

Zur Existenz des Hexahydroxoperiodonium-Ions – Kristallzüchtung und Strukturanalyse von α - und β - $\text{H}_6\text{IO}_6\text{HSO}_4$ [☆]

Thorsten Kraft und Martin Jansen*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn 1

Eingegangen am 19. Juli 1993

Key Words: Periodic acid, protonation of / Hexahydroxiodine(VII) cation / Hexahydroxiodine(VII) hydrogensulfate, bismorphism of

On the Existence of the Hexahydroxiodine(VII) Cation – Crystal Growth and Structure Analysis of α - and β - $\text{H}_6\text{IO}_6\text{HSO}_4$ [☆]

Periodic acid H_5IO_6 dissolves at 50°C in 90–97% H_2SO_4 to give the hexahydroxiodine(VII) cation H_6IO_6^+ . Depending on the concentration of the sulfuric acid, two modifications of $\text{H}_6\text{IO}_6\text{HSO}_4$ can selectively and reproducibly be precipitated. The crystal structures determinations prove the existence of

H_6IO_6^+ in the solid state. The crystal structures and Raman spectra of α - $\text{H}_6\text{IO}_6\text{HSO}_4$ (**1a**) and β - $\text{H}_6\text{IO}_6\text{HSO}_4$ (**1b**) are discussed and compared. The temperature-dependent behaviour of **1a** and **1b** is studied by means of DTA, temperature-dependent X-ray powder diffraction, and Raman spectroscopy.

Im System $\text{I}_2\text{O}_7/\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ existiert eine Reihe von Verbindungen^[1–3], für die bisher nur im Einzelfall reproduzierbare, zu sauberen Präparaten führende Synthesen ausgearbeitet worden sind. Eindeutige Konstitutionsbeweise fehlen meist. Neben den Parametern Zusammensetzung, Temperatur und Druck, auf deren Veränderung das System außerordentlich empfindlich reagiert, erschweren Einflüsse der Keimbildung und des Kristallwachstums eine gezielte Synthese der im allgemeinen polymere Struktureinheiten enthaltenden Festkörper in einkristalliner Form. Hinzu kommt, daß schon bei mäßig erhöhten Temperaturen Reduktion der Iodkomponente unter Sauerstoffabspaltung eintritt. Unter solchen Bedingungen entstehen beispielsweise $(\text{IO}_2)_2\text{SO}_4$ ^[4] und $(\text{IO}_2)_3\text{HSO}_4$ ^[5], deren dominierende Strukturelemente jeweils Polyoxo-Kationen des Iods darstellen.

Mit dem Fernziel der Darstellung und Charakterisierung des bis heute unbekanntes I_2O_7 untersuchen wir die Entwässerung von Orthoperiodsäure mit Schwefelsäure und Oleum unter thermisch milden Bedingungen. Mit abnehmendem Wassergehalt bilden sich hierbei als wichtigste Verbindungen bzw. Verbindungsgruppen $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n \text{H}_5\text{IO}_6$ ($n = 1, 2$)-Addukte^[2], oligomere Periodsäuren^[3] (z.B. Triperiodsäure, $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$), die nach ersten Ergebnissen polymere Metaperiodsäure (HIO_4) ^[6] und vermutlich I_2O_7 ^[1] als Endglied der Reihe.

Ein einzigartiges Intermediat auf dem Weg zu den wasserärmeren Phasen ist die protonierte Periodsäure, das Hexahydroxoperiodonium-Ion, welches bislang nur mit spektroskopischen Methoden in stark salpeter-, schwefel- oder perchlorsäuresaurer Lösung nachgewiesen und untersucht wurde^[1,7–9] und auch in den oben genannten Additionsverbindungen vorliegen soll, die damit als $\text{H}_6\text{IO}_6\text{HSO}_4$ bzw. $(\text{H}_6\text{IO}_6)_2\text{SO}_4$ zu formulieren wären.

Unsere Ergebnisse bezüglich des 1:1-Adduktes $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_5\text{IO}_6$ sind Gegenstand dieses Berichtes.

