

THERMISCHE ZERSETZUNG VON PERJODATEN DER METALLE DER II. A-GRUPPE. PARAMAGNETISMUS DER BEI DER THERMISCHEN PERJODATZERSETZUNG ANFALLENDEN ZWISCHENPRODUKTE

J. JULÁK*

Institut für anorganische Chemie, Karlsuniversität, Prag 2

Eingegangen am 26. Februar 1971

Der Verlauf der thermische Zersetzungen der Perjodate $\text{Be}_3(\text{JO}_3)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ wird mit Hilfe der gravimetrischen und differentiellen Thermoanalyse und der stationären Zersetzung, deren Produkte mittels analytischer Methoden, Messen der magnetischen Suszeptibilität, Pulverröntgenographie und Messen der Reflexionsspektren im Ultraviolett- und sichtbaren Bereich untersucht wurden, beschrieben. Es wurden mehrere niedrigeré Hydrate der untersuchten Perjodate bei Temperaturen bis 110°C gefunden. Im Temperaturbereich von $110\text{--}300^\circ\text{C}$ wurde eine kontinuierlich verlaufende Jodreduktion festgestellt; in den bei diesen Temperaturen anfallenden Zwischenprodukten der Zersetzung sind die entsprechenden wasserfreien Jodate zugegen. Als Träger des Paramagnetismus der bei Temperaturen von $110\text{--}250^\circ\text{C}$ entstehenden Zersetzungszwischenprodukte wurde Molekularsauerstoff O_2 nachgewiesen; die Abhängigkeit seiner magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur wurde gemessen und die Abhängigkeit der formalen Weisschen Konstanten von der Festigkeit der Sauerstoffadsorption gefunden.

Bei den thermischen Zersetzungen einiger Perjodate wurde das Entstehen von als Verbindungen mit formal sechswertigem Jod beschriebenen paramagnetischen Zwischenprodukten beobachtet. Ein Überblick der Perjodate, bei deren Zersetzung diese Zwischenprodukte hergestellt wurden, ist in einem zusammenfassenden Artikel angeführt¹. Die dort angegebenen magnetischen Momente μ_{ef} wurden unter Voraussetzung eines nichtpaarigen Elektrons am Jodatome berechnet. Bei der Untersuchung mittels der Methode der Pulverröntgenographie erwiesen sich die Zwischenprodukte mit der Zusammensetzung $\text{Be}_3\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaJO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaJO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als röntgenographisch amorph, an den Röntgenogrammen des Li_2JO_4 und Na_2JO_4 wurden Linien der entsprechenden wasserfreien Jodate gefunden. Für die Zwischenprodukte mit der Zusammensetzung $\text{MgJO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{J}_2\text{O}_7)_3$, PbJO_4 und CdJO_4 werden charakteristische Röntgenogramme, die sich von den Bildern der entsprechenden Perjodate und Jodate unterscheiden, angeführt. Die Röntgenogramme des Produktes mit der Summenzusammensetzung Ag_2JO_4 , das durch thermische Zersetzung der Perjodate $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ und Ag_2HJO_5 entsteht, sind mit dem Röntgenogramm des Gemisches $\text{Ag}_3\text{JO}_5 + \text{AgJO}_3$ identisch²; das Entstehen dieses Gemisches wurde auch mit Hilfe der DTA-Methode bestätigt³.

* Derzeitige Adresse: Laboratorium für ärztliche Spezialmikrobiologie und Immunologie, Fakultät für allgemeine Medizin, Karlsuniversität, Prag 2.

Zweck dieser Arbeit war, den Verlauf der thermischen Zersetzungen von Periodaten der Metalle der II. A-Gruppe zu beschreiben, die stark paramagnetische Zersetzungszwischenprodukte geben, und die Ursachen dieses Paramagnetismus zu erklären.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Chemikalien und Analyse

Berylliumperjodat, $\text{Be}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, wurde nach⁴ hergestellt. Magnesiumperjodat, $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$, Calciumperjodat, $\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, und Bariumperjodat, $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ wurden aus einer KJO_4 -Lösung in 10%iger HNO_3 durch Zugabe stöchiometrischer Mengen von Magnesiumcarbonat-, bzw. Calcium-, resp. Bariumnitratlösungen gewonnen. Mittels einer Kaliumhydroxidlösung wurde der pH-Wert auf 4,5–5 eingestellt, die ausgeschiedenen Perjodate wurden abgesaugt und über Magnesiumperchlorat getrocknet. Beim Magnesiumperjodat konnte das in der Literatur⁵ angeführte Tridekahydrat nicht hergestellt werden. Bei der Herstellung von Berylliumjodat aus einer Lösung scheiden sich lediglich basische Jodate aus⁶. Daher wurde nach⁴ Berylliumtetroxoperjodat, $\text{Be}(\text{JO}_4)_2 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$, hergestellt, aus dem das wasserfreie Jodat durch Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz gewonnen wurde. Bei Temperaturen von 150–230°C entstand das weiße, röntgenographisch amorphe $\text{Be}(\text{JO}_3)_2$, bei 230°C traten am Röntgenogramm Linien in Erscheinung und die Färbung des Jodats ging ohne Änderung der Zusammensetzung in Rotbraun über. Das wasserfreie Magnesiumjodat, $\text{Mg}(\text{JO}_3)_2$ wurde durch Dehydratation von $(\text{MgJO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bei 150°C hergestellt⁷. Durch Dehydratation von $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (siehe⁸) bei 150°C wurden durch ihre Röntgenogramme unterschiedliche Produkte mit einer Zusammensetzung gewonnen, die mit der des wasserfreien Calciumjodats, $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$, übereinstimmt. Durch Dehydratation des $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (siehe⁹) bei Temperaturen bis 250°C wurden Produkte mit annähernd der gleichen Zusammensetzung wie beim $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gewonnen und erst bei der Temperatur von 300°C zeigte sich das schwachgelbe, wasserfreie $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$; jedem dieser verschiedenen Hydrate entsprach ein charakteristisches Röntgenogramm. Die Zusammensetzung aller hergestellten Verbindungen wurde durch Bestimmung des Metalls, des Jods und des Aktivsauerstoffs kontrolliert, der nichtaktive Sauerstoff wurde auf Grund des Metallgehaltes, der Wassergehalt durch Ergänzen auf 100% berechnet. Die Ergebnisse der Kontrollanalysen standen durchwegs in guter Übereinstimmung mit den für die angeführten Zusammensetzungen berechneten Werten.

