

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SELTENEREN ELEMENTE LXXVI.\*  
PERJODATE EINIGER ELEMENTE DER III. NEBENUNTERGRUPPE

B. HÁJEK und J. HRADILOVÁ

*Institut für anorganische Chemie,  
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

*Prof. Dr. S. Škramovský zum 70. Geburtstag gewidmet.*

Eingegangen am 15. Januar 1971

Es wurden Perjodate mit der Allgemeinzusammensetzung  $\text{MeH}_2\text{JO}_{6 \cdot n} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  hergestellt, wo  $\text{Me} = \text{Y, La, Nd, Sm und Eu}$ . Die Verbindungen sind in Wasser und Alkalihydroxiden unlöslich, in verdünnten Säuren löslich. Es wurden die Infrarotspektren geprüft und die einzelnen Vibrationsarten in ein System eingeordnet. Desweiteren wurden die thermischen Zersetzungen dieser Perjodate untersucht und die niedrigeren Hydrate isoliert.

Den Perjodaten der Elemente der III. Nebenuntergruppe wurde bisher nur sehr geringe Aufmerksamkeit geschenkt. Die Literaturangaben sind sehr alt und betreffen vielfach lediglich Präparationen. Von Cleve<sup>1</sup> wurden ein Salz mit der Zusammensetzung  $\text{YJO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und zwei weitere Salze hergestellt, die er als  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  und  $3 \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  formuliert. Die Perjodate wurden durch Reaktion von Yttriumnitrat und Perjodsäure hergestellt, fallweise gelangte anstelle von Nitrat Yttriumacetat zur Anwendung. Von den Autoren Sahney, Aggarwal und Singh<sup>2</sup> wurden durch Reaktion der  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6$ -Lösung in verdünnter Salpetersäure mit einer Yttriumnitratlösung das Perjodat  $\text{YJO}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  gewonnen und dessen magnetische Messungen durchgeführt. Das Lanthanperjodat wurde auch von Cleve<sup>3</sup> erwähnt und als  $\text{LaJO}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  formuliert. Bei dieser Verbindung wurde später die magnetische Suszeptibilität gemessen<sup>4,5</sup>. In der ältesten Literatur wird Didymperjodat  $\text{DiJO}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  erwähnt<sup>6</sup>; eine ähnliche Verbindung wurde jedoch bisher aus keinem der entsprechenden Elemente hergestellt. Die Angaben über Samariumperjodat betreffen wiederum nur die Herstellung; es wurde die Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{SmJO}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  gewonnen<sup>7</sup>. Hinsichtlich der Kristall- und Molekülstruktur von Perjodaten gleichen Typs ist bisher nur sehr wenig bekannt. Mit der Molekülstruktur beschäftigte sich Siebert<sup>8,9</sup>, seine Ergebnisse dienen als Grundlage für die Interpretierung der Infrarotspektren.

\* LXXV. Mitteilung; diese Zeitschrift 36, 3853 (1971).

## EXPERIMENTELLER TEIL

## Chemikalien und Analysen

Die Pentahydrogenperjodsäure wurde nach Braedli<sup>10</sup> hergestellt und ihre Reinheit wurde analytisch und spektral kontrolliert. Es wurden folgende Metalloxide herangezogen:  $Y_2O_3$ , rein (Sojuzchimexport, Moskau),  $Nd_2O_3$ , 95%ig und  $Sm_2O_3$ , rein (Lachema, Brno). Lanthannitrat,  $La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ , rein (Sojuzchimexport, Moskau) und Europiumchlorid,  $EuCl_3 \cdot n H_2O$  (Lachema, Brno). Die übrigen, laufend erhältlichen Chemikalien waren analysenreine Präparate. Der Gehalt an Yttrium, Lanthan, Neodym, Samarium und Europium wurde gravimetrisch durch Ausscheiden des hydratisierten Oxids und nachfolgendes Glühen zu  $Me_2O_3$  ermittelt.

Jod wurde auf Grund des Volhardschen Verfahrens nach vorangegangener Reduktion des Perjodats zu Jodid mittels Sulfit im sauren Medium, der Aktivsauerstoff durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt. Der Wassergehalt wurde aus der Differenz zu 100% ermittelt und mit der Abnahme bei der Dehydratation verglichen. Bei den angeführten Analysenergebnissen handelt es sich stets um den Mittelwert von wenigstens zwei Bestimmungen.

