

KH(O₂)CO₂·H₂O₂ – ein sauerstoffreiches Salz der Monoperoxokohlensäure**

Arnold Adam* und Mathias Mehta

... speculation about the structure of these compounds is less profitable than X-ray crystallographic examination.

A. F. Wells^[1a]

Bisher gibt es keinen strukturellen Beleg für die Existenz von Peroxocarbonat- und Hydrogenperoxocarbonationen in salzartigen Verbindungen.^[1b-e] Die beschriebenen Zusammensetzungen von Alkali- und Erdalkalimetallperoxocarbonaten sowie -hydrogenperoxocarbonaten beruhen auf analytischen Daten oder wurden aus der Synthese und der Fähigkeit zur Sauerstoffabgabe abgeleitet.^[2] Die Vorstellungen zur Struktur derartiger Verbindungen wurden aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an mikrokristallinem Material entwickelt.^[3] Bei dem fälschlicherweise als „Percarbonat“ bezeichneten, kommerziell verwendeten Produkt handelt es sich um ein Wasserstoffperoxid-Addukt von Natriumcarbonat, Na₂CO₃·1.5H₂O₂.^[4]

Durch unsere Untersuchungen an Hydrogencarbonaten^[5] und strukturverwandten Kohlensäurederivaten wie den Monoalkylcarbonaten^[6] ergaben sich für die „sauren“ Salze der nicht bekannten Peroxokohlensäure H₂CO₄ folgende Fragestellungen: Welche Strukturmerkmale weist ein Hydrogenperoxocarbonat auf, an welchen H-Brückenbindungen ist es beteiligt und können daraus resultierende Anionenbaueinheiten in die Systematik der Hydrogencarbonate^[7] eingeordnet werden?

KH(O₂)CO₂·H₂O₂ ist die erste Verbindung einer neuen Substanzklasse,^[8] bei der durch Röntgenstrukturanalyse „echte“ Peroxocarbonationen in Form von [H(O₂)CO₂]⁻-Anionen nachgewiesen wurden (Abb. 1 und Tabelle 1). Diese lassen sich formal aus Hydrogencarbonationen ableiten, indem die OH-Gruppe durch eine OOH-Gruppe ersetzt wird. O1, O2 und O3 umgeben annähernd trigonal-planar das C-Atom (C-O: 122.9(2)–138.1(2) pm; O-C-O: 110.4(2)–129.6(2)^o), wobei die Abweichungen auf die Beteiligung von O3 an der Peroxogruppe zurückzuführen sind. Das C-Atom liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit in der durch O1, O2 und O3 aufgespannten Ebene, das O4-Atom der Peroxogruppe ist um 18.5(4) pm aus dieser ausgelenkt. Der O3-O4-Abstand ist mit 145.7(2) pm vergleichbar mit dem in festem H₂O₂.^[9] Der C-O3-O4-Winkel von 111.9(1)^o entspricht annähernd einem Tetraederwinkel, der Torsionswinkel C-O3-O4-H1 ist 101(6)^o. Der Winkel zwischen dem Wasserstoffbrückenbindungsdonor O4, H1 und dem -acceptor O2 beträgt 138(8)^o.

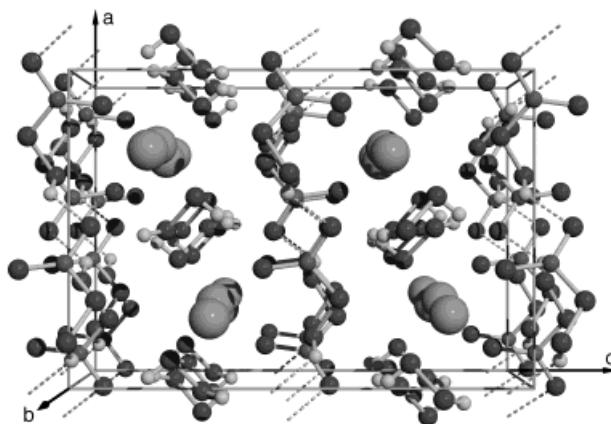


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von KH(O₂)CO₂·H₂O₂ mit Elementarzelle mit Blick entlang [010]. Zur besseren Übersicht sind die H-Brückenbindungen zwischen den [H(O₂)CO₂]⁻-Anionen und H₂O₂-Molekülen weggelassen.^[18]

