

**Präparative, schwingungsspektroskopische,
röntgenographische und thermoanalytische
Untersuchungen an sauren Periodaten**

Dissertation

Zur Erlangen des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl. Ing. – Chem. Margarita Botova

aus Gorna Oriahovitza (Bulgarien)

Eingereicht beim Fachbereich 8

der Universität- Siegen

Siegen 2002

Berichterstatter

Prof. Dr. H. Haeuseler

Prof. Dr. H.D. Lutz

Tag der mündlichen Prüfung

12.12.2002

urn:nbn:de:hbz:467-227

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2000 bis Dezember 2002 im Fach Anorganische Chemie an der Universität - Siegen im Fachbereich Chemie - Biologie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Haeuseler angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Haeuseler der durch sein stetes Interesse, die zahlreichen Diskussionen und die gewährten Freiheiten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Danken möchte ich Herrn Prof. Dr. H. D. Lutz und Dr. Rene Nagel für die hilfreichen Diskussionen und Ratschläge.

Für das angenehme Arbeitsklima danke ich meinen Laborkolleginnen Frau Dr. Vera Schellenschläger und Frau Dipl. Chem. G. Haxhillazi

Insbesondere möchte ich mich bei Herr Dipl. Chem. J. Schlirf und Herr Dipl. Chem. M. Schlosser für die DTA und Einkristallmessungen bedanken.

Ein besonderer Dank geht an Herr W. Büdenbender, Frau J. Hermann, Frau R. Stötzel, Frau Olm, Frau Kleinschmid und alle nichtgenannten Kollegen für die angenehme Zusammenarbeit.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bin ich dem DAAD zu Dank verpflichtet.

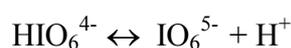
Nicht zuletzt gilt mein besonderer Dank meinen Eltern, meinem Mann sowie meinem Bruder, die alle auf ihre Weise dazu beigetragen haben, mir dieses Studium zu ermöglichen. Ohne ihre Unterstützung, ihr Verständnis und ihr Vertrauen wäre diese Arbeit niemals zustande gekommen.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Experimentelle Methoden	3
2.1.	Schwingungsspektroskopische Methoden.....	3
2.1.1.	Infrarotspektroskopie.....	3
2.1.2.	Ramanspektroskopie.....	3
2.2.	Röntgenographische Methoden.....	4
2.2.1.	Röntgenpulveraufnahmen.....	4
2.2.2.	Einkristallmessungen.....	4
2.3.	Thermoanalytische Untersuchungen.....	5
2.4.	Chemikalien Liste.....	5
2.5.	Analytische Bestimmungen.....	6
2.5.1.	Bestimmung von Calcium.....	6
2.5.2.	Bestimmung von Iod.....	6
3.	Saure Periodate mit dem Anion $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$	7
3.1.	Literaturübersicht	7
3.2.	$\text{CaH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12
3.2.1.	Einleitung.....	12
3.2.2.	Experimentelles.....	12
3.2.3.	Ergebnisse	14
3.2.3.1.	Die Struktur von $\text{CaH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	14
3.2.3.2.	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	19
3.2.3.3.	Thermoanalytische Untersuchungen.....	22
3.2.4.	Diskussion.....	25
3.2.4.1.	Schwingungsspektroskopie.....	25
3.2.4.1.1.	Innere Schwingungen der $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ Ionen.....	25
3.2.4.1.2.	Wasserstoffbrücken.....	27
3.2.4.2.	Thermochemie.....	29

3.3.	NiH₄I₂O₁₀·6H₂O	31
3.3.1.	Experimentelles.....	31
3.3.2.	Röntgenographische Untersuchungen.....	31
3.3.3.	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	36
3.3.3.1.	Wasserstoffbrücken.....	38
3.3.3.2.	Innere Schwingungen von H ₄ I ₂ O ₁₀ ²⁻ -Ionen.....	39
3.4.	CuH₄I₂O₁₀·6H₂O	43
3.4.1.	Einleitung.....	43
3.4.2.	Experimentelles.....	43
3.4.3.	Ergebnisse.....	45
3.4.3.1.	Die Struktur von CuH ₄ I ₂ O ₁₀ ·6H ₂ O	45
3.4.3.2.	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	52
3.4.3.2.1.	Innere Schwingungen der H ₄ I ₂ O ₁₀ ²⁻ -Ionen.....	52
3.4.3.3.	Thermoanalytische Untersuchungen.....	54
3.5.	ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O	59
3.5.1.	Experimentelles.....	59
3.5.2.	Röntgenographische Untersuchungen.....	59
3.5.2.1.	Pulverdaten.....	59
3.5.2.2.	Kristallstruktur.....	61
3.5.3.	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	66
3.5.3.1.	Wasserstoffbrücken.....	66
3.5.3.2.	Schwingungsabzählung.....	69
3.5.3.3.	Innere Schwingungen von H ₄ I ₂ O ₁₀ ²⁻ -Ionen.....	70
3.5.4.	Thermoanalytische Untersuchungen.....	72
4.	Saure Periodate mit dem Anion H₄IO₆⁻	77
4.1.	Literaturübersicht	77
4.2.	Ba(H₄IO₆)₂·H₂O	78
4.2.1.	Experimentelles.....	78
4.2.2.	Röntgenographische Untersuchungen.....	78
4.2.3.	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	79
4.2.4.	Thermoanalytische Untersuchungen.....	82

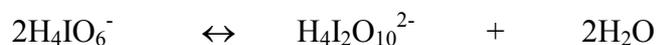
4.3.	Sr – Periodat	86
4.3.1.	Experimentelles.....	86
4.3.2.	Einkristallanalyse.....	86
4.3.3.	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	96
4.4.	Me(H₄IO₆)₃ – Me = Al, Ga und In	100
4.4.1.	Experimentelles.....	100
4.4.2.	Röntgenographische Untersuchungen.....	100
4.4.2.1.	Röntgendaten von Al(H ₄ IO ₆) ₃	101
4.4.2.2.	Röntgendaten von Ga(H ₄ IO ₆) ₃	104
4.4.2.3.	Röntgendaten von In(H ₄ IO ₆) ₃	108
4.4.3.	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	109
5.	Untersuchungen im System NaOH – H₂O – H₅IO₆	111
5.1.	Einleitung.....	111
5.2.	Experimentelles.....	111
5.3.	Ergebnisse.....	111
5.3.1.	Wässrige Lösungen.....	111
5.3.2.	Feststoffpräparate.....	113
6.	Zusammenfassung	116
7.	Literaturverzeichnis	119



In schwach saurer Lösung existieren außerdem gemäß den folgenden Dehydratisierungsreaktionen IO_4^- und dimere Ionen:



Aus stark sauren Lösungen, d. h. bei pH-Werten $\ll 1$, können Salze mit dem Anion $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ [5] gewonnen werden.



In der Literatur sind viele, teils wasserhaltige, teils wasserfreie Salze beschrieben und in den meisten Fällen thermoanalytisch untersucht worden. Die Kenntnisse über die Strukturchemie der Periodate sowie die Bedingungen, unter denen sie in reiner Form dargestellt werden können, sind aber noch unvollständig und zum Teil fragwürdig. Insbesondere gilt dies für Periodate mit dimeren Anionen wie z. B. $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$ oder $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$.

Die wichtigste Fragestellung dieser Arbeit sollte daher die Synthese neuer saurer Verbindungen aus der Klasse der Hydrogendecaoxidoperiodate zwei- und dreiwertiger Metalle sowie ihre schwingungsspektroskopische und röntgenographische Charakterisierung sein. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung des thermischen Abbaus der erhaltenen Verbindungen sowie die röntgenographische und schwingungsspektroskopische Identifizierung der Abbauprodukte. Dabei sollte neben den klassischen thermoanalytischen Methoden (TG, DTA) auch die Raman-Heiztechnik eingesetzt werden.

Aufgeklärt werden sollte durch ramanspektroskopische Untersuchungen auch, welche Periodsäureanionen in Abhängigkeit vom pH-Wert in wässrigen H_5IO_6 – Lösungen existieren.

2. Experimentelle Methoden

2.1. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

2.1.1. Infrarotspektroskopie

Zur Aufnahme von IR -Absorptionsspektren diente ein FT – IR - Spektrometer IFS 113v der Firma Bruker, Karlsruhe, ausgestattet mit OPUS – Spektroskopie Software in der Version 2.2.

MIR - Spektren im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} wurden als Nujol- und Poly-(chlortrifluorethylen)-Öl - Anreibungen (Uvasol, Firma Merck) zwischen CaF_2 oder KBr – Einkristallplatten aufgenommen, da alle sauren Periodate beim Verpressen mit dem Trägermaterial (KBr, CsI) reagieren.

Die Aufnahme der FIR – Absorptionsspektren im Bereich von 650 bis 40 cm^{-1} erfolgte als Nujol - Anreibung auf Polyethylenplatten.

Die MIR- und FIR - Spektren wurden als Raum- und Tieftemperatur-Spektren (Temperatur des flüssigen Stickstoffs) unter Verwendung der Tieftemperaturmesszelle P\N 21.500 der Firma Grasbey Specac, St.Mary Gray (GB) gemessen. Die Thermostatisierung erfolgte mit dem Regler EU808 der Firma Eurotherm (Limburg).

2.1. 2. Ramanspektroskopie

Ramanspektren von $\text{NiH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sowie Ramanheiz -aufnahmen wurden mit dem Ramanspektrometer OMARS 89 (**O**ptical **M**ultichannel **a**nd **R**aman **S**pectroscopy) der Firma Dilor in 90°-Anordnung mit einer CCD - Kamera als Detektor aufgenommen. Zur Anregung diente ein Ar^+ - Gaslaser ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) *Innova 70* der Firma Coherent. Die Laserleistung variierte entsprechend der Strahlungsempfindlichkeit der zu messenden Proben zwischen 10 und 50 mW an der Probe. Die Auflösung des Ramangerätes

betrug 4 cm^{-1} . Die gemörserten Präparate wurden in ein Schmelzpunktbestimmungsröhrchen (Borasilicat, 1mm Durchmesser) eingeschmolzen.

Die temperaturabhängigen Messungen oberhalb Raumtemperatur wurden in offenen Schmelzpunktbestimmungsröhrchen mit einer Hochtemperatur – Messzelle durchgeführt. Die Aufheizrate betrug hierbei ca. 20°C/h mit Temperphasen von 10-20 Minuten Dauer bei definierten Temperaturen zur Aufnahme der Spektren.

Die Tieftemperaturmessungen wurden mit Hilfe des Durchflußkryostaten CRN 2 der Firma Coderg mit flüssigem Stickstoff als Kühlmittel aufgenommen.

Die Ramanspektren von $\text{CaH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{H}_4\text{IO}_6)_3$, $\text{Ga}(\text{H}_4\text{IO}_6)_3$, $\text{In}(\text{H}_4\text{IO}_6)_3$, $\text{Ba}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2$ und Strontiumperiodat, sowie die Ramanuntersuchungen von wässrigen Periodsäure – Lösungen wurden mit dem **Raman – Fourier – Transform – Spektrometer** Typ RFS 100\S der Firma Bruker, Karlsruhe, aufgenommen. Zur Anregung diente ein Nd:YAG-Festkörperlaser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$). Für die Tieftemperaturmessungen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs diente die Bruker R495 Tieftemperaturzelle mit Eurothermregler Typ 808. Für Standardmessungen wurden 100 scans und für Tieftemperaturmessungen 200 – 300 scans je nach Streuintensität der Probe aufgenommen.

2.2. Röntgenographische Untersuchungen

2.2.1. Röntgenpulveraufnahmen

Für Röntgenbeugungsuntersuchungen an polykristallinen Präparaten stand ein Siemens Diffraktometer D 5000 zur Verfügung. Es wurde mit monochromatischer $\text{CuK}\alpha_1$ – Strahlung ($\lambda = 1,54051\text{\AA}$) gearbeitet. Bei allen Messungen wurde ein 2Θ - Bereich von 10 - 90° detektiert. Die Substanzen wurden bei RT in einem Achat – Mörser zerkleinert und mit Fett auf einen Träger mit durchsichtiger Folie aufgebracht. Die Messzeiten lagen zwischen 30 und 60 min. Die Gitterkonstanten wurden mit dem Programm WinXpow [41] verfeinert.

2.2.2. Einkristallmessungen

Zur Messung der Reflexe für Einkristalluntersuchungen stand ein IPDS der Firma STOE, Darmstadt zur Verfügung, das mit monochromatischer $\text{Mo} - \text{K}\alpha$ - Strahlung (Graphitmono-

chromator) arbeitet. Die Kristallstrukturen wurden entweder nach der Pattersonmethode oder mit direkten Methoden mit dem Programm Shelxs [6] bestimmt und anschließend mit dem Programm Shelxl [6] verfeinert. Die Darstellung der Strukturen und Abbildungen erfolgte mit dem Programm Diamant.

2.3. Thermoanalytische Untersuchungen

Thermogravimetrische Untersuchungen erfolgten an der Thermowaage L81 der Firma Linseis, Selb. Es wurden jeweils 30 – 70 mg der zu untersuchenden Substanzen eingewogen und im Temperaturbereich von 20 bis 600°C mit einer Aufheizrate von 10 °C/min vermessen. Differenzthermoanalysen wurden mit dem Thermoanalyser DTA L62 der Firma Linseis in offenen Borosilicattiegelchen mit einer Aufheizrate von 10°C/min durchgeführt. Die DTA und TG Untersuchungen erfolgten in einer synchronen Messung. Als Referenzsubstanz diente Al₂O₃.

2.4. Chemikalien Liste

In Tabelle 2.4.1. sind die Ausgangskemikalien, die Hersteller und ihre Reinheit aufgeführt.

Tabelle 2.4.1. Herkunft und Spezifikation der verwendeten Edukte

Substanz	Hersteller	Reinheit
Bariumcarbonat	Merck	z. Analyse
Calciumcarbonat	Merck	z. Analyse
Deuteriumoxid	Merck	99,9%
Gallium, Granalien	Chempur	99,9%
Indium, Granalien	Chempur	99,9%
Kupfer(II)-hydroxidcarbonat	Riedel – de Haën	Reinst
Magnesium-hydroxidcarbonat	Riedel – de Haën	z. Analyse
Nikel-hydroxidcarbonat	Aldrich	z. Analyse
Periodsäure	Merck	z. Synthese
Strontiumhydroxid	Merck	z. Analyse
Zinkcarbonat, basisch	Fluka	purum, p.a.

2.5. Analytische Bestimmungen

2.5.1. Bestimmung von Calcium

Die Calcium enthaltende Lösung wurde mit destilliertem Wasser verdünnt und mit Natronlauge neutralisiert. Dann wurde eine Indikatorpuffertablette und nach deren Auflösung 1ml Ammoniaklösung hinzugegeben. Es wurde mit Titriplex III – Lösung von Rot nach Grün titriert.

1ml 0,1M Titriplex III – Lösung = 4,008mg Ca

Reagenzien:

- Ammoniaklösung 25% zur Analyse
- Indikator – Puffertabletten (Merck)
- Natronlauge: 10g Natriumhydroxid werden in 90 ml destilliertem Wasser gelöst
- 0,1M Titriplex III - Lösung

2.5.2. Bestimmung von Iod

100,0 bis 200,0 mg Probe wurden in einen 1000 ml Erlenmeyerkolben eingewogen, in 200,0 ml destilliertem Wasser gelöst, mit 1g KI (p.a.) und 10 ml Salzsäure, $w_{(HCl)} = 10\%$ versetzt. Die braune Iod-Lösung wurde mit Natriumthiosulfat Lösung, $c = 0,1 \text{ mol/l}$, bis zur schwachen Gelbfärbung titriert. Nach Zugabe von 2 ml Stärke-Lösung wurde bis zum Umschlag von blau nach farblos weiter titriert.

Reagenzien:

- Natriumthiosulfat - Lösung: man wiegt etwa 25g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ein, spült mit destilliertem Wasser in einem 1l - Meßkolben und stellt nach dem Temperatenausgleich auf die Meßmarke ein.
- Salzsäure, $w_{(HCl)} = 10 \%$
- Stärke - Lösung, $w_{(Stärke)} = 3 \%$

3. Saure Periodate mit dem Anion $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$

3.1. Literaturübersicht

In der Literatur existieren bislang nur sehr wenige Daten zu Periodaten mit dem Anion $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$. Erst 1996 erhielten Jansen et al. [7] bei der Entwässerung von $\text{LiH}_4\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 83°C das erste Tetrahydrogendekaoxidperiodat – $\text{Li}_2\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}$. Nach dieser Arbeit kristallisiert $\text{Li}_2\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}$ monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ mit $a = 533,98$ pm, $b = 471,85$ pm, $c = 1431,48$ pm und $\beta = 91,614^\circ$.

Einige Jahren später gelang Nagel et al. [5] die Darstellung von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus einer sehr stark sauren Lösung ($\text{pH} \ll 1$) durch Reaktion von 30%-er Periodsäure Lösung mit basischem Magnesiumcarbonat. Die röntgenographische Charakterisierung des Magnesiumdiperiodats an einem Einkristall zeigte, daß die Verbindung monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1$ kristallisiert mit $a = 1071,0$ pm, $b = 547,0$ pm, $c = 1194,9$ pm und $\beta = 112,58^\circ$. In der gleichen Arbeit wird auch über Existenz eines zu $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ isotypen $\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ berichtet.

Ein Vergleich der Gitterkonstanten aller bis jetzt in der Literatur bekannten Tetrahydrogendekaoxidperiodate zeigt Tabelle 3.1.1.

Tabelle 3.1.1. Vergleich der Gitterkonstanten von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [5] und $\text{Li}_2\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}$ [7] (a, b, c in pm und Winkel in $^\circ$).

	$\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}$
RG	$\text{P}2_1$	-	$\text{P}2_1/n$
z	2	-	2
a	1071,0	1073,3	533,98
b	547,0	545,3	471,85
c	1194,9	1188,3	1431,48
β	112,58	112,52	91,614

Das dimere $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ -Anion besteht nach der Literatur [7,5] aus zwei kantenverknüpften im Fall des $\text{Li}_2\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}$ äquivalenten und im Fall des $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallographisch verschiedenen IO_6 -Oktaedern. Die I – O – Abstände (Abb.3.1.1. und 3.1.2.) liegen in beiden Fällen zwischen 177 und 200 pm.

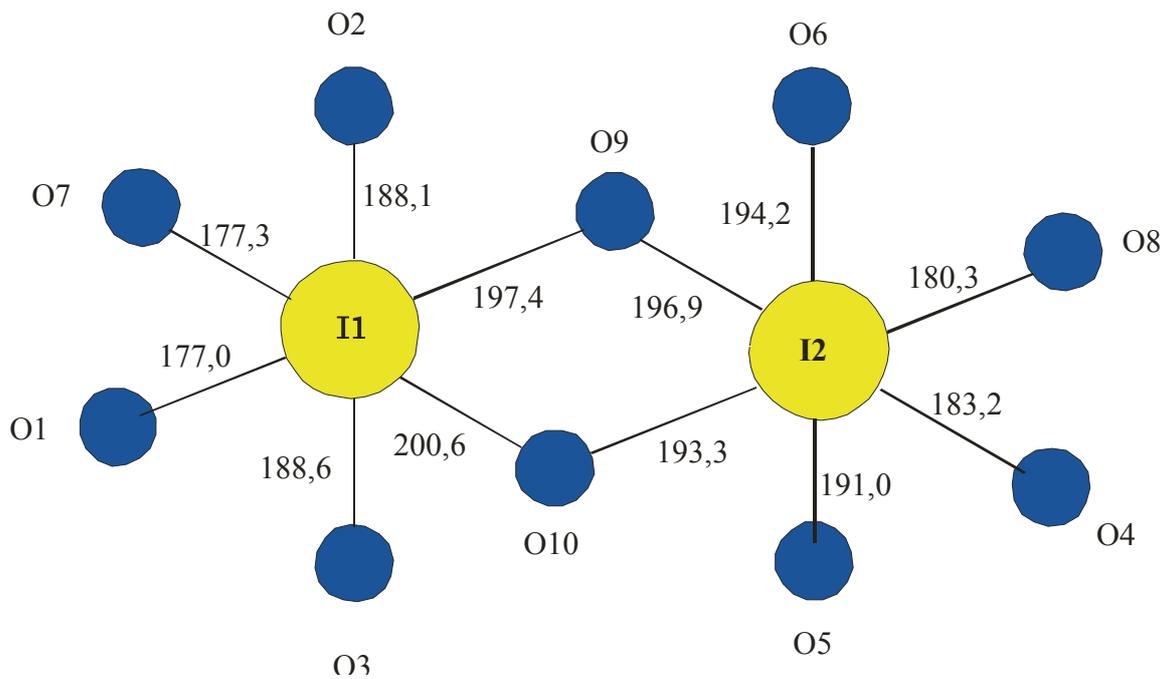


Abb.3.1.1. I – O – Abstände von I_2O_{10} -Doppeloktaedern in $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

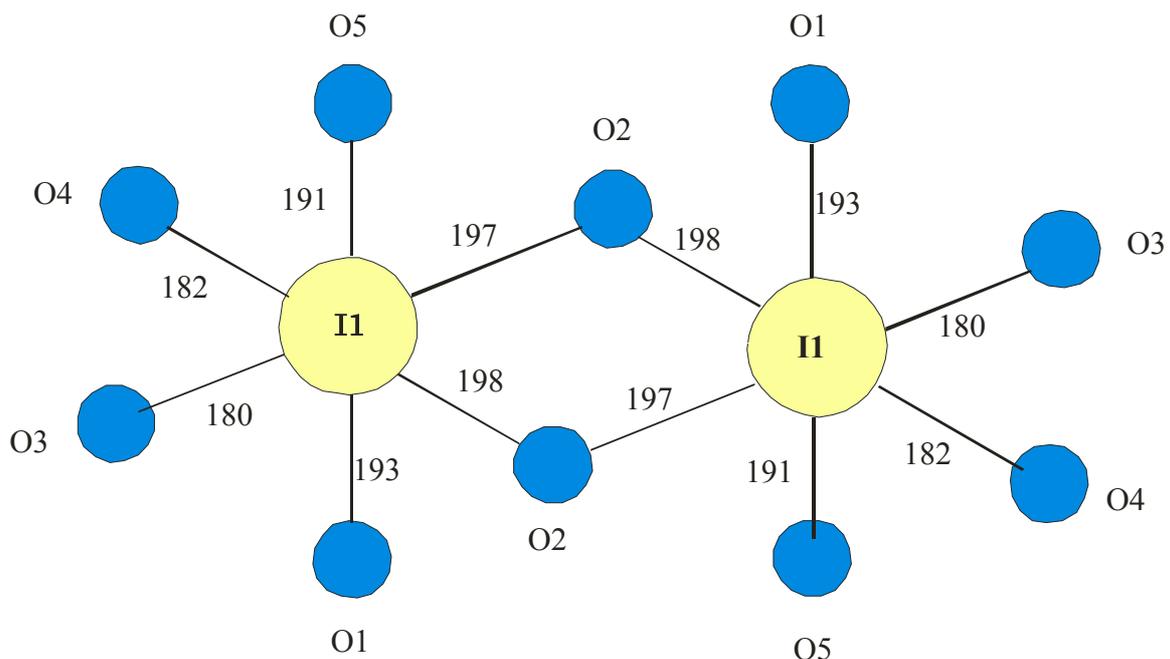


Abb.3.1.2. I – O – Abstände von I_2O_{10} -Doppeloktaedern in $\text{Li}_2\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}$.

Die 4 Wasserstoffatome sind jeweils in trans-Stellung bei $\text{Li}_2\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}$ an die terminalen Sauerstoffatome O1 und O5 gebunden (s. Abb. 3.1.2.) bzw. an O2, O3, O5 und O6 im Fall des $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (s. Abb.3.1.1). Die entsprechenden I – O – Abstände liegen zwischen 188 und 194 pm. Die längsten I - O -Abstände beobachtet man für die verbrückenden Sauerstoffatome, während die terminalen Sauerstoffatome typische Abstände von 177 - 183 pm aufweisen.

Li ist von 6 Sauerstoffatomen in Form stark verzerrter LiO_6 - Oktaeder koordiniert. Jedes LiO_6 ist durch 2 Kanten mit zwei verschiedenen I_2O_{10} - Doppeloktaedern verknüpft. Es entsteht im Endeffekt ein 6 - Ring der einen Ausschnitt aus der BiI_3 – Struktur darstellt.

Bei $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist eine Schichtenstruktur zu beobachten. Die MgO_6 – Oktaeder sind mit den I_2O_{10} - Doppeloktaedern durch ein Netz von Wasserstoffbrücken zu Schichten verknüpft, die ebenfalls über Wasserstoffbrückenbindungen untereinander verknüpft die Struktur aufbauen.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Unterschiede zwischen $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Li}_2\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}$ zeigt Tabelle 3.1.2.

Tabelle. 3.1.2: Unterschiede in Präparation und Struktur von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Li}_2\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}$.

	$\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}$
Präparation	Kristallisation aus einer 30%-ig H_5IO_6 Lösung und basischem MgCO_3	Entwässerung von $\text{LiH}_4\text{IO}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 83°C
I_2O_{10} - Doppeloktaeder	kristallographisch verschiedene IO_6 - Oktaeder	symmetrieäquivalente IO_6 - Oktaeder
Struktur	Schichtenstruktur, Wasserstoffbrückenverknüpfung	$\text{LiO}_6 + 2\text{I}_2\text{O}_{10}$ BiI_3 – Struktur

Schwingungsspektroskopisch und thermoanalytisch ist nur $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vollständig untersucht.

Die Ramanspektren von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zeigen bei TT (Abb. 3.1.3) die charakteristischen Banden folgender inneren Schwingungen:

- ν_{IOH} bei 750 cm^{-1} ,
- ν_{IO} bei 816 cm^{-1} und
- ν_{IOI} 648 und 622 cm^{-1} .

Im Bereich der inneren Schwingungen der $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ - Anionen ($850 - 400\text{ cm}^{-1}$) sowie im Bereich der Deformationsschwingungen der IOH – Gruppen ($1000 - 1300\text{ cm}^{-1}$) liegen wegen Ionenaustausch – und Oxydationsreaktionen der sauren Periodate mit KBr, CsI_2 und NaCl keine IR – Spektren vor.

Nach [5] zersetzt sich $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ thermisch nach folgendem Schema:

1. $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O}$ bei 448K
2. $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \rightarrow \text{Mg}(\text{IO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ bei 483 K
3. $\text{Mg}(\text{IO}_4)_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{IO}_3)_2 + \text{O}_2$ bei 528K
4. $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \rightarrow 1/5 \text{Mg}_5(\text{IO}_6)_2 + 4/5 \text{I}_2 + 9/5 \text{O}_2$ bei 903K
5. $1/5 \text{Mg}_5(\text{IO}_6)_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{I}_2$ über 938K

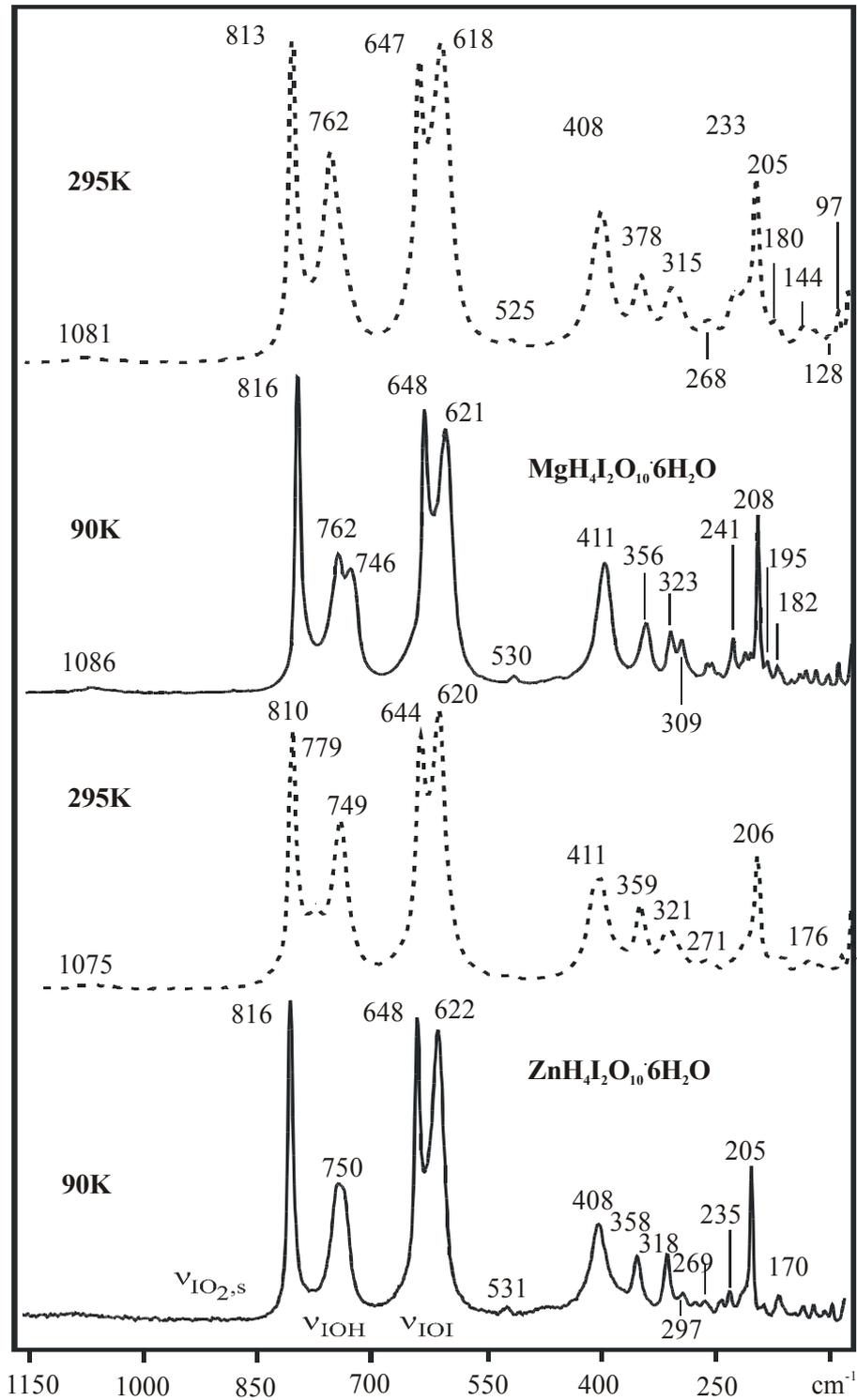


Abb. 3.1.3. Ramanspektren von $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Bereich der inneren Schwingungen der $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}^{2-}$ - Anionen.

3.2. CaH₄I₂O₁₀·4H₂O

3.2.1. Einleitung

Erste Untersuchungen zu Calciumsalzen der Periodsäure wurden bereits 1833 von Ammermüller und Magnus [3] durchgeführt, die über ein wasserfreies Orthoperiodat der Zusammensetzung Ca₅(IO₆)₂ berichten. Dratovsky [10] beschreibt das Metaperiodat Ca(IO₄)₂·6H₂O und Braibanti et al. [44] ein saures Salz der Orthoperiodsäure CaH₃IO₆·3H₂O. Dies ist das bisher einzige Calciumsalz der Periodsäure, das mit Einkristallmethoden strukturell charakterisiert wurde. Neben diesen Salzen von Monoperiodsäuren existiert nach Literaturangaben auch ein Calciumsalz einer dimeren Periodsäure Ca₂I₂O₉·nH₂O, von dem ein Octahydrat [12] und ein Nonahydrat [13,14,15] präpariert worden sind. Calciumsalze, die sich von der dimeren Periodsäure H₆I₂O₁₀ ableiten, sind bisher nicht beschrieben worden.

3.2.2. Experimentelles

Polykristalline Präparate und Einkristalle von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O wurden bei RT durch Kristallisation einer durch Umsetzung äquimolarer Mengen von CaCO₃ (Merck, p.a.) und H₅IO₆ (Merck, p.a.) erhaltenen wässrigen Lösung hergestellt. Der pH-Wert betrug 1.

Teildeuterierte Präparate von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O wurde nach dem gleichen Präparationsverfahren wie die nicht deuterierten Verbindungen hergestellt, wobei die wässrige Periodsäure-Lösung jedoch 20% D₂O enthielt.

Zur Darstellung von Einkristallen von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O wurde eine Lösung des Salzes langsam an der Luft eingedampft. Nach ca. 2-3 Wochen erhielt man große, farblose Kristalle, die in Wasser sehr gut löslich sind und an der Luft zerfließen.

Die Charakterisierung der Präparate erfolgte durch Röntgenpulveraufnahmen mit einem Siemens Pulverdiffraktometer D5000, das mit einem primären Monochromator und einem ortsempfindlichen Detektor PSD-50M der Fa. Braun GmbH ausgerüstet ist, mit CuK α ₁ (λ =154.05 pm) Strahlung. Die Berechnung der Gitterkonstanten erfolgte mit dem Programmpaket VISUAL X^{POW} [41].

Die Kristallstruktur von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O wurde mit Einkristalldaten bestimmt. Die Meßparameter sind der Tab. 3.2.1 zu entnehmen.

Tabelle 3.2.1. Röntgen-Einkristalldaten von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O (Standard Abweichungen in Klammern).

Raumgruppe	C 2/c (Nr.15)
Formeleinheiten pro EZ	4
Gitterkonstanten (pm, °)	a = 1986,6(4) b = 564,2(1) c = 1149,4(2) β = 120,62(3)
Zellvolumen (pm ³)	1108,66(40)
Molmasse (g/mol)	529,98
Berechnete Dichte (g cm ⁻³)	3,175
Messtemperatur T (K)	293
Diffraktometer	STOE IPDS
Messbereich 2θ (°)	2.38 - 25.85
Messbereich h k l	-21 < h < 14 0 < k < 4 0 < l < 14
Gemessene Reflexe	7321
R ₁	0,0172
WR ₂	0,0454

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden im IR mit dem FTIR Spektrometer Bruker IFS 113v an Nujol- und Polychlortrifluorethylen-Anreibungen auf CaF₂-Fenstern durchgeführt. KBr-, CsI- oder NaCl-Platten sind wegen ihrer Reaktion mit dem Periodat nicht verwendbar. Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte mit dem Laser-Raman-Spektrographen Dilor Omars 89 in 90° Meßanordnung bei einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm und dem Raman – Spektrometer RFS 100\S der Firma Bruker (Karlsruhe) mit Anregung durch einen Nd:YAG – Laser bei einer Leistung von 200mW. Zur

Aufnahme der Ramanspektren bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs diente die Raman-Tieftemperatur – Meßzelle R 495 der Firma Bruker.

Für die mit dem Spektrographen Omars 89 durchgeführten Messung bei erhöhter Temperatur wurde ein kleiner, über einen PID-Regler gesteuerter Ofen und für die Tieftemperaturmessungen ein Durchflusskryostat CRN2 der Firma Coderg verwendet.

Die thermoanalytischen Untersuchungen erfolgten mit einer Thermowaage NETZSCH STA 409C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 4K/min.

3.2.3. Ergebnisse

3.2.3.1. Die Struktur von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O

Die Kristallstruktur von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O wurde bis zu einem R-Wert von 1,7 % verfeinert. Lageparameter und anisotrope thermische Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 3.2.2 und 3.2.3 zusammengestellt. Atomabstände und Bindungswinkel können aus der Tabelle 3.2.4 entnommen werden. Ausschnitte aus der Struktur zeigen die Abbildungen 3.2.1 - 3.2.3.

Tabelle 3.2.3. Anisotrope Temperaturparameter von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
I1	0,00583(16)	0,01111(12)	0,00812(15)	-0,00040(7)	0,00200(13)	-0,00078(6)
Ca2	0,00958(50)	0,01324(40)	0,01056(50)	0,0000	0,00369(40)	0,0000
O1	0,00479(11)	0,0188(11)	0,01288(11)	-0,047(9)	-0,0011(10)	-0,0005(9)
O2	0,01294(14)	0,03638(14)	0,01025(12)	-0,0024(11)	0,00519(12)	-0,00638(10)
O3	0,01733(15)	0,01495(12)	0,01129(12)	-0,0003(10)	-0,0020(10)	0,00359(90)
O4	0,01208(13)	0,01025(11)	0,0188(13)	0,0009(9)	0,0007(12)	-0,0011(9)
O5	0,00677(12)	0,01544(10)	0,00824(11)	-0,0022(9)	0,0012(11)	-0,00479(90)
Ow1	0,01477(16)	0,02991(14)	0,01648(17)	0,0019(10)	0,00717(10)	-0,00369(10)
Ow2	0,03198(19)	0,01782(13)	0,03369(18)	-0,00537(1)	0,02417(17)	-0,0062(1)

Tabelle 3.2.2. Atomkoordinaten von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Lage	x	y	z
I2	8f	0,17871(1)	0,22266(3)	0,51953(2)
Ca2	4e	0	0,41602(15)	0,25
O1	8f	0,08398(13)	0,11133(40)	0,40625(20)
O2	8f	0,17188(15)	0,31445(50)	0,66406(20)
O3	8f	0,21289(16)	-0,08936(40)	0,58894(30)
H1	8f	0,250(3)	-0,0957(80)	0,66016(50)
O4	8f	0,13965(15)	0,51953(40)	0,42969(30)
H2	8f	0,16309(30)	0,625(9)	0,46875(50)
O5	8f	0,21289(13)	0,15625(40)	0,38672(20)
Ow1	8f	0,06641(20)	0,24512(40)	0,14258(30)
Hw11	8f	0,05078(40)	0,24316(70)	0,06787(70)
Hw12	8f	0,11182(40)	0,22363(70)	0,1875(60)
Ow2	8f	-0,02563(20)	0,73438(40)	0,35742(30)
Hw21	8f	-0,0708(40)	0,72266(70)	0,34375(60)
Hw22	8f	-0,01398(30)	0,85156(90)	0,36523(50)

Tabelle 3.2.4: Atomabstände und Bindungswinkel von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O

CaO₈			
Ca2 – O1	244.2(32)	Ca2 – OW1 –OW1	132.84(1)
Ca2 – O4	255.7(58)	Ca2 – OW1 –O1	75.38(1)
Ca2 – OW1	242.2(17)	Ca2 – OW1 –O1	71.79(1)
Ca2 – OW2	238.4(7)	Ca2 – OW1 –O4	81.48(1)
Ca2 – OW2 –OW2	82.81(1)	Ca2 – OW1 –O4	109.44(1)
Ca2 – OW2 –OW1	73.84(1)	Ca2 – OW2 –O4	80.60(1)
Ca2 – OW2 –OW1	152.0(1)	Ca2 – O1 –O4	60.58(1)
Ca2 – OW2 –O1	132.18(1)	Ca2 – O1 –O4	144.8(1)
Ca2 – OW2 –O1	113.31(0)	Ca2 – O4 –O4	153.31(1)
Ca2 – OW2 –O4	79.30(1)	Ca2 – O1 –O1	90.17(1)
I₂O₁₀ – Doppeloktaeder			
I1 – I1	311.8(11)	I1-O5-O4	49.33(1)
I1 – O1	178.3(36)	I1-O5-OW1	49.28(1)
I1 – O2	179.8(3)	I1-O5-OW2	154.18(1)
I1 – O3	190.6(7)	I1-O5-O3	103.88(0)
I1 – O4	192.98(11)	I1-O1-O4	124.71(1)
I1 – O5	195.6(29)	I1-O1-O3	121.83(1)
I1 – O5	200.5(13)	I1-O1-OW1	50.90(1)
I1-O1-O2	103.50(1)	I1-O1-OW2	64.04(1)
I1-O1-O3	89.84(1)	I1-O2-O3	133.20(1)
I1-O1-O4	85.57(1)	I1-O2-O3	94.47(1)
I1-O1-O5	166.21(1)	I1-O2-O4	93.20(1)
I1-O1-O5	90.29(1)	I1-O2-O5	89.95(1)
I1-O3-O4	171.81(1)	I1-O2-O5	166.15(1)
I1-O3-O5	92.15(1)	I1-O2-O4	120.55(1)
I1-O3-O5	86.86(1)	I1-O2-O3	119.66(1)
I1-O3-O4	57.33(1)	I1-O2-OW1	140.90(1)
I1-O3-O3	120.87(1)	I1-O2-OW2	39.50(19)
I1-O3-OW1	112.00(1)	I1-O2-O3	68.23(1)
I1-O3-OW2	95.54(1)	I1-O2-O3	31.17(1)
I1-O3-O3	147.39(0)	I1-O4-O5	90.74(1)
I1-O3-O3	85.42(1)	I1-O4-O5	86.57(1)
I1-O5-O4	47.15(1)	I1-O4-O4	120.48(1)
I1-O5-O3	46.37(1)	I1-O4-O3	56.93(0)
I1-O5-OW1	116.06(1)	I1-O4-OW1	59.91(1)
I1-O5-OW2	129.24(1)	I1-O4-OW2	88.55(1)
I1-O5-O3	61.70(0)	I1-O4-O3	102.66(1)
I1-O5-O3	60.59(0)		

CaH₄I₂O₁₀·4H₂O kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15) mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a=1986,6$ $b=564,2$ $c=1149,4$ pm und $\beta=120,62^\circ$. Die Struktur besteht aus H₄I₂O₁₀²⁻ Einheiten, die von zwei über eine gemeinsame Kante verknüpften Oktaedern gebildet werden. Diese Doppeloktaeder werden durch Ca-Ionen

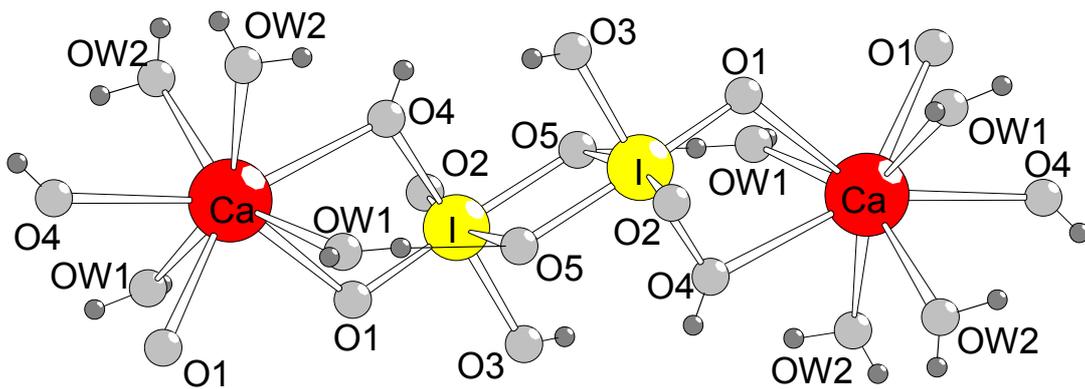


Abb. 3.2.1 : Ausschnitt aus den von den H₄I₂O₁₀ Doppeloktaedern und den CaO₈ Einheiten gebildeten Ketten

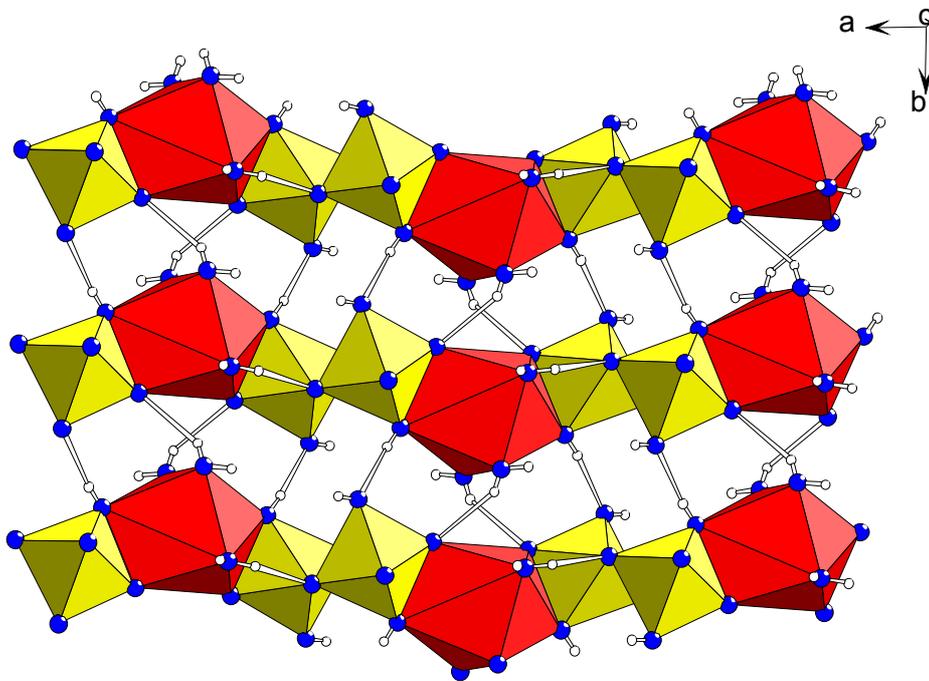


Abb. 3.2.2: Verknüpfung der aus den H₄I₂O₁₀ Doppeloktaedern und den CaO₈ Einheiten gebildeten Ketten (vgl. Abb. 1) zu Schichten parallel zur ab-Ebene über Wasserstoffbrücken

zu Ketten parallel [101] verknüpft (vgl. Abb.3.2.1), wobei die Ca-Ionen die Koordinationszahl 8 aufweisen und in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas durch 4 Wasser und 4 Sauerstoffatome koordiniert sind, wobei jeweils zwei Sauerstoffatome eine gemeinsame Kante mit den Doppeloktaedern der Periodationen bilden. Die so gebildeten Ketten sind über nahezu lineare Wasserstoffbrückenbindungen O4-H2···O3 und gewinkelte Wasserstoffbrückenbindungen OW2-HW22···O1 zu Schichten senkrecht zur c-Achse verbunden (s. Abb. 3.2.2). In [001] sind diese Schichten gestapelt und bilden wiederum über Wasserstoffbrücken zwischen O2···H1-O3, O2···HW21-OW2 und OW2···HW11-OW1 ein dreidimensionales Netzwerk. Die O – O Abstände und O – H – O Bindungswinkel für die über Wasserstoffbrücken verknüpften Sauerstoffatome sind in der Tab. 3.2.7 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die OH-Gruppen der Periodationen O3-H1 und O4-H2 unter Ausbildung nahezu linearer Brücken die Doppeloktaeder der Periodationen untereinander zu Schichten verknüpfen, zwischen denen sich Schichten von Ca-Ionen befinden (s. Abb. 3.2.3).