TABELLE I

Zusammensetzung der hergestellten Perjodate  $MeH_2JO_6 \cdot nH_2O$ 

Perjodat	Gefunden/Berechnet				Verhältnis Me : J : $H_2O$
	% Me	% J	% $O_{akt}$	% $H_2O$	
$YH_2JO_6 \cdot 5 H_2O^a$	21,72	31,30	13,79	27,25	1 : 1,01 : 6,19
	22,01	31,42	13,86	26,74	1 : 1 : 6
$LaH_2JO_6 \cdot 5 H_2O^a$	29,20	27,12	12,01	25,31	1 : 1,05 : 6,7
	29,95	27,34	11,61	25,44	1 : 1 : 6
$NdH_2JO_6 \cdot 9 H_2O^b$	26,69	23,48	10,36	33,79	1 : 1,14 : 10,6
	27,16	23,86	10,54	33,89	1 : 1 : 10
$SmH_2JO_6 \cdot 5 H_2O^a$	31,98	27,03	12,18	23,56	1 : 1,00 : 6,15
	32,31	27,27	12,04	23,21	1 : 1 : 6
$EuH_2JO_6 \cdot 13 H_2O^a$	23,79	21,19	9,35	41,66	1 : 1,07 : 14,68
	24,88	20,77	9,76	40,42	1 : 1 : 14

<sup>a</sup> Weiß, <sup>b</sup> hellviolett.

## Apparate

Die Infrarotspektren wurden mit Hilfe des Spektrometers, Marke Perkin-Elmer 325 (BRD) in KBr-Tablette im Bereich von  $200-4000 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Zu Kontrollzwecken wurden

TABELLE II

Infrarotspektren der Perjodate (Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ )

Perjodat	$\delta(\text{OJO})$ Gittervibration	$\nu(\text{Me—O})$	$\nu(\text{J—O(H)})$	$\nu(\text{JO})$	$\delta(\text{JOH})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{OH})$ H-Brücke	$\nu(\text{OH})$
$\text{YH}_2\text{JO}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	230 schw	365 m	630 st	760 st	1 035 m	1 620 st	2 400 Sch	3 400 b
	268 schw	405 st	680 st	810 Sch	1 080 Sch			
	280 schw	455 st	735 Sch, schw		1 140 Sch			
		555 st			1 305 st			
		585 st			1 500 st			
$\text{LaH}_2\text{JO}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	228 schw	360 s	670 st	789 st	1 045 m	1 608 st	2 280 m	3 400 b
	255 schw	382 sh	702 st	817 st	1 080 Sch		2 380 m	
	268 Sch	395 sh	736 st		1 118 schw		2 800 Sch, b	
	280 schw	450 s			1 140 Sch			
	290 Sch	395 s			1 250 st			
		552 m			1 355 sst			
		582 s			1 410 sst			
$\text{NdH}_2\text{JO}_6 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	225 m	350 m	620 schw	760 st	1 035 st	1 620 st	2 280 m	3 400 b
		372 m	630 schw	788 st	1 080 st		2 380 m	
		447 st	660 schw	810 Sch, schw	1 105 st		2 800 Sch, b	
		520 Sch	670 schw	845 schw	1 140 st			
		560 Sch	710 st 730 Sch		1 230 Sch 1 320 sst 1 460 sst			
$\text{SmH}_2\text{JO}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	235 schw	358 m	620 st	770 st	1 035 st	1 620 st	2 280 Sch	3 350 b
	255 schw	379 m	660 Sch	790 st	1 118 Sch		2 380 m	
	270 sch	455 m	730 Sch	810 schw	1 170 Sch		2 800 b, Sch	

530 Sch	822 schw	1 225 Sch					
560 Sch		1 320 sst					
		1 465 sst					
$\text{EuH}_2\text{JO}_6 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$	220 Sch	325 ssschw	615 m	765 st	1 032 m	1 620 st	2 280 m
	245 schw	340 Sch	670 ssschw	790 m	1 080 ssschw		2 400 Sch, b
	280 schw	360 Sch	738 m	810 m	1 112 schw		
	300 schw	390 schw		830 m	1 330 st		
		460 Sch		842 m	1 465 st		
		560 b					

sschw = sehr schwach, schw = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter, b = breit.

