

Die Kristallstruktur von Zinkhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat

VON STEFAN ZLOCZYSTI, HANS HARTL UND ROMAN FRYDRYCH

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

(Eingegangen am 3. April 1975; angenommen am 10. Juli 1975)

$\text{Zn}[\text{Pb}(\text{IO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the space group $P\bar{1}$ with $a=6.905$ (7), $b=7.285$ (6), $c=10.976$ (9) Å, $\alpha=97.2$ (1)°, $\beta=104.15$ (8)°, $\gamma=88.11$ (8)°, $Z=1$. The intensities were collected on a four-circle diffractometer and corrected for absorption. The crystal structure was determined by the heavy-atom method. Refinement by the least-squares method with anisotropic temperature factors for the heavy atoms (Pb, I, Zn) and isotropic temperature factors for the O atoms converged at $R=4.9\%$. The Pb atoms are surrounded by six O atoms belonging to the six $-\text{O}-\text{IO}_2$ groups. The O atoms form a distorted octahedron; in particular the distance Pb–O(4) is very short (2.070 Å). The I atoms are also surrounded by six O atoms but the octahedron is very distorted. For each I atom there are three I–O distances between 1.766 and 1.898 Å and three more between 2.546 and 3.083 Å. An interesting feature of the structure is the coordination of the Zn atoms. There is no $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ octahedron but instead an octahedron formed by four water molecules and two O atoms of the iodate groups. The other water molecules are embedded in the structure as real structure water. All parts of the structure are linked together by hydrogen bonds.

Einleitung

Die ersten Vertreter der Hexajodatometallate(IV), die Hexajodatomanganate(IV), wurden schon 1899 (Berg) dargestellt. Neuere Arbeiten ergaben, dass die Alkali-hexajodatometallate(IV), $M_2^I[M^{IV}(\text{JO}_3)_6]$ für $M^{IV} = \text{Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Mn, Pt}$ und $M^I = \text{K, NH}_4, \text{Rb, Cs}$ sämtlich isomorph mischbar sind (Frydrych, 1969). Die Ermittlung der Kristallstruktur eines Vertreters dieser Verbindungsgruppe gelang kürzlich am Beispiel des $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{JO}_3)_6]$ (Schellhaas, Hartl & Frydrych, 1972).

Neben den Alkaliverbindungen konnten von den Hexajodatoplumbaten(IV) auch Komplexsalze mit zweiwertigen Kationen dargestellt werden (Frydrych 1967, 1969). Dabei kristallisieren die Vertreter des Typs $M^{II}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$ ($M^{II} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, Hg}$) wasserfrei, während das Zink- und das damit isomorphe Magnesiumsalz bisher nur als Hexahydrat erhalten wurden. Für die Kristallstrukturaufklärung wurde das $\text{Zn}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ herangezogen, weil davon genügend grosse Einkristalle erhalten werden konnten.

Experimentelles

Zur Darstellung von kristallinem $\text{Zn}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden 5 mmol Blei(IV)-acetat in 40 ml Eisessig gelöst und unter Rühren in 60 ml einer 0,5 molaren Jodsäurelösung eingetragen (Zloczyski, 1974). Die entstehende Lösung von Hexajodatoblei(IV)-säure wird mit 5 mmol Zinknitrat (in 60 ml Eisessig und 40 ml Wasser) versetzt. Das Produkt fällt spontan amorph aus und kristallisiert allmählich beim Stehen bei Raumtemperatur. Dabei wird die Probe im Dunkeln aufbewahrt, um Reduktion des Blei(IV) zu vermeiden. Nach ca. drei Tagen werden die amorphen Anteile durch

mehrfaches Aufwirbeln mit halbkonz. Essigsäure und Dekantieren vom Kristallinen abgetrennt, die Kristalle abgesaugt, mit Methanol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Die auf diesem Wege zugänglichen Kristalle sind häufig verwachsen und sehr klein, jedoch führen längere Kristallisationszeiten nicht zur Vergrößerung der Kristallite sondern zu allmählicher reduktiver Zersetzung. Der zu den Intensitätsmessungen verwendete Einkristall hatte die Abmessungen: $0,21 \times 0,05 \times 0,03$ mm.