Beryllium wurde als BeO durch Erhitzen des Perjodats, Jodats, bzw. des Zwischenproduktes der Perjodatzerersetzung bei 700°C gravimetrisch bestimmt. Die Bestimmung des Magnesiums erfolgte nach der Perjodatreduktion mittels Sulfidlösung komplexometrisch unter Verwendung von Eriochromschwarz T. Die Calcium- und Bariumproben wurden durch Abrauchen mit Chlorwasserstoffsäure in Chloride übergeführt; nach dem Lösen wurde das Calcium in Form von Oxalat gefällt und manganometrisch, Barium als Sulfat gravimetrisch bestimmt. Der Gesamtgehalt an Jod wurde nach Lösen der Probe in 10%iger Schwefelsäure, bzw. in 10%iger Salpetersäure bei bariumhaltigen Proben, und nach Reduktion des Jods zu Jodid mittels Sulfidlösung durch argentometrisch-potentiometrische Titration bestimmt. Der Gehalt an Aktivsauerstoff wurde nach Lösen der Probe in 10%iger Chlorwasserstoffsäure und Zugabe von Kaliumjodid sowie einer kleinen Natriumcarbonatmenge durch Titration mit Thiosulfatlösung gegen Stärke bestimmt. Die Gewichtsprozentage wurden unter Verwendung der Koeffizienten 0,700 für Perjodate und 0,666 für Jodate berechnet. Die Oxydationsstufe des Jods wurde aus den Angaben der zwei zuletzt erwähnten Titrationen berechnet. Zur Bestimmung des Gehaltes an fünf- und sieben-

wertigem Jod nebeneinander wurde das siebenwertige Jod durch Zugabe von Natriummolybdat im Anion $[J(VII)(MoO_4)_6]^{5-}$ maskiert und nach Bestimmung des fünfwertigen Jods durch Zugabe von Oxalsäure im Überschuss wieder verdrängt¹⁰. Der Nachteil dieser Methode beruht auf der verhältnismäßig erheblichen Relativabweichung, die bei Analysen bekannter Perjodat-Jodatgemische bis $\pm 5\%$ des Gehaltes an J(V) und J(VII) erreichte. Der Gehalt an adsorbiertem Sauerstoff wurde durch eudiometrische Bestimmung des Gases, das durch Lösen der Probe in 10%iger Salpetersäure in Freiheit gesetzt wurde, ermittelt. Das abgelesene Volumen wurde auf Normalbedingungen umgerechnet. Mit Hilfe der verwendeten Apparatur wurde bei den Kontrollbestimmungen des aus der Wasserstoffperoxidlösung von bekannter Konzentration durch Kaliumpermanganat im Überschuss in Freiheit gesetzten Sauerstoffs die Relativabweichung von $\pm 3\%$ gefunden.

Thermische Zersetzungen und Untersuchung der Eigenschaften ihrer Produkte

Die thermischen Zersetzungen bei steigender Temperatur wurden unter Zuhilfenahme des Apparates "Derivatograph" (MOM, Budapest), System Paulik-Erdey, mit Photoregistrierung der Kurven des Temperaturanstiegs der DTA-, GTA- und DGTA-Methode durchgeführt. Es gelangte ein Programm mit $2^\circ C/min$ und einer Empfindlichkeit der DTA = $1/5$ bei Probeeinwaagen von 150—200 mg zur Anwendung. Die Zersetzungen bei konstanter Temperatur (stationäre Zersetzungen) wurden in Intervallen von $10^\circ C$ bei Temperaturen von 50— $230^\circ C$ im Trockenschrank (Temperatur $\pm 1^\circ C$), über $230^\circ C$ in Intervallen von $30^\circ C$ im Tiegelofen ($\pm 4^\circ C$) untersucht. Die Gewichtsabnahmen wurden bei Probeeinwaagen von 200—500 mg beobachtet; gleichzeitig wurde in einem größeren Tiegel eine Einwaage von ca. 5 g zersetzt, aus der die Proben für die Analysen entnommen wurden. Die Gewichtsabnahme wurde nach 24 Stunden kontrolliert, nach Erreichung der Gewichtskonstanz wurde die Zersetzung bei der gegebenen Temperatur als beendet angenommen. Es werden die Mittelwerte von zwei parallel durchgeführten Zersetzungen angegeben. Zur näheren Untersuchung des Paramagnetismus der bei der Perjodatzersetzung anfallenden Zwischenprodukte wurden größere, zur Suszeptibilitätsmessung mittels der Gouy'schen Methode erforderliche Mengen dieser Zwischenprodukte hergestellt. Bei 150 und $190^\circ C$ wurden die Produkte des Berylliums, bei 190 und $230^\circ C$ die des Magnesiums und bei 150° und $210^\circ C$ die des Calciums und Bariums gewonnen. Die Messung der spezifischen magnetischen Suszeptibilität (im weiteren nur Suszeptibilität) bei $20^\circ C$ wurde mit Hilfe der Faradayschen Differentialmethode auf einer magnetischen Waage mit elektrostatischer Kompensation nach Vilim¹¹ durchgeführt. Die angeführten Suszeptibilitätswerte sind als Mittelwerte der Messungen bei drei Intensitäten des magnetischen Feldes anzusehen, die Exaktheit der Methode bewegt sich um $\pm 3\%$. Mittels dieses Verfahrens wurden die Suszeptibilitäten der bei der Verfolgung der stationären Perjodatzersetzungen gewonnenen Proben gemessen. Exaktere Messungen der Suszeptibilität und ihre Temperaturabhängigkeit bei Temperaturen von 25, 0, -77 , und $-196^\circ C$ wurden mittels der Gouy'schen Integralmethode auf einer magnetischen Waage eigener Konstruktion durchgeführt¹². Aus fünf Parallelmessungen bei jeder der drei verwendeten Intensitäten des magnetischen Feldes kann die Suszeptibilität mit einer Genauigkeit bis $\pm 0,1\%$ bestimmt werden. Die Pulverröntgenogramme wurden mit Hilfe des Apparates „Mikrometa 2“ unter Verwendung der $CuK\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen. Bei der Spannung von 30 kV und Stromstärke von 24 mA betrug die Expositionsdauer 90 Minuten. Die Lagen der Linien auf den Bildern wurden unter Zuhilfenahme des Hilger-Wattsschen Kompensators mit einer Exaktheit von 0,05 mm abgelesen, die Linienintensitäten wurden durch Schätzung ermittelt. Als röntgenographisch amorph werden Zwischenprodukte bezeichnet, auf deren Röntgenogrammen sich keine Linien zeigten. Die Reflexionsspektren wurden im Ultraviolett- und sichtbaren Bereich in Grenzen von 1000—220 nm mittels des Zeiss-Spektrophotometers VSU-1 unter Verwendung