TABELLE III

Analysen einiger Produkte der thermischen Zersetzung

Perjodat	Gefunden/Berechnet		
	% Me	% J	% $\text{H}_2\text{O}$
$\text{YH}_2\text{JO}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	22,91	33,08	14,61
	23,04	32,89	14,51
$\text{LaH}_2\text{JO}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	32,64	30,15	13,52
	33,25	30,37	13,40
$\text{EuH}_2\text{JO}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	35,04	29,56	13,11
	35,27	29,45	13,00
			16,29
			16,71

auch die Spektralaufzeichnungen in Nujolsuspension durchgeführt und mit den in der KBr-Tablette gewonnenen Spektren verglichen. Die Spektren waren, wenn man von der für die Nujol-technik charakteristischen Vibration absieht, identisch, mit Ausnahme einer kleinen Hintergrunderhöhung, die möglicherweise durch Freiwerden einer geringfügigen Brommenge verursacht wurde. Die röntgenographischen Messungen wurden mittels der Debye-Scherrerschen Methode mit Hilfe des japanischen Apparats „Rigaku Denki“ mit automatischer Aufzeichnung ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ ) durchgeführt. Die thermischen Zersetzungen wurden unter Zuhilfenahme des Derivatographs (Budapest) untersucht. Die niedrigeren Hydrate der hergestellten Verbindungen wurden durch Zersetzungen bei konstanten Temperaturen stets bis zur Gewichtskonstanz gewonnen.

#### Perjodatherstellung

Die Metalloxyde und das Europiumchlorid wurden auf übliche Weise in die entsprechenden Nitrate übergeführt, Lanthannitrat kam ohne Vorbehandlung zur Anwendung. Die Metallnitratlösung wurde mit der stöchiometrischen Pentahydrogenperjodsäuremenge in der Lösung gemischt. Die Perjodatniederschläge schieden sich nach Erhitzen am Wasserbad aus, nach der Isolierung wurden sie an der Luft getrocknet und im Exsikkator über Natriumhydroxid vorsichtig einer Nachtrocknung unterzogen. Die hergestellten Verbindungen weisen die Allgemeinformel  $\text{MeH}_2\text{JO}_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  auf, sie sind in Wasser und Alkalihydroxiden unlöslich, in verdünnten Säuren löslich. Die Analysenergebnisse und die Zusammensetzung der Präparate sind in Tabelle I angeführt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### Infrarotspektren

Die Perjodatspektren sind verhältnismäßig kompliziert und ihre Interpretierung ist, da die Anionenstruktur der hergestellten Verbindungen nicht genau bekannt ist, mit Schwierigkeiten verbunden. Bei der Interpretierung wurden die Ergebnisse der Siebertschen Arbeiten<sup>8,9</sup> mit Rücksicht darauf herangezogen, daß diese Ergebnisse durch Untersuchung der Alkalimetallperjodatspektren gewonnen wurden.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Perjodaten handelt es sich um den Typ  $\text{MeH}_2\text{JO}_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , bzw.  $\text{MeJO}_5 \cdot (n + 1) \text{H}_2\text{O}$ . Für diesen Typ existiert in den die Spektren behandelnden Arbeiten keine Analogie. Lediglich Lithiumperjodat,  $\text{Li}_3\text{JO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (siehe<sup>7</sup>) könnte zum Vergleich herangezogen werden. In seinem Spektrum wurden nur folgende Banden gefunden:  $\nu_{\text{JO}} = 758 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 1620 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{OH}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ . Da die Banden der JOH-Deformationsvibrationen, die im Bereich von  $1000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  erwartet werden, fehlten, wurde der Schluß gezogen, daß es sich bei diesem Perjodat entgegen aller Wahrscheinlichkeit um die Zusammensetzung  $\text{Li}_3\text{JO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und nicht um  $\text{Li}_3\text{H}_2\text{JO}_6$  handelt.

Die Spektren der hergestellten Perjodate sind übersichtlich in Tabelle II angeführt. Offensichtlich zeigen sich in den Spektren zwei markante Banden im Bereich  $1320 \text{ cm}^{-1}$  und  $1470 \text{ cm}^{-1}$ . Zweifelsohne gehören diese Banden zu den JOH-Deforma-

tionsvibrationen und es existieren also im Perjodatmolekül zwei starke JOH-Bindungen. Im Bereich von  $1030-1270\text{ cm}^{-1}$  findet sich eine Reihe von wenig intensiven Banden, die wiederum den Deformationsvibrationen der JOH-Bindung angehören. Daher dürfte es sich bei den Anionen der untersuchten Verbindungen eher um das Anion  $\text{H}_2\text{JO}_6^{3-}$  als um  $\text{JO}_3^-$  handeln.

Im Bereich  $1620\text{ cm}^{-1}$  zeigen sich Banden der Deformationsvibrationen des Kristallwassers, das sich auch bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  durch OH-Valenzvibrationen äußert. In den Bereich um  $2240, 2380$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$  finden sich bei allen Perjodaten schwache und mittlere, breite Absorptionsbanden, die den OH-Valenzvibrationen der kürzeren Wasserstoffbrücken zugesprochen werden können.

