

## Ein neues Peroxohydrat der Peroxokohlensäure $K_2(O_2)CO_2 \cdot 3,5 H_2O_2$

### Einleitung

Kaliumperoxocarbonat-hemiheptaperoxohydrat,  $K_2(O_2)CO_2 \cdot 3,5 H_2O_2$ , ist nach  $KH(O_2)CO_2 \cdot H_2O_2$  [1] und  $Cs_2[Mg[(O_2)CO_2]_2(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O_2$  [2] bisher erst das dritte Salz der Monoperoxokohlensäure, welches anhand von Einkristallen röntgenographisch charakterisiert werden konnte. Die Darstellung der Titelverbindung gelang auf einem vergleichbaren Weg, der zum bisher einzigen strukturell vollständig aufgeklärten Kaliumsalz der Monoperoxokohlensäure,  $KH(O_2)CO_2 \cdot H_2O_2$ , führte [1].

### Experimentelles

Zur Umkristallisation von Kaliumhydrogenperoxocarbonat-peroxohydrat,  $KH(O_2)CO_2 \cdot H_2O_2$ , wurden unter anderem Versuche unter Zugabe von 18-Krone-6 in  $H_2O_2$  durchgeführt, wobei die Titelverbindung entstand. Der Kronenether wird dabei nicht in die Struktur eingebaut.

### Röntgenographische Untersuchungen

Ein geeigneter Einkristall wurde in eine Glaskapillare überführt und für die Aufnahme eines Intensitätsdatensatzes mit einem Einkristalldiffraktometer (STOE IPDS II) bei  $-50^\circ C$  verwendet. Die Strukturlösung erfolgte über Direkte Methoden (SHELXS). Die Strukturverfeinerung (SHELXL) konvergierte in der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15). Daten und Parameter zur Kristallstrukturbestimmung sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

Tab. 1 Kristallographische Daten für  $K_2(O_2)CO_2 \cdot 3,5 H_2O_2$

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe / Z	$C2/c$ (Nr. 15) / 8
a [Å]	17,362(3)
b [Å]	8,451(1)
c [Å]	13,195(2)
$\beta$ [°]	112,71(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1786,0(5)
$D_{calc}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	2,033
Meßgerät	STOE IPDS II
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	1,108
F(000)	1112
T [K]	223
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,28 x 0,40 x 0,15
$\Theta$ -Bereich zur Datensammlung [°]	2,54 – 30,62
$h_{min}, h_{max}, k_{min}, k_{max}, l_{min}, l_{max}$	-24, 24, -12, 10, -18, 18
Anzahl der gemessenen Reflexe	2715
Unabhängige Reflexe	2439
Daten / Parameter	2715 / 156
Goodness-of-Fit	1,074
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0280$ ; $wR2 = 0,0682$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0,0324$ ; $wR2 = 0,0708$
Größe / kleinste	
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0,320 / - 0,398

Tab. 2 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in  $K_2(O_2)CO_2 \cdot 3,5 H_2O_2$

Kalium – Umgebung			
K1 - O5	2,859(1)	K2 - O1 <sup>vii</sup>	2,699(1)
K1 - O5 <sup>iv</sup>	2,772(1)	K2 - O2 <sup>i</sup>	2,879(1)
K1 - O6	2,801(1)	K2 - O2 <sup>xi</sup>	2,804(1)
K1 - O7	2,821(1)	K2 - O3 <sup>iv</sup>	2,805(1)
K1 - O8 <sup>i</sup>	2,833(1)	K2 - O5	2,863(1)
K1 - O9 <sup>ii</sup>	2,889(1)	K2 - O6 <sup>vii</sup>	2,853(1)
K1 - O10	2,920(1)	K2 - O7	2,981(1)
K1 - O10 <sup>iii</sup>	2,989(1)	K2 - O10 <sup>iv</sup>	2,960(1)
K1 - O11	3,024(1)	K2 - O11	2,978(1)
		K2 - O11 <sup>viii</sup>	3,291(1)
Peroxocarbonat – Ion			
C - O1	1,233(1)	O1 - C - O2	129,30(1)
C - O2	1,255(1)	O2 - C - O3	110,21(1)
C - O3	1,374(1)	O3 - C - O1	120,49(1)
O3 - O4	1,471(1)		
$H_2O_2$ – Moleküle			
O5 - O5 <sup>iv</sup>	1,476(1)	O8 <sup>i</sup> - O9 <sup>i</sup>	1,466(1)
O7 - O7 <sup>i</sup>	1,467(1)	O6 - O11 <sup>ii</sup>	1,466(1)
O10 - O10 <sup>iii</sup>	1,471(1)		