eines r/o-Adapters gegen Magnesiumoxid gemessen. Die thermischen Vakuumperjodatzersezungen und das Erhitzen der Zwischenprodukte der Zersetzungen im Vakuum wurden direkt mittels der Faradayschen Methode im Meßröhrchen für die Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Die im Meßröhrchen befindlichen Proben wurden im Tiegelofen im Vakuum von 10^{-5} Torr während 48 Stunden erhitzt; nach Beendigung der Zersetzung wurde das Meßröhrchen am oberen Ende zugeschmolzen und die Suszeptibilität im Vakuum gemessen.

ERGEBNISSE

Thermische Zersetzung des $\text{Be}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Der Verlauf der thermischen Zersetzung ist in Tabelle I zusammengefaßt. Die Temperaturen, die den einzelnen, beim Erhitzen verlaufenden Prozessen entsprechen, werden einerseits aus den GTA-DTA-Aufzeichnungen (erste Kolonne), andererseits aus den Kurven der Gewichtsabnahmen bei der stationären Zersetzung (dritte Kolonne) abgelesen. Zuzufolge der zur Erreichung der Gewichtskonstanz erforderlichen langen Erhitzungsdauer (Hunderte bis Tausende Stunden) sind die charakteristischen Punkte auf den GTA-DTA-Kurven gegenüber der stationären Zersetzung bis um 100°C zu den höheren Temperaturen hin verschoben. Durch Analysen der Produkte der stationären Zersetzung wurde in der Umgebung von 100°C die dem Oktohydrat entsprechende Zusammensetzung gefunden. Für $\text{Be}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ berechnet: 4,62% Be, 43,39% J, 19,14% O_{akt} ; gefunden: 5,07% Be, 43,47% J, 21,71% O_{akt} . In der Umgebung dieser Temperatur wurde eine geringfügige Erhöhung der Oxydationsstufe des Jods (auf 7,12) gefunden. Wie aus den

TABELLE I

Thermische Zersetzung des $\text{Be}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
st Stark, m mittel, s schwach, Sch Schulter, b breit.

Zersetzung bei steigender Temperatur		Stationäre Zersetzung		Interpretierung des DTA, gefundene Zwischenprodukte
$^\circ\text{C}$	DTA	$^\circ\text{C}$	$\Delta g, \%$	
85	<i>endo</i> (st)			Dehydratation
110	<i>endo</i> (Sch)			
120—160		60—110	11,07	$\text{Be}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
160	<i>endo</i> (st, b)			weitere Dehydratation und Perjodatzersezung
160—340		130—230	13,32—28,85	paramagnetische Zwischenprodukte
340—400		250—300	37,31	$\text{Be}(\text{JO}_3)_2 + 2 \text{BeO}$
340	<i>exo</i> (s)	230		$\text{Be}(\text{JO}_3)_2$ -Kristallisation
370	<i>exo</i> (m)	340		BeO-Kristallisation
460	<i>endo</i> (st)			Endzersezung zu BeO
500		410	87,50	BeO

