

**BEITRAG ZUR INFRAROTSPEKTROSKOPIE
SAUERSTOFFHALTIGER JODVERBINDUNGEN**

M. DRÁTOVSKÝ, V. KOŽÍŠEK und B. STRAUCH

*Institut für anorganische Chemie,
Karlsuniversität, Prag 2**Prof. Dr. S. Škramovský zum 70. Geburtstag gewidmet.*

Eingegangen am 18. Januar 1971

Es wurden die Infrarotspektren der Perjodatreihe, namentlich der Alkalimetall- und Erdalkalimetallperjodate mit der Zusammensetzung $2 M_2^I O \cdot J_2 O_7 \cdot n H_2 O$ und $2 Me^{II} O \cdot J_2 O_7 \cdot n H_2 O$ untersucht; einige von ihnen wurden deuterisiert. Aus diesen Spektren und ihrem Vergleich mit den Angaben anderer Autoren wurde die Konstitution einiger untersuchter Perjodate vorgeschlagen. Außerdem wurden die Spektren der aus ihrer thermischen Zersetzung entstandenen Produkte, die auf Grund ihrer Zusammensetzung Substanzen mit Jod in der Oxydationsstufe sechs entsprechen, untersucht. Zu Vergleichszwecken wurden auch die Spektren der entsprechenden Jodate gemessen.

Die Orthoperjodsäure $H_5 J O_6$ ist eine mittelstarke fünfbasische Säure, die fähig ist, mit Metalloxiden mehrere Reihen von ein- und mehrkernige Anionen enthaltenden Salzen zu bilden: Aus diesem Grund ist die Konstitution der Perjodate in vielen Fällen kompliziert und kann allein aus der analytischen Zusammensetzung nicht geschätzt werden. Außer einigen Röntgenstrukturarbeiten, die sich mit der Struktur komplizierterer Perjodate beschäftigten¹⁻⁴, wurde die Konstitution der Perjodatanionen aus ihren Infrarotspektren vorgeschlagen. So wurden einige Typen von Perjodatanionen im festen Zustand, beispielsweise JO_4^- , $H_3 JO_6^{2-}$, $H_2 J_2 O_{10}^{4-}$, $J_2 O_9^{4-}$ klassifiziert⁵. Aus den Ergebnissen der Infrarotspektren wurde die früher verwendete Formulierung einer ganzen Reihe von Perjodaten geändert. In den Infrarotspektren der sauerstoffhaltigen Jodverbindungen sind die den J—O-, J—O—H- und O—H-Schwingungen zugeordneten Absorptionsbanden in Tabelle I angeführt.

Die von uns untersuchten Spektren der Perjodate der Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe wurden auf Grund der oben angeführten Schwingungen interpretiert. Damit schließt unsere Arbeit namentlich an die die Struktur der Orthoperjodsäure und der Alkalimetallperjodate behandelnde Siebertsche Arbeit an^{2,5,6-9}. Analog wurden von uns die Infrarotspektren der Produkte der thermischen Zersetzung dieser Perjodate und die Infrarotspektren der ihnen entsprechenden Jodate als mögliche Komponenten dieser Zerfallsprodukte interpretiert. Außerdem wurden zu Vergleichszwecken die Angaben über die Infrarotspektren des Jodpentoxids und

TABELLE I
Absorptionsbanden in den Perjodaten und Jodaten

Charakter der Schwingung	Wellenzahl, cm^{-1}
Valenzschwingung (JO) in JO_4^-	790, 850 (siehe ⁵)
Alle übrigen Perjodate	550— 800 (siehe ⁵)
Deformationsschwingungen O—J—O	260— 500 (siehe ⁵)
O—H-Valenzschwingungen bei längeren H-Brücken	3 100—3 400 (siehe ⁵)
Bei kürzeren H-Brücken	2 200—2 400 (siehe ⁵)
	2 700—2 900 (siehe ⁵)
J—OH-Deformationsschwingungen	1 070—1 310 (siehe ⁵)
(J—OH)-Torsionsschwingungen nur bei kürzeren H-Brücken	840— 950
Kristallwasser	1 600, 3 400 (siehe ⁵)
<hr/>	
J—O—J-Brückenschwingungen in den Jodaten	515— 645 (siehe ⁶)
	400— 460 (siehe ⁶)

TABELLE II

Übersicht über die sauerstoffhaltigen Jodverbindungen

Die Formeln der Verbindungen sind mit Bezug auf die Oxide geschrieben, und zwar mit Rücksicht darauf, daß die Konstitution der meisten von ihnen bisher nicht bekannt ist.

Perjodate	die Zersetzungsprodukte der Perjodate und die Zersetzungstemperaturen, °C	Jodate	Literatur
2 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{JO}_3$ 200	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_5$	7, 16
2 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{JO}_3$ 210	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_5$	7, 13, 15
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$		$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_5$	7
2 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$			7
2 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$			7
2 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 9 \text{D}_2\text{O}$			—
3 $\text{BeO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	3 $\text{BeO} \cdot 2 \text{JO}_3 \cdot 3,8 \text{H}_2\text{O}$ 180	$\text{BeO} \cdot \text{J}_2\text{O}_5$	17, 22
2 $\text{MgO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgO} \cdot \text{JO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ 220	$\text{MgO} \cdot \text{J}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	20, 22
2 $\text{MgO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 11 \text{D}_2\text{O}$			—
2 $\text{CaO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO} \cdot \text{JO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 220	$\text{CaO} \cdot \text{J}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	14, 22
2 $\text{CaO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 9 \text{D}_2\text{O}$			—
2 $\text{BaO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	$\text{BaO} \cdot \text{JO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 220	$\text{BaO} \cdot \text{J}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	18, 22
2 $\text{PbO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO} \cdot \text{JO}_3$ 220	$\text{PbO} \cdot \text{J}_2\text{O}_5$	19

