

Die Kristallstruktur des Lithium-Succinats

VON H. KLAPPER UND H. KÜPPERS

Institut für Kristallographie der Universität zu Köln,* 5 Köln 41, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 17. Juli 1972; angenommen am 19. September 1972)

Crystals of lithium succinate, $(\text{CH}_2\text{COOLi})_2$, are trigonal (space group $R\bar{3}$) with 9 formula units in the hexagonal unit cell. The cell parameters are $a = 12.026$ and $c = 10.625$ Å. The structure was determined by direct methods and refined with anisotropic temperature factors by full-matrix least-squares procedures. The final R value for 1049 independent reflexions is 0.039. The succinate ion has a centre of symmetry between the central C atoms. The C-C distances are 1.525 and 1.518 Å. Four oxygen atoms form a slightly deformed tetrahedron around the Li ion with Li-O distances ranging between 1.943 and 1.961 Å.

Einführung

Die Deutung der physikalischen Eigenschaften sowie die Interpretation der röntgenographisch abgebildeten Gitterdefekte in Einkristallen des Lithiumsuccinats, $\text{LiOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOLi}$, machten eine Aufklärung der Kristallstruktur wünschenswert. Bisher wurden die Kristallstrukturen der folgenden, die Succinat-Gruppeenthaltenden Verbindungen bestimmt: der β -Bernsteinsäure (Verweel & MacGillavry, 1939; Morrison & Robertson, 1949; Broadley, Cruickshank, Morrison, Robertson & Shearer, 1959) (Raumgruppe $P2_1/a$) und des Cu(II)-Succinat-Dihydrats (O'Connor & Maslen, 1966) (Raumgruppe $P\bar{1}$). Die vorliegende Untersuchung liefert daher einen weiteren Beitrag zur Klärung der Konfiguration des Succinat-Ions.

Experimentelles

Einkristalle mit einem Durchmesser bis zu 4 cm wurden aus wässriger Lösung bei etwa 40°C durch langsames Eindunsten des Lösungsmittels gezüchtet. Lithiumsuccinat besitzt bei dieser Temperatur in H_2O einen negativen Löslichkeits-Temperaturgradienten. Die Kristalle gehören dem trigonalen Kristallsystem an. Die Morphologie ist vorherrschend durch das Rhomboeder $\{101\}$ (hexagonale Indizierung) bestimmt. Daneben erscheinen untergeordnet das Rhomboeder $\{\bar{1}02\}$ und, in Form schmaler Facetten, Flächen des Prismas $\{1\bar{2}0\}$ sowie des Rhomboeders $\{211\}$. Gelegentlich wird auch, sehr klein ausgebildet, das Pinakoid $\{001\}$ beobachtet.

Ein piezoelektrischer Effekt ist nicht nachweisbar. Präzessions- und Weissenbergaufnahmen zeigen die Symmetrie der Laue-Klasse $\bar{3}$ und die Auslöschungen des rhomboedrigen Gitters, so dass sich die Raumgruppe $R\bar{3}$ ergibt.

Die Gitterkonstanten wurden bei 21°C aus Guinier-Aufnahmen mit Silicium als Standard ($a = 5,43064$ Å) mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung bestimmt zu: $a =$

$12,026 \pm 0,002$, $c = 10,625 \pm 0,003$ Å (hexagonale Aufstellung); $a = 7,794 \pm 0,002$, $\alpha = 100,97 \pm 0,01^\circ$ (rhomboedrische Aufstellung). Die mit der Auftriebsmethode an grossen Kristallindividuen gemessene Dichte ist $\rho = 1,4570$ g cm⁻³. Mit $Z = 9$ in der hexagonalen (bzw. $Z = 3$ in der rhomboedrischen) Zelle ergibt sich die röntgenographische Dichte $\rho_x = 1,4594 \pm 0,0015$ g cm⁻³. Da in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (hexagonale Zelle) 18 Positionen allgemeiner Lage existieren, nimmt das Succinat-Ion eine spezielle Lage ein: in der Mitte der zentralen C-C-Bindung liegt ein Inversionszentrum $\bar{1}$.

Pulveraufnahmen, die bei Abkühlung der Probe auf -170°C sowie beim Aufheizen bis zur Zersetzungstemperatur der Substanz bei etwa 400°C hergestellt wurden, zeigten keine auffallenden Änderungen des Beugungsbildes.