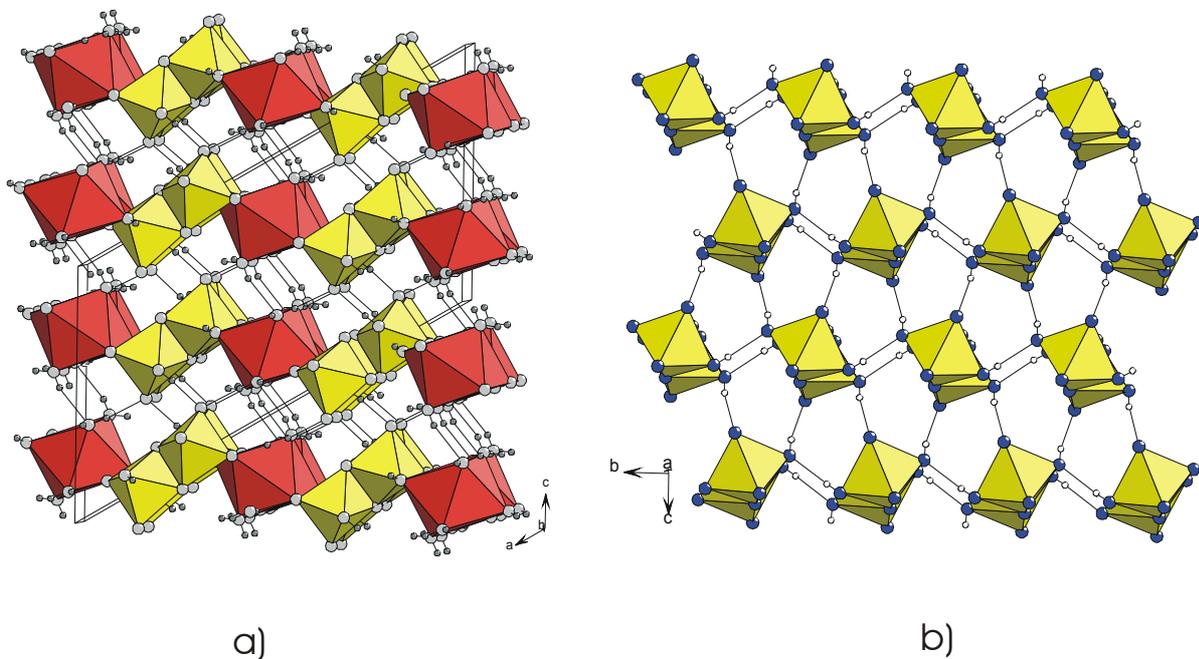


Abb. 3.2.3: a) Stapelung der parallel zur ab-Ebene gebildeten Schichten (vgl. Abb. 2) und b) durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Schichten von H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen parallel zur bc-Ebene (H₄I₂O₁₀ Doppeloktaeder: hellgrau, CaO₈ Polyeder: dunkelgrau).

3.2.3.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Abb. 3.2.4 und 3.2.5 zeigen die IR- und Raman- Spektren von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O sowie von teildeutერიerten Präparaten im Bereich der OH- und OD- Streckschwingungen der H₂O- Moleküle und H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen. Die Spektren im Bereich der inneren Schwingungen und Librationen sind in der Abb. 3.2.6 zusammengestellt.

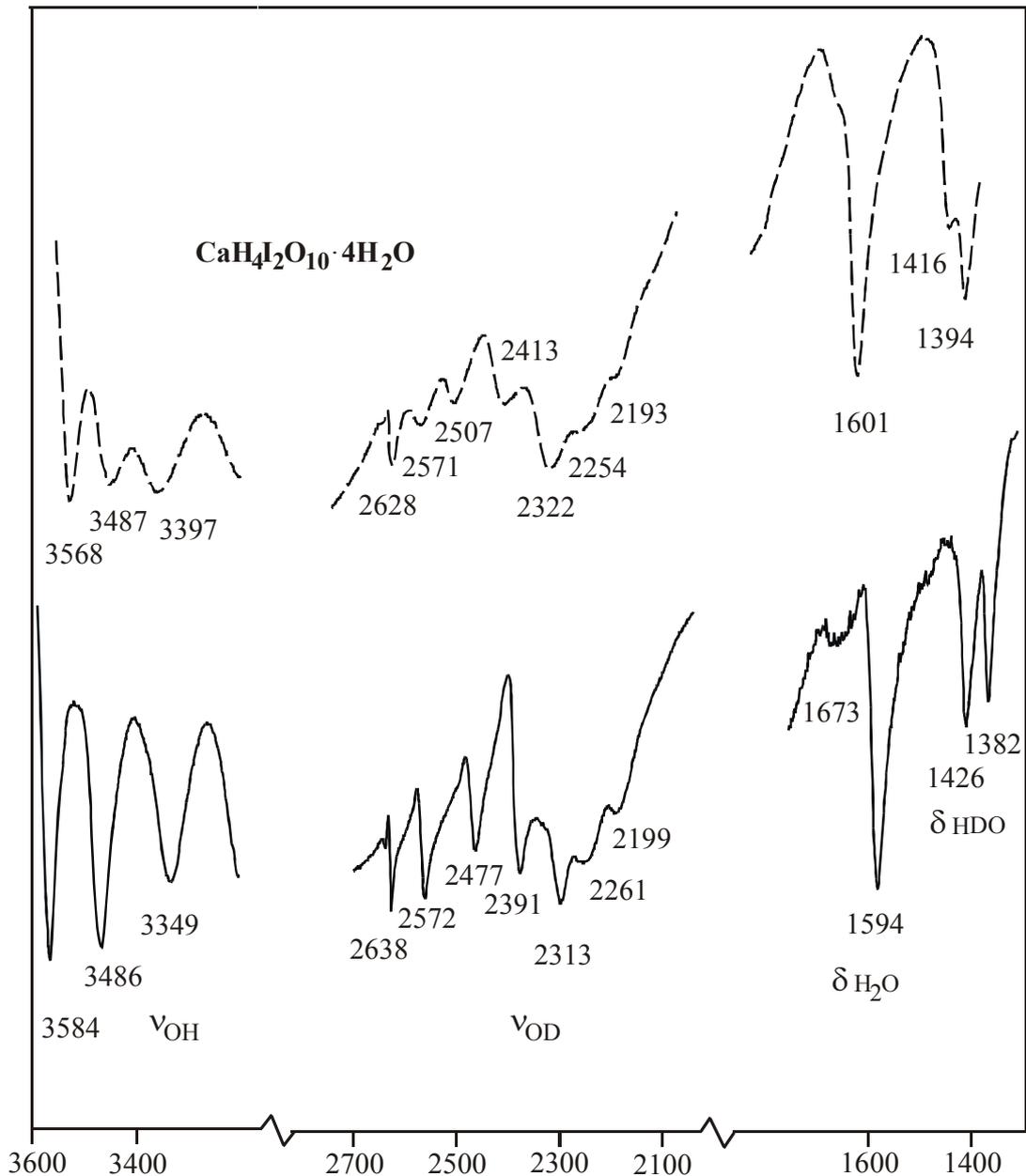


Abb. 3.2.4: IR-Spektren isotopenverdünnter Präparate von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O im Bereich der Streck- und Deformationsschwingungen von H₂O und HDO (--- 295K, - 90K), (ν_{OH}, ν_{OD}: OH- bzw. OD - Streckschwingungen von H₂O bzw. HDO, δ_{H₂O}, δ_{HDO}: Deformationsschwingungen von H₂O bzw. HDO).

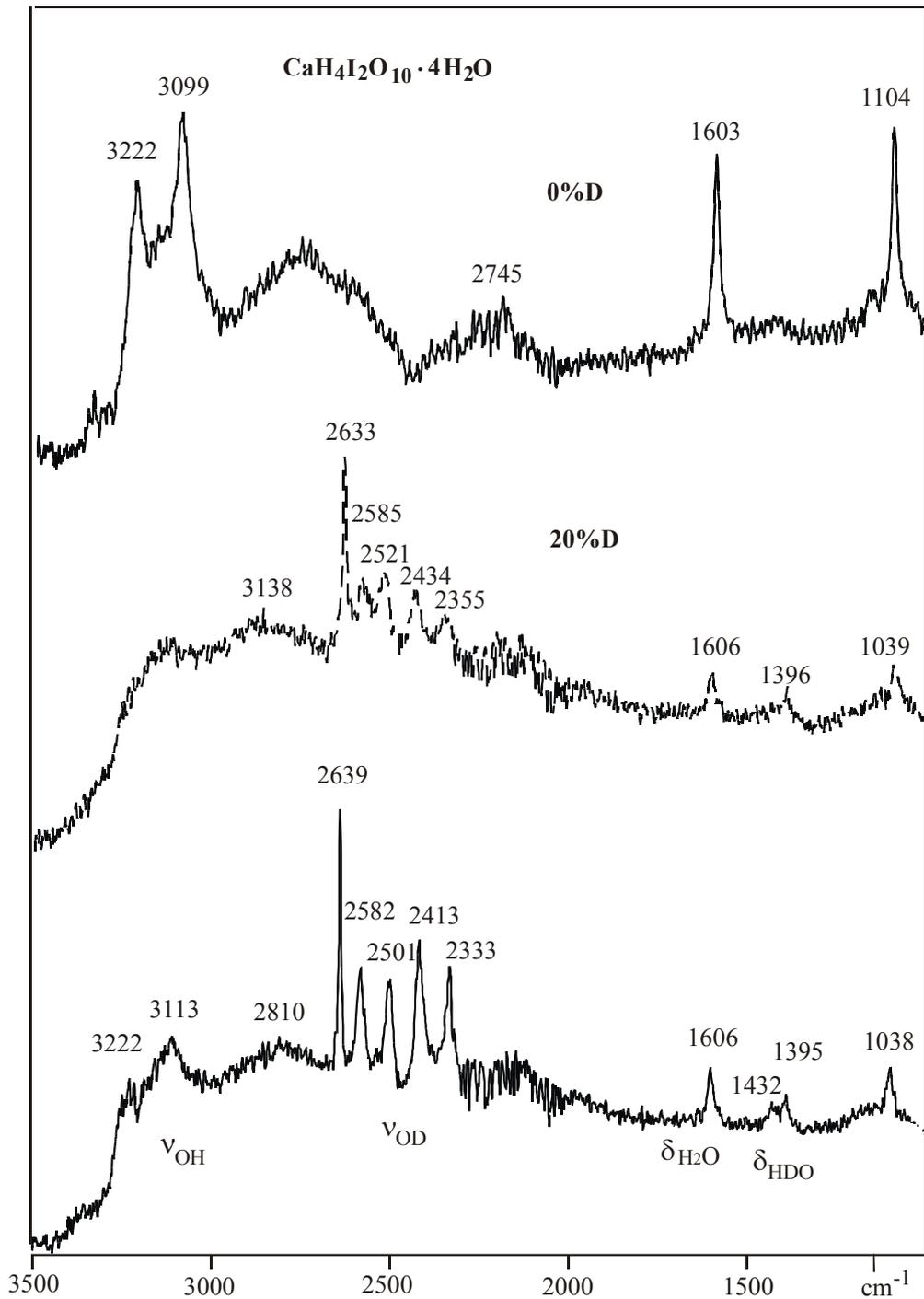


Abb. 3.2.5: Raman-Spektren isotopenverdünnter Präparate von $\text{CaH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im Bereich der Streck- und Deformationsschwingungen von H_2O und HDO (--- 295K, - 90K), (ν_{OH} , ν_{OD} : OH- bzw. OD – Streckschwingungen von H_2O bzw. HDO , $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$, δ_{HDO} : Deformationsschwingungen von H_2O bzw. HDO).

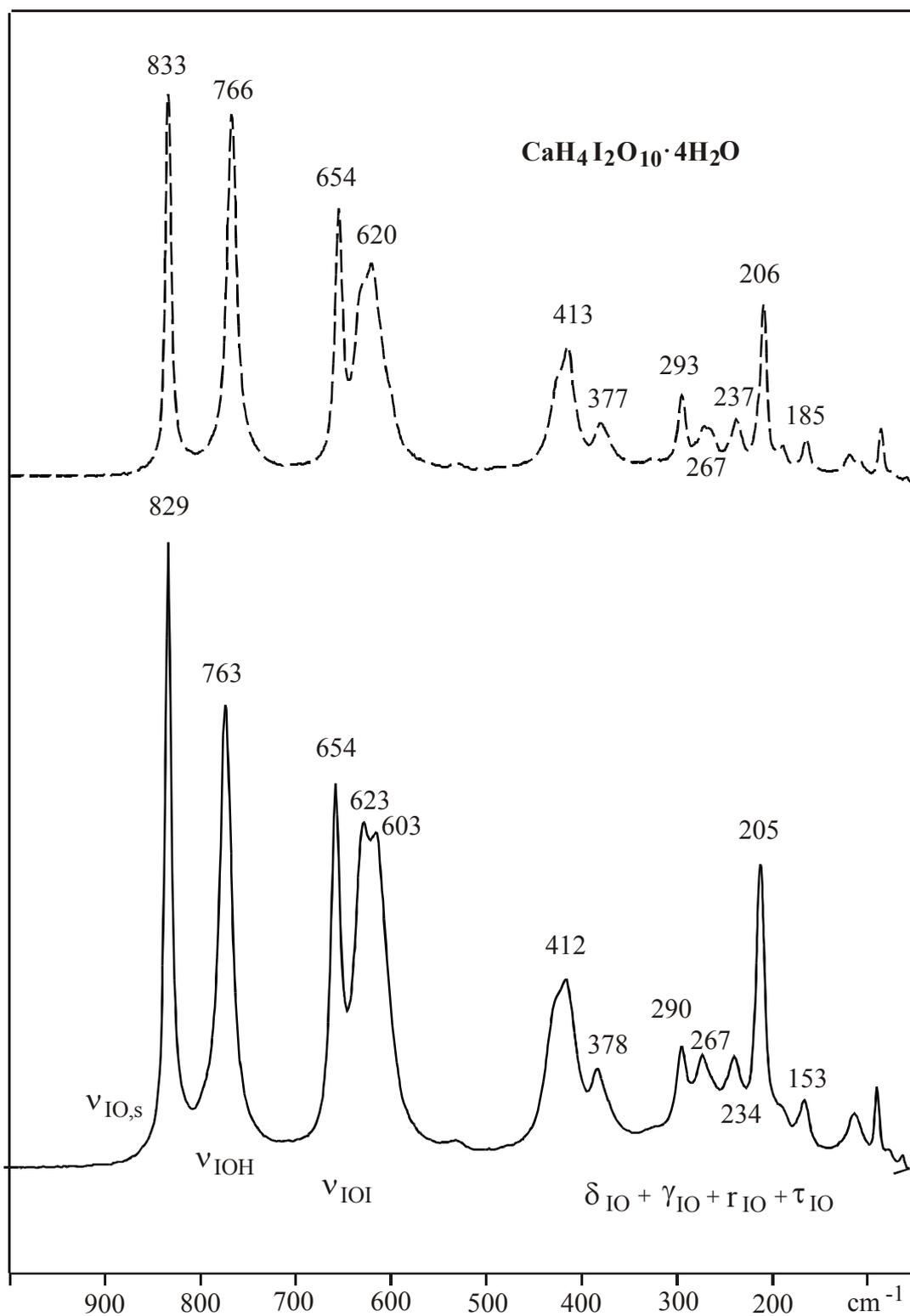


Abb. 3.2.6: Raman-Spektren von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O im Bereich der inneren Schwingungen der H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen und der Gitterschwingungen (--- 295K, - 90K; ν - Streckschwingungen, δ - Deformationsschwingungen, γ - Kippschwingungen, ρ - Librationen).

3.2.3.3. Thermoanalytische Untersuchungen

Zur Aufklärung des thermischen Verhaltens von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O wurden TG- und DTA-Messungen sowie Ramanheizuntersuchungen durchgeführt.

Die Ergebnisse der DTA- und TG-Messungen in Kombination mit einer massenspektrometrischen Bestimmung der gasförmigen Produkte der Zersetzung zeigt die Abb. 3.2.7. Die DTA- Kurve zeigt drei endotherme Peaks bei 83, 98 und 143°C, die auf die Abspaltung von Wasser zurückzuführen sind und die nach der thermogravimetrischen Untersuchung mit Masseverlusten von 1,93, 2,14 und 26,32 % verbunden sind. Die beiden exothermen Effekte bei 248, 294 und 335°C mit einem Masseverlust von 2,3, 3,1 und 0,6% werden durch die Abspaltung von Sauerstoff hervorgerufen.

Zur Aufklärung der Zersetzungsreaktionen und Zersetzungsprodukte wurden ferner im Bereich der I-O-Streckschwingungen Raman-Spektren bei 20, 90, 100, 140, 150, 220, 240 und 310°C aufgenommen, die in der Abb. 3.2.8 zusammengestellt sind, sowie Röntgenuntersuchungen an isotherm bei 150 und 300 °C zersetzten Produkten durchgeführt.

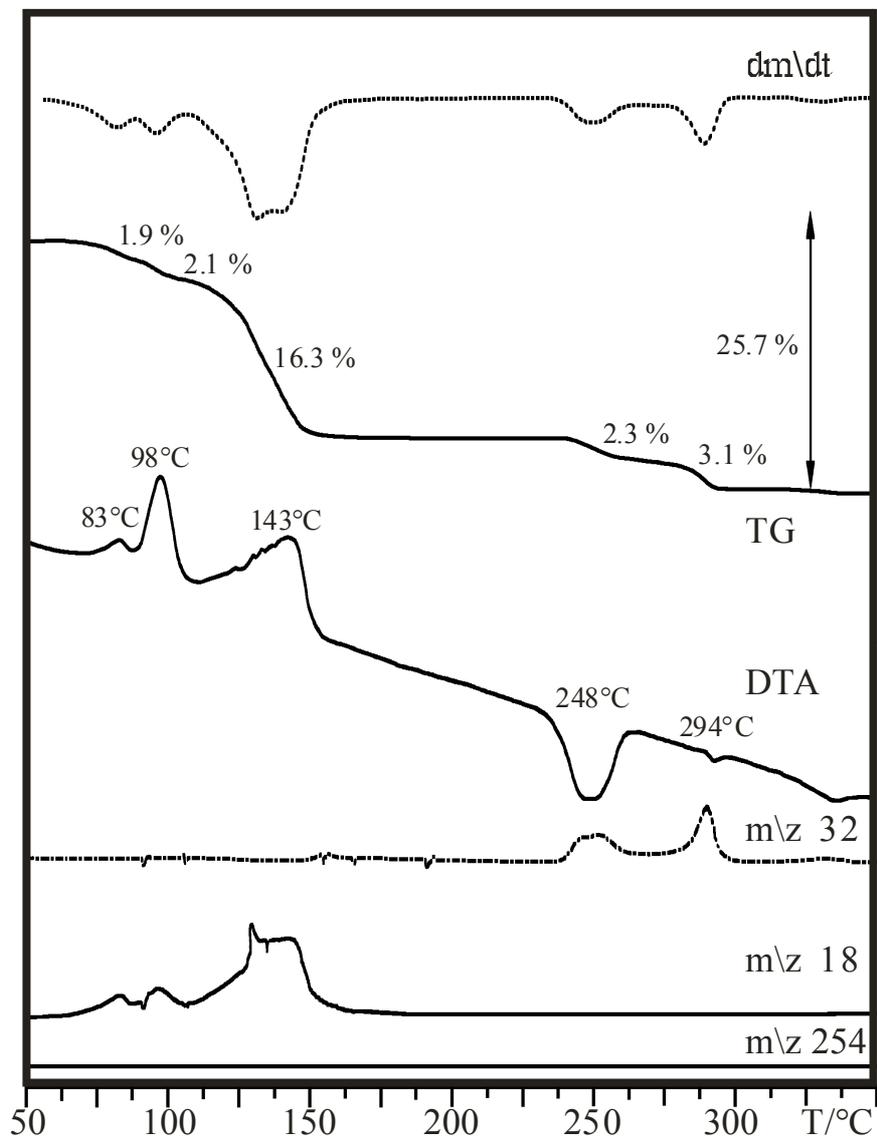


Abb. 3.2.7: Ergebnisse der kombinierten DTA und TG Untersuchungen an $\text{CaH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und der simultan gemessenen Massenspektren der abgespaltenen, gasförmigen Produkte.

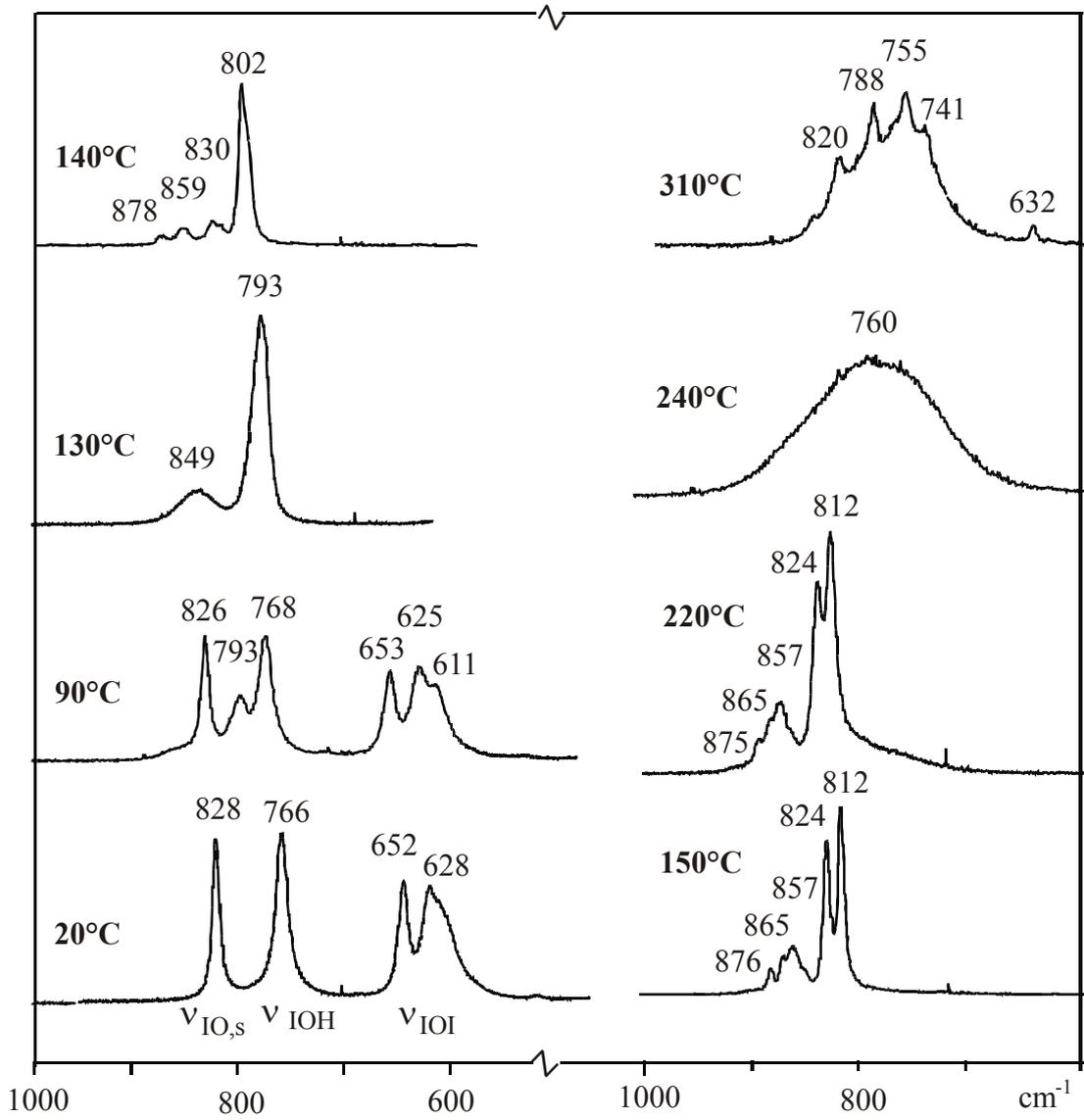


Abb. 3.2.8: Ramanheizaufnahmen von $\text{CaH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im Valenzschwingungsbereich der Periodationen.

3.2.4. Diskussion

3.2.4.1. Schwingungsspektroskopie

Auf der Basis der Ergebnisse der Strukturanalyse ergibt sich [16] im Zentrum der Brillouin-Zone für die 174 Normalschwingungen die in der Tabelle 3.2.5 zusammengestellte Verteilung der Schwingungen auf die Rassen der Punktgruppe C_{2h}. Die zusammen 87 Schwingungen der Rassen A_g und B_g sind Raman-aktiv und die 84 Schwingungen der Rassen A_u und B_u IR-aktiv. In jeder der Rassen treten 21 innere Schwingungen n_i der H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen auf sowie je 6 Librationen n_R und 6 innere Schwingungen der Kristallwassermoleküle. Die 6 gruppentheoretisch möglichen Librationen der H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen verteilen sich mit je 3 auf die Rassen A_g und B_g. Die restlichen 33 Schwingungen sind Translationsgitterschwingungen n_T, bei denen die H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen und die Wassermoleküle als starre Einheiten sowie die Ca-Ionen schwingen.

Tabelle 3.2.5: Schwingungsabzählung von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O

Rasse	n _T	n _R H ₄ I ₂ O ₁₀ ²⁻	n _R H ₂ O	n _i H ₄ I ₂ O ₁₀ ²⁻	n _i H ₂ O	Aktivität
A _g	7	3	6	21	6	Ra
A _u	9	-	6	21	6	IR
B _g	8	3	6	21	6	Ra
B _u	9	-	6	21	6	IR

3.2.4.1.1. Innere Schwingungen der H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen

Nach der Schwingungsabzählung (vgl. Tab. 3.2.5) erwartet man sowohl im Ramanspektrum als auch im IR-Spektrum 42 innere Schwingungen der H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen, d.h. insgesamt 84 Schwingungen. Nimmt man jedoch an, daß die Wechselwirkung zwischen den beiden in der Basiszelle vorhandenen H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen, d.h. die Faktorgruppenaufspaltung, gering ist, so kann man in erster Näherung davon ausgehen, daß nur die 42 inneren Schwingungen eines Periodations beobachtbar sein sollten. Auf der Basis der Lagegruppensymmetrie C_i des H₄I₂O₁₀²⁻-Ions sind je 21 dieser Schwingungen IR- bzw. Ramanaktiv, d.h. je 2 OH-, I-OH-, I-

O_{terminal} und I-O_{Brücke} Valenzschwingungen, 2 I-O-H Deformationsschwingungen sowie 11 O-I-O Deformationsschwingungen.

Unter Berücksichtigung der I-O Abstände in den Doppeloktaedern (vgl. Tab. 3.2.4) und durch Vergleich mit Daten für MgH₄I₂O₁₀·6H₂O und ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O aus der Literatur [5] ergibt sich für die drei verschiedenen I-O Valenzschwingungen I-O_{terminal} (ν_{IO}), I-OH (ν_{IOH}) und I-O_{Brücke} (ν_{IOI}) die in der Tabelle 6 angegebene Zuordnung.

Von den wegen der Inversionssymmetrie der H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen in CaH₄I₂O₁₀·4H₂O in erster Näherung zu erwartenden jeweils 2 Schwingungen für die terminalen I-O Gruppen (ν_{IO}) und I-OH Gruppen (ν_{IOH}) wird in den Ramanspektren jeweils nur eine Linie beobachtet, während für die stärker verzerrten Anionen in MgH₄I₂O₁₀·6H₂O [5] und ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O [5] zwar auch nur eine ν_{IO} aber zwei ν_{IOH} beobachtet werden. Die Brückensauerstoffatome dagegen geben Anlaß zu drei Schwingungen, weil die langwelligere der beiden Schwingungen offensichtlich durch Faktorgruppensplittung, d.h. durch Kopplung mit der entsprechenden Schwingung des zweiten in der primitiven Zelle befindlichen H₄I₂O₁₀²⁻-Ions, aufgespalten ist.

Tabelle 3.2.6: Zuordnung der Raman-aktiven I-O Valenzschwingungen für CaH₄I₂O₁₀·4H₂O und Vergleich mit den entsprechenden Schwingungen in MgH₄I₂O₁₀·6H₂O [5] und ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O [5]

MgH ₄ I ₂ O ₁₀ ·6H ₂ O [5]	ZnH ₄ I ₂ O ₁₀ ·6H ₂ O [5]	CaH ₄ I ₂ O ₁₀ ·4H ₂ O	Zuordnung
816	816	829	ν_{IO}
762	750	763	ν_{IOH}
746			
648	648	654	ν_{IOI}
		623	
621	622	603	

3.2.4.1.2. Wasserstoffbrücken

Die OH- und OD- Streckschwingungen sind über einen Wellenzahlbereich von 500 cm⁻¹ verteilt (ν_{OH} : 3580-3070 cm⁻¹; ν_{OD} : 2638-2119 cm⁻¹) und weisen damit Wasserstoffbrücken sehr unterschiedlicher Stärke nach. In den Ramanspektren bzw. IR-Spektren isotopenverdünnter Präparate (20%D) können jeweils 5 Schwingungsbanden matrixisolierter HDO - Moleküle beobachtet werden. Die beiden in den IR Spektren auftauchenden Banden bei 2199 und 2261 cm⁻¹ sind Obertönen der δ_{IOH} zuzuordnen.

Die Tabelle 3.2.7 zeigt eine Zusammenstellung der aus der Struktur ermittelten O··H- und O··O- Abstände und die Zuordnung der aus den Raman- und IR-Spektren isotopenverdünnter Präparate erhaltenen entkoppelten OD Streckschwingungen. Wie zu erwarten, bilden die sauren Wasserstoffatome der H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen H1 und H2 die stärksten Wasserstoffbrücken aus. Dies zeigt sich an den relativ kurzen O··O Abständen zwischen Donor- und Akzeptor-Sauerstoff. Im Vergleich dazu sind die von den Kristallwassermolekülen gebildeten Wasserstoffbrücken deutlich schwächer und die entsprechenden O··O Abstände länger. Auf Grund des nahezu gleichen O··O Abstandes von 288 pm ordnen wir den beiden Brücken OW1-HW12··O5 und OW2-HW22··O1 die Schwingung bei 2582 cm⁻¹ zu. Diese Zuordnung wird durch die Verschiebung der Bande zu kleineren Wellenzahlen mit steigender Temperatur gestützt, wie sie für stark gewinkelte Brücke erwartet wird [17]. Die nach Berglund [18] sowie Lutz und Jung [19] aus den ν_{OD} - Frequenzen berechneten Abstände $r_{\text{O}\cdots\text{O}}$ und $r_{\text{H}\cdots\text{O}}$ sind in der Tabelle 3.2.7 aufgelistet. Ein Vergleich mit den experimentellen Werten zeigt gute Übereinstimmung für die O··O Abstände. Dass die berechneten und experimentellen OH Bindungslängen stärker voneinander abweichen, ist auf die bekannte Tatsache zurückzuführen, dass mit röntgenographischen Methoden immer zu kleine Werte für die OH Abstände ermittelt werden.

Tabelle 3.2.7: Zuordnung der entkoppelten OD-Streckschwingungen im Vergleich zu den aus der Struktur ermittelten Abständen (pm) und Winkeln (°) für die Wasserstoffbrücken sowie zu den berechneten Abständen $r_{O\cdots O}$ [18] und r_{O-H} [19] von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O

	r_{O-H}	$r_{O\cdots H}$	$r_{O\cdots O}$	\angle_{HOH}	ν_{OD} IR (90K)	ν_{OD} (Ra)	$r_{O\cdots O}$ (calc.) [18]	r_{O-H} (calc.) [19]
O1-H1 \cdots O3	92.6(8)	172.6 (13)	264.4(21)	170.64(2)	2313	2333	268	98.6
O2-H2 \cdots O1	85.8(1)	185.4(7)	269.8(9)	167.89(1)	2391	2413	273	97.7
OW1-HW11 \cdots OW2	75.0(9)	210.7(45)	298.4(0)	162.13(2)	2638	2639	309	94.8
OW1-HW12 \cdots O5	79.2(15)	218.3(55)	288.2(73)	147.51(2)	2572	2582	294	95.6
OW2-HW21 \cdots O2	83.3(4)	196.9(3)	279.9(7)	173.97(2)	2477	2501	281	96.7
OW2-HW22 \cdots O1	68.7(1)	228.7(10)	288.1(11)	145.80(1)	2572	2582	294	95.6

Vergleicht man die ν_{OD} -Schwingungen der Wasserstoffbrücken, die die H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen zu den in der Abb. 3.2.3b gezeigten Schichten verknüpfen mit entsprechenden Schwingungen in MgH₄I₂O₁₀·6H₂O [5] so zeigt sich, dass in der Magnesiumverbindung stärkere Wasserstoffbrücken vorliegen. Dies dürfte darin begründet sein, dass in MgH₄I₂O₁₀·6H₂O die Sauerstoffatome der H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen in stärkerem Masse als H-Brückenakzeptoren fungieren als in der Ca-Verbindung und dadurch die Säurestärke des H₄I₂O₁₀²⁻-Ions verstärken.

3.2.4.2. Thermochemie

Aus der Kombination der Ergebnisse aus den DTA, TG, Massenspektren der gasförmigen Zersetzungsprodukte, Ramanheizaufnahmen und Röntgendaten isotherm zersetzter Proben läßt sich das folgende Schema der Zersetzung von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O ableiten: Bis zu einer Temperatur von etwa 150 °C verliert Calciumperiodat 6 Mol Wasser. Der bis 150°C eingetretene Massenverlust von 20.3 % entspricht nahezu genau dem theoretischen Wert von 20.38 %. Diese Entwässerung führt demnach zu einem bisher unbekanntem wasserfreien Calcium-Metaperiodat Ca(IO₄)₂, dessen Ramanspektrum im Valenzschwingungsbereich die Abb. 3.2.8 zeigt und dessen Röntgenpulverdaten in der Tab. 3.2.9 zusammengestellt sind. Die Röntgendaten von Ca(IO₄)₂ lassen sich monoklin mit Gitterkonstanten a = 14,268(4); b = 10,363(2); c = 9,602(3) und β = 90,16(3) indizieren. Die Entwässerung zu diesem Produkt läuft in drei Schritten ab, von denen der erste unter Abgabe von einem Wasser und Umwandlung des Diperiodats zum Metaperiodat erfolgt, wie aus den Ramanspektren anhand der charakteristischen I-O-Streck- und Deformationsschwingungen (ν₁ = 793 cm⁻¹, ν₂ = 274 cm⁻¹, ν₃ = 849 cm⁻¹ und ν₄ = 310 cm⁻¹) der IO₄⁻ Ionen zu erkennen ist. Bei ca. 100 °C verliert das Pentahydrat drei Mol Wasser und bei 143°C werden die beiden letzten Kristallwassermoleküle abgegeben. Die Bildung des Dihydrats und der wasserfreien Verbindung sind auch an den Ramanspektren (vgl. Abb. 3.2.8) deutlich zu erkennen.

Tabelle 3.2.8: Die Ergebnisse von DTA- und TG –Messungen von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O

T \ °C	Δm _{exp} \ %	Zersetzungsreaktion
83	1.9	
98	2.1	CaH ₄ I ₂ O ₁₀ ·4H ₂ O → Ca(IO ₄) ₂ ·5H ₂ O + H ₂ O
132	9.8	Ca(IO ₄) ₂ ·5H ₂ O → Ca(IO ₄) ₂ ·2H ₂ O + 3H ₂ O
143	6.5	Ca(IO ₄) ₂ ·2H ₂ O → Ca(IO ₄) ₂ + 2H ₂ O
248	2.3	
294	3.1	Ca(IO ₄) ₂ → Ca(IO ₃) ₂ + O ₂

Das wasserfreie Ca(IO₄)₂ ist bis 250°C stabil und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur in einem exothermen Prozess unter Abgabe von O₂ zu Ca(IO₃)₂. Dies erfolgt in dem in der Abb.

3.2.7 gezeigten Fall in drei Stufen von 2.3, 3.1 und 0.6 % also insgesamt 6.0 % Massenverlust (theor. 6.04%). Thermoanalytische Messungen mit höherer Aufheizgeschwindigkeit zeigen jedoch nur einen Zersetzungsspeak bei 248°C. Wir nehmen daher an, dass es sich bei den drei Stufen um ein Artefakt, hervorgerufen durch unterschiedlich reaktive Kristallite, handelt. Die Bildung von Calciumiodat kann anhand der Ramanspektren (IO-Streckschwingungen bei 680-850 cm⁻¹ und IO₃⁻-Deformationsschwingungen im Bereich 300-500 cm⁻¹) eindeutig nachgewiesen werden. Die Röntgenaufnahme des Produktes des DTA/TG Experimentes zeigt Übereinstimmung mit den Literaturdaten für Ca(IO₃)₂ [20].

Tab. 3.2.9: Röntgenpulverdaten des Produktes (Ca(IO₄)₂) der isothermen Entwässerung bei 150°C von CaH₄I₂O₁₀·4H₂O (a = 14,268(4); b = 10,363(2); c = 9,602(3) und β = 90,16(3)).

h	k	l	Int.	d _{obs}	d _{calc}	h	k	l	Int.	d _{obs}	d _{calc}
1	1	0	22.6	5.9392	5.9416	-2	3	2	8.7	2.2907	2.2906
-1	1	1	16.5	5.1398	5.1391	1	3	2	9.8	2.2382	2.2384
0	2	1	59.0	4.3587	4.3605	2	0	2	18.3	2.1613	2.1610
-1	2	1	25.3	4.0362	4.0375	0	2	3	8.6	2.1182	2.1182
2	0	0	52.6	3.4923	3.4922	-3	3	1	19.2	2.0373	2.0371
0	0	2	94.6	3.4265	3.4271	-1	3	3	38.5	2.0111	2.0110
-2	1	1	14.3	3.3792	3.3784	2	5	0	11.4	1.8974	1.8977
2	1	0	33.0	3.3357	3.3366	0	6	0	10.3	1.8841	1.8839
-1	3	1	100	3.1545	3.1547	0	6	1	10.5	1.8166	1.8165
-2	2	1	20.2	3.0006	3.0002	3	4	0	9.4	1.7968	1.7968
-2	0	2	24.5	2.8853	2.8850	3	3	1	10.7	1.7921	1.7918
1	3	1	40.6	2.8397	2.8401	1	3	3	16.7	1.7740	1.7740
-2	1	2	15.9	2.7957	2.7954	-3	4	2	10.0	1.7554	1.7558
2	1	1	14.9	2.7256	2.7256	-2	4	3	10.7	1.7450	1.7453
2	3	0	11.1	2.5599	2.5612	4	1	0	10.8	1.7254	1.7256
2	2	1	11.1	2.5152	2.5151	0	0	4	16.1	1.7135	1.7136

3.3. NiH₄I₂O₁₀·6H₂O

Im System NiO – H₂O – I₂O₇ existieren zwei Verbindungen – NiH₃IO₆·6H₂O [21], und Ni₂HIO₆·3H₂O [22]. Von diesen ist röntgenographisch und schwingungsspektroskopisch das Trihydrogenhexaoxoperiodat untersucht, während die Verbindung Ni₂HIO₆·3H₂O nur thermoanalytisch charakterisiert ist.

3.3.1. Experimentelles

Relativ große Kristalle von NiH₄I₂O₁₀·6H₂O wurden aus einer konzentrierten wässrigen Lösung von 0,2g basischem NiCO₃·Ni(OH)₂ (Merck, p.a.) und 4,0g Periodsäure (Merck, p.a.) in 10 ml Wasser bei RT dargestellt. Die Präparation erfolgte bei pH 1. Nach ca.10 Min Rühren wurde die Lösung filtriert und in einem Exsikkator aufbewahrt. Nach ca. 3 Wochen erhielt man grüne, in Wasser sehr gut lösliche Kristalle.

Teildeutertes NiH₄I₂O₁₀·6H₂O wurden analog zu den nicht deuterten Präparaten aus einem Gemisch von 20%D₂O und 80%H₂O dargestellt.

3.3.2. Röntgenographische Untersuchungen

Statt der gewünschten Einkristalle ist es uns bisher nur gelungen Zwillingskristalle von NiH₄I₂O₁₀·6H₂O zu präparieren. Deswegen sind zur röntgenographischen Charakterisierung und zur Bestimmung der Gitterparameter nur Röntgenpulveraufnahmen angefertigt worden.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm (Tabelle 3.3.1) läßt sich nahezu vollständig (es wurde nur ein Reflex mit $d = 3,10$ und $I = 7,3$ nicht indiziert) monoklin mit den folgenden Gitterkonstanten indizieren: $a = 11.8725(21)$ pm, $b = 5.4397(13)$ pm, $c = 10.7135(15)$ pm, $\beta = 112.633^\circ$.