Aus Präzessions-, Drehkristall- und Weissenberg-aufnahmen, die mit Mo $K\alpha$ -Strahlung (Zr-Filter) angefertigt wurden, ergab sich eine triklin Elementarzelle. Zur genauen Bestimmung der Zellkonstanten wurden die vorläufigen Werte auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED der Fa. Siemens) überprüft und zusätzlich einer Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unterzogen. Die Beugungswinkel für diese Verfeinerung wurden Guinieraufnahmen (Cu $K\alpha_1$ -Strahlung, Eichsubstanz Si) entnommen. Die Dichte wurde pykno-

Tabelle 1. Kristalldaten

$\text{Zn}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	M. W. 1430,15
Kristallsystem:	$V=531,15 \text{ \AA}^3$
triklin	$Z=1$
Raumgruppe: $P\bar{1}$	Dichte (pyknometrisch)
$a=6,905$ (7) Å	$d=4,35 \text{ g cm}^{-3}$
$b=7,285$ (6)	Dichte (abgeschätzt)
$c=10,976$ (9)	$d=4,4$
$\alpha=97,2$ (1)°	Dichte (berechnet) $d=4,46$
$\beta=104,15$ (8)	$\mu=178,4 \text{ cm}^{-1}$ (Mo $K\alpha$)
$\gamma=88,11$ (8)	$F(000)=634$
	2 θ -Messbereich: $4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$

metrisch in Bromoform ermittelt und ausserdem nach den von Biltz (1934) angegebenen Volumeninkrementen abgeschätzt. Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die Intensitätsmessungen wurden auf einem lochstreifengesteuerten Vierkreisdiffraktometer (Fa. Siemens) nach der Methode der sogenannten Fünfwertmessung ($\theta/2\theta$ -Betrieb) durchgeführt (Mo $K\alpha$ -Strahlung, Zr-Filter, Szintillationszählrohr mit Diskriminator). Es wurden 2585 Reflexe vermessen, von denen 2299 kristallographisch unabhängig sind. Die Intensitäten von 318 der kristallographisch unabhängigen Reflexe waren geringer als ihre Fehler σ_I . Diese Reflexe wurden als unbeobachtet eingestuft. Als relative Intensität I wurden ihnen die Beträge der Fehler σ_I zugeordnet, wobei zum statistischen Fehler der Gesamtzählrate noch ein Zusatzglied (3% der Reflexintensität) addiert wird:

$$\sigma_I = [(N_r + N_u) + 0,03^2 I^2]^{1/2}$$

$N_r + N_u$: Gesamtzählrate von Reflex und Untergrund, I : Nettoflexintensität.

Wegen der starken Absorption der Substanz (Tabelle 1) wurden die gemessenen Reflexintensitäten nach dem von Burnham (1966) angegebenen Verfahren korrigiert. Die damit berechneten Transmissionsfaktoren lagen zwischen 0,41 und 0,56.

Strukturbestimmung

Die Strukturbestimmung erfolgte nach der Schweratommethode. Die Atome Blei und Zink besetzen spezielle Lagen in den Symmetriezentren 0,0,0 bzw. $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$, während die Jodatome allgemeine zweizählige Punktlagen einnehmen. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit zunächst isotropen und dann anisotropen Temperaturfaktoren erbrachte für das Schweratommodell (Pb, J, Zn) einen Zuverlässigkeitsindex von $R = 13,3\%$, wobei $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_c|$ ist.

Zur Berechnung einer Differenzfouriersynthese wurden für J^0 und O^- die Atomformfaktorkurven der *International Tables for X-ray Crystallography* (1962), für Pb^{4+} und Zn^{2+} die Werte von Cromer & Waber (1965) herangezogen. Die anomale Dispersion der Schweratome wurde berücksichtigt (Dauben & Templeton, 1965). Aus der Differenzfouriersynthese konnten die Lagen der zwölf Sauerstoffatome der asymmetrischen Einheit eindeutig entnommen werden. Eine Verfeinerung aller Ortsparameter (ohne die speziellen Lagen) mit isotropen Temperaturfaktoren für die Sauerstoffatome ergab einen abschliessenden R -Wert von 4,9%. Für eine Minimalisierung von $\sum w(F_o - F_c)^2$ wurden die Reflexe mit $w = 1/\sigma_F^2$ gewichtet, wobei sich der Fehler σ_F des beobachteten Strukturformfaktors aus dem Fehler σ_I der gemessenen Intensität ableitet:

Tabelle 2. *Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome*

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die beiden letzten Stellen der Daten.