Analysenergebnissen weiter ersichtlich ist, erfolgt von 130°C an Perjodatzerersetzung durch Anwachsen des Jodgehaltes und kontinuierliches Absinken seiner Oxydationsstufe, die bei 230°C den Wert 5 erreicht. Durch Bestimmung des Berylliumgehaltes wurde in diesem Bereich die Beibehaltung des Molverhältnisses $\text{Be} : \text{J} = 3 : 2$ bestätigt. Der im Bereich der Existenz des $\text{Be}(\text{JO}_3)_2 \cdot 2 \text{BeO}$ -Gemisches gefundene Jodgehalt (59,65% J) ist etwas niedriger als der berechnete Wert 62,10% J. Von ungefähr 300°C an erfolgt jähes Absinken des Jodgehaltes; in der auf 400°C erhitzten Probe konnte bereits kein Jod mehr nachgewiesen werden. Gleichzeitig mit dem Absinken der Oxydationsstufe des Jods zeigt sich bei 130°C ein bei 210°C den Maximalwert erreichender Paramagnetismus ($\chi = +4,28 \cdot 10^{-6}$). Das bei 250°C hergestellte Produkt ist wieder diamagnetisch. Durch Bestimmung des Gehaltes an fünf- und siebenwertigem Jod nebeneinander wurde im Temperaturbereich von 130–230°C ein kontinuierliches Absinken des Gehaltes an siebenwertigem und ein Ansteigen des Gehaltes an fünfwertigem Jod gefunden. Ähnlich wie im Fall der Abhängigkeit der Oxydationsstufe des Jods von der Zersetzungstemperatur wurden auch hier keine Haltepunkte festgestellt, die der höheren Beständigkeit irgendeines Zwischenproduktes entsprächen. Durch Pulverröntgenographie wurden identische Bilder für das Ausgangsdodekahydrat und für das Oktohydrat gefunden. Die paramagnetischen Zwischenprodukte der Zersetzung sind im Temperaturbereich von 130–230°C röntgenographisch amorph. Im Temperaturbereich von 250–310°C wurden Produkte gewonnen, die Röntgenogramme, analog denen des bei 230°C hergestellten $\text{Be}(\text{JO}_3)_2$, ergaben. Für Produkte bei über 340°C liegenden Temperaturen wurden Röntgenogramme gewonnen, die mit denen des durch Zersetzung des $\text{Be}(\text{OH})_2$ bei 340°C hergestellten Berylliumoxids identisch waren; durch Zersetzung des $\text{Be}(\text{OH})_2$ bei niedrigeren Temperaturen wurde röntgenographisch amorphes Berylliumoxid hergestellt. Im Reflexionsspektrum der bei 250° und 280°C entstehenden farbigen Zersetzungsprodukte im Ultraviolett- und sichtbaren Bereich zeigt sich ein weit auseinander gezogener Haltepunkt (tail) (330–570 nm), der an das Band der Ladungsübertragung (unter 300 nm) anschließt und eine rotbraune Färbung der Produkte bewirkt. Den gleichen Charakter weist auch das Spektrum des bei 230°C hergestellten rotbraunen $\text{Be}(\text{JO}_3)_2$ auf. Die Extinktion der weißen Zersetzungsprodukte ist im sichtbaren Bereich sehr geringfügig.

Thermische Zersetzung des $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$

Der Zersetzungsverlauf ist in Tabelle II zusammengefaßt. Für extrem lange Zeitdauer der stationären Zersetzung (>2000 Std.) wurde bei über 370°C liegenden Temperaturen keine Gewichtskonstanz erreicht und die gefundenen Gewichtsabnahmen nähern sich lediglich dem Wert für das Entstehen von Magnesiumoxid (berechnet $\Delta g = 87,49$).

Durch Analysen der bei der stationären Zersetzung entstehenden Produkte wurde bei 50°C die dem Ennehydrat entsprechende Zusammensetzung gefunden. Für $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ berechnet: 7,99% Mg, 41,71% J, 18,40% O_{akt} ; gefunden: 8,02% Mg, 41,80% J, 18,72% O_{akt} . Bei 90°C wurde die Zusammensetzung des Trihydrats festgestellt. Für $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ berechnet: 9,71% Mg, 50,70% J, 22,38% O_{akt} ; gefunden: 9,70% Mg, 50,92% J, 21,70% O_{akt} . Wie die gefundenen Werte der Oxydationsstufe des Jods zeigen, beginnt von 90°C an die Jodreduktion, die kontinuierlich bis zur Temperatur von 310°C verläuft (Oxydationsstufe 5,51). Über dieser Temperatur ist eine geringfügige Erhöhung der Oxydationsstufe, die bei 350°C durch Entweichen des Jods aus den Zersetzungsprodukten unter Entstehen von MgO unterbrochen wird, angedeutet. Bis zur Temperatur von 350°C bleibt das Molverhältnis $\text{Mg} : \text{J} = 1 : 1$ erhalten. Die Bestimmungen des fünf- und siebenwertigen Jods nebeneinander wiesen in Übereinstimmung mit dem Verlauf der Oxydationsstufe des Jods auf die kontinuierliche Jodreduktion im Temperaturbereich von 90–300°C hin. Die bei Temperaturen von 110–250°C hergestellten Proben sind paramagnetisch mit der maximalen Suszeptibilität bei 230°C ($\chi = +1,09 \cdot 10^{-6}$). Die nichtkontinuierliche Ab-

hängigkeit der Suszeptibilität der Zwischenprodukte von der Temperatur ihrer Herstellung wird offensichtlich durch das verhältnismäßig schnelle „Altern“ dieser Zwischenprodukte verursacht. Die teilweise Perjodatdehydratation bei Temperaturen bis 90°C äußert sich auf den Pulverröntgenogrammen lediglich durch Vermehrung der wenig intensiven Linien und Verschiebung einiger Linien zu höheren Werten der Diffraktionswinkel ϑ hin. Auf den Röntgenogrammen der Zersetzungsprodukte bei 110° und 130°C werden die dem Ausgangsperjodat entsprechenden Linien zufolge seiner Zersetzung diffus und verschwinden sukzessive, gleichzeitig zeigen sich schwach die dem $Mg(JO_3)_2$ entsprechenden Linien. Auf den diffusen Bildern der paramagnetischen Zersetzungsprodukte (150—230°C) wurden einige Linien des $Mg(JO_3)_2$ gefunden; die bei 250—340°C hergestellten Produkte weisen scharfe, mit dem Bild des $Mg(JO_3)_2$ identische Röntgenogramme auf; am Bild des bei 370°C entstehenden Zersetzungsproduktes zeigen sich neben einigen Linien, die nicht zugeordnet werden konnten, Linien des entsprechenden MgO; dem Magnesiumoxid entsprechen sämtliche Linien auf den über 400°C entstehenden Zersetzungsprodukten.

