

Die Kristallstruktur von Kaliumhexajodatogermanat (IV)

VON FRIDOLIN SCHELLHAAS, HANS HARTL UND ROMAN FRYDRYCH

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Fabeckstrasse 34/36, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 5. April 1972)

$K_2Ge(IO_3)_6$ crystallizes in space group $R\bar{3}$ with $a = 7.472 \text{ \AA}$, $\alpha = 96.68^\circ$, $Z = 1$. The crystal structure has been determined from three-dimensional single-crystal X-ray data collected on a four circle diffractometer. Using 531 crystallographically independent observed reflexions, the structure was refined to $R = 4.0\%$. The germanium atoms are surrounded by six oxygen atoms at the corners of a regular octahedron. Each iodine atom has three oxygen neighbours at 1.79_6 , 1.80_1 and 1.86_1 \AA and three others at 2.50 – 2.98 \AA , which form a much distorted octahedron. An interesting feature of the structure is that there are two potassium atoms in a tube of 18 oxygens. Each of the potassium atoms is coordinated to nine oxygen atoms at 2.79 – 2.98 \AA and to three others at 3.61 \AA .

Einleitung

Über die Strukturen der Alkalihexajodatometallate(IV) ist bisher noch wenig bekannt. Lediglich Dasent & Waddington (1960) haben bei IR-spektroskopischen Untersuchungen komplexer Jodate festgestellt, dass die drei Jodatsauerstoffatome nicht gleichwertig sind, sondern dass die Baugruppe $-O-IO_2$ auftritt, während im $Ce(IO_3)_4$ und im $Zr(IO_3)_4$, deren Strukturen von Cromer & Larson (1956) bzw. Larson & Cromer (1961) beschrieben wurden, die Gruppierung $\begin{array}{c} -O \\ \diagup \\ -O \end{array} I-O$ auftritt. Dabei sind jeweils zwei Sauerstoffatome einer Jodatgruppe an das Metallatom gebunden. Aus der Reihe der isomorphen Alkalihexajodatometallate(IV) $M_2^{II}M^{IV}(IO_3)_6$ mit $M^{IV} = Pb, Sn, Ge, Mn, Zr, Ti$ wurde das $K_2Ge(IO_3)_6$ zur Kristallstrukturaufklärung ausgewählt, da nur von dieser Substanz genügend grosse Einkristalle zu erhalten waren.

Experimentelles

$K_2Ge(IO_3)_6$ wurde durch Zufügen einer salpetersauren Lösung von HIO_3 und KNO_3 zu einer äquivalenten Menge von frisch gefälltem $GeO_2 \cdot aq.$ dargestellt (Frydrych, 1969). Nach eintägigem Stehen wurde vom feinkristallinen Niederschlag (Kugelkristalle) dekantiert. Nach mehrwöchigem Stehen bildeten sich in der klaren Lösung farblose, rhomboederförmige Kristalle. Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen, die mit $Mo K\alpha$ -Strahlung bei Drehung um verschiedene Achsen angefertigt wurden, ergaben eine rhomboedrische Elementarzelle. Von den möglichen Raumgruppen – systematische Auslöschungen waren nicht zu beobachten – erwies sich im Verlauf der Strukturaufklärung die Raumgruppe $R\bar{3}$ als richtig. Zur genauen Bestimmung der Zellparameter wurden Guinieraufnahmen ($Cu K\alpha_1$ -Strahlung, Eichsubstanz Si) angefertigt. 45 ausgewählte Reflexe, die mit den vorläufigen Parametern eindeutig zu indizieren waren,

wurden zu einer Verfeinerung der Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate verwendet. Dabei ergaben sich folgende Werte:

$$a = (7,472 \pm 0,001) \text{ \AA}, \quad \alpha = (96,68 \pm 0,01)^\circ,$$

$V = 407,9 \text{ \AA}^3$ und $Z = 1$ (rhomboedrische Aufstellung) bzw.

$$a = (11,164 \pm 0,001) \text{ \AA}, \quad c = (11,336 \pm 0,001) \text{ \AA}$$

$$V = 1223,6 \text{ \AA}^3 \text{ und } Z = 3 \text{ (trigonale Aufstellung).}$$

Sämtliche folgenden Angaben beziehen sich auf diese trigonale Aufstellung.

