,L 0 49 -59 1 105 -133 2 52 69
3 47 4 126 - 5 24* 6 16* 7 194 8 168 9 20* 10 232 11 54 4,18,L	-121 24 -20 196 98 27 235 61	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7 60 8 8 64 57 9 156 152 16 176 183 11 115 115 12 47 -53 5,9,L 1 60 -45 2 163 161	8 153 - 149 9 179 171 5,17,L 1 72 82 2 81 - 74 3 64 - 66 4 181 - 181 5 31 - 25	9 85 -88 10 126 -134 11 99 -103 6,4,L 5 501 -525 1 37 42 3 166 -165 4 150 -160	9 6* 9 6+12+1 5 22* 15 1 113 -120 2 102 108 3 123 -122 4 42 -42 5 175 -179	7 97 85 8 28* 15 7,3,L 1 137 -123 2 116 -122 3 0* 2 4 73 -65 5 115 111	e 26+ -23 1 22+ -38 2 65 -82 8+2+L 0 49 -59 1 105 -133 2 52 69
3 47 4 126 - 5 240 6 164 7 194 8 168 9 209 10 232 11 54 4,18,L 6 95 -	-121 24 -26 196 98 27 235 61	5 84 -93 6 282 -276. 7 128 120 8 11* 10 9 33 24 11 57 -54 12 73 79 13 24* 27 5,2,L	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8 153 -149 9 179 171 5,17,1 1 72 82 2 81 -74 3 64 -60 4 181 -181 5 31 -25 6 24* 28	9 85 -88 16 126 -134 11 99 -103 6,4,L 5 501 -525 1 37 42 3 166 -165 4 150 -165 5 146 -146	9 6• 9 6,12,1 5 22• 15 1 113 -120 2 102 108 3 123 -122 4 42 -42 5 175 -179 6 59 -65	7 97 85 8 28* 15 7,3,L 1 137 -123 2 116 -122 3 0* 2 4 73 -65 5 115 111 6 121 -126	C 264 - 23 1 224 - 38 2 65 - 82 8,2,L 0 49 - 59 1 105 - 133 2 52 69 8,3,L
3 47 4 126 - 5 24* 6 16* 7 194 8 168 9 20* 16 232 11 54 4,18,L C 95 - 1 162 - 1 162 -	-121 24 -26 196 27 235 61 -102 -185	5 282 -276. 7 128 120 8 114 120 9 33 20 11 20 -22 11 57 -54 12 73 79 13 240 27 5,2,L 1 57 5 53	7 6* 8 8 64 57 9 156 152 10 176 183 11 115 115 12 47 -53 5,9,L 1 60 -45 2 163 161 3 33 27 4 72 -56	8 153 - 149 9 179 171 5,17,L 1 72 82 2 81 - 74 3 64 - 60 4 181 - 181 5 31 - 25 6 24 28 7 25* - 20	9 85 -88 10 126 -134 11 99 -103 6,4,L 1 501 -525 1 37 42 3 166 -165 4 150 -160 5 146 -146 6 69 -61	9 6• 9 6,12,L 5 22• 15 1 113 -120 2 102 108 3 123 -122 4 42 -42 5 175 -179 6 59 -65 7 66 -62	7 97 85 8 28* 15 7,3,1 1 137 -123 2 116 -122 3 0* 2 4 73 -65 5 115 111 6 121 +126 7 47 -47	e 264 - 23 1 224 - 38 2 65 - 82 8,2,L 0 49 - 59 1 105 - 133 2 52 69 8,3,L e 224 - 265
3 47 4 126 - 5 24* 6 16* 7 194 8 168 9 20* 10 232 11 54 4 18.L 6 95 - 1 162 - 2 263 - 1 3 40 -	-121 24 -20 196 98 27 235 61 -102 -105 -273 -273	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8 153 - 149 9 179 171 5,17,L 1 72 82 2 81 - 74 3 64 - 66 4 181 - 181 5 31 - 25 6 244 28 7 254 - 20 8 80 74	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	9 60 9 6,12,1 0 220 15 1 113 -120 2 102 108 3 123 -122 4 42 -42 5 175 -179 6 59 -65 7 66 -62 8 130 -11	7 97 85 8 28* 15 7,3,L 1 137 -123 2 116 -122 3 0* 2 4 73 -65 5 115 111 6 121 -126 7 47 -47 8 94 -95	e 264 -23 1 224 -38 2 65 -82 8,2,L 0 49 -59 1 105 -133 2 52 69 8,3,L e 224 -265 1 194 -3