der Jodate^{6,10-12} herangezogen. Für die spektroskopische Untersuchung wurden solche Perjodate gewählt, die bei der thermischen Zersetzung Produkte von der analytischen Zusammensetzung $M_2^IJO_4$, bzw. $M^{II}JO_4$ mit der durchschnittlichen Oxydationsstufe des Jods +6 geben¹³⁻²², und außerdem wurden einige Kaliumperjodate zum Vergleich des Charakters der Spektren mit den Literaturangaben⁵ herangezogen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate

Es wurden sauerstoffhaltige Jodverbindungen hergestellt und spektroskopisch untersucht (Tab. II). Sämtliche angeführten Substanzen, mit Ausnahme der deuterisierten, wurden mittels des in den Arbeiten^{7,13-22} beschriebenen Verfahrens hergestellt und analysiert. Zwecks verlässlicher Zuordnung der O—O- und J—O—H-Gruppen wurden die deuterisierten Präparate $2 K_2O \cdot J_2O_7 \cdot 9 D_2O$, $2 MgO \cdot J_2O_7 \cdot 13 D_2(H_2)O$ und $2 CaO \cdot J_2O_7 \cdot 9 D_2O$ hergestellt. Das deuterisierte Kaliumperjodat wurde durch Rekristallisation des wasserfreien Salzes aus schwerem Wasser gewonnen. Desweiteren wurde der Versuch der Deuterisierung von Lithium-, Magnesium- und Calciumperjodat durch deren Verdampfen mit schwerem Wasser durchgeführt. Es gelang jedoch, und auch dies nur teilweise, lediglich das Perjodat $2 MgO \cdot J_2O_7 \cdot 13 H_2(D_2)O$ zu deuterisieren, und zwar offensichtlich deshalb, weil die übrigen angeführten Perjodate für diese Art der Deuterisierung zu wenig wasserlöslich sind. Vor dem Abdampfen dieser Perjodate mit schwerem Wasser wurde durch einen analogen Versuch mit normalem Wasser nachgeprüft, ob bei ihrem Abdampfen nicht Hydrolyse des Präparates erfolgt. Das deuterisierte Calciumperjodat wurde dann aus wasserfreiem Calciumchlorid und Natriummetaperjodat durch ihre Doppelzersetzung in schwerem Wasser herauspräpariert. Die Lösung über dem Bodensatz wies einen pH-Wert von 3,5 auf.

Die Spektren wurden an den Spektrophotometern UR 10 und UR 20 (Zeiss, Jena), die die Messungen im Gesamtbereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} unter Verwendung von KBr-, NaCl- und LiF-Prismen gestatteten, registriert. Die Substanzen wurden mittels Nujoltechnik suspendiert; weil jedoch die Nujol-Absorptionsbanden nicht voll auskompensiert werden konnten, mußte eine andere ergänzende Methode gesucht werden. Die Methode der KBr-Fenster konnte wegen der Gefahr von Austauschreaktionen nicht herangezogen werden. Daher wurde vorteilhafter eine dünne Schicht der feinzerriebenen, in Chloroform suspendierten Probe auf ein Kaliumbromidplättchen aufgetragen. Im Vergleich mit unter Zuhilfenahme der Nujolmethode gewonnenen Spektren sind die Spektren der aufgetragenen pulverförmigen Proben von schlechter Qualität und ihre Absorptionsmaxima und Aufspaltungen sind häufig weniger markant. Beim Beryllium-, Magnesium-, Calcium- und Bariumperjodat wurden gleichfalls Spektren im Bereich von $200-450 \text{ cm}^{-1}$ am Gitter-Spektrometer "Perkin-Elmer 225" in einer CsJ-Küvette in Nujol verzeichnet.

ERGEBNISSE

Die Perjodatspektren sind in Tabelle III und Abb. 1 angeführt.


Das Lithiumperjodat, $2 Li_2O \cdot J_2O_7 \cdot 3 H_2O$ wird durch den J—O-Valenzschwingungen zugeordnete Absorptionsmaxima im Bereich von $665-760 \text{ cm}^{-1}$ und durch den J—O—H-Deformationsschwingungen zugeordnete Absorptionsmaxima bei 855 und

1275 cm^{-1} charakterisiert. Die Absorptionsmaxima im Bereich der H_2O -Deformationsschwingungen und über 3000 cm^{-1} deuten zufolge ihrer geringen Intensität nicht auf die Gegenwart von Kristallwasser hin. Die Absorption bei 2400 cm^{-1} und 2780 cm^{-1} weisen auf die Gegenwart starker Wasserstoffbrücken hin. Unser Spektrum unterscheidet sich in der Lage der Absorptionsmaxima der J—O-Valenzschwingungen etwas von den Siebertschen Angaben⁷; er führt auch keine Absorptionen im Bereich der niedrigeren Wellenzahlen (unter 650 cm^{-1}) an.

Die Spektren des Natriumperjodats, $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, stehen in ziemlich guter Übereinstimmung mit den Siebertschen Angaben²³. Vom angeführten Lithiumperjodat mit analoger Zusammensetzung unterscheidet es sich durch die Absorptionsmaxima bei 595 cm^{-1} und 620 cm^{-1} , die beim Lithiumsalz fehlen. Auch die die J—O—H-Deformationsschwingungen charakterisierenden Lagen und Zahl der Maxima unterscheiden sich einigermaßen von dem früher erwähnten Lithiumsalz.