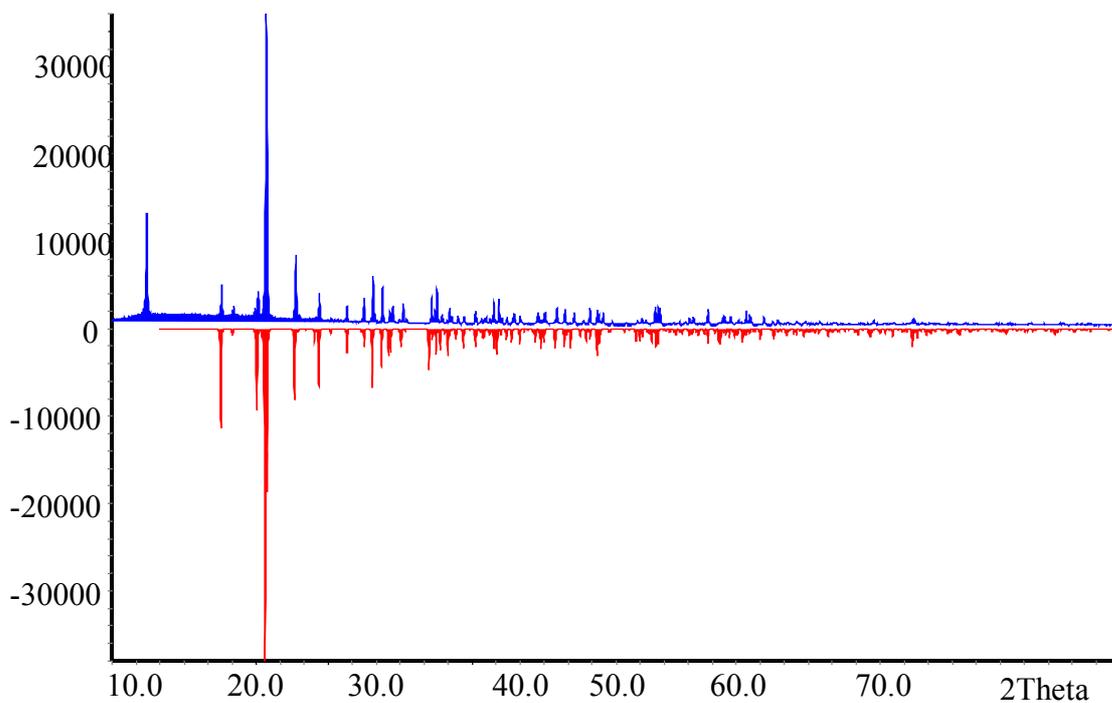
Tabelle. 3.3.1. Röntgenpulverdaten von NiH₄I₂O₁₀·6H₂O

h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)	h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)
0	0	1	37.1	9.8846	9.8884	-5	1	1	6.9	2.1465	2.1482
-2	0	1	19.6	5.8375	5.8389	0	2	3	8.3	2.0979	2.0978
2	0	0	13.3	5.4707	5.4791	1	1	4	7.3	2.0669	2.0665
1	1	1	19.9	4.8708	4.8724	3	2	1	6.6	2.0343	2.0342
-1	1	1	100.0	4.6932	4.7012	-6	0	2	6.8	1.9788	1.9785
2	0	10	27.0	4.1607	4.1615	-1	1	5	7.8	1.9521	1.9526
1	1	1	12.5	4.1074	4.1012	-6	0	1	6.2	1.9341	1.9338
2	1	0	11.5	3.8607	3.8603	2	2	3	5.3	1.8170	1.8162
-1	1	2	17.6	3.8119	3.8118	-1	3	1	7.2	1.7793	1.7800
-2	0	3	12.5	3.4772	3.4766	-4	2	4	8.2	1.7707	1.7722
0	0	3	13.1	3.2966	3.2961	1	1	5	4.1	1.7316	1.7321
1	1	2	21.5	3.2057	3.2069	-3	1	6	5.0	1.6912	1.6926
2	0	2	13.6	3.1223	3.1215	-2	2	5	5.5	1.6822	1.6828
-3	1	2	9.6	3.0545	3.0566	1	3	2	8.2	1.6489	1.6493
3	1	0	11.5	3.0324	3.0325	-1	3	3	6.9	1.6152	1.6154
-1	1	0	6.8	2.9786	2.9767	-6	2	2	5.9	1.6002	1.6000
-4	0	1	11.8	2.9486	2.9481	-6	2	3	4.7	1.5820	1.5828
4	0	0	12.4	2.7386	2.7395	-7	1	4	7.2	1.5675	1.5683
2	1	2	12.5	2.7037	2.7074	1	3	3	5.6	1.5326	1.5324
-4	0	3	7.9	2.6687	2.6721	6	2	0	4.7	1.5155	1.5162
0	2	1	8.3	2.6217	2.6224	-8	0	2	4.8	1.4732	1.4741
-4	1	2	7.1	2.5725	2.5724	3	1	5	4.6	1.4574	1.4572
1	1	3	6.8	2.5342	2.5361	2	0	6	4.5	1.4329	1.4334
0	0	4	7.5	2.4705	2.4721	-6	2	6	5.3	1.3520	1.3515
-1	1	4	9.4	2.3752	2.3746	-4	2	7	5.0	1.3231	1.3238
-2	2	2	9.6	2.3509	2.3506	1	1	7	6.3	1.2980	1.2986
2	2	1	7.0	2.2767	2.2767	-8	2	4	5.1	1.2856	1.2862
0	1	4	5.6	2.2497	2.2506	-7	2	6	4.8	1.2768	1.2771
-5	1	2	7.2	2.1728	2.1726	-8	0	8	5.0	1.1683	1.1681

Einen Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von NiH₄I₂O₁₀·6H₂O mit einem auf der Basis des für MgH₄I₂O₁₀·6H₂O [5] in der Literatur beschriebenen Strukturmodells (Abb.3.3.1) berechneten Diffraktogramm (Abb. 3.3.2.) zeigt eine große Ähnlichkeit der Pulverdaten, so dass von einer Isotypie des Nickerperiodats zu MgH₄I₂O₁₀·6H₂O auszugehen ist. Eine Bestätigung für die vermutete Isotypie von MgH₄I₂O₁₀·6H₂O und NiH₄I₂O₁₀·6H₂O ergibt sich auch aus einem Vergleich der Gitterkonstanten (s. Tabelle 3.3.2.).

Tabelle.3.3.2. Vergleich der Gitterkonstanten von MgH₄I₂O₁₀·6H₂O [5] und NiH₄I₂O₁₀·6H₂O

	NiH ₄ I ₂ O ₁₀ ·6H ₂ O	MgH ₄ I ₂ O ₁₀ ·6H ₂ O
a	11,8725	11,9492
b	5,4397	5,4701
c	10,7135	10,7102
α	90	90
β	112,633	112,583
γ	90	90

Abb.3.3.2. Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von NiH₄I₂O₁₀·6H₂O

Die Struktur von MgH₄I₂O₁₀·6H₂O [5] besteht aus isolierten I₂O₁₀ – Doppeloktaedern und [Mg(H₂O)₆]²⁺ - Einheiten, die durch ein Netz von Wasserstoffbrücken verknüpft sind.

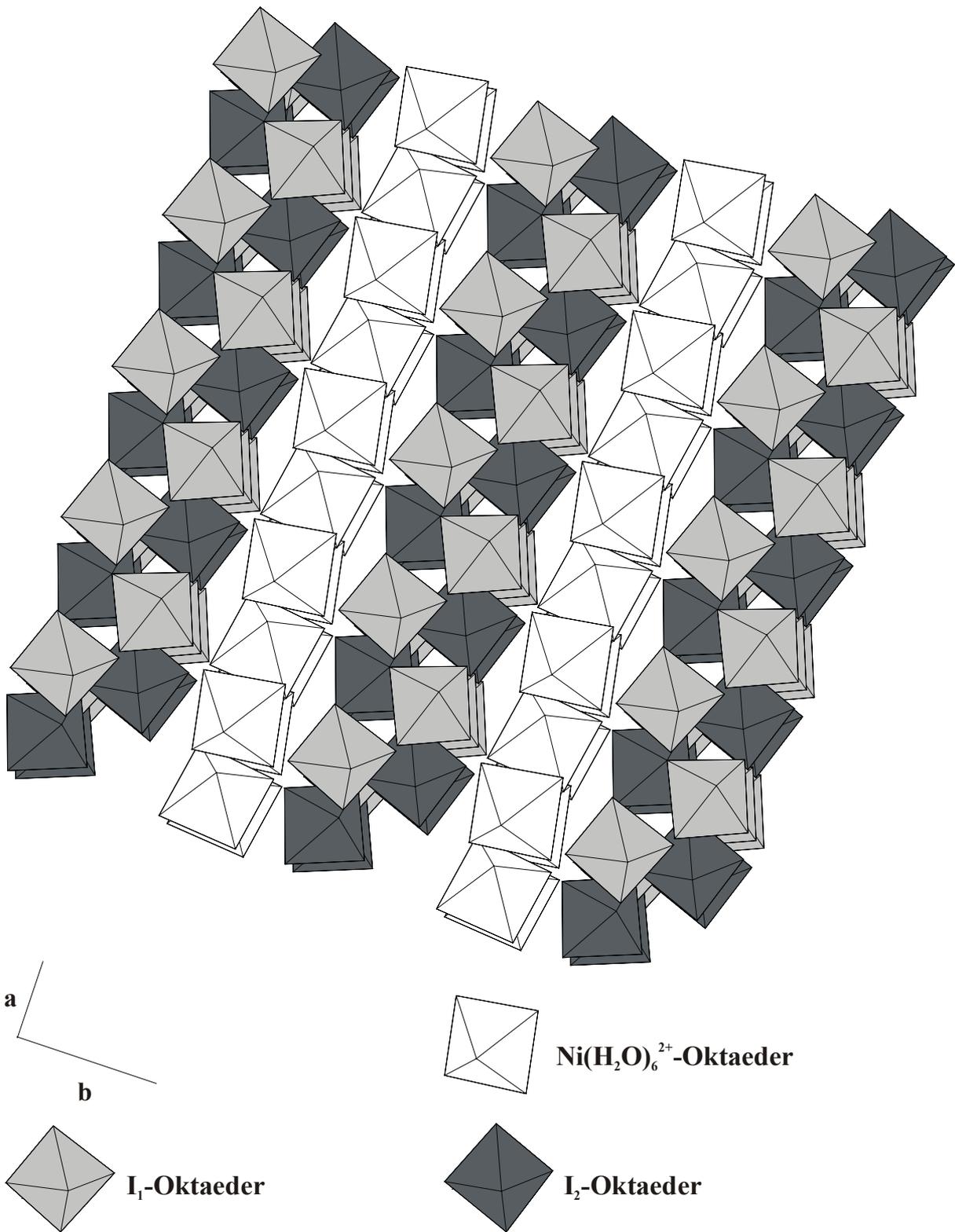


Abb.3.3.1. Ausschnitt aus der Struktur von $\text{NiH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Da genaue H-Positionen nicht vorliegen, zeigt Abb. 3.3.3 ein vermutliches Wasserstoffbrückensystem in NiH₄I₂O₁₀·6H₂O. Die stärksten H-Brücken mit d_{O...O} von 2,64 – 2,70 pm existieren zwischen den H₄I₂O₁₀²⁻ - Ionen. Die übrigen O-O – Abstände variieren zwischen 2,80 – 2,90 pm.

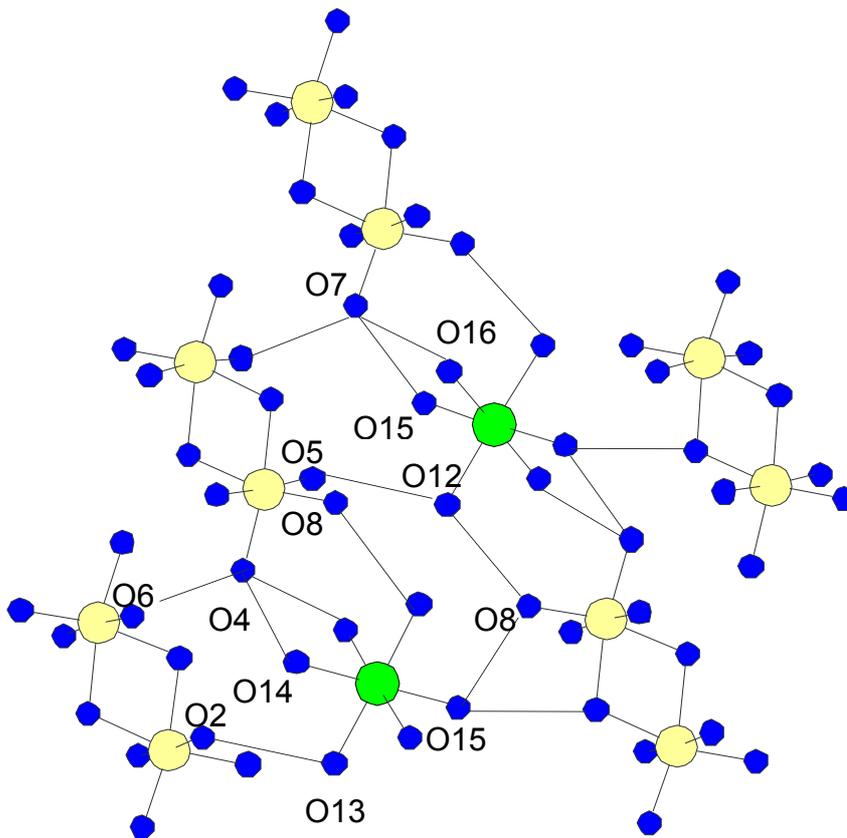


Abb. 3.3.3. Wasserstoffbrückensystem in NiH₄I₂O₁₀·6H₂O

3.3.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren von NiH₄I₂O₁₀·6H₂O sowie von teildeutierten Präparaten im Bereich der OH- bzw. OD- Streckschwingungen der H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen und der Kristallwassermoleküle zeigt die Abb.3.3.4.

Abb.3.3.5. zeigt das Raman-Spektrum von NiH₄I₂O₁₀·6H₂O im Bereich der inneren Schwingungen der H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen und der Librationen von H₂O.

Bei den Ramanmessungen an NiH₄I₂O₁₀·6H₂O unter Anregung durch einen Nd:YAG-Festkörperlaser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) haben wir festgestellt dass sich die Verbindung während der Messung bei zu hohen Leistungen des Lasers zersetzt. Die Abb. 3.3.6. zeigt die Ramanspektren, die mit steigender Laserleistung (18 – 50mW) erhalten werden. Die Zersetzung der Substanz, die bereits bei einer Leistung von 20 mW beginnt, kann auf eine Erwärmung der Probe und eine daraus resultierende Dehydratation im Bereich des Fokus der Laserstrahlung zurückgeführt werden. Nahezu vollständig ist die Entwässerung bei einer Leistung von etwa 50 mW. Das erhaltene Spektrum weist mit der einen, intensiven Bande bei 798 cm^{-1} auf die Bildung eines Metaperiodats als Zersetzungsprodukt hin.

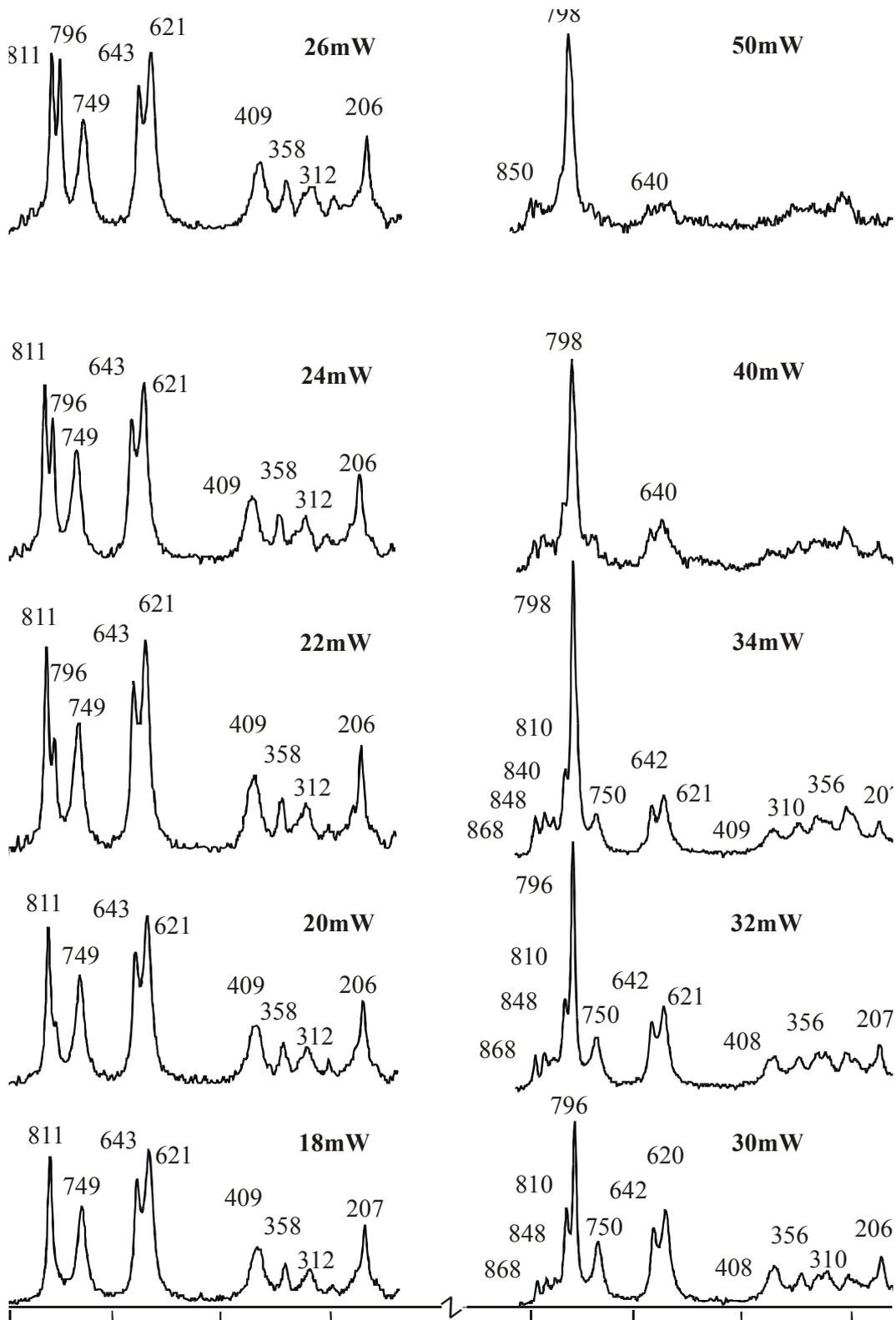


Abb.3.3.6. Ramanspektren von $\text{NiH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Laserleistungen.

3.3.3.1. Wasserstoffbrücken

In der Tabelle 3.3.3. sind aus den ν_{OD} -Frequenzen (vgl. Abb. 3.3.4.) berechnete Abstände $r_{O...O}$ und $r_{H...O}$ nach Mikenda [23], Berglund [18] sowie Lutz und Jung [19] aufgelistet

Tabelle 3.3.3. Aus den Wellenzahlen (cm^{-1}) der entkoppelten OD-Streckschwingungen berechnete Abstände $r_{O...O}$ und $r_{H...O}$ von NiH₄I₂O₁₀·6H₂O

ν_{OD} (90K)	$r_{O...O}$ [23] (calc.)	$r_{O...O}$ [18] (calc.)	$r_{H...O}$ [23] (calc.)	$r_{H...O}$ [18] (calc.)	$r_{O...H}$ [19] (calc.)
2592	298,98	297,70	204,88	206,99	95,36
2568	293,91	293,31	199,53	201,57	95,63
2512	284,57	285,22	189,67	191,58	96,27
2449	276,61	278,33	181,28	183,07	96,99
2429	274,46	276,47	179,01	180,77	97,23
2386	270,29	272,86	174,60	176,30	97,73
2261	260,62	264,48	164,39	165,96	99,24
2201	256,87	261,24	160,44	161,95	99,99
2135	253,21	258,07	156,57	158,04	100,83

Die Streckschwingungen der Kristallwassermoleküle liegen zwischen 3480 und 3237 cm^{-1} und bestätigen das Vorliegen teilweise sehr schwacher H-Brücken. Die entkoppelten HDO-Streckschwingungen matrixisolierter Teilchen befinden sich um 2400 cm^{-1} . Sie sind allerdings, wie in allen anderen Hydrogenperiodaten, von den Banden der Streckschwingungen $\nu(\text{OH})\text{IOH}$ überlagert. Eine genaue Zuordnung zu den einzelnen H-Brücken wird dadurch erheblich erschwert.

3.3.3.2. Innere Schwingungen

Da NiH₄I₂O₁₀·6H₂O beim Verpressen entwässert und selbst in Nujolanreibungen sowohl mit KBr als auch mit CsI reagiert, konnten wir keine qualitativ guten IR-Spektren im Bereich der inneren Schwingungen der H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen erhalten. Deswegen wurden im Bereich unter 1000 cm⁻¹ nur Ramanspektren bei RT und TT aufgenommen. Hier sind genau wie bei den Spektren von MgH₄I₂O₁₀·6H₂O und ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O die charakteristischen Schwingungen der H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen zu beobachten. Die große Ähnlichkeit der Spektren im I-O Valenzschwingungsbereich (vgl. Abb. 3.3.5) und insbesondere die beiden den Brückensauerstoffatomen (ν_{IOI}) zuzuordnenden Banden bei 646 und 625 cm⁻¹ bestätigen die bereits aus der Isotypie mit MgH₄I₂O₁₀·6H₂O folgende dimere Struktur des Anions.

Eine gesicherte Zuordnung der H₂O – Librationen sowie der Streck – und Deformationsschwingungen der Ni(H₂O)₆²⁺ Oktaeder ist wegen des Auftretens einer so großen Anzahl von Banden (s. Abb. 3.3.7.) und wegen deren Überlappungen nicht möglich.

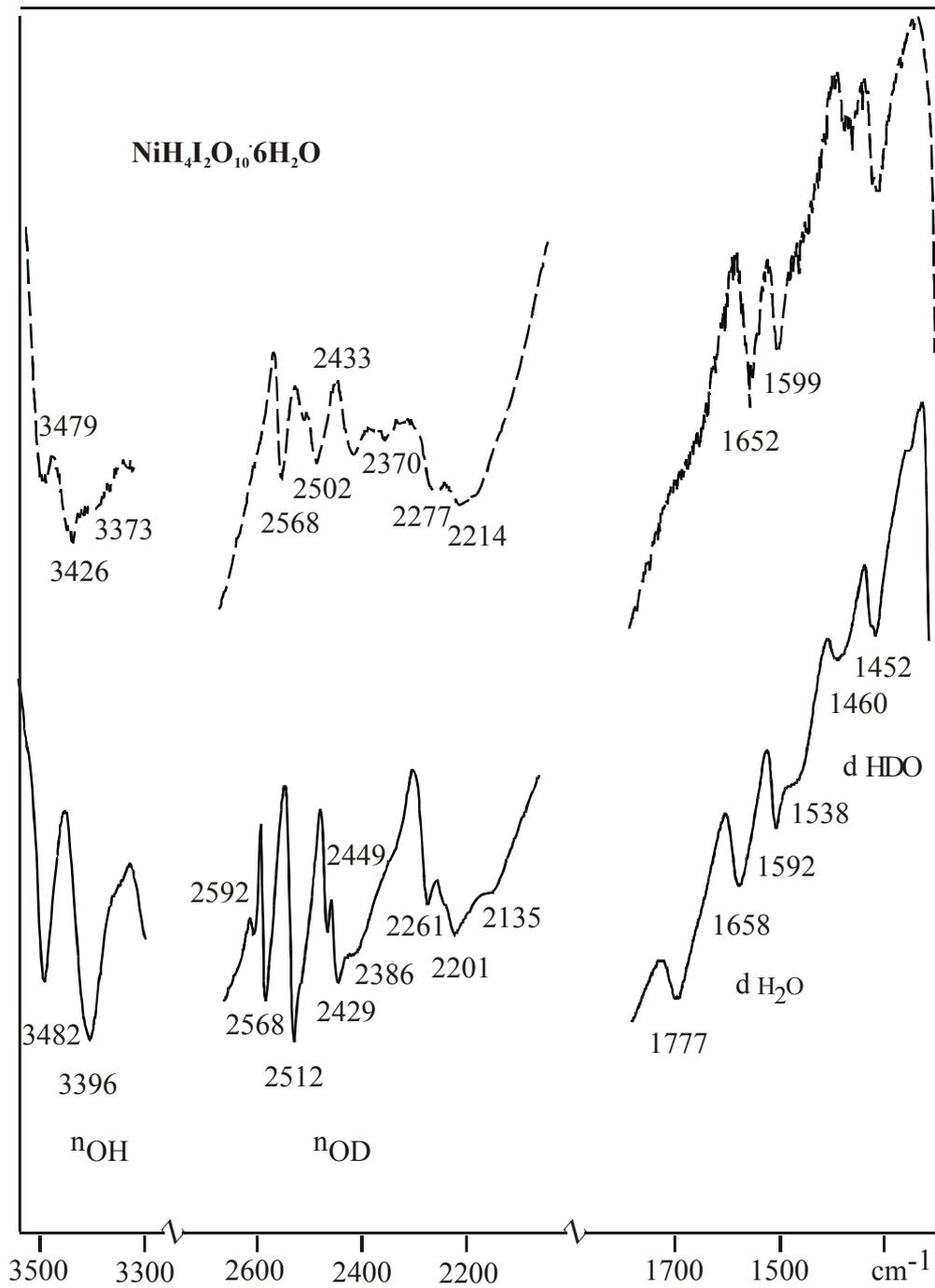


Abb.3.3.4. IR-Spektren von $\text{NiH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Bereich der OH- bzw. OD-Streckschwingungen (--- 295K, - 90K; ν - Streckschwingungen, δ - Deformations-schwingungen)

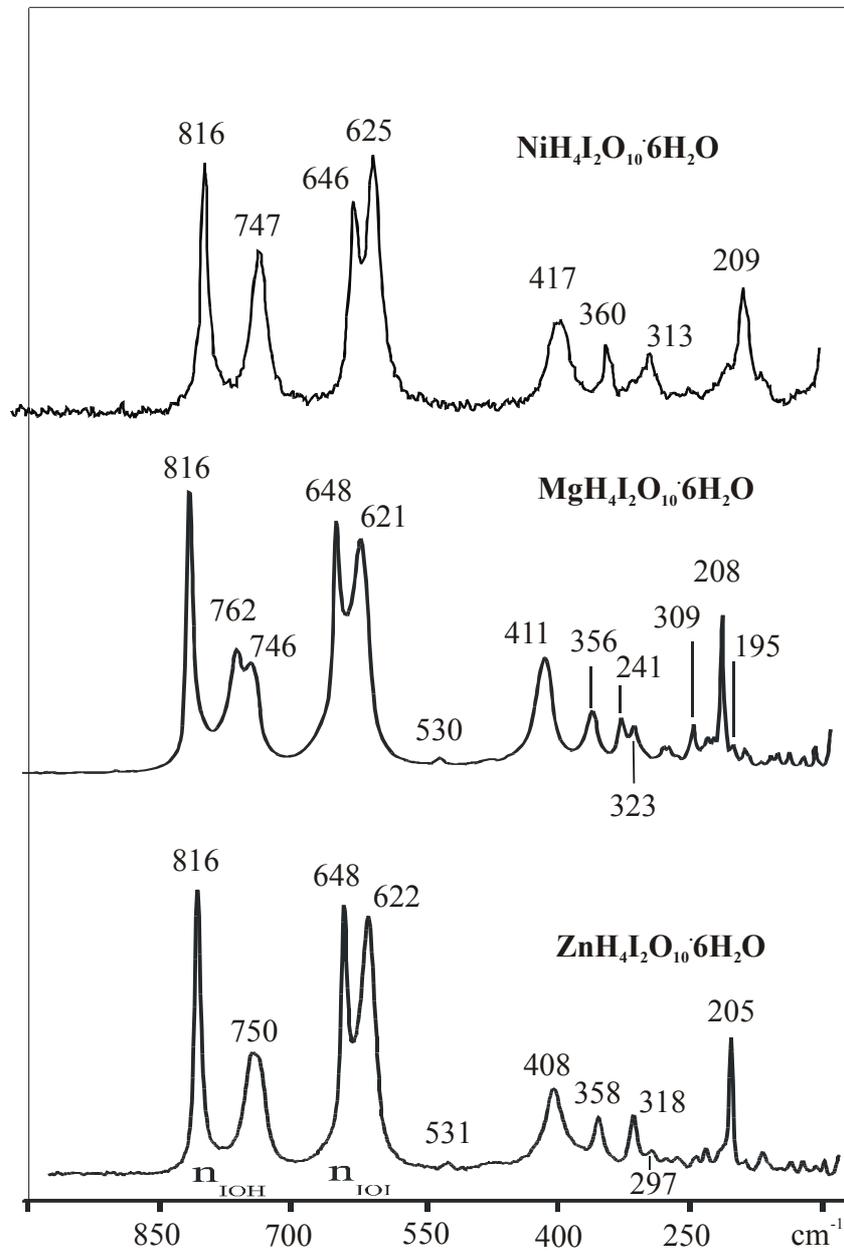


Abb.3.3.5. Raman – Spektren von $\text{NiH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

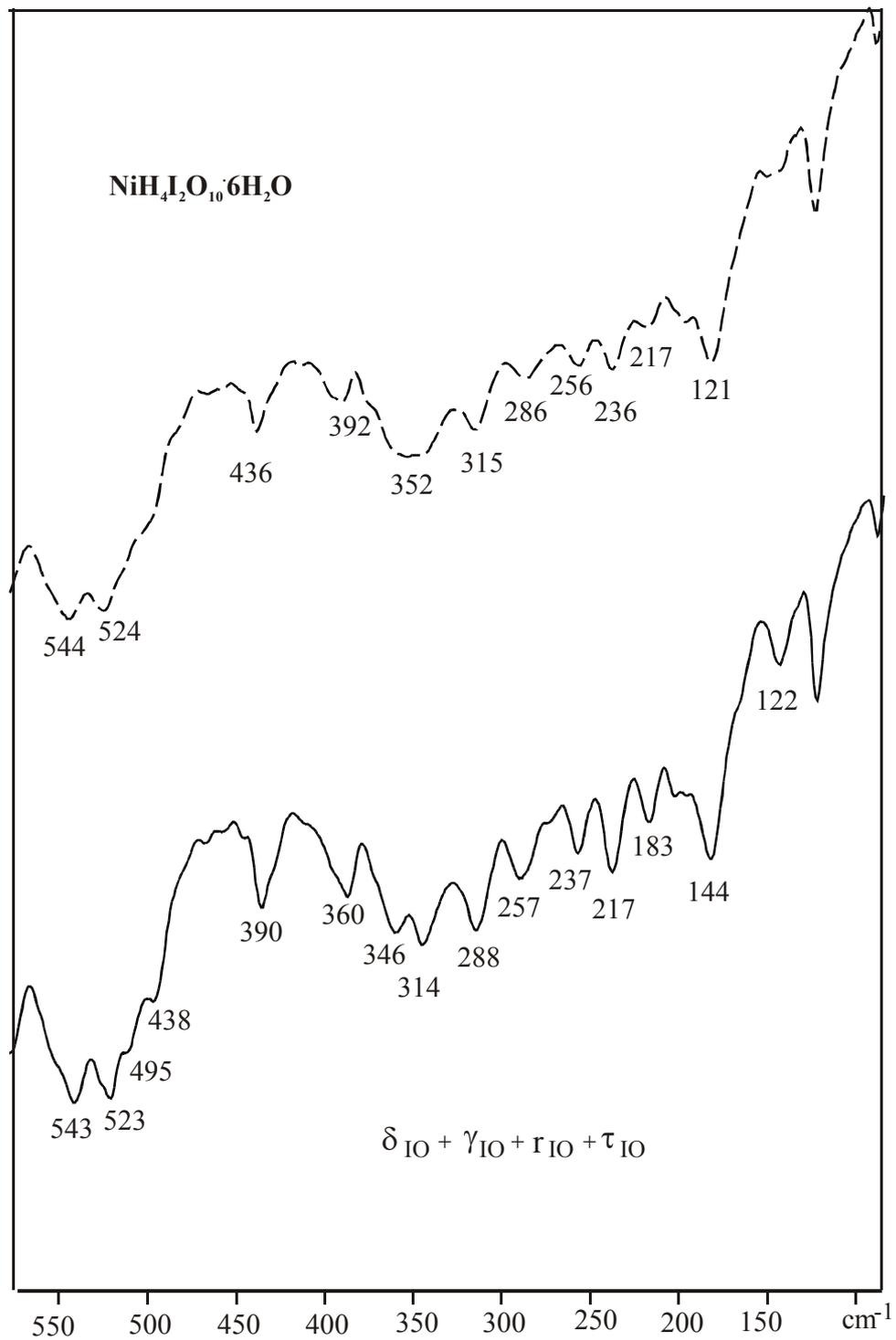


Abb.3.3.7 . FIR – Spektren von NiH₄I₂O₁₀·6H₂O (--- 295K, - 90K; ν - Streckschwingungen, δ - Deformationsschwingungen, γ - Kippschwingungen, R – Librationen).

3.4. CuH₄I₂O₁₀·6H₂O

3.4.1. Einleitung

In der Literatur existieren bislang nur sehr wenige Daten zu Untersuchungen im System CuO – I₂O₇ – H₂O. Nach Arbeiten von Näsänen et al. [24-26] existieren Cu₅(IO₆)₂·5H₂O, Cu₂HIO₆·H₂O und Cu₂HIO₆·2H₂O, die durch Röntgenpulveraufnahmen und IR – Spektren charakterisiert wurden. Ferner ist die thermische Zersetzung von Cu₂HIO₆·H₂O untersucht worden [22].

Kürzlich wurde in unserer Arbeitsgruppe mit CuH₃IO₆·H₂O ein weiteres Kupferperiodat erstmalig präpariert, die Struktur an Einkristallen aufgeklärt [27] und sowohl durch IR– und Ramanmessungen als auch durch thermoanalytische Untersuchungen an polykristallinen Proben charakterisiert.

Neben den von der Periodsäure H₅IO₆ abgeleiteten unterschiedlichen sauren Salzen wird in der Literatur auch über saure Salze mit dem Anion H₄I₂O₁₀²⁻ berichtet, die sich von der Diperiodsäure H₆I₂O₁₀ ableiten. Von diesen Tetrahydrogendecaoxidiperiodaten mit zweiwertigen Kationen sind bisher nur MgH₄I₂O₁₀·6H₂O [5], CaH₄I₂O₁₀·6H₂O [28] und ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O [5] vollständig untersucht worden. Ferner wurde von Jansen et al. [7] Li₂H₄I₂O₁₀ beschrieben und strukturell sowie schwingungsspektroskopisch charakterisiert.

3.4.2. Experimentelles

Zur Darstellung von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O gibt man zu einer Lösung von 6,0 g H₅IO₆ in 10ml Wasser 0,2g CuCO₃·Cu(OH)₂ (Molverhältnis H₅IO₆ : CuCO₃·Cu(OH)₂ = 4:1). Der pH-Wert dieser Lösung ist << 1. Lässt man die Lösung bei Raumtemperatur langsam eindampfen, so erhält man -wegen der extrem hohen Löslichkeit von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O erst nach ca. 4-5 Wochen - hellblaue, stäbchenförmige Kristalle, die abgetrennt, mit Ethanol gewaschen und im Exsikkator über Silikagel getrocknet wurden.

Die Charakterisierung der Präparate erfolgte durch Röntgenpulveraufnahmen mit einem Siemens Pulverdiffraktometer D5000, das mit einem primären Monochromator und einem ortsempfindlichen Detektor PSD-50M der Fa. Braun GmbH ausgerüstet ist, mit CuK α ₁

($\lambda=154.05$ pm) Strahlung. Die Berechnung der Gitterkonstanten erfolgte mit dem Programmpaket VISUAL X^{POW} [41].

Zur Darstellung von Einkristallen von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O wurde eine Lösung des Salzes langsam an der Luft eingedampft. Nach ca. 2-3 Wochen erhielt man große, blaue Kristalle, die in Wasser sehr gut löslich sind und an der Luft zerfließen.

Ein geeigneter Einkristall von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O wurde auf einer Glaskapillare befestigt und mit dem IPDS – Diffraktometer vermessen.

Die Kristallstruktur von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O wurde an Einkristalldaten mit dem Programmpaket SHELXL bestimmt und verfeinert. Die Meßparameter sind der Tab. 3.4.1 zu entnehmen.

Tabelle 3.4.1. Röntgen – Einkristalldaten von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O

Raumgruppe	P1 2 ₁ /c 1(Nr.14)
Formeleinheiten pro EZ	2
Gitterkonstanten (Å)	a = 10,602(2) b = 5,511(1) c = 11,647(2) β = 111,49(3)
Zellvolumen (Å ³)	633,20(748)
Molmasse (g/mol)	1174,91
Berechnete Dichte (g/cm ³)	3,081
Messtemperatur T (K)	293
Diffraktometer	STOE IPDS
Messbereich 2 θ (°)	2.38 - 25.85
Messbereich h k l	-16 < h < 16 -7 < k < 7 -16 < l < 16
R ₁	0,0272
WR ₂	0,0800

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden im IR mit dem FTIR Spektrometer Bruker IFS 113v an Nujol- und Polychlorotrifluorethylen-Anreibungen auf CaF₂-Fenstern durchgeführt. KBr-, CsI- oder NaCl-Platten sind wegen ihrer Reaktion mit dem Periodat nicht verwendbar. Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte mit dem Laser-Raman-Spektrographen Dilor Omars 89 in 90° Meßanordnung bei einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm und dem Raman – Spektrometer RFS 100\S der Firma Bruker (Karlsruhe) mit Anregung durch einen Nd:YAG – Laser bei einer Leistung von 200mW. Zur Aufnahme der Ramanspektren bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs diente die Raman–Tiefemperatur – Meßzelle R 495 der Firma Bruker.

Für die mit dem Spektrographen Omars 89 durchgeführten Messung bei erhöhter Temperatur wurde ein kleiner, über einen PID-Regler gesteuerter Ofen und für die Tieftemperaturmessungen ein Durchflussskryostat CRN2 der Firma Coderg verwendet.

Die thermoanalytischen Untersuchungen erfolgten mit einer Thermowaage NETZSCH STA 409C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 4K\min.

3.4.3. Ergebnisse

3.4.3.1. Die Struktur von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O

CuH₄I₂O₁₀·6H₂O kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P1 2₁/c 1 (No 14) mit Z = 2. Alle Atome außer Cu²⁺ besetzen die allgemeine Lage 4e. Cu²⁺ liegt auf der speziellen Lage 2a. Lageparameter und anisotrope thermische Auslenkungsparameter sowie ausgewählte Atomabstände und – winkel sind in den Tabellen 3.4.2, 3.4.3 und 3.4.4 wiedergegeben.

Die berechneten und beobachteten d-Werte, entsprechende hkl – Werte und Intensitäten zeigt Tabelle 3.4.5.

Tabelle 3.4.2: Atomkoordinaten von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O .

Atom	Lage	x	y	z
Cu	2a	0.00000	0.00000	0.00000
I	4e	0.62299	0.01898	0.62275
O1	4e	0.56011	0.33367	0.64461
O2	4e	0.68500	-0.28563	0.58607
O3	4e	0.63884	-0.07918	0.77535
O4	4e	0.78615	0.14819	0.64796
O5	4e	0.43552	-0.09838	0.55521
Ow1	4e	0.83048	0.18056	0.95485
Ow2	4e	0.88913	-0.32926	0.87605
Ow3	4e	1.02286	0.14739	0.85319
H1	4e	0.49016	0.34930	0.67795
H2	4e	0.63930	-0.39544	0.59624
Hw11	4e	0.76026	0.11376	0.89940
Hw12	4e	0.80743	0.24318	1.00948
Hw21	4e	0.79909	-0.31043	0.83907
Hw22	4e	0.89919	-0.45289	0.90238
Hw31	4e	0.95568	0.13417	0.78219
Hw32	4e	1.10069	0.16543	0.84599

Tabelle 3.4.3. Anisotrope Temperaturparameter von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
I	0.01258	0.01808	0.01419	-0.00146	0.00591	0.00086
Cu	0.01562	0.02359	0.01675	0.00338	0.00732	0.00195
O1	0.02782	0.02080	0.03409	-0.00221	0.01903	-0.00393
O2	0.02305	0.01868	0.03223	0.00427	0.01489	0.00267
O3	0.02009	0.03485	0.01403	-0.00423	0.00693	0.00515
O4	0.01300	0.03355	0.02090	-0.00816	0.00583	0.00227
O5	0.01314	0.02448	0.01396	-0.00420	0.00600	0.00224
Ow1	0.01792	0.03050	0.02070	0.00392	0.00710	-0.00311
Ow2	0.03424	0.02870	0.03830	0.00285	0.00250	0.00276
Ow3	0.02406	0.05880	0.02533	-0.00126	0.01129	0.01190

Tabelle 3.4.4. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) in CuH₄I₂O₁₀·6H₂O

CuO₆–Oktaeder			
	Abstand		Winkel
Cu – OW1	195.0(14)	Cu – OW1 – OW1	179.99(4)
Cu – OW2	235.1(20)	Cu – OW1 – OW3	87.16(1)
Cu – OW3	198.7(6)	Cu – OW1 – OW3	92.84(1)
		Cu – OW1 – OW2	91.47(0)
		Cu – OW1 – OW2	88.53(1)
		Cu – OW3 – OW3	179.99(1)
		Cu – OW3 – OW2	88.87(0)
		Cu – OW3 – OW2	91.13(1)
		Cu – OW2 – OW2	180.00(1)
I₂O₁₀ – Doppeloktaeder			
I – O1	190.8(2)	I – O1 – O5	90.06(0)
I – O2	190.7(4)	I – O1 – O5	87.02(1)
I – O3	180.6(5)	I – O2 – O1	174.65(1)
I – O4	179.3(8)	I – O2 – O5	90.09(1)
I – O5	196.0(22)	I – O2 – O5	87.81(0)
	198.3(18)	I – O3 – O1	93.00(0)
I – I	309.2(67)	I – O3 – O2	92.35(1)
		I – O3 – O5	90.65(1)
		I – O3 – O5	167.37(1)
		I – O4 – O1	88.88(1)
		I – O4 – O2	89.73(0)
		I – O4 – O3	102.79(1)
		I – O4 – O5	166.55(1)
		I – O4 – O5	89.84(1)

Tabelle 3.4.5. Pulverdaten von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O

h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)	h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)
1	0	1	12.3	6.2452	6.2449	-2	1	5	6.1	2.1400	2.1400
-1	0	2	2.6	5.7137	5.7135	4	1	1	10.6	2.1126	2.1129
0	1	0	85.4	5.5114	5.5120	1	2	3	6.1	2.0705	2.0704
2	0	0	7.2	4.9305	4.9318	0	1	5	8.0	2.0449	2.0450
-1	1	1	100.0	4.7213	4.7216	-1	2	4	6.4	2.0171	2.0172
-2	0	2	46.6	4.5764	4.5754	-5	1	2	3.9	1.9968	1.9970
1	0	2	22.8	3.1504	4.1511	3	1	3	4.8	1.9789	1.9786
2	0	1	21.0	3.9735	3.9738	-4	2	2	2.5	1.9466	1.9474
0	1	2	6.4	3.8647	3.8642	5	1	0	7.1	1.9047	1.9056
2	1	0	5.4	3.6753	3.6754	4	2	0	8.0	1.8567	1.8573
0	0	3	13.5	3.6125	3.6126	3	2	2	3.1	1.8371	1.8377
-2	1	2	31.9	3.5209	3.5205	1	2	4	4.3	1.8284	1.8278
1	1	2	19.9	3.3157	3.3159	-1	3	1	3.9	1.8088	1.8091
2	1	1	20.8	3.2234	3.2234	-2	2	5	14.8	1.8005	1.8014
-1	1	3	4.1	3.1737	3.1740	2	0	5	3.2	1.7757	1.7758
2	0	2	3.2	3.1224	3.1224	-5	1	5	6.3	1.7603	1.7610
1	0	3	10.5	3.0509	3.0507	-2	3	2	5.9	1.7364	1.7369
0	1	3	14.3	3.0213	3.0215	-5	2	2	7.7	1.7044	1.7050
-3	1	1	2.7	2.9701	2.9698	-2	0	7	6.1	1.6800	1.6803
-1	0	4	6.6	2.8977	2.8977	6	0	0	4.1	1.6609	1.6612
3	1	0	14.9	2.8238	2.8237	5	2	0	4.6	1.6435	1.6439
0	2	0	6.1	2.7556	2.7560	-2	1	7	5.2	1.6039	1.6041
0	0	4	3.2	2.7094	2.7095	1	3	3	4.1	1.5905	1.5905
0	2	1	10.5	2.6693	2.6710	-1	2	6	5.4	1.5737	1.5739
-1	2	1	12.7	2.6386	2.6389	-4	1	7	5.6	1.5665	1.5669
-1	1	4	8.9	2.5647	2.5649	2	0	6	2.3	1.5382	1.5380
-2	1	4	2.9	2.5365	2.5364	-4	3	1	6.5	1.5250	1.5045
-2	2	1	3.1	2.4424	2.4428	4	2	3	4.3	1.5051	1.4826
-4	1	1	9.6	2.3666	2.3670	2	1	6	4.6	1.4824	1.4701
-2	2	2	11.6	2.3611	2.3608	-6	2	1	5.6	1.4700	1.4601

Die Struktur von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O ist aus (100) Schichten isolierter [Cu(H₂O)₆]²⁺ – Oktaeder und dimerer H₄I₂O₁₀²⁻ – Ionen aufgebaut, die durch ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden (Abb.3.4.1).

