

zentrosymmetrisch sind, führen auch zu den niedrigen Daten-Parameter-Verhältnissen. – Strukturdaten von **2**: orthorhomatisch, Raumgruppe *Cmc*2<sub>1</sub> (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>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.47 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.592 \text{ mm}^{-1}$ ,  $3 < 2\theta < 46^\circ$ ,  $T = 298$  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**: orthorhomatisch, Raumgruppe *Cmc*2<sub>1</sub> (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>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.51 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.653 \text{ mm}^{-1}$ ,  $3 < 2\theta < 46^\circ$ ,  $T = 298$  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**: orthorhomatisch, Raumgruppe *Cmc*2<sub>1</sub> (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>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.43 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.511 \text{ mm}^{-1}$ ,  $3 < 2\theta < 46^\circ$ ,  $T = 298$  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>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.40 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.493 \text{ mm}^{-1}$ ,  $3 < 2\theta < 46^\circ$ ,  $T = 298$  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 Strukturfaktoren) 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@chemcrys.cam.ac.uk).

- [12] Die von sichtbarem Licht (Visiblo\*p-1Xe-Laser) vermittelte Abspaltung des Liganden kann in Abhängigkeit vom Arom, 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 Kalomel-elektrode). 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 monomeren 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-

[\*] 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 Neutronenpulverdiffraktograms.

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 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-

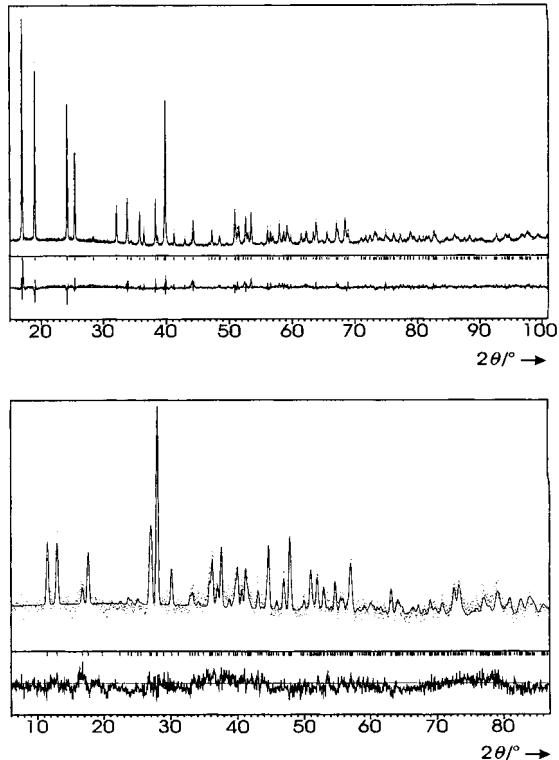


Abb. 1. Beobachtete (Punkte) und berechnete (Linien) Diffraktogramme nebst Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerungen (Röntgendiffraktogramm oben, Neutronendaten unten); erlaubte Reflexpositionen sind durch Striche gekennzeichnet.

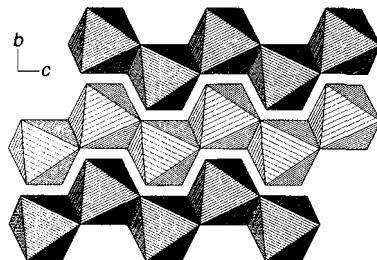
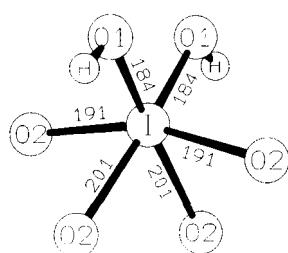
feinerung der Kristallstruktur bezüglich der Iod- und Sauerstofflagen gelang auf der Basis des Röntgenpulverdiffraktograms; die H-Atome wurden zunächst nach kristallchemischen Gesichtspunkten positioniert. Wegen der Dominanz von Iod hinsichtlich der Streukraft gegenüber den Leichtatomen Sauerstoff und 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-

Tabelle 1. Ortsparameter für  $\text{HIO}_4$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H [a]	0.2163(28)	0.7305(47)	0.4809(67)
I [c]	0.0	0.1432(03)	0.75
[b]	0.0	0.1357(24)	0.75
O1 [c]	0.6335(08)	0.1654(19)	0.3988(21)
[b]	0.6258(10)	0.1637(13)	0.3934(17)
O2 [c]	0.1116(10)	0.0946(15)	0.4479(22)
[b]	0.1122(08)	0.0935(14)	0.4506(18)

[a] Lage halbbesetzt. [b] Aus Neutronenbeugungsdaten. [c] Aus Röntgenbeugungsdaten.