Ergebnisse

Wie schon von Siebert et al. gefunden^[2,3,7], läßt sich Orthoperiodsäure in warmer, höchstens 97proz. Schwefelsäure unter Bildung des Hexahydroxoperiodonium-Ions lösen. In konzentrierter H_2SO_4 erfolgt Dehydratisierung unter Ausfällung von Triperiodsäure. Beim Abkühlen konzentrierter Lösungen von H_5IO_6 in 94–97proz. H_2SO_4 kristallisiert die protonierte Periodsäure als Hydrogensulfat aus. Wir fanden nun, daß sich die Verbindung in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration reproduzierbar in zwei verschiedenen, ramanspektroskopisch eindeutig voneinander unterscheidbaren Modifikationen (**1a** und **1b**) darstellen läßt. Röntgenstrukturanalysen von **1a** und **1b** erlaubten die Auffindung und Verfeinerung sämtlicher Wasserstoffpositionen, womit die Existenz von H_6IO_6^+ im Festkörper bewiesen werden konnte.

Diskussion und Vergleich der Kristallstrukturen von **1a** und **1b**

Wie zu erwarten, sind in beiden Modifikationen die Iodatome annähernd oktaedrisch von sechs, die Schwefelatome annähernd trigonal pyramidal von vier Sauerstoffatomen umgeben. In Tab. 1 sind Bindungslängen und Winkel der Iod- bzw. Schwefelsauerstoffpolyeder zum Vergleich gegenübergestellt. Dabei fällt auf, daß das IO_6 -Oktaeder von **1b** bei gleichen Bindungslängen stärker gegenüber der idealen O_h -Symmetrie verzerrt ist als die IO_6 -Oktaeder von **1a**. Die Lagesymmetrien sind C_i bei **1a** und C_1 bei **1b**. Die Abstände $d(\text{I}-\text{OH})$ in den H_6IO_6^+ -Kationen sind im Durchschnitt geringfügig kleiner als in H_5IO_6 [$d(\text{I}-\text{OH}) = 187 - 191 \text{ pm}$]^[10] und in Alkaliperiodaten mit dem Anion IO_6^{2-} [$d(\text{I}-\text{O}) = 188 - 193 \text{ pm}$]^[11]. Bei diesem Vergleich ist allerdings Vorsicht geboten, weil die Datensammlungen für **1a** und **1b** bei -70°C durchgeführt wurden, die Vergleichsstrukturen je-

doch bei Raumtemperatur bestimmt wurden. Das Anion besitzt in beiden Modifikationen die Lagesymmetrie C_1 . Die Abstände $d(S-O)$ und $d(S-OH)$ liegen im üblichen Bereich.

Tab. 1. Gegenüberstellung ausgewählter Bindungsabstände und Bindungswinkel von **1a** und **1b**

	1a	1b
$d(I-OH)$ [pm]	186.7(2) - 188.8(2)	186.7(2) - 188.6(2)
$\angle(O-I-O)$ [°]	88.0(1) - 92.0(1)	85.4(1) - 93.5(1)
$d(S-OH)$ [pm]	156.4(2)	155.3(2)
$d(S-O)$ [pm]	144.8(2) - 148.1(2)	145.9(2) - 146.7(2)
$\angle(O-S-OH)$ [°]	104.3(1) - 108.6(1)	104.3(1) - 108.5(1)
$\angle(O-S-O)$ [°]	109.7(1) - 113.9(1)	112.2(1) - 112.6(1)
$d(O-H)$ [pm]	74(6) - 89(6)	67(6) - 81(6)
$d(O-H\cdots O)$ [pm]	262.0(3) - 279.6(3)	263.5(3) - 275.7(3)

1a kristallisiert aus 95–96proz. Schwefelsäure im triklinen Kristallsystem. Die $H_6IO_6^+$ -Gruppen sind stark verzerrt oktaedrisch von je sechs HSO_4^- koordiniert, welche ihrerseits annähernd trigonal-prismatisch von sechs $H_6IO_6^+$ umgeben sind (Abb. 1)^[12,13]. Damit sind die komplexen Kationen und Anionen im Sinne der Nickelarsenid-Struktur angeordnet. Ein analoger Aufbau wird in Aluminiumtrichlorid–Diammoniak verwirklicht, welches als $[AlCl_2(NH_3)_4]^+[AlCl_4]^-$ vorliegt und ebenfalls komplexe Ionen in Gestalt oktaedrischer Kationen und tetraedrischer Anionen enthält^[14].