Die pyknometrische Dichtebestimmung ergab $d = 4,78 \text{ g.cm}^{-3}$. Dieser Wert zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem aus den Rauminkrementen nach Biltz (1934) abgeschätzten Wert von $d = 4,8 \text{ g.cm}^{-3}$. Unter Annahme von drei Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt die röntgenographisch ermittelte Dichte $d = 4,88 \text{ g.cm}^{-3}$.

Obwohl der lineare Absorptionskoeffizient der Substanz für $Mo K\alpha$ -Strahlung mit $\mu = 140,7 \text{ cm}^{-1}$ relativ hoch ist, wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet, da der für Intensitätsmessungen benutzte Einkristall, ein Rhomboeder mit dem Winkel $\alpha = 96,7^\circ$ und der Kantenlänge $x = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, sehr klein war. Die Intensitätsmessungen wurden auf einem lochstreifengesteuerten Vierkreisdiffraktometer (Fa. Siemens) nach der Methode der sogenannten Fünfwertmessung ($\theta/2\theta$ -Betrieb) durchgeführt. Es wurde $Mo K\alpha$ -Strahlung mit einem Zr-Filter verwendet, als Detektor diente ein Szintillationszählrohr mit Diskriminator. Von den im Beugungswinkelbereich $2\theta \leq 54^\circ$ ($\sin \theta/\lambda \leq 0,64 \text{ \AA}^{-1}$) vermessenen 1700 Reflexen waren 602 voneinander unabhängig. Die Intensitäten der kristallographisch gleichwertigen Reflexe zeigten eine sehr gute Übereinstimmung. Von den kristallographisch unabhängigen Reflexen lagen 71 unterhalb der Wahrnehmbarkeitsgrenze, d.h. die gemessenen Intensitäten I waren geringer als die Fehler σ_I . Diesen Re-

Tabelle 3. Zusammenstellung der äquivalenten Punktlagen der Raumgruppe $R\bar{3}$

Die Nummern geben die Symmetriebeziehungen in der Atomabstandstabelle an, mit der das betreffende Atom aus der Lage x, y, z erzeugt werden kann.

Nr.	x	y	z
1	x	y	z
2	$-y$	$x-y$	z
3	$y-x$	$-x$	z
4	$x+\frac{1}{3}$	$y+\frac{2}{3}$	$z+\frac{2}{3}$
5	$-y+\frac{1}{3}$	$x-y+\frac{2}{3}$	$z+\frac{2}{3}$
6	$y-x+\frac{1}{3}$	$-x+\frac{2}{3}$	$z+\frac{2}{3}$
7	$x+\frac{2}{3}$	$y+\frac{1}{3}$	$z+\frac{1}{3}$
8	$-y+\frac{2}{3}$	$x-y+\frac{1}{3}$	$z+\frac{1}{3}$
9	$y-x+\frac{2}{3}$	$-x+\frac{1}{3}$	$z+\frac{1}{3}$
10	$-x$	$-y$	$-z$
11	y	$y-x$	$-z$
12	$x-y$	x	$-z$
13	$-x+\frac{2}{3}$	$-y+\frac{1}{3}$	$-z+\frac{1}{3}$
14	$y+\frac{2}{3}$	$y-x+\frac{1}{3}$	$-z+\frac{1}{3}$
15	$x-y+\frac{2}{3}$	$x+\frac{1}{3}$	$-z+\frac{1}{3}$
16	$-x+\frac{1}{3}$	$-y+\frac{2}{3}$	$-z+\frac{2}{3}$
17	$y+\frac{1}{3}$	$y-x+\frac{2}{3}$	$-z+\frac{2}{3}$
18	$x-y+\frac{1}{3}$	$x+\frac{2}{3}$	$-z+\frac{2}{3}$