	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$
Pb	0,0	0,0	0,0	
J(1)	0,96284 (14)	0,94443 (14)	0,32608 (08)	
J(2)	0,03176 (15)	0,44828 (15)	0,17644 (09)	
J(3)	0,51989 (15)	0,25823 (15)	0,00117 (09)	
O(1)	0,8299 (15)	0,9623 (15)	0,5503 (10)	1,58 (20)
O(2)	0,0093 (16)	0,2967 (16)	0,6522 (11)	1,77 (21)
O(3)	0,9127 (16)	0,0622 (15)	0,8042 (10)	1,49 (20)
O(4)	0,0930 (16)	0,2723 (16)	0,0482 (11)	1,84 (21)
O(5)	0,8588 (19)	0,3120 (17)	0,2246 (12)	2,58 (24)
O(6)	0,2530 (17)	0,4119 (16)	0,2921 (12)	2,34 (23)
O(7)	0,3177 (16)	0,9428 (15)	0,0134 (10)	1,76 (21)
O(8)	0,3163 (16)	0,5710 (15)	0,0253 (11)	1,74 (21)
O(9)	0,6467 (16)	0,7730 (15)	0,1543 (11)	1,87 (21)
O(10)	0,5364 (18)	0,1604 (18)	0,3644 (12)	2,48 (24)
O(11)	0,4823 (17)	0,7740 (17)	0,3660 (12)	2,38 (24)
O(12)	0,7191 (20)	0,4850 (19)	0,4525 (13)	3,24 (28)
Zn	0,5	0,0	0,5	

Tabelle 3. *Anisotrope Temperaturfaktoren der Schweratome*

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten beiden Stellen der Daten. Für den anisotropen Temperaturfaktor T eines Atoms, basierend auf $B_{ij} (\text{\AA}^2)$ gilt:

$$T = \exp [-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}kha^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)].$$

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Pb	0,976 (34)	1,32 (20)	0,770 (33)	-0,142 (27)	0,209 (26)	0,006 (27)
J(1)	1,298 (40)	1,53 (20)	0,807 (37)	0,058 (31)	0,206 (30)	-0,036 (25)
J(2)	1,640 (43)	1,27 (20)	0,994 (39)	0,057 (32)	0,304 (32)	0,040 (31)
J(3)	1,108 (39)	1,29 (20)	1,046 (38)	-0,040 (31)	0,225 (30)	-0,005 (30)
Zn	1,72 (12)	1,57 (24)	0,94 (11)	-0,014 (94)	0,540 (91)	-0,045 (93)

$\sigma_F = kF_o\sigma_I/2I$, k = Skalierungsfaktor. Der gewichtete R -Wert $R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$ ergab sich damit zu $R_w = 5,2\%$. Das Strukturmodell erfuhr durch diese Minimalisierung keine Veränderungen, wie auch eine

Tabelle 4. Thermische Schwingungsellipsoide der Schweratome

Die ersten drei Zeilen enthalten die Eigenwerte r_i der Ellipsoidhauptachsen (r = Wurzel aus dem mittleren Amplitudenquadrat in Å). Die folgenden Zeilen geben die Winkel (auf ganze Zahlen gerundet) zwischen den Hauptachsen r_i und den Achsen eines orthogonalen Bezugssystems e_i an. Die folgenden Vektorbeziehungen beschreiben die Lage der orthogonalen zu den triklinen Achsen der Zelle:

	$e_1 a$	$e_2 b^*$	$e_3 a \times b^*$		
	Pb	Zn	J(1)	J(2)	J(3)
r_1	0,097	0,102	0,101	0,111	0,112
r_2	0,108	0,141	0,128	0,128	0,118
r_3	0,134	0,149	0,142	0,146	0,133
r_1e_1	104	111	92	97	89
r_1e_2	103	95	95	106	111
r_1e_3	20	22	6	18	21
r_2e_1	152	93	159	81	161
r_2e_2	110	6	111	19	108
r_2e_3	108	86	94	73	96
r_3e_1	67	22	69	11	71
r_3e_2	156	88	158	101	152
r_3e_3	97	68	94	86	110

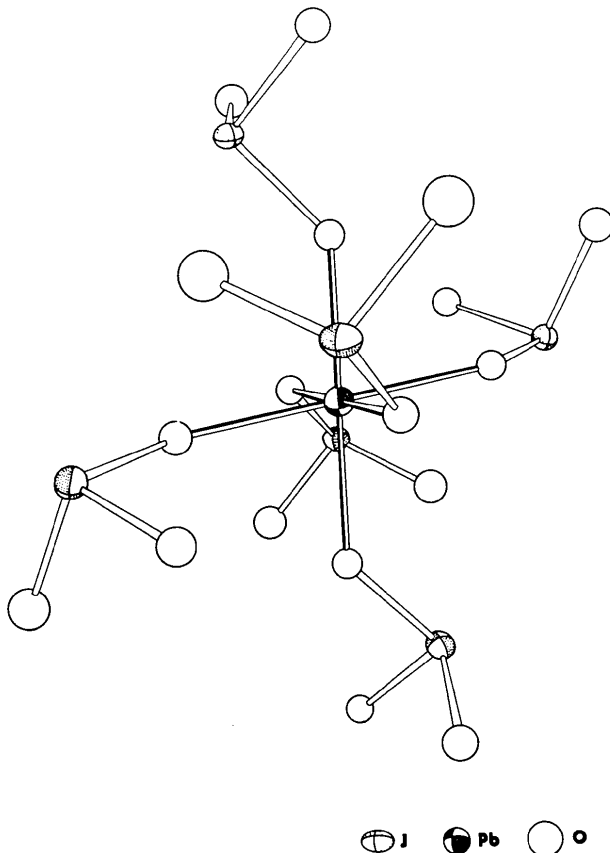


Fig. 1. Oktaedrische Anordnung der Jodatgruppen um ein Bleiatom.