Die Messung der Intensitäten der Röntgenreflexe wurde mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens) durchgeführt. Dazu wurde aus einem grösseren Einkristall eine parallel zur 3-zähligen Achse zylindrisch geschliffene Probe von etwa 0,5 mm Durchmesser und 0,6 mm Länge präpariert. Insgesamt wurden 1239 unabhängige Reflexe hkl bis $hk13$ bis zu einem maximalen Braggwinkel von $2\theta = 69^\circ$ mit Molybdän- $K\alpha$ -Strahlung vermessen. Jede dieser Intensitäten wurde durch Mittelung der Messwerte der 3 symmetrieäquivalenten Reflexe, hkl , $k(h+\bar{k})l$ und $(h+\bar{k})hl$ bestimmt. Da der Absorptionskoeffizient μ_0 nur 1,33 cm⁻¹ beträgt und die Probe eine nahezu kugelförmige Gestalt hat, wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet.

Eine Messung der Brechungsindizes nach der Prismenmethode (Minimalablenkung) ergab für $\lambda = 570$ nm die folgenden Werte:

$$n_o = 1,4763 \quad n_e = 1,5150$$

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Alle Berechnungen zur Strukturanalyse wurden mit dem Programmsystem X-ray 67 ausgeführt. Die Atomformfaktoren wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. Da das

* Die vorliegende Untersuchung wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Kristallographie der Technischen Hochschule Aachen ausgeführt.

Lithiumsuccinat einer symmorphen Raumgruppe angehört, führt eine unmittelbare Anwendung der SIGMA2- und PHASE-Prozeduren zur 'all plus catastrophe', d.h. alle Vorzeichen werden positiv bestimmt. Die Phasenbestimmung wurde daher mit Hilfe der vom SIGMA2-Programmteil bereitgestellten Σ_2 -Beziehungen von Hand vorgenommen.

Dazu wurde die Phase des Reflexes $12, \bar{3}, 3$ ($|E|=2,4$) (gemeinsam mit den symmetriäquivalenten $\bar{9}, 12, 3$ und $\bar{3}93$) zur Definition des Ursprungs als positiv angenommen. Indem die Phasen der Reflexe $11, \bar{5}, 4$ ($|E|=3,05$) und $11, \bar{2}, 4$ ($|E|=2,67$) mit a bzw. b bezeichnet wurden, liessen sich die Phasen von 41 weiteren Reflexen (allen Reflexen mit $|E|>2,0$) widerspruchsfrei bestimmen: 14 Phasen erwiesen sich als positiv, 9 als a , 11 als b und 10 als ab . Von den beiden Alternativen $a=+$, $b=-$ und $a=-$, $b=+$ führte die letztere zu einem vernünftigen Strukturvorschlag. Mit dem PHASE-Programmteil des Systems X-ray-67 wurden nun zu diesen 44, als definiert eingegebenen Phasen weitere 82 Phasen (aller Reflexe mit $|E|>1,6$) bestimmt. Aus der mit den Vorzeichen dieser 126 Reflexe berechneten F_o -Fouriersynthese liessen sich die Lagen der O-, C- und Li-Atome entnehmen. In einer anschliessenden, aus allen Reflexen berechneten Fouriersynthese (als Vorzeichen wurden die Vorzeichen der aus dem Strukturvorschlag berechneten Strukturamplituden angenommen) wurden bereits die Wasserstoffatome sichtbar.

Eine full-matrix least-squares-Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren senkte in 2 Zyklen den R -Wert von 0,252 auf 0,144. Als Gewichte wurden die reziproken Standardabweichungen der gemessenen Reflexe benutzt. Ein Zyklus unter Annahme anisotroper Temperaturfaktoren für die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome führte auf $R=0,061$; ein Ausschluss der 5 stärksten Reflexe ($3\bar{6}0, 3\bar{3}0, 3\bar{1}1, 2\bar{3}2, 1\bar{3}4$), die eine deutliche Extinktion zeigten, sowie der 185 'less thans' ($|F_o|<2,5$), führte in 2 weiteren Zyklen schliesslich auf $R=0,039$. Auf eine allgemeine Extinktionskorrektur wurde wegen der geringen Zahl der betroffenen Reflexe verzichtet.

Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der beobachteten ($|F_o|$) und berechneten (F_c) Strukturamplituden der gemessenen Reflexe. Die 'less thans' sind durch Sterne, die von der Extinktion betroffenen Reflexe durch Kreise gekennzeichnet. Die auf ein hexagonales System bezogenen Lagekoordinaten (in Bruchteilen der Gitterkonstanten) und Temperaturparameter sind in Tabelle 2 angegeben. Als asymmetrische Einheit ($-\text{CH}_2\text{COOLi}$) wurde die dem Ursprung zugewandte Hälfte des Succinat-Ions im Inversionszentrum $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ sowie ein benachbartes Li-Ion gewählt.

Diskussion

1. Die Struktur des Succinat-Ions

Fig. 1 zeigt die stereoskopische Ansicht der Succinat-Gruppe und zweier Li-Ionen. Die Atome werden durch

ihre thermischen Schwingungsellipsoide dargestellt. Die Bindungslängen und Bindungswinkel zwischen den Bausteinen des Succinat-Ions, sowie die entsprechenden Daten für die β -Bernsteinsäure (Broadley *et al.*, 1959) und das Cu(II)-Succinat-Dihydrat (O'Connor & Maslen, 1966) sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Bei letzterem sind, da hier die Succinat-Gruppe kein Inversionszentrum besitzt, jeweils zwei Abstände bzw. Winkel angegeben. Bei den Werten für die β -Bernsteinsäure sind auch die unter Berücksichtigung der 'rigid body'-Bewegungen korrigierten Werte aufgeführt. Zwei nach dem 'riding'-Modell korrigierte Bindungslängen des Li-Succinats werden ebenfalls angegeben.

Da sich beim Li-Succinat in der Mitte der C(1)-C(1')-Bindung ein Inversionszentrum befindet, liegen die vier C-Atome des Succinat-Ions – wie auch der β -Bernsteinsäure – in einer Ebene. Für die Atome der asymmetrischen Einheit in der Tabelle 2 lautet die Gleichung dieser Ebene, bezogen auf ein kartesisches Koordinatensystem e_1, e_2, e_3 ($e_2 \parallel a_2, e_3 \parallel a_3, e_1 = e_2 \wedge e_3$; die a_i sind die Grundvektoren der hexagonalen Einheitszelle):

$$0,6555X - 0,609Y + 0,447Z = 0,890.$$

Die Gleichung der von den Atomen der Carboxylgruppe aufgespannten Ebene ist:

$$0,679X + 0,723Y - 0,130Z = 2,136.$$

Diese beiden Ebenen sind gegeneinander um einen Winkel von $86,95^\circ$ gedreht, d.h. sie stehen fast senkrecht aufeinander. Die Verbindungslinie C(2)-C(1) liegt nahezu in der COO-Ebene. Der Abstand des Atoms C(1) von dieser Ebene beträgt nur 0,032 Å. Bei der β -Bernsteinsäure schliessen die entsprechenden Ebenen einen Winkel von nur $11,20^\circ$ ein. Sie liegen also näherungsweise parallel. Der Abstand des Atoms C(1) von der COO-Ebene ist hier 0,055 Å.

Während die C-Atome der Bernsteinsäure und des Li-Succinats eine langgestreckte Zick-Zack-Anordnung zeigen, sind sie im Cu(II)-Succinat-Dihydrat in einer Hufeisenform angeordnet. Aus den von O'Connor & Maslen (1966) angegebenen Atomparametern wurden folgende Winkel berechnet: Die beiden durch je 3 benachbarte C-Atome definierten Ebenen bilden einen Winkel von $3,22^\circ$, d.h. die vier C-Atome liegen ungefähr in einer Ebene. Die Carboxylebenen stehen nahezu senkrecht auf dieser Ebene (die Winkel sind $88,33$ und $86,82^\circ$). Während die beiden Carboxylebenen im Li-Succinat und in der β -Bernsteinsäure zueinander parallel sind, bilden sie im Cu-Succinat einen Winkel von $81,86^\circ$.