Abb. 2. Ketten aus *cis*-kantenverknüpften  $\text{IO}_6$ -Oktaedern.Abb. 3.  $\text{IO}_6$ -Oktaeder, Abstände in pm.

ben erwartungsgemäß den kürzesten I-O-Abstand (184 pm). Der ausgeprägte Unterschied in den beiden Abständen zu den verbrückenden Sauerstoffatomen (191 und 201 pm) lässt sich zwanglos durch den *trans*-Effekt erklären.

Die sich in den Ketten aus *cis*-kantenverknüpften Oktaedern andeutende strukturchemische Parallele zu vielen Übergangsmetalltetrahalogeniden erstreckt sich auch auf die Anordnung dieser Struktureinheiten zueinander. Bezuglich der I-O-Teilstruktur liegt Isotypie mit Urantetraiodid<sup>[6]</sup> vor, d. h. die Sauerstoffatome sind in einer hexagonal dichten Packung angeordnet, deren Oktaederlücken zu einem Viertel mit Iod besetzt werden. Jede der polymeren Ketten ist über Wasserstoffbrücken ( $d(\text{O} \cdots \text{O}) = 269(2)$  pm,  $d(\text{O}-\text{H}) = 101(3)$  pm,  $d(\text{O} \cdots \text{H}) = 169(3)$  pm,  $\angle \text{I}-\text{O}-\text{H} = 112(1)^\circ$ ,  $\angle \text{O}-\text{H} \cdots \text{O} = 176(1)^\circ$ ) mit vier benachbarten Ketten verknüpft (Abb. 4). Die

Übergangsmetalltetrahalogeniden erstreckt sich auch auf die Anordnung dieser Struktureinheiten zueinander. Bezuglich der I-O-Teilstruktur liegt Isotypie mit Urantetraiodid<sup>[6]</sup> vor, d. h. die Sauerstoffatome sind in einer hexagonal dichten Packung angeordnet, deren Oktaederlücken zu einem Viertel mit Iod besetzt werden. Jede der polymeren Ketten ist über Wasserstoffbrücken ( $d(\text{O} \cdots \text{O}) = 269(2)$  pm,  $d(\text{O}-\text{H}) = 101(3)$  pm,  $d(\text{O} \cdots \text{H}) = 169(3)$  pm,  $\angle \text{I}-\text{O}-\text{H} = 112(1)^\circ$ ,  $\angle \text{O}-\text{H} \cdots \text{O} = 176(1)^\circ$ ) mit vier benachbarten Ketten verknüpft (Abb. 4). Die

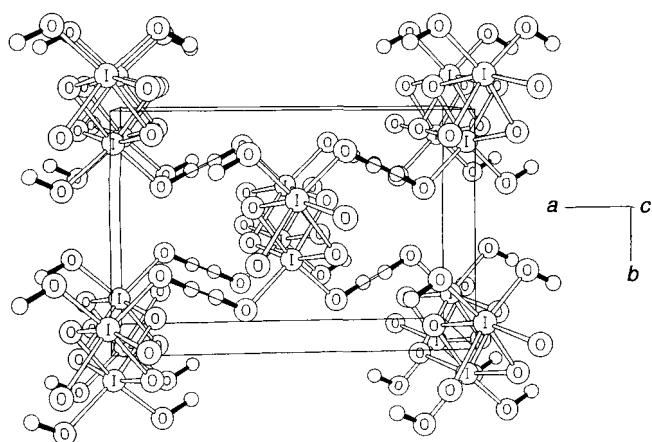


Abb. 4. Verknüpfung der Ketten über Wasserstoffbrücken.

Wasserstoffatome sind zwischen den terminalen Sauerstoffatomen in einem Doppelpotential fehlgeordnet. Dieses wird häufig bei linearen H-Brücken zwischen ungeladenen Molekülen, z. B. in der Ih-Eis-Modifikation,<sup>[7]</sup> gefunden.

