

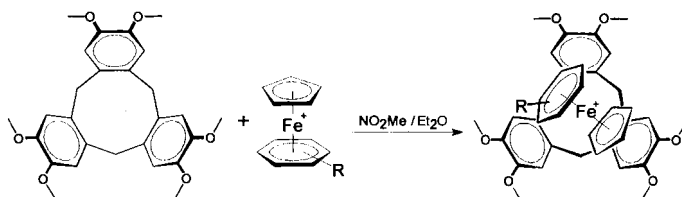
Einschluß von  $[\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{aren})]^+$ -Ionen im schalenförmigen Hohlraum von Cyclotrimeratrylen\*\*

K. Travis Holman, Jonathan W. Steed und Jerry L. Atwood\*

Das trimere, halbschalenförmige Molekül Cyclotrimeratrylen (CTV) **1** ist die zentrale Baueinheit der Cryptophane, einer Klasse von Verbindungen, die eine bemerkenswerte Wirt-Gast-Chemie aufweisen, wobei sie in ihren elliptischen Hohlräumen neutrale und kationische Gastmoleküle einschließen.<sup>[1]</sup> Einschlußkomplexe aus CTV und unterschiedlichen neutralen Gastmolekülen sind seit vielen Jahren bekannt.<sup>[2]</sup> Sie weisen in aller Regel Kanalstrukturen auf, in denen die CTV-Einheiten im festen Zustand stapelförmig entlang der kristallographischen *b*-Achse gepackt sind, während sich die Gastmoleküle lediglich auf freien Gitterplätzen dazwischen befinden, was an der uneffizienten Packung der CTV-Stapel liegt.<sup>[3]</sup> Zwei sich durch die Länge der kristallographischen *b*-Achse und Feststoff-IR-spektroskopisch unterscheidende Klassen von CTV-Einschlußverbindungen sind identifiziert worden. Wir haben kürzlich die Unterschiede mit der Fähigkeit eingeschlossener Moleküle erklärt, als H-Brücken-Acceptoren zu fungieren.<sup>[4]</sup> Eine Folge der säulenförmigen Packung ist, daß konventionelle Einschlußkomplexe mit CTV im allgemeinen nicht so interessant sind wie die mit einigen CTV-Derivaten (z. B. Cyclotricatechylene, CTC),<sup>[2]</sup> da der Hohlraum dieser Wirtmoleküle nicht genutzt wird. Wir konnten allerdings zeigen, daß mit CTV in Gegenwart des ungewöhnlichen Gastes Buckminsterfulleren die Einschlußverbindungen  $(\text{C}_{60} \subset \text{CTV}) \cdot 0.5 \text{C}_{60} \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ <sup>[5]</sup> und  $(\text{C}_{60} \subset \text{CTV})$ <sup>[6]</sup> erhalten werden, die im Feststoff keine kolumnaren Strukturen bilden. Statt dessen sind die Hohlräume der CTV-Moleküle mit  $\text{C}_{60}$ -Molekülen so besetzt, daß die nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen dem elektronenreichen Wirt und dem elektronenarmen Fulleren möglichst intensiv werden. Wir haben ebenfalls über den Einschluß von anionischen und neutralen Gästen in den Hohlräumen von metallorganischen CTV-Derivaten wie  $[\{\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymol})\}_2(\eta^6\text{-}\eta^6\text{-CTV})]\text{X}_4$  ( $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{ReO}_4$ ) berichtet.<sup>[7]</sup> Vor kurzem wurde darüber hinaus gezeigt, daß CTV durch Bildung intermolekularer CH-Aren-Wasserstoffbrückenbindungen Carborane im festen Zustand komplexiert.<sup>[8]</sup>

