

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, $Z = 8$, $V = 3743.5(5)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.47$ g cm⁻³, $\mu = 0.592$ 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: orthorhombisch, Raumgruppe $Cmc2_1$ (Nr. 36), $a = 14.174(1)$, $b = 17.914(2)$, $c = 15.001(2)$ Å, $Z = 8$, $V = 3808.9(7)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.51$ g cm⁻³, $\mu = 0.653$ 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: orthorhombisch, Raumgruppe $Cmc2_1$ (Nr. 36), $a = 13.7717(8)$, $b = 18.305(1)$, $c = 15.203(1)$ Å, $Z = 8$, $V = 3832.7(5)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.43$ g cm⁻³, $\mu = 0.511$ 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, $\beta = 92.043(9)^\circ$, $Z = 8$, $V = 3977(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.40$ g cm⁻³, $\mu = 0.493$ 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 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[®]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] ¹H-NMR-Spektren wurden in CD₃NO₂ 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)₂]²⁺-Ionen sollten stärkere Komplexe mit Arenen bilden, da sie gegenüber Reduktionen viel anfälliger sind als [CpFe(aren)]⁺-Ionen. Das Redoxpotential von [Fe(mesitylen)₂]²⁺ beträgt $E_1^0 = -0.06$ V [9], das von [CpFe(mesitylen)]⁺ 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, HIO₄, 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, H₅IO₆, von dieser durch Kantenverknüpfung der IO₆-Oktaeder ableitbare Oligomere, H_{6+n}I_{2+n}O_{10+4n}, sowie – als Endglied der Reihe – die polymere Metaperiodsäure, HIO₄.^[1] Abgesehen von H₅IO₆, dessen Kristallstruktur einschließlich der Wasserstoffpositionen gut belegt ist,^[2] 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,^[3] während bei HIO₄ und H₇I₃O₁₄ aus Raman-Spektren auf das Vorliegen polymerer bzw. trimerer Ketten *trans*-kantenverknüpfter IO₆-Oktaeder geschlossen wurde.^[4] Versuche zur Züchtung von Einkristallen von HIO₄ scheiterten bislang vor allem daran, daß unter Normaldruck schon bei 105 °C Sauerstoff und Wasser abgespalten werden.^[5] Die Entwicklung der Pulver-Röntgen- und -Neutronenbeugungsanalyse zu Instrumenten der voraussetzungsreichen Kristallstrukturanalyse hat uns ermutigt, auch die Strukturaufklärung von HIO₄ mit diesen Methoden in Angriff zu nehmen.

Mikrokristallines HIO₄ wurde durch vorsichtige Dehydratisierung von H₅IO₆ in H₂SO₄ 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-

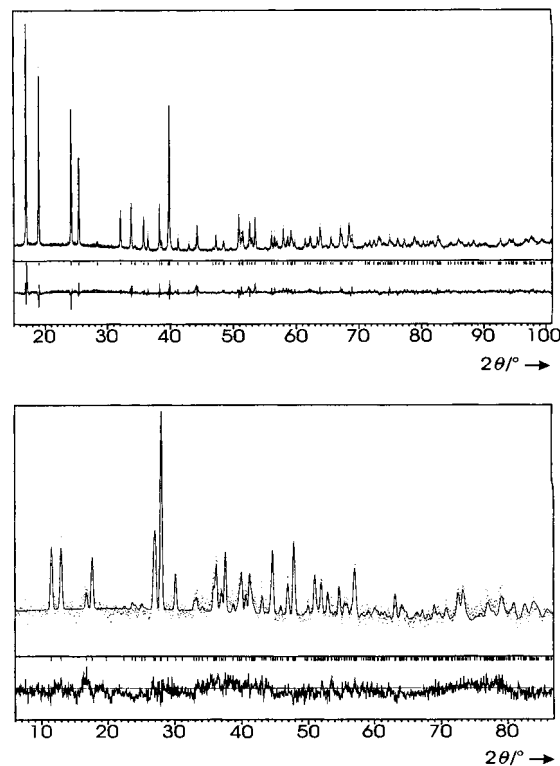


Abb. 1. Beobachtete (Punkte) und berechnete (Linien) Diffraktogramme nebst Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerungen (Röntgendaten oben, Neutronendaten unten); erlaubte Reflexpositionen sind durch Striche gekennzeichnet.