Je nach Grösse des Doppelbindungscharakters der C-O-Bindungen treten in COO-Gruppen Abweichungen der Bindungslängen und Bindungswinkel von einer symmetrischen Konfiguration (als Grenzfall vollständiger Resonanz: Pauling, 1962; Hahn, 1957) auf. In der Bernsteinsäure unterscheiden sich die Bindungslängen und Doppelbindungscharaktere der C-O-Bin-

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden des Lithiumsuccinats. Die 3 Spalten einer Kolonne enthalten die Werte k, 10F_o und 10 F_c.

Table with multiple columns containing numerical data and labels such as 1xK0, 1xK1, 1xK2, etc., representing observed and calculated structure amplitudes.

dungen deutlich. Dagegen haben im Li-Succinat die beiden C–O-Bindungen dieselbe Länge und daher denselben Doppelbindungscharakter. Da die benachbarten Li-Ionen nahezu gleiche Abstände von den Sauerstoffen haben (siehe folgenden Abschn. 2), ist es verständlich, dass ihre Ionenladungen und damit auch die beiden C–O-Abstände gleich sind. Nach Hahn (1957) wäre zu erwarten, dass dann auch die Winkel C(1)–C(2)–O(1) und C(1)–C(2)–O(2) gleich sind. Die beobachtete Differenz von etwa 2° dürfte durch sterische Behinderung in der Packung des Kristallgitters zustande kommen.

Die Bindungsanordnung in der CH₂-Gruppe des Li-Succinats zeigt eine fast ideale Tetraederkonfiguration (vgl. Tabelle 3).

2. Die Umgebung des Li-Ions

Das Li-Ion ist von 4 Sauerstoff-Ionen umgeben, die die Ecken eines nur gering deformierten Tetraeders bilden. Diese Sauerstoffe, O(1)₁, O(1)₂, O(2)₃ und O(2)₄, gehören 4 verschiedenen Succinat-Ionen an und gehen aus den Sauerstoffen O(1) und O(2) der asymmetrischen Einheit durch vier verschiedene Symmetrieoperationen (Indizes 1 bis 4) hervor. Die Abstände Li–O, die Winkel O–Li–O und die O–O-Abstände (Kantenlängen des Tetraeders) sind in der Tabelle 4 angegeben. Die Li–O-Distanzen variieren auffallend gering zwischen 1,943 und 1,961 Å. Einige der Winkel O–Li–O stimmen gut mit den Winkeln des regulären Tetraeders überein. Auffallend ist der kleine Abstand O(2)₃–O(2)₄ und der infolgedessen kleine Winkel O(2)₃–Li–O(2)₄.

Tabelle 2. Lageparameter ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^5$)

Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle der zugehörigen Lageparameter. Die Temperaturfaktoren sind definiert durch

$$T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl) \times 10^{-5}].$$

	x	y	z	B	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	1226 (1)	2619 (1)	3206 (1)		577	624	372	256	78	-119
C(2)	1560 (1)	2277 (1)	1940 (1)		343	439	333	174	-9	-117
O(1)	976 (1)	2306 (1)	975 (1)		459	795	350	387	-24	-31
O(2)	2435 (1)	1999 (1)	1923 (1)		471	704	525	385	-145	-220
Li	1718 (2)	2551 (2)	9291 (2)		465	432	374	237	14	53
H(1)	291 (16)	2423 (16)	3202 (17)	1,831						
H(2)	1342 (18)	2111 (17)	3919 (21)	2,985						

Tabelle 3. Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in Grad) des Succinat-Ions im Lithiumsuccinat (unkorrigiert und mit Korrektur nach dem 'riding' Modell), in der β -Bernsteinsäure (unkorrigiert und korrigiert nach dem 'rigid body'-Modell) und im Cu(II)-Succinat-Dihydrat (für die beiden, nicht symmetrieäquivalenten Molekülhälften I und II)