Strukturdiskussion

Fig. 1 zeigt eine Projektion der Struktur von $K_2Ge(IO_3)_6$ parallel zu $[001]$. Die wichtigsten Atom-

abstände und Bindungswinkel sind in den Tabellen 5 und 6 aufgeführt. Das Germaniumatom ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen aus sechs verschiedenen Jodatgruppen umgeben (Fig. 2). Der Germanium-Sauerstoff-Abstand von $1,90_1 \text{ \AA}$ stimmt gut mit dem Abstand von $1,88_6 \text{ \AA}$ überein, der im $K_2Ge_4O_9$ für das oktaedrisch koordinierte Germanium gefunden wurde (Völlenke & Wittmann, 1971). Die Struktur des $K_2Ge(IO_3)_6$ und damit die Strukturen der isomorphen Reihe $M_2^{II}M^{IV}(IO_3)_6$ unterscheiden sich in der Koordination des vierwertigen Zentralatoms prinzipiell von $Ce(IO_3)_4 \cdot H_2O$ (Ibers, 1955), $Ce(IO_3)_4$ (Cromer & Larson, 1956) und $Zr(IO_3)_4$ (Larson & Cromer, 1960), in denen das Zentralatom von jeweils acht Sauerstoffatomen aus acht verschiedenen Jodatgruppen in Form eines mehr oder weniger verzerrten Archimedischen Antiprismas koordiniert ist. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass in den letztgenannten Verbindungen jeweils zwei Sauerstoffatome einer Jodatgruppe an die zentralen Metallatome gebunden sind, während in den Alkalihexajodatometallaten(IV) nur ein Sauerstoffatom pro Jodatgruppe an $M(IV)$ gebunden ist. Dies steht im Einklang mit den gefundenen Bindungslängen I-O innerhalb der Jodatgruppen. Der Abstand des an Ge gebundenen Sauerstoffs, O(2), vom Jodatome ist mit $1,86_1 \text{ \AA}$ signifikant länger als die Abstände der beiden