Tabelle 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für KH(O₂)CO₂·H₂O₂.

| Atom | x | y | z | U _{eq} /U _{iso} ^[a] |
|------|------------|------------|------------|--|
| K | 0.23463(4) | 0.09434(9) | 0.81255(3) | 171(3) |
| C | 0.3971(2) | 0.1733(3) | 0.5126(1) | 133(7) |
| O1 | 0.3788(2) | 0.1624(2) | 0.4187(1) | 178(5) |
| O2 | 0.5066(1) | 0.2248(2) | 0.5621(1) | 206(5) |
| O3 | 0.2857(2) | 0.1245(2) | 0.5793(1) | 254(6) |
| O4 | 0.1649(2) | 0.0443(3) | 0.5251(1) | 293(6) |
| O5 | 0.5980(2) | 0.3499(2) | 0.7768(1) | 197(6) |
| O6 | 0.4963(2) | 0.4425(2) | 0.7119(1) | 196(6) |
| H1 | 0.108(9) | 0.139(9) | 0.529(7) | 29(5) |
| H2 | 0.544(4) | 0.341(4) | 0.823(2) | 4(1) |
| H3 | 0.481(5) | 0.367(5) | 0.668(3) | 6(1) |

[a] [pm²]; H-Atome: 10² [pm²]. U_{eq} hat die Form exp{−8π²U_{ij}²(sin²θ/λ)²}.

der O3-O4-H1-Winkel ist mit 88(5)^o ebenfalls mit dem in festem H₂O₂ vergleichbar. Die H-Brückenbindungsänge O2-O4 von 268.0(3) pm stimmt gut mit denen in Na₂CO₃·1.5H₂O₂.^[4] Die durch H-Brückenbindungen zu zick-zackförmigen $\text{[}^1\text{H(O}_2\text{CO}_2\text{)}\text{]}^-$ -Ketten verknüpften Hydrogenperoxocarbonationen verlaufen in [100]-Richtung. Damit vergleichbar sind die Strukturen von Natrium-^[10] und Ammoniumhydrogencarbonat,^[11] die Stapel von $\text{[}^1\text{HCO}_3\text{]}^-$ -Ketten enthalten. Die Hydrogenperoxocarbonat-Baueinheit kann somit zwangslös in die Systematik eingeordnet werden, die für Hydrogencarbonate entwickelt wurde.^[7] Im Unterschied zum hydratfreien NaHCO₃ sind die in KH(O₂)CO₂·H₂O₂ auftretenden $\text{[}^1\text{H(O}_2\text{CO}_2\text{)}\text{]}^-$ -Ketten über H₂O₂-Moleküle zu $\text{[}^2\text{[H(O}_2\text{CO}_2\text{)(H}_2\text{O}_2\text{)}\text{]}^-$ -Schichten verknüpft, die parallel zur ac-Ebene liegen (Abb. 2). Die Kaliumionen sind zwischen diesen Schichten eingelagert und von neun Sauerstoffatomen umgeben (7+2-Koordination; K-O-Abstände: 274.7(2)–283.1(2), 306.2(2) und 312.7(2) pm), die drei H₂O₂-Moleküle und vier Hydrogenperoxocarbonationen angehören.

Bemerkenswert ist der hohe Gehalt an freisetzbarem Sauerstoff. Die Zersetzung von KH(O₂)CO₂·H₂O₂ gemäß

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Adam, Dipl.-Chem. M. Mehta
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstrasse 6, D-50939 Köln
Fax: (+49) 221-470-5083
E-mail: arnold.adam@uni-koeln.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. Vytas Cirpus für die produktiven Diskussionen und für die graphische Gestaltung des Farbbildes sowie Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer für die Unterstützung mit Sach- und Personalmitteln.