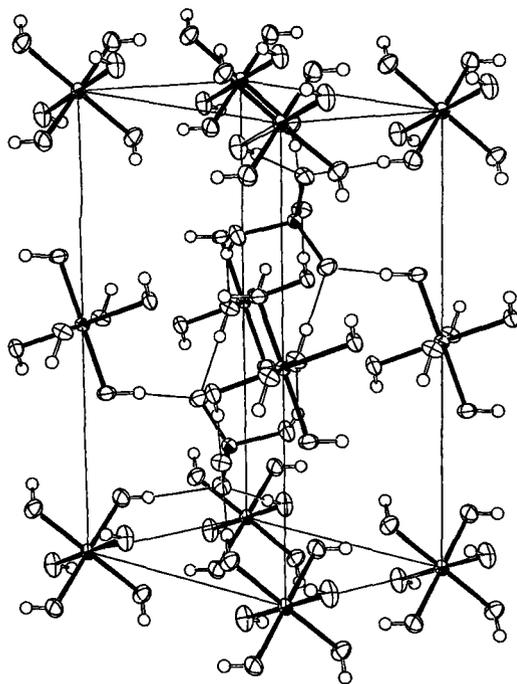


Abb. 1. Elementarzelle von **1a**

Die Ionen in **1a** sind durch Wasserstoffbrücken, die von allen Hydroxylgruppen ausgehen und nur zwischen Kationen und Anionen verlaufen, miteinander verknüpft. Jedes Hydrogensulfat akzeptiert von jedem der sechs umgebenden Periodonium-Ionen eine H-Brücke, wobei jedes der drei Sauerstoffatome, welche kein Wasserstoffatom tragen, zwei

Brücken empfangen. Im Gegenzug akzeptiert eines der beiden kristallographisch unterschiedlichen $H_6IO_6^+$ zwei Wasserstoffbrücken vom Hydrogensulfat.

1b kristallisiert aus ca. 97proz. H_2SO_4 im tetragonalen Kristallsystem. Die Periodonium-Ionen sind unregelmäßig von vier Hydrogensulfat-Anionen umgeben, zu denen fünf ihrer sechs Wasserstoffbrücken verlaufen. Das verbleibende Proton verknüpft die Kationen untereinander zu einer Kette, die sich als vierzählige Schraube in Richtung der kristallographischen c -Achse durch den Kristall windet. In gleicher Weise sind die HSO_4^- -Gruppen über ihre Wasserstoffatome miteinander verknüpft und von vier $H_6IO_6^+$ koordiniert, von denen insgesamt fünf H-Brücken zu den nicht protontragenden Sauerstoffatomen ausgebildet werden. Zusammengefaßt ergeben die Anionen- und Kationenteilstruktur eine vierzählige „anorganische Doppelhelix“, die sich (analog den Basenpaaren bei der DNA) aus einzelnen untereinander verbundenen Säurepaaren zusammensetzt. Jede dieser „Doppelschrauben“ ist von vier weiteren „Doppelschrauben“ entgegengesetzter Polarität umgeben und mit diesen über H-Brücken verknüpft (Abb. 2 und 3).