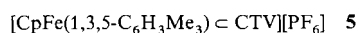
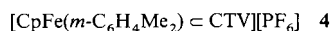
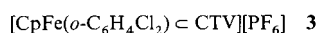
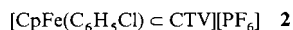
Angesichts der extrem ungewöhnlichen Feststoffstrukturen der  $\text{C}_{60}$ -haltigen CTV-Einschlußverbindungen, bei denen sich der Gast im schalenförmigen Hohlraum des Wirtes befindet, erwarteten wir, daß diese Art von Einschluß auch mit anderen recht elektronenarmen Gastmolekülen mit planaren  $\pi$ -Elektronensystemen möglich sein könnte. Zwischen geeigneten organischen Spezies und metallorganischen Sandwich-Komplexen<sup>[9]</sup> treten stark bevorzugt Donor(D)-Acceptor(A)-Wechselwirkungen auf, die im Feststoff häufig zu unendlichen, eindimensionalen Stapelanordnungen mit D-A-D-A-Muster führen. Mit diesem supramolekularen Synthons<sup>[10]</sup> sollte ein ähnliches Strukturmotiv unter Beteiligung von CTV und einer geeigneten Gastverbindung zu einer polaren, eindimensionalen Struktur

führen, in dem die CTV-„Schalen“ teilweise gleichartig orientiert sind. Wir berichten hier über die vorläufigen Ergebnisse einer Untersuchung von Feststoffeinschlußverbindungen aus metallorganischen Salzen des Typs  $[\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{aren})][\text{PF}_6]$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ) und CTV (Schema 1).



Schema 1. Synthese der Einschlußverbindungen **2–5**.  $\text{R} = \text{Cl}$ ,  $o\text{-Cl}_2$ ,  $m\text{-Me}_2$  bzw.  $1,3,5\text{-Me}_3$ . Gegenion:  $[\text{PF}_6]^-$ .

Große Kristalle der Wirt-Gast-Komplexe **2–5** wurden in sehr guten Ausbeuten erhalten,<sup>[11]</sup> indem man Diethylether in drei



Wochen in eine Nitromethanolösung von CTV und  $[\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{aren})][\text{PF}_6]$  im Verhältnis 1:1 diffundieren ließ. Alle Kristallisationen wurden im Dunkeln durchgeführt, um die photolytische Zersetzung des Arens zu vermeiden.<sup>[12]</sup> Die Komplexe **2–4**, deren Strukturen einander im wesentlichen gleichen, kristallisieren in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe  $\text{Cmc}2_1$ . Das bedeutendste Merkmal dieser Strukturen ist das zweidimensionale, polare Gerüst in der kristallographischen *ac*-Ebene, das auf  $\pi$ -Donor/ $\pi$ -Acceptor-artigen Wechselwirkungen zwischen dem Gastkation und den elektronenreichen Arenflächen des CTV-Moleküls beruht (Abb. 1). In jeder der Verbindungen befindet sich das eingeschlossene Kation im Hohlraum des CTV-Moleküls und ist statistisch um eine Spiegelebene fehlgeordnet, wobei die Cyclopentadienylliganden parallel zu den inneren Ringflächen des CTV-Hohlraums ausgerichtet sind. Die Areneinheit des Kations weist aus dem Hohlraum heraus und wechselwirkt mit der äußeren Fläche eines anderen CTV-Moleküls in der *ac*-Ebene. (Eine Ansicht der Komplexe **2–5** mit den eingeschlossenen Kationen ist in Abbildung 2a gezeigt.)

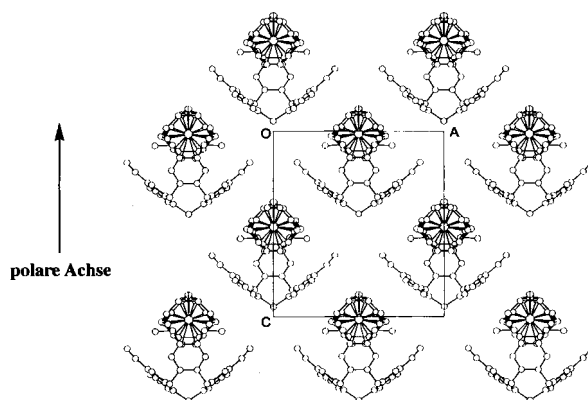


Abb. 1. Die polare, zweidimensionale Schichtstruktur von **2–4**, die durch die Fehlordnung der Gastkationen entsteht. Anionen und Arensubstituenten sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