Symmetrioperationen: i) 1-x, y, 0,5-z; ii) 1-x, 1-y, -z; iii) 0,5-x, 0,5-y, -z; iv) 0,5-x, 1,5-y, -z; v) 1-x, 1+y, 0,5-z; vi) 0,5+x, 0,5+y, z; vii) x, 1+y, z; viii) 1-x, 2-y, -z; ix) x, 2-y, -0,5+z; x) x, 1-y, -0,5+z; xi) 0,5-x, 0,5+y, 0,5-z

### Strukturbeschreibung

$K_2(O_2)CO_2 \cdot 3,5 H_2O_2$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Anion hat die Symmetrie  $C_{2h}$ . Die Gitterparameter wurden zu  $a = 17,362(3)$  Å,  $b = 8,451(1)$  Å,  $c = 13,195(2)$  Å,  $\beta = 112,71(1)^\circ$  ermittelt, das Volumen der Elementarzelle zu  $V_{EZ} = 1786,0(5)$  Å<sup>3</sup>. Die Struktur wird aus zwei kristallographisch voneinander unterscheidbaren Kalium-Atomen, einer Peroxocarbonat-Gruppe und Wasserstoffperoxid-Molekülen aufgebaut.

Die Abbildung 1 zeigt die Kristallstruktur von  $K_2(O_2)CO_2 \cdot 3,5 H_2O_2$  als Projektion auf die a/c-Ebene. In Richtung der c-Achse wechseln sich aus  $[(K^+)(H_2O_2)_2]$ -Einheiten aufgebaute Ketten mit Ketten bestehend aus  $\{(H_2O_2)[(O_2)CO_2]^{2-}\}$ -Einheiten ab. Eines der beiden Kalium-Atome wird durch die Peroxocarbonat-Gruppen ein- und zweizählig koordiniert. Letztere verbrücken somit die genannten Ketten. Das zweite Kalium-Atom ist ausschließlich von Wasserstoffperoxid-Molekülen umgeben.

Das Peroxocarbonat-Anion koordiniert drei Kaliumatome. Es zeigen sich zweimal eine einzählige und eine zweizählige-chelatisierende Koordination. Abbildung 2 verdeutlicht die Umgebung. Abbildung 3 zeigt die Koordinationspolyeder der Kaliumatome entlang [010]. Ein Polyeder des K1-Atoms über ein  $H_2O_2$ -Molekül zu einem Polyeder des K2-Atoms kantenverknüpft. Dieser ist seinerseits zu einem weiteren K2-Polyeder flächenverknüpft. Ein Polyeder des K1 schließt sich kantenverknüpft an.