	Li-Succinat		β -Bernsteinsäure		Cu(II)-Succinat.2H ₂ O	
	unkorr.	korr.	unkorr.	korr.	I	II
C(1)–C(1')	1,525 (2)		1,526 (19)	1,533	1,508	–
C(1)–C(2)	1,518 (2)		1,484 (13)	1,485	1,492	1,502
C(2)–O(1)	1,253 (1)	1,263	1,242 (11)	1,252	1,241	1,246
C(2)–O(2)	1,254 (2)	1,264	1,314 (12)	1,322	1,276	1,261
C(1)–H(1)	1,026 (20)					
C(1)–H(2)	1,026 (23)					
C(1')–C(1)–C(2)	109,52 (9)		113,50 (80)	113,08	113,3	113,9
C(1)–C(2)–O(1)	119,29 (12)		124,40 (72)	124,42	118,2	117,7
C(1)–C(2)–O(2)	117,16 (11)		113,33 (70)	112,87	118,0	117,6
O(1)–C(2)–O(2)	123,53 (11)		122,24 (70)	122,68	123,8	124,7
H(1)–C(1)–C(1')	108,98 (104)					
H(2)–C(1)–C(1')	108,35 (95)					
H(1)–C(1)–C(2)	109,99 (102)					
H(2)–C(1)–C(2)	110,97 (136)					
H(1)–C(1)–H(2)	108,98 (153)					

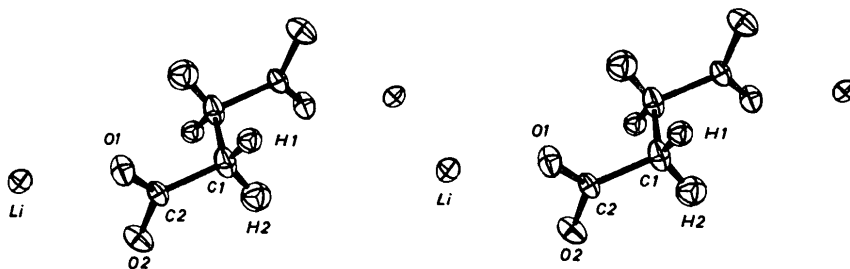


Fig. 1. Stereoskopische Ansicht der Succinat-Gruppe.

Tabelle 4. Bindungsabstände Li-O und Bindungswinkel O-Li-O mit Abstand dieser O-Ionen im Koordinationstetraeder des Li-Ions (Standardabweichung in Klammern)

Li-O(1) ₁	1,954 (2) Å	
Li-O(1) ₂	1,943 (3)	
Li-O(2) ₃	1,945 (2)	
Li-O(2) ₄	1,961 (2)	
O(1) ₁ -Li-O(1) ₂	109,29 (11)°	3,179 (1) Å
O(1) ₁ -Li-O(2) ₃	123,26 (11)	3,431 (1)
O(1) ₁ -Li-O(2) ₄	107,92 (11)	3,166 (1)
O(1) ₂ -Li-O(2) ₃	112,18 (11)	3,227 (2)
O(1) ₂ -Li-O(2) ₄	114,90 (10)	3,291 (1)
O(2) ₃ -Li-O(2) ₄	87,78 (9)	2,707 (2)

Da die Zahl der Sauerstoffatome doppelt so gross ist wie die Zahl der Li-Atome, gehört jedes Sauerstoffatom zwei Tetraedern gleichzeitig an. Die Koordinationstetraeder haben paarweise eine Kante, in deren Mitte ein Inversionszentrum $\bar{1}$ liegt, gemeinsam. Die eine Hälfte der 18 Inversionszentren in der Elementarzelle ist von Mittelpunkten der Succinat-Ionen, die andere von den Mittelpunkten dieser gemeinsamen Tetraederkanten besetzt. Die durch je eine gemeinsame Kante zu Paaren verknüpften Tetraeder sind über die übrigen Ecken mit benachbarten Tetraederpaaren verbunden.

3. Die Packung der Ionen

Die Anordnung der Ionen in der Umgebung einer 3_1 -Schraubenachse und einer $\bar{3}$ -Inversionsachse ist in Fig. 2 durch eine stereoskopische Ansicht eines Ausschnitts der Elementarzelle verdeutlicht. Die Atome werden wieder durch ihre thermischen Schwingungselipsoide wiedergegeben. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Neigung der Succinat-Gruppen gegen die *c*-Achse beträgt, wenn man den Verbindungsvektor der Atome C(2) und C(2') als kennzeichnend für die Längsachse der Gruppe ansieht, 40°. Da dieser Winkel kleiner als 45° ist, darf man hierin einen Grund für den optisch positiven Charakter des Li-Succinats sehen. Im oberen Teil der Fig. 2 sind drei (CH₂COOLi)₂-Einheiten eingezeichnet,