[\*] Prof. J. L. Atwood, K. T. Holman  
Department of Chemistry, University of Missouri-Columbia  
Columbia, MO 65211 (USA)  
Telefax: Int. + 573/884-9606

E-mail: chemja@mizzou1.missouri.edu

Dr. J. W. Steed

Department of Chemistry, King's College London  
London, WC2R 2LS (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert. Der IUPAC-Name für Cyclotrimeratrylen lautet: 2,3,7,8,12,13-Hexamethoxy-5,10-dihydro-15*H*-tribenzo[*a,d,g*]cyclononen.

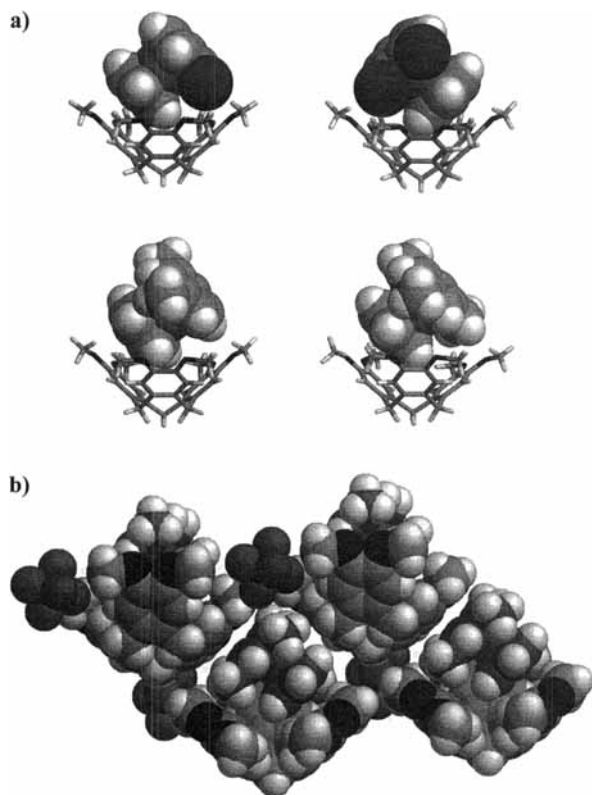


Abb. 2. a) Ansichten der kationischen Wirt-Gast-Komplexe in 2–5 (die Fehlordnung wurde aufgelöst). b) Kalottenmodell der eindimensionalen Stapel von 5. Die  $[\text{CpFe}(\text{mesityl})]^+$ -Gastionen sind durch dunkler dargestellte Nichtwasserstoffatome hervorgehoben.

Diese Brückenfunktion des Kations führt zur Polarität innerhalb der Schicht, wobei alle CTV-Moleküle gegeneinander verdreht angeordnet sind. Die Schichten sind in der dritten Raumrichtung gegeneinander versetzt und parallel gepackt, so daß eine nichtzentrosymmetrische Struktur entsteht. Diese Eigenschaft ist besonders bemerkenswert, da eine polare Achse eine der Anforderungen ist, die an die Topologie bei technisch nützlichen physikalischen Eigenschaften wie der Erzeugung des ersten Obertons (second harmonic generation) sowie piezo-, pyro- und ferroelektrischen Effekten gestellt werden.<sup>[13]</sup>