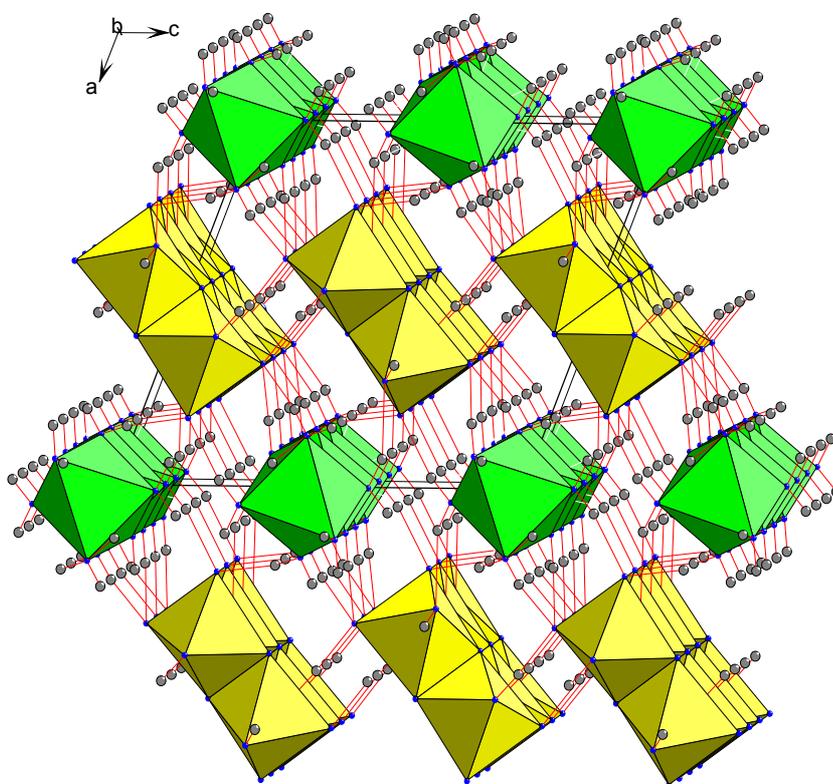


Abb. 3.4.1: Ausschnitt aus der Struktur von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O (Cu(H₂O)₆-Oktaeder: dunkelgrau, H₄I₂O₁₀²⁻- Doppeloktaeder: hellgrau).

Das Cu²⁺ - Ion ist verzerrt oktaedrisch von drei kristallographisch verschiedenen Wassermolekülen umgeben (Abb. 3.4.2), wobei aufgrund des Jahn-Teller Effektes der Abstand Cu – OW2 mit 235,1 pm deutlich länger ist als die Abstände Cu – OW1 und Cu – OW3 mit 195,0 und 198,7 pm (vgl. Tab. 3.4.4)

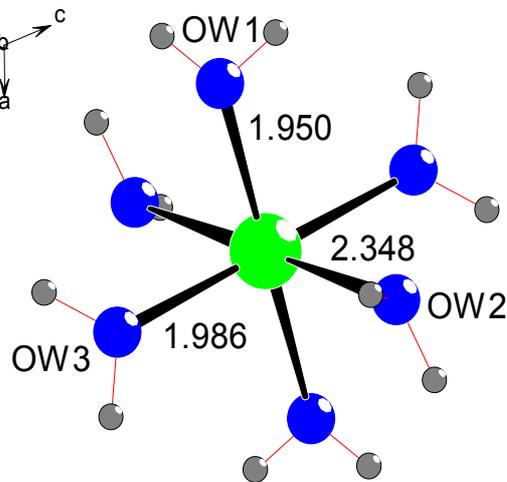


Abb. 3.4.2. Cu(H₂O)₆ – Oktaeder in CuH₄I₂O₁₀·6H₂O

Die zentrosymmetrischen, dimeren H₄I₂O₁₀²⁻ - Anionen bestehen aus kantenverknüpften, kristallographisch äquivalenten IO₆ – Oktaedern. Die I-O-Abstände zu den beiden Brücken – Sauerstoffatomen betragen 196,0 und 198,3 pm, die Abstände zu den terminalen Sauerstoffatomen 180,6 und 179,3 pm und die zu den zwei kristallographisch verschiedene IOH – Gruppen 190,8 und 190,7 pm (s. Abb. 3.4.3).

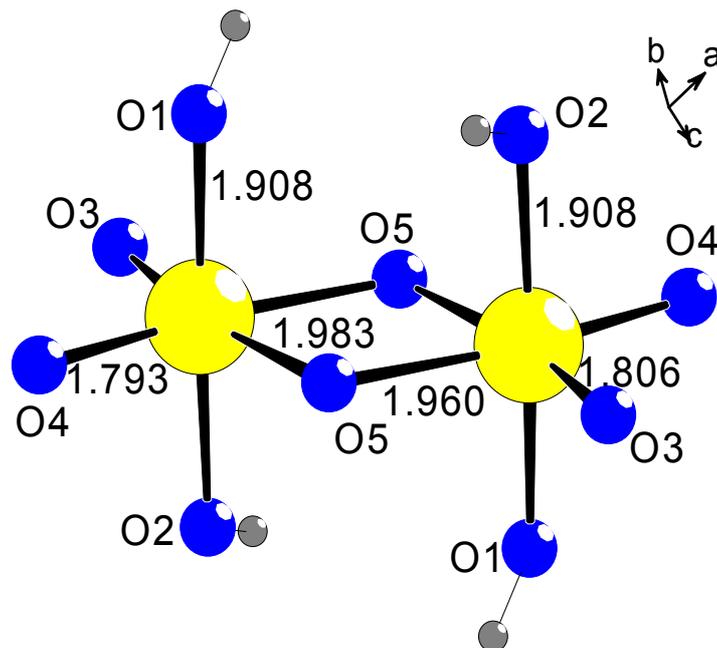


Abb. 3.4.3: H₄I₂O₁₀ – Doppeloktaeder

Tabelle 3.4.6: Abstände (pm) und Winkel (°) für die Wasserstoffbrücken in CuH₄I₂O₁₀·6H₂O

	r _{O-H}	r _{O...H}	r _{O...O}	∠ _{HOH}
O1-H1...O3	95.9(8)	169.3(12)	264.4(21)	170.66(1)
O2-H2...O1	81.1(2)	189.7(7)	269.8(9)	169.85(1)
OW1– HW11...O3	86.9(15)	187.4(28)	272,7(43)	166,69(1)
OW1 – HW12... O4	83.5(5)	181.0(6)	263,5(11)	169,14(1)
OW2 –HW21...O3	89.8(13)	203.4(17)	283,5(31)	147,83(1)
OW2 –HW22...OW1	73.9(1)	230.5(5)	299.1(5)	155.09(1)
OW3 – HW31... O4	87.5(19)	190.3(41)	276.0(61)	165,99(1)
OW3– HW32... O2	86.5(2)	213.2(24)	293,7(21)	154,60(2)

Die H₄I₂O₁₀²⁻ - Ionen und die drei kristallographisch verschiedenen H₂O – Moleküle bilden insgesamt acht unterschiedliche Wasserstoffbrücken aus mit O...O Abständen zwischen 263.5 und 299.1 pm (vgl Tab. 3.4.6).

Relativ kurze, nahezu lineare (169,85°) Wasserstoffbrücken O2-H2...O1 (d_{O2...O1} = 269,8pm, Winkel 170°) verknüpfen die Periodationen untereinander zu Bändern parallel [101], die wiederum durch ebenfalls relativ starke, nahezu linearen H-Brücke O1-H1...O3 (d_{O1...O3} = 264,4pm, Winkel 171°) Brücken zu Schichten parallel zu (100) verknüpft werden (s. Abb. 3.4.4). Diese Anordnung der Periodationen zueinander und das daraus resultierende Wasserstoffbrückensystem sind nahezu identisch zu denen der Anionen in den Schichten der Periodatanionen in CaH₄I₂O₁₀ ·4H₂O [28].

Die von den Periodationen gebildeten anionischen Schichten werden durch Schichten von [Cu(H₂O)₆]²⁺ - Oktaedern über schwache Wasserstoffbrücken OW1-HW11...O3, OW1-HW12...O4, OW2-HW21...O3, OW3-HW31...O4, und OW3-HW32...O2 (d_{OW3...O4} = 279pm; d_{OW1...O3} = 272,7pm und d_{OW2...O3} = 283,9 zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.

Die schwächste Wasserstoffbrücke wird zwischen zwei Wassermolekülen aus der Koordinationsphäre benachbarter Cu Atome ausgebildet (d_{OW2...OW1} = 299,1pm; Winkel 155°). Die Sauerstoffatome OW3 und OW1 der Kristallwassermoleküle sind durch HW31, HW32 und Cu, bzw. HW11, HW12 und Cu trigonal-planar koordiniert.

3.4.3.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Schwingungsabzählung nach Porto [29] für CuH₄I₂O₁₀·6H₂O führt zu den in der Tabelle 3.4.7 zusammengefassten Ergebnissen. Jeweils 51 Schwingungen in den Rassen A_g und B_g sind Raman-aktiv und 53 bzw. 52 der Rassen A_u und B_u IR-aktiv. Die inneren Schwingungen der Periodationen n_iH₄I₂O₁₀²⁻ und der Kristallwassermoleküle n_iH₂O verteilen sich mit jeweils 21 bzw. 9 gleichmäßig über alle Rassen. Die Librationen der Periodationen n_RH₄I₂O₁₀²⁻, die zu den Rassen A_g und B_g gehören, und die Translationsgitterschwingungen n_T' erwarten wir in den Spektren in einem Bereich unterhalb von etwa 400 cm⁻¹, in dem auch die Deformationsschwingungen δ_{OIO} der Periodationen auftreten. Die Vielzahl der daher zu erwartenden Banden macht eine Zuordnung in diesem Wellenzahlbereich unmöglich.

Tabelle 3.4.7: Faktorgruppenanalyse für CuH₄I₂O₁₀·6H₂O; Z=2; C_{2h}⁵; Cu auf 2a, alle andere Atomen auf 4e.

Rasse	n	n _T '	n _R H ₄ I ₂ O ₁₀ ²⁻	n _R H ₂ O	n _i H ₄ I ₂ O ₁₀ ²⁻	n _i H ₂ O	Aktivität
A _g	51	9	3	9	21	9	Ra
A _u	53	14	-	9	21	9	IR
B _g	51	9	3	9	21	9	Ra
B _u	52	13	-	9	21	9	IR

3.4.3.2.1. Innere Schwingungen der H₄I₂O₁₀²⁻ -Ionen

Auf der Basis der Lagegruppen-Analyse erwartet man für die H₄I₂O₁₀²⁻ Ionen, die C_i Symmetrie aufweisen, jeweils 21 innere Schwingungen in den Rassen A_g und A_u, die unter Raumgruppensymmetrie in die in der Tab. 3.4.7 angegebenen insgesamt 84 inneren Schwingungen aufspalten. Unter der Voraussetzung, daß die Wechselwirkungen zwischen gleichartigen Schwingungen der beiden in der Elementarzelle vorhandenen Periodationen gering, die Faktorgruppenaufspaltung also klein ist, sind jeweils 21 Schwingungen IR- bzw. Raman-aktiv.

Die inneren Schwingungen der Periodationen verteilen sich über einen relativ großen Wellenzahlenbereich. Die Valenzschwingungen der sauren Wasserstoffatome sind im

gleichen Bereich zu erwarten wie die Valenzschwingungen der Wassermoleküle. Da es uns nicht gelungen ist, zu etwa 10% mit Deuterium markierte, phasenreine Präparate zu erhalten, ist eine Zuordnung in diesem Bereich nicht möglich. Erschwerend kommt hinzu, daß in den Ramanspektren die OH-Valenzschwingungen mit nur sehr geringer Intensität zu beobachten sind.

Im Bereich der Deformationsschwingungen (1000 – 1300 cm⁻¹) der IOH Gruppen sind im IR- und im Ramanspektrum je 2 Banden zu erwarten, da in CuH₄I₂O₁₀·6H₂O zwei kristallographisch verschiedene IOH – Gruppen vorliegen. Im Ramanspektrum konnten diese Schwingungen wegen ihrer typischen, sehr niedrigen Intensität nicht detektiert werden. In dem in Frage kommenden Bereich konnten wir aber keine IR – Spektren aufnehmen wegen der Ionenaustauschreaktionen zwischen der Substanz und den KBr-, CsI – und NaCl-Platten.

Große Streuintensitäten weisen die I-O-Valenzschwingungen im Wellenzahlbereich zwischen 600 und 900 cm⁻¹ auf. Wegen der Lagegruppensymmetrie C_i sind jeweils 2 Schwingungen der terminalen I-O-Gruppen, der I-O(H)-Gruppen und der Brückensauerstoffatome Raman-aktiv.

Die Ramanlinie bei 805 cm⁻¹ ordnen wir den Valenzschwingungen der terminalen IO₂-Gruppen zu, da diese Gruppen den kürzesten I-O Abstand aufweisen. Starke Wechselwirkungen zwischen den beiden im Anion vorhandenen über das Symmetriezentrum verbundenen IO₂-Gruppen sind wegen des relativ großen Abstandes zwischen ihnen nicht zu erwarten.

Da die I-O(H) Abstände länger als die terminalen I-O Abstände aber kürzer als die I-O Abstände in den Brücken sind, ordnen wir die im Ramanspektrum bei 756 und 746 auftretenden Banden der symmetrischen Valenzschwingung der trans-ständigen I(OH)₂ Gruppen zu. Offensichtlich kommt es aber hier zu einer Faktorgruppenaufspaltung hervorgerufen von der durch die Wasserstoffbrücken O₂-H₂···O₁ verstärkten Wechselwirkung zwischen den I(OH)-Gruppen benachbarter Periodat-Anionen. Alternativ zur Faktorgruppenaufspaltung ist allerdings auch eine Interpretation der beiden Banden als asymmetrische bzw. symmetrische Valenzschwingung der I(OH)₂ Gruppen denkbar. In diesem Fall würden wir aber eine größere Aufspaltung und eine deutlich geringere Intensität der asymmetrischen Valenzschwingung erwarten.

Für die Schwingungen der Brückensauerstoffatome beobachten wir wie auch im Fall des analogen Calciumperiodats [28] 3 Banden im Ramanspektrum: die zur Rasse B_g gehörige

asymmetrische Schwingung des viergliedrigen Ringes bei 671 cm⁻¹ und die entsprechende symmetrische Schwingung bei 630 und 620 cm⁻¹, die durch Faktorgruppeneffekte eine Aufspaltung von 10 cm⁻¹ aufweist.

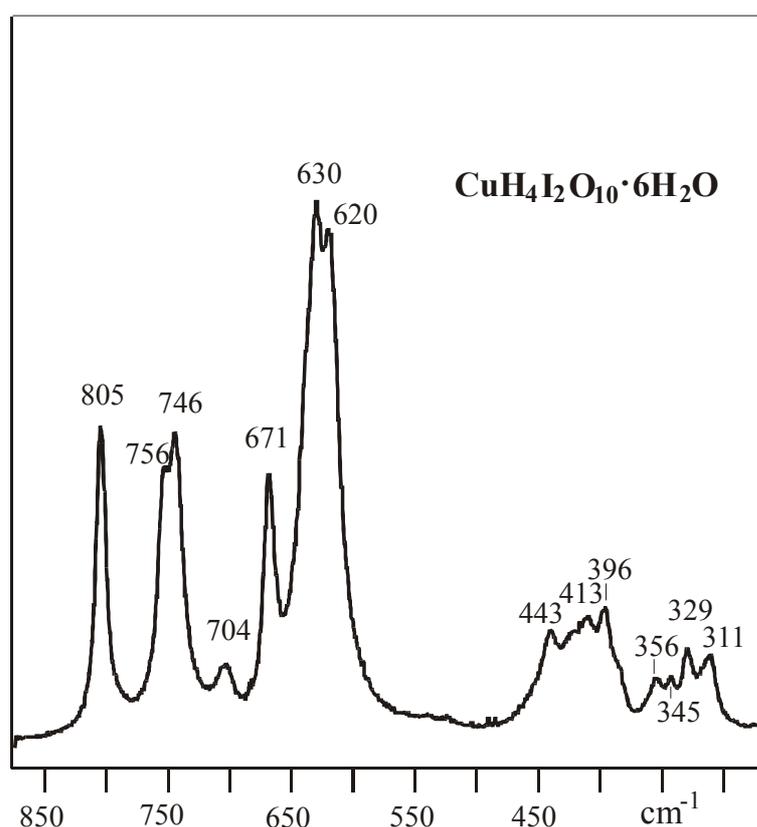


Abb. 3.4.4: Raman-Spektren von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O im Bereich der inneren Schwingungen der H₄I₂O₁₀²⁻-Ionen und der Gitterschwingungen

3.4.3.3. Thermoanalytische Untersuchungen

Zur Aufklärung des thermischen Verhaltens von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O wurden TG-, DTA – Messungen und Ramanheizuntersuchungen durchgeführt. Die TG und DTA -Kurven und die Ramanspektren im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 350°C sind in Abb.3.4.6 und 3.4.7 wiedergegeben. Ein daraus abgeleitetes Zersetzungsschema ist in Tabelle 3.4.8 zusammengefasst.

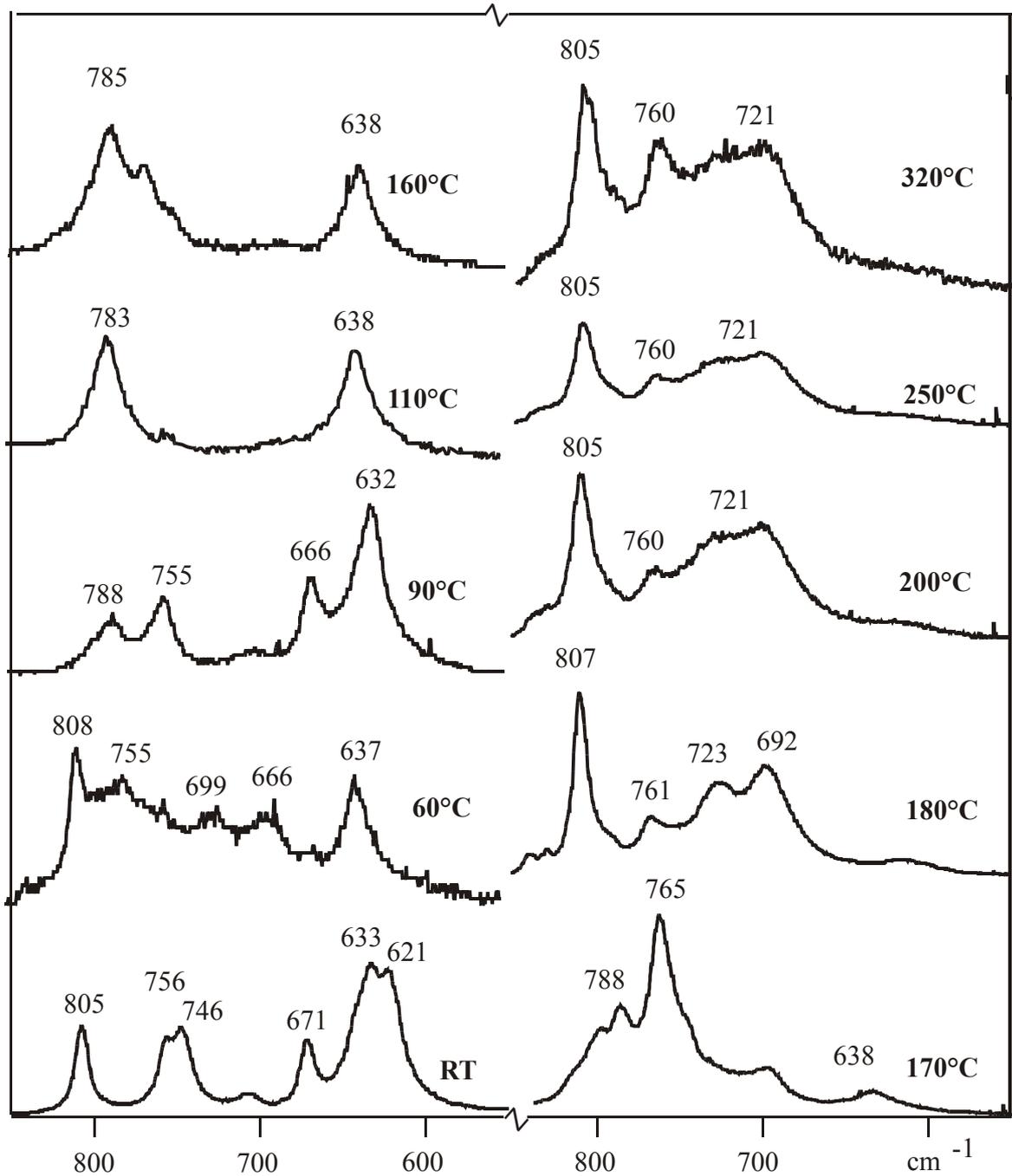


Abb. 3.4.5: Ramanheizaufnahmen von $\text{CuH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Valenzschwingungsbereich der Periodationen

CuH₄I₂O₁₀·6H₂O ist bis 50°C stabil. Danach zersetzt sich die hier untersuchte Verbindung zwischen 70 und 100°C (endothermer Effekt bei 75°C) unter Abspaltung von 1 Mol Wasser mit einem Gewichtsverlust von 2,79% (3,05% theor.) zu Cu(H₄IO₆)₂·3H₂O. Ein Vergleich (Tabelle.3.4.9) der in [30] für Be(H₄IO₆)₂·4H₂O angegebenen schwingungsspektroskopischen Daten mit dem bei 90°C erhaltenen Ramanspektrum (s. Abb. 3.4.5.) lässt uns vermuten, dass es sich um ein Tetrahydrogenhexaoxoperiodat handelt. Die Röntgenpulverdaten dieser Verbindung lassen sich monoklin mit den Gitterkonstanten: a = 23,56 pm, b = 31,55 pm; c = 4,00 pm und β = 93,50° indizieren. Eine Liste der gemessenen Reflexen ist in der Tabelle 3.4.9.1. dargestellt.

Die DTA - Kurve zeigt im Temperaturbereich 110 – 160 °C einen endothermen Peak bei 130°C der mit der Bildung des Metaperiodats Cu(IO₄)₂·3H₂O gekoppelt ist. Bei 160°C ist der Massenverlust 15,08% (m_{theor.}= 15,25%). Hinweise auf die Konstitution dieser Verbindung konnten aus Röntgen und Raman-Aufnahmen jedoch nicht erhalten werden.

Der endotherme Peak bei 170°C kann mit einer Zersetzung von Cu(IO₄)₂·3H₂O zu einem wasserhaltigen Kupferiodat (m_{exp} = 23,08% und m_{theor.}= 23,78%) erklärt werden. Die massenspektrometrische Untersuchungen weisen die Abspaltung von Sauerstoff bei 170°C nach.

Bei 210°C wird nach einer endothermen Reaktion und Gewichtsabnahme von 26,70% (29,30 % theor.) ein wasserfreies Iodat Cu(IO₃)₂ gebildet. Im Ramanspektren (s. Abb. 3.4.5.) (180 – 320°C) sind die für Iodationen charakteristischen Valenzschwingungen im Bereich 810 – 730 cm⁻¹ zu beobachten.

Tabelle.3.4.9. Vergleich der Ramanspektren von Cu(H₄IO₆)₂ und Be(H₄IO₆)₂·4H₂O

Cu(H ₄ IO ₆) ₂	Be(H ₄ IO ₆) ₂ ·4H ₂ O	Zuordnung
632	640	ν _{IO(H)}
666		
755	721	ν _{IO}
788	795	

Tabelle 3.4.9.1. Röntgenpulverdaten von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O – bei 90°C isoliertes Produkt.

h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)	h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)
1	1	0	22.6	5.9392	5.9416	-2	3	2	8.7	2.2907	2.2906
-1	1	1	16.5	5.1398	5.1391	1	3	2	9.8	2.2382	2.2384
0	2	1	59.0	4.3587	4.3605	2	0	2	18.3	2.1613	2.1610
-1	2	1	25.3	4.0362	4.0375	0	2	3	8.6	2.1182	2.1182
2	0	0	52.6	3.4923	3.4922	-3	3	1	19.2	2.0373	2.0371
0	0	2	94.6	3.4265	3.4271	-1	3	3	38.5	2.0111	2.0110
-2	1	1	14.3	3.3792	3.3784	2	5	0	11.4	1.8974	1.8977
2	1	0	33.0	3.3357	3.3366	0	6	0	10.3	1.8841	1.8839
-1	3	1	100.0	3.1545	3.1547	0	6	1	10.5	1.8166	1.8165
-2	2	1	20.2	3.0006	3.0002	3	4	0	9.4	1.7968	1.7968
-2	0	2	24.5	2.8853	2.8850	3	3	1	10.7	1.7921	1.7918
1	3	1	40.6	2.8397	2.8401	1	3	3	16.7	1.7740	1.7740
-2	1	2	15.9	2.7957	2.7954	-3	4	2	10.0	1.7554	1.7558
2	1	1	14.9	2.7256	2.7256	-2	4	3	10.7	1.7450	1.7453
2	3	0	11.1	2.5599	2.5612	4	1	0	10.8	1.7254	1.7256
2	2	1	11.1	2.5152	2.5151	0	0	4	16.1	1.7135	1.7136

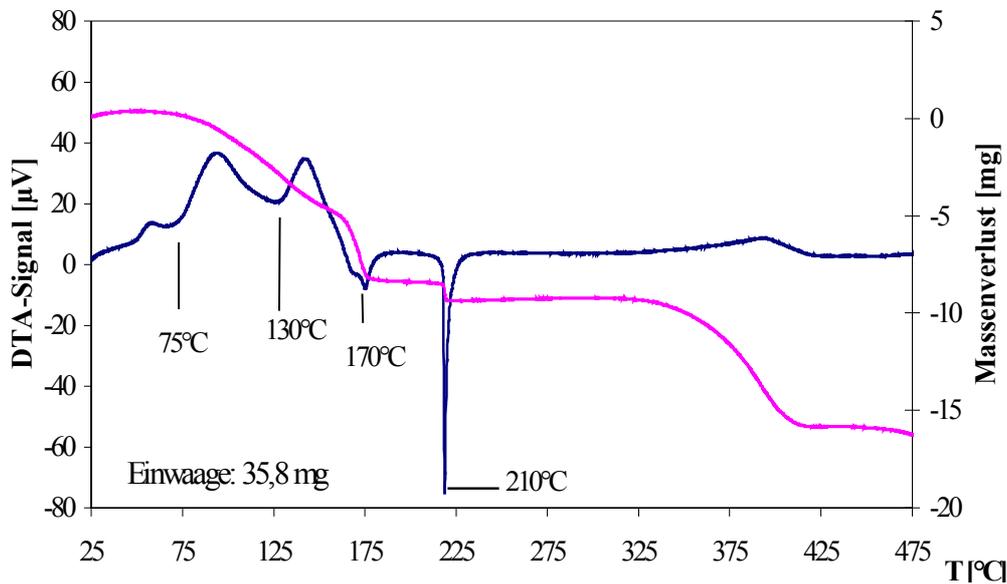


Abb. 3.4.6: Differenzthermoanalyse und thermogravimetrische Messungen von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O

Tabelle 3.4.8 Mögliche thermische Zersetzung von CuH₄I₂O₁₀·6H₂O

Zersetzung	T, °C	Δm _{exp.} , %	Δm _{theor.} , %
CuH ₄ I ₂ O ₁₀ ·6H ₂ O → Cu(H ₄ IO ₆) ₂ ·4H ₂ O	70 - 100	2,79	3,05
Cu(H ₄ IO ₆) ₂ ·4H ₂ O → Cu(H ₄ IO ₆) ₂ ·3H ₂ O + H ₂ O			
Cu(H ₄ IO ₆) ₂ ·3H ₂ O → Cu(IO ₄) ₂ ·3H ₂ O + 4H ₂ O	110 - 160	15,08	15,25
Cu(IO ₄) ₂ ·3H ₂ O → Cu(IO ₃) ₂ ·2H ₂ O + O ₂ + H ₂ O	170 - 220	23,08	23,78
Cu(IO ₃) ₂ ·2H ₂ O → Cu(IO ₃) ₂ + 2H ₂ O	220 - 320	26,70	29,83

3.5. ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O

In der Literatur findet man nur Arbeiten über ein Zinkperiodat Zn₂HIO₆·H₂O, das 1977 von Nabar [22] präpariert und thermoanalytisch untersucht wurde. 1999 wurde ein ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O in unserer Arbeitsgruppe präpariert, das nach ersten Untersuchungen isotyp zu MgH₄I₂O₁₀·6H₂O [5] ist.

Aus IR – und Ramanspektren wurde bereits auf die Isotypie diese Verbindung zu den Magnesiumtetrahydrodekaoxoperiodat geschlossen.

Weitere detaillierte Untersuchungen sind aber danach nicht vorgenommen worden.

3.5.1. Experimentelles

Gut kristallisiertes ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O präpariert man durch Kristallisation aus wässrigen Lösungen von H₅IO₆ (p.a., Merck) und Zn(CO₃)₂·Zn(OH)₂ (p.a., Merck) in einem Molverhältnis Carbonat : Periodsäure ≈ 1:4, bei einem pH < 0.

Die nach ca. 4 Wochen erhaltenen, farblosen Kristalle werden abfiltriert, mit Ethanol und Aceton gewaschen und in einem Exsikkator über Silikagel getrocknet.

Deuterierte Produkte mit ca.10%D erhält man nach obengenanter Methode unter Verwendung eines Gemisches von 10 % D₂O mit 90 % H₂O.

3.5.2. Röntgenographische Untersuchungen

3.5.2.1. Pulverdaten

Nach den Ergebnissen der pulverröntgenographischen Untersuchungen kristallisiert ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O monoklin mit

$$a = 1073,3 \text{ pm}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$b = 545,3 \text{ pm}$$

$$\beta = 112,53^\circ$$

$$c = 1188,3 \text{ pm}$$

$$\gamma = 90^\circ$$

Der Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit einem auf dem Strukturmodell von MgH₄I₂O₁₀·6H₂O basierenden, berechneten Diffraktogramm (Abb.3.5.1) zeigt sehr gute Übereinstimmung, so dass von einer Isotypie zu Magnesiumtetrahydrogendekaoxoperiodat auszugehen ist.

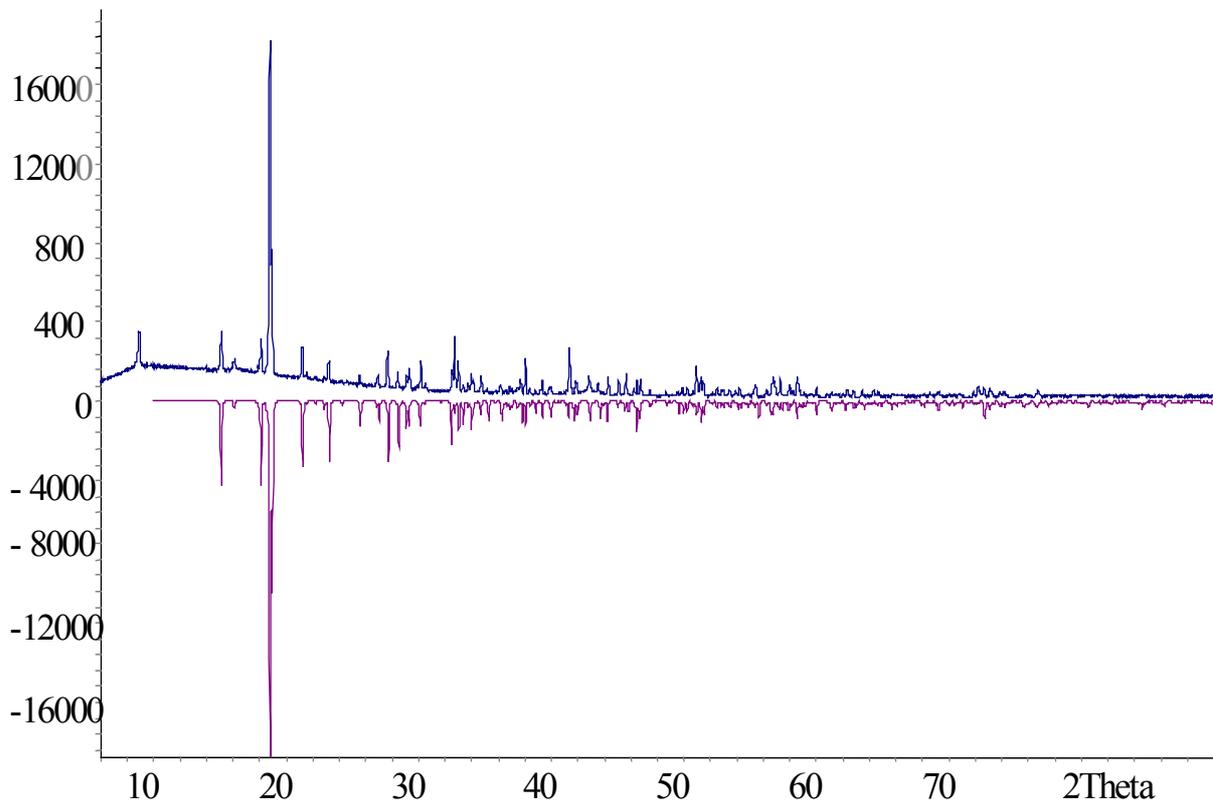


Abb.3.5.1. Vergleich des gemessenen (oben) mit dem auf der Basis der Struktur von MgH₄I₂O₁₀·6H₂O berechneten (unten) Diffraktogramms von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O.

In der Tabelle 3.5.1. sind die beobachteten und die mit den obengenannten Gitterkonstanten berechneten d-Werte sowie ihre Indizierung und die entsprechenden Intensitäten von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O zusammengestellt.

Tab.3.5.1. Pulverdaten von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O

h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)	h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)
0	0	1	19.3	9.9438	9.9355	-5	1	1	5.7	2.1567	2.1574
-2	0	1	19.5	5.8614	5.8573	0	2	3	7.1	2.1090	2.1094
2	0	0	11.2	5.5075	5.5039	1	1	4	5.2	2.0773	2.0774
1	1	0	17.1	4.9013	4.9001	5	1	0	6.4	2.0424	2.0425
-1	1	1	100.0	4.7261	4.7256	-4	2	1	5.3	2.0088	2.0090
2	0	1	15.1	4.1852	4.1836	0	0	5	7.7	1.9859	1.9871
-1	1	2	10.7	3.8312	3.8299	-1	1	5	3.8	1.9609	1.9615
-2	0	3	7.1	3.4880	3.4878	-5	1	4	5.7	1.9528	1.9542
0	0	3	6.9	3.3139	3.3118	-6	0	1	6.1	1.9415	1.9417
1	1	2	13.7	3.2244	3.2248	2	2	3	3.7	1.8269	1.8265
2	0	2	7.9	3.1388	3.1386	4	2	1	3.6	1.8142	1.8145
-3	1	2	7.3	3.0690	3.0684	-1	3	1	10.1	1.7901	1.7905
3	1	0	9.4	3.0476	3.0476	-4	2	4	6.6	1.7795	1.7796
-4	0	1	11.5	2.9599	2.9593	-5	1	5	5.5	1.7732	1.7732
-4	0	2	5.3	2.9298	2.9286	-2	3	1	3.5	1.7409	1.7416
4	0	0	8.6	2.7520	2.7520	-2	3	2	3.3	1.6989	1.6998
0	2	0	18.0	2.7359	2.7361	-2	2	5	3.4	1.6904	1.6906
-3	1	3	11.1	2.7133	2.7129	-3	3	1	4.6	1.6569	1.6576
3	1	1	4.6	2.6836	2.6843	-7	1	2	6.8	1.6214	1.6215
1	2	0	5.0	2.6552	2.6553	0	2	5	6.1	1.6070	1.6078
0	2	1	7.7	2.6379	2.6379	-6	2	3	4.8	1.5891	1.5893
-4	1	2	7.2	2.5824	2.5821	-3	3	3	7.0	1.5743	1.5752
-2	2	1	4.7	2.4811	2.4790	6	0	2	3.4	1.5401	1.5401
-1	1	4	6.2	2.3851	2.3854	-8	0	3	3.4	1.4883	1.4883
-2	2	2	11.9	2.3625	2.3628	-3	1	7	3.3	1.4787	1.4790
2	2	1	5.9	2.2903	2.2899	3	1	5	2.9	1.4646	1.4651
-3	2	1	4.3	2.2535	2.2531	-8	2	3	4.3	1.3070	1.3074
-5	1	2	15.0	2.1807	2.1808	-7	1	7	3.7	1.3002	1.3004

3.5.2.2. Kristallstruktur

Bei der Strukturlösung des hier untersuchten Hexaoxoperiodats traten einige Probleme auf, da es sich bei dem untersuchten Kristall um einen Zwilling handelte. Die Struktur konnte nur bis zu einem Gütefaktoren R_1 von 11,00% und wR_2 von 24,73% verfeinert werden. Die hier vorgestellte Struktur des ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O muß daher als vorläufig angesehen werden.

ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁ (Nr.4)

($Z = 2$) mit den Gitterkonstanten $a = 1074,1$; $b = 546,8$; $c = 1190,3$ pm und $\beta = 112,96^\circ$. Alle Atome liegen auf der allgemeinen Lage 2a. Die Kristalldaten und die experimentellen Details der Strukturuntersuchung zeigt die Tabelle 3.5.2., die erhaltenen Lageparameter von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O sind in der Tabelle 3.5.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.5.2. Kristalldaten und Daten der Strukturverfeinerung von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O

Raumgruppe	P 1 21 1 (Nr.4)
Formeleinheiten pro EZ	2
Gitterkonstanten (pm, °)	a = 1074,1(2) b = 546,8(1) c = 1190,3(2) $\beta = 112,96(3)$
Zellvolumen (Å ³)	643,70(818)
Molmasse (g/mol)	581,24
Berechnete Dichte (g/cm ³)	2,999
Messtemperatur T (K)	293
Diffraktometer	STOE IPDS

Tabelle 3.5.3. Atomkoordinaten (pm²*10⁴) von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)
I1	2a	0.87966	0.00415	0.12708	0.0127
I2	2a	1.11991	0.06977	0.37319	0.0132
Zn	2a	1.49969	0.03269	0.74992	0.0182
O1	2a	0.71730	-0.12408	0.10099	0.0122
O2	2a	0.80890	0.30600	0.15514	0.0166
O3	2a	0.94906	-0.31480	0.11390	0.0187
O4	2a	1.13328	0.00057	0.52608	0.0200
O5	2a	1.18709	-0.24172	0.34754	0.0269
O6	2a	1.04381	0.38226	0.38225	0.0283
O7	2a	0.86143	0.10091	-0.02260	0.0171
O8	2a	1.27557	0.22539	0.39850	0.0222
O9	2a	1.06501	0.13371	0.19634	0.0143
O10	2a	0.93888	-0.06775	0.30322	0.0127
O11	2a	1.33490	0.27306	0.70569	0.0147
O12	2a	1.52649	0.14013	0.59326	0.0289
O13	2a	-1.52728	-0.13064	0.89882	0.0247
O14	2a	1.38522	-0.25526	0.63713	0.0245
O15	2a	1.67080	-0.17427	0.79430	0.0255
O16	2a	1.61854	0.31626	0.85742	0.0306

Die Struktur von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O ist aus isolierten [Zn(H₂O)₆]²⁺ – Oktaedern und dimeren H₄I₂O₁₀²⁻ – Ionen aufgebaut (s. Abb. 3.5.2.). Die Dekaoxoperiodationen bestehen aus kantenverknüpften kristallographisch nicht äquivalenten IO₆ – Oktaedern. Aufgrund der I-O Bindungsabstände nehmen wir an, dass die Wasserstoffatome an O2, O3, O5 und O6 gebunden sind.

