

Zur Existenz von zwei Kristallmodifikationen der Mellitsäure*

Von

F. Petrů**, E. Kálalová und B. Hájek

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Chemisch-technologischen Hochschule Prag

(Eingegangen am 27. Januar 1966)

Es wurde röntgenographisch und mit Hilfe der *DTA*, festgestellt, daß die Mellitsäure nur in einer Modifikation, der orthorhombischen¹, vorliegt. Die Darstellung der Mellitsäure^{2, 3} wurde in Einzelheiten modifiziert. Die Reinheit der Präparate wurde spektroskopisch, im IR- bzw. UV-Gebiet, und mit Hilfe der Papierchromatographie geprüft.

By means of X-ray analysis and *DTA* it was found that mellitic acid exists only in the orthorhombic modification. The preparation of mellitic acid was modified in part. The purity of the samples obtained was checked by IR- and UV-spectroscopy and by paper chromatography.

Nach *Bezjak* und *Grdenić*¹ liegt die Mellitsäure in zwei Formen vor, einer orthorhombischen und einer rhomboedriscen. Die erste Modifikation konnte durch Kristallisation aus einer heißen Lösung in 50proz. HNO_3 erhalten werden, während die andere Modifikation sich aus den wäßrigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur abscheiden läßt⁴.

* Zur Kenntnis von Salzen einiger aromatischer Polycarbonsäuren, 3. Mitt.; 2. Mitt.: *B. Hájek, E. Kálalová und F. Petrů*, *Z. Chem.* **5**, 230 (1965).

** Gewidmet dem Andenken an Professor Dr. *Hans Meyer*, meinen Lehrer an der ehemaligen Deutschen Universität in Prag. Prof. *Meyer*, geboren am 31. März 1871 in Wien, gestorben am 28. November 1942 in Theresienstadt, beschäftigte sich eingehend (mit *H. Raudnitz* u. a.) mit der Darstellung und Untersuchung der Mellitsäure und ihrer Derivate.

¹ *A. Bezjak* und *D. Grdenić*, *Nature* [London] **185**, 756 (1960).

² *C. Mannich*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **40**, 153 (1907).

³ *M. Chaigneau*, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **233**, 692 (1951).

⁴ *L. Déverin*, *Bull. soc. vaud. sci. nat.* [Lausanne] **59**, 417 (1937), *s. Chem. Zbl.* **1938**, II, 847; *Chem. Abstr.* **34**, 4319 (1940).

Kleinere Mengen Mellitsäure erhielten wir⁵ seinerzeit aus Tris-cyclo-pentenobenzol durch Oxydation mit HNO_3 . Für das Studium der mellit-sauren Salze verschiedener dreiwertiger Metalle, z. B. des Aluminium-mellitats^{6, 7}, des Scandium-mellitats⁸ u. ä., benötigten wir eine größere Menge der Säure. Von den in der Literatur angegebenen Verfahren ver-wendeten wir die Methode nach *Mannich*² bzw. die nach *Chaigneau*³, beide mit einigen Abänderungen.

Zur Prüfung der Identität und der Reinheit der gewonnenen Säure wurden die IR- und UV-Spektren aufgenommen und mit den Angaben der Literatur verglichen⁹. Die Papierchromatogramme wurden im UV-Licht untersucht¹⁰.

Um die Angaben von *Bezjak* und *Grdenić*¹ nachzuprüfen, verwendeten wir folgende Kristallpräparate der Mellitsäure:

A. In der Hitze abgeschieden, aus einer Lösung in HNO_3 .

B. Aus einer Lösung in HNO_3 , durch Abdampfen im Vakuum.

C. Aus einer wässrigen Lösung, bei Zimmertemperatur.

D. Aus einer Lösung im Äthanol, bei Zimmertemperatur.

Die röntgenographische Untersuchung nach der Methode von *Debye* und *Scherrer* ergab jedoch keine Unterschiede in der Struktur. Die Behauptung der oben genannten Autoren, daß die Kristalle nach Herausnahme aus der Lösung eine Strukturänderung erleiden, konnten wir nicht bestätigen.

Die von uns gemessenen *d*-Werte sind in der Tab. 1 zusammengestellt und mit den nach den Angaben von *Bezjak* und *Grdenić*¹ berechneten Werten verglichen. Nach diesen Autoren, die einen in HNO_3 schwebenden Monokristall der Säure untersuchten, liegt eine Raumgruppe C_{2h}^{10} — P cen vor. Die Elementarzelle hat folgende Parameter: $a = 16,60 \text{ \AA}$, $b = 8,17 \text{ \AA}$, $c = 19,17 \text{ \AA}$, $Z = 8 \times C_{12}H_6O_{12}$. Im Kristallgitter ist jedes Molekül der Säure von weiteren sechs Molekülen umgeben.

Auch die Registrierung von Temperatur—Zeit-Kurven, mit den bei Zimmertemperatur gewonnenen Kristallen ausgeführt, zeigte im Temperaturintervall 20—130° C keinen mit Wärmeeffekten verbundenen Prozeß.

⁵ F. Petrů und V. Galík, Chem. Listy **51**, 2371 (1957).