Die Fehlordnung der Gastkationen führt also zur Stapelung von 2–4 in zwei Dimensionen, was zum Abweichen von der erwarteten eindimensionalen Struktur führt. Die Verbindung 5 ist dagegen eindimensional aufgebaut. Sie kristallisiert in der sehr ähnlichen monoklinen Raumgruppe *Cc*, wobei der  $\beta$ -Winkel nur  $92.0^\circ$  beträgt. Der einzige Unterschied ist die zusätzliche Methylgruppe des  $[\text{CpFe}(\text{mesityl})]^+$ -Ions im Vergleich zum  $[\text{CpFe}(m\text{-xylol})]^+$ -Ion, die die Aren-CTV-Wechselwirkung signifikant beeinflusst. Der kleinere  $\beta$ -Winkel und der größere Abstand zwischen den Zentren von Aren- und CTV-Ring ( $4.45 \text{ \AA}$  in 5 und nur  $3.90\text{--}4.06 \text{ \AA}$  in 2–4) unterstreichen dies. Interessanterweise liegen die kleinsten C-C-Abstände zwischen den beiden  $\text{C}_6$ -Ringen immer noch in derselben Größenordnung (Tabelle 1). Es ist nicht klar, ob die Unterschiede auf die Optimierung günstiger elektronischer Wechselwirkungen zwischen den beiden Ringen oder auf die Minimierung der sterischen Abstoßungen zwischen der zusätzlichen Methylgruppe des Mesitylenfragments und der Methyleinheit des CTV-Moleküls zurückzuführen ist. Die Folge ist in jedem Fall der Verlust der Kationenfehlordnung und die Stärkung der Wechselwirkung entlang der vorhergesagten eindimensionalen Stapel (Abb. 2b) statt der Bildung zweidimensionaler Schichten.

Tabelle 1. Wichtige Parameter der Stapelstrukturen von 2–5.

	2	3	4	5
Cp-CTV [ $\text{\AA}$ ] [a]	4.06	3.78	3.92	4.07
$\theta(\text{Cp}, \text{CTV}) [^\circ]$ [b]	10.9	8.4	8.8	6.8
$\text{C}_5\text{--C}_6$ [ $\text{\AA}$ ] [c]	3.50	3.36	3.44	3.66
Aren-CTV [ $\text{\AA}$ ] [a]	4.04	4.06	3.90	4.45
$\theta(\text{Aren}, \text{CTV}) [^\circ]$ [b]	14.3	12.6	10.5	14.6
$\text{C}_6\text{--C}_6$ [ $\text{\AA}$ ] [c]	3.44	3.59	3.49	3.53

[a] Abstand zwischen den Zentren der beiden Ringe. [b] Winkel zwischen den Ringkohlenstoffatom-Ebenen. [c] Kürzeste intermolekulare Abstände zwischen Ringkohlenstoffatomen.

In polaren Lösungsmitteln scheinen Wirt und Gast nur eine geringe Affinität füreinander zu haben. Das Vis-Spektrum von  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösungen der Arensalze ändert sich bei Zugabe von CTV in 50fachem Überschuß nicht. Weiterhin sind weder bei CTV noch beim Gastkation Änderungen der chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkennbar, wenn  $[\text{CpFe}(\text{CIC}_6\text{H}_5)][\text{PF}_6]$  in bis zu zehnfachem Überschuß zugesetzt wird.<sup>[14]</sup> Dies überrascht nicht, sind doch die Assoziationskonstanten der Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen elektronenreichen Arenen und  $[\text{Fe}(\text{mesityl})_2]^{2+}$ <sup>[15]</sup> in Acetonitril kleiner als  $2.5 \text{ M}^{-1}$ .<sup>[9]</sup>

Die Nutzung des Hohlraums von CTV ist eine bedeutende Erweiterung der supramolekularen Chemie. Die Bildung dieses Typs von Einschlußverbindung mit elektronenarmen Gästen statt der wohlbekannten Kanalkomplexe weist auf mögliche Anwendungen bei der Herstellung kristalliner Materialien mit interessanten physikalischen Eigenschaften und bei Trennverfahren hin.<sup>[16]</sup>

Eingegangen am 3. Februar 1997 [Z10067]