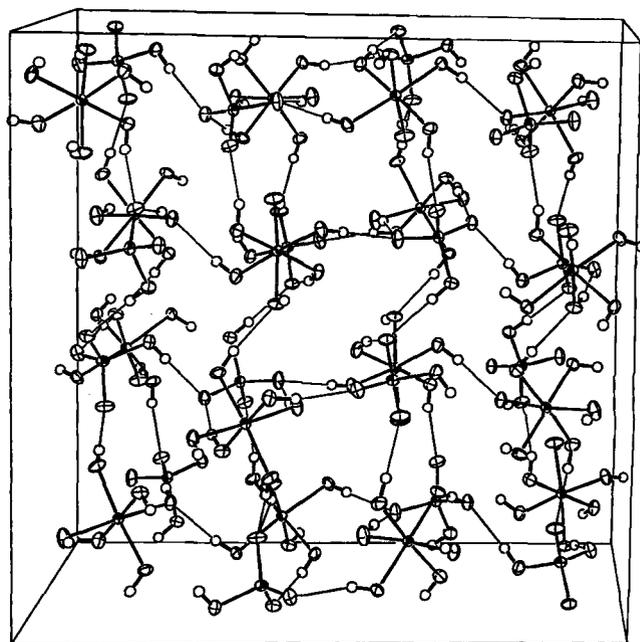


Abb. 2. Elementarzelle von **1b**

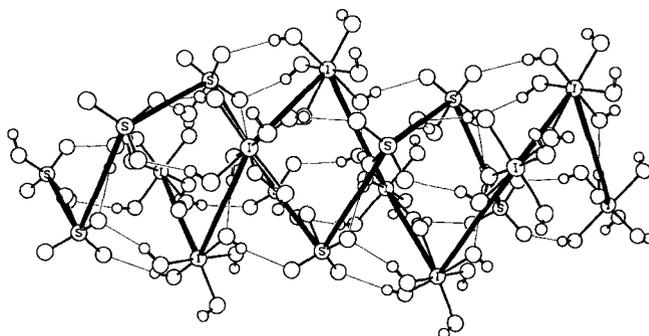


Abb. 3. Doppelhelix in **1b**

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Obwohl sich beide Strukturen nur durch ihre verschiedenen Wasserstoffbrückenbindungs-Netzwerke maßgeblich unterscheiden, schlagen sich diese Unterschiede deutlich in den Ramanspektren nieder. Ausgehend von der idealisierten O_h -Symmetrie für die $H_6IO_6^+$ - und der idealisierten C_{3v} -Symmetrie für die HSO_4^- -Ionen lassen sich für beide Modifikationen eindeutige Bandenzuordnungen treffen (Tab. 2).

Tab. 2. Lage und Zuordnung der Ramanbanden von **1a** und **1b**

1a	1b	Zuordnung
< 150	< 150	Gitterschwingungen
333 s	328 mw	} δ (O-I-O) F_{2g}
360 s	342 m	
370 sh	359 s	
395 w	389 m	} δ (HO-S-O) E
449 m	430 m	
566 w	593 w	} δ (O-S-O) A_1
605 w		
641 vs	644 vs	} ν (I-O) A_{1g}
647 sh	646 vs	
681 w	684 s	ν (I-O) E_g
886 m	917 m	ν (S-OH) A_1
1044 m	1037 m	ν (S-O) A_1

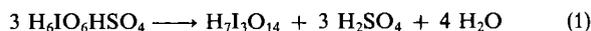
Die I-O-Valenzschwingung der Rasse E_g bei 681 bzw. 684 cm^{-1} ist in **1b** wesentlich stärker ausgeprägt als in **1a**. Die totalsymmetrische I-O-Valenzschwingung (A_{1g} , ca. 645 cm^{-1}) zeigt in beiden Fällen eine schwache Aufspaltung. Eine Schwingung $\nu_{as}(I-O)$ der Rasse F_{1u} wird nicht beobachtet. Die Entartung der I-O-Deformationsschwingungen der Rasse F_{2g} ist aufgehoben, die Resonanzen liegen zwischen 328 und 370 cm^{-1} . Im Spektrum von **1b** werden alle drei möglichen $\delta_s(I-O)$ -Schwingungen beobachtet, während bei **1a** nur drei der maximal sechs Banden (zwei kristallographisch unabhängige $H_6IO_6^+$ -Kationen) aufgelöst sind.

Während im IO_6 -Oktaeder das Alternativverbot gilt, sind in HSO_4^- die auf die Punktgruppe C_{3v} bezogenen Übergänge der Rassen A_1 und E sowohl raman-, wie auch IR-erlaubt. Die Banden $\nu(S-O)$ und $\nu(S-OH)$ von **1a** und **1b** unterscheiden sich stark, nicht jedoch der gewichtete Mittelwert^[15] (1004.5 cm^{-1} für **1a**, 1007 cm^{-1} für **1b**). Die Bande $\delta_s(-SO_3)$, die in **1b** bei 593 cm^{-1} liegt, spaltet in **1a** entsprechend den unterschiedlichen S-O-Bindungslängen und O-S-O-Bindungswinkeln in zwei sehr schwache Banden auf. Die verschiedenen $\delta(HO-SO_2)$ in **1a** und **1b** erscheinen zwischen 389 und 449 cm^{-1} .

Aus IR-Spektren, die in diffuser Reflektion aufgenommen wurden, konnten die Bandenlagen für $\nu(S-O)$ und $\nu(S-OH)$ aus den Ramanspektren bestätigt und $\nu_{as}(I-O)$ der Rasse F_{1u} zu ca. 710 cm^{-1} bestimmt werden. Ferner wurden in IR-Spektren von **1a** und **1b** in Polyethylenpreßlingen für $\delta_{as}(-IO_2)$ der Rasse F_{1u} typische Banden bei ca. 340 cm^{-1} beobachtet.

Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen

Ramanspektren von Proben beider Modifikationen, die kurz auf unterschiedliche Temperaturen erwärmt werden, lassen erkennen, daß sich **1a** und **1b** kurzzeitig unzersetzt auf bis zu 75°C erhitzen lassen, wobei sie schmelzen. Die Schmelzpunkte wurden aus der DTA zu 65 (**1a**) und 72°C (**1b**) bestimmt. Beim Abkühlen der Schmelzen von **1a** und **1b** kristallisiert im Einklang mit der Ostwaldschen Stufenregel nur das niedrigerschmelzende **1a**. Oberhalb von 80°C beginnt die Zersetzung nach Gleichung (1).



In den abgekühlten Proben wird dann ein Gemisch aus **1a** und $H_7I_3O_{14}$ nachgewiesen. Auf Heiz-Guinier-Aufnahmen mit niedrigen Aufheizraten wird bei Temperaturen, die in etwa den Schmelzpunkten entsprechen (66°C bei **1a**, 73.5°C bei **1b**) das vollständige Verschwinden der ursprünglichen Reflexe unter gleichzeitigem Erscheinen der für $H_7I_3O_{14}$ typischen Reflexe gefunden. Demnach ist das Hexahydroxoperiodonium-Ion im Einklang mit früheren Vermutungen^[3] als das reaktive Zwischenprodukt bei der Kondensation von Orthoperiodsäure zu Triperiodsäure und höheren Periodsäuren zu betrachten.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

Experimenteller Teil

Die Produkte sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und nur an trockener Atmosphäre beständig. Mit vielen organischen Stoffen (Holz, Papier, Schliffett) reagieren sie heftig, teils unter Entflammung. Alle beschriebenen Manipulationen werden deshalb in trockenen Glasapparaturen unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Getrocknetes Argon dient als Schutzgas. Schiffe werden mit H_2SO_4 , H_3PO_4 oder am besten KEL-F 90 (Fa. Roth, Karlsruhe) abgedichtet.

Darstellung von 1a: 10 g H_5IO_6 (purum p.a., Fluka) werden unter Erwärmen auf 50°C in einem Gemisch aus 21 g H_2SO_4 (p.a. 95–97proz., Riedel de Haën) und 0.5–1.0 ml H_2O gelöst. Nach langsamem Abkühlen auf 3°C kristallisiert **1a** in ca. 12 h in kompakten Prismen.

Darstellung von 1b: Eine Lösung gleicher Zusammensetzung wie für **1a** wird bei 50°C tropfenweise bis zur beginnenden Ausfällung von $H_7I_3O_{14}$ mit Oleum (p.a. 30% SO_3 , Merck) versetzt. Die Triperiodsäure wird warm abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisiert **1b** bei 3°C in ca. 12 h in länglichen tetragonalen und oktagonale Prismen.

Aufarbeitung: **1a** und **1b** werden abfiltriert, 3–5mal kurz mit 10 ml Trifluoressigsäure (TFA, über P_4O_{10} unter Rückfluß erhitzt und anschließend fraktioniert) gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei Raumtemp. getrocknet. Häufigere und zu lange Behandlungen mit TFA führen durch Auswaschung von H_2SO_4 unter Bildung von „ $(H_6IO_6)_2SO_4$ “^[12] zur Trübung der Kristalle.

Kristallstrukturanalysen: Unter trockenem Argon wurden geeignete Kristalle ausgesucht und in Glaskapillaren abgeschmolzen. Anhand von Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen wurden die Beugungssymbole bestimmt. Einzelheiten zu den Datensammlungen und Strukturverfeinerungen siehe Tab. 3, Atomparameter Tab. 4 und 5.