Kaliumperjodat, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$ weist ein mit den Siebertschen Angaben gut übereinstimmendes Spektrum auf und entspricht dem Metaperjodat KJO_4 mit tetraedrischer Anordnung der Sauerstoffatome um das Jod-Zentralatom⁵; sein Spektrum ist als Beispiel der tetraedrischen JO_4^- -Anordnung angeführt.

Das hydratisierte Perjodat, $2 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, hat im Bereich unter 600 cm^{-1} vier intensive, gut separierte Maxima bei 405, 471, 545 und 600 cm^{-1} , die zu den J—O—J-Brückenschwingungen⁶ zugeordnet wurden. Das Spektrum dieses Salzes stimmt mit den Siebertschen Angaben²³ gut überein. In Übereinstimmung mit den Literaturangaben^{6,10} für die Anhydrojodsäure wird durch die Absorption im Bereich

von 400–600 cm^{-1} die Existenz der -Brücken nachgewiesen. Die markante

Spaltung des Absorptionsbands bei 730 cm^{-1} und 750 cm^{-1} der J—O-Valenzschwingungen deutet wahrscheinlich auf die gleichzeitige Gegenwart von J—O-Bindungen mit verschiedener Bindungsordnung hin. Das Spektrum des deuterisierten Salzes zeigt einerseits Vermehrung der Maxima im Bereich von 450–600 cm^{-1} , die sich schwerlich eindeutig erklären läßt (J—O—H-Deformationsschwingungen, Schwingungen der deuterisierten Wassermoleküle, bzw. der O—H-Gruppen), andererseits die Absorptionsverschiebung von 1265 cm^{-1} nach 940 cm^{-1} . Durch diese Verschiebung beim deuterisierten Präparat wird die Berechtigung der Zuordnung der Maxima im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1} zu den J—O—H-Deformationsschwingungen bestätigt und steht in guter Übereinstimmung mit der berechneten isotopischen Verschiebung. Die Absorption bei 1210 cm^{-1} gehört den D_2O -Deformationsschwingungen an.

Das dehydratisierte Perjodat, $2 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$, weist ein einfacheres Spektrum als das des hydratisierten Salzes mit Änderungen namentlich im Bereich unter 600 cm^{-1} auf. In diesem Bereich finden sich lediglich zwei sehr intensive Absorptionsmaxima bei 450 cm^{-1} und 578 cm^{-1} , die analog wie beim Jodpentoxid⁶ den Deformations-

und Valenzschwingungen der J—O—J-Brücken zugesprochen werden können. Die kleine Anzahl von Banden und die Einfachheit des Spektrums entspricht der Struktur des Diperjodations mit drei Sauerstoffbrücken der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P6_3/mmc$ (siehe²).

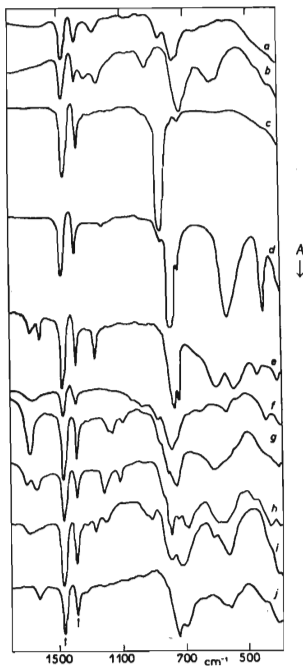


ABB. 1

Infrarotspektren der Perjodate

a $\text{LiO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, b $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$,
 c $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$, d $2 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$, e $2 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, f $3 \text{BeO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, g $2 \text{MgO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$, h $2 \text{CaO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, i $2 \text{BaO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, j $2 \text{PbO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; ↑ Nujol-Absorptionsbanden.

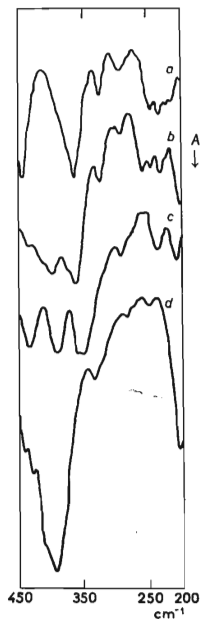


ABB. 2

Infrarotspektren der Perjodate im Bereich von 200–450 cm^{-1}

a $3 \text{BeO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, b $2 \text{MgO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$, c $2 \text{CaO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$,
 d $2 \text{BaO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Das Berylliumperjodat, $3 \text{BeO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, besitzt auf Grund der Absorptionen unter 600 cm^{-1} wahrscheinlich Brückenstruktur. Das Absorptionsband der J—O-Valenzschwingungen (720 cm^{-1} bis 870 cm^{-1}) ist im Vergleich mit den Spektren der Alkalimetallperjodate breiter. Die Gegenwart von J—O—H-Bindungen läßt sich nicht eindeutig nachweisen.