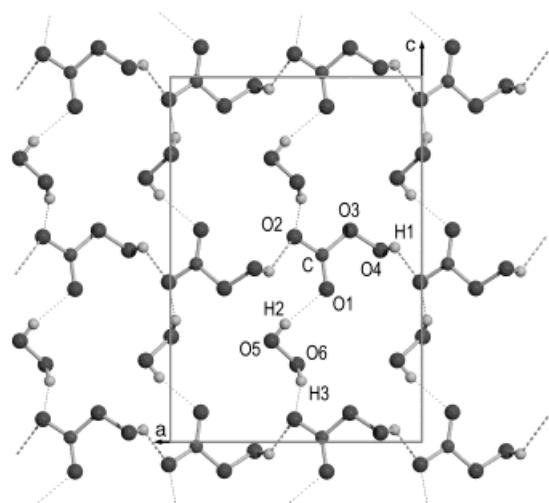
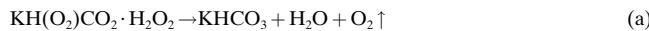


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{KH}(\text{O}_2)\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Gezeigt ist die Verknüpfung der $[\text{H}(\text{O}_2)\text{CO}_2]$ -Anionen und H_2O_2 -Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen zu $^2[\text{H}(\text{O}_2)\text{CO}_2](\text{H}_2\text{O}_2)$ -Schichten sowie die Elementarzelle mit Blick entlang [010].^[18]

Gleichung (a) ergibt für O_2 einen prozentualen Massenanteil von 21.3 %. Dieser ist wesentlich höher als bei den industriell



eingesetzten Peroxoverbindungen $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (17.0 Gew.-%),^[12] $\text{Na}[\text{BO}_2(\text{OH})_2]$ (16.0 Gew.-%)^[13] und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}_2$ (theoretisch 15.2 Gew.-%, tatsächlich 14.5 Gew.-%). $\text{KH}(\text{O}_2)\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ist zwar bei Raumtemperatur nicht beständig, weitere Versuche^[14] zeigen aber, daß durch Variation des Kations die thermische Stabilität zunimmt. Eine für verschiedene Einsatzzwecke abstimmbare temperaturabhängige Zersetzung könnte daher möglich sein. Dies ist für den großen industriellen Bedarf an leicht zugänglichen und handhabbaren Verbindungen mit einem hohen Gehalt an freisetzbarem Sauerstoff von großer Bedeutung. Peroxoverbindungen wie Wasserstoffperoxid, Perborate und -sulfate, organische Wasserstoffperoxid-Derivate sowie Wasserstoffperoxid-Addukte werden z.B. als Bleich- und Oxidationsmittel, Waschmittelkomponenten, Antiseptika und Desinfektionsmittel, Sauerstoffressourcen, Radikalstarter für Polymerisationen und Katalysatoren in großem Maße verwendet. Auch die Bedeutung dieser Verbindungen für den wachsenden Markt der Wasser-, Abwasser- und Abluftbehandlung nimmt zu.^[15]

Experimentelles

$\text{KH}(\text{O}_2)\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$: H_2O_2 (30 %) wurde auf -10 bis -15°C gekühlt und mit festem KHCO_3 gesättigt. Die so hergestellte Lösung wurde mit 0.5 Volumenanteilen Ethanol überschichtet und bei -15 bis -20°C gelagert. Nach einigen Tagen bildete sich in der wäßrigen Phase das gewünschte Produkt in Form kristalliner Nadeln. Nach ersten Untersuchungen entstand mit zunehmender Reaktionsdauer außerdem Kaliumcarbonat-tris-peroxohydrat.^[16]

Kristallstrukturdaten von $\text{KH}(\text{O}_2)\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$: orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61), $a = 891.3(2)$, $b = 857.4(1)$, $c = 1293.7(2)$ pm, $V =$