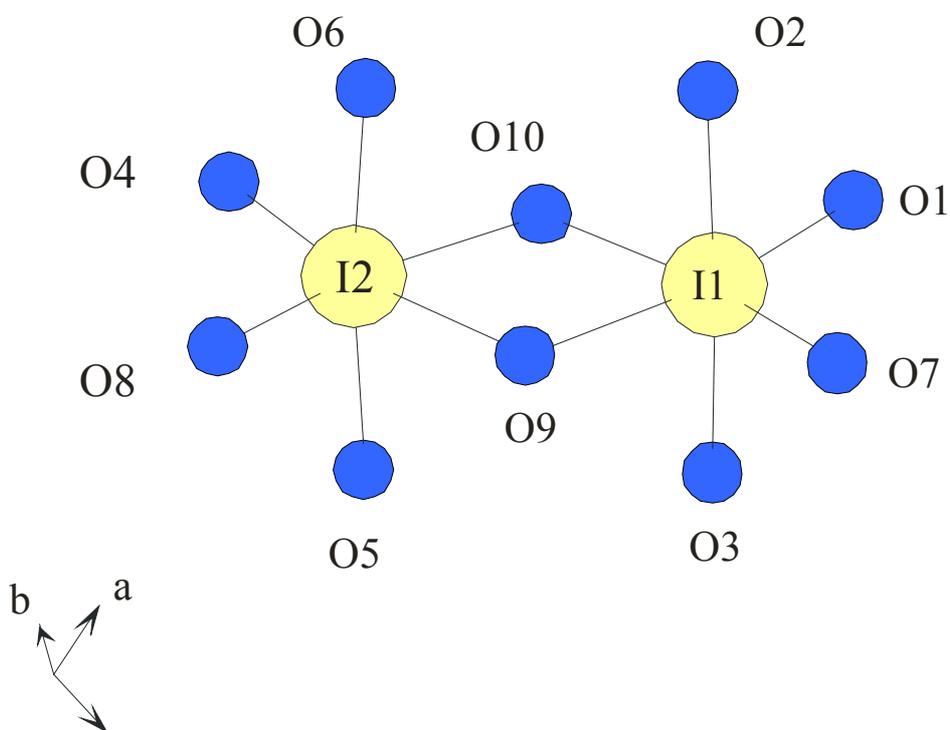


Abb.3.5.2. H₄I₂O₁₀²⁻ – Doppeloktaeder von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O

Die I – O – Abstände der Brückensauerstoffatome liegen bei 196,6 und 197,8 pm, die der terminalen Sauerstoffatome zwischen 179,1 – 180,9 pm und die der IOH – Gruppen bei 190,0 – 192,9 pm.

Zink ist von 6 Kristallwassermolekülen oktaedrisch koordiniert mit Zn - O Abständen zwischen 204 und 212 pm und O - Zn - O Winkeln zwischen 87 und 95 °. Die Zn – O und I – O – Abstände sowie ausgewählte Winkel sind in der Tabelle 3.5.4. wiedergegeben.

Die Periodationen bilden in der Struktur Schichten, die, wie ein Vergleich mit den Strukturen des MgH₄I₂O₁₀·6H₂O zeigt, vermutlich durch relativ starke, lineare Wasserstoffbrücken (Abb. 3.5.3.) zusammengehalten werden.

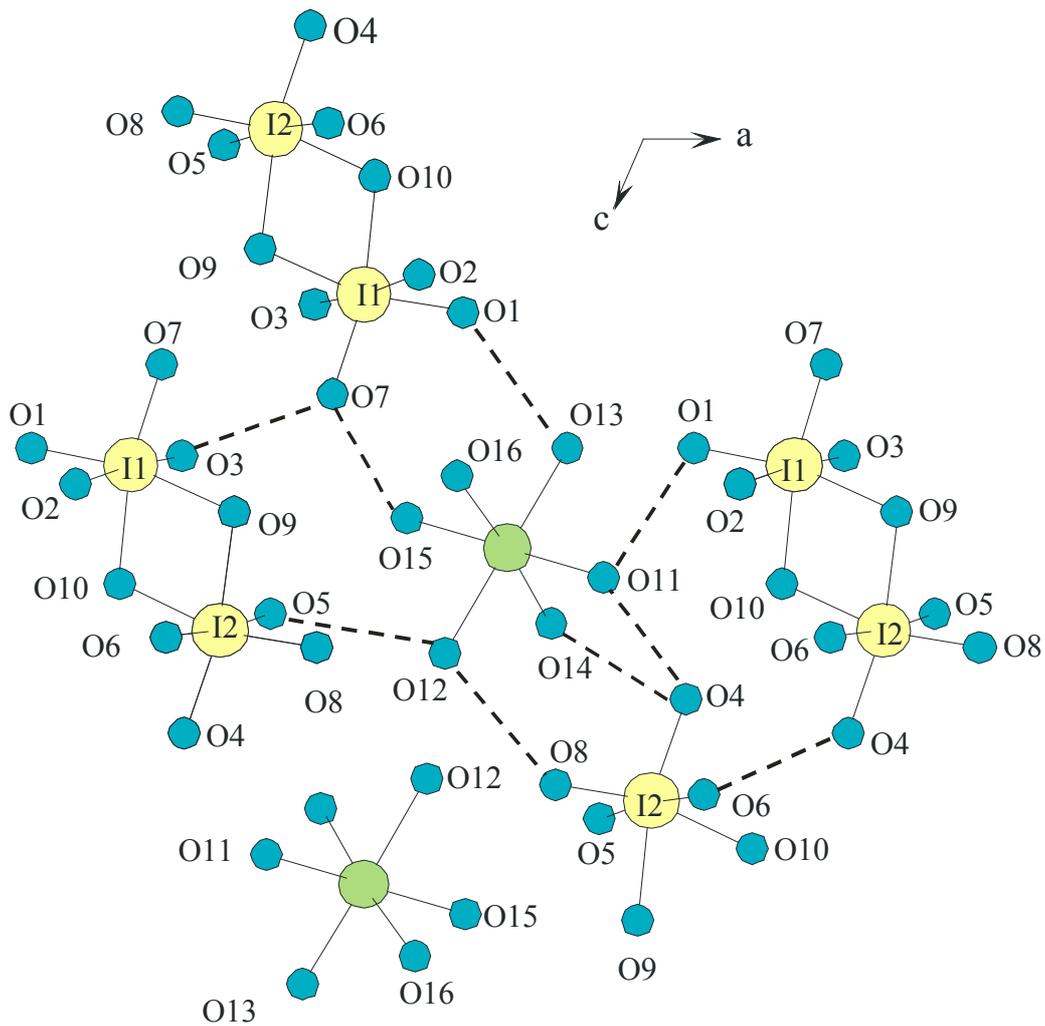


Abb. 3.5.3. Mögliches Wasserstoffbrückensystem in ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O

Tabelle 3.5.4. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O

ZnO₆ – Oktaeder:			
Zn – O11	210.0(1)	Zn – O12 – O11	89.79(1)
Zn – O12	207.9(7)	Zn – O12 – O14	171.30(1)
Zn – O14	210.3(7)	Zn – O12 – O17	93.95(1)
Zn – O15	212.3(2)	Zn – O11 – O14	95.57(1)
Zn – O16	204.4(1)	Zn – O11 – O17	87.18(0)
Zn – O17	210.5(3)	Zn – O11 – O15	94.71(0)
Zn – O16 – O12	87.89(1)	Zn – O14 – O17	93.16(0)
Zn – O16 – O11	174.84(1)	Zn – O14 – O15	88.98(1)
Zn – O16 – O14	87.30(1)	Zn – O17 – O15	177.01(0)
Zn – O16 – O17	88.38(0)	Zn – O16 – O15	89.62(1)
I₂O₁₀			
Doppeloktaeder			
I1 – O1	179.1(8)	I1 – O7 – O10	167.45(1)
I1 – O2	190.0(4)	I1 – O2 – O3	173.97(0)
I1 – O3	192.9(2)	I1 – O2 – O9	91.28(1)
I1 – O7	179.5(5)	I1 – O2 – O10	88.38(1)
I1 – O9	196.6(2)	I1 – O3 – O9	89.84(1)
I1 – O10	197.8(2)	I1 – O3 – O10	86.10(1)
I2 – O8	179.4(8)	I1 – O9 – O10	76.87(1)
I2 – O4	180.9(4)	I2 – O8 – O4	103.14(1)
I2 – O6	191.5(1)	I2 – O8 – O6	87.57(1)
I2 – O5	192.0(3)	I2 – O8 – O5	93.67(0)
I2 – O9	194.3(2)	I2 – O8 – O10	165.20(1)
I2 – O10	198.3(2)	I2 – O8 – O9	88.07(1)
I1 – O1 – O7	102.80(1)	I2 – O4 – O6	89.89(1)
I1 – O1 – O2	86.64(1)	I2 – O4 – O5	95.00(1)
I1 – O1 – O3	190.89(1)	I2 – O4 – O10	91.36(1)
I1 – O1 – O9	166.47(1)	I2 – O4 – O9	168.20(1)
I1 – O1 – O10	89.70(1)	I2 – O6 – O5	174.53(0)
I1 – O7 – O2	91.27(1)	I2 – O6 – O10	89.52(0)
I1 – O7 – O3	94.65(1)	I2 – O6 – O9	86.89(1)
I1 – O7 – O9	90.60(1)	I2 – O5 – O10	87.93(1)

Diese Periodatschichten werden auf beiden Seiten von ebenfalls zu Schichten angeordneten Zn(H₂O)₆ – Oktaedern flankiert (s. Abb. 3.5.4), die vermutlich untereinander und zu den Periodationen ein Netz von Wasserstoffbrücken ausbilden.

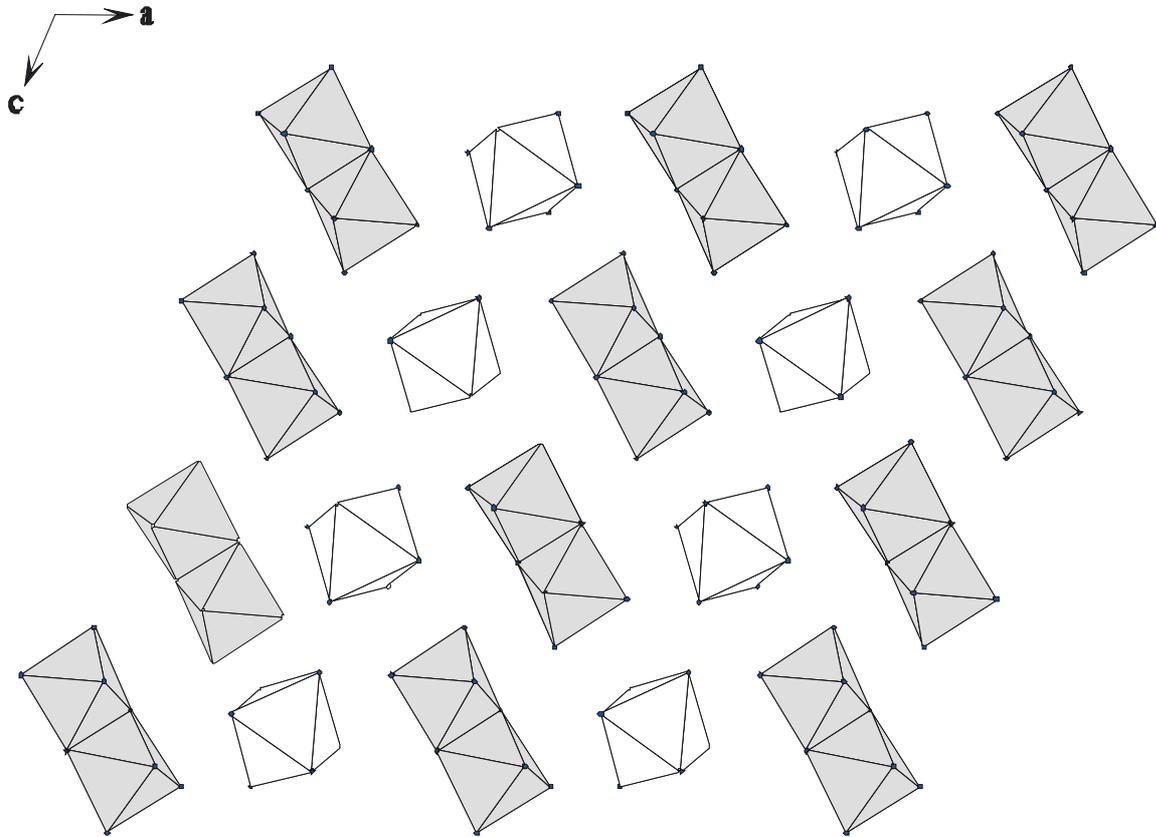


Abb. 3.5.4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O (Zn(H₂O)₆²⁺ – Oktaeder – hell, H₄I₂O₁₀²⁻ – Doppeloktaeder – dunkel)

3.5.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

3.5.3.1. Wasserstoffbrücken

Die Abb. 3.5.5. und 3.5.6. zeigen die IR – und Raman -Spektren von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O sowie von teildeutierten Präparaten im Bereich der OH– und OD– Streckschwingungen der H₂O – Moleküle und H₄I₂O₁₀²⁻ - Ionen.

Die Streckschwingungen der Kristallwassermoleküle liegen zwischen 3492 und 3266 cm⁻¹ und bestätigen das Vorliegen sehr schwacher H-Brücken. Die entkoppelten HDO – Streckschwingungen matrixisolierter Teilchen befinden sich um 2400 cm⁻¹. Sie werden allerdings, wie in allen anderen Hydrogenperiodaten von den Banden der Streckschwingungen ν(OH)IOH der sauren Wasserstoffatome überlagert. Eine genaue Zuordnung zu den einzelnen H – Brücken wird dadurch erheblich erschwert.

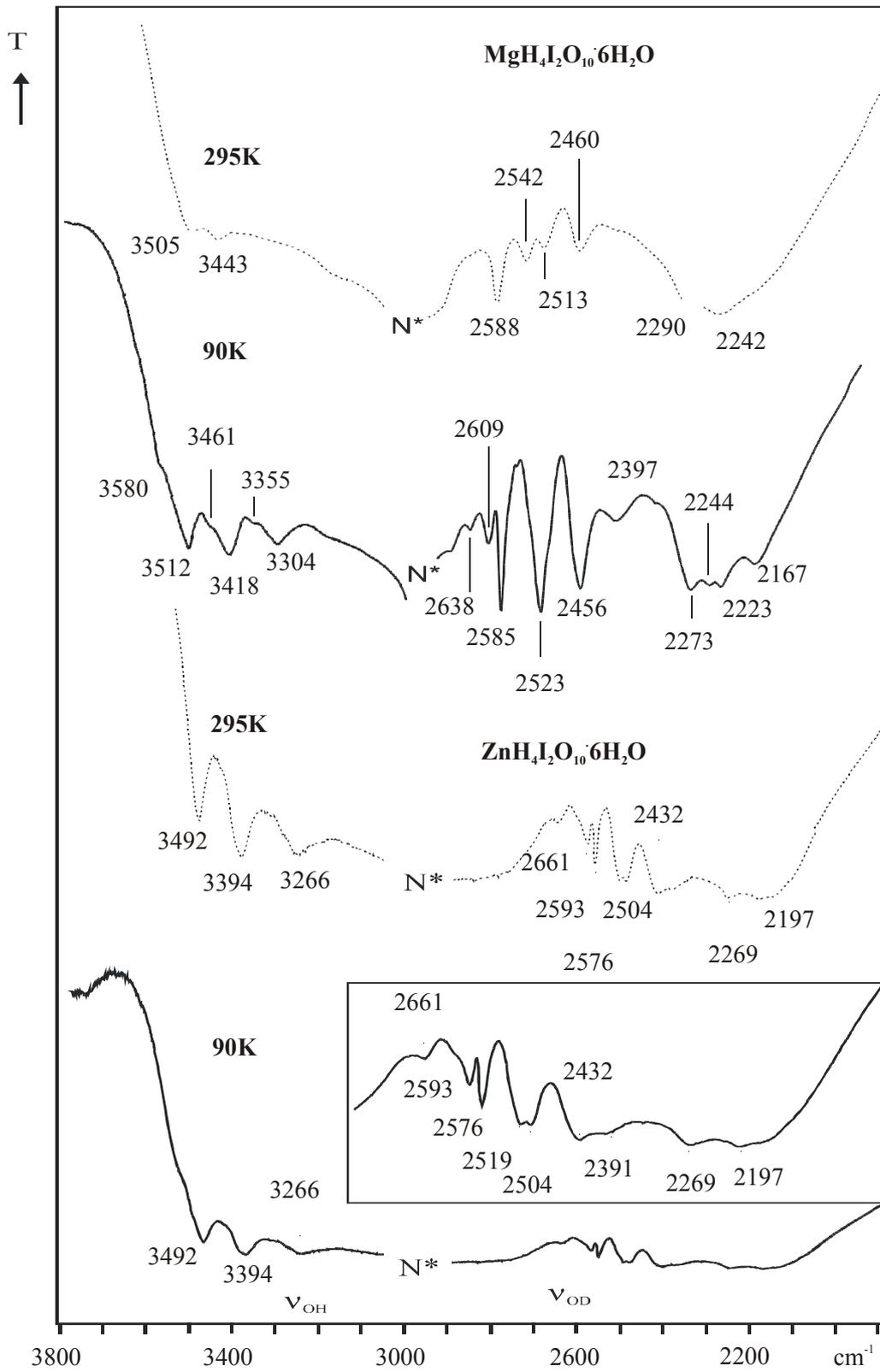


Abb. 3.5.5. IR – Spektren von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O im Bereich der ν_{OD} und ν_{OH} – Streckschwingungen.

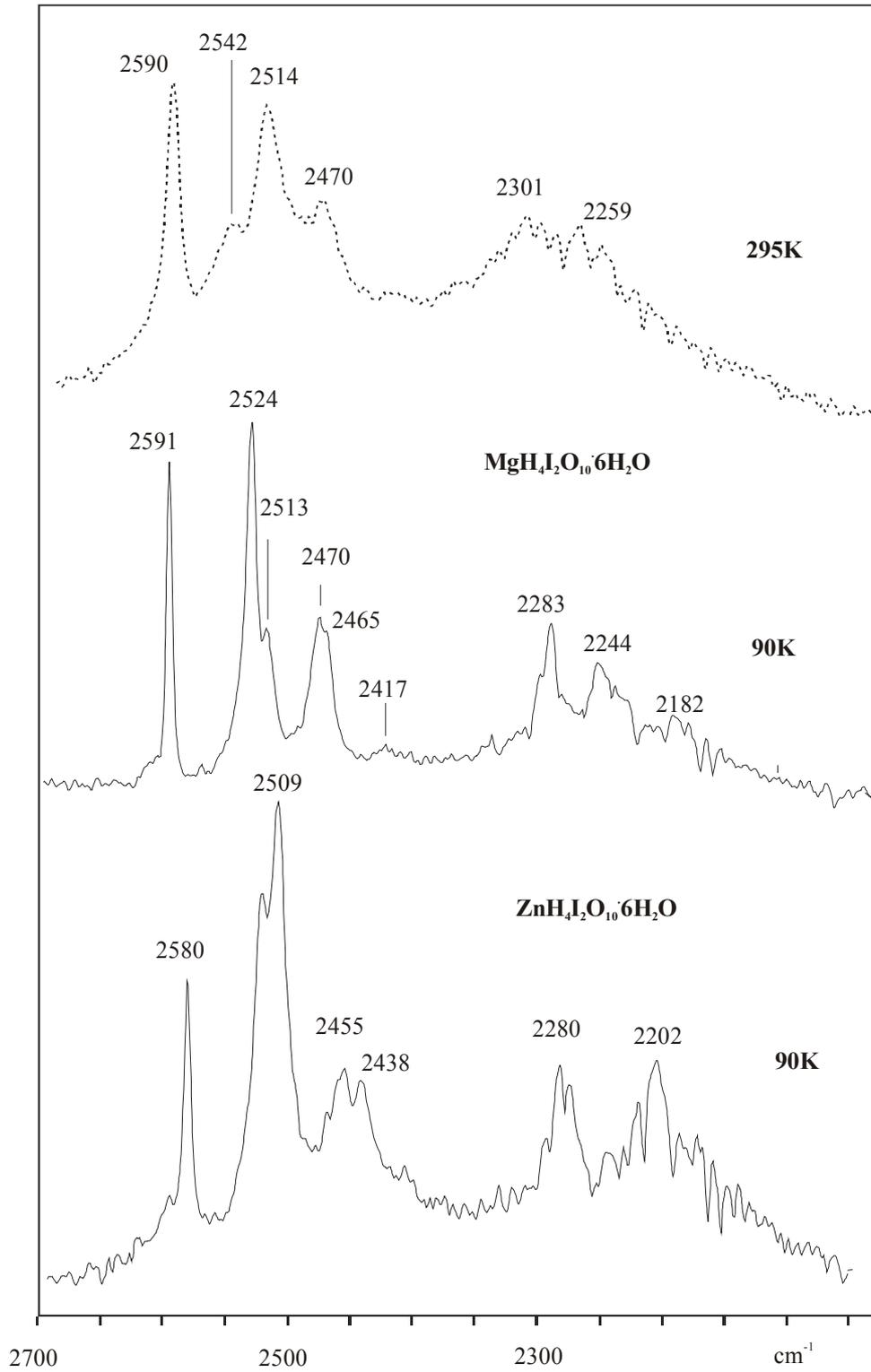


Abb. 3.5.6. Raman – Spektren von $\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Bereich der ν_{OD} und ν_{OH} – Streckschwingungen.

In den Ramanspektren bzw. IR – Spektren isotopenverdünnter Präparate können 6 bzw. 9 Schwingungsbanden matrixisolierter HDO – Moleküle beobachtet werden. Die nach Mikenda [23], Berglund [18] sowie Lutz und Jung [19] aus den ν_{OD} – Frequenzen berechneten Abstände $r_{O...O}$ und $r_{O..H}$ sind in der Tabelle 3.5.5. aufgelistet.

Tabelle. 3.5.5. Aus den Wellenzahlen (cm^{-1}) der entkoppelten OD – Streckschwingungen berechnete Abstände $r_{O...O}$ und $r_{O..H}$ von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O.

	ν_{OD} (90K)	$r_{O..O}$ (exp.)	$r_{O..O}$ [23] (calc.)	$r_{O..O}$ [18] (calc.)	$r_{H..O}$ [18] (calc.)	$r_{H..O}$ [23] (calc.)	$r_{O..H}$ [19] (calc.)
-	2661	-	321,13	316,88	230,68	228,27	94,59
O ₅ ...O ₁₂	2593	295,7	299,21	297,90	207,23	205,12	95,35
O ₁₄ ...O ₄	2576	287,2	295,51	294,69	203,28	201,22	95,54
O ₁₂ ...O ₈	2519	282,3	285,59	286,11	192,67	190,76	96,19
O ₁₁ ...O ₄	2504	280,6	283,44	284,24	190,37	188,48	96,36
O ₁₅ ...O ₇	2432	277,9	274,77	276,74	181,10	179,34	97,19
O ₃ ...O ₇	2391	269,1	270,75	273,25	176,79	175,08	97,67
O ₆ ..O ₄	2269	263,4	261,16	264,95	166,54	164,96	99,15
O ₁₁ ...O ₁	2197	263,0	256,64	261,03	161,70	160,19	100,04

3.5.3.2. Schwingungsabzählung

Die Ergebnisse der Schwingungsabzählung für ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O nach der tabellarischen Methode [29] sind in der Tabelle 3.5.6. zusammengefasst.

Tabelle 3.5.6. Schwingungsabzählung von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O (Einheitszelle C₂²)

Rasse	n	n _T	n _T	n _R H ₄ I ₂ O ₁₀ ²⁻	n _R H ₂ O	n _i H ₄ I ₂ O ₁₀ ²⁻	n _i H ₂ O	Aktivität
A	105	1	104	6	18	36	18	IR, Raman
B	105	2	103	6	18	36	18	IR, Raman

Entsprechend der Schwingungsabzählung sind in den Raman - und IR – Spektren von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O im Bereich der inneren Schwingungen der H₄I₂O₁₀²⁻ - Ionen je 36 Schwingungen in den Rassen A und B zu erwarten. Nach Literaturangaben [5] liegen die ν_{IO} , $\nu_{\text{IO(H)}}$ und δ_{IOH} zwischen 800 und 500 cm⁻¹.

Im Spektralbereich < 400 cm⁻¹ sind gemäß der Schwingungsabzählung 12 Librationen von H₄I₂O₁₀²⁻ - Ionen , je 6 Wasserlibrationen (Rocking - , Wagging – und Twisting – Banden) pro Rasse und die Translationsgitterschwingungen ν_{T} zu beobachten.

Wegen der große Zahl von Banden und Überlappungsmöglichkeiten insbesondere in Bereich 400 – 40 cm⁻¹ sind aber die einzelnen Schwingungen nicht zu separieren und eine Zuordnung ist nicht möglich.

3.5.3.3. Innere Schwingungen

Die Ramanspektren von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O bei Raumtemperatur und der Temperatur des flüssigen Stickstoffs sind in Abb. 3.5.7. dargestellt.

Im Bereich der inneren Schwingungen der H₄I₂O₁₀²⁻ - Ionen sind analog zu MgH₄I₂O₁₀·6H₂O [5] insgesamt 4 Banden zu beobachten.

Aufgrund der drei unterschiedlichen Arten von I – O – Bindungen (I – O_{Brücken} – 196,6 und 197,8pm; I – O_t – 197,1 und 180,9 pm und I – O(H) – 190,0 und 192,9 pm) sind die beiden gut separierten Maxima bei 622 und 648 cm⁻¹ als I – O – I – Brückenschwingungen (ν_{IOI}), die Bande bei 750 cm⁻¹ als I – O Streckschwingung der I – OH – Gruppen (ν_{IOH}) und die Bande bei 816 cm⁻¹ als Streckschwingung der terminalen I – O– Bindungen (ν_{IOt}) zuzuordnen.

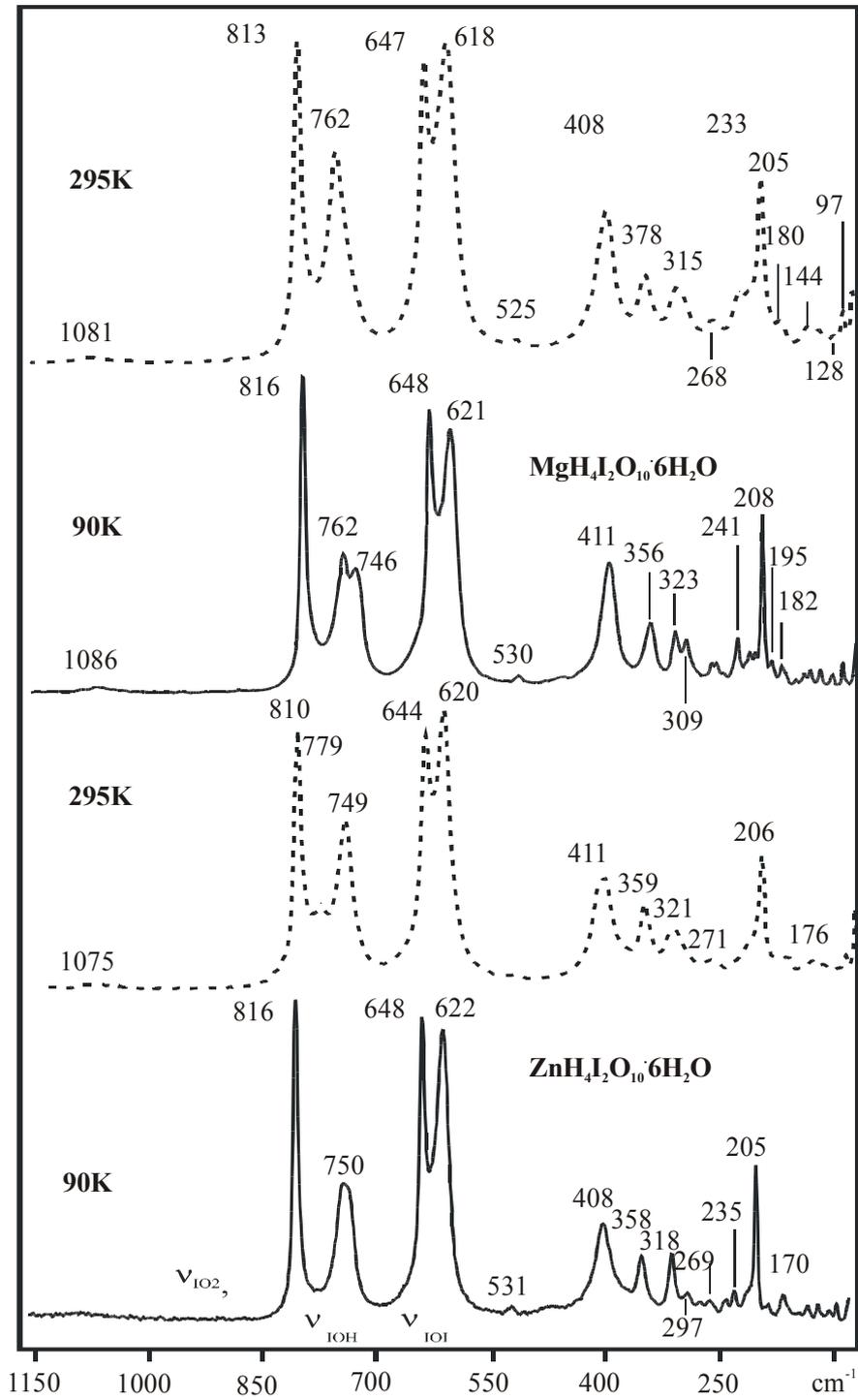


Abb. 3.5.7. Ramanspektren von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O und MgH₄I₂O₁₀·6H₂O im Bereich der inneren Schwingungen bei RT (---) und TT (-).

3.5.4. Thermoanalytische Untersuchungen

Die Abb. 3.5.8. und 3.5.9. zeigen die DTA – und TG – Kurven bzw. Ramanheizaufnahmen im Bereich 25 – 320°C von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O.

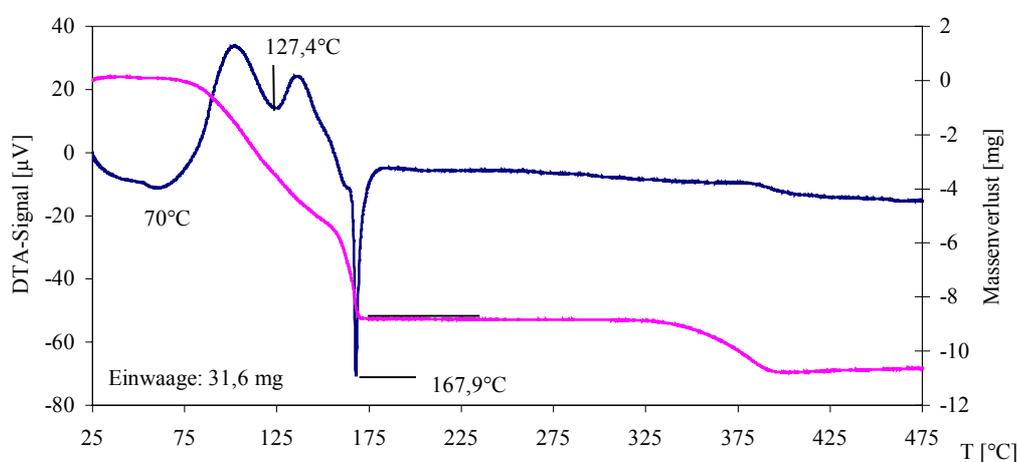


Abb. 3.5.8. DTA – und TG – Kurven von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O.

Tabelle. 3.5.7. Vergleich der Ramanspektren von Zn(H₄IO₆)₂ und Be(H₄IO₆)₂·4H₂O [30].

Zn(H ₄ IO ₆) ₂	Be(H ₄ IO ₆) ₂ ·4H ₂ O	Zuordnung
631	640	$\nu_{\text{IO(H)}}$
786	721	ν_{IO}
	795	

Wie die thermische Analyse und die Ramanheizaufnahmen zeigen, ist ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O bis ~ 75°C stabil. Das DTA – Diagramm zeigt bei 80°C einen endothermen Effekt, der unter Berücksichtigung der Ramanheizaufnahmen als Anfang der Zersetzung interpretiert werden kann. Im Temperaturbereich 80 – 120 °C wandelt sich das Tetrahydrogendekaoxidperiodat

in das Monoperiodat Zn(H₄IO₆)₂·4H₂O um. Auf die Existenz dieses Zinktetrahydrogenhexaoxoperiodats lässt uns ein Vergleich des Ramanspektrums mit den in [30] für Be(H₄IO₆)₂·4H₂O angegebenen schwingungsspektroskopischen Daten (s. Tabelle 3.5.7.) schließen.

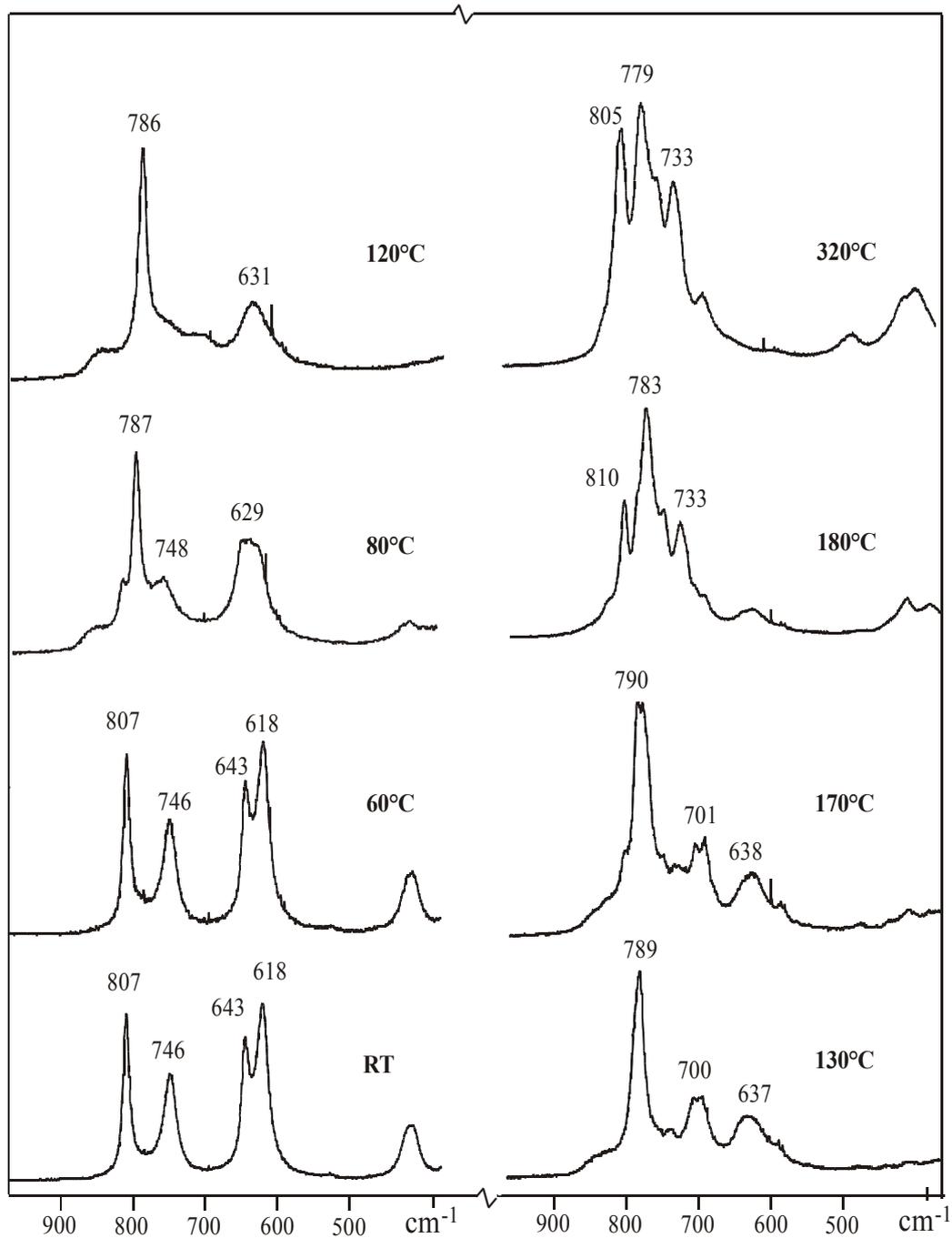


Abb. 3.5.9. Ramanheizaufnahmen von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O

Die Röntgenpulverdaten einer bei 80°C isolierten Probe (s. Tabelle 3.5.8) lassen sich vollständig orthorhombisch mit $a = 19.026$, $b = 33.76$ und $c = 5.461$ Å indizieren.

Tabelle. 3.5.8. Röntgenpulverdaten von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O – isolierte Probe bei 80°C

h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)	h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)
0	4	0	42.8	8.4127	8.4363	3	9	1	19.2	2.7747	2.7787
0	21		82.4	5.1896	5.1969	6	0	1	18.8	2.7431	2.7421
2	6	0	46.4	4.8299	4.8412	7	1	0	18.8	2.7064	2.7088
1	3	1	47.9	4.7562	4.7576	0	4	2	32.2	2.5988	2.5985
0	4	1	100.0	4.5826	4.5852	6	9	0	18.4	2.4196	2.4210
1	4	1	79.1	4.4656	4.4576	11	4	0	17.5	2.2893	2.3912
0	5	1	50.1	4.2451	4.2460	0	14	1	17.5	2.2642	2.2054
1	5	1	48.9	4.1351	4.1440	2	16	0	16.5	2.2030	2.0591
3	2	1	35.6	4.0125	4.0195	9	4	0	17.2	2.0482	2.0503
1	6	1	48.5	3.8432	3.8379	8	7	1	16.4	1.9878	1.9865
1	9	0	48.7	3.6795	3.6787	7	1	2	14.6	1.9219	1.9233
2	9	0	34.9	3.4871	3.4882	9	10	0	9.0	1.7915	1.7913
5	0	1	42.8	3.1225	3.1220	1	6	3	13.0	1.7254	1.7252
2	9	1	24.5	2.9392	2.9399	11	6	0	16.8	1.6517	1.6517
0	10	1	31.9	2.8697	2.8709	5	3	3	12.6	1.6257	1.6257
1	10	1	20.7	2.8387	2.8387	10	10	3	11.6	1.4160	1.4160

Bei höheren Temperaturen dehydratisiert das wasserhaltige Zn(H₄IO₆)₂·4H₂O unter Abgabe von 3 H₂O. Der relative Massenverlust bei 120°C beträgt 9,49% (9,13%-theor.).

Die im Temperaturbereich 130-170°C gebildete Verbindung konnte Raman -spektroskopisch nicht identifiziert werden. Es handelt sich möglicherweise um ein bisher unbekanntes Metaperiodat. Die Röntgenpulverdaten einer bei 150°C isolierten Probe lassen sich monoklin mit den Gitterkonstanten $a = 17.762$, $b = 4.931$, $c = 9.429$ pm und $\beta = 101.72^\circ$ (vgl. Tabelle 3.5.9.) mit Ausnahme von 6 Reflexen mit $I = 14,7$; 16,1; 21,5; 27,0 und 8,0 indizieren.

Der endotherme Peak bei 170°C entspricht der Bildung von Zn(IO₃)₂. Der Massenverlust liegt bei 29,10%.(29,7% theor.) Im Ramanspektrum von Zn(IO₃)₂ sind die für Iodate charakteristischen Valenzschwingungen im Bereich 810 – 730 cm⁻¹ zu beobachten. Eine Liste mit gemessenen und berechneten ($a = 15.404$, $b = 9.459$, $c = 11.803$ und $\beta = 119.570^\circ$)

Reflexen von Röntgenpulveruntersuchungen einer bei 300°C isolierten Probe sind in der Tabelle 3.5.10. dargestellt. Es wurde nur ein Reflex mit I = 20,7 nicht indiziert.

Tabelle. 3.5.9. Röntgenpulverdaten von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O – isolierte Probe bei 150°C.

h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)	h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)
1	1	1	11.3	5.4769	5.4641	-5	0	5	7.4	2.2566	2.2582
0	2	0	12.7	4.7386	4.7293	0	4	2	11.1	2.1471	2.1479
0	1	2	10.8	4.5111	4.5128	1	5	0	20.0	1.8719	1.8731
-3	1	2	8.6	4.2266	4.2230	2	4	3	3.2	1.7396	1.7408
-4	0	1	9.2	3.7758	3.7766	-1	2	6	7.9	1.6933	1.6946
0	2	2	100.0	3.4806	3.4787	-2	0	7	6.7	1.6091	1.6102
-3	0	4	6.2	2.9409	2.9456	-2	1	7	2.8	1.5862	1.5874
3	2	1	5.3	2.8158	2.8140	4	2	4	4.5	1.5768	1.5776
0	3	2	4.4	2.6863	2.6868	-1	3	7	3.2	1.3866	1.3866
0	0	4	12.2	2.5671	2.5674	2	6	3	2.8	1.3435	1.3441
-3	3	3	4.2	2.4158	2.4169	-11	2	1	2.7	1.2377	1.2384
-6	1	1	3.3	2.3636	2.3650						

Tabelle. 3.5.10. Röntgenpulverdaten von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O – isolierte Probe bei 300°C.

h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)	h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)
1	1	0	12.8	4.7386	4.7443	6	1	2	22.3	1.8730	1.8728
3	0	1	16.0	4.5110	4.5170	7	1	2	4.1	1.8315	1.8332
3	1	0	9.3	3.7504	3.7573	-9	1	1	3.3	1.7707	1.7719
2	1	1	100.0	3.4797	3.4810	-8	0	4	5.3	1.7224	1.7232
5	0	0	9.6	2.9424	2.9430	-6	0	5	6.8	1.6833	1.6846
-6	0	1	19.0	2.7437	2.7429	0	2	4	3.0	1.6681	1.6675
3	1	2	18.8	2.7397	2.7429	-8	1	4	11.4	1.6089	1.6101
3	1	2	4.9	2.4929	2.4917	2	2	4	4.4	1.5766	1.5769
4	1	2	4.4	2.3070	2.3072	3	1	5	4.4	1.3862	1.3860
0	0	4	10.0	2.2563	2.2585	-5	3	3	3.6	1.3429	1.3435
6	0	2	8.7	2.1595	2.1591	-9	0	6	4.7	1.2383	1.2387
-7	0	3	10.5	2.1461	2.1451	-2	3	5	3.0	1.2098	1.2098
4	2	0	6.2	2.0531	2.0534						

Ein mögliches Zersetzungsschema, das mit den vorgenannten Ergebnissen in Einklang ist, ist in der Tabelle 3.5.11. vorgeschlagen.

Tabelle 3.5.11. Schema der thermischen Zersetzung von ZnH₄I₂O₁₀·6H₂O

Zersetzung	T, °C	m _{exp.} , %	m _{theor.} , %
ZnH ₄ I ₂ O ₁₀ ·6H ₂ O → Zn(H ₄ IO ₆) ₂ ·H ₂ O + 3H ₂ O	80 - 120	9,49	9,13
Zn(H ₄ IO ₆) ₂ ·H ₂ O → Zn(IO ₄) ₂ ·2H ₂ O + 3H ₂ O	130 - 170	18,29	18,27
Zn(IO ₄) ₂ ·2H ₂ O → Zn(IO ₃) ₂ + 2H ₂ O + O ₂	> 170	29,10	29,78

4. Saure Periodate mit dem Anion H_4IO_6^-

4.1. Literaturübersicht

Die Hexaoxoperiodate mit dem Anion H_4IO_6^- sind nur unvollständig bekannt. In der Literatur wurden bisher aufgrund IR- und Raman – spektroskopischer Untersuchungen die Verbindungen $\text{LiH}_4\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_4\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_4\text{IO}_6)]$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{H}_4\text{IO}_6)]$ [31] von Siebert 1971 nachgewiesen. Für ein $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{IO}_2(\text{OH})_4]_3$ und $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{IO}_2(\text{OH})_4]_3$ sind in der Literatur [32] ausgewählte I – O und Ga – O, bzw. Al – O – Abstände, aber keine weiteren Einkristalldaten zitiert. Beide Verbindungen kristallisieren kubisch in der Laueklasse $m\bar{3}m$ und sind offensichtlich isotyp.