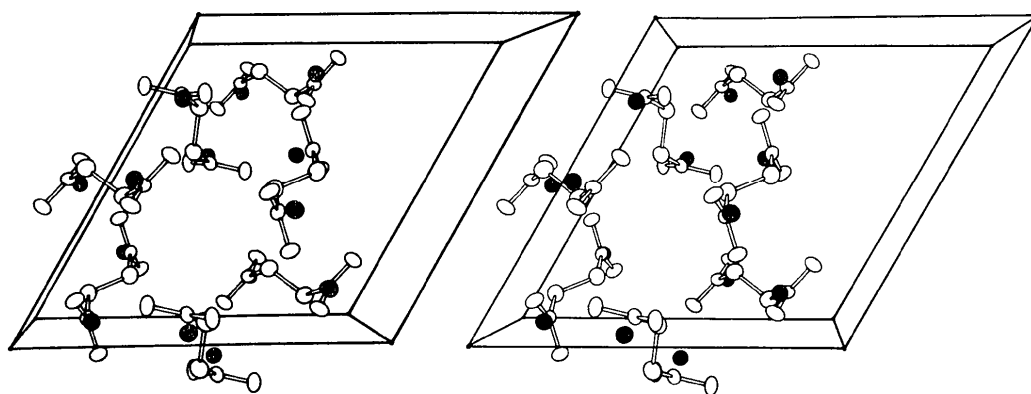


Fig. 2. Stereoskopische Ansicht eines Teils der Elementarzelle des Li-Succinats. Die H-Atome sind nicht eingezeichnet. ● = Li-Ionen.

die sich um die durch $\frac{1}{3}0$ verlaufende Schraubenachse gruppieren. Der untere Teil zeigt die 6 Einheiten, die das $\bar{3}$ -Inversionszentrum im Punkte $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{5}{6}$ umgeben. Den kleinsten Abstand von den Drehinversionsachsen besitzen die Atome O(1) (2,411 Å) und H(2) (2,226 Å). Damit ergibt sich, unter Berücksichtigung der van der Waals- bzw. Ionenradien dieser Atome, entlang der $\bar{3}$ -Achsen ein Hohlraum mit einem Durchmesser von ungefähr 2 Å.

Die engsten Kontakte zwischen benachbarten Ionen treten innerhalb der Koordinationstetraeder zwischen den Li-Ionen und den Carboxylsauerstoffen sowie zwischen O(2)₃ und O(2)₄ (Tabelle 4) auf. Alle anderen Abstände zwischen Atomen benachbarter Succinat-Gruppen sind grösser als die Summe der betreffenden Ionen- oder van der Waals-Radien.

4. Thermische Bewegung

In Fig. 1 sind die Ellipsen (50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der schwingenden Atome eingezeichnet. Die r.m.s. Amplituden und Richtungscosinus der Hauptachsen sind – bezogen auf das bereits zuvor festgelegte kartesische Koordinatensystem – in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. R.m.s.-Auslenkungen (in Å) der thermischen Schwingungen längs der Hauptachsen und Richtungscosinus a_{ij} der Hauptachsen der thermischen Ellipsoide

	<i>i</i>	$\sqrt{U_{ii}}$	a_{i1}	a_{i2}	a_{i3}
C(1)	1	0,1256	-0,1942	0,4002	0,8956
	2	0,1763	0,9314	0,3619	0,0402
	3	0,2089	-0,3080	0,8420	-0,4430
C(2)	1	0,1198	0,0751	0,5375	0,8399
	2	0,1373	0,9966	-0,0702	-0,0442
	3	0,1743	0,0352	0,8406	-0,5409
O(1)	1	0,1388	0,6638	-0,3042	0,6833
	2	0,1430	0,5769	-0,3731	-0,7266
	3	0,2094	0,4760	0,8765	-0,0722
O(2)	1	0,1356	0,8631	-0,3617	0,3524
	2	0,1473	-0,0168	0,6770	0,7358
	3	0,2187	0,5047	0,6410	-0,5783
Li	1	0,1379	-0,0677	-0,6124	0,7876
	2	0,1569	0,5956	-0,6581	-0,4605
	3	0,1616	0,8004	0,4379	0,4093

Während die Temperaturparameter der β -Bernsteinsäure eine Beschreibung der thermischen Bewegung nach dem 'rigid body'-Modell zulassen (Broadley *et al.*, 1959), schlug beim Li-Succinat der Versuch einer entsprechenden Interpretation fehl. Bei einer Berechnung der Translations- und Librationstensoren mit Hilfe des Programms *TLS* von Schomaker & Trueblood (1968) fiel einer der Eigenwerte des Librationstensors negativ aus. Somit kann die Temperaturbewegung der Atome dieses Kristalls nicht durch 'rigid body'-Schwingungen des Succinat-Ions beschrieben werden. Als mögliche Ursache dafür dürften Torsionsschwingungen um die C-C-Bindungen anzunehmen sein.