**Stichworte:** Cryptophane • Einschlußverbindungen • Molekulare Erkennung • Sandwichkomplexe • Wirt-Gast-Chemie

- [1] A. Collet, *Tetrahedron* **1987**, 43, 5725; in *Inclusion Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, **1984**, S. 97–121; A. Collet, J.-P. Dutasta, B. Lozach, J. Canceill, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 103.
- [2] Neuere Übersicht über diese Gastverbindungen: A. Collet in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: D. D. MacNicol, F. Toda, R. Bishop), Elsevier, Oxford, **1996**, S. 281–303.
- [3] H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Crystallogr. Spec. Res.* **1990**, 20, 465; G. I. Birnbaum, D. D. Klug, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 3258; S. Cerrini, E. Giglio, F. Mazza, N. Pavel, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 2605.
- [4] J. W. Steed, H. Zhang, J. L. Atwood, *Supramol. Chem.* **1996**, 7, 37.
- [5] J. W. Steed, P. C. Junk, R. S. Burkhalter, J. L. Atwood, M. J. Barnes, C. L. Raston, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10346.
- [6] J. L. Atwood, M. J. Barnes, M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1996**, 1449.
- [7] K. T. Holman, M. M. Halihi, J. W. Steed, S. S. Jurisson, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7848; K. T. Holman, M. M. Halihi, S. S. Jurisson, J. L. Atwood, R. S. Burkhalter, A. R. Mitchell, J. W. Steed, *ibid.* **1996**, 118, 9567; J. L. Atwood, K. T. Holman, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **1996**, 1401.
- [8] R. J. Blanch, M. Williams, G. D. Fallon, M. G. Gardiner, R. Kaddour, C. L. Raston, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 504.
- [9] 18-Elektronen-Eisensandwichkomplexe: R. E. Lehmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 501.
- [10] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311.
- [11] Die Daten wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer mit Graphitmonochromator und  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) im  $\omega/2\theta$ -Scanmodus gesammelt. Es wurden Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen durchgeführt (2, 3). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS) [17 a] und nach der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methode gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL93) [17 b]. Die absoluten Konfigurationen wurden nach Verfeinerung des Flack-Parameters  $\chi$  zugeordnet, die Güte wird aber dadurch begrenzt, daß es an aussagekräftigen Daten bei höheren Beugungswinkeln mangelt. Dieses Problem sowie die Tatsache, daß die Strukturen nicht

zentrosymmetrisch sind, führen auch zu den niedrigen Daten-Parameter-Verhältnissen. – Strukturdaten von 2: orthorhombisch, Raumgruppe  $Cmc2_1$  (Nr. 36),  $a = 14.2398(9)$ ,  $b = 17.302(2)$ ,  $c = 15.194(1)$  Å,  $Z = 8$ ,  $V = 3743.5(5)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.47$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.592$  mm<sup>-1</sup>,  $3 < 2\theta < 46^\circ$ ,  $T = 298$  K. Die abschließende Verfeinerung konvergierte mit  $R = 0.0672$  und  $wR2 = 0.1793$  für 1133 ( $I > 2\sigma(I)$ ) von 1423 unabhängigen Reflexen und 259 Parametern. – Strukturdaten von 3: orthorhombisch, Raumgruppe  $Cmc2_1$  (Nr. 36),  $a = 14.174(1)$ ,  $b = 17.914(2)$ ,  $c = 15.001(2)$  Å,  $Z = 8$ ,  $V = 3808.9(7)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.51$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.653$  mm<sup>-1</sup>,  $3 < 2\theta < 46^\circ$ ,  $T = 298$  K. Die abschließende Verfeinerung konvergierte mit  $R = 0.0658$  und  $wR2 = 0.1775$  für 1198 ( $I > 2\sigma(I)$ ) von 1453 unabhängigen Reflexen und 235 Parametern. – Strukturdaten von 4: orthorhombisch, Raumgruppe  $Cmc2_1$  (Nr. 36),  $a = 13.7717(8)$ ,  $b = 18.305(1)$ ,  $c = 15.203(1)$  Å,  $Z = 8$ ,  $V = 3832.7(5)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.43$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.511$  mm<sup>-1</sup>,  $3 < 2\theta < 46^\circ$ ,  $T = 298$  K. Die abschließende Verfeinerung konvergierte mit  $R = 0.0591$  und  $wR2 = 0.1551$  für 1216 ( $I > 2\sigma(I)$ ) von 1456 unabhängigen Reflexen und 284 Parametern. – Strukturdaten von 5: monoklin, Raumgruppe  $Cc$  (Nr. 9),  $a = 14.073(3)$ ,  $b = 18.226(1)$ ,  $c = 15.514(3)$  Å,  $\beta = 92.043(9)^\circ$ ,  $Z = 8$ ,  $V = 3977(1)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.40$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.493$  mm<sup>-1</sup>,  $3 < 2\theta < 46^\circ$ ,  $T = 298$  K. Die abschließende Verfeinerung konvergierte mit  $R = 0.1009$  und  $wR2 = 0.2651$  für 2196 ( $I > 2\sigma(I)$ ) von 2884 unabhängigen Reflexen und 438 Parametern. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100191“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