Zur Existenz und Kristallstruktur von Litiumtetrahydrogenhexaoxoperiodat - $\text{LiH}_4\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hat Jansen 1994 [33] berichtet.

In neuen Zeiten wurde ein $\text{Be}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [30] präpariert und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Eine weitere, 1996 erschienene Arbeit [34] veröffentlicht die Ergebnisse des Einkristallanalyse obengenanter Verbindung.

Ein Vergleich der Gitterkonstanten der bis jetzt strukturell untersuchten Verbindungen dieses Typs zeigt die Tabelle 4.1.1.

Tabelle 4.1.1. Gitterkonstanten von $\text{LiH}_4\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [33], $\text{Be}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [30], $\text{Ga}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [32].

Gitter – konstanten	$\text{LiH}_4\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Be}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ga}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
A	564,74	1089,97	1547,8	1542,1
B	574,41	1089,97	1547,8	1542,1
C	970,476	4281,7	1547,8	1542,1
α	101,37	90,00	90,00	90,00
β	96,37	90,00	90,00	90,00
γ	114,72	90,00	90,00	90,00

4.2. Ba(H₄IO₆)₂ · H₂O

Im System BaO – I₂O₇ – H₂O existieren nach Literaturangaben ein Trihydrogenhexaoxoperiodat und ein Tetraoxoperiodat. Nach [35] kristallisiert BaH₃IO₆·H₂O trigonal mit den Gitterkonstanten $a = 7,618 \text{ \AA}$, $b = 7,618 \text{ \AA}$, $c = 7,254 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$. Ba(IO₄)₂ ist von Dratovsky [36] dargestellt und thermoanalytisch untersucht worden. Es liegen aber keine Röntgenpulverdaten und keine spektroskopischen Untersuchungen von dem Metaperiodat vor. Salze des Bariums mit dem Tetrahydrogenhexaoxoperiodat – Ion sind bisher nicht beschrieben.

4.2.1. Experimentelles

Ba(H₄IO₆)₂·H₂O wurde aus einer konzentrierten, aus 3g Periodsäure und 0,3g festem Bariumcarbonat (Merck, p.a.) in 10 ml Wasser erhaltenen, wässrigen Lösung bei RT dargestellt. Die Präparation erfolgte bei pH = 1. Die Lösung wurde nach vollständigem Auflösen des Bariumcarbonates in einem Exsikkator über Silikagel aufbewahrt.

Nach ca. 1 Woche erhält man weiße, feine, in Wasser sehr gut lösliche und an der Luft stabile Kristalle.

4.2.2. Röntgenographische Untersuchungen

Bis jetzt ist es nicht gelungen, Einkristalle dieser Verbindung zu präparieren. Nach Röntgenpulveruntersuchungen lässt sich Ba(H₄IO₆)₂·H₂O monoklin mit folgenden Gitterkonstanten indizieren.

$$a = 18,832 (8) \text{ \AA}$$

$$b = 5,2063 (15) \text{ \AA}$$

$$c = 15,2321 (4) \text{ \AA}$$

$$\beta = 118,003 (24)^\circ$$

Die Tabelle 4.2.1. zeigt die mit den oben genannten Gitterkonstanten berechneten und die beobachteten d-Werte sowie die entsprechenden Intensitäten. Es wurden alle Reflexe unter Verwendung der Raumgruppe P2₁ indiziert

Tabelle 4.2.1. Röntgenpulverdaten von Ba(H₄IO₆)₂ · H₂O

h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)	h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)
2	0	0	57.1	8.7638	8.7549	5	0	2	22.6	2.6367	2.6392
-1	0	2	64.2	7.5897	7.5775	0	2	0	20.4	2.6033	2.6031
-2	0	2	58.0	7.2230	7.2127	1	2	0	39.3	2.5754	2.5748
-3	0	2	64.7	6.0319	6.0245	3	0	4	26.0	2.4555	2.4562
3	0	0	52.1	5.8397	5.8366	-8	0	4	36.8	2.4277	2.4281
1	0	2	64.7	5.4744	5.4740	-7	1	1	22.8	2.3926	2.3951
-1	1	1	92.1	4.8992	4.8971	1	2	2	18.8	2.3500	2.3509
-2	1	1	83.2	4.5953	4.5886	-3	2	3	16.6	2.2883	2.2892
-3	1	1	42.9	4.0952	4.0889	3	2	1	22.6	2.2675	2.2679
2	1	1	99.7	3.9713	3.9699	2	2	2	21.5	2.24	2.2433
-2	0	4	100.0	3.7917	3.7888	-8	0	6	27.3	2.1489	2.1494
3	0	2	37.5	3.6384	3.6413	3	2	2	24.8	2.1191	2.1176
-1	1	3	49.1	3.5807	3.5809	5	1	3	26.7	2.0930	2.0940
5	0	0	61.3	3.5019	3.5020	7	1	1	29.1	2.0843	2.0844
3	1	1	54.0	3.4553	3.4555	6	2	0	19.6	1.9417	1.9426
0	1	3	59.4	3.3935	3.3964	-7	1	7	18.3	1.9156	1.9161
-4	1	3	42.8	3.3110	3.3148	-10	0	1	16.3	1.8508	1.8505
1	0	4	44.7	3.0447	3.0465	-8	1	8	16.2	1.7041	1.7039
4	1	1	29.2	2.7484	2.7492						
-6	1	3	24.8	2.7083	2.7109						

4.2.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Raman – und FIR – Spektren von polykristallinem Ba(H₄IO₆)₂ · H₂O sind in den Abb. 4.2.1. und 4.2.2. dargestellt.

Bei 761 und 731 cm⁻¹ detektiert man im Raman – Spektrum von Ba(H₄IO₆)₂ · H₂O (Abb. 4.2.1) zwei Linien, die von den I-O Schwingungen herrühren. Im TT Spektren treten weitere Banden bei 678, 637 und 604 cm⁻¹ auf, die sich als I– O- Valenzschwingungen der

IOH – Gruppen klassifizieren lassen. Die beobachteten Werte stimmen gut mit denen für die ν_{IO} und ν_{IOH} in anderen Verbindungen, beispielweise Be(H₄IO₆)₂ · H₂O [30], überein ($\nu_{\text{IO}} = 721 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{IOH}} = 637$ und 616 cm^{-1}). Die Librationen der H₂O Moleküle können in den Spektren der hier untersuchten Verbindung nicht lokalisiert werden. Eine Zuordnung der Translationsgitterschwingungen $< 400 \text{ cm}^{-1}$ ist auch nicht möglich, solange keine genauen Ba-O –Abstände verfügbar sind.

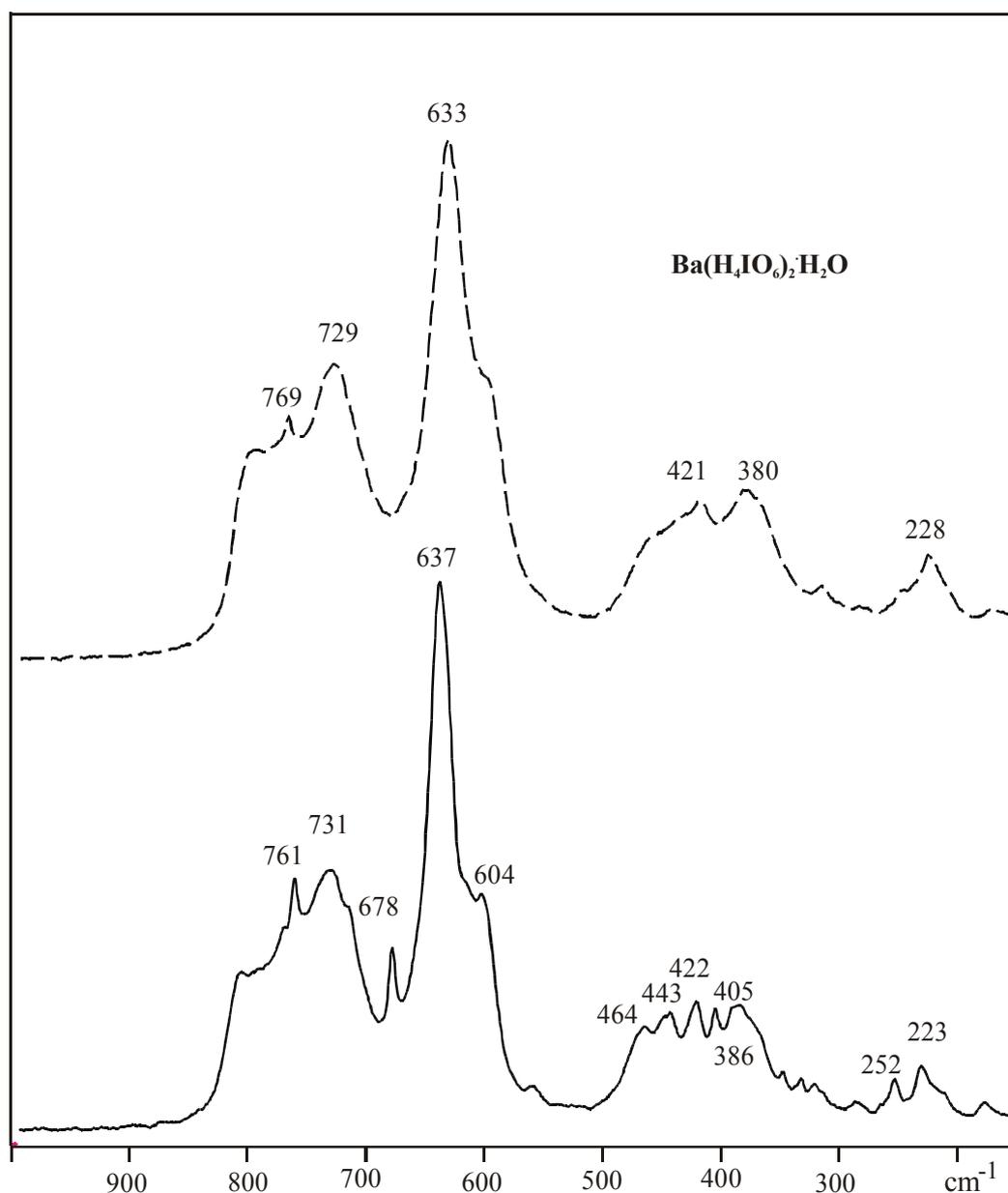


Abb. 4.2.1. Raman-Spektren von Ba(H₄IO₆)₂·H₂O im Bereich der inneren Schwingungen der H₄IO₆⁻ -Ionen (--- 295K, - 90K).

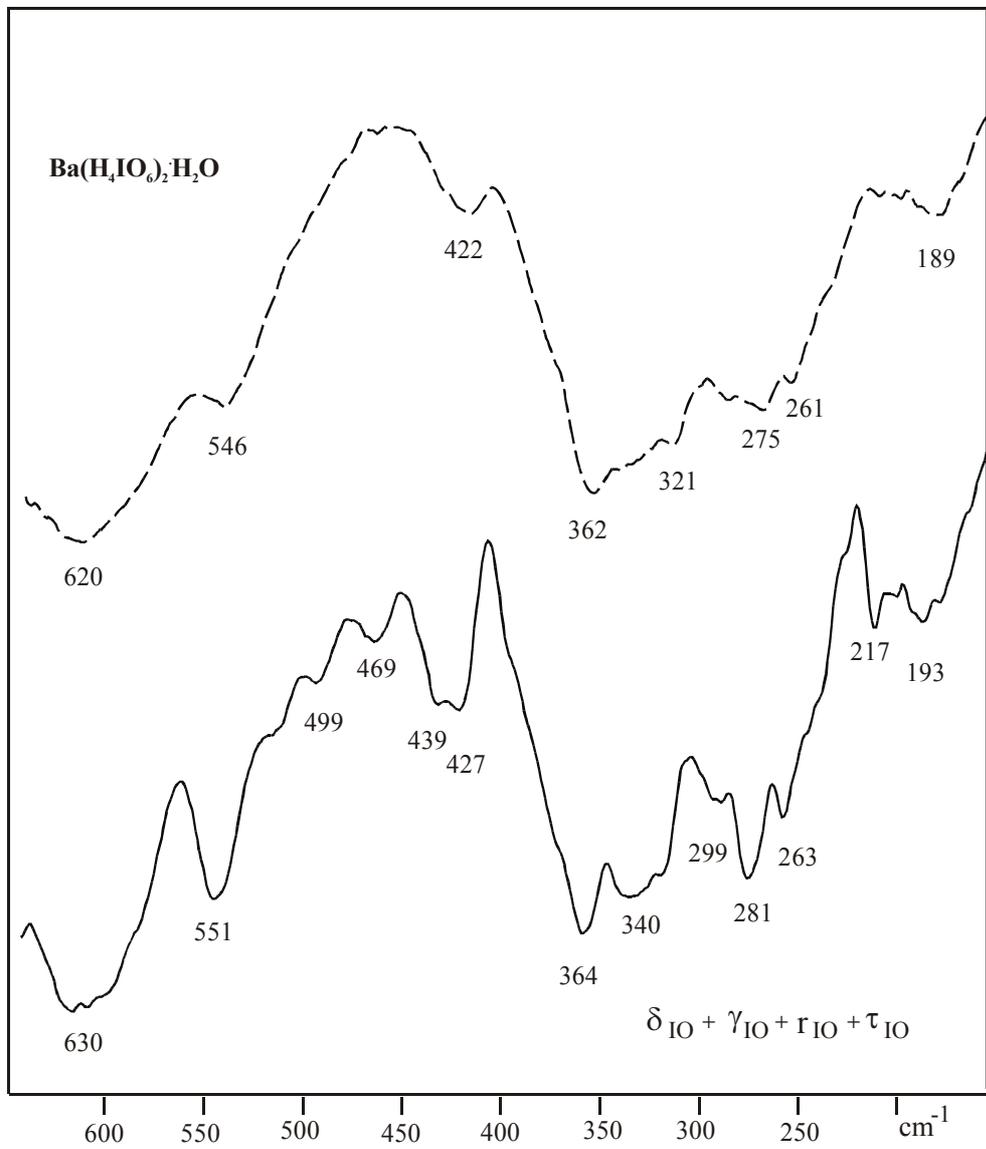


Abb. 4.2.2. FIR – Spektrum von Ba(H₄IO₆)₂ · H₂O (--- 295K, - 90K; ν - Streckschwingungen, δ - Deformationschwingungen, γ - Kippschwingungen).

4.2.4. Thermoanalytische Untersuchungen

Die Abb. 4.2.3. und 4.2.4. zeigen die TG\DTA – Kurven, bzw. Ramanheizaufnahmen von Ba(H₄IO₆)₂·H₂O.

Ba(H₄IO₆)₂·H₂O ist gemäß der Thermoanalyse bis ca. 50°C stabil. Bei ~ 60°C beginnt vermutlich eine Entwässerung des Monohydrats. Die entsprechende Gewichtsabnahme ist von einem endothermen Effekt begleitet.

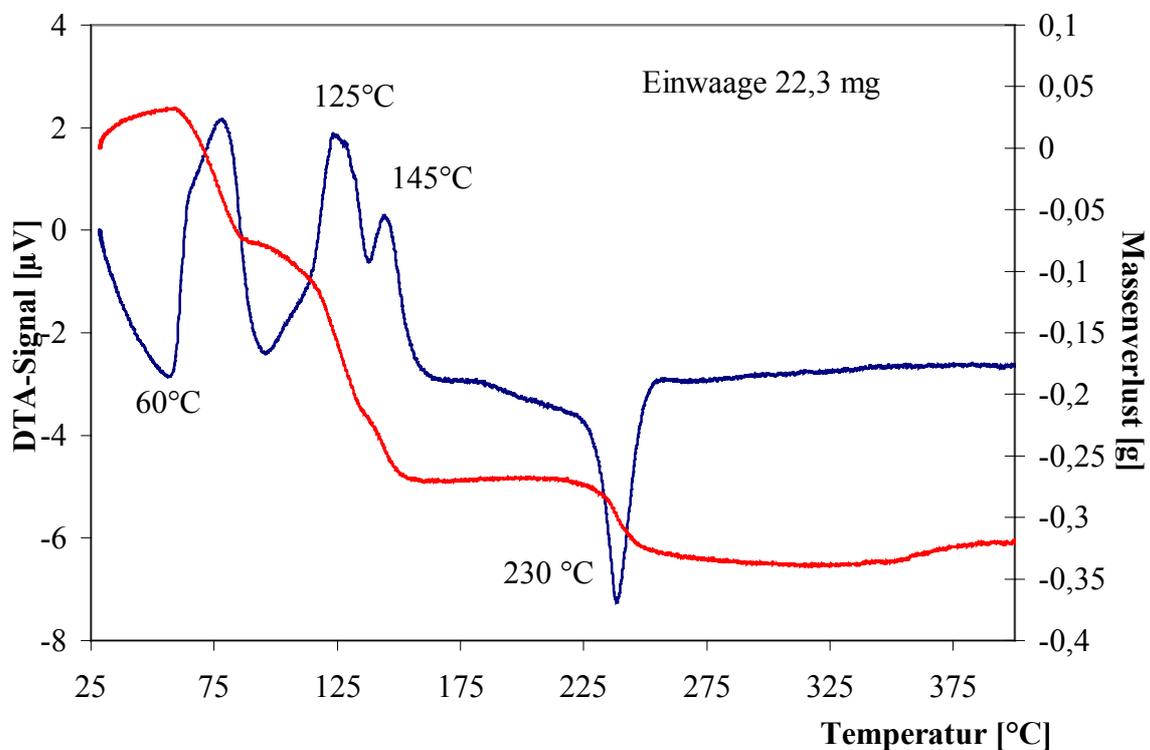


Abb. 4.2.3. DTA und TG – Kurven von Ba(H₄IO₆)₂·H₂O

Im Temperaturbereich 60 – 90°C wandelt sich das Monohydrat in ein Metaperiodat Trihydrat um. Der Relative Massenverlust bei 90°C beträgt 5,18% (5,26% theor.). Nach den Ramanheizaufnahmen ist die Umwandlung bei 110°C vollständig. Bei 125°C erfolgt die Abgabe von weiteren zwei Molen Wasser, die dann in einem letzten Schritt der Entwässerung bei 145°C abgegeben werden.

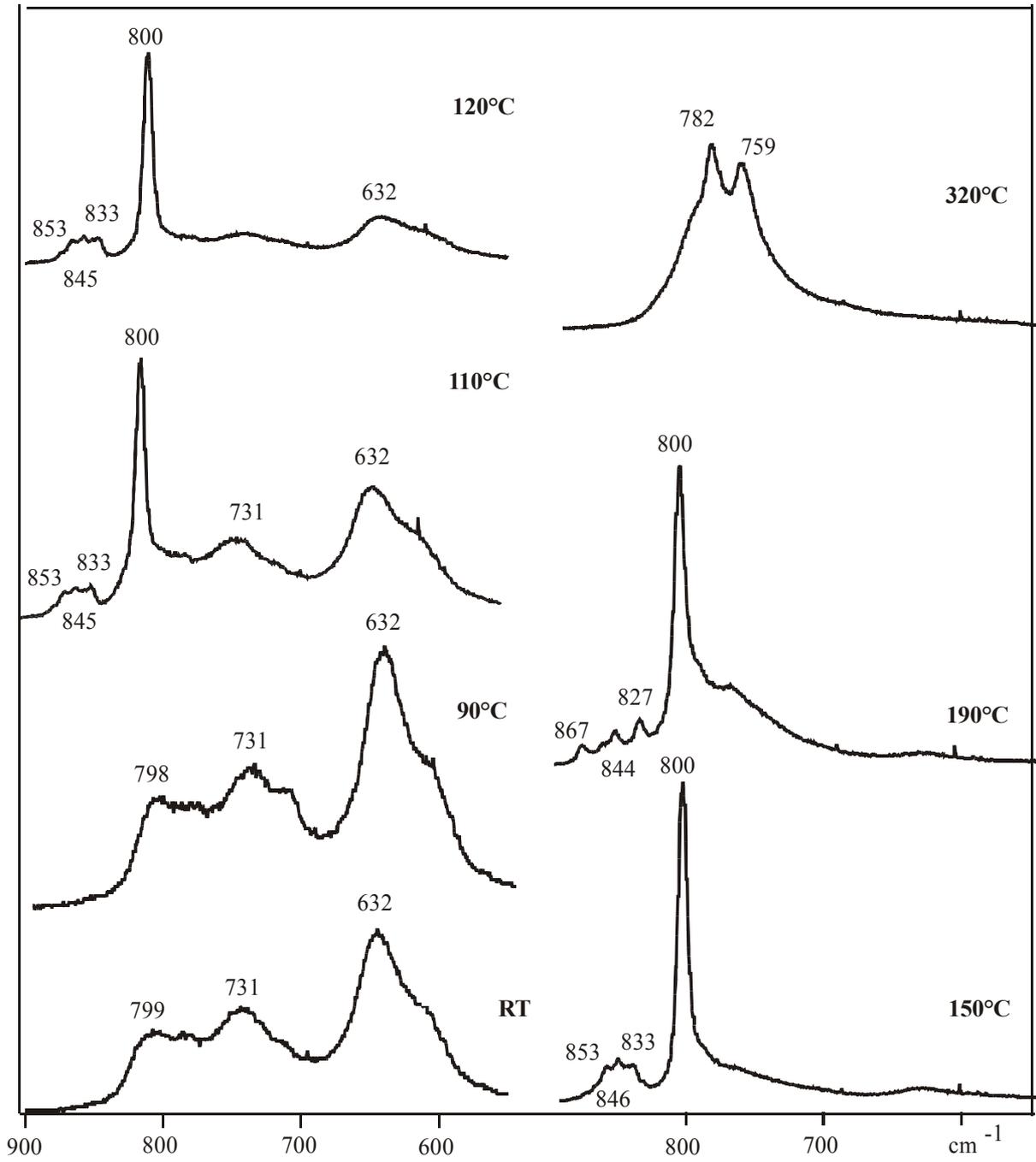


Abb. 4.2.4. Ramanheizaufnahmen von Ba(H₄IO₆)₂·H₂O.

Wie die TG – Kurve und Ramanheizaufnahmen (Abb. 4.2.3. und 4.2.4.) zeigen, ist Ba(IO₄)₂ im Temperaturintervall 150 – 220 °C stabil. Die Röntgenpulverdaten einer bei 190°C isolierten Probe (s. Tabelle 4.2.2.) lassen sich vollständig monoklin mit dem Gitterkonstanten

$$\begin{aligned} a &= 14,9960 \text{ \AA} & \alpha &= 90^\circ \\ b &= 7,6344 \text{ \AA} & \beta &= 92,73^\circ \\ c &= 12,6742 \text{ \AA} & \gamma &= 90^\circ \end{aligned}$$

indizieren. Die Indizierung zeigt die Tabelle 4.2.2.

Tabelle 4.2.2. Röntgenpulverdaten von Ba(IO₄)₂.

hkl	Int.	d _{obs.}	d _{calc.}	hkl	Int.	d _{obs.}	d _{calc.}
1 1 1	23,4	5,9436	5,9371	-5 1 3	25,7	2,3751	2,3764
-2 0 2	21,0	4,9532	4,9540	-2 2 4	20,4	2,3427	2,3425
-3 0 1	26,1	4,7243	4,7235	-4 2 3	22,4	2,2924	2,2943
0 2 0	23,7	3,8186	3,8170	5 1 3	28,2	2,2802	2,2796
4 0 0	96,4	3,7438	3,7447	-1 3 3	22,0	2,1650	2,1641
0 2 1	20,6	3,6488	3,6544	6 2 0	18,4	2,0891	2,0893
-1 1 3	51,5	3,6212	3,6214	-7 0 2	10,6	2,0568	2,0576
-3 1 2	96,7	3,5515	3,5541	4 1 5	14,7	1,9799	1,9813
2 2 0	100,0	3,4029	3,4008	3 0 6	10,9	1,9099	1,9104
0 2 2	17,3	3,2713	3,2685	0 4 1	15,0	1,8857	1,8871
0 0 4	22,9	3,1643	3,1645	8 0 0	12,0	1,8718	1,8724
3 2 0	61,0	3,0301	3,0324	2 4 0	11,3	1,8488	1,8494
-3 2 1	13,8	2,9706	2,9688	-5 3 3	11,2	1,7837	1,7836
3 1 3	23,1	2,9115	2,9105	-3 1 7	11,9	1,6843	1,6847

Der endotherme Peak bei 230°C entspricht der Bildung von Ba(IO₃)₂. Der relative Massenverlust bei 230°C liegt bei 15,70% (20,03% theor.) .

Im Ramanspektrum von Ba(IO₃)₂ sind die für IO₃⁻ - Ionen charakteristischen Valenzschwingungen im Bereich 810 – 700 cm⁻¹ zu beobachten. Die an dem Rückstand der thermogravimetrischen Untersuchungen durchgeführte Röntgenmessungen zeigen nur sehr breite, verwaschene Reflexe, so dass eine Indizierung des Bariumiodats nicht möglich war.

Ein mögliches Zersetzungsschema ist in der Tabelle 4.2.3. zusammengefasst

Tabelle 4.2.3. Schema der möglichen thermischen Zersetzung von Ba(H₄IO₆)₂·H₂O

	T, °C	Δm _{exp.}	Δm _{theor.}
Ba(H ₄ IO ₆) ₂ ·H ₂ O → Ba(IO ₄) ₂ ·3H ₂ O + 2H ₂ O	90	5,18	5,26
Ba(IO ₄) ₂ ·3H ₂ O → Ba(IO ₄) ₂ ·H ₂ O + 2H ₂ O	125	8,96	11,82
Ba(IO ₄) ₂ ·H ₂ O → Ba(IO ₄) ₂ + H ₂ O	145	11,80	14,77
Ba(IO ₄) ₂ → Ba(IO ₃) ₂ + O ₂	230	15,70	20,03

4.3. Strontiumperiodat

Die Chemie der Strontiumperiodate ist noch wenig erforscht. 1970 wurde von Hauck [37] ein $\text{Sr}_5(\text{IO}_6)_2$ hergestellt und schwingungsspektroskopisch untersucht. Die thermische Untersuchungen eines Diperiodates mit der Summenformel $\text{Sr}_2\text{I}_2\text{O}_9$ wurde von Dratovsky [38] durchgeführt.

4.3.1. Experimentelles

Feinkristalline Präparate von Strontiumperiodat wurden durch die Umsetzung von Periodsäure – Lösung (3g H_5IO_6 + 10 ml destilliertes Wasser) mit 0,3g festem $\text{Sr}(\text{OH})_2$ erhalten. Der pH – Wert der Lösung betrug ~ 1 . Aufgrund der hohen Löslichkeit kristallisiert das hier untersuchte Periodat bei RT erst nach ca. 4 Wochen. Man erhält weiße Kristalle, die in Wasser sehr gut löslich sind. An der Luft zerfließen die Kristallen und wurden deshalb fest verschlossen aufbewahrt.

Teildeuterierte Proben stellt man nach obengenanter Methode unter Verwendung eines Gemisches von 10% D_2O und 90% H_2O her.

4.3.2. Einkristallanalyse

Ein geeigneter, stäbchenförmiger Einkristall des Strontiumperiodats wurde in eine Glaskapillare gebracht und gemessen. Die Kristallstruktur wurde nach der Pattersonmethode mit dem Computer - Programm SHELXL bestimmt.

Die Messparameter und die Ergebnisse des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 4.3.1. zusammengefasst. Tabellen 4.3.2. und 4.3.3. zeigen die Lageparameter und anisotropen Auslenkungsparameter.

Die Sr – O, I – O – Abstände und ausgewählte Winkel sind in Tabelle 4.3.4. wiedergegeben.

Tabelle 4.3.1. Röntgen-Einkristalldaten von Strontiumperiodat (Standard-Abweichungen in Klammern).

Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Formeleinheiten pro EZ	2
Gitterkonstanten (Å)	a = 636,1(1) b = 993,9(2) c = 1044,5 (2) α = 114,54(3) β = 95,61(3) γ = 97,11(3)
Zellvolumen (Å ³)	587,89(995)
Molmasse (g/mol)	1189,05
Berechnete Dichte (g cm ⁻³)	3,358
Messtemperatur T (K)	293
Diffraktometer	STOE IPDS
Messbereich 2 θ (°)	2.38 - 25.85
Messbereich h k l	-16 < h < 16 -7 < k < 7 -16 < l < 16
R ₁	0,0272
WR ₂	0,0800

Tabelle 4.3.2. Lageparameter von Strontiumperiodat.

Atom	Wyck.	x	y	z
I1	2i	0.74739	0.32645	0.52490
I2	2i	0.68574	0.28454	1.00804
SR	2i	0.86925	0.01441	0.19661
O12	2i	0.94581	0.23333	0.93172
O1	2i	0.82085	0.25740	0.65560
O6	2i	0.64609	0.40268	0.39495
O4	2i	0.61930	0.12811	0.38550
O2	2i	0.98527	0.28668	0.44034
O7	2i	0.53815	0.10273	0.88302
O5	2i	0.47685	0.34556	0.58855
O3	2i	0.86964	0.52394	0.65614
O8	2i	0.75143	0.23012	1.15003
O11	2i	0.63007	0.36811	0.87558
O9	2i	0.43324	0.35046	1.07727
OW2	2i	0.21215	0.03385	0.38649
OW1	2i	0.79280	-0.17637	0.30383
OW3	2i	1.20790	0.09660	0.10211

Tabelle 4.3.3. Anisotrope Temperaturparameter von Strontiumperiodat.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
I1	0.00796	0.00446	0.00649	0.00037	0.00263	0.00188
I2	0.00900	0.00362	0.00597	0.00083	0.00260	0.00079
SR	0.01201	0.00996	0.01344	0.00363	0.00577	0.00588
O12	0.01131	0.01506	0.02082	0.00396	0.00588	0.00764
O1	0.01562	0.01337	0.01235	0.00619	0.00092	0.00954
O6	0.02301	0.01165	0.00814	0.01087	0.00746	0.00312
O4	0.01419	0.00471	0.01269	-0.00522	0.00453	-0.00392
O2	0.00821	0.01207	0.01719	0.00214	0.00821	0.00634
O7	0.01323	0.00711	0.01242	0.00018	-0.00113	-0.00209
O5	0.01535	0.01059	0.01529	0.00573	0.00598	0.00370
O3	0.02118	0.00257	0.01114	-0.00492	-0.00072	-0.00203
O8	0.02536	0.00976	0.00682	0.00606	0.00242	0.00266
O10	0.02190	0.00352	0.01892	-0.00481	-0.00177	-0.00149
O11	0.01754	0.01288	0.01145	0.00722	0.00545	0.00706
O9	0.01524	0.01458	0.02300	0.00804	0.01246	0.01069
OW2	0.01825	0.01220	0.02158	-0.00100	0.00357	0.00483
OW1	0.01675	0.01760	0.03169	0.00353	0.00673	0.01596

Tabelle 4.3.4. Sr – O und I – O – Abstände (pm) sowie ausgewählte Winkel (°) von Strontiumperiodat.

SrO₉ - Polyeder			
Sr – O2	278,6	Sr – OW1	259,4
Sr – O4	262,7	Sr – OW2	273,1
Sr – O7	260,6	Sr – OW3	263,3
Sr – O8	256,7	Sr – OW3	281,1
Sr – O12	274,4		
Sr – O7 – O4	63,90	Sr – O4 – OW2	96,44
Sr – O7 – OW3	142,05	Sr – O4 – O12	142,71
Sr – O7 – OW2	139,91	Sr – OW3 – OW2	75,29
Sr – O7 – O12	101,54	Sr – OW3 – O12	72,06
Sr – O4 – OW3	140,85	Sr – OW3 – O12	72,43
IO₆ - Oktaeder			
I1 – O1	181,3	I2 – O7	179,8
I1 – O2	182,9	I2 – O8	180,8
I1 – O3	187,5	I2 – O9	190,4
I1 – O4	191,2	I2 – O10	191,2
I1 – O5	190,8	I2 – O11	191,3
I1 – O6	190,7	I2 – O12	193,9
I1 – O3 – O6	88,82	I1 – O9 – O10	89,68
I1 – O3 – O5	91,99	I1 – O9 – O11	86,21
I1 – O3 – O4	177,65	I1 – O9 – O12	174,35
I1 – O6 – O5	86,25	I1 – O10 – O11	82,58
I1 – O6 – O4	88,84	I1 – O10 – O12	87,14
I1 – O5 – O4	88,02	I1 – O11 – O12	88,75

Das Strontiumperiodat kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formel - einheiten pro Elementarzelle und folgenden Gitterkonstanten:

$$a = 636,1(1) \text{ pm} \quad \alpha = 114,54(3)^\circ$$

$$b = 993,9(2) \text{ pm} \quad \beta = 95,61(3)^\circ$$

$$c = 1044,5(2) \text{ pm} \quad \gamma = 97,11(3)^\circ$$

Alle Atome besetzen die allgemeine Lage $2i$.

Die Struktur von Strontiumperiodat ist aus kristallographisch nicht äquivalenten und isolierten IO_6 – Oktaedern und Sr – Polyedern aufgebaut.

Der IO_6 – Oktaeder ist durch eine gemeinsame Kante (Sauerstoffatome O2 und O4 , s. Abb. 4.3.1.) mit dem Sr – Polyeder verknüpft. Die IO_6 – O – Abstände variieren im Bereich $181,3 < d_{\text{I-O}} < 194,9 \text{ pm}$.

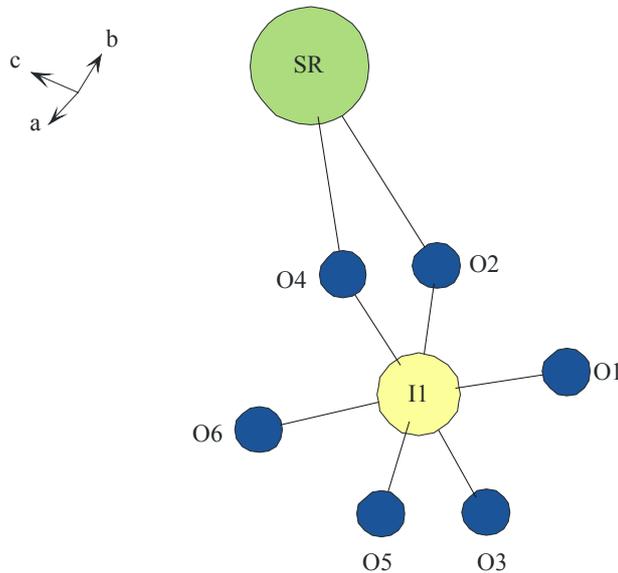


Abb. 4.3.1. Umgebung von I1 in den IO_6 – Oktaedern von Strontiumperiodat

I2 ist ebenfalls sechsfach koordiniert. Jedes I2 – Atom ist durch drei Sauerstoffbindungen (I2 – O12, I2 – O8 und I2 – O7.) mit drei verschiedenen Sr- Polyedern verbunden (Abb. 4.3.2.). Die I2 – O – Abstände betragen $179,8 < d_{I-O} < 194,8\text{pm}$.

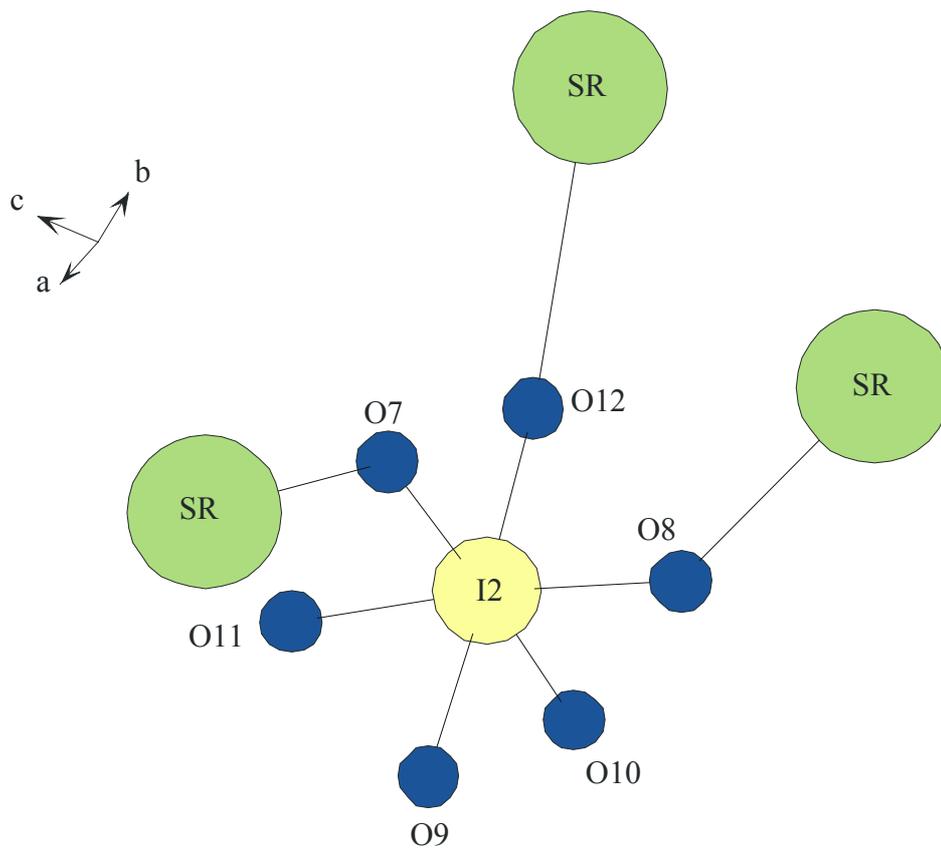


Abb. 4.3.2. Umgebung von I2 in den IO₆ – Oktaedern von Strontiumperiodat

Sr ist neunfach koordiniert (Abb. 4.3.3.) Durch zwei Sauerstoffatome ist jedes Sr mit einem I1 – Oktaeder, durch drei O – Atome (O8, O7 und O12) mit drei verschiedenen I2 – Oktaedern und außerdem mit drei kristallographisch nicht äquivalenten Kristallwassermolekülen umgeben.

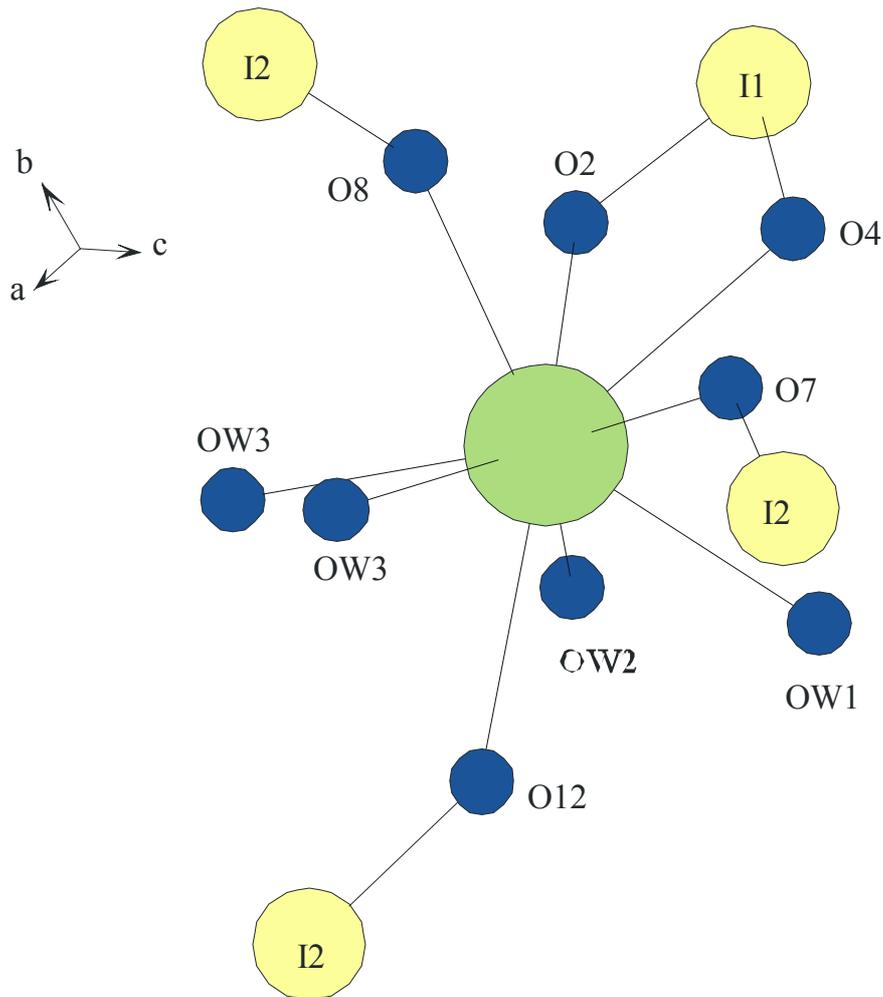


Abb. 4.3.3. Koordination der Sr²⁺ - Ionen in den SrO₉ - Polyedern von Strontiumperiodat.

Die Sr – O – Abstände variieren zwischen 256,7 und 278,6 pm, wobei das Sauerstoffatom OW3 mit ein Abstand von 281,1 pm deutlich schwächer gebunden ist.

Die IO_6 – Oktaeder und SrO_9 – Polyeder bilden Schichten, die durch ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken verschiedener Stärke ($OW_1...O5$ mit $d_{OW_1...O5}$ 287,5pm; $OW_3...O9$ mit $d_{OW_3...O9}$ 286,5 pm; $OW_3...O7$ mit $d_{OW_3...O7}$ 272,1 pm; $OW_1...O1$ mit $d_{OW_1...O1}$ 272,7 pm; $OW_2...O4$ mit $d_{OW_2...O4}$ 264,5 pm und $OW_2...O1$ mit $d_{OW_2...O1}$ mit 271,9 pm) zusammengehalten sind (Abb. 4.3.4.).

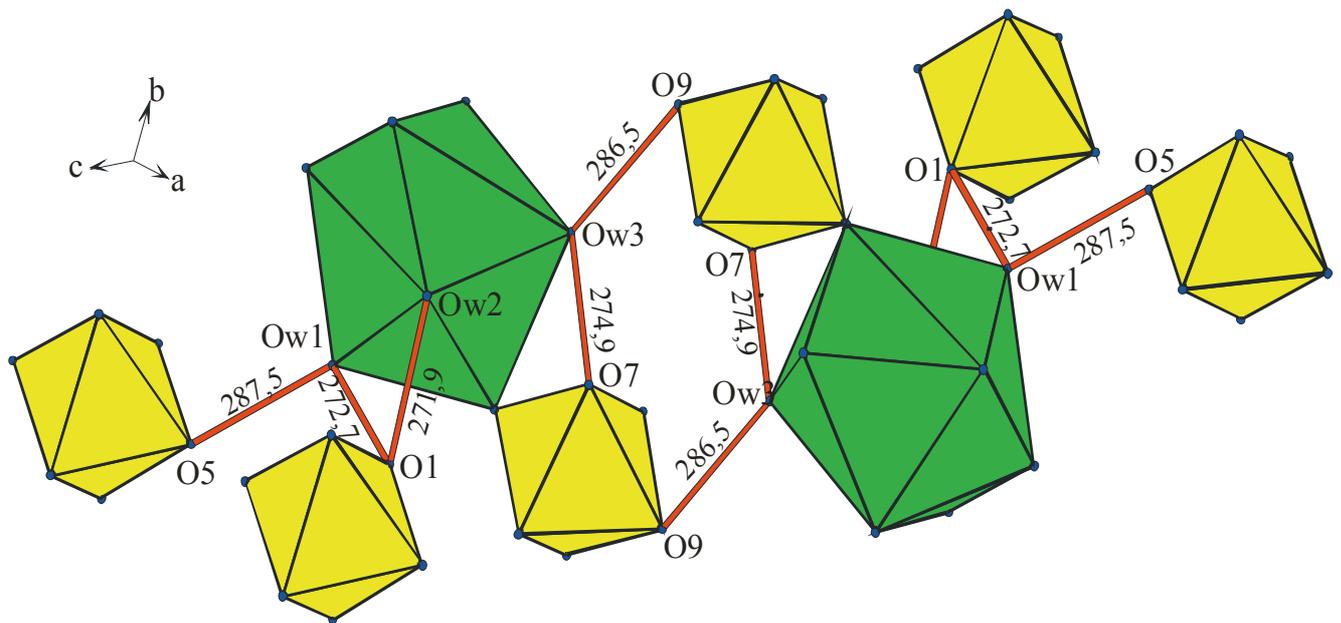


Abb. 4.3.4. Verknüpfung der aus den IO_6 Oktaedern und den SrO_9 Polyedern gebildeten Ketten zu Schichten über Wasserstoffbrücken.