Eine Korrektur der Bindungslängen durch Berücksichtigung der thermischen Bewegung wurde daher nur für die C-O-Bindungen nach dem 'riding'-Modell mit dem Programm *ORFFE* von Busing, Martin & Levy (1964) vorgenommen. Für die C-O-Bindungen ergab sich ein korrigierter Abstand von 1,263 bzw. 1,264 Å.

Unser herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr Th. Hahn (Aachen) für die Erlaubnis, diese Untersuchung an seinem Institut durchzuführen. Sein Rat sowie die zuvorkommende Unterstützung durch seine Mitarbeiter, Herrn Dr W. Gonschorek und Herrn Dr K. D.

Reinartz, waren uns eine wertvolle Hilfe. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung des Diffraktometers gedankt.

Literatur

- BROADLEY, J. S., CRUICKSHANK, D. W. J., MORRISON, J. D., ROBERTSON, J. M. & SHEARER, H. M. M. (1959). *Proc. Roy. Soc. A* **251**, 441–457.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- HAHN, T. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 438–466.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- MORRISON, J. D. & ROBERTSON, J. M. (1949). *J. Chem. Soc.* pp. 980–986.
- O'CONNOR, B. H. & MASLEN, E. N. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 824–835.
- PAULING, L. (1962). *Die Natur der chemischen Bindung*. Weinheim: Verlag Chemie.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
- VERWEEL, H. J. & MACGILLAVRY, C. H. (1939). *Z. Kristallogr.* **102**, 60–70.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 26

The Crystal Structure of Mellite*

BY C. GIACOVAZZO, S. MENCHETTI† AND F. SCORDARI

Istituto di Mineralogia dell'Università di Bari, Italy

(Received 17 July 1972; accepted 9 August 1972)

Mellite, $\text{Al}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, is tetragonal, space group $I4_1/acd$, with $Z = 8$. The cell dimensions are: $a = 15.53 \pm 0.01$, $c = 23.19 \pm 0.01$ Å. The structure was solved by means of Patterson and direct methods. The Al atom is octahedrally surrounded by water oxygen atoms. One water molecule is not coordinated to the Al atom. The carbon framework, on the average parallel to (110), is not perfectly planar; the two independent carboxyl groups are tilted to the mean carbon plane by about 70 and 54° respectively. The connexions among the Al octahedra, the free water molecule and the mellitic radicals occur by means of strong hydrogen bonds. All bond distances and angles are within the limits given in the literature.

Introduction

Mellite is a hydrous salt of benzenhexacarboxylic acid; it occurs associated with brown coal and lignite.

On the basis of morphological studies, mellite was found to be tetragonal, with an axial ratio $c/a = 0.7463$. Barth & Ksanda (1933) studied the X-ray crystallography of mellite; their results are: $a = 22.0$, $c = 23.3$ Å, $c/a = 1.059$; $Z = 16$, space group $P4_12$ or $P4_32$. Ac-

cording to these authors the agreement between the geometrical-physical properties of mellite and its symmetry as found by X-rays is not fully satisfactory.

Jobbins, Sergeant & Young (1965) published the X-ray powder pattern and a partial chemical analysis of mellite. According to the latter the water content is less than the 18 molecules quoted in the standard formula $\text{Al}_2\text{C}_{12}\text{O}_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Palache, Berman & Frondel, 1951). The observed specific gravity, of 1.606 g cm^{-3} , determined on the Arden material, corresponds indeed to a water content of $15.7 \text{ H}_2\text{O}$.

The crystal structure of mellitic acid was determined by Darlow (1961); some quite large differences between

* Paper presented at the fifth Congress of the 'Associazione Italiana di Cristallografia', Bari, October 1971.

† Present address: Istituto di Mineralogia dell'Università di Firenze, Italy.