abschliessend durchgeführte isotrope Extinktionskorrektur ohne Einfluss auf die Lageparameter blieb. Eine zusätzliche Überprüfung der Zentrosymmetrie des Strukturmodells durch eine Verfeinerung auf der Basis einer nichtzentrosymmetrischen Elementarzelle erbrachte keinen signifikant verbesserten R -Wert (Hamilton, 1965).

Die fraktionellen Atomkoordinaten aller Atome der asymmetrischen Einheit und die isotropen Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Tabelle 3 gibt die anisotropen Temperaturfaktoren der Schweratome an. Die Eigenwerte der thermischen Schwingungsellipsoide der Schweratome sind in Tabelle 4 aufgeführt. Zusätzlich werden die Winkel zwischen den Hauptachsen der Schwingungsellipsoide und einem orthogonalen Bezugssystem angegeben und damit die Richtungen der grössten bzw. kleinsten Schwingungsamplituden beschrieben. Alle Schweratome zeigen ihre geringste thermische Schwingung in Richtung der c Achse.*

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Kristallstruktur des $Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$ wird durch die oktaedrischen Koordinationssphären um die Metall- und Jodatome bestimmt. Die Jodatgruppen bilden Schichten parallel zu $[010]$ (Fig. 3), die durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind.

(1) Die Koordinationssphäre der Bleiatome

Das Blei befindet sich im Zentrum eines Oktaeders, das von den sechs Jodatgruppen einer Elementarzelle gebildet wird (Fig. 1). Dabei steuert jede Jodatgruppe ein Sauerstoffatom zur Koordination des Bleis bei. Diese Anordnung steht im Einklang mit der Kristallstruktur der isomorphen Alkalihexajodatometallate(IV) (Schellhaas, Hartl & Frydrych, 1972), deren Zentralatome ebenfalls sechsfach koordiniert sind. Dagegen besteht ein prinzipieller Unterschied zu den Strukturen des $Ce(JO_3)_4$ (Cromer & Larson, 1956) und des $Zr(JO_3)_4$ (Larson & Cromer, 1961), in denen die Jodatgruppen als zweizählige Liganden fungieren und die Metallatome die Koordinationszahl acht betätigen. Die gefundenen Blei-Sauerstoff-Abstände (Tabelle 5) zeigen, dass das Koordinationsoktaeder um das Blei tetragonal gestaucht ist, wobei der kurze Abstand Pb-O (4) mit 2,070 Å besonders auffällig ist. Für das ebenfalls sechsfach koordinierte Blei im β - PbO_2 wurden die Pb-O Abstände zu 2,154 und 2,163 Å bestimmt (Leciejewicz & Padlo, 1962), während der Blei-Sauerstoff-Abstand im α - PbO_2 2,160 Å beträgt (Sasslawski & Tolkatschew, 1952). Der gefundene

* Eine Liste der beobachteten und berechneten Struktur-faktoren ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31267: 17 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Abstand Pb–O (4) ist also signifikant kürzer als in diesen Blei(IV)-oxiden. Schwingungsspektroskopische Messungen, die im Rahmen unserer Untersuchungen am $Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$ und am damit isomorphen $Mg[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$ durchgeführt wurden, ergaben übereinstimmende Banden der symmetrischen Valenzschwingung des Blei-Sauerstoff-Oktaeders. Für das Zinksalz wurden 436 cm^{-1} (IR) und 435 cm^{-1} (Raman), für das Magnesiumsalz 439 cm^{-1} (IR) und 438 cm^{-1} (Raman) gemessen. Bei IR-Untersuchungen am wasserfreien $K_2[Pb(JO_3)_6]$ erhielten Dasent & Waddington (1960) die Blei-Sauerstoff-Bande bei 420 cm^{-1} .