Tab. 3. Angaben zur Kristallstrukturanalyse von **1a** und **1b**

	1a	1b
Formel	$\text{H}_6\text{I}_2\text{O}_6\text{HSO}_4$	
Formelmasse	326.01 g · mol ⁻¹	
a [pm]	5.722(2)	18.524(3)
b [pm]	5.903(2)	18.524(3)
c [pm]	12.196(6)	9.1002(7)
α [°]	86.42(3)	90
β [°]	85.84(3)	90
γ [°]	73.61(3)	90
Z	2	16
d_{calc} [g · cm ⁻³]	2.750	2.774
Kristallsystem	triklin	tetragonal
Raumgruppe	PT (Nr. 2)	I ₄ /a (Nr. 88)
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	
Strahlung	MoK α , Graphitmonochromator	
Meßtemp. [°C]	- 70	
Kristallgröße [mm ³]	0.29 X 0.22 X 0.26	0.20 X 0.18 X 0.52
Theta [°]	3 \leq θ \leq 50	3 \leq θ \leq 48
h	0 \leq h \leq 12,	0 \leq h \leq 38
k	-12 \leq k \leq 12,	0 \leq k \leq 38
l	-26 \leq l \leq 26	0 \leq l \leq 18
Anz. gem. Refl.	8732	7970
davon unabhängig	8218	6733
μ [mm ⁻¹]	4.36	4.40
Absorptionskor.	empirisch	numerisch
Transmission	0.769 \leq Tr. \leq 0.999	0.430 \leq Tr. \leq 0.528
R_{int} , R_{w} , R_{int}	0.027, 0.027	0.028, 0.034
verfeinerte Param.	141	138
R_{w}^2 , R	0.108, 0.041	0.090, 0.035

Tab. 4. Lageparameter, isotrope (nur für Wasserstoff) und isotrope äquivalente Temperaturfaktoren U bzw. $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ in Å² für die Atome von **1a**

Atom	X/a	Y/b	Z/c	U_{eq}
I 1	0.0	0.0	0.0	0.01487(4)
O 1	0.1129(4)	-0.2943(4)	0.0730(2)	0.0264(4)
O 2	0.1592(4)	0.1396(4)	0.0928(2)	0.0231(4)
O 3	-0.2857(4)	0.0715(4)	0.0917(2)	0.0244(4)
I 2	0.0	0.0	0.5	0.01310(4)
O 4	-0.3212(3)	0.1882(4)	0.4808(2)	0.0200(3)
O 5	0.1291(4)	0.2349(4)	0.4324(2)	0.0198(3)
O 6	0.0036(4)	-0.1199(4)	0.3622(2)	0.0207(3)
S	0.63816(10)	0.56236(10)	0.25716(4)	0.01489(8)
O 7	0.4552(4)	0.4170(4)	0.2929(2)	0.0243(4)
O 8	0.5619(4)	0.6683(4)	0.1512(2)	0.0214(3)
O 9	0.8839(3)	0.4034(4)	0.2542(2)	0.0205(3)
O 10	0.6127(4)	0.7372(4)	0.3413(2)	0.0244(4)
H 1	0.237(11)	-0.306(10)	0.092(5)	0.038(14)
H 2	0.061(13)	0.233(13)	0.131(6)	0.06(2)
H 3	-0.332(11)	-0.033(11)	0.101(5)	0.04(2)
H 4	-0.402(10)	0.203(9)	0.540(4)	0.030(12)
H 5	0.046(14)	0.283(13)	0.378(6)	0.07(2)
H 6	-0.123(10)	-0.178(10)	0.361(5)	0.028(13)
H 7	0.495(14)	0.330(14)	0.341(7)	0.07(2)

Die Iodlagen wurden durch Interpretation von Patterson-Synthesen gefunden. Nach isotroper Verfeinerung ließen sich sämtliche Schwefel- und Sauerstofflagen aus Differenz-Fourier-Synthesen entnehmen. Wegen der Lage von I1 und I2 auf den Inversionszentren (0 0 0) und (0 0 1/2) erscheinen die Schwefel- und Sauerstofflagen in der Differenz-Fourier-Synthese für **1a** durch Inversion an (0 0 1/4) verdoppelt. Nach kristallchemischen Kriterien lassen sich zwei sinnvolle Strukturvorschläge erarbeiten, die sich durch Änderung des Ursprungs von I1 in I2 ineinander überführen lassen.

Nach anisotroper Verfeinerung und Absorptionskorrektur lassen sich sowohl für **1a** als auch **1b** sämtliche Wasserstofflagen aus den jeweiligen Differenz-Fourier-Synthesen entnehmen und frei verfeinern^[16,17].