Die Perjodate, $2 \text{MgO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{CaO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und $2 \text{BaO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ weisen dem Spektrum des hydratisierten Kaliumperjodats analoge Spektren auf, und zwar im für die J—O—J-Brücken begrenzten Bereich, in der Lage der Maxima der J—O-Valenzschwingungen und auch in der Gegenwart der den J—O—H-Deformationsschwingungen zugeordneten Absorptionen. Die Aufspaltungen und Lage der einzelnen Maxima im intensiven Band zwischen 700 – 800 cm^{-1} werden aller Wahrscheinlichkeit nach von der Art des Kations und von den Unterschieden im Kristallbau beeinflusst. Die Berechtigung der Zuordnung der J—O—H-Deformationsschwingungen zu den Absorptionsmaxima im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1} wurde wiederum durch die Spektren des deuterisierten Magnesium- und Calciumperjodats bestätigt. Kleine Änderungen im Spektrum der deuterisierten Salze wurden auch im Bereich von 500 – 600 cm^{-1} gefunden. Da eine völlige Deuterisierung der Verbindungen nicht gelang, ist eine Erklärung bezüglich der Vermehrung der Maxima in diesem Bereich schwierig. Die Lage der Absorptionsmaxima der J—O—H-Deformationsschwingungen (1000 – 1300 cm^{-1}) verschiebt sich in der Reihenfolge vom Magnesium- zum Bariumperjodat mäßig zu den höheren Werten hin. Im Bereich von 450 – 200 cm^{-1} (Abb. 2, Tab. III) finden sich in den Spektren dieser Perjodate Absorptionsbanden von Deformationsschwingungen der J—O—J-Brücken und O—J—O-Gruppen. Die Spektren des Magnesium- und Calciumperjodats sind in diesem Bereich ähnlich, die Spektren des Barium- und Berylliumperjodats unterscheiden sich hinsichtlich der Zahl und Intensität der Banden. Die Absorption bei 1650 cm^{-1} und über 3000 cm^{-1} weist darauf hin, daß nicht alles Wasser im Molekül in den J—O—H-Gruppen gebunden ist, daß es aber auch in Form von Kristallwasser zugegen ist. Die markanten Absorptionen bei 2300 – 2400 cm^{-1} und 2700 cm^{-1} deuten auf die Gegenwart kurzer Wasserstoffbrücken hin.

Blei(II)-perjodat, $2 \text{PbO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ erinnert durch seine den Brückenschwingungen zugeordneten Absorptionen im Bereich von 500 – 600 cm^{-1} eher an das Spektrum des wasserfreien Kaliumperjodats ($2 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$). Die Maxima im Bereich der J—O-Valenzschwingungen sind analog wie bei den vorhererwähnten Salzen der zweiwertigen Metalle, es fehlen markantere, den J—O—H-Deformationsschwingungen zugeordnete Maxima. Aus der Gegenwart des Bandes des Wassermoleküls kann nicht ausgeschlossen werden, daß alle drei Wassermoleküle in Form von Kristallwasser zugegen sind.

Die Jodatspektren wurden namentlich zum Vergleich mit den Spektren der entsprechenden Perjodate und der Produkte ihrer thermischen Zersetzung untersucht. Die von uns gewonnenen Ergebnisse stimmen mit den Literaturangaben²⁴ gut über-

TABALLE III
Spektren der Perjodate

2 Li ₂ O. .J ₂ O ₇ . .3 H ₂ O	2 Na ₂ O. .J ₂ O ₇ . .3 H ₂ O	K ₂ O.J ₂ O ₇	2 K ₂ O.J ₂ O ₇	2 K ₂ O. .J ₂ O ₇ . .9 H ₂ O	2 K ₂ O. .J ₂ O ₇ . .9 D ₂ O	3 BeO. .J ₂ O ₇ . .12 H ₂ O
						216 s, sch 236 m 248 m 295 s 323 s
405 st, d 450 st, d, b	405 sst 430 st 470 m		450 sst	405 m 470 m	405 sst 450 st 470 st	345 s, sch 364 st 390 sch 445 m
625 s, sch	595 st 620 st		578 sst	545 st 600 st 660 ss, sch	535 st 555 st 565 st 595 st, b	535 ss 570 m 655 s
665 ss 730 sh, st 760 sst, b	725 sst	855 sst	750 m, sch 790 sst 850 s, sch	730 sst 755 sst 770 sst, sch	730 st 755 sst 765 sst, sch	720 m, sch 745 st, sch 785 sst
855 s 1 270 m	945 m 1 250 st 1 325 st			1 265 st	940 s 1 210 ss δ-D ₂ O 1 265 m	870 m 970 s, sch 1 030 s, sch
1 635 s, b				1 615 s 1 670 m	1 610 ss 1 650 s	1 655 b
2 400 s, d 2 780 s, d	2 390 m, d 2 700 s, d		2 370 ss 2 425 s 2 530 ss	2 130 ss 2 475 ss	2 520 st 2 565 st	2 300 s, b
3 380 ss, d	3 370 ss, d			3 250 m, sch 3 400 sst, d 3 500 st, sch, b 3 540 st, sch 3 575 st, sch	3 250 m, sch 3 410 sst 3 470 sst 3 570 st, sch	3 100—3 500 st, b

TABELLE III
(Fortsetzung)