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 HIO₄ eindimensional unendliche Ketten aus verzerrten, untereinander *cis*-kantenverknüpften IO₆-Oktaedern vor (Abb. 2). Die unterschiedlichen I-O-Abstände im IO₆-Oktaeder spiegeln die unterschiedliche kristallchemische Situation der jeweiligen Sauerstoffatome wider (Abb. 3). Die terminalen Sauerstoffatome ha-

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

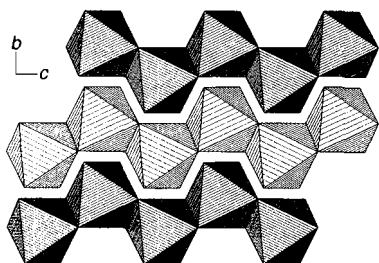
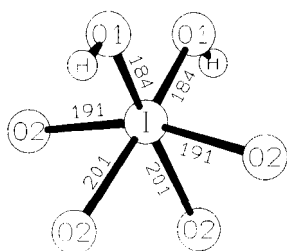
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/735660

[**] 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.

Tabelle 1. Ortsparameter für HIO_4 .

		x	y	z
H [a]	[b]	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 IO_6 -Oktaedern.Abb. 3. 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 strukturelle Parallele zu vielen

Übergangsmetalltetrahalogeniden erstreckt sich auch auf die Anordnung dieser Struktureinheiten zueinander. Bezüglich der I-O-Teilstruktur liegt Isotypie mit Urantetraiodid^[6] 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

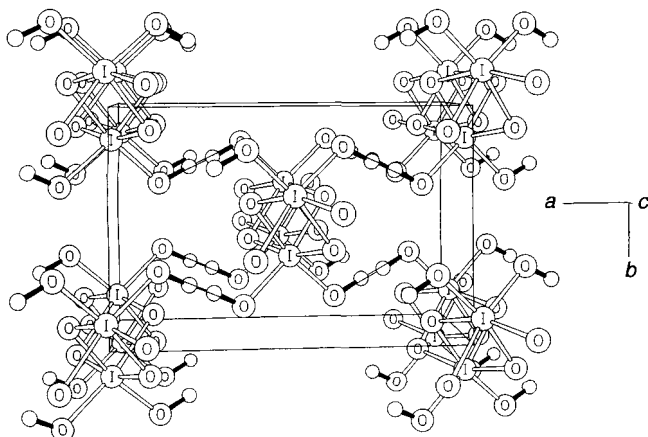


Abb. 4. Verknüpfung der Ketten über Wasserstoffbrücken.

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,^[7] gefunden.

Ein von der HIO_4 -Struktur abgeleitetes Periodat mit polymeren Iod-Sauerstoff-Ketten ist bislang unbekannt. Die Struktur von HIO_4 wirft Fragen bezüglich der Verknüpfung der Iod-Sauerstoff-Polyeder in oligomeren Periodsäuren auf. Die Kristallstruktur von $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$ zeigt allerdings keine neue Verknüpfung, da es im Festkörper gemäß $\text{H}_5\text{IO}_6 \cdot 2\text{HIO}_4$ als Cokristall aus Ortho- und Metaperiodsäure vorliegt.^[8]

Experimentelles

Darstellung: Bei 50°C wird eine Lösung von 3 g H_2IO_6 in 40 g konz. H_2SO_4 unter Feuchtheitsausschluß 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. H_2SO_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, $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -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 Auslöschungen zu Cc (Nr. 9) und $C2/c$ (Nr. 15). Durch Anwendung direkter Methoden [10] konnten sämtliche Iod- und Sauerstoffpositionen in beiden Raumgruppen gefunden werden, eine kristallchemische Überlegung gefunden. Zur Überprüfung des Befundes wurden optimierte Strukturmodelle in $C2/c$ (H fehlgeordnet) und Cc (keine H-Fehlordnung) auf der Basis von Neutronenbeugungsdaten (λ 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, $R = 0.0185$, $R_w = 0.336$, $R_F = 0.210$) [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.