Tabelle 5. Atomabstände (Å) und Winkel (°)

Blei			
Pb–O(3)	2,193 (2)	O(3)–Pb–O(4)	86,0 (5)
Pb–O(4)	2,070 (2)	O(3)–Pb–O(7)	98,8 (5)
Pb–O(7)	2,192 (2)	O(4)–Pb–O(7)	83,8 (5)
Jod(1)			
J(1)–O(1)	1,800 (1)	O(1)–J(1)–O(2)	100,4 (6)
J(1)–O(2)	1,790 (1)	O(1)–J(1)–O(3)	96,6 (6)
J(1)–O(3)	1,831 (1)	O(2)–J(1)–O(3)	97,2 (6)
J(1)–O(1)′	2,821 (2)	O(1)–O(2)–O(3)	59,6 (5)
J(1)–O(5)′	3,020 (2)	O(2)–O(1)–O(3)	59,2 (5)
J(1)–O(9)′	2,732 (2)	O(1)–O(3)–O(2)	61,2 (5)
Jod(2)			
J(2)–O(4)	1,898 (1)	O(4)–J(2)–O(5)	98,2 (7)
J(2)–O(5)	1,796 (1)	O(4)–J(2)–O(6)	95,1 (6)
J(2)–O(6)	1,766 (1)	O(5)–J(2)–O(6)	100,8 (8)
J(2)–O(2)′	2,546 (2)	O(4)–O(5)–O(6)	58,2 (6)
J(2)–O(8)	3,083 (2)	O(5)–O(4)–O(6)	60,2 (6)
J(2)–O(8)′	2,842 (2)	O(4)–O(6)–O(5)	61,6 (6)
Jod(3)			
J(3)–O(7)	1,832 (1)	O(7)–J(3)–O(8)	97,7 (6)
J(3)–O(8)	1,803 (1)	O(7)–J(3)–O(9)	98,8 (6)
J(3)–O(9)	1,799 (1)	O(8)–J(3)–O(9)	99,1 (6)
J(3)–O(7)′	2,761 (2)	O(7)–O(8)–O(9)	60,3 (5)
J(3)–O(8)′	2,651 (2)	O(8)–O(7)–O(9)	59,8 (5)
J(3)–O(5)	2,935 (2)	O(7)–O(9)–O(8)	59,8 (5)
Zink			
Zn–O(1)	2,217 (2)	O(10)–Zn–O(1)	87,1 (6)
Zn–O(10)	2,051 (2)	O(11)–Zn–O(1)	87,9 (6)
Zn–O(11)	2,049 (2)		

Die mit (′) bezeichneten Atome besetzen die Punktlagen $-x, -y, -z$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen der Daten.

(2) Jodatgruppen

Die Jodatgruppen sind tetraedrisch gebaut. Die Jod-Sauerstoff-Abstände innerhalb dieser Gruppen (Tabelle 5) bedingen Abweichungen von der trigonalen Symmetrie, die zu Winkelverzerrungen führen. Der jeweils längste Jod-Sauerstoff-Abstand innerhalb einer Jodatgruppe wird bei dem Sauerstoffatom festgestellt, das zur Koordination des Bleis beiträgt. Dabei korrelieren die Blei-Sauerstoff-Abstände mit den entsprechenden Jod-Sauerstoff-Abständen. Dem sehr kurzen Abstand Pb–O (4) (2,070 Å) steht der grosse Abstand J(2)–O(4) (1,898 Å) gegenüber. Dagegen

bewirken die Zinkatome keine Veränderung des Abstandes J(1)–O(1). Deshalb sind die übrigen J–O Abstände praktisch gleich lang und betragen im Mittel 1,792 Å. Für das $K_2[Ge(JO_3)_6]$ (Schellhaas, Hartl & Frydrych, 1972) ergibt sich dieser Mittelwert zu 1,799 Å. Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass die Jodatgruppe in den Hexajodatometallaten(IV) als $-O-JO_2$ Ligand fungiert. Die Anordnung mit einem längeren und zwei kürzeren J–O Abständen wird auch für die Jodsäure, $HOJO_2$, gefunden. Rogers & Helmholz (1941) erhielten 1,89 und 1,805 Å (Mittelwert), während Levy (1956) den langen J–O Abstand zu 1,90 Å und den Mittelwert der kürzeren zu 1,80 Å bestimmte. Die Jod-Sauerstoff-Abstände zeigen, dass die Jodatome neben den drei Sauerstoffatomen der Jodatgruppe von drei weiteren Sauerstoffatomen in Abständen zwischen 2,546 und 3,083 Å umgeben sind. Damit besitzen die Jodatome eine stark verzerrte oktaedrische Koordination. Dieser Befund steht in Einklang mit vielen Jodatstrukturen, wie $K_2[Ge(JO_3)_6]$ (Schellhaas, Hartl & Frydrych, 1972), $Ce(JO_3)_4 \cdot H_2O$ (Ibers, 1956), $Ca(JO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Morosin, Bergman & Crane, 1973) und $\beta-LiJO_3$ (Schulz, 1973). Die Übereinstimmung der vorliegenden Struktur mit anderen Jodatstrukturen wird auch durch die Packungsdichte der Sauerstoffatome deutlich, die etwa 52% beträgt und damit lockerer ist als bei einer dichtesten Kugelpackung (ca. 74%). Packungsdichten von ca. 50% sind für Jodate typisch:

$Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$	52%	(diese Arbeit)
$Mg[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$	51	(Zloczysti, 1974)
$K_2[Ge(JO_3)_6]$	51	(Schellhaas <i>et al.</i> , 1972)
$Ce(JO_3)_4 \cdot H_2O$	52	(Ibers, 1956)
$Ce(JO_3)_4$	53	(Cromer & Larson, 1956)
$Zr(JO_3)_4$	52	(Larson & Cromer, 1962)
$Ca(JO_3)_2 \cdot 6H_2O$	52	(Morosin <i>et al.</i> , 1973)
$\beta-LiJO_3$	47	(Schulz, 1973)

(3) Zinkatome

Die Zinkatome besetzen spezielle Lagen in den Symmetriezentren von tetragonal verzerrten Oktaedern, die von sechs Sauerstoffatomen gebildet werden. Überraschenderweise liegt jedoch kein Hexaquo-komplex, $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, vor sondern ein Koordinationsoktaeder aus vier planar angeordneten Wassermolekülen und zwei Jodatsauerstoffatomen (Fig. 2). Diese für Hexahydrate ungewöhnliche Anordnung wird bei vielen Tetra- und Pentahydraten festgestellt, wie $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Ribár, Nowacki, Šljukič, Gabela & Matkovič, 1970), $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ (Baur, 1964) oder $[(C_6H_7N_5)Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ (Sletten & Thorstensen, 1974). Diesen und vielen anderen Beispielen ist gemeinsam, dass die Metallatome von vier Aquoliganden und zwei Anionsauerstoffatomen bzw. Stickstoff umgeben sind. Die gefundenen Zink-Sauerstoff-Abstände zu den Wassermolekülen O (10) und O (11) sind sehr kurz (2,049 Å, 2,051 Å), während der Abstand zum Jodatsauerstoff O (1) relativ gross ist (2,217 Å). Für

das $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ betragen die Zn–O Abstände zu den Aquoliganden zwischen 2,06 und 2,17 Å und zu den Nitratsauerstoffatomen 2,11 und 2,13 Å, während im Zink-*p*-Tolyl-sulfonat-hexahydrat, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$ (Hargreaves, 1957), Werte zwischen 2,05 und 2,14 Å festgestellt wurden. Die gefundenen Zn–O Abstände zeigen, dass das Koordinationsoktaeder um das Zink stark gestreckt ist und einer tetragonalen Bipyramide gleicht. Die Abweichungen von der regulären D_{4h} -Symmetrie sind nur gering, wie aus den O–Zn–O Winkeln (Tabelle 5) und den O–O Abständen der Aquoliganden (Tabelle 6) hervorgeht.

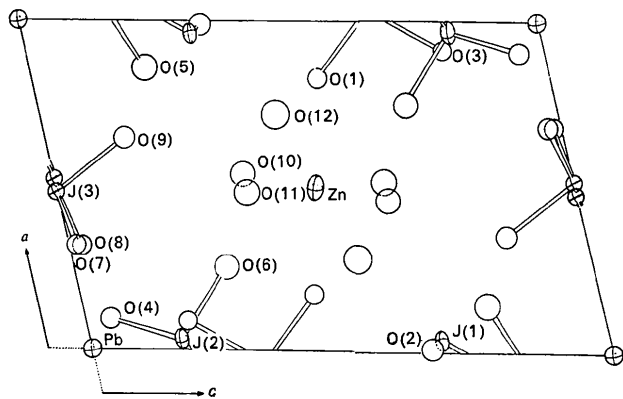


Fig. 2. Projektion der Struktur parallel zu [010].

(4) Wassermoleküle

Neben den bereits beschriebenen Aquoliganden O (10) und O (11) tritt in der Elementarzelle des

Tabelle 6. Abstände (Å) und Winkel (°) zwischen den für Wasserstoffbrücken in Betracht kommenden Sauerstoffatomen