2 MgO. .J ₂ O ₇ . .11 H ₂ O	2 MgO. .J ₂ O ₇ . .11 D ₂ O	2 CaO. .J ₂ O ₇ . .9 H ₂ O	2 CaO. .J ₂ O ₇ . .9 D ₂ O	2 BaO. .J ₂ O ₇ . .9 H ₂ O	2 PbO. .J ₂ O ₇ . .3 H ₂ O	Zuordnung
205 m		210 s		203 m		
224 s, sch		235 s		250 ss		
233 s		275 s, sch		254 ss		
248 s		293 s		282 ss		δ-IO ₂
260 s		350 st		320 sch		resp.
293 ss		362 sch		334 s		δ-I—O—I
323 s	405 sst	390 st		394 sst		
362 st	505 m, b	432 st	450 sst	409 sch	410 st	
375 sch		485 m, sch		428 m	450 m, sch	
398 st				440 m		
410 sch						
435 st, sch						
560—580 m, sch, b	540 st 615 st	555 st 605 st	535 st 570 sst 580 sst	565 st 610 m	530 s, sch 565 m 575 m, sch	ν-I—O—I resp. ν-I—O
730 m, sch	710 st	685 sst	705 st	705 sst	695 st	ν-I—O
755 sst	755 sst	735 st	745 st	730 sst	750 sst	
805 st	810 m, sch	785 sst	780 sst	780 st		
855 m, sch		830 m, sch	835 m, sch			
1095 ss	870 m	1 115 s	875 m	900 s	1 215 ss	δ-I—OH
1 160 s	1 090 m	1 215 s	905 m	1 195 s	1 330 ss	resp.
1 180 s, sch	1 180 s		1 200 m	1 260 m		δ-I—O—D
1 675 st		1 635 m	1 230 m	1 660 s, b	1 625 s	δ-H ₂ O resp. δ-D ₂ O
	1 235 s 1 680 s					
2 320—2 400 s, b	2 270 s, b 2 520 s, d	1 690 s 2 340 m, d	1 740 m 2 355 st	2 220 sch 2 310—2 400 m, b		H-Brücken
2 700 m	2 950 s, d	2 730 s, d	2 420 st 2 470 st	2 730 s, d		
3 100 st, sch	3 400 s, d	3 150 st, b	2 520 m	3 250—3 370 st, b	3 150—3 500 s, b	ν-OH
3 200—3 400 st, b		3 250 st, b 3 350—3 420 st, d	2 605 m			
3 460 st		3 525 st				

Intensität: sst sehr stark, st stark, m mittelstark, s schwach, ss sehr schwach; b breites Band, d difuses Band sch. Schulter (Überlappung). Alle Werte sind in cm⁻¹ angegeben.

TABELLE IV
Spektren der bei der thermischen Perjodatzersetzung anfallenden Produkte
Verwendete Symbole siehe Tabelle III.

$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{JO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{JO}_3$	$3 \text{ BeO}\cdot 2 \text{ JO}_3\cdot 3,8 \text{ H}_2\text{O}$
410 st	405 st	400—450 m, b, d
490 ss	435—460 m, sch, b	580 m, b
540 ss	526 s	630 sch
580 s	560 s	790 sst, b
645 s	630 ss	1 080 s
748 st	680 s	1 135 sch
775—790 sst	730 st, sch	1 640 s
	745 sst	2 300—3 600 b
	765—780 sst	
	800 m, sch	

ein. Unterschiede in den Spektren wurden lediglich im Bereich von 400—600 cm^{-1} festgestellt, dessen Absorptionsbanden den gebremsten Rotationen der Wassermoleküle zugeordnet wurden. Einige dieser Abweichungen können mit der unterschiedlichen Hydratation der untersuchten Substanzen erklärt werden. In den Spektren der dehydratisierten Perjodate verschwanden diese Banden der gehemmten Wassermolekülrotationen, der übrige Spektrenteil bleibt jedoch ohne ausgeprägtere Änderungen.

Die Infrarotspektren der durch thermische Perjodatzersetzung entstehenden Produkte vom Typ M_2JO_4 und $\text{M}^{\text{II}}\text{JO}_4$ sind in Abb. 3 und in Tabelle IV angeführt.

Die ursprünglichen Perjodate im Bereich von 700—800 cm^{-1} charakterisierenden Absorptionen gehen bei diesen Substanzen in Banden über, die ihrer Form nach an die Absorptionsbanden der Jodate erinnern. Ihre Mitte stimmt mit den Jodatbanden überein, und zwar auch in solchen Fällen, in denen sich die Lage des Jodat- und Perjodatbands hinsichtlich seiner Lagen markanter unterscheidet. Die Bandenmitte zwischen 700—800 cm^{-1} verschiebt sich bei diesen Produkten mit steigender Atomzahl des Kations nach den niedrigeren Wellenzahlen hin. Bei den Produkten mit Natrium- und Lithiumkationen sind diese Banden deutlich gespalten. Die J—O—H-Schwingungen charakterisierenden Banden wurden nicht gefunden, und zwar auch bei solchen Produkten nicht, deren Wassergehalt sich im Spektrum durch dem Kristallwasser entsprechende Banden äußert. Lediglich beim Produkt mit dem Berylliumkation wurde eine Absorption mit der Mitte bei 1080 cm^{-1} gefunden, die nicht nur mit fallweisen J—O—H-Schwingungen, sondern auch mit

TABELLE IV
(Fortsetzung)