Thermische Zersetzungsprodukte des $Ca_2J_2O_9 \cdot 9 H_2O$

Der Verlauf der Zersetzung dieses Perjodats in Tabelle III beschrieben. Durch Analysen der Produkte der stationären Zersetzung bei 90°C wurde die dem Oktohydrat entsprechende Zusammensetzung gefunden. Für $Ca_2J_2O_9 \cdot 8 H_2O$ berechnet: 12,89% Ca, 40,80% J, 18,00% O_{akt} ; gefunden: 12,80% Ca, 40,59% J, 17,98% O_{akt} . Durch Verfolgung der Gewichtsabnahme wurde zwar kein seinem Entstehen entsprechender Haltepunkt verzeichnet, zwei Hydratationsstufen konnten jedoch mit der Methode der thermischen Emanationsanalyse (ETA) unterschieden werden¹³.

TABELLE II

Thermische Zersetzung des $Mg_2J_2O_9 \cdot 11 H_2O$
st Stark, m mittel, s schwach, b breit.

Zersetzung bei steigender Temperatur		Stationäre Zersetzung		Interpretierung des DTA, gefundene Zwischenprodukte
°C	DTA	°C	$\Delta g, \%$	
70	<i>endo</i> (m)			Dehydratation
70—80		50—60	5,09	$Mg_2J_2O_9 \cdot 9 H_2O$
110	<i>endo</i> (st)			Dehydratation
110—130		70—80	21,81	$Mg_2J_2O_9 \cdot 3 H_2O$
150	<i>endo</i> (s)			Dehydratation
190	<i>endo</i> (s)			Perjodatzersetzung
210	<i>exo</i> (m)			$Mg(JO_3)_2$ -Kristallisation
190—450		110—250	23,61—31,29	paramagnetische Zwischenprodukte
		250—350	31,51—35,10	diamagnetische Zwischenprodukte
550	<i>endo</i> (m, b)			Endzersetzung
600		450	82,4	MgO

TABELLE III

Thermische Zersetzung des $\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
 sst Sehr stark, m mittel, s schwach, b breit.

Zersetzung bei steigender Temperatur		Stationäre Zersetzung		Interpretierung des DTA, gefundene Zwischenprodukte
°C	DTA	°C	$\Delta g, \%$	
140	<i>endo</i> (sst)			Dehydratation und Perjodatzerersetzung
150—450		110—250	21,73—25,31	paramagnetische Zwischenprodukte
		280—310	25,39—29,15	diamagnetische Zwischenprodukte
410	<i>exo</i> (s)			$\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$ -Kristallisation
500	<i>endo</i> (m, b)	450	58,10	$\text{Ca}_5(\text{JO}_6)_2$

Das Absinken der Oxydationsstufe des Jods beginnt bei der Temperatur von 90°C und setzt sich bis zum Wert 5,54 bei 310°C fort. Über dieser Temperatur steigt die Oxydationsstufe des Jods mit Rücksicht auf das Entstehen von $\text{Ca}_5(\text{JO}_6)_2$ wieder auf sieben. Der kontinuierliche Verlauf der Jodreduktion im Temperaturbereich von 100—310°C wird auch durch den gefundenen Verlauf des Gehaltes an fünf- bis siebenwertigem Jod im Zwischenprodukt nachgewiesen. Der Paramagnetismus zeigt sich bei 110°C und erreicht das Maximum zwischen 230 und 250°C ($\chi = +4,29 \cdot 10^{-6}$); das Zersetzungsprodukt bei 280°C ist wieder diamagnetisch. Bei Temperaturen über 410°C nähert sich die gefundene Zusammensetzung den Werten für $\text{Ca}_5(\text{JO}_6)_2$; berechnet: 31,00% Ca, 39,26% J, 17,32% O_{akt} ; gefunden: 29,70% Ca, 39,50% J, 17,32% O_{akt} . Bis 300°C bleibt das Molverhältnis Ca : J = 1 : erhalten. Die röntgenographischen Aufnahmen des Ausgangsperjodats und des Produktes bei 70°C sind identisch, das Bild des bei 90°C teilweise dehydratisierten Produktes ist diffus und weist nur wenig Linien auf, deren Lage jedoch gegenüber dem Ausgangsperjodat unverändert bleibt. Die paramagnetischen Zwischenprodukte (110 bis 250°C) sind röntgenographisch amorph. Bei den bei 280—310°C gewonnenen Produkten zeigen sich Linien, deren Lage mit denen am Bild des aus dem Monohydrat des $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hergestellten $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$ übereinstimmt; die Linien weisen eine geringere Intensität auf und fehlen im Bereich der höheren θ -Werte. Die Röntgenogramme der Zersetzungsprodukte bei über 370°C liegenden Temperaturen sind identisch und entsprechen offensichtlich dem $\text{Ca}_5(\text{JO}_6)_2$.

Thermische Zersetzung des $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

Der Zersetzungsverlauf ist in Tabelle IV zusammengefaßt. Durch Analyse des Zersetzungsproduktes bei 90°C wurde die dem Oktohydrat entsprechende Zusammensetzung gefunden. Für $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ berechnet: 33,68% Ba, 31,09% J, 13,72% O_{akt} ; gefunden: 34,17% Ba, 31,49% J, 14,28% O_{akt} . Der Haltepunkt der dem Entstehen dieses Oktohydrates entsprechenden Gewichtsabnahme wurde auf den GTA-DTA-Kurven nicht erfaßt. Von 110°C an beginnt die Jodreduktion, die sich bei 280°C durch kontinuierliches Absinken der Oxydationsstufe des Jods zu dem Werte 5,54 hin äußert; von 310°C an steigt die Oxydationsstufe wiederum zur Siebenwertigkeit. Der kontinuierliche Reduktionsverlauf im Temperaturbereich von 110—250°C wird auch durch den gefundenen Gehalt an fünf- und siebenwertigem Jod nachgewiesen. Bis zur Temperatur von

TABELLE IV

Thermische Zersetzung des $Ba_2J_2O_9 \cdot 9 H_2O$
st Stark, m mittel, Sch Schuller, b breit.