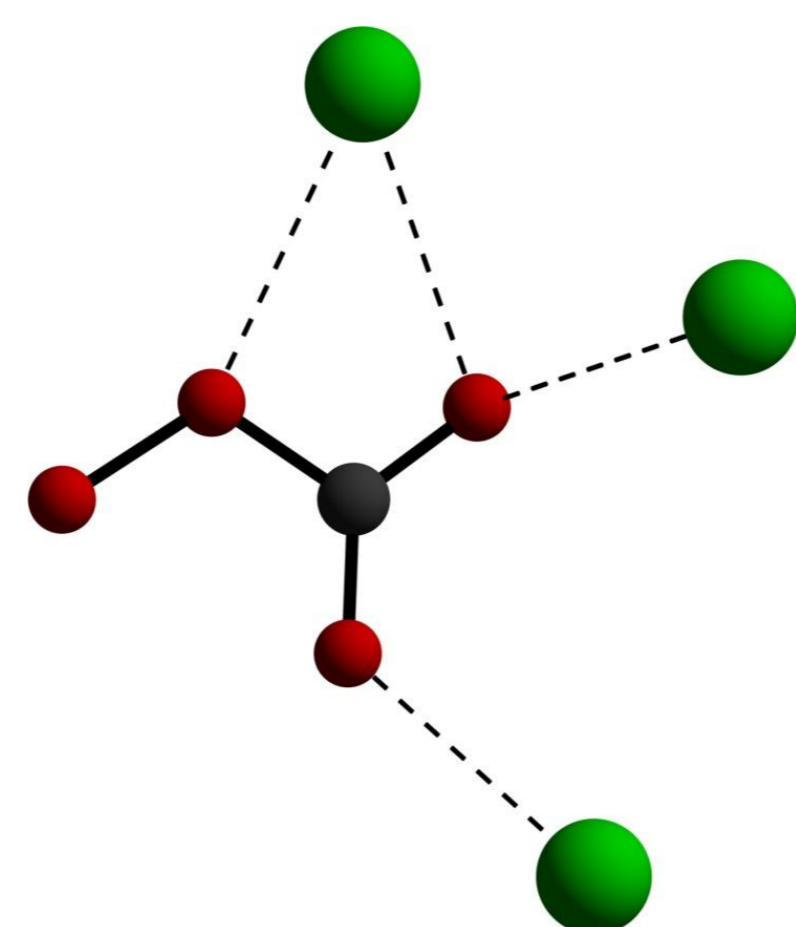


Abb. 2 Peroxocarbonat-Umgebung in  $K_2(O_2)CO_2 \cdot 3,5 H_2O_2$

Tab. 3 Lageparameter in  $K_2(O_2)CO_2 \cdot 3,5 H_2O_2$

Wyckoff position	x	y	z	$U_{eq}$	
K1	8f	0,3631(1)	0,5113(1)	0,0713(1)	0,0268(1)
K2	8f	0,4131(1)	1,0053(1)	0,0489(1)	0,0217(1)
O1	8f	0,3485(1)	0,1149(2)	0,1914(1)	0,0324(2)
O2	8f	0,4103(1)	0,9550(1)	0,3365(1)	0,0262(2)
O3	8f	0,1855(1)	0,6145(1)	0,1599(1)	0,0222(2)
O4	8f	0,2440(1)	0,7425(1)	0,2146(1)	0,0204(2)
O5	8f	0,2771(1)	0,8070(1)	0,0405(1)	0,0259(2)
O6	8f	0,4936(1)	0,3064(1)	0,0853(1)	0,0297(2)
O7	8f	0,4549(1)	0,7499(1)	0,2175(1)	0,0300(2)
O8	8f	0,6351(1)	0,4461(1)	0,2171(1)	0,0220(2)
O9	8f	0,6412(1)	0,5708(1)	0,1433(1)	0,0230(2)
O10	8f	0,2315(1)	0,2779(1)	0,0384(1)	0,0280(2)
O11	8f	0,4875(1)	0,7031(2)	0,0136(1)	0,0326(2)
C	8f	0,1400(1)	0,5601(2)	0,2172(1)	0,0201(2)

### Literatur

- [1] a) A. Adam, M. Mehta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37,1387-1388  
 b) A. Adam, M. Mehta, *Angew. Chem.*, **1998**, 110,1457-1459  
 [2] M. Gjikaj, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2001**