Die Periodationen I1 und I2 sind über 2 sehr starke Wasserstoffbrücken $O11...O1$ (259 pm) ; $O8...O6$ (262,9 pm) und eine schwache Brücke $O3...O10$ (280,7 pm) verknüpft. Die I1 – I1 und I2 – I2 – Anionen bilden auch untereinander über ebenfalls starke H – Brücken $O5...O6$ (265,6 pm) bzw. $O9...O11$ (271,1 pm) Schichten. (Abb.4.3.5 und 4.3.6.).

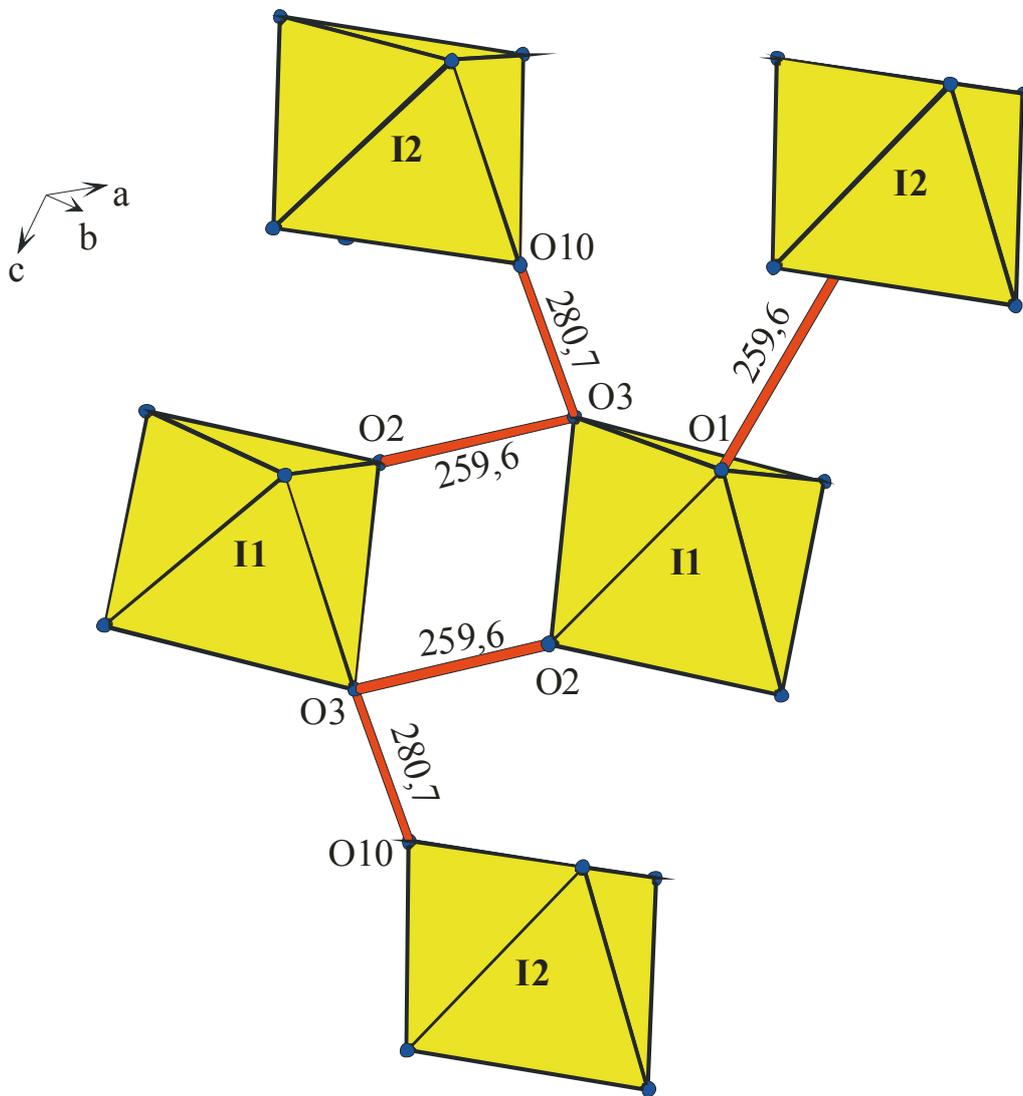


Abb. 4.3.5. Wasserstoffbrückensystem im Strontiumperiodat.

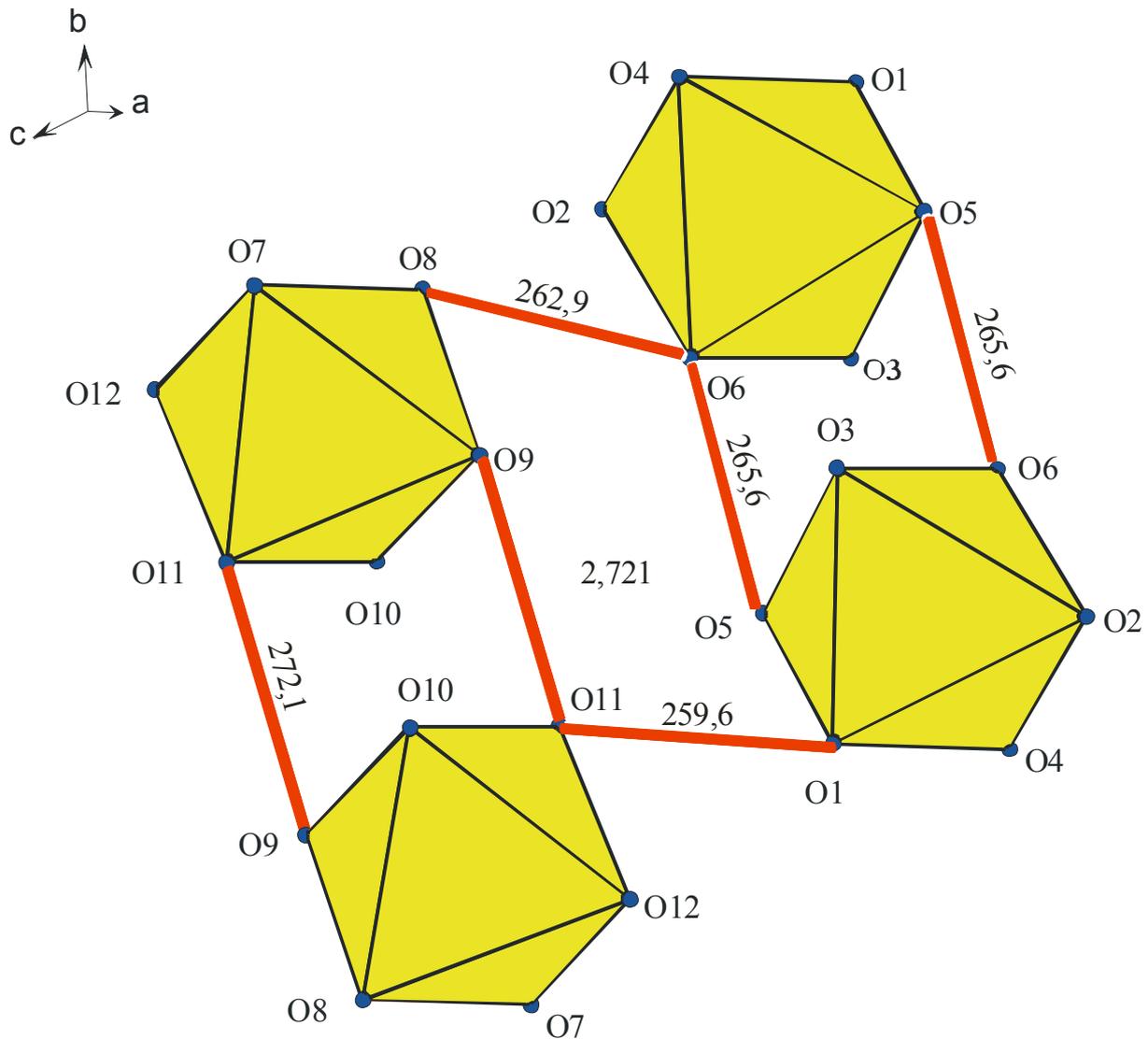


Abb. 4.3.6. Wasserstoffbrückensystem im Strontiumperiodat.

Wie schon die O...O – Abstände zeigen, sind die von den IO_6 – Anionen ausgehenden H – Brücken mit O...O ~ 260 pm deutlich stärker als die der Kristall - Wassermoleküle mit O...O ~ 280 pm. Dies kann man mit dem Einfluss von synergetischen Effekten [39] erklären.

Aufgrund der ermittelten I – O – Bindungsabstände, der Koordinationssphären des O – Atome und die entsprechenden O...O - Abstände konnten die Wasserstoffpositionen mit großer Wahrscheinlichkeit den Positionen O3, O4, O5, O6, O9, O10 und O11 ($d_{I1-O3} = 187,5$ pm; $d_{I1-O4} = 191,2$ pm; $d_{I1-O5} = 190,8$ pm; $d_{I1-O6} = 190,7$ pm; $d_{I2-O9} = 190,4$ pm; $d_{I2-O10} = 191,2$ pm und $d_{I2-O11} = 191,3$ pm) zugeordnet werden.

Das Sauerstoffatom O12 ist mit $d_{I2-O12} = 193,9$ pm ungewöhnlich schwach gebunden und bildet mit $d_{O12...OW} = 303,0$ pm die schwächste Wasserstoffbrücke.

4.3.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Abb. 4.3.7. und 4.3.8. zeigen Ramanspektren von Strontiumperiodat im Bereich der I – O – Streckschwingungen und IR- Spektren im Bereich der entkoppelten OD – Schwingungen matrixisolierter HDO - Moleküle. Da Sr- Periodat analog zu allen bis jetzt untersuchten sauren Periodaten unter Druck mit KBr, CsI und NaCl reagiert, wurden die IR – Spektren nur als Nujolanreibungen unter Verwendung von CaF₂ – Platten aufgenommen.

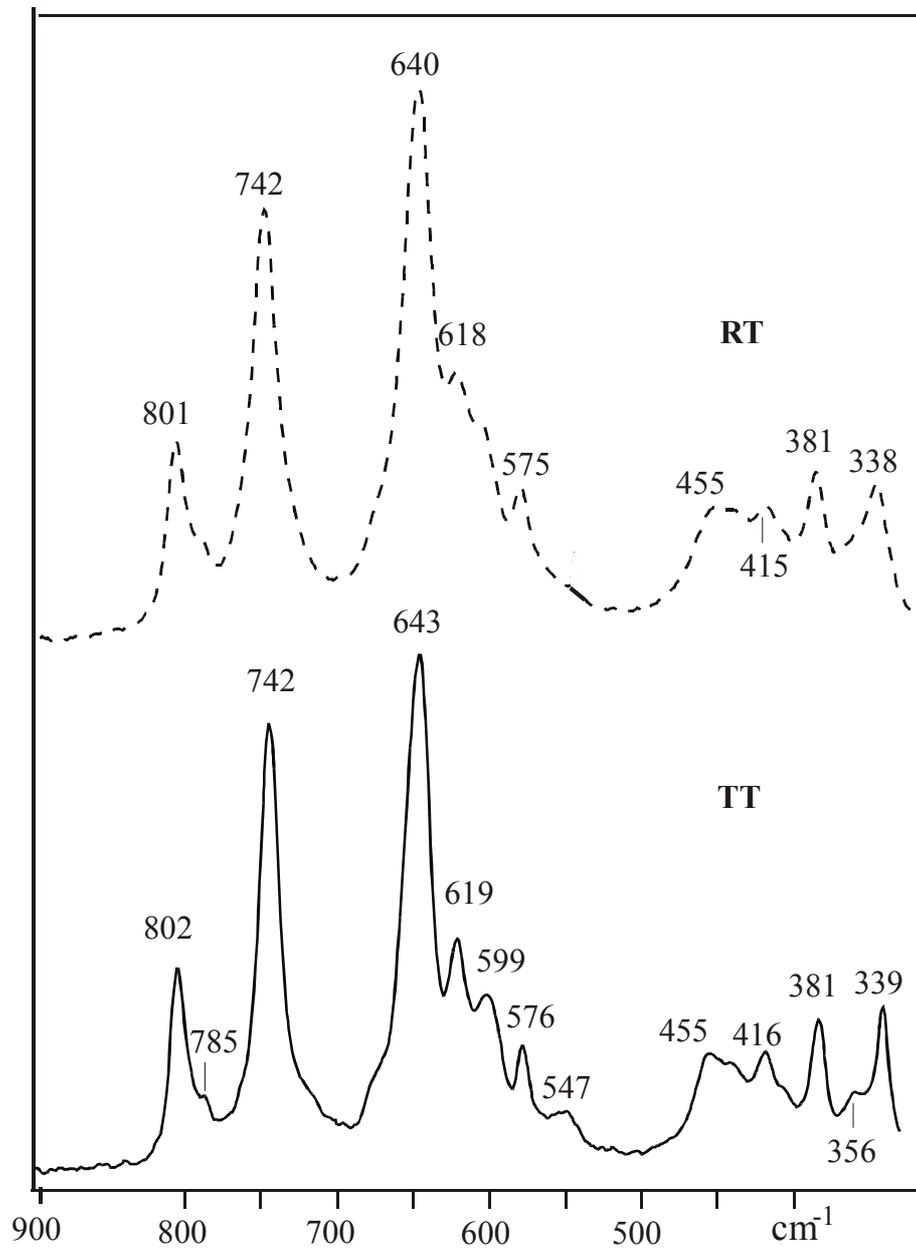


Abb. 4.3.7. Ramanspektren von Strontiumperiodat im Bereich der I – O – Streckschwingungen.

In der Struktur von Strontiumperiodat liegen zwei kristallographisch nicht äquivalente IO_6 – Oktaeder mit zwölf verschiedenen I – O – Bindungsabständen vor. Somit sind im Spektrum der hier untersuchten Verbindung im Bereich der I – O – Streckschwingungen mindestens zwölf Banden zu erwarten. Von diesen sind aber im Tieftemperaturramanspektrum nur 8 Maxima erkennbar. Drei davon (801, 785 und 742 cm^{-1} liegen im Spektralbereich um 750 cm^{-1} , wo nach Literaturangaben [30] die I – O Valenzschwingungen zu beobachten sind. Fünf Banden (643, 618, 598, 575 und 547 cm^{-1}) treten zwischen 650 und 540 cm^{-1} auf und weisen deutlich das Vorliegen von mindestens 5 IOH – Gruppen an. Wegen zahlreicher Bandenüberlappungen sowohl im Bereich der Valenzschwingungen als auch unter 400 cm^{-1} (Deformations- und Gitterschwingungen) ist eine genaue Zuordnung nicht möglich.

Die IR - Spektren von Strontiumperiodat im Streckschwingungsbereich der Hydroxylgruppen zeigen ein typisches AB – Bandensystem. Da die breite A – Bande (ν_{OH} der IOH – Gruppen) mit dem Streckschwingungsbereich der Kristallwassermolekülen überlagert, ist eine genaue Interpretation ziemlich erschwert. Die ν_{OH} – Schwingungen liegen zwischen 3500 und 3061 cm^{-1} , also im Bereich der schwachen bis mittelstarken Wasserstoffbrücken.

Die breite Bande bei 2318 cm^{-1} ist auf Obertöne der Deformationsschwingungen $2\delta_{\text{IOH}}$ der IOH – Gruppen zurückzuführen. Da die Deformationsschwingungen der IOH – Gruppen in den Ramanspektren typisch nur mit sehr geringer Intensität auftreten und daher meist nicht beobachtbar sind und wegen der Reaktion der Periodate mit den Alkalihalogeniden auch keine aussagekräftigen IR – Spektren in diesem Spektralbereich gemessen werden können, sind genaue Aussagen, welche der δ_{IOH} an dem AB – Bandensystem beteiligt sind, nicht möglich.

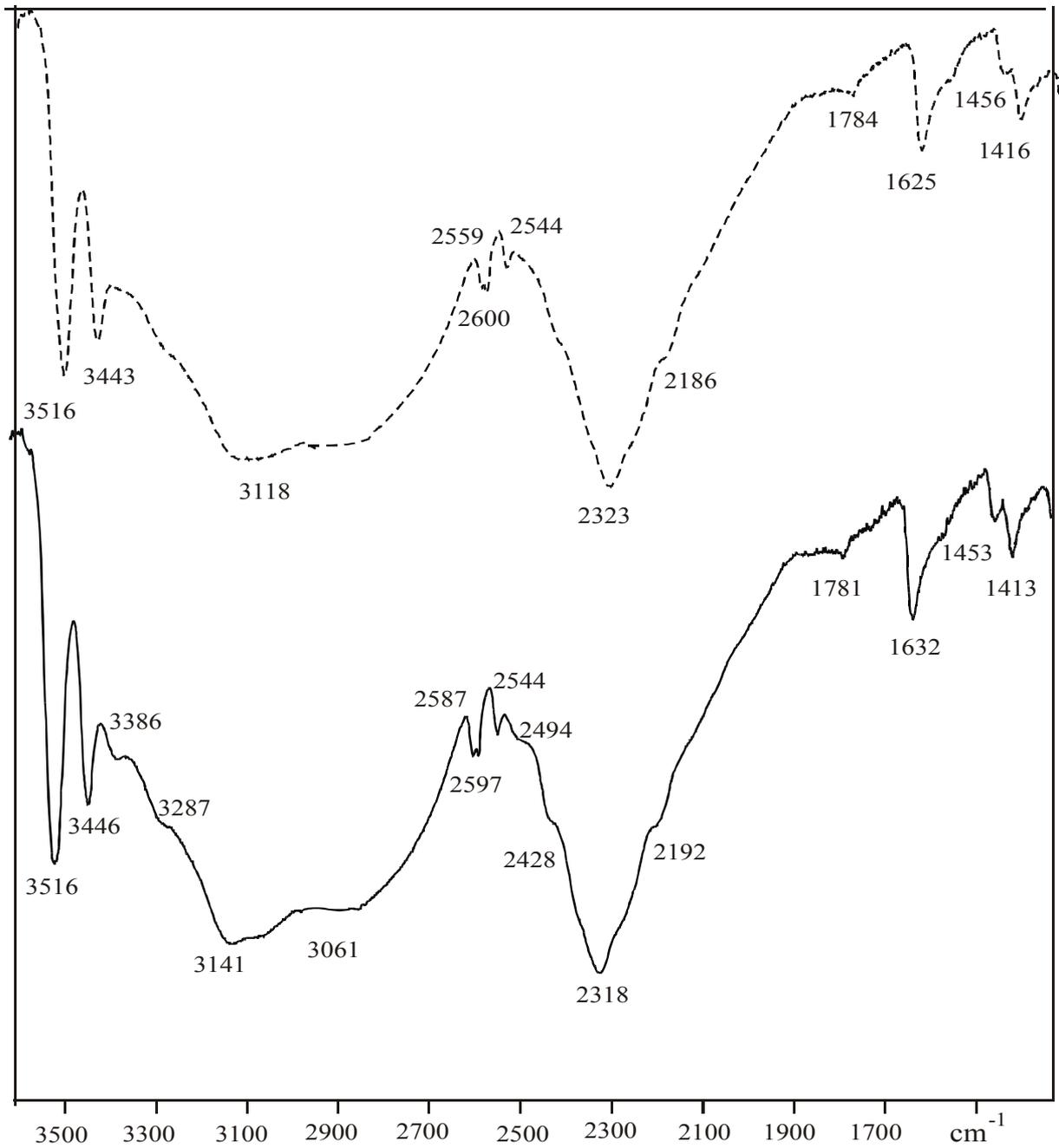


Abb. 4.3.8. IR – Spektren bei RT (---) und TT (-) von Strontiumperiodat im Bereich der entkoppelten OD – Schwingungen matrixisolierter HDO - Molekülen.

4.4. Me(H₄IO₆)₃ – (Me = Al, Ga und In)

4.4.1. Experimentelles

Die Darstellung von Al(H₄IO₆)₃·nH₂O erfolgte durch Kristallisation an der Luft aus einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Periodsäure (0,5 g Periodsäure in 10 ml destillierte Wasser) (Merck, p.a.) und 0,2g festem Al(OOCCH₃)₃ (Merck, p.a.) bei pH – Wert ~ 1.

Nach einigen Tagen erhält man gleichzeitig relativ große, farblose und weiße, oktaederförmige Kristalle.

Zur Darstellung von Galliumperiodat wurden ca. 0,2g Gallium wurde in 5 ml konzentrierter Salpetersäure beim Erhitzen gelöst und die Lösung mit einer Lösung von ca. 2g Periodsäure in 10 ml Wasser versetzt und in einem offenen Gefäß an der Luft bei RT zum Kristallisieren stehen gelassen. Nach 1 Woche bilden sich farblose, stäbchenförmige Kristalle, die an der Luft stabil sind. In dem vollständig ausgetrockneten Rest der Lösung entstehen oktaederförmige Kristalle die ebenfalls stabil sind.

Zur Darstellung von Indiumperiodat wurden ca. 0,2 g Indium in 5 ml Salpetersäure gelöst und die Lösung mit einer Periodsäurelösung von 1g H₅IO₆ in 10 ml Wasser versetzt und bei RT an der Luft zu Kristallisieren gebracht. Nach 10 Tage entsteht ein weißer, feinkristalliner, in kaltem und heißem Wasser und in Salpetersäure gut löslicher Niederschlag.

4.4.2. Röntgenographische Untersuchungen

Zur Charakterisierung und zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Röntgenpulveraufnahmen angefertigt und die erhaltene Daten mit dem Programm WinXpow indiziert und verfeinert. Da in der Literatur keine vollständigen Einkristalldaten (Lageparameter, Atomkoordinaten u.s.w.) von Al(H₄IO₆)₃ und Ga(H₄IO₆)₃ existieren sowie keine Pulverdaten, konnten keine theoretischen Diffraktogramme berechnet und mit den entsprechenden experimentellen Daten verglichen werden.

4.4.2.1. Röntgendaten von Al(H₄IO₆)₃

Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, Einkristalle der hier untersuchten Verbindungen zu präparieren. Die erhaltenen Kristalle stellten sich immer als Mehrlinge heraus, so dass eine Strukturbestimmung über Einkristalle nicht möglich war. Deswegen wurden Röntgenpulveruntersuchungen von beiden Arten der Aluminiumperiodatkrystallen vorgenommen.

Ein Vergleich der gemessenen Diffraktogrammen (Abb. 4.4.1.) weist deutliche Unterschiede auf.

Die Pulverdaten der klaren, oktaederförmigen (Tabelle. 4.4.1.) Kristalle lassen sich monoklin mit den Gitterkonstanten:

$$a = 955,39 (22) \text{ pm} \quad \alpha = 90,00^\circ$$

$$b = 544,8 (7) \text{ pm} \quad \beta = 113,609 (17)^\circ$$

$$c = 893,36 (17) \text{ pm} \quad \gamma = 90,00^\circ$$

indizieren. Es wurden alle bis auf fünf ($d = 2,6080$ und $I = 11,2$; $d = 2,0093$ und $I = 8,1$; $d = 1,3049$ und $I = 10$; $d = 1,2208$ und $I = 4,3$; $d = 1,1639$ und $I = 1,2$) Reflexe indiziert.

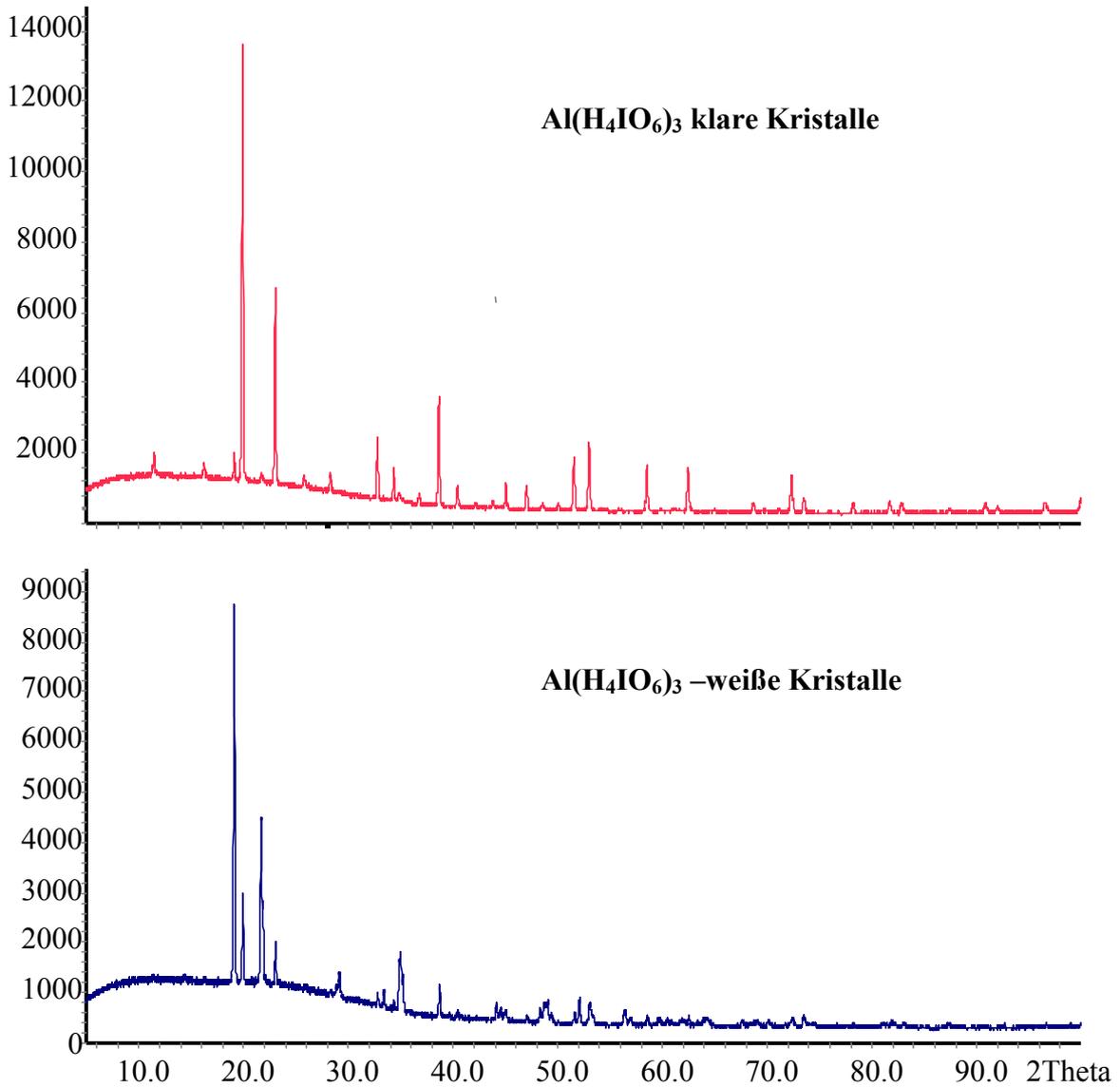


Abb.4.4.1. Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme von klaren oktaederförmigen Al – Periodatkristallen (oben) und weißen oktaederförmigen Al – Periodatkristallen (unten).

Tabelle 4.4.1. Röntgenpulverdaten von oktaederförmigen **klaren** Aluminiumperiodat - kristallen mit $a = 955,39$ (22) pm, $b = 544,8$ (7) pm, $c = 893,36$ (17) pm und $\beta = 113,609$ (17)°.

h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)	h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)
-1	0	1	14.4	7.6987	7.7164	Not indexed			8.1	2.0093	-
0	1	0	12.5	5.4500	5.4485	4	0	1	7.6	1.9293	1.9302
1	1	0	14.1	4.6341	4.6257	-5	1	1	13.8	1.7705	1.7707
-1	0	2	100.0	4.4497	4.4549	-2	2	4	16.7	1.7257	1.7244
0	0	2	10.6	4.0897	4.0930	-6	0	3	11.8	1.5755	1.5755
-2	0	2	49.4	3.8544	3.8582	-3	0	6	11.5	1.4854	1.4850
-1	1	2	10.0	3.4486	3.4488	2	0	5	4.3	1.3646	1.3646
-2	1	2	9.9	3.1487	3.1487	Not indexed			10.0	1.3049	-
0	0	3	18.2	2.7269	2.7286	6	2	0	5.1	1.2867	1.2862
Not indexed			11.2	2.6080	-	Not indexed			4.3	1.2208	-
3	1	0	6.3	2.5702	2.5724	-6	3	1	4.3	1.1774	1.1779
0	1	3	6.0	2.4408	2.4398	Not indexed			4.2	1.1639	-
-3	1	3	26.4	2.3216	2.3260	6	3	1	4.2	1.0811	1.0815
-2	0	4	7.8	2.2277	2.2275	-3	2	8	4.3	1.0319	1.0320

Gemäß WinXpow (Tabelle 4.4.2.) kristallisiert das weiße, oktaederförmige Aluminiumperiodat triklin mit den Gitterkonstanten:

$$a = 578,5$$
 (3) pm $\alpha = 76,53$ (4)°

$$b = 858,9$$
 (5) pm $\beta = 125,02$ (6)°

$$c = 1131,6$$
 (15) pm $\gamma = 107,30$ (4)°

In der Literatur [32] wurde über Aluminiumperiodatkristallen, die in der kubischen Laue Gruppe $m\bar{3}m$ kristallisieren, berichtet. Bei einer durchgeführten Verfeinerung der von uns gemessenen Reflexen mit den in [32] gegebenen Gitterkonstanten lassen sich für die klaren Aluminiumperiodatkristalle 9 (von insgesamt 28) und für die weißen Kristalle 12 (von insgesamt 20) Reflexen nicht indizieren.

Tabelle 4.4.2. Röntgenpulverdaten von oktaederförmigen **weißen** Aluminiumperiodatkristallen mit $a = 578,5$ (3) pm, $b = 858,9$ (5) pm, $c = 1131,6$ (15) pm, $\alpha = 76,53^\circ(4)$, $\beta = 125,02$ (6) $^\circ$ und $\gamma = 107,30^\circ(4)$.

h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)	h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)
1	0	0	100.0	4.6341	4.6368	-1	4	0	8.1	2.0299	2.0304
-1	1	0	33.9	4.4450	4.4442	1	1	3	7.8	2.0099	2.0097
0	2	0	52.5	4.0901	4.0873	2	1	1	7.5	1.8805	1.8796
0	2	1	23.1	3.8506	3.8530	-2	-2	4	9.5	1.8547	1.8549
1	1	1	16.2	3.0548	3.0527	0	4	3	6.9	1.7685	1.7689
0	3	0	11.1	2.7247	2.7249	-1	-3	4	10.1	1.7539	1.7541
-2	0	3	11.9	2.6783	2.6797	-3	3	5	9.2	1.7235	1.4242
1	-1	2	21.0	2.5619	2.5610	-3	4	4	7.2	1.6286	1.6283
-2	-1	1	13.3	2.3227	2.3201	-4	0	2	5.3	1.3036	1.3040
1	-1	3	8.9	2.0475	2.0475	0	-5	4	5.9	1.2869	1.2870

Die Ergebnisse der Indizierungen bestätigen die Vermutung, dass es sich bei den unterschiedlichen Kristallen um zwei verschiedene Kristallhydrate oder um zwei verschiedene Tetrahydrogendekaoxoperiodatmodifikationen handelt.

4.4.2.2. Röntgendaten von Ga(H₄IO₆)₃

Auch im Fall des Galliumperiodat findet man zwei unterschiedliche Sorten von Kristallen : stäbchenförmige und oktaederförmige Kristalle.

Es wurden Pulverdiffraktogramme (Abb. 4.4.2.) sowohl von den stäbchenförmigen als auch von den oktaederförmigen Kristallen aufgenommen.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm (Tabelle 4.4.3) der stäbchenförmigen Galliumperiodat - kristalle lässt sich monoklin mit den Gitterkonstanten:

a = 826,36 (12) pm

$\alpha = 90,00^\circ$

b = 934,86 (16) pm

$\beta = 99,168 (18)^\circ$

c = 623,73 (22) pm

$\gamma = 90,00^\circ$

indizieren. Es wurden zwei Reflexe mit $d = 7,4562$ und $d = 4,4765$ mit den Intensitäten

$I = 12,2$ und $I = 15,0$ nicht indiziert.

Tabelle 4.4.3. Röntgenpulverdaten von stäbchenförmigem Galliumperiodat mit $a = 826,36$ (12) pm, $b = 934,86$ (16) pm, $c = 623,73$ (22) pm und $\beta = 99,168$ (18)°.

h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)	h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)
Not indexed			15.0	7.4562	-	-1	5	1	4.6	1.7650	1.7647
0	0	1	14.4	6.1449	6.1576	-2	4	2	7.5	1.7580	1.7587
-1	1	1	70.8	4.6392	4.6375	1	5	1	5.6	1.7311	1.7309
Not indexed			12.2	4.4765	-	2	4	2	9.1	1.6344	1.6351
1	1	1	100.0	4.1094	4.1105	-5	1	1	4.1	1.6182	1.6185
2	2	0	25.3	3.0728	3.0734	4	0	2	3.0	1.5876	1.5878
-1	3	1	12.7	2.6908	2.6916	-1	1	4	5.1	1.5374	1.5374
1	3	1	27.1	2.5756	2.5758	4	2	2	7.2	1.5036	1.5034
0	2	2	25.7	2.5717	2.5712	-5	3	1	4.3	1.4538	1.4536
3	1	1	6.9	2.2806	2.2817	-1	5	3	3.1	1.3878	1.3875
2	2	2	15.0	2.0551	2.0553	5	3	1	5.5	1.3651	1.3650
4	0	0	7.4	2.0391	2.0395	-2	6	2	3.5	1.3453	1.3458
-4	0	1	7.2	2.0361	2.0353	4	4	2	3.7	1.3137	1.3134
-3	3	1	6.9	2.0167	2.0180	2	6	2	3.0	1.2878	1.2879
0	2	3	13.8	1.8785	1.8793	5	1	3	5.6	1.1791	1.1788
0	4	2	13.9	1.8613	1.8616						

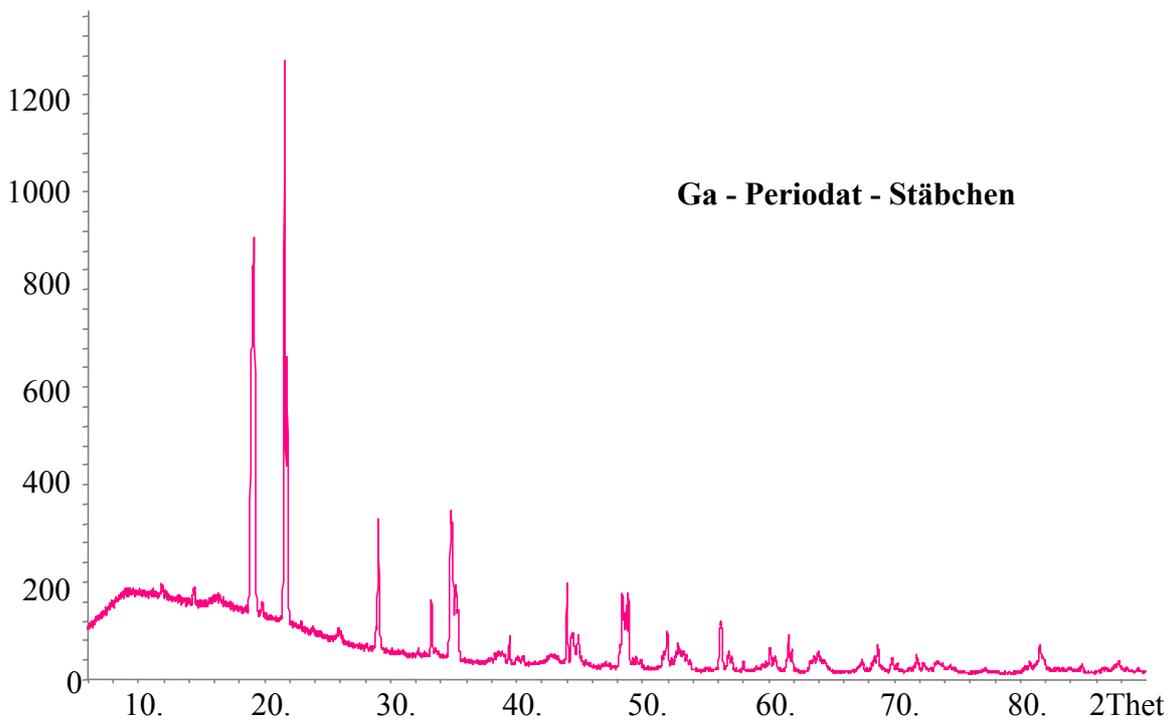
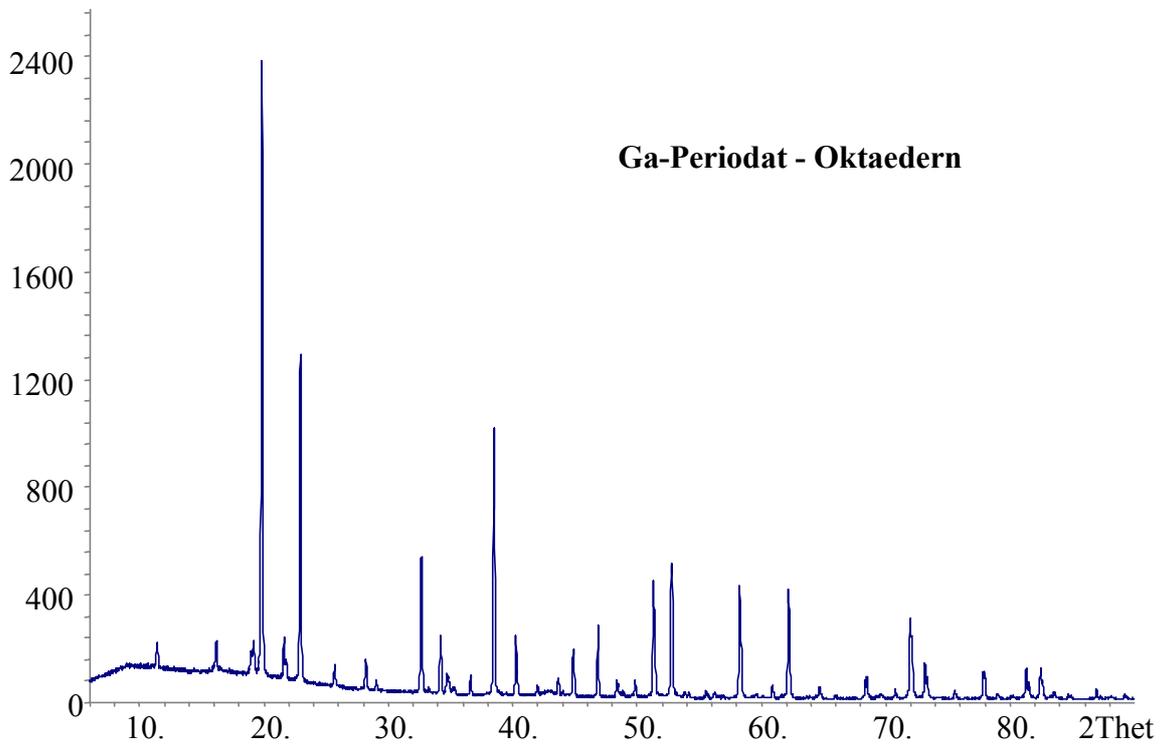


Abb. 4.4.2. Gemessene Pulverdiffraktogramme von oktaederförmigen Ga – Periodatkristallen (oben) und stäbchenförmigen Ga – Periodatkristallen (unten).

Das Röntgenpulverdiffraktogramm (Tabelle 4.4.4) der oktaederförmigen Galliumperiodat - kristalle lässt sich orthorhombisch mit den Gitterkonstanten:

$$a = 1525,5 (3) \text{ pm} \quad \alpha = 90,00^\circ$$

$$b = 3099,3 (8) \text{ pm} \quad \beta = 90,00^\circ$$

$$c = 711,48 (8) \text{ pm} \quad \gamma = 90,00^\circ$$

indizieren. Es wurde ein Reflex mit $d = 4,1093$ und $I = 10,1$ nicht indiziert.

Tabelle 4.4.4. Röntgenpulverdaten von oktaederförmigen Galliumperiodat mit $a = 1525,5 (3)$ pm, $b = 3099,3 (8)$ pm und $c = 711,48 (8)$ pm.

H	K	L	Int.	d(obs)	d(calc)	H	K	L	Int.	d(obs)	d(calc)
2	0	0	9.0	7.7498	7.7623	1	9	3	11.7	1.9371	1.9397
2	4	0	9.6	5.4799	5.4839	6	12	0	3.4	1.8275	1.8280
3	3	0	9.6	4.6281	4.6269	0	0	4	19.0	1.7788	1.7787
1	5	1	100.0	4.4743	4.4753	6	10	2	21.3	1.7337	1.7342
Not indexed			10.1	4.1093	-	7	7	2	21.5	1.7318	1.7320
3	3	1	54.2	3.8745	3.8788	7	13	1	18.3	1.5825	1.5831
3	5	1	5.8	3.4657	3.4685	4	8	4	17.8	1.4916	1.4922
2	2	2	6.8	3.1634	3.1657	8	0	4	13.2	1.3109	1.3112
2	6	2	23.1	2.6199	2.6203	9	9	3	6.8	1.2925	1.2929
0	8	2	10.5	2.4515	2.4507	11	9	2	4.9	1.2251	1.2259
2	12	0	4.1	2.3365	2.3377	0	2	6	5.3	1.1824	1.1823
1	1	3	42.3	2.2380	2.2376	2	2	6	5.2	1.1686	1.1689
2	10	2	10.4	2.0175	2.0181						
2	12	2	8.3	1.9371	1.9379						

In der Literatur [32] wurde über oktaederförmige Galliumperiodatkristalle, die in der kubischen Laue Gruppe $m\bar{3}m$ kristallisieren, berichtet. Bei der durchgeführte Verfeinerung der von uns gemessenen Reflexe mit den in [32] angegebenen Gitterkonstanten lassen sich 7 (von insgesamt 24) Reflexen nicht indizieren. Bei unserer Untersuchungen haben wir von dem Computerprogramm WinXpow nur Vorschläge mit orthorhombische Gitterkonstanten bekommen.