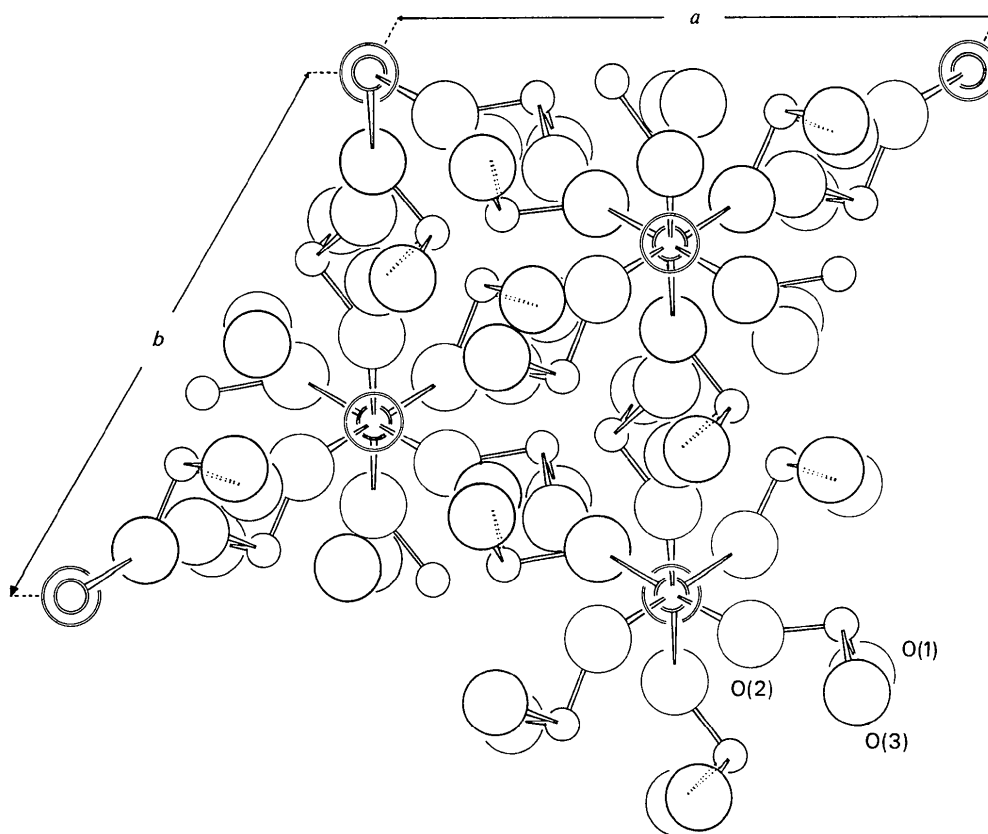


Fig. 1. Eine Projektion der Struktur parallel zu $[001]$. Geordnet nach wachsender Grösse bedeuten die Kreise Jod, Germanium (mit doppelter Strichführung), Kalium (mit doppelter Strichführung) und Sauerstoff.

anderen Sauerstoffatome ($r_{I-O(1)} = 1,79_6$, $r_{I-O(3)} = 1,80_1$ Å). Diese Abweichung von der trigonalen Symmetrie äussert sich sehr stark in den Bindungswinkeln O–I–O innerhalb der IO_3 -Gruppe (Tabelle 6). Neben den drei Sauerstoffatomen der Jodatgruppe besitzt jedes Jodatom noch drei andere Sauerstoffnachbarn in Abständen von $2,49_5$, $2,73_1$ und $2,98_3$ Å, so dass jedes Jodatom verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff umgeben ist. Interessant ist die Koordination des Kaliums. Jedes Kalium hat neun nächste Sauerstoffnachbarn, davon je drei in Abständen von $2,78_5$ Å, $2,96_7$ Å und $2,97_7$ Å und drei weitere in einer Entfernung von $3,60_9$ Å (Tabelle 5). Je zwei Kaliumatome, die $3,90_2$ Å voneinander entfernt sind, werden von insgesamt 18 Sauerstoffatomen 'schlauchartig' umgeben, wobei sechs Sauerstoffe beide Kaliumatome gleichzeitig koordinieren (vgl. Fig. 3).

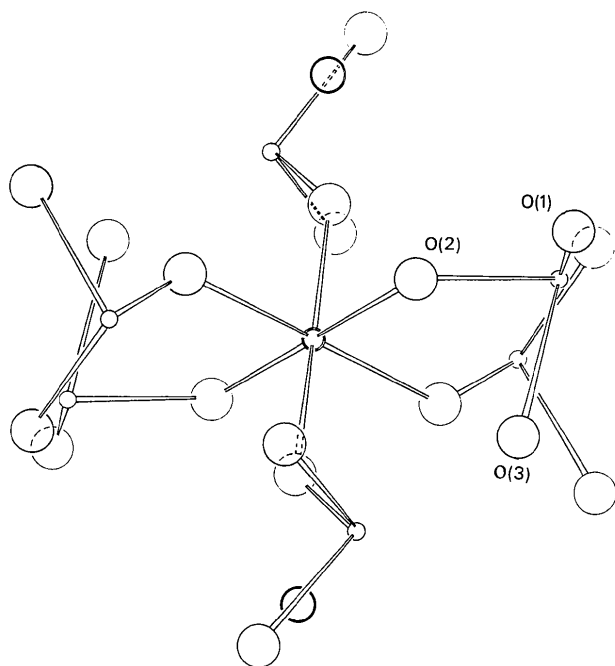


Fig. 2. Perspektivische Darstellung der Anordnung der sechs Jodatgruppen um das Germaniumatom. Nach wachsender Grösse geordnet bedeuten die Kreise Jod, Germanium (mit doppelter Strichführung), Kalium (mit doppelter Strichführung) und Sauerstoff.