$\text{MgO} \cdot \text{JO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO} \cdot \text{JO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{BaO} \cdot \text{JO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO} \cdot \text{JO}_3$
410 st	400—470 st, d	400—440 st, b	400 st
430 sch	730—760 sst, sb	545 s, d	455 st
580 m	1 640 s	730—770 st, b	630—660 sch, b
730 st, sch	2 300—2 400 s, b	1 640 ss	730—750 sst, b
780 sst, b	2 700 m, b	2 300—2 400 s,	770 sch
1 640—1 660 s	3 100—3 500 m, b	2 600—2 700 s, b	
2 300—2 400 s, b		3 100—3 500 s, b	
2 600—2 800 m, b			
3 000—3 600 st, b			

durch kovalente Berylliumbindungen verursachten Schwingungen erklärt werden kann. Im Bereich von $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ wurden bei nachweisbar wasserfreien Produkten mit Lithium- und Natriumkationen (M_2JO_4) Absorptionsbanden gefunden, die von uns den Schwingungen der J—O—J-Brücken zugeordnet wurden. Auch bei Produkten mit Kationen der zweiwertigen Metalle können die Banden im Bereich von 500 bis 650 cm^{-1} dominant den J—O—J-Brückenschwingungen beigeordnet werden. Die Mehrzahl dieser Produkte enthält zwar Wasser, J—O—H-Schwingungen wurden jedoch bei ihnen nicht gefunden und auch die Intensität der Banden im erwähnten Bereich entspricht im Vergleich mit der Intensität der O—H-Valenzschwingungen nicht den Librationsschwingungen des Wassers.

DISKUSSION

In dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Infrarotspektroskopie solche Perjodate untersucht, bei deren thermischer Zersetzung Produkte vom Typ $\text{M}_2^{\text{I}}\text{JO}_4$ oder $\text{M}^{\text{II}}\text{JO}_4$, die Jod in durchschnittlicher Oxydationsstufe sechs enthalten¹³⁻²², entstehen. Es handelt sich um solche Perjodate, in denen das Atomverhältnis des einwertigen Metallkations zum Jodatatom $\text{M} : \text{J} = 2 : 1$ oder des zweiwertigen Metallkations zum Jodatatom $1 : 1$, bzw. beim Beryllium $\text{Be} : \text{J} = 3 : 2$, beträgt. Bei der spektroskopischen Untersuchung sollte festgestellt werden, ob der bestimmende Faktor bei den erwähnten thermischen Zersetzungen lediglich im Atomverhältnis des Metalls zum Jod oder auch in der Konstitution des Perjodatanions zu suchen ist, in die mittels der Infrarotspektroskopie Einblick genommen werden kann. Bemerkenswert ist

hiebei die Tatsache, daß Kaliumperjodat mit dem Verhältnis $K : J = 2 : 1$ zur Gänze dehydratisiert werden kann, und zwar ohne tiefere Zersetzung zum wasserfreien Salz $K_4J_2O_9$, durch dessen weitere Zersetzung ein Produkt mit formell sechswertigem Jod nicht entsteht, während die analogen Lithium- und Natriumperjodate sowie die Perjodate der zweiwertigen Metalle beim Dehydratisierungsversuch den Molekülsauerstoff in Freiheit setzen und Produkte mit der Zusammensetzung $M_2^IJO_4$, bzw. $M^{II}JO_4$ geben. Daher wurden zu Vergleichszwecken auch die Kaliumperjodatspektren untersucht, wiewohl deren Struktur verläßlich bekannt ist^{2,5}.

Die Struktur der übrigen untersuchten Perjodate ist bisher nicht bekannt; bekannt ist jedoch die Struktur des Magnesiumperjodats⁴ mit der Zusammensetzung $Mg \cdot (H_2O)_6 H_3JO_6$, das jedoch um zwei Moleküle Wasser mehr hat als das von uns untersuchte Magnesiumperjodat mit demselben Verhältnis $Mg : J$. Auf Grund unserer Erfahrungen ist unter Laboratoriumsbedingungen das niedrigere der angeführten Hydrate beständiger.

Lithiumperjodat mit der Zusammensetzung $2 Li_2O \cdot J_2O_7 \cdot 3 H_2O$ kann auf Grund der Spektralangaben als Dilithiumtrihydrogenhexoxojodat(VII) $Li_2H_3JO_6$ formuliert werden.

Natriumperjodat mit der Zusammensetzung $2 Na_2O \cdot J_2O_7 \cdot 3 H_2O$ hat ein von Dilithiumtrihydrogenhexoxojodat(VII), $Li_2H_3JO_6$, unterschiedliches Spektrum. Diese Substanz als Dinatriumtrihydrogenhexoxojodat(VII)²³, $Na_2H_3JO_6$, zu formulieren, ist daher nicht vollständig begründet. Da dieses Spektrum eine weit größere Analogie einerseits mit dem Spektrum des hydratisierten Kaliumperjodats, $K_4H_2J_2O_{10} \cdot 8 H_2O$, Tetrakaliumdihydrogendekaoxidijodat(VII)-oktohydrat, dessen Struktur bekannt ist⁵, andererseits mit den Spektren der Perjodate der zweiwertigen Metalle namentlich im Bereich von $500 - 650 \text{ cm}^{-1}$ aufweist, kann beim Natriumsalz die Struktur mit einem mehrkernigen Perjodatanion z.B. $Na_4H_2J_2O_{10} \cdot 2 H_2O$, nicht ausgeschlossen werden.

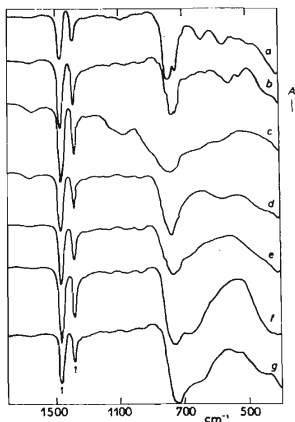


ABB. 3

Infrarotspektren der bei der thermischen Zersetzung der Perjodate anfallenden Produkte

a $LiO \cdot JO_3$, b $Na_2O \cdot JO_3$, c $3 BeO \cdot 2 JO_3 \cdot 3,8 H_2O$, d $MgO \cdot JO_3 \cdot 0,5 H_2O$, e $CaO \cdot JO_3 \cdot H_2O$, f $BaO \cdot JO_3 \cdot H_2O$, g $PbO \cdot JO_3$; ↑ Nujol-Absorptionsbanden.