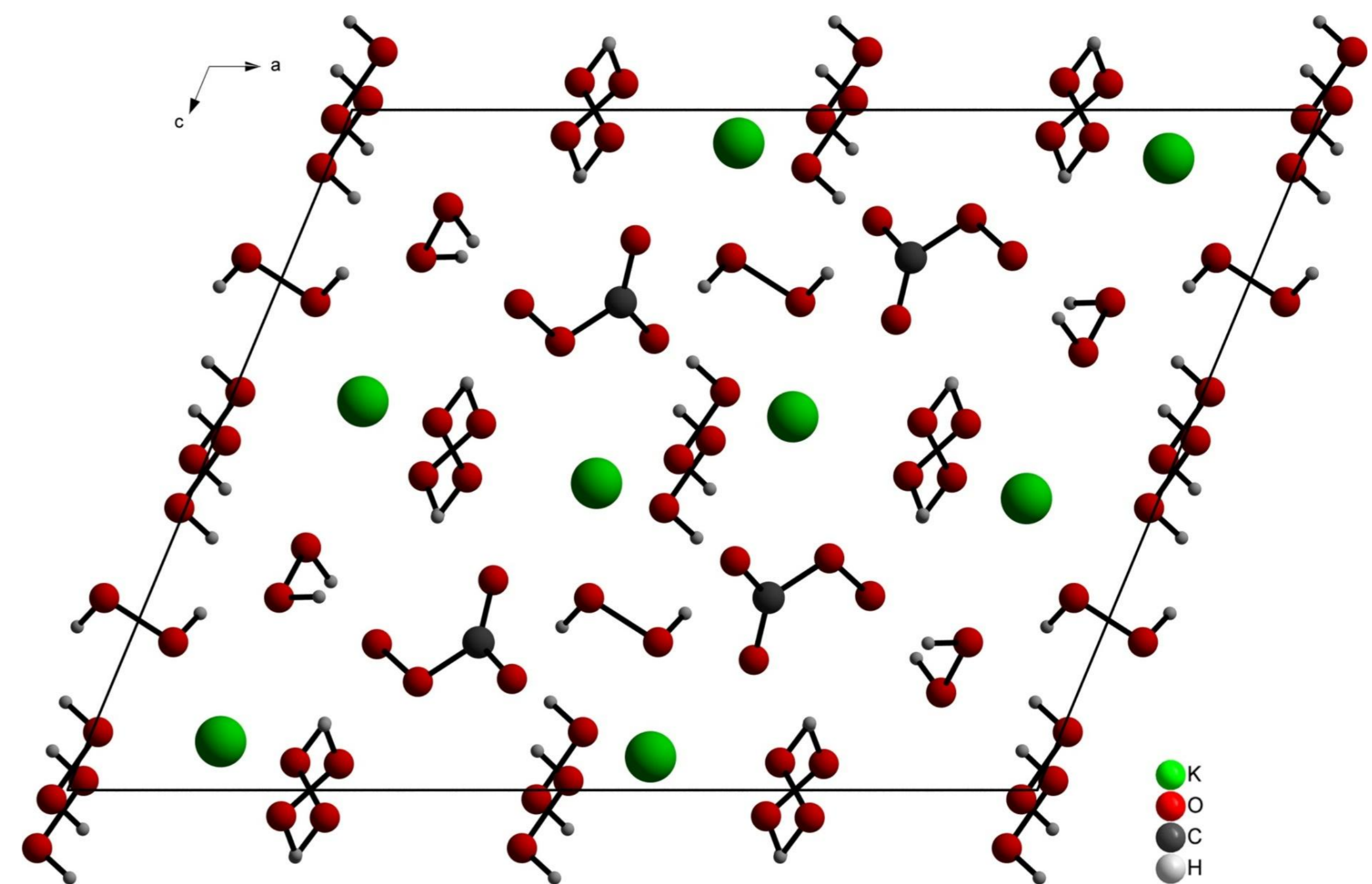


Abb. 1 Kristallstruktur von  $K_2(O_2)CO_2 \cdot 3,5 H_2O_2$  entlang [010]