[12] Die von sichtbarem Licht (Visiblo<sup>®</sup>p-IXe-Laser) vermittelte Abspaltung des Liganden kann in Abhängigkeit vom Aren, von der Temperatur, vom Solvens und vom Anion sehr effizient mit hohen Quantenausbeuten verlaufen: A. M. McNair, J. L. Schrenk, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2633.

[13] D. Y. Curtin, I. C. Paul, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 525.

[14] <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> aufgenommen, wobei die CTV-Konzentration konstant bei ca. 0.03 M gehalten und die Konzentration an zugesetzter Gastverbindung von 0 bis 0.3 M variiert wurde.

[15] [Fe(aren)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Ionen sollten stärkere Komplexe mit Arenen bilden, da sie gegenüber Reduktionen viel anfälliger sind als [CpFe(aren)]<sup>+</sup>-Ionen. Das Redoxpotential von [Fe(mesitylen)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> beträgt  $E_1^0 = -0.06$  V [9], das von [CpFe(mesitylen)]<sup>+</sup> dagegen  $-1.55$  V (Potentiale gegen gesättigte Kalomелеlektrode). Zu Daten für diese und ähnliche Verbindungen siehe: D. Astruc, *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, VCH, New York, **1995**, S. 148.

[16] J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Nature* **1994**, *368*, 229.

[17] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467; b) *SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1993**.

## Kristallstrukturanalyse der Metaperiodsäure, HIO<sub>4</sub>, mit kombinierter Röntgen- und Neutronenbeugung\*\*

Thorsten Kraft und Martin Jansen\*

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Systematik der Iod(VII)-Säuren umfaßt nach gängiger Lehrmeinung die monomere Orthoperiodsäure, H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>, von dieser durch Kantenverknüpfung der IO<sub>6</sub>-Oktaeder ableitbare Oligomere, H<sub>6+n</sub>I<sub>2+n</sub>O<sub>10+4n</sub>, sowie – als Endglied der Reihe – die polymere Metaperiodsäure, HIO<sub>4</sub>.<sup>[1]</sup> Abgesehen von H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>, dessen Kristallstruktur einschließlich der Wasserstoffpositionen gut belegt ist,<sup>[2]</sup> beruhen die Vorschläge zu den Konstitutionen auf experimentell nicht ausreichend abgesicherten Annahmen. Im Falle der oligomeren Periodsäuren werden mei-

stens die I-O-Teilstrukturen der zugehörigen Salze auf die Säuren übertragen,<sup>[3]</sup> während bei HIO<sub>4</sub> und H<sub>7</sub>I<sub>3</sub>O<sub>14</sub> aus Raman-Spektren auf das Vorliegen polymerer bzw. trimerer Ketten *trans*-kantenverknüpfter IO<sub>6</sub>-Oktaeder geschlossen wurde.<sup>[4]</sup> Versuche zur Züchtung von Einkristallen von HIO<sub>4</sub> scheiterten bislang vor allem daran, daß unter Normaldruck schon bei 105 °C Sauerstoff und Wasser abgespalten werden.<sup>[5]</sup> Die Entwicklung der Pulver-Röntgen- und -Neutronenbeugungsanalyse zu Instrumenten der voraussetzungsreichen Kristallstrukturanalyse hat uns ermutigt, auch die Strukturaufklärung von HIO<sub>4</sub> mit diesen Methoden in Angriff zu nehmen.