Trotz deutlicher Unterschiede zwischen den beiden Diffraktogrammen vermuten wir, dass es sich in beiden Fällen um ein Tetrahydrogendekaoxoperiodat (H₄IO₆⁻) handelt, da die Ramanspektren der beiden unterschiedlichen Kristallarten im Bereich der Valenz - schwingungen ν_{IO} und ν_{IOH} (800 – 600 cm⁻¹) gleich sind (Abb. 4.4.3.).

Das bis jetzt nicht genug Untersuchungsmaterial vorliegt, können wir auf dieser Etappe die gleichen Ramanspektren, die Differenzen in den Pulverdiffraktogrammen und den verschiedenen Habitus der Kristalle mit der Existenz zweier verschiedener Kristallhydrate oder zweier verschiedener Modifikationen von Ga(H₄IO₆)₃ erklären.

4.4.2.3. Röntgendaten von Indiumperiodat

Nach WinXpov kristallisiert das hier untersuchte Indiumperiodat tetragonal. Die Gitterkonstanten betragen:

$$a = 595,142 (19) \text{ pm} \quad \alpha = 90,00^\circ$$

$$b = 595,142 (19) \text{ pm} \quad \beta = 90,00^\circ$$

$$c = 1282,42 (9) \text{ pm} \quad \gamma = 90,00^\circ$$

Tabelle 4.4.5. Röntgenpulverdaten von Indiumperiodat mit $a = 595,14 (19) \text{ pm}$ und $b = 1282,42 (9) \text{ pm}$.

h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)	h	k	l	int.	d(obs)	d(calc)
1	0	1	85,5	5.3933	5.3984	3	1	2	17.1	1.8058	1.8058
1	1	2	100,0	3.5164	3.5182	2	2	4	12.7	1.7590	1.7591
1	0	3	38,2	3.4711	3.4719	3	2	1	7.5	1.6372	1.6371
0	0	4	16,8	3.2059	3.2061	3	0	5	5.1	1.5693	1.5692
2	0	0	19,4	2.9751	2.9757	3	2	3	7.0	1.5400	1.5398
2	1	1	22,4	2.6054	2.6060	2	1	7	6.9	1.5092	1.5091
1	1	4	8,4	2.5494	2.5503	3	1	6	11.9	1.4123	1.4125
1	0	5	8,1	2.3554	2.3554	3	3	2	6.3	1.3704	1.3704
2	1	3	14,2	2.2591	2.2594	4	0	4	5.5	1.3495	1.3496
2	0	4	22,0	2.1808	2.1810	4	2	0	5.3	1.3309	1.3308
2	2	0	10,4	2.1040	2.1041	2	2	8	4.7	1.2753	1.2751
1	1	6	12,3	1.9057	1.9057	5	0	1	4.8	1.1852	1.1852
2	1	5	11,7	1.8468	1.8469	5	1	2	5.4	1.1483	1.1483

4.4.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Abb. 4.4.3. zeigt die Ramanspektren von Al(H₄IO₆)₃, Ga(H₄IO₆)₃ und In(H₄IO₆)₃.

Von den hier untersuchten Verbindungen können mit der KBr Preßling – Technik keine IR-Spektren erhalten werden, da wie auch im Fall der anderen sauren Periodate Reaktionen mit dem KBr erfolgen.

Die Ramanspektren der weißen und klaren Al(H₄IO₆)₃, der oktaeder – und stäbchenförmigen Ga(H₄IO₆)₃ und der In(H₄IO₆)₃ - Kristalle sind im Bereich der inneren Schwingungen sehr ähnlich. Der einzige Unterschied tritt bei $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, d.h. im Deformationsschwingungsbereich des H₄IO₆⁻ Ions, sowohl bei den beiden Aluminium - periodaten als auch bei den verschiedenen Galliumperiodaten auf.

Soweit keine Einkristalldaten und genauen d_{I-O} – Abstände vorliegen, ist eine Zuordnung der Streumaxima im Streckschwingungsbereich der H₄IO₆⁻ - Ionen nur nach Literaturdaten [30] möglich:

- Die Banden bei $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$ stammen von Valenzschwingungen der I-O – Gruppen.
- Die bei $\sim 635 \text{ cm}^{-1}$ beobachteten Banden sind den I – O Valenzschwingungen den IOH – Gruppen zuzuordnen. Sie sind ein Nachweis dafür, dass in den hier untersuchten Verbindungen IOH – Gruppen vorliegen.

Im Spektralbereich unterhalb 500 cm^{-1} , wo üblicherweise die I – O – Deformationsschwingungen, Librationen der Kristallwassermoleküle sowie die Me – O – Valenz- und Deformationsschwingungen liegen, sind in den Spektren des weißen Al(H₄IO₆)₃, des stäbchenförmigen Ga(H₄IO₆)₃ und des In(H₄IO₆)₃ je zwei Banden und im Spektrum des klaren Al(H₄IO₆)₃ und des oktaederförmigen Ga(H₄IO₆)₃ nur eine breite Bande zu beobachten. Die obengenannten Differenzen können in beide Fällen eventuell durch die Existenz von zwei verschiedenen Gallium- bzw. Aluminiummodifikationen oder durch das Vorhandensein von zwei verschiedenen Kristallhydraten begründet werden.

Aufgrund der möglichen Bandenüberlappungen unterhalb 500 cm^{-1} ist eine genaue Zuordnung der Banden bei diesen Stand der Untersuchungen unmöglich.

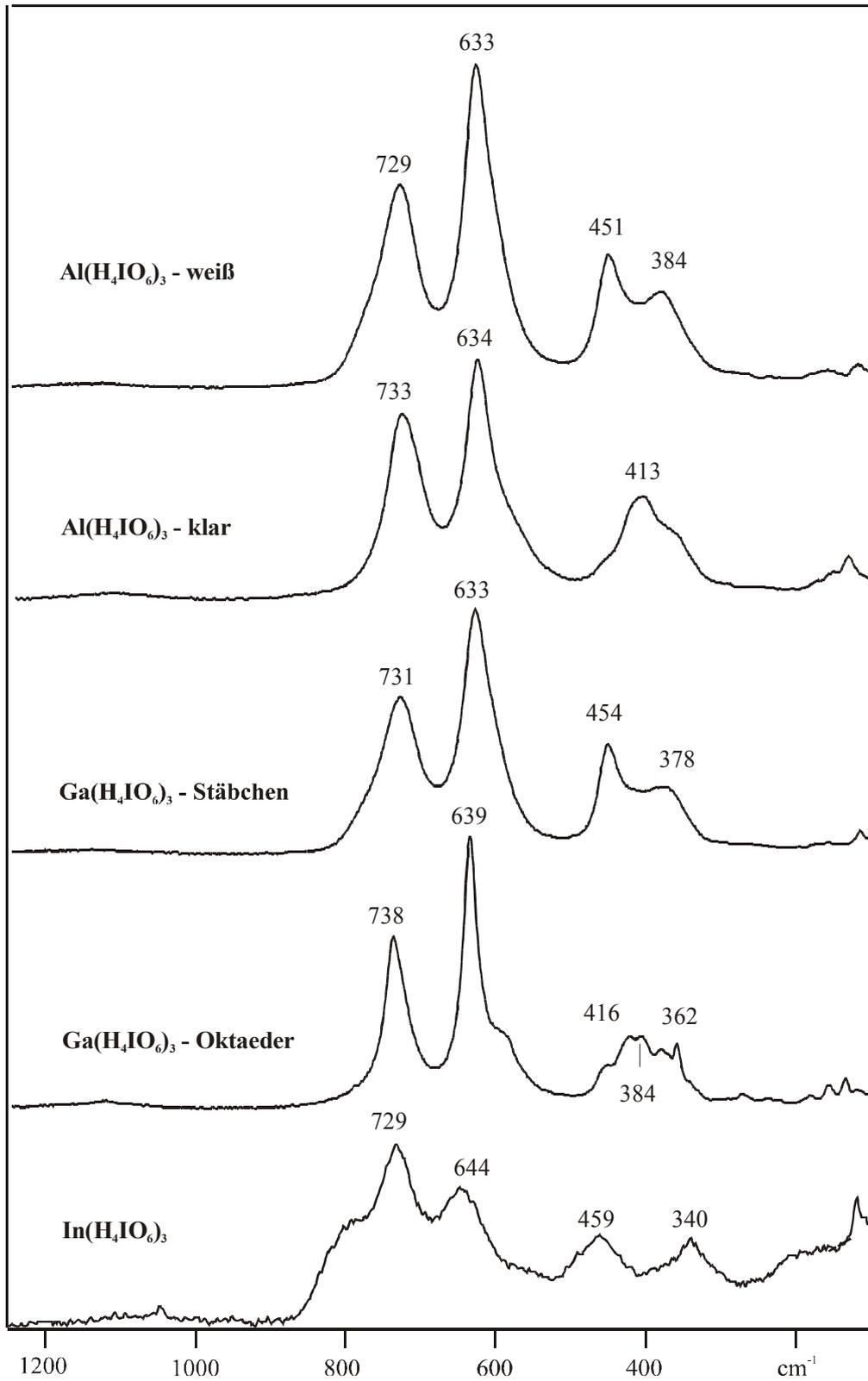


Abb. 4.4.3. Ramanspektrum von Al(H₄IO₆)₃, Ga(H₄IO₆)₃ und In(H₄IO₆)₃ im Bereich der inneren Schwingungen der H₄IO₆ - Ionen.

5. Untersuchungen im System NaOH – H₂O – H₅IO₆

5.1. Einleitung

In der Literatur liegen bisher keine systematischen Ramanuntersuchungen von wässrigen H₅IO₆ – Lösungen vor. Deswegen war es unser Ziel, von Lösungen mit verschiedenen pH-Werten Ramanspektren aufzunehmen, um festzustellen, welche Periodsäureanionen bei welchem pH-Wert existieren.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse ramanspektroskopischer Untersuchungen und Röntgenpulveraufnahmen der erhaltenen Kristallisationsprodukte vorgestellt.

5.2. Experimentelles

Es wurden 0,035mol/l H₅IO₆ (pH ~ 1) und 0,25mol/l NaOH (pH ~ 14) hergestellt. Zu je 5ml der H₅IO₆ –Lösung wurden unterschiedliche Mengen NaOH zugegeben, so dass man pH Werte zwischen 2 - 14 erreicht .

Von diesen Lösungen wurden Ramanspektren aufgenommen.

Ein Teil der Lösungen wurden zum Auskristallisieren in einen Exsikkator über Silikagel gestellt. Nach 2 Tage wurden die erhaltenen weißen, feinkristallinen Niederschläge abfiltriert und mit Ethanol und Aceton gewaschen.

Von allen Präparaten wurden Raman- und Röntgenaufnahmen angefertigt.

5.3. Ergebnisse

5.3.1. Wässrige Lösungen

Abb.5.1. zeigt die Ramanspektren der wässrigen Lösungen NaOH – H₂O – H₅IO₆ bei ausgewählten pH – Werten sowie die Ramanspektren von reiner Periodsäure- und Natronlaugelösungen.

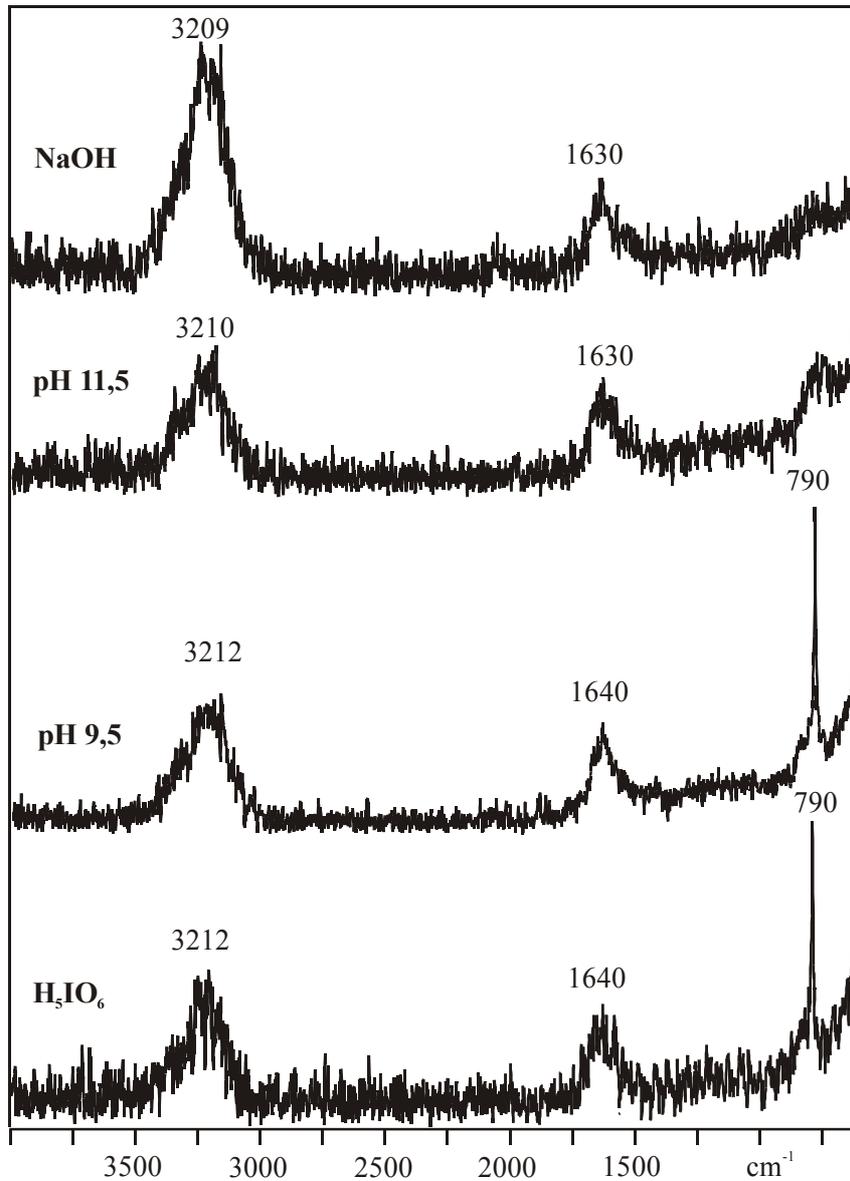
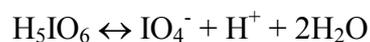


Abb.5.1. Ramanspektren von wässrigen Lösungen im System NaOH – H₂O – H₅IO₆ bei pH = 9,5 und 11,5 sowie von 0,25 molarer NaOH und 0,035 molarer Periodsäure.

In den Ramanspektren der reinen Periodsäurelösung und der Lösung bei pH = 9,5 ist nur die für alle Metaperiodate (IO₄⁻) charakteristische, zentrosymmetrische Valenzschwingung ν_1 bei 791 cm⁻¹ zu beobachten. Dies gilt auch für die anderen untersuchten pH – Werte. Deswegen nehmen wir an, dass in wässrigen Lösungen im pH – Intervall von 1 bis 9,5 die Periodsäure gemäß folgendem Gleichgewicht



weitgehend zu IO₄⁻ - Ionen dissoziiert.

Mit unserem Experiment konnten wir leider nicht feststellen, welche anderen Periodesäureanionen bei welchem pH-Wert existieren, da deren Konzentrationen offensichtlich zu klein sind, um sie in der Lösung zu detektieren.

5.3.2. Feststoffpräparate

Die Röntgenpulveraufnahmen sowie Ramanspektren von den Kristallisationsprodukten im System NaOH – H₂O – H₅IO₆ bei verschiedenen pH-Werten im Bereich 850 – 550 cm⁻¹ zeigen die Abb.5.2.und Abb.5.3.

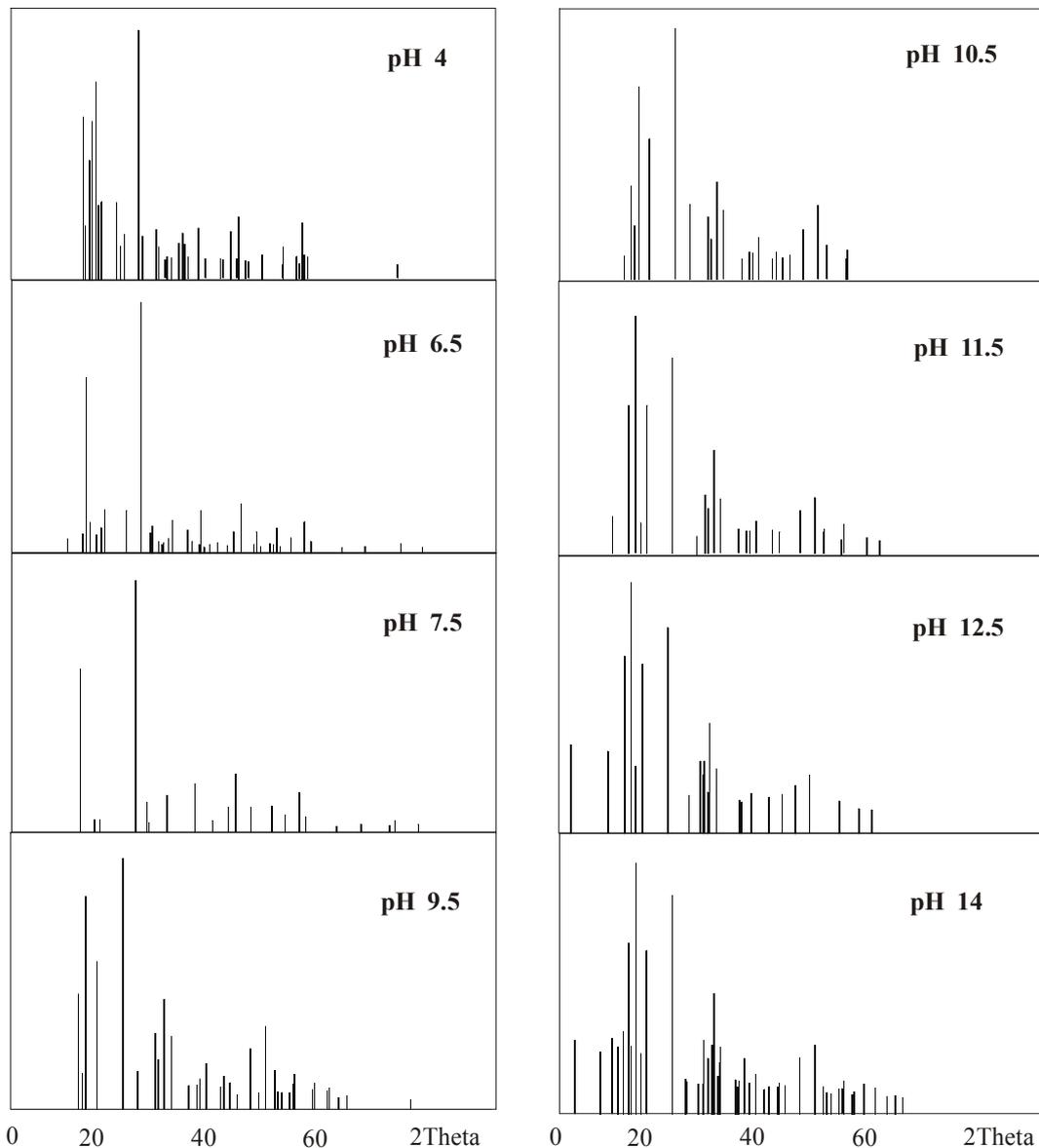


Abb.5.2. Röntgenpulveraufnahmen von Kristallisationsprodukten im System NaOH – H₂O – H₅IO₆ bei unterschiedlichen pH-Werten.

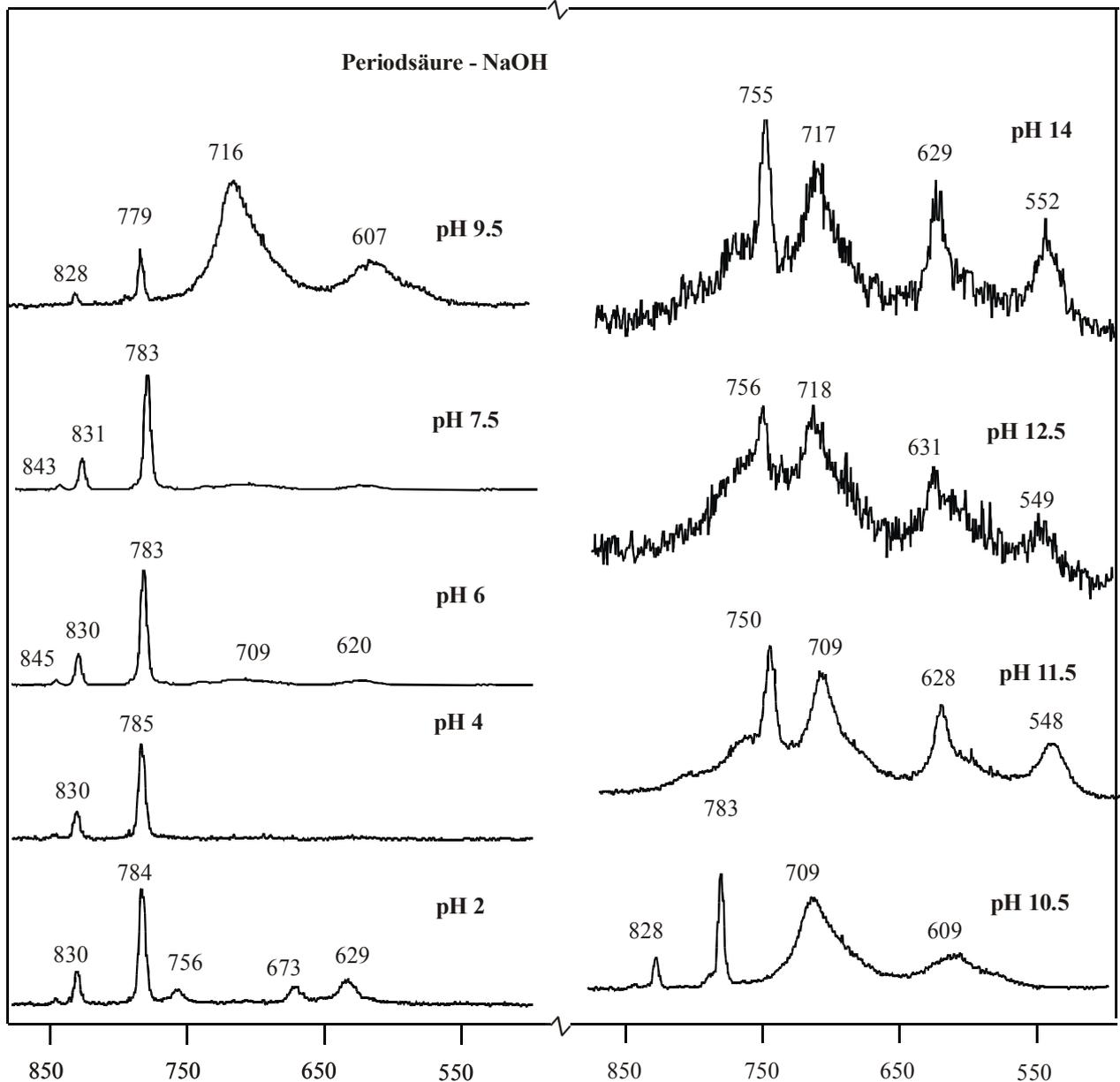


Abb. 5.3. Ramanspektren von Kristallisationsprodukten im System NaOH – H₂O – H₅IO₆ bei verschiedene pH.

Bei pH < 2 kristallisieren gleichzeitig NaIO₄ und ein unbekanntes saures Periodat.

Aus sauren bis neutralen Lösungen (pH = 4 - 7) kristallisiert NaIO₄. Das Metaperiodat lässt sich sicher nachweisen aufgrund der in den Ramanspektren (Abb.5.3.) bei 783, 830 und 845 cm⁻¹ zu beobachteten Valenzschwingungen des IO₄⁻ - Ions.

Bei pH 9 und 10 treten in Ramanspektren neben den Linien des Metaperiodates zwei Banden bei 607 und 716 bzw. 609 und 709 cm⁻¹ (Abb.5.3.) auf. Dies kann mit der Bildung eines sauren Periodats erklärt werden. Bei allen Periodaten mit H_nIO₆⁶⁻ⁿ – Anionen sind im Bereich 620 – 600 cm⁻¹ die ν_{IO} der IOH- Gruppen zu beobachten.

Aus stark alkalischen Lösungen (pH>11) kristallisieren möglicherweise Dihydrogenhexaoxoperiodate (H₂IO₆³⁻). Tabelle 5.1. zeigt einen Vergleich des Ramanspektrums des hier untersuchten Verbindung mit dem aus der Literatur bekannten Na₃H₂IO₆·H₂O [40]. Nach Literaturangaben [40] wurde Na₃H₂IO₆·H₂O durch die Umsetzung von 5g NaIO₄ in 50 ml destilliertes Wasser mit 75 ml NaOH erhalten.

Tabelle. 5.1. Zuordnung der Ramanaktiven I-O – Valenzschwingungen für Na₃H₂IO₆ im Vergleich zu den entsprechenden Schwingungen in Na₃H₂IO₆·H₂O [40].

Na ₃ H ₂ IO ₆ ·H ₂ O theor.[40]	Na ₃ H ₂ IO ₆ ·H ₂ O exper.	Zuordnung
680	628	$\nu_{IO}(\text{IOH})$
-	709	ν_{IO}
752	750	ν_{IO}

Die Ergebnisse einer Bestimmung der Gitterkonstanten für das Kristallisationsprodukt bei pH = 11 durch Louer's – Algorithmus sind in der Tabelle 5.2. zusammengefasst. Die in der Literatur [43] angegebenen Pulverdaten für ein Na₃H₂IO₆ stimmen mit unsere Daten nicht 100%- ig überein.

Tabelle 5.2. Mögliche Gitterkonstanten nach Louer's – Algorithmus für das Kristallisationsprodukt bei pH 11.

a	b	c	α	β	γ
6.1361	7.3063	5.9296	111.57	100.97	90.63
6.1361	7.3063	5.9302	111.57	100.69	90.63
9.0452	11.3028	6.1886	101.85	91.73	112.93
7.5419	8.5716	7.2374	100.89	106.08	97.89

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese sowie der strukturellen, schwingungsspektroskopischen und thermoanalytischen Charakterisierung von sauren Periodaten der Typen $MH_4I_2O_{10} \cdot nH_2O$ ($M = Zn, Cu, Ni$ und Ca ; $n = 4$ und 6), $M(H_4IO_6)_3$ ($M = Al, Ga$ und In) und $M(H_4IO_6)_2 \cdot nH_2O$ ($M = Ba$ und Sr , $n = 1$ und 3). Dazu wurden IR – und Ramanspektroskopie, Röntgenbeugung und Thermoanalyse (TG \ DTA) als Untersuchungsmethoden benutzt.

Einkristalle von $CaH_4I_2O_{10} \cdot 4H_2O$, $CuH_4I_2O_{10} \cdot 6H_2O$ und $ZnH_4I_2O_{10} \cdot 6H_2O$ konnten durch Kristallisation aus Lösungen der entsprechenden basischen Carbonate der Elemente Calcium, Kupfer und Zink in einer konzentrierten, wässrigen Periodsäurelösung erhalten werden. Nach Einkristallstrukturanalyse kristallisieren alle drei Tetrahydrogendekaoxidperiodate monoklin, $CaH_4I_2O_{10} \cdot 4H_2O$ in der Raumgruppe $C2/c$, $CuH_4I_2O_{10} \cdot 6H_2O$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ und $ZnH_4I_2O_{10} \cdot 6H_2O$ in der Raumgruppe $P2_1$. Die Strukturen aller drei Verbindungen lassen sich als Schichtenstrukturen beschreiben, in denen die dimeren $H_4I_2O_{10}^{2-}$ - Ionen, die in Form zweier kantenverknüpfter (bei Ca – kristallographisch nicht äquivalenter und bei Cu und Zn kristallographisch äquivalenter) IO_6 Oktaeder aufgebaut sind, durch die sauren Wasserstoffatome über ein Netz von relativ starken Wasserstoffbrücken zu Schichten verknüpft sind. Diese Schichten werden auf beiden Seiten flankiert von Schichten von $[M(H_2O)_n]^{2+}$ - Ionen, die ebenfalls über Wasserstoffbrückenbindungen die dreidimensionale Struktur aufbauen.

In den IR – und Ramanspektren der Verbindungen wurden folgende für $H_4I_2O_{10}^{2-}$ - Ionen charakteristischen Valenzschwingungen beobachtet:

- Schwingungen der terminalen I – O – Bindungen bei $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{IO_2})
- Schwingungen der I – OH – Gruppen bei $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{IOH})
- Schwingungen der Brückensauerstoffatome bei ~ 650 und 620 cm^{-1} (ν_{IOI}).

Ferner wurden auch das thermische Verhalten von $\text{CaH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durch DTA, TG und Ramanheizaufnahmen untersucht.

Danach zersetzt sich $\text{CaH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entsprechend der Reaktionen:

- $\text{CaH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CaH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \rightarrow \text{Ca}(\text{IO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca}(\text{IO}_4)_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{IO}_3)_2 + \text{O}_2$

Das bisher unbekannte Calciummetaperiodat $\text{Ca}(\text{IO}_4)_2$ konnte über Röntgenpulveruntersuchungen charakterisiert werden.

$\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zersetzt sich nach folgendem Schema über die bisher unbekannten Periodate $\text{Zn}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2$ und $\text{Zn}(\text{IO}_4)_2$ zu einem Iodat der Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$.

- $\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2\cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Zn}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2\cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{IO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Zn}(\text{IO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{IO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Auch in diesem Fall ist es gelungen das Metaperiodat, das über ein längeres Temperaturintervall stabil ist, über Röntgenpulvermethoden zu charakterisieren.

Die thermoanalytische Zersetzung von $\text{CuH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erfolgt nach folgendem Schema:

- $\text{CuH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{IO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}(\text{IO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{IO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{IO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Das Endprodukt - $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ konnte schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden.

Das ebenfalls bisher unbekannte $\text{NiH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert nach Röntgenpulverdaten isotyp zu dem in der Literatur bereits beschriebenen $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dies konnte auch über die spektroskopischen Befunde, in denen die charakteristischen Schwingungen sowohl von I – OH – Gruppen als auch von terminalen und brückenbildenden I-O Gruppen beobachtet werden, eindeutig nachgewiesen werden.

Von den in der Literatur teilweise beschriebenen, aber nicht vollständig charakterisierten Periodaten mit dem Anion H_4IO_6^- konnten im Rahmen dieser Arbeit $\text{Al}(\text{H}_4\text{IO}_6)_3$, $\text{Ga}(\text{H}_4\text{IO}_6)_3$, $\text{In}(\text{H}_4\text{IO}_6)_3$, erhalten werden. Anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen und war es möglich, die Gitterkonstanten der obengenannten Verbindungen zu bestimmen.

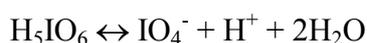
Es wurden $\text{Ba}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sr}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erstmalig präpariert. $\text{Ba}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist schwingungsspektroskopisch und mit Hilfe der Röntgenpulvermethoden charakterisiert worden.

Einkristalle von $\text{Sr}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ konnten durch Kristallisation aus einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Periodsäure und festem $\text{Sr}(\text{OH})_2$ erhalten werden. Nach der Einkristallstrukturanalyse kristallisiert das Strontiumtetrahydrogenhexaoxoperiodat in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur besteht aus zwei kristallographisch nicht äquivalenten, isolierten IO_6 – Oktaedern und $\text{Sr} - \text{H}_2\text{O}$ - Polyedern, die durch gemeinsame Ecken und Kanten untereinander verknüpft sind.

Die Ramanspektren zeigen die charakteristischen Banden folgender inneren Schwingungen:

- Valenzschwingungen der IOH – Gruppen bei $\sim 635 \text{ cm}^{-1}$
- Valenzschwingungen der IO – Gruppen bei $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$

Eine weitere Problemstellung war der Versuch einer ramanspektroskopischen Charakterisierung der unterschiedlichen, in wässriger Lösung vorliegenden Periodationen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung. Es konnte gezeigt werden, dass in wässrigen Lösungen im pH – Intervall von 1 bis 9,5 gemäß folgendem Gleichgewicht



hauptsächlich die Anionen der Metaperiodsäure IO_4^- vorliegen. Andere Ionen konnten in den Lösungen, vermutlich wegen zu geringer Konzentrationen, nicht nachgewiesen werden.

Die Röntgenpulveraufnahmen sowie die Ramanspektren der aus diesen Lösungen auskristallisierten Produkte zeigten ebenfalls, dass aus stark sauren bis neutralen Lösungen ($\text{pH} = 2 - 7$) das Metaperiodat NaIO_4 kristallisiert. Aus stark alkalischen Lösungen ($\text{pH} > 11$) jedoch bilden sich offensichtlich auch saure Salze mit den Anionen $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ und $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$.

7. Literaturverzeichnis

- [1]. S. Feil
Marine Aerosole aus biogenen Iodverbindungen.
Chemie in unserer Zeit **5**, 283 (2002).
- [2]. M.A. Fox, J. K. Whitesell
Organische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg – Berlin - Oxford ,
s.363 (1999).
- [3]. F. Ammermüller, G. Magnus
Pogg. Ann. 28, 514 (1833)
Ann. Cim. Phys. 53, 93 (1833)
Lieb. Ann. 11, 19 (1834)
- [4]. Erwin Riedel
Anorganische Chemie, 4. Auflage, Walter der Gruyter Verlag Berlin – New York,
s.406 (1999).
- [5]. R. Nagel, M. Botova, G. Pracht, E. Suchanek, M. Maneva, H.D. Lutz
*Kristallstruktur, Infrarot – und Ramanspektren sowie thermische Zersetzung von
Magnesiumtetrahydrogendimesoperiodat, $MgH_4I_2O_{10} \cdot 6H_2O$.*
Z. Naturforsch. **54b**, 999 – 1008 (1999).
- [6]. G.M. Sheldrik
SHELX – 97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung.
Universität, Göttingen.
- [7]. M. Jansen, R. Müller
 $Li_2H_4I_2O_{10}$, das erste Tetrahydrogendimesoperiodat.
Z. Anorg. Allg. Chem. **622**, 1901 – 1906 (1996).

- [8]. A. Trnoska, E. Nachbaur, F. Belaj
Tetrasilvermesoperiodate, $Ag_4H_2I_2O_{10}$: Structure and Color Phenomenon.
J. Solid State Chem. **113**, 393 – 397 (1994).
- [9]. A. Ferrari, A. Braibanti, A. Tiripicchio
The Crystal structure of Tetrapotassium Dihydrogendecaoxidiodate (VII) Octahydrate.
Acta Crystallogr. **19**, 629 – 635 (1965).
- [10]. M. Dratovsky
The salts of periodic acid. VIII. Calcium and Barium periodates.
Chem. Zvesti. **18**, 241 (1964).
- [11]. A. Gorski, M. Milczarek
Studies on Transformations of Oxygen Iodine Species in Solid Phase. Part III. Influence of Counter – Ions on thermal Decomposition of periodates.
Ann. Soc. Chim. Polonorum **51**, 881 – 889 (1977).
- [12]. G. S. Sanual, K. Nag
Thermal studies on the dimesoperiodates and iodates of Ca(II), Sr(II) and Ba(II). Preparation and characterization of hexavalent iodates.
J. Inorg. Nucl. Chem. **39**, 1127 - 1130 (1977).
- [13]. M. Dratovsky, V. Kozisek, B. Strauch
Beitrag zur Infrarotspektroskopie sauerstoffhaltiger Jodverbindungen.
Coll. Czech. Chem. Comm. **Vol. 36**, 3810 – 3822 (1971).
- [14]. V. Balek, J. Julak
Investigation of the thermal decomposition of some periodates by means of emanation thermal analysis (ETA) and DTA.
J. therm. Anal., **Vol.4**, 293 – 298 (1972).

- [15]. J. Julak
Thermische Zersetzung von Periodaten der Metalle der II. A – Gruppe. Paramagnetismus der bei der thermischen Periodatzersetzung anfallenden Zwischenprodukte.
Coll. Czech. Chem. Comm. **37**, 1247 (1972).
- [16]. D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S.Porto
Normal Mode Determination in Crystals.
J. Raman Spectros. **10**, 253 (1981).
- [17]. H. D. Lutz
Bonding and Structure of Water Molecules in Solid Hydrates. Correlation of Spectroscopic and Structural data.
Structure and Bonding **69**, 97 (1988).
- [18]. B. Berglund, J. Lindgren, J. Tegenfeld
O-H and O-D-stretching vibrations in isotopically dilute HDO molecules in some solid hydrates.
J. Mol. Struct. **43**, 169 (1978).
- [19]. H.D. Lutz, K. Jung
Water molecules and hydroxide ions in condensed materials, Correlation of spectroscopic and structure data.
J. Mol. Struct. **404**, 63 (1997).
- [20]. S. Ghose, C. Wan
The crystal Structure of synthetic lautarite, Ca(IO₃)₂.
Acta Crystallogr. **B** (24,1968 – 38, 1982).

- [21]. Z. Zhang, E. Suchanek, D. Eßer, M. Maneva, D. Nikolova, H.D. Lutz
NiH₃IO₆·6H₂O – Kristallstruktur und Schwingungsspektroskopie.
Z. Anorg. allg. Chemie **622**, 845 (1996).
- [22]. M.A. Nabar , V.D. Athawal
Determination of the thermodynamic of hexaoxiodide (VII) hydrates of the type M₂HIO₆ where M = Ni, Cu, Cd and Zn, by solubility measurements in water at Varion temperatures.
Thermochim. Acta **97**, 85 (1986).
- [23]. W. Mikenda
Stretching frequency versus bond distance correlation of OD(H)...Y (Y = N, O, S, Se, Cl, Br, I) hydrogen bonds in solid hydrates.
J. Mol. Struct. **147**, 1 (1986).
- [24]. R. Näsänen, R. Uggla ,Y. Hirvonen
Studies on the Structure of a Cooper Periodate.
Suom. Kemist. **B30**, 31 (1957).
- [25]. R. Näsänen, R. Uggla ,A. Salo
Studies on Cooper Sodium Periodate.
Suom. Kemist. **B31**, 176 (1958).
- [26]. R. Näsänen
Studies on Copper (II) Periodates.
Acta.Chem.Scand.**8**. 1587 (1954).
- [27]. M. Botova, R. Nagel, M. Maneva, H.D. Lutz
Kristallstruktur, Infrarot- und Ramanspektren von CuH₃IO₆·H₂O.
Z. Anorg. Allg. Chem. ,**67**, 333 – 340 (2001).

- [28]. H. Haeuseler und M. Botova
Zur Kenntnis von Calciumtetrahydrogendecaoxidperiodattetrahydrat $\text{CaH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Kristallstruktur, Schwingungsspektren und thermische Analyse.
Z. Anorg. Allg. Chem. (im Druck).
- [30]. M. Maneva, M. Georgiev, N. Lange, H.D. Lutz
Zur Kenntnis von Berilliumiodat und – Periodat. Röntgenographische und IR – und Ramanuntersuchungen.
Z. Naturforsch. **46b**, 795 (1991).
- [31]. H. Siebert, G. Wieghart
Schwingungsspektren von Überjodsäuren und Perjodaten II – IO_4^- und H_4IO_6^- .
Spectrochim. Acta **27A**, 1677 (1971).
- [32]. A.L. Hector, W. Levason, M. Webste
Periodates and periodato – complexes of Aluminium, gallium und Indium.
J. Chem. Soc, Dalton Trans. 3463 – 3471 (1998).
- [33]. T. Kraft, M. Jansen
Zur Existenz von Tetrahydrogenorthoperiodations. Die Kristallstruktur von $\text{LiH}_4\text{IO}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$.
Z. Anorg. Allg. Chem. **620**, 805 (1994).
- [34]. Z. Zhang, H. D. Lutz, M. Georgiev and M. Maneva
The first Beryllium Periodate: $\text{Be}(\text{H}_4\text{IO}_6)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
Acta Crystallogr. **C52**, 2660 (1996).

-
- [35]. M. Sakaki, T. Yarita
Ba[H₃IO₆].
Acta Crys. **C51**,1968 (1995).
- [36]. M. Dratovsky
Magnetisches Verhalten von Bariumiodat und Periodat und ihren Zersetzungsprodukten.
Z.Anorg.Allg.Chem. **334**, 169 (1964).
- [37]. J. Hauck
Zur TeO – und IO – Bindung in den Hexaoxotelluraten (VI) und – jodaten (VII).
Z. Naturforsch. **25b**, 647 – 649 (1970).
- [38]. G. S. Sanual, K. Nag
Thermal studies on the dimesoperiodates and iodates of Ca(II), Sr(II) and Ba(II). Preparation and characterization of hexavalent iodates.
J. Inorg. Nucl. Chem. **39**, 1127 - 1130 (1977).
- [39]. H. D. Lutz, W. Buchmeier, E. Alici , W. Eckers
Röntgenographische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen an wasserfreien Chloraten und Bromaten des Strontiums, Bariums und Bleis.
Z. Anorg. Allg. Chem. **529**, 46 – 56 (1985).
- [40]. H. Siebert
Zur Kenntnis der Alkaliperiodate.
Z. Anorg. Allg. Chem. **304**, 266 – 75 (1960).
- [41]. Visual WinX^{POW}, Version 1,6
STOE Powder Diffraction Software.
STOE&CIE GmbH, Darmstadt (1999).

- [42]. STOE X- Shape, Version 1,6
Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction.
STOE&CIE GmbH, Darmstadt (1999).
- [43]. J. Hanawalt, H. Rinn, L. Frevel
Sodium Hydrogen Iodate.
Anal. Chem. **10**, 457 (1938).
- [44]. A. Baribanti, A. M. Manotti – Lanfredi, A. Tiripicchio, F. Bigoli, M. A. Pellinghelli
*Crystal and Molecular Structure of Magnesium and Cadmium
Trihydrogenhexaoxiodates (VII).*
Rci. Sci. **39**, 436 (1969).

Publikationen und Posterbeiträge

1. R. Nagel, M. Botova, G. Pracht, E. Sucheneck, M. Maneva, H.D. Lutz
Kristallstruktur, Infrarot- und Ramanspektren sowie thermische Zersetzung von Magnesiumtetrahydrogendimesoperiodat, $MgH_4I_2O_{10} \cdot 6H_2O$.
Z. Naturforsch. **54b** (1999) 999 – 1008.
2. H. Haeuseler und M. Botova
Zur Kenntnis von Calciumtetrahydrogenhexaoxidperiodattetrahydrat $CaH_4I_2O_{10} \cdot 4H_2O$: Kristallstruktur, Schwingungsspektren und thermische Analyse.
Z. Anorg. Allg. Chem. (im Druck)
3. M. Botova, R. Nagel und H. Haeuseler
Präparation, Kristallstruktur, Schwingungsspektren und thermische Analyse von Kupfertetrahydrogenhexaoxidperiodathexahydrat $CuH_4I_2O_{10} \cdot 6H_2O$.
(im Vorbereitung)
4. M. Botova, R. Nagel, H. Haeuseler
Präparation, Kristallstruktur und Schwingungsspektroskopischen Analyse von $CuH_4I_2O_{10} \cdot 4H_2O$.
11. Vortragstagung der GDCh – Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Dresden 24.09 – 26.09. September 2002.
5. M. Botova, R. Nagel, H. D. Lutz und H. Haeuseler
Untersuchungen an Periodaten zweiwertiger Metalle.
10. Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Münster 26. – 29. September 2000.