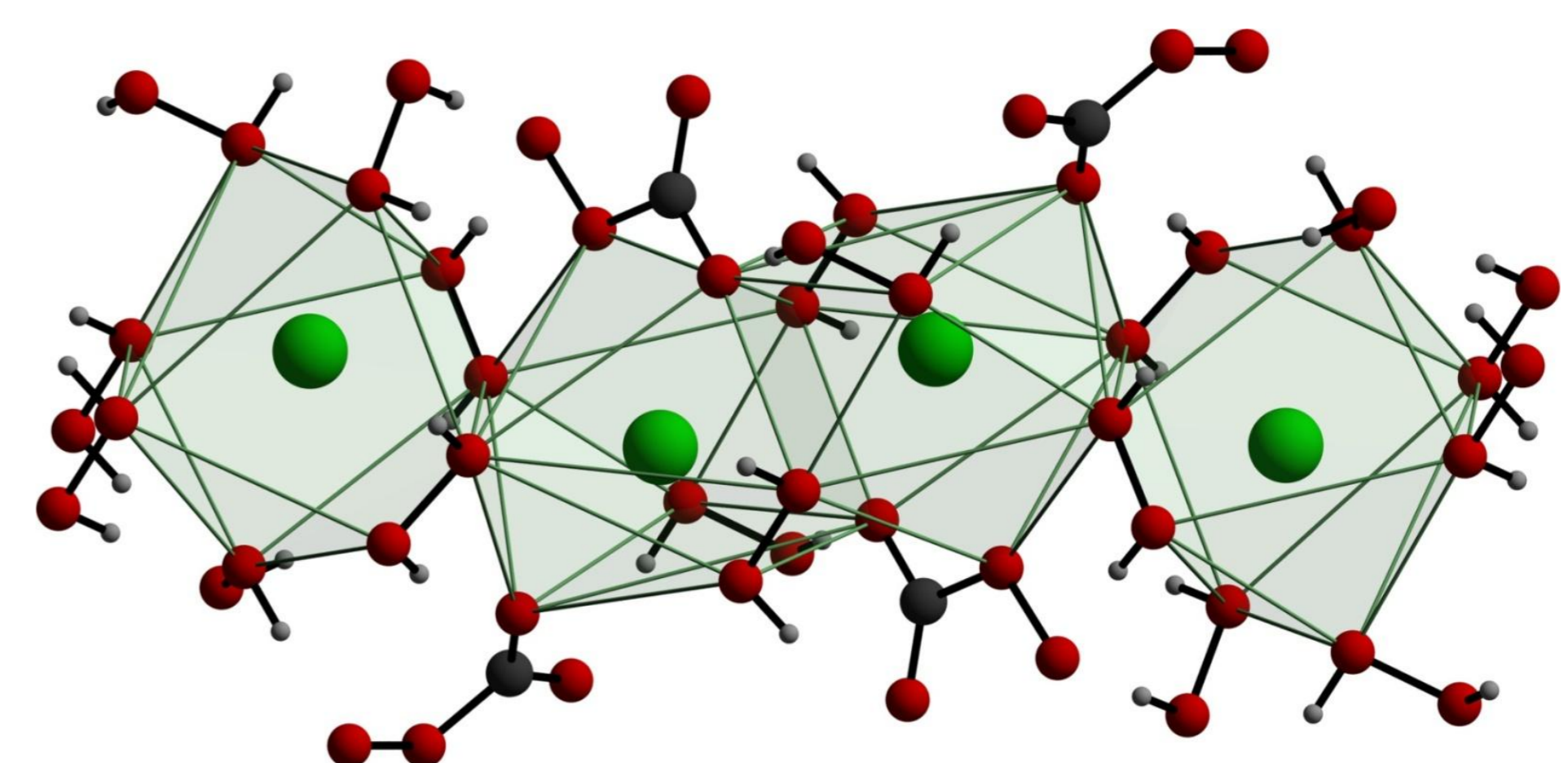


Abb. 3 Verknüpfung der K1- und K2-Polyeder entlang [010]

### Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Ein geeigneter Einkristall wurde mittels TT-Raman-Methoden schwingungsspektroskopisch untersucht. Die Abbildung 4 zeigt das aufgenommene Spektrum. Die Banden konnten zugeordnet werden (s. Tabelle 4).