Wassermolekül O(10)			
O(1)–O(10)–O(12)	122,0 (7)	O(10)–O(1)	2,947 (4)
O(1)–O(10)–O(11)	93,6 (6)	O(10)–O(1)′	3,091 (4)
O(6)–O(10)–O(11)	126,4 (7)	O(10)–O(6)	2,693 (4)
O(6)–O(10)–O(11)′	93,3 (7)	O(10)–O(11)	2,839 (4)
O(6)–O(10)–O(12)	75,3 (6)	O(10)–O(11)′	2,958 (4)
		O(10)–O(12)	2,672 (4)
Wassermolekül O(11)			
O(1)–O(11)–O(9)	95,5 (7)	O(11)–O(1)	2,975 (4)
O(1)′–O(11)–O(9)	128,9 (7)	O(11)–O(1)′	3,091 (4)
O(1)′–O(11)–O(6)	102,0 (7)	O(11)–O(6)	3,059 (4)
O(1)′–O(11)–O(12)	103,5 (6)	O(11)–O(9)	2,823 (4)
O(6)–O(11)–O(9)	99,0 (6)	O(11)–O(12)	2,740 (4)
O(6)–O(11)–O(10)′	98,2 (7)		
O(9)–O(11)–O(12)	92,5 (7)		
Wassermolekül O(12)			
O(2)–O(12)–O(5)	98,2 (7)	O(12)–O(2)	3,028 (4)
O(2)′–O(12)–O(6)′	112,5 (7)	O(12)–O(2)′	3,015 (4)
O(2)–O(12)–O(10)	88,5 (7)	O(12)–O(5)	3,022 (4)
O(5)–O(12)–O(11)	104,6 (8)	O(12)–O(6)′	2,777 (4)
O(10)–O(12)–O(11)	113,2 (7)		

Die mit (′) bezeichneten Atome besetzen die Punktlagen $-x, -y, -z$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen der Daten.

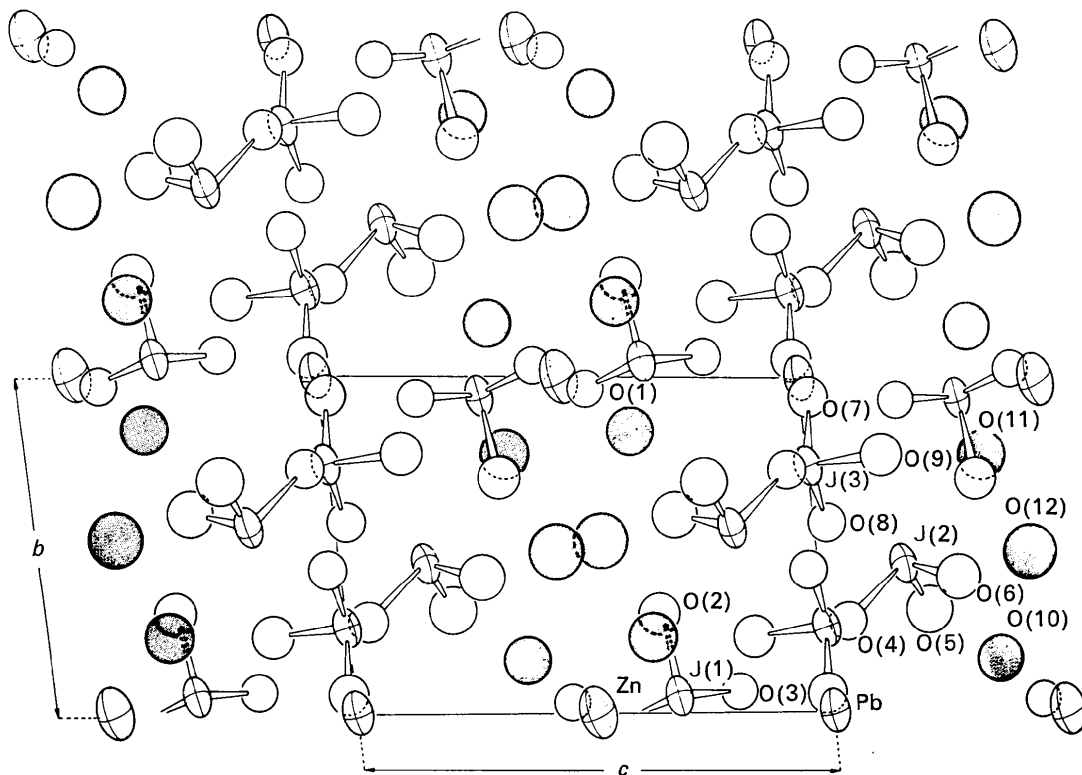


Fig. 3. Projektion der Struktur parallel zu [100]. Die Sauerstoffatome der Wassermoleküle sind schraffiert.