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren der Schweratome

Der Temperaturfaktor T mit den Grössen B_{ij} (Å²) lautet:

$$T = \exp \left[-\frac{1}{2} (B_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + B_{22} \cdot k^2 \cdot b^{*2} + B_{33} \cdot l^2 \cdot c^{*2} + B_{12} \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* + B_{13} \cdot h \cdot l \cdot a^* \cdot c^* + B_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*) \right]$$

Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
I	0,636 (23)	0,583 (23)	1,028 (23)	0,280 (20)	0,096 (19)	0,044 (19)
Ge	0,336 (57)	0,336 (57)	0,848 (98)	0,168 (28)	0,0	0,0
K	1,23 (11)	1,23 (11)	1,99 (19)	0,615 (54)	0,0	0,0

Da Kalium und Germanium auf speziellen Lagen sitzen, müssen aus Symmetriegründen $B_{11} = B_{22} = 2B_{12}$ und $B_{13} = B_{23} = 0$ sein.

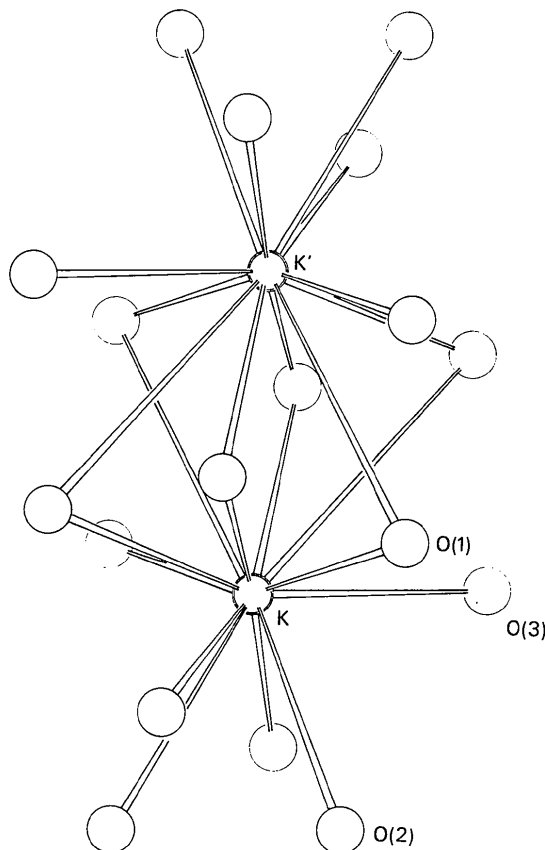


Fig. 3. Perspektivische Darstellung der Sauerstoffhülle der beiden Kaliumatome. Die Kaliumatome sind durch doppelte Strichführung gekennzeichnet.

Tabelle 5. Atomabstände

Atom 1	Atom 2	Abstand (Å)	Fehler (Å)	Punktlage* (Atom 2)
Ge	O(2)	1,901	0,008	1, 2, 3, 10, 11, 12
Ge	J	3,433	0,001	1, 2, 3, 10, 11, 12
Ge	K	3,717	0,005	1, 10
J	O(1)	1,796	0,008	1
J	O(2)	1,861	0,010	1
J	O(3)	1,801	0,007	1
J	O(1)	2,495	0,010	15
J	O(3)	2,731	0,007	8
J	O(3)	2,983	0,008	11
K	O(1)	2,967	0,009	16, 17, 18
K	O(2)	2,977	0,009	1, 2, 3
K	O(3)	2,785	0,008	7, 8, 9
K'	O(1)	3,609	0,010	16, 17, 18
K	K	3,902	0,007	10

K' befindet sich in der Punktlage 10.

* Vgl. Tabelle 3.

Tabelle 6. Winkel innerhalb einer Jodatgruppe

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel(°)	Fehler(°)
O(1)	O(2)	O(3)	63,0	0,3
O(2)	O(1)	O(3)	59,5	0,3
O(1)	O(3)	O(2)	57,5	0,3
O(1)	J	O(2)	92,8	0,4
O(1)	J	O(3)	102,2	0,3
O(2)	J	O(3)	95,3	0,4

Die Packungsdichte im $K_2Ge(IO_3)_6$ ist typisch für Jodatstrukturen. Die Raumerfüllung beträgt ca. 51% gegenüber 74% in einer dichtesten Sauerstoffpackung.