⁶ F. Petrů, B. Hájek und E. Kálalová, Rev. Roum. Chim. [Raluca Ripan-Festschrift], im Druck.

⁷ B. Hájek, E. Kálalová und F. Petrů, Z. Chem. **5**, 230 (1965).

⁸ E. Kálalová, F. Petrů und B. Hájek, noch nicht veröffentlicht.

⁹ IR-Spektrum: F. Gonzales Sanchez, Spectrochim. Acta [London] **12**, 17 (1958); Combustibles [Zaragoza] **16**, 129 (1956). UV-Spektrum: N. Berman, Cl. H. Ruof und H. C. Howard, Anal. Chem. **23**, 1882 (1951).

¹⁰ J.-E. Germain, J. Montreuil und P. Koukos, Bull. soc. chim. France **1959**, 115.

Somit kann man bei der Mellitsäure nur eine einzige, nämlich die orthorhombische Modifikation annehmen, ohne Rücksicht auf die Art der Darstellung der Säure und der Isolierung ihrer Kristalle.

Tabelle. 1. *d*-Werte der Mellitsäure, Auswertung der Pulveraufnahme

I/I_0	<i>d</i> (in Å, gem.)	<i>d</i> (in Å, ber.)	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
5	8,28	8,29	2	0	0
5	5,83	5,83	2	1	0
3	4,79	4,79	0	0	4
10	4,05	4,05	4	0	1
4	3,60	3,60	2	2	1
1,5	3,23	3,23	3	2	1
2	2,96	2,98	2	0	6
1,5	2,92	2,92	3	2	3
6	2,75	2,75	1	2	5
3	2,59	2,59	2	3	0
3	2,38	2,39	2	3	3
5	2,27	2,27	2	3	4
3	2,19	2,18	3	3	4
2	2,05	2,04	0	4	0

Darstellung der Mellitsäure

1. Nach Mannich²

Ein Gemisch von 200 ml Cyclohexanon, 60 ml konz. H₂SO₄ und 280 ml Methanol wurde 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die abgeschiedenen Kristalle abgenutscht und mit Alkohol gewaschen. Ausb. an Triscyclohexenobenzol: 10—11 g. Der Kohlenwasserstoff wurde in Portionen zu je 2 g oxydiert. In einer Porzellanschale wurde die Einwaage mit 20 ml rauch. HNO₃ vorsichtig übergossen und das Gemisch in einem Kolben unter Rückfluß 4—5 Stdn. gekocht. Die klare Lösung wurde nachher zur Kristallisation eingengt. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit HNO₃ gewaschen und im Vak. bei Zimmertemp. über KOH getrocknet.

2. Die Synthese nach Chaigneau³ beansprucht mehr Zeit als die von Mannich, die Ausbeuten an Mellitsäure sind dagegen günstiger. Da wir über das Hexabrommethylbenzol verfügten, verwendeten wir direkt dieses Material und erhielten die Säure durch die Oxydation des über die Hexaacetylverbindung gewonnenen Hexahydroxymethylbenzols mittels HNO₃.

Elementaranalyse

C₁₂H₆O₁₂. Ber. C 42,12, H 1,77. Gef. C 41,95, H 1,85.

Chromatographie

Papier: Whatman 3, Raumtemp., Lösungsmittel: Gleiche Volumina von Äthanol und Ammoniak.

Röntgenographie

Nach *Debye* und *Scherrer*. Apparatur: Mikrometa von der Firma Chirana (ČSSR). Strahlung $\text{Cu K}_\alpha = 1,537 \text{ kX}$. Ni-Filter. Durchmesser der Kammer 114,7 mm, Durchmesser der Blende 1,0 mm, Kapillaren: Gelatine und Lindemann-Glas. Belichtung 3 Stdn. Film Agfa Laue. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte mit Hilfe des Kohlschen Registrier-Photometers Keramos. Die Relativintensität wurde in einer Skala 0—10 abgeschätzt.

Spektroskopie

1. IR-Gebiet: Apparatur UR 10 (C. Zeiss, Jena). NaCl-Optik. Bereich 2—25 μ . 2. UV-Gebiet: Apparatur CF 4 NI Optica, Milano. Küvette Quarz, 1 cm. Lösungsmittel Wasser.

Thermische Analyse

Die Probe und der Vergleichsstandard (Al_2O_3 , p. a.) wurden in einem Duralblock erhitzt. Die Temperaturdifferenz wurde mittels eines Thermoelementes (Cu-Konstantan) verfolgt und automatisch registriert. Der Temperaturanstieg betrug $3^\circ \cdot \text{Min}^{-1}$.

Die Autoren danken Herrn Ing. Dr. *V. Galík* von der hiesigen Hochschule für das zur Verfügung gestellte Hexabrommethylbenzol, Herrn Doz. Ing. *J. Kálal*, dem Leiter der Lehrkanzel für die Makromolekularchemie der hiesigen Hochschule, für die Erlaubnis, die Apparatur für die *DTA* zu benützen, und Fräulein *M. Matulová* für die technische Mithilfe bei den Röntgenanalysen.