3 47 4 126 - 5 24* 6 16* 7 194 8 168 9 20* 10 232 11 54 4*18*L 6 95 - 1 162 - 2 263 - 3 348 -	-121 24 -20 196 98 27 235 61 -102 -185 -273 -341	5 282 -276. 7 128 120 8 114 10 9 33 24 10 124 -2 11 57 -54 12 7 379 13 24* 27 5.2,L 1 575 532 2 3 -21 3 194 194	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8 153 - 149 9 179 171 5,17,L 1 72 82 2 81 - 74 3 64 - 64 4 181 - 181 5 31 - 25 6 24* 28 7 25* - 20 8 80 74 9 113 112	9 85 -88 10 126 -134 11 99 -103 6,4,L 5 501 -525 1 37 42 3 166 -165 5 146 -166 5 146 -146 6 69 -61 7 38 -31 8 80 68 9 -6	9 6* 9 6*12.L 22* 15 113 -120 12 2 102 168 3 123 -122 4 2 -42 5 175 -179 6 59 -65 7 66 -62 8 13* -11 9 10* -2	7 97 85 8 28* 15 7,3,L 1 137 -123 2 116 -122 3 0* 2 4 73 -65 5 115 111 6 121 -126 7 47 -47 8 94 -95	C 26* -23 1 22* -38 2 65 -82 8*2,L 0 49 -59 1 105 -133 2 52 69 8*3,L C 224 -265 1 19* -3 2 0* 11
3 47 4 126 - 5 24* 6 16* 7 194 8 168 9 20* 10 232 11 54 4 18.LL 6 95 - 1 162 - 2 263 - 3 348 - 4 36 - 4 95 - 3 348 - 4 95 - 5 348 - 4 95 - 5 348 - 5 348 - 5 348 - 5 348 - 5 348 - 5 34 - 5 20 - 5	-121 24 -20 196 98 27 235 61 -102 -185 -273 -241 -341	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8 153 - 149 9 179 171 5,17,L 1 72 82 2 81 - 74 3 64 - 66 4 181 - 181 5 31 - 25 6 240 28 7 250 - 20 8 80 74 9 113 112	9 85 -88 10 126 -134 11 99 -103 6,4,L 5 501 -525 1 37 42 3 166 -165 5 146 -165 5 146 -166 6 69 -61 7 38 -31 8 80 68 9 3 -93 9 3 -93	9 6* 9 6:12:L 12 15 1 13 -128 2 102 108 3 123 -122 4 2 -42 5 175 -179 6 59 -65 7 66 -62 8 13* -11 9 10* -2	7 97 85 8 28 15 7,3,L 1 137 -123 2 116 -122 3 0* 2 4 73 -65 5 115 111 6 121 -126 7 47 -47 8 94 -95 7,4,L	C 264 -23 1 224 -38 2 65 -82 8,2,L 0 49 -59 1 105 -133 2 52 69 8,3,L C 224 -265 1 194 -3 2 64 11
3 47 4 126 - 5 24* 6 16* 7 194 8 168 9 20* 10 232 11 54 4,18.L 0 95- 1 162 - 2 263 - 3 348 - 4 0* 5 62 6 42	-121 24 -20 196 98 27 235 61 -102 -185 -273 -341 -50	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8 153 - 149 9 179 171 1 72 82 2 81 - 74 3 64 - 60 4 181 - 181 5 31 - 25 6 24 28 7 25* - 20 8 80 74 9 113 112 5,18,1	9 85 -88 10 126 -134 11 99 -103 6,4,L 5 501 -525 1 37 42 3 166 -165 5 146 -146 6 69 -61 7 38 -31 8 80 68 9 93 -93 10 129 131 11 4	9 60 9 6,12,1 9 220 15 1 113 -120 2 102 108 3 123 -122 4 42 -42 5 175 -179 6 59 -65 7 66 -62 8 130 -11 9 100 -2 6,13,1 1 10 -12 6 10 -2	7 97 85 8 28 15 7,3,L 1 137 -123 2 116 -122 3 0° 2 4 73 -65 5 115 111 6 121 -126 7 47 -47 8 94 -95 7,4,L 1 161 -165	C 266 -23 1 226 -38 2 65 -82 8,2,L 0 49 -59 1 105 -133 2 52 69 8,3,L C 224 -265 1 196 -3 2 6* 11 8,4,L