Mikrokristallines HIO<sub>4</sub> wurde durch vorsichtige Dehydratisierung von H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Oleum bei 50 °C phasenrein dargestellt. Da die Reaktionsführung zu einer langsamen Ausfällung aus homogener Lösung führt, sind die Proben trotz der niedrigen Reaktionstemperatur nach Ausweis der Pulverdiffraktogramme (Abb. 1) gut kristallin. Die Aufklärung und Ver-

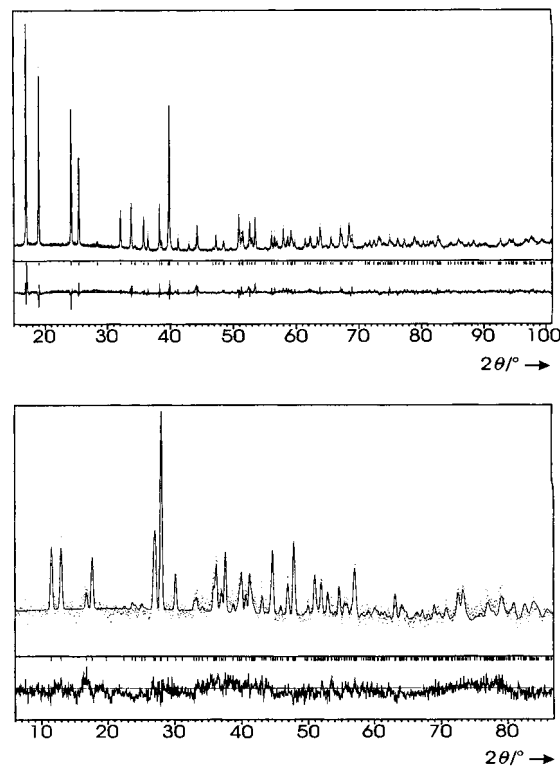


Abb. 1. Beobachtete (Punkte) und berechnete (Linien) Diffraktogramme nebst Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerungen (Röntgendaten oben, Neutronendaten unten); erlaubte Reflexpositionen sind durch Striche gekennzeichnet.

feinerung der Kristallstruktur bezüglich der Iod- und Sauerstofflagen gelang auf der Basis des Röntgenpulverdiffraktogramms; die H-Atome wurden zunächst nach kristallchemischen Gesichtspunkten positioniert. Wegen der Dominanz von Iod hinsichtlich der Streukraft gegenüber den Leichtatomen Sauerstoff und insbesondere Wasserstoff war der ergänzende Einsatz der Neutronenbeugung unerlässlich. Die Ortskoordinaten aller Atome ließen sich stabil verfeinern, die Übereinstimmung zwischen den beiden Parametersätzen ist gut (Tabelle 1).

Entgegen allen früheren Strukturvorschlägen liegen in HIO<sub>4</sub> eindimensional unendliche Ketten aus verzerrten, untereinander *cis*-kantenverknüpften IO<sub>6</sub>-Oktaedern vor (Abb. 2). Die unterschiedlichen I-O-Abstände im IO<sub>6</sub>-Oktaeder spiegeln die unterschiedliche kristallchemische Situation der jeweiligen Sauerstoffatome wider (Abb. 3). Die terminalen Sauerstoffatome ha-

[\*] Prof. Dr. M. Jansen, Dr. T. Kraft

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Telefax: Int. + 228/735660

[\*\*] Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (PN 40469) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. Wolfgang Schäfer, Forschungszentrum Jülich, für die Messung des Neutronenpulverdiffraktogramms.