$988.6(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.017 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 8$, Kristallabmessungen $0.1 \times 0.15 \times 0.35 \text{ mm}^3$, $T = 173(2) \text{ K}$, $F(000) = 608$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.018 \text{ mm}^{-1}$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scan, 1797 gemessene, 918 symmetrieeinabhängige Reflexe, 732 Reflexe mit $F_o > 4\sigma |F_o|$, 85 verfeinerte Parameter; Strukturlösung mit Direkten Methoden sowie sukzessiver Fourier- und Differenzfouriersynthese.^[17] Alle Atomlagen konnten frei anisotrop ($\text{K}, \text{C}, \text{O}$) oder isotrop (H) zu $R = 0.036$ und $wR2 = 0.082$ gegen $|F|^2$ mit Restelektronendichten $-0.574 \leq \delta \leq 0.990$ nahe Kalium verfeinert werden ($GooF = S = 1.061$ für alle Daten). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-407779 angefordert werden.

Eingegangen am 2. Dezember 1997 [Z 11224]

Stichwörter: Festkörperstrukturen • Kalium • Peroxide • Peroxocarbonate • Wasserstoffbrücken

- [1] a) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Clarendon, Oxford, **1975**, S. 422; b) 5. Aufl., **1984**, S. 503; c) P. Kleinschmit, B. Bertsch-Frank, T. Lehmann, P. Panster in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A19, 5. Aufl. (Hrsg.: B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz), VCH, Weinheim, **1991**, S. 177–197; d) *Gmelin Handbook der Anorganischen Chemie, Syst.-Nr. 14, Kohlenstoff C3*, 8. Aufl., VCH, Weinheim, **1973**, S. 155–160; e) M. Dräger, G. Gattow, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 954–965; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 868–879.
- [2] a) T. P. Firsova, N. G. Alatyreva, N. N. Stasevich, Z. G. Sakk, *Zh. Neorg. Khim.* **1978**, 23, 2633–2636; b) J. R. Partington, A. H. Fathallah, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1934–1943; c) E. H. Riesenfeld, W. Mau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, 44, 3589–3595.
- [3] a) D. P. Jones, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2526–2532; b) P. A. Giguère, D. Lemaire, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 1472–1477.
- [4] a) J. M. Adams, R. G. Pritchard, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, 33, 3650–3653; b) M. A. A. F. de C. T. Carrondo, W. P. Griffith, D. P. Jones, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2323–2327; c) J. M. Adams, R. G. Pritchard, A. W. Hewat, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 1759–1762.
- [5] a) M. Dahm, A. Adam, *Abstr. Pap. 26. GDCh-Hauptvers.*, Wien, **1997**, S. 454; b) A. Adam, V. Cirpus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 2023–2030; c) V. Cirpus, A. Adam, *ibid.* **1995**, 621, 1197–1204; d) *Abstr. Pap. 25. GDCh-Hauptvers.*, Münster, **1995**, S. 482; e) *Z. Kristallogr. Suppl. Issue* **1995**, 9, 150.
- [6] a) V. Cirpus, A. Adam, *Z. Kristallogr.*, eingereicht; b) A. Adam, V. Cirpus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1702–1706.
- [7] a) A. Adam, *Chem. Mater.*, eingereicht; b) A. Adam, V. Cirpus, *Abstr. Pap. Chemiedozententagung*, Jena, **1995**, S. A34; c) A. Adam, Habilitationsschrift, Universität Köln, **1994**.
- [8] A. Adam, M. Mehta, DE-A 19743693.5, **1997**.
- [9] a) W. R. Busing, H. A. Levy, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3054–3059; b) S. C. Abrahams, R. L. Collin, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1951**, 4, 15–20.
- [10] a) V. Cirpus, A. Adam, *Z. Kristallogr. Suppl. Issue* **1996**, 11, 77; b) B. D. Sharma, *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 818–819; c) R. L. Sass, R. F. Scheuerman, *ibid.* **1962**, 15, 77–81; d) W. Zachariasen, *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 634–639.
- [11] a) F. Pertlik, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **1981**, 29, 67–74; b) R. Brooks, T. C. Alcock, *Nature* **1950**, 166, 435–436.
- [12] a) C. J. Fritchie, Jr., R. K. McMullan, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, 37, 1086–1091; b) B. Lóránt, *Seifen Öle Fette Wachse* **1966**, 92, 644–647; c) C.-S. Lu, E. W. Hughes, P. A. Giguère, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 1507–1513.
- [13] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Syst.-Nr. 13, Bor, Erg.-Werk Bd. 7*, **1975**, S. 228–231, zit. Lit.
- [14] a) A. Adam, unveröffentlicht; b) M. Mehta, A. Adam, *Z. Kristallogr. Suppl. Issue* **1998**, im Druck.