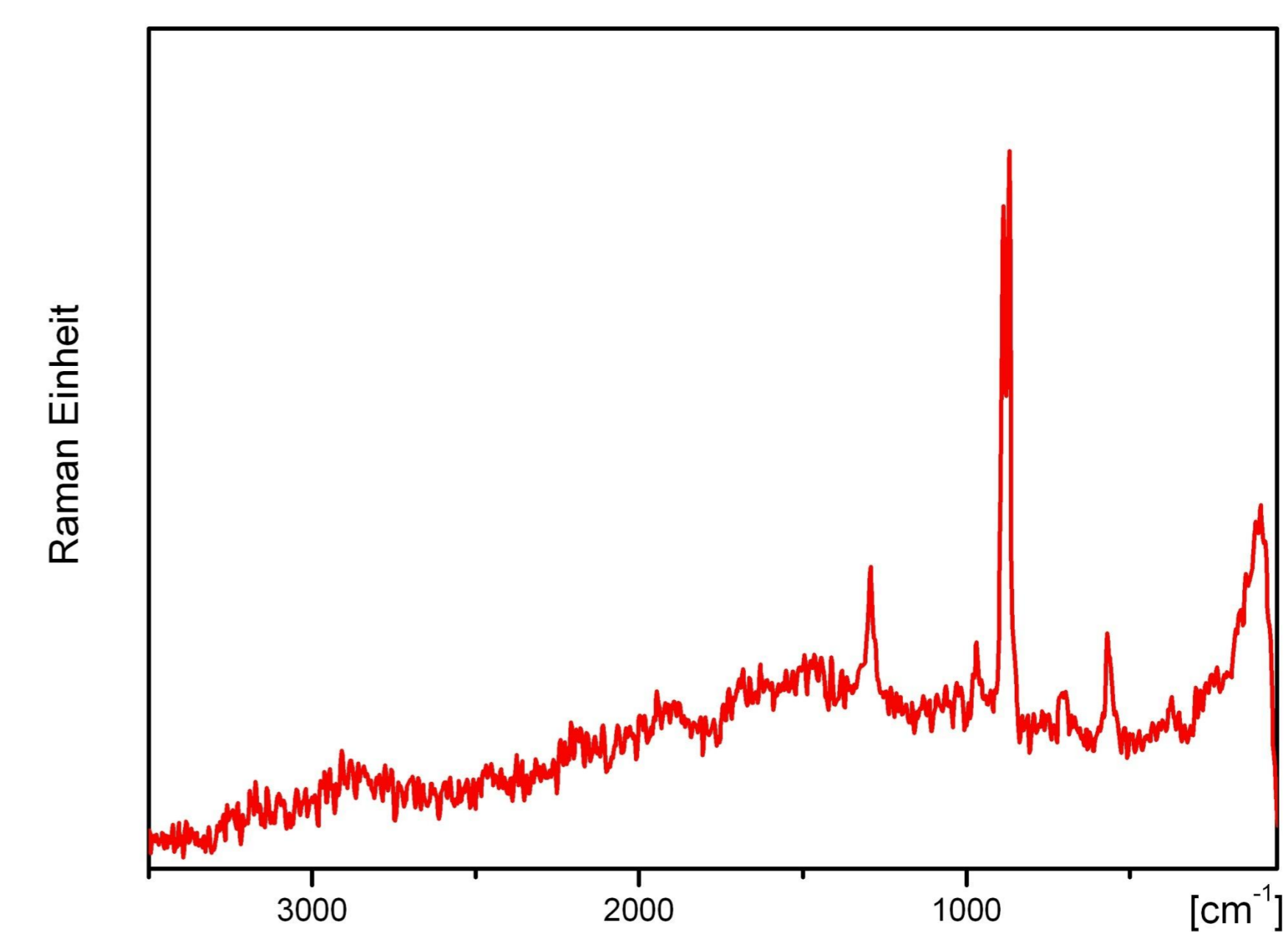


Abb. 4 Raman-Spektrum von  $K_2(O_2)CO_2 \cdot 3,5 H_2O_2$

Tab. 4 Raman-Spektrum

$K_2(O_2)CO_2 \cdot 3,5 H_2O_2$	Zuordnung der Banden
1293 m, 969 w	$\nu_3$ (O-C-O), $\nu_1$ (O-C-O)
887 vs	$\nu$ (O-O) von $CO_4^{2-}$
869 vs	$\nu$ (O-O) von $H_2O_2$
569 m	$\nu_4$ (O-C-O)
101 m	Gitterschwingungen