Zersetzung bei steigender Temperatur		Stationäre Zersetzung		Interpretierung des DTA, gefundene Zwischenprodukte
°C	DTA	°C	$\Delta g, \%$	
145	<i>endo</i> (st)			Dehydratation
160	<i>endo</i> (Sch)			
		90—100	1,80	$Ba_2J_2O_9 \cdot 8 H_2O$
200	<i>endo</i> (m, b)			Weitere Dehydratation und Perjodatzerersetzung
200—450		110—250	11,73—15,57	paramagnetische Zwischenprodukte
		250—340	15,40—24,70	diamagnetische Zwischenprodukte
400	<i>exo</i> (m, b)			$Ba(JO_3)_2$ -Kristallisation
480	<i>endo</i> (st, b)	410	45,00	$Ba_5(JO_6)_2$

280°C wurde das sich nicht ändernde Molverhältnis $Ba : J = 1 : 1$ gefunden. Die Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte bei Temperaturen über 370°C entspricht dem $Ba_5(JO_6)_2$; berechnet: 60,65% Ba, 22,43% J, 9,89% O_{akt} ; gefunden: 59,88% Ba, 22,65% J, 9,89% O_{akt} . Der im Temperaturbereich von 110—250°C bei der Jodreduktion gefundene Paramagnetismus erreicht den Maximalwert bei 210°C ($\chi = +2,56 \cdot 10^{-6}$). Durch Pulverröntgenographie wurden für die Zersetzungsprodukte bei 70°C und 90°C Bilder aufgenommen, die mit dem Ausgangsperjodat fast identisch waren; die Unterschiede zeigten sich lediglich in einer geringfügigen Verschiebung einiger Linien und im Verschwinden einiger wenig intensiver Linien. Das Bild des Zersetzungsproduktes bei 110°C ist zufolge der beginnenden Perjodatzerersetzung sehr diffus, die Lage der Linien bleibt jedoch unverändert. Die im Temperaturbereich von 130—250°C gewonnenen paramagnetischen Zwischenprodukte sind röntgenographisch amorph. Auf den Bildern der bei 280° und 310°C gewonnenen Zersetzungsprodukte steht die Mehrzahl der Linien mit denen am Bild des durch Dehydratation des $Ba(JO_3)_2 \cdot 2 H_2O$ bei 300°C hergestellten $Ba(JO_3)_2$ in Übereinstimmung. Die Linien am Röntgenogramm des bei 340°C anfallenden Zersetzungsproduktes können mit Sicherheit weder dem wasserfreien Jodat noch dem Perjodat $Ba_5(JO_6)_2$, dem die Röntgenogramme der bei Temperaturen über 370°C gewonnenen Produkte angehören, beigeordnet werden.

Wie die Reflexionsspektren der bei 280 und 310°C entstehenden gelben Zersetzungsprodukte zeigen, wird die Färbung dieser Produkte auf gleiche Weise wie beim wasserfreien $Ba(JO_3)_2$ durch Verbreiterung, bzw. Verschiebung des der Ladungsübertragung in den sichtbaren Bereich entsprechenden Bandes verursacht.

Paramagnetismus der bei der Perjodatzerersetzung entstehenden Zwischenprodukte

Beim Lösen sämtlicher paramagnetischer Zwischenprodukte der Perjodatzerersetzung in verdünnten Säuren wurde Entweichen von gasförmigem Sauerstoff beobachtet. Der qualitative Nachweis

wurde durch Einleiten des beim Lösen in Freiheit gesetzten Gases mittels eines Trägergasstroms (Stickstoff) in eine ammoniakalische Kupfer(I)-chloridlösung durchgeführt. Die Ergebnisse der eudiometrischen Bestimmung des aus den Zersetzungszwischenprodukten in Freiheit gesetzten Sauerstoffs sind in Tabelle V angeführt. Aus dem ermittelten Sauerstoffgehalt $\{O_2\}$ (in Gew.%) wurden die Suszeptibilitäten χ_{ber} berechnet, welche die Zwischenprodukte der Zersetzung unter Voraussetzung des Gemisches (diamagnetisches Zwischenprodukt + O_2), also unter Voraussetzung der Giltigkeit der Additivitätsregel, aufweisen sollten.

$$\chi_{ber} = \frac{\{O_2\}}{100} \cdot \chi_{O_2}^C + \frac{100 - \{O_2\}}{100} \cdot \chi_{dia}, \quad (1)$$

wo $\chi_{O_2}^C = 0,993/T \cdot 32 = 104,1 \cdot 10^{-6}$ und χ_{dia} die diamagnetische Suszeptibilität des entsprechenden Zwischenproduktes bedeutet. Da χ_{dia} der direkten Messung nicht zugänglich ist, wurde an seiner Stelle die für die Zwischenprodukte gemessene Suszeptibilität eingesetzt, bei der ein vollständiges Verschwinden des Paramagnetismus, das sich durch Einsetzen des konstanten Wertes der diamagnetischen Suszeptibilität, d. h. für die Zwischenprodukte des Berylliums bei 250°C, für die des Magnesiums und Bariums bei 280°C und für die des Calciums bei 310° äußert, voraussetzen läßt. Die so berechneten Suszeptibilitätswerte χ_{ber} sind in der zweiten Kolonne der Tabelle V angeführt und mit den bei 25°C gemessenen Werten χ_{gem} verglichen; der Wert Δ gibt die Relativabweichung des χ_{ber} von χ_{gem} an. Mit Rücksicht auf die Exaktheit aller verwendeten Messungen stehen die unter Voraussetzung der Giltigkeit der Additivitätsregel berechneten Suszeptibilitäten — ausgenommen die Magnesiumzwischenprodukte — mit den gemessenen in guter Übereinstimmung. Bei diesem Zwischenprodukt wird die größere Abweichung wahrscheinlich durch den kleinen Sauerstoffgehalt und den damit verbundenen, wachsenden Versuchsfehler bei dessen Bestimmung, durch schnelles „Altern“ des Präparats oder auch durch unrichtige Wahl des χ_{dia} verursacht; wird für χ_{dia} beispielsweise der Wert für das bei 90°C entstehende Zersetzungsprodukt genommen, ergibt sich $\chi_{ber} = +1,02 \cdot 10^{-6}$ und $\Delta = -6,4\%$. Bei der Feststellung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des adsorbierten Sauerstoffs mußten die exakten χ_{dia} -Werte der einzelnen Zwischenprodukte bekannt sein. Da auf Grund der im vorhergehenden Absatz angeführten Schlußfolgerungen die Giltigkeit der Additivitätsregel für die untersuchten Zwischenprodukte als nachgewiesen angenommen werden kann, wurde auf Grund dessen χ_{dia} berechnet:

$$\chi_{dia} = \frac{100\chi_{ber} - \chi_{O_2}^C \{O_2\}}{100 - \{O_2\}}. \quad (2)$$

TABELLE V

Vergleich der aus dem Sauerstoffgehalt berechneten Suszeptibilitäten mit den gemessenen Werten

Zwischenprodukte der Perjodatzer- setzung, °C	$\{O_2\}$, %	$\chi_{ber} \cdot 10^6$	$\chi_{gem} \cdot 10^6$	Δ , %
Be, 150	2,26 ± 0,02	2,23 ± 0,02	2,15 ± 0,06	+ 3,7
Mg, 230	1,42 ± 0,04	1,24 ± 0,04	1,09 ± 0,03	+ 13,8
Ca, 150	2,05 ± 0,02	1,82 ± 0,02	1,91 ± 0,06	- 4,7
Ba, 150	2,25 ± 0,05	2,18 ± 0,06	2,12 ± 0,06	+ 2,8

Mit Hilfe der so berechneten χ_{dia} -Werte wurde der Gehalt an in den untersuchten Zwischenprodukten gegenwärtigem Sauerstoff $\{\text{O}_2\}$ rückgängig berechnet; der auf diese Weise berechnete Sauerstoffgehalt ist mit dem verhältnismäßig erheblichen Fehler der eudiometrischen Bestimmung nicht mehr behaftet. Durch die Suszeptibilitätsmessung der Zersetzungszwischenprodukte bei verminderten Temperaturen (0, -77, -196°C) wurden die χ -Werte gemessen, aus denen durch Abziehen der diamagnetischen Anteile die Suszeptibilitäten χ_{O_2} des in den Zwischenprodukten anwesenden Sauerstoffs, und zwar wiederum unter Voraussetzung der Gültigkeit der Additivitätsregel, sowie die Molsuszeptibilitäten χ_{mO_2} berechnet wurden. Für die Zersetzungszwischenprodukte desselben bei verschiedenen Temperaturen (siehe Experimentellen Teil) hergestellten Perjodats wurden χ_{mO_2} -Werte festgestellt, die sich nur in Grenzen des Versuchsfehlers unterschieden; in Tabelle VI sind daher die χ_{mO_2} -Mittelwerte aus den Messungen der Zwischenprodukte mit unterschiedlicher spezifischer Suszeptibilität χ zusammengefaßt. Den aus dem Curieschen Gesetz berechneten $\chi_{\text{O}_2}^{\text{C}}$ -Werten ($\chi_{\text{O}_2}^{\text{C}} = 3673 \cdot 10^{-6}$ bei 273 K, $5066 \cdot 10^{-6}$ bei 196 K und $12896 \cdot 10^{-6}$ bei 77 K) nähern sich nur die bei 273 K gemessenen Werte, während bei niedrigeren Temperaturen die gemessenen Werte kleiner sind. Diese Abweichungen können durch die formell dem Curie-Weisschen Gesetz entsprechende Beziehung in der Form $\chi_{\text{mO}_2} = 0,993/(T - \theta)$ erfaßt werden. Die berechneten Werte der formalen Weisschen Konstanten θ , die in diesem Fall eine Funktion der Temperatur ist, sind in Tabelle VI angeführt. Bei den Suszeptibilitätsmessungen der paramagnetischen Zwischenprodukte der stationären Perjodatzerersetzung wurde längere Zeit nach ihrer Herstellung das Absinken ihres Paramagnetismus beobachtet. Bei den Magnesiumzwischenprodukten wurde bereits nach zwei Monaten nach ihrer Herstellung vollständiges Verschwinden ihres Paramagnetismus beobachtet; aus den „gealterten“ Zwischenprodukten wird beim Lösen bereits kein Sauerstoff in Freiheit gesetzt. Bei den Zwischenprodukten des Bariums wurde nach acht Monaten eine Suszeptibilitätssenkung um durchschnittlich 10%, bei denen des Berylliums um 18% beobachtet. Demgegenüber wurde eine signifikante Suszeptibilitätssenkung beim Calciumzwischenprodukt nicht beobachtet. Das Erhitzen der paramagnetischen Zwischenprodukte der Perjodatzerersetzung im Vakuum diente dem Zweck, den anwesenden Molekularsauerstoff aus ihnen zu beseitigen. Durch Erhitzen der Ausgangsperjodate im Vakuum bei Temperaturen von 150° und 210°C wurden paramagnetische Produkte mit einer Suszeptibilität

TABELLE VI

Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der bei der Perjodatzerersetzung anfallenden Zwischenprodukte