- [15] a) F. Beer, G. Düsing, H. Pistor, *Chem. Ztg.* **1975**, 99, 120–125; b) H. Krüger, P. Kuzel, H. Schwab, *ibid.* **1975**, 99, 132–137.
 [16] a) S. Z. Marakov, V. N. Chamova, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1958**, 995; b) P. Kazanezki, *J. Russ. Ges. Chem.* **1902**, 34, 388.
 [17] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-86 und SHELXL-93, Göttingen, **1986** bzw. **1993**.
 [18] a) E. Keller, SCHAKAL 92, Universität Freiburg, **1992**; b) V. Cirpus STOP97, Universität Köln, **1997**, unveröffentlicht; c) POV-Ray, Vers. 3, **1997**.

Triboratkondensation an einem Alkylidin-Metall-Templat**

Paul J. Dyson,* Anthony F. Hill,* Alexander G. Hulkes, Andrew J. P. White und David J. Williams

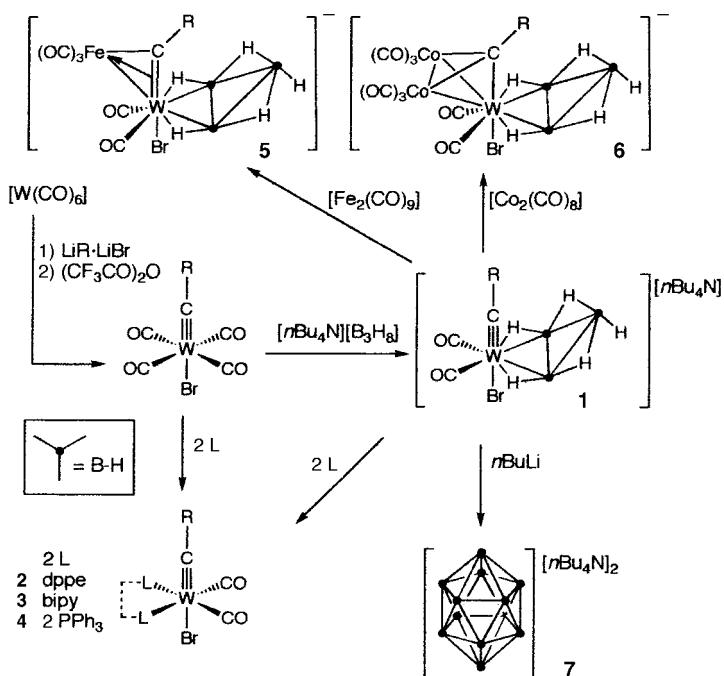
Professor Warren R. Roper
zum 60. Geburtstag gewidmet

Von Beginn an^[1] war die Synthese von vielkernigen Boraten mit hohen Temperaturen verbunden, die zu einem Selektivitätsverlust führen. Eine attraktive Alternative wäre die Kondensation von kleinen Borhydridliganden an einem Metalltemplat. Dies gelang in einigen Fällen bei der Synthese der $[L_nMB_2H_5]$ -^[2] und $[L_nMB_3H_8]$ -Komplexe^[3] aus geeigneten nucleophilen Metallkomplexen und Monoboran-Vorstufen. Da die Oxidationsstufe des Bors üblicherweise mit wachsender Zahl der Boratome in der Borverbindung zunimmt, würde die Anwendung einer solchen Strategie zur Herstellung vielkerniger Borane die Beteiligung einer „Wasserstoff-Senke“ erfordern. Stone und Mitarbeiter berichteten über zwei Eigenschaften von Alkylidinliganden, aufgrund derer sie für eine solche Rolle geeignet wären. Erstens kann die Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindung leicht hydroboriert werden, was einen Zugang zu neuen α -Boraalkyl- und Boraalkin-Komplexen ermöglicht.^[4] Zweitens kuppeln vielkernige Carborankäfige in zahlreichen Beispielen mit Alkylidincoliganden, wobei häufig der Alkylidinligand vollständig zu einer Alkylgruppe reduziert wird, die dann schließlich an den Carborankäfig gebunden ist.^[5] Zudem zeigten wir kürzlich, daß auch Dihydrobis(pyrazolyl)borat-Coliganden eine solche Reduktion bewirken.^[6] Wir berichten hier über die Synthese und strukturelle Charakterisierung des ersten Alkylidinmetallatetraboranats und seine Umwandlung in $[Bu_4N]_2[B_{12}H_{12}]$ in guter Ausbeute unter ungewöhnlich milde Bedingungen.