Die für die Steuerung und Auswertung der Diffraktometermessungen notwendigen Programme stellte uns dankenswerterweise Herr Professor Dr G. Ruban zur Verfügung. Die übrigen Rechnungen wurden mit Programmen des Systems X-ray 63 (*X-ray Handbook*, 1965) am DRZ in Darmstadt durchgeführt.

Herrn Professor Dr K. Plieth danken wir sehr herzlich dafür, dass er uns Messzeit am Vierkreisdiffraktometer des Instituts für Kristallografie (FU Berlin) ein-

geräumt hat, den Herrn Dr W. Dreissig und Dr P. Luger schulden wir Dank für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Messungen und Rechnungen.

Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung der Untersuchungen.

Literatur

- BILTZ, W. (1934). *Raumchemie der festen Stoffe*. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft.
- CROMER, D. T. & LARSON, A. C. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 1015.
- DASENT, W. E. & WADDINGTON, T. C. (1960). *J. Chem. Soc.* p. 2429.
- FRYDRYCH, R. (1969). Habilitationsschrift, Freie Universität, Berlin.
- IBERS, J. A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 225.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. pp. 160–165, 202–216. Birmingham: Kynoch Press.
- LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 128.
- VÖLLENKE, H. & WITTMANN, A. (1971). *mh. Chem.* **102**, 1245.
- X-ray Handbook* (1965). Departments of Chemistry at the Univ. of Washington and Univ. of Maryland.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 2838

The Crystal Structure of a Seco Steroid

BY C. S. YOO, J. PLETCHER AND M. SAX

The Department of Crystallography, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa. 15213, U.S.A.

and

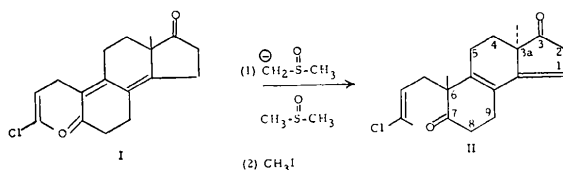
The Biocrystallography Laboratory, Veterans Administration Hospital, Pittsburgh, Pa. 15240, U.S.A.

(Received 28 October 1971 and in revised form 8 May 1972)

The crystal and molecular structure of *d,l*-3a,6-dimethyl-6-(*trans*-3-chlorobut-2-ene-1-yl)-2,4,5,6,8,9-hexahydro-3*H*-benz[e]indene-3,7-(3a*H*)-dione ($C_{19}H_{23}O_2Cl$), II, has been determined from X-ray diffraction data in order to establish the geometrical isomerism of the molecule. The space group is monoclinic, $P2_1/c$, with four molecules in a unit cell of dimensions: $a=10.091$ (3), $b=11.515$ (3), $c=14.709$ (4) Å, $\beta=92.54$ (4)°. The intensities of 2912 reflections were measured on a four-circle automated diffractometer using Cu $K\alpha$ radiation. The structure was refined by the anisotropic least-squares method to a final R value on F of 0.081 computed with all of the structure factor data. The results of the crystal structure analysis show that two methyl groups are in the *trans* configuration. The conjugated double bond in the fused ring system confers an approximately coplanar arrangement on nine of the thirteen atoms in the rings.

Introduction

Compound II was prepared *via* base-induced methylation of dione I (Danishefsky *et al.*, 1972).



The relative stereochemical arrangement of the methyl groups at carbons (3a) and (6) was crucial to the possibility of subsequent use of II in the elaboration of steroids. The crystal structure of II was examined in order to determine whether these methyl groups are *cis* or *trans* with respect to the plane of the fused rings. This, in turn, had further significance with respect to the problem of the stereochemistry of methylation of extended enolates derived from dienones such as I. Another reason for examining the three-dimensional structure of II was the possibility of assessing the con-