Im Spektrum des Berylliumperjodats mit der Zusammensetzung $3 \text{BeO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ wurden die J—O—H-Bindungen nicht eindeutig nachgewiesen. Das Absorptionsband der J—O-Valenzschwingungen mit der Mitte bei 785 cm^{-1} ist jedoch im Vergleich mit den Spektren der übrigen Perjodate sehr breit und reicht mit seiner Absorption bis zu 1100 cm^{-1} . Es kann also nicht ausgeschlossen werden, daß die J—O—H-Absorptionen mit diesem Band überdeckt sind. Die Intensität des Absorptionsbands der Wasserdeformationsschwingungen ist im Vergleich mit den analogen Banden analog zu den hydratisierten Perjodaten verhältnismäßig niedrig, so daß die Gegenwart der J—O—H-Gruppen im Molekül dieser Substanz wahrscheinlich ist. Aus den Absorptionen unter 600 cm^{-1} kann auf die Brückenstruktur, beispielsweise des $\text{Be}_3(\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{11}) \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ geschlossen werden. Der unterschiedliche Charakter des Spektrums dieser Substanz gegenüber den Spektren der übrigen Perjodate kann einerseits mit ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung, andererseits mit der Kovalenz der Be—O-Bindung erklärt werden.

Aus den Spektren der Perjodate $2 \text{MgO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{CaO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{BaO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ kann geschlossen werden, daß in den Strukturen J—O—H-Gruppen, J—O—J-Brücken, kurze Wasserstoffbrücken und Kristallwasser zugegen sind und daß diesen Verbindungen die Formel mit Diperjodatanionen der allgemeinen Formel $\text{M}_2\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ zugesprochen werden kann. Beim Calciumsalz ist jedoch diese Formulierung im Widerspruch zur Isomorphie dieses Salzes mit Cadmiumperjodat von analoger Zusammensetzung ($\text{CdH}_3\text{JO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), das auf Grund der röntgenographischen Daten³ die Struktur des Hexoxoperjodats aufweisen sollte. Die Hexoxoperjodatstruktur wurde auf gleiche Weise beim Magnesiumperjodat⁴ $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{H}_3\text{JO}_6$ festgestellt, bei dem es sich jedoch um ein höheres Hydrat als das von uns untersuchte Magnesiumsalz handelt. Bei beiden angeführten Hexoxoperjodatstrukturen weisen die JO_6 -Oktaeder zufolge verschiedener Längen der J—O-Bindungen eine ziemlich verminderte Symmetrie auf. Beim Magnesiumperjodat entsprechen diese Atomabstände den in der $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ -Struktur ermittelten Werten mit drei J—O—J-Brücken². Auf Grund der Spektren des deuterisierten Magnesium- und Calciumperjodats gehören die Banden im Bereich von $500\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ den um vieles wahrscheinlicheren Schwingungen der J—O—J-Brücken als anderen Atomkonfigurationen mit gebundenem Wasserstoff an. Auf die Formulierung mit dem Diperjodatanion deutet auch die Analogie dieser Banden mit den Absorptionsbanden hin, die bei anderen sauerstoffhaltigen Jodverbindungen mit nachweisbar festgestellten Brückenstrukturen gefunden wurden^{2,5,6,25}.

Blei(II)-perjodat, $2 \text{PbO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, kann mit Rücksicht auf die Abwesenheit der J—O—H-Bindungen als Blei(II)-enneaoxidijodat(VII)-trihydrat $\text{PbJ}_2\text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit einer oder drei Sauerstoffbrücken formuliert werden.

Wie die Ergebnisse der Spektraluntersuchungen zeigen, weisen Perjodate, durch deren thermische Zersetzung Produkte mit einem Gehalt von formell sechswertigem

Jod entstehen, Anionen mit verschiedenem Strukturtyp auf, meistens jedoch vielkernige Anionen mit J—O—H-Gruppen.

Bis vor kurzem wurde als einer der Beweise der chemischen Individualität der Zersetzungsprodukte mit formell sechswertigem Jod deren Paramagnetismus angenommen, der dem Jod in der Oxydationsstufe sechs zugesprochen wurde¹³⁻²¹. Wie jedoch letzthin nachgewiesen wurde, wird der Paramagnetismus durch in diesen Produkten absorbierten Molekülsauerstoff verursacht²². Diese Tatsache gestattet, das Verhalten des Produkts $\text{BaJO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das in eine erstarrende, flüssige Alkalimetallnitratschmelze²¹ eingelegt wurde, zu erklären. Das Produkt nimmt unter diesen Bedingungen, offensichtlich durch den Einfluß des durch das Erstarren der Schmelze entstehenden hohen Drucks, eine ausgeprägte Struktur an, die wahrscheinlich eine hohe Symmetrie aufweist, da das röntgenographische Pulverspektrum der so verarbeiteten Substanz aus einer kleinen Zahl sehr intensiver und scharfer Linien zusammengesetzt ist. Diese Struktur vermag, namentlich bei niedrigen Temperaturen, eine große Menge Molekülsauerstoff zu absorbieren, der sich durch einen hohen Wert der paramagnetischen Suszeptibilität äußert. Bei atmosphärischem Druck und Raumtemperatur wird jedoch diese Struktur unbeständig, der absorbierte Molekülsauerstoff entweicht allmählich und auch der Wert der magnetischen Suszeptibilität sinkt. Die ausgeprägte Struktur des chemischen Individuums bei Raumtemperatur und normalem Druck geht in eine andere, röntgenographisch wenig markante Struktur über, hinsichtlich derer bereits nicht verlässlich nachgewiesen werden kann, ob sie einem chemischen Individuum, oder einem Gemisch angehört. Zahlreiche Produkte, die durch thermische Perjodatzerlegung bei normalem Druck gewonnen wurden und Jod in der Oxydationsstufe sechs enthalten, zeigen im röntgenographischen Pulverspektrum Jodatlinien des entsprechenden Metalls und man kann daher in ihnen Jodat(V) als mögliche Komponente voraussetzen. Die Infrarotspektren dieser Produkte wurden im Bestreben, ihre Konstitution tiefgreifender aufzuklären, untersucht.