Im Bereich von  $200-1000\text{ cm}^{-1}$  findet sich eine größere Menge von Banden, in denen eine Orientierung nur mit Schwierigkeiten möglich ist. Für die Metall-Sauerstoff-Vibrationen, die in den annähernd gleichen Bereichen wie bei den Jodaten und Oxiden erwartet werden können<sup>11</sup>, lassen sich stets zumindest zwei entsprechende Banden finden, die sich jedoch nach der Dehydratation zum wasserfreien Salz offensichtlich im Hintergrund verlieren und an ihrer Stelle bleibt ein schulterförmiger Bug.

Die Absorptionsbanden im Bereich von  $760-850\text{ cm}^{-1}$  gehören den JO-Valenzvibrationen und die Banden im Bereich von  $600-700\text{ cm}^{-1}$  den JO-(H)-Valenzvibrationen an; die Absorption bei  $725-740\text{ cm}^{-1}$  liegt im Grenzgebiet der erwähnten Vibrationsarten, so daß ihre Zuordnung ungewiß ist. Die Beordnung zu den charakteristischen Anionenbewegungen ist im Prinzip annähernd genau und seine Exaktheit könnte lediglich auf Grund der Distributionsberechnung der potentiellen Vibrationsenergie entlang der eingeführten Koordinaten bestimmt werden.

Die bei den kleineren Frequenzen liegenden Banden gehören zu den OJO—, ggf. J—O(H)-Deformationsvibrationen und zu den durch Gitterinteraktionen komplizierten Valenzvibrationen der Metall-Sauerstoffbindungen. Sämtliche hier untersuchten Perchlorate sind kristallinisch und die Interaktionen im Gitter haben auch Spalten der zu den Perjodatanionvibrationen gehörenden Absorptionsbanden zur Folge. Die Spektren der wasserfreien und der kleine Hydratwassermengen enthaltenden Perjodate sind merklich einfacher. Es finden sich dort lediglich zwei breite intensive Banden, und zwar das eine im Bereich von  $320\text{ cm}^{-1}$ , das beim wasserfreien Yttriumperjodat gespalten ist, und das zweite bei  $760\text{ cm}^{-1}$ . Die kleine Wassermengen enthaltenden Perjodate weisen noch unausgeprägte Banden im Bereich von  $1250$  und  $1450\text{ cm}^{-1}$  auf.

### *Thermische Zersetzungen*

Die thermische Perjodatzersetzung zeigt einen verhältnismäßig einfachen Verlauf; (Abb. 1–5); außer niedrigeren Hydraten entstehen bereits keine weiteren Zwischenprodukte mehr. Die markanten endothermischen Effekte auf den DTA-Kurven, die

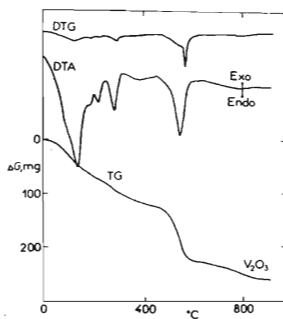


ABB. 1

Thermische Zersetzung von  $\text{YH}_2\text{JO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
Einwaage 350,3 mg.

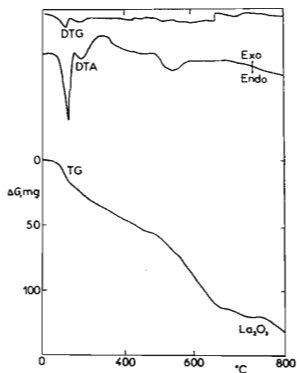


ABB. 2

Thermische Zersetzung von  $\text{LaH}_2\text{JO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
Einwaage 214,4 mg.

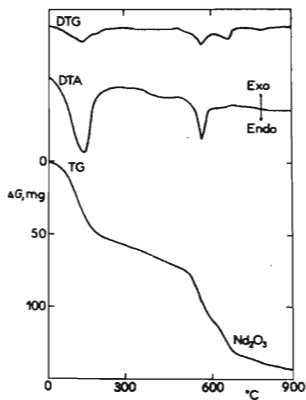


ABB. 3

Thermische Zersetzung von  $\text{NdH}_2\text{JO}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   
Einwaage 137,7 mg.