den einzelnen S-O-Bindungslängen und der Stärke (Kürze) bzw. auch Anzahl der von den betreffenden

Sauerstoffatomen akzeptierten Wasserstoffbrücken sichtbar. So ersieht man für den Fall der hier untersuchten Verbindung aus den Tabellen 6 und 7, dass jeder Sulfonylsauerstoff zwei Wasserstoffbrücken

$$O-H \cdots O$$

akzeptiert, wobei O(51) am stärksten und O(52) am geringsten beansprucht wird. Dem stehen für O(51) der grösste und für O(52) der kleinste S-O-Abstand gegenüber (1,462 und 1,450 Å).

Die übrigen Bindungslängen im Anion (Tabelle 6) sind ähnlich abgestuft wie in der Kristallstruktur von Salicylsäure selbst (Sundaralingam & Jensen, 1965) und

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_o -Werte enthalten bereits die Wasserstoff beiträge. Für diese 12 Reflexe is R=0,064.

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

lassen wie dort als wahrscheinlich wichtigsten Beitrag zur Resonanz des Moleküls bzw. hier Anions die orthochinoide 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) C(2)-C(3) C(3)-C(4) C(4)-C(5) C(5)-C(6) C(6)-C(1)	1,404 Å 1,402 1,371 1,398 1,382 1,403	$\begin{array}{c} C(6)-C(1)-C(2)\\ C(1)-C(2)-C(3)\\ C(2)-C(3)-C(4)\\ C(3)-C(4)-C(5)\\ C(4)-C(5)-C(6)\\ C(5)-C(6)-C(1) \end{array}$	119,6° 119,7 120,4 120,0 120,8 119,5
S-C(5) S-O(51) S-O(52) S-O(53)	1,763 1,462 1,450 1,455	C(5)—S–O(51) C(5)—S–O(52) C(5)—S–O(53) O(51)–S–O(52) O(52)–S–O(53) O(53)–S–O(51)	107,1 106,8 106,6 112,0 113,3 110,7
C(1)-C(7) C(2)-O(2) C(7)-O(71) C(7)-O(72)	1,470 1,347 1,305 1,233	$\begin{array}{l} C(6) & -C(1) - C(7) \\ C(2) & -C(1) - C(7) \\ C(1) & -C(2) - O(2) \\ C(3) & -C(2) - O(2) \\ C(1) & -C(7) - O(71) \\ C(1) & -C(7) - O(72) \\ O(71) - C(7) - O(72) \end{array}$	119,9 120,4 123,8 116,6 114,9 122,5 122,6
O(2)—H(2) C(3)—H(3) C(4)—H(4) C(6)—H(6) O(71)-H(71)	0,84 1,03 0,98 1,00 0,96	$\begin{array}{c} C(2)-O(2)-H(2)\\ C(2)-C(3)-H(3)\\ C(4)-C(3)-H(3)\\ C(3)-C(4)-H(4)\\ C(5)-C(4)-H(4)\\ C(5)-C(6)-H(6)\\ C(1)-C(6)-H(6)\\ C(1)-C(6)-H(6)\\ C(7)-O(71)-H(71) \end{array}$	109 116 123 120 120 120 120 120 120

Tabelle 7. Geometrie der Wasserstoffbrücken

Standardabweichungen wie bei Tabelle 6.