$\text{Zn}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zusätzliches Strukturwasser, O(12), auf, wie dies auch im $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Bacon, 1962) oder im $\text{MgHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ferraris & Franchini-Angela, 1973) gefunden wird. Die IR-Spektren des Zink- und Magnesiumhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrats zeigen die Valenzschwingungen des Wassers bei etwa 3300 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} und bestätigen damit die auf Grund der O–O Abstände erwarteten Wasserstoffbrückenbindungen. Aus den O–O Abständen und O–O–O Winkeln (Tabelle 6) kann eine eindeutige Zuordnung der Brücken und damit der Wasserstofflagen nicht vorgenommen werden. Mit den Annahmen, dass die O–H···O Brücken nur schwach gewinkelt sind (O–O–O Winkel zwischen 80° und 130°), keine gegabelten Brücken vorliegen (Morosin, Bergman & Crane, 1973) und die Aquoliganden nicht untereinander verbrückt sind, kann ein plausibler Vorschlag unterbreitet werden. Danach betätigt der Aquoligand O(10) Brückenbindungen zum Jodatsauerstoff O(1) und zum Strukturwasser O(12) und der Ligand O(11) zum Jodatsauerstoff O(9) und ebenfalls zum O(12). Für das Wassermolekül O(12) bieten sich Brücken zu den Atomen O(2) und O(5) an (Fig. 3) mit O–O Abständen von 3,02 bzw. 3,03 Å. Für diese schwachen Brücken spricht, dass bei thermischer Entwässerung des $\text{Zn}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zwei Mole Wasser bereits unterhalb 100°C abgespalten werden (Frydrych, Zloczysti & Schulz, in Vorbereitung). Die vorgeschlagene tetraedrische Konfiguration des O(12) steht in Einklang mit den Strukturen des $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Bacon, 1962) und des $\text{MgHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ferraris & Franchini-Angela, 1973). Die Wasserstoffbrücken tragen wesentlich zum Zusammenhalt des Gitters bei. Die von den Jodatgruppen gebildeten Schichten parallel zu [010] (Fig. 1) werden durch Wasserstoffbrückenbindungen sowie durch koordinative J–O → Pb und $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}$ Beziehungen miteinander verknüpft. Damit kann das $\text{Zn}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als dreidimensionales Koordinationspolymeres angesprochen werden.

Die Rechnungen zu dieser Strukturuntersuchung wurden am Rechenzentrum der FU Berlin und am GRZ Berlin durchgeführt. Verwendung fanden verschiedene Programme des Systems X-RAY 72 (1972), die Programme *ABSCOR* (Burnham, 1966), *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) und *ORTEP* (Johnson, 1965) sowie Programme zur Steuerung und Auswertung der Diffraktometermessungen.

Wir danken den Herren Professor Dr K. Plieth, Professor Dr G. Ruban, Dr P. Luger und Dipl.-Chem. H.-J. Hecht vom Institut für Kristallographie der FU Berlin für die gewährte Messzeit am Vierkreisdiffrak-

tometer und für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Messungen und Rechnungen.

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

Literatur

- BACON, G. E. (1962). *Proc. Roy. Soc. A* **266**, 95–108.
 BAUR, W. H. (1964). *Acta Cryst.* **B17**, 863–869.
 BERG, A. (1899). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **128**, 673–676.
 BILTZ, W. (1934). *Raumchemie der festen Stoffe*. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft.
 BURNHAM, C. W. (1966). *Amer. Min.* **51**, 159–167.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-306.
 CROMER, D. T. & LARSON, A. C. (1965). *Acta Cryst.* **9**, 1015–1018.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 DASENT, W. E. & WADDINGTON, T. C. (1960). *J. Chem. Soc. S.* 2429.
 DAUBEN, C. H. & TEMPLETON, D. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 841.
 FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 286–292.
 FRYDRYCH, R. (1967). *Chem. Ber.* **100**, 1340–1343.
 FRYDRYCH, R. (1969). Habilitationsschrift, Freie Universität, Berlin.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
 HARGREAVES, H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 191–195.
 IBERS, J. A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 225–231.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Bd. III, S. 201. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
 LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 128–132.
 LECIEJEWICZ, J. & PADLO, I. (1962). *Naturwissenschaften*, **49**, 373–374.
 LEVY, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 225–231.
 MOROSIN, B., BERGMAN, J. G. & CRANE, G. R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1067–1072.
 RIBÁR, B., NOWACKI, W., ŠLJUKIČ, M., GABELA, F. & MATKOVIČ, B. (1970). *Z. Kristallogr.* **131**, 175–185.
 ROGERS, M. T. & HELMHOLZ, L. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 278–284.
 SASSLAWSKI, A. I. & TOLKATSCHEW, S. S. (1952). *J. Phys. Chem.* **26**, 743–752.
 SCHELLHAAS, F., HARTL, H. & FRYDRYCH, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2834–2838.
 SCHULZ, H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2285–2289.
 SLETTEN, E. & THORSTENSEN, B. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2438–2443.
 X-RAY 72 (1972). Program System. Univ. of Maryland.
 ZLOCZYSTI, S. (1974). Dissertation, Freie Universität, Berlin.