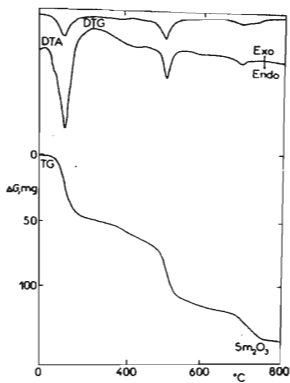


ABB. 4

Thermische Zersetzung von  $\text{SmH}_2\text{JO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
Einwaage 211,2 mg.

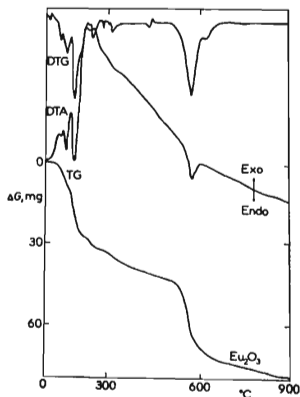
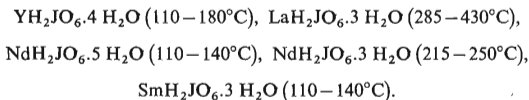


ABB. 5

Thermische Zersetzung von  $\text{EuH}_2\text{JO}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$   
 Einwaage 109,4 mg.

der Dehydratation angehören, äußerten sich auf den TG-Kurven durch keine markante Gewichtsabnahme. Die niedrigeren Hydrate wurden durch stationäre Zersetzung gewonnen und ihre Zahl beim Yttrium- und Europiumperjodat ist niedriger als die Zahl der endothermen, der Dehydratation angehörenden Effekte. Die Dehydratation durchläuft unter sukzessivem Freiwerden der Wassermoleküle; dies entspricht mehreren endothermen Effekten. Dem einzigen beständigen Hydrat beim Yttriumperjodat entspricht der erste markanteste, beim Europiumperjodat wahrscheinlich der dritte Endoeffekt. Die übrigen Endoeffekte sind mit der Existenz beständiger, niedriger Hydrate nicht verbunden.

Durch stationäre Zersetzung wurde die Existenz folgender Verbindungen festgestellt:



Europiumperjodat setzte Wasser kontinuierlich, aber langsam in Freiheit, so daß es bei einer über  $110^\circ\text{C}$  liegenden Temperatur noch dauernd 10 Moleküle Wasser auf eine  $\text{EuJO}_5$ -Formeleinheit enthielt. Kontinuierlich setzte es 8 Moleküle Wasser in Freiheit, so daß im Bereich von  $340-410^\circ\text{C}$  das Trihydrat  $\text{EuH}_2\text{JO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  existiert.



Wasserfreie Perjodate haben die Allgemeinzusammensetzung  $\text{MeJO}_5$ . Sie zersetzen sich zu Jod, Sauerstoff und Oxid des entsprechenden Metalls; dies äußert sich auf der DTA-Kurve durch einen markanten endothermen Effekt bei Temperaturen um  $500^\circ\text{C}$ . Die Gewichtsabnahmen standen in guter Übereinstimmung mit den berechneten theoretischen Werten und die Zusammensetzung der Zwischenprodukte der thermischen Zersetzungen wurde auch analytisch festgestellt (Tab. III).

Wie durch Auswertung der Debye-Scherrerschen Bilder festgestellt wurde, gehören die Perjodate keinem gleichen Strukturtyp an.

*Abschließend sprechen wir Dr. J. Rosický und Herrn J. Novák, Karlsuniversität, Prag, für die Aufzeichnungen der thermischen Zersetzungen unseren Dank aus.*

#### LITERATUR

1. Cleve P. T.: Bull. Soc. Chim. Belges [2], 21, 244 (1874).
2. Sahney R. C., Aggarwal S. L., Singh M.: J. Indian Chem. Soc. 24, 193 (1947).
3. Cleve P. T.: Bull. Soc. Chim. (Belges) [2], 21, 196 (1874).
4. Sahney R. C., Aggarwal S. L., Singh M.: J. Indian Chem. Soc. 23, 177 (1946).
5. Sahney R. C., Aggarwal S. L.: J. Indian Chem. Soc. 24, 193 (1947).
6. Cleve P. T.: Bull. Soc. Chim. (Belges) [2], 21, 246 (1874).
7. *Gmelin-Krauts Handbuch der Anorganischen Chemie*, Bd. 39, 7. Aufl. Heidelberg 1932.
8. Siebert H.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 303, 162 (1960).
9. Siebert H.: Fortschr. Chem. Forsch. 8 (3), 470 (1967).
10. Braedli U.: Pat. BDR I, 111 (1961).
11. Hájek B., Hradilová J.: J. Less-Common Metals 23, 217 (1971).

Übersetzt von K. Grundfest.