	••	•O in Lag	e	00	O-H	н…о	0-н…0
O(2)—H(2)····O(72)	x	у	z	2,646 Å	0,84 Å	1,92 Å	144°
$O(2) - H(2) \cdots O(52)$	x	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$	3,061	0,84	2,73	106
$O(71) - H(71) \cdots O(51)$	$-\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2} - y$	- <i>z</i>	2,646	0,96	1,72	162
$O(w1) - H(11) \cdots O(72)$	x	$-\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$	2,678	0,91	1,80	162
$O(w1) - H(12) \cdots O(w2)$	x	y	Z	2,442	1,10	1,38	160
$O(w1) - H(13) \cdots O(w3)$	x	ÿ	z	2,516	0,94	1,58	176
$O(w2) - H(21) \cdots O(52)$	-x	-y	-z	2,719	0,66	2,07	164
$O(w^2) - H(22) \cdots O(53)$	x	y	Z	2,718	0,85	1,90	163
$O(w3) - H(31) \cdots O(53)$	$\frac{1}{2}+x$	y	$\frac{1}{2}-z$	2,807	0,81	2,04	157
$O(w3) - H(32) \cdots O(51)$	$-\frac{1}{2}+x$	y	$\frac{1}{2} - z$	2,844	0,68	2,20	161

Tabelle 8.	Valenzwinkel	in der	Wasserstruktur	sowie	weitere	charakteristische	Winkel	der	Wasserstoffbrücken
			Standardal	weichu	ingen wie	in Tabelle 6.			

H(11)-O(w1)-H(12) H(12)-O(w1)-H(13) H(13)-O(w1)-H(11) H(21)-O(w2)-H(22)	104° 108 122 120
H(31)-O(w3)-H(32)	99
$S-O(51)\cdots H(32) S-O(51)\cdots H(71) S-O(52)\cdots H(2) S-O(52)\cdots H(21) S-O(53)\cdots H(22) S-O(53)\cdots H(21) S-O(53)\cdots H(21) S-O(53)\cdots H(21) S-O(53)\cdots H(21) S-O(53)\cdots H(31) S-O(53)\cdots H(31) S-O(51)\cdots S(31) S-O(51) S-O(51)\cdots S(31) S-O(51) S$	133° 115 138 117 129 121

$\begin{array}{l} H(21) & \longrightarrow & O(w2) \cdots H(12) \\ H(22) & \longrightarrow & O(w2) \cdots H(12) \\ H(31) & \longrightarrow & O(w3) \cdots H(13) \\ H(32) & \longrightarrow & O(w3) \cdots H(13) \\ O(w2) \cdots & O(w1) \cdots & O(w3) \end{array}$	111° 107 116 136 109,8
$C(7) - O(72) \cdots H(11)$ $C(7) - O(72) \cdots H(2)$ $H(32) \cdots O(51) \cdots H(71)$	133° 99 110
$\begin{array}{c} H(2) \cdots O(52) \cdots H(21) \\ H(22) \cdots O(52) \cdots H(31) \\ H(11) \cdots O(72) \cdots H(2) \end{array}$	101 107 125

 $O(2)-H(2)\cdots O(72)$ mit einem $O\cdots O$ -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,

> O(52) O(2)-H(2), O(72)

schwächer gebundenen Akzeptor. Naturgemäss sind beide Wasserstoffbrücken dieser gebabelten 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 $O \cdots O$ -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 $O \cdots O$ -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 Wassetsroffbrücken, deren $O \cdots O$ -Abstände (in Å) zum Anschluss an Tabelle 7 angegeben sind. Die vond 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 Diaquooxonium-Kation, $H_7O_3^+$, 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.4H₂O die Struktur

 $(H_7O_3^+)(H_9O_4^+)(Br^-)_2.H_2O$

und entdeckten damit erstmalig gleich zwei der höheren hydratisierten Oxoniumionen. Für die beiden kurzen O···O-Abstände im H₇O₃⁺-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,

 $O(2)-H(2)\cdots O(52)$ und $O(71)-H(71)\cdots O(51)$, 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 benachbarte Bauzusammenhänge, wodurch letztenendes ein dreidimensionales Netzwerk entsteht.

Die Autoren danken Herrn Dipl.-Ing. D. Nockenberg 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 Ethylenebidiguanide 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 ethylenebidiguanide 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 $P_{2_1/c}$ 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.

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

$$\begin{array}{ccc} H_2N - C - NH - C - NH_2 \\ \parallel & \parallel \\ NH & NH \\ (c) \end{array}$$

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