Die Infrarotspektren deuten auf eine wahrscheinliche Brücken-, bzw. Kettenstruktur dieser Substanzen hin. Aus dem Charakter der Absorptionsbanden zwischen $700-800 \text{ cm}^{-1}$ kann in der Struktur eine Konfiguration vom Jodat(V)-Typ, kombiniert mit komplizierteren Brückenformen, die wahrscheinlich Jod in der Oxydationsstufe sieben enthalten, vorausgesetzt werden. Diese Ansicht wird durch die an das Hauptband im Bereich unter 700 cm^{-1} anknüpfende Absorption und durch den auf die Gegenwart von J—O—J-Brücken hindeutenden Bereich zwischen $500-650 \text{ cm}^{-1}$ unterstützt. In diesen Substanzen wurden J—O—H-Gruppen, und zwar auch bei den wasserhaltigen Produkten, nicht gefunden. Unter der Voraussetzung der Gegenwart einfacher Anionenstrukturen von tetraedrischer JO_4 -Anordnung sollte in diesen Produkten auf Grund der Auswahlregeln im Bereich von $700-800 \text{ cm}^{-1}$ ein einziges Absorptionsband existieren, das durch den Einfluß der Lagesymmetrie teilweise gespalten sein könnte. Da aber an dieses Maximum eine weitere breite Absorption in der Richtung zu den niedrigeren Wellenzahlen hin-wahrscheinlich mit kompli-

zierterer Struktur – anknüpft, kann die Gegenwart einfacher isolierter JO_4 -Teilchen schwerlich akzeptiert werden. Auch in den Spektren dieser Substanzen macht sich in der Verschiebung des intensivsten Absorptionsbands und im Charakter der anschließenden Absorption unter 700 cm^{-1} der Einfluß der Masse und der Kationenladung geltend, womit auf ein verschiedenes Maß der Interaktion des Kations mit dem komplexen Sauerstoffanion des Jods hingedeutet wird.

Abschließend sprechen wir RNDr. F. Vodehnal, Institut für physikalische Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften für die Ermöglichung, einige Messungen durchzuführen und RNDr. V. Šára, Institut für Kernforschung, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, für die Messung der Spektren einiger Proben im Bereich von $200\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Ferrari A., Braibanti A., Tiripicchio A.: *Acta Cryst.* 19, 629 (1965).
2. Brehler B., Jacobi H., Siebert H.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 362, 301 (1968).
3. Braibanti A., Tiripicchio A., Bigoli F., Pellinghelli M. A.: *Acta Cryst.* 26 B, 1069 (1970).
4. Bigoli F., Manotti A. M., Tiripicchio A., Tiripicchio M.: *Acta Cryst.* 26 B, 1075 (1970).
5. Siebert H.: *Fortschr. Chem. Forsch.* 8, 470 (1967).
6. Dupuis T.: *Mikrochim. Acta* 1962, 289.
7. Siebert H.: *Z. Anorg. Allgem.* 303, 162 (1960).
8. Siebert H., Wedemeyer H.: *Angew. Chem.* 77, 507 (1965).
9. Siebert H.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 304, 266 (1960).
10. Dupuis T., Lecomte J.: *Comp. Rend.* 252, 26 (1961).
11. Duval C., Lecomte J.: *Rec. Trav. Chim.* 79, 523 (1960).
12. Dasent W. E., Waddington T. C.: *J. Chem. Soc.* 1960, 2429.
13. Drátovský M., Turnwald J.: *diese Zeitschrift* 25, 2503 (1960).
14. Drátovský M.: *Ž. Neorgan. Chim.* 8, 1792 (1963).
15. Drátovský M.: *Ž. Neorgan. Chim.* 8, 2434 (1963).
16. Drátovský M.: *diese Zeitschrift* 29, 579 (1964).
17. Drátovský M.: *diese Zeitschrift* 29, 1710 (1964).
18. Drátovský M.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 334, 169 (1964).
19. Drátovský M., Matějčková J.: *Chem. zvesti* 19, 604 (1965).
20. Drátovský M., Košlerová J.: *diese Zeitschrift* 31, 4375 (1966).
21. Drátovský M., Julák J., Trkal V.: *diese Zeitschrift* 32, 3977 (1967).
22. Julák J.: *Dissertation*. Karlsuniversität 1971.
23. Siebert H.: *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, S. 106. Springer Verlag, Berlin 1966.
24. Rocchiccioli C.: *Compt. Rend.* 250, 1232 (1960).
25. Dasent W. E., Waddington T. C.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25, 132 (1963).

Übersetzt von K. Grundfest.