Ein von der  $\text{HIO}_4$ -Struktur abgeleitetes Periodat mit polymeren Iod-Sauerstoff-Ketten ist bislang unbekannt. Die Struktur von  $\text{HIO}_4$  wirft Fragen bezüglich der Verknüpfung der Iod-Sauerstoff-Polyeder in oligomeren Periodsäuren auf. Die Kristallstruktur von  $\text{H}_5\text{I}_3\text{O}_{14}$  zeigt allerdings keine neue Verknüpfung, da es im Festkörper gemäß  $\text{H}_5\text{IO}_6 \cdot 2\text{HIO}_4$  als Cokristallit aus Ortho- und Metaperiodsäure vorliegt.<sup>[8]</sup>

### Experimentelles

Darstellung: Bei 50 °C wird eine Lösung von 3 g  $\text{H}_4\text{IO}_6$  in 40 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Feuchtigkeitsausschluß sehr langsam mit ca. 15 mL 25proz. Oleum versetzt, bis sich eine bleibende Fällung andeutet. Man lässt 12 h bei 50 °C stehen. Dabei bildet sich ein voluminöser Niederschlag, der unter Schutzgas abfiltriert wird. Er wird erst mit 15 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  digeriert, durch fünfmaliges Waschen mit je 15 mL Trifluoressigsäure von anhaftender Schwefelsäure befreit und im Vakuum ( $10^{-4}$  mbar) getrocknet. Analyse: Iod: 65.5% (ber. 66.1%), aktiver Sauerstoff: 27.9% (ber. 29.2%), Sulfat: nicht nachweisbar.

Strukturbestimmung: Nach Indizierung [9] des Röntgenpulverdiffraktogramms (Stoe-StadiP,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 154.051$  pm) auf Basis eines monoklinen Kristallsystems ( $a = 936.88(5)$ ,  $b = 629.59(4)$ ,  $c = 495.30(3)$  pm;  $\beta = 94.953(3)^\circ$ ) ergaben sich die möglichen Raumgruppen aus den systematischen Auslösungen zu  $C_c$  (Nr. 9) und  $C2/c$  (Nr. 15). Durch Anwendung direkter Methoden [10] konnten sämtliche Iod- und Sauerstoffpositionen in beiden Raumgruppen gefunden werden, eine kristalchemisch in sich konsistente Verfeinerung (156 Reflexe, 30 Parameter,  $R = 0.0617$ ,  $R_{wp} = 0.219$ ,  $R_F = 0.0522$ ) [11] gelang nur in der Raumgruppe  $C2/c$ . Die H-Brücken und damit die ungefähre Lage des Wasserstoffatoms wurden durch kristalchemische Überlegungen gefunden. Zur Überprüfung des Befundes wurden optimierte Strukturmodelle in  $C2/c$  (H fehlgeordnet) und  $C_c$  (keine H-Fehlordnung) auf der Basis von Neutronenbeugungsdaten ( $\lambda$  zu 112.704 pm bestimmt [11], Zweikreisneutronendiffraktometer SV7 mit linear ortsauflösendem JULIOS-Detektor des Mineralogischen Instituts der Universität Bonn am Reaktor FRJ2, KFA Jülich) verfeinert. Dabei erwies sich das Modell in der Raumgruppe  $C2/c$  ( $a = 936.60(18)$ ,  $b = 628.86(13)$ ,  $c = 495.75(10)$  pm;  $\beta = 94.890(15)^\circ$ ; 282 Reflexe, 27 Parameter,  $R = 0.0185$ ,  $R_{wp} = 0.336$ ,  $R_F = 0.210$ ) [11] eindeutig als zutreffend.

Eingegangen am 31. Januar 1997 [Z 10059]

**Stichworte:** Iod · Metaperiodsäure · Neutronenbeugung · Strukturaufklärung

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., deGruyter, Berlin, 1995, S. 485–488.
- [2] Y. D. Feikema, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 315–316; *ibid.* **1966**, *20*, 765–769.
- [3] H. Siebert, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1967**, *8*, 470–492.
- [4] H. Siebert, U. Woerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *429*, 34–38.
- [5] L. Pačesová, Z. Hauptman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *325*, 325–333.
- [6] J. H. Levy, J. C. Taylor, A. B. Waugh, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 672–674.
- [7] S. W. Peterson, H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 70–76.
- [8] T. Kraft, *Dissertation*, Universität Bonn, 1995.
- [9] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367.
- [10] Fa. Stoe & Cie, CSD V4.10, Darmstadt, 1991.
- [11] J. Rodriguez-Carvajal, *Fullprof*, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), Saclay, 1995.