Tab. 5. Lageparameter, isotrope (nur für Wasserstoff) und isotrope äquivalente Temperaturfaktoren U bzw. $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ in Å² für die Atome von **1b**

Atom	X/a	Y/b	Z/c	U_{eq}
I	0.86461(1)	0.34887(1)	0.36374(1)	0.01052(3)
O 1	0.91010(11)	0.27058(11)	0.4525(2)	0.0197(3)
O 2	0.91114(10)	0.40961(11)	0.4964(2)	0.0184(3)
O 3	0.78778(10)	0.34324(12)	0.4981(2)	0.0174(3)
O 4	0.81748(11)	0.28436(10)	0.2398(2)	0.0174(3)
O 5	0.81204(11)	0.42444(10)	0.2778(2)	0.0189(3)
O 6	0.94238(11)	0.36165(14)	0.2343(2)	0.0231(4)
S	0.89273(3)	0.57503(3)	0.63106(6)	0.01226(7)
O 7	0.82124(10)	0.55074(11)	0.5587(2)	0.0197(3)
O 8	0.90772(11)	0.51947(9)	0.7399(2)	0.0167(3)
O 9	0.94664(10)	0.57652(12)	0.5146(2)	0.0184(3)
O 10	0.88170(13)	0.64594(10)	0.6968(2)	0.0211(3)
H 1	0.901(3)	0.235(3)	0.405(7)	0.05(2)
H 2	0.953(3)	0.407(3)	0.483(5)	0.024(11)
H 3	0.800(3)	0.327(3)	0.559(6)	0.04(2)
H 4	0.795(3)	0.304(3)	0.175(6)	0.033(13)
H 5	0.836(3)	0.460(3)	0.266(5)	0.028(12)
H 6	0.926(4)	0.357(4)	0.158(7)	0.06(2)
H 7	0.796(3)	0.582(3)	0.536(6)	0.033(13)

Weitere Charakterisierungen: Raman: Coderg LRT-800; Anregung mit Argon-Gas-Ionen-Laser (Spectra Physics 164); Auflösung 2 cm⁻¹. Die Ramanproben werden unter Argon in Schmelzpunktbestimmungsröhrchen ($\varnothing = 1$ mm) eingeschmolzen. Diese werden für die Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen in ein auf der jeweiligen Versuchsendtemperatur (50–95°C) befindliches Ölbad gehängt, welches mit 2°C/min auf ≤ 40 °C abgekühlt wird. Die Ramanspektren werden bei Raumtemp. gemessen. – IR: Bruker IFS 113v. – DTA: Netsch STA 429. – Die Substanzen werden in Korundtieglern unter Argon mit einer Aufheizrate von 5°C/min vermessen. – Heiz-Guinier: Enraf-Nonius FR 553, Cu-K α -Strahlung. Die unter Argon in Markröhrchen ($\varnothing = 0.3$ mm) abgeschmolzenen Proben werden mit 0.5°C/h von 50 (**1a**) bzw. 60°C (**1b**) auf 80°C erhitzt. Zuordnung der Reflexe erfolgt anhand von Guinier-Aufnahmen bei Raumtemp. von **1a**, **1b** und H₇I₃O₁₄.

* Herrn Professor Otto J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] H. C. Mishra, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1194–1197.

[2] H. Siebert, U. Woerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 398, 193–197.

[3] H. Siebert, U. Woerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 429, 34–38.

[4] S. Furuseth, K. Selte, H. Hope, A. Kjekshus, B. Klewe, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **1974**, 28, 71–76.

[5] A. Rehr, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 159–165; *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1506–1508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1510–1512.

[6] K. M. Tobias, M. Jansen, unveröffentlicht.

[7] H. Siebert, G. Wiegardt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1972**, 27, 1299–1304.

[8] M. C. R. Symons, S. P. Mishra, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2183–2187.

[9] J. Evans, W. Levason, M. D. Spicer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2307–2309.

[10] Y. D. Feikema, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 765–769.

[11] J. Schneider, Dissertation, Univ. Gießen, **1990**, D23.

[12] R. Hundt, *KPLOT-6.0 Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Institut für anorganische Chemie der Universität, Bonn, **1993**.

- ^[13] C. K. Johnson, *ORTEP*, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.
- ^[14] H. Jacobs, B. Nöcker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *614*, 25–29.
- ^[15] H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1966.
- ^[16] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, SHELXL-93, Programs for Crystal Structure Analysis*, Göttingen, 1986, 1993.
- ^[17] Weitere Einzelheiten zu den Strukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-380001 (**1a**) bzw. CSD-380002 (**1b**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[231/93]