[*] Dr. P. J. Dyson, Dr. A. F. Hill, A. G. Hulkes, Dr. A. J. P. White, Prof. D. J. Williams
Department of Chemistry
Imperial College of Science, Technology and Medicine
South Kensington, London SW7 2AY (Großbritannien)
Fax: (+44) 171-5945804
E-mail: a.hill@ic.ac.uk

[**] Metallatetraborane, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von E.P.S.R.C. (Großbritannien), The Leverhulme Trust und The Royal Society durch ein University Research Fellowship (für P.J.D.) und ein Senior Research Fellowship (für A.F.H.) gefördert. – 4. Mitteilung: I. D. Burns, A. F. Hill, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2685.

Die sukzessive Umsetzung von $[W(CO)_6]$ mit $Li[2,6-Me_2C_6H_3] \cdot LiBr$, $(CF_3CO)_2O$ und $[Bu_4N][B_3H_8]$ ergibt in guter Ausbeute das thermisch labile Salz $[Bu_4N][W(B_3H_8)Br(\equiv CC_6H_3Me_2)(CO)_2]$ **1** (Schema 1). Die Struktur



Schema 1. Synthese und Reaktionen von **1** ($R = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$).

der orangefarbenen, lufempfindlichen Verbindung ergibt sich aus den spektroskopischen Daten und wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.^[7] Für das Alkylidin-Kohlenstoffatom wird im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 252.4$ beobachtet, das lediglich eine Kopplung zum Wolfram ($J(WC) = 193$ Hz) zeigt. Auch ist nur ein ein Signal für die beiden äquivalenten Carbonylliganden ($\delta = 217.7$) vorhanden. Wegen der Symmetrieebene im Molekül werden nur zwei ^{11}B -Signale für den Triboratliganden ($\delta = 0.00$ (WB_2), -40.0 (äußerer B)) beobachtet. Die Brutt Zusammensetzung zeigt sich auch im Negativionen-FAB-Massenpektrum, das Signale für das Molekülion und Fragmentierungen durch Abspaltung der Carbonyl- und des Triboratliganden enthält.

Zwei isolierbare Wolframatetraborane sind bekannt,^[8, 9] von denen $[WH_3(B_3H_8)(PMo_3)_3]$ strukturell charakterisiert wurde;^[9] es enthält eine fehlgeordnete Einheit mit Schmetterlingsstruktur und W-B-Bindungslängen von 2.519 und 2.495 Å. Abbildung 1 zeigt die Struktur des Komplexanions von **1**. Der „WBr($\equiv CC_6H_3Me_2$)(CO)₂“-Teil hat im wesentlichen eine Struktur, die einem Oktaederausschnitt entspricht; die Winkel zwischen den Liganden liegen zwischen 85.5(4) und 90.0(5)°. Die W≡C(1)-Bindungslänge ist mit 1.805(13) Å typisch für Alkylidinkomplexe von niedrigwertigem Wolfram (1.76–2.02 Å); der Winkel an C(1) ist annähernd linear (W-C(1)-C(2): 175(1)°). Das interessanteste Strukturmerkmal ist die Wolframatetraboraneinheit mit W-B-Abständen von