Meßtemperatur, K	$\chi_{\text{mO}_2} \cdot 10^6$	θ , K	Meßtemperatur, K	$\chi_{\text{mO}_2} \cdot 10^6$	θ , K
Be			Ca		
273	3 621	--	273	3 568	—
196	4 886	— 7	196	4 880	— 7
77	9 442	—28	77	10 086	—21
Mg			Ba		
273	3 648	—	273	3 539	—
196	4 600	—20	196	4 596	—20
77	8 512	—40	77	9 069	—32

gewonnen, die sich nichtreproduzierbar von den bei der stationären Zersetzung festgestellten Werten unterschieden; die Erhitzungsdauer von 48 Std. war für die Zersetzungsbeendigung offensichtlich zu kurz. Wurden die Produkte der stationären Zersetzung bei der Temperatur ihrer Herstellung weiterem Erhitzen im Vakuum ausgesetzt, wurde beim Produkt des Magnesiums eine Suszeptibilitätsverminderung um 69,5%, bei dem des Bariums um 7% und bei dem des Berylliums um 6% beobachtet; die Suszeptibilität des Calciumproduktes blieb fast unverändert. Für diese Versuche dienten Zwischenprodukte mit maximaler Suszeptibilität. Nach Erhitzen im Vakuum und auch bei „gealterten“ Zwischenprodukten wurden keine signifikanten Veränderungen in der Zusammensetzung festgestellt.

DISKUSSION

Bei der thermalen Zersetzung der untersuchten Perjodate von zur II. A-Gruppe gehörenden Metallen wurde bei ungefähr 100°C das Entstehen einiger neuer Hydrate beobachtet, und zwar $\text{Be}_3(\text{JO}_3)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (60–110°C), $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (50–60°C), $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ($\approx 80^\circ\text{C}$) und $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (90–100°C). Die teilweise Dehydratation des Calciumperjodats, $\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, die bei einer Temperatur nahe der der Perjodatzerersetzung verläuft, kann mittels der üblichen thermographischen Methoden nicht erfaßt werden; sie wurde jedoch mittels der ETA-Methode¹³ verzeichnet. Das beim Entstehen dieser niedrigeren Hydrate entweichende Wasser ist, wie neben den niedrigen Dehydratationstemperaturen auch durch die geringfügige Veränderungen in der Kristallstruktur der teilweise dehydratisierten Perjodate aufgezeigt wird, offensichtlich nur schwach gebunden.

Besonders interessant und selbst durch die Ergebnisse dieser Arbeit nicht vollständig erklärt ist der Temperaturbereich von 110°–250°C, bzw. beim Berylliumperjodat der von 130°–230°C, wo paramagnetische, vom Magnesiumperjodat abgesehen, röntgenographisch amorphe, teilweise reduziertes Jod enthaltende Zwischenprodukte entstehen. Diese Produkte wurden in der Literatur^{5,6,9,14} als Verbindungen mit formal sechswertigem Jod beschrieben. Dieser Voraussetzung näherten sich zwar die Zusammensetzung und die gefundenen Gewichtsabnahmen, das erhebliche Schwanken der unter Voraussetzung des unpaarigen Elektrons auf ein Jodatome berechneten Werte des magnetischen Moments blieben jedoch ungeklärt. Wie aus den Ergebnissen dieser Arbeit hervorgeht, verläuft die Reduktion der untersuchten Perjodate im Temperaturbereich von 110–250°C, bzw. von 130–230°C, kontinuierlich ohne ausgeprägtere Diskontinuitäten, die einer höheren Beständigkeit einiger Zersetzungsprodukte entsprächen. Die Oxydationsstufe des Jods erreicht den Wert 5 lediglich bei der Berylliumjodatzerersetzung, in den übrigen Fällen wird ihr Absinken vor Erreichung dieses Wertes durch die Endzerersetzung der Zwischenprodukte unterbrochen. In diesem Temperaturbereich erweist sich als einzige, mit Sicherheit festgestellte Komponente der Zersetzungszwischenprodukte das im gesamten Temperaturbereich von 110–250°C und weiter bis 340°C röntgenographisch gefundene wasserfreie Magnesiumjodat, $\text{Mg}(\text{JO}_3)$. Wiewohl in den übrigen Fällen Linien der wasserfreien Jodate erst auf den Röntgenogrammen der Zwischen-

produkte gefunden wurden, die bereits diamagnetisch sind, also 250–310°C bei den Zwischenprodukten des Berylliums und 280–310°C bei denen des Calciums und Bariums, kann analog ihre Gegenwart in der röntgenographisch amorphen Form auch in den paramagnetischen Zwischenprodukten vorausgesetzt werden. Bei der Herstellung des wasserfreien $\text{Be}(\text{JO}_3)_2$ wurde nämlich seine, von einem Exoeffekt begleitete Kristallisation festgestellt; ähnliche Exoeffekte zeigen sich auch auf der DTA-Kurve des Calcium- und Bariumperjodats. Aus den gewonnenen Ergebnissen kann jedoch nichts Bestimmtes über eine zweite Komponente, bzw. über weitere, siebenwertiges Jod enthaltende Komponenten der Zersetzungszwischenprodukte angeführt werden. Von den bekannten Perjodaten können eine solche Komponente lediglich die bilden, die ein Molverhältnis $\text{Be} : \text{J} > 3 : 2$, bzw. $\text{Mg, Ca, Ba} : \text{J} > 1 : 1$ aufweisen, da das Gesamtmolverhältnis $\text{Me} : \text{J}$ in den Zersetzungsprodukten bis $\approx 300^\circ\text{C}$ unverändert bleibt. Durch die neueren Ergebnisse der Infrarotspektroskopie der Produkte der Perjodatzerlegung, in deren Spektren sich den $\text{J}-\text{O}-\text{J}$ -Brücken angehörende Banden zeigen, wird die Vorstellung eines höheren Kondensationsgrades der Perjodationen, bzw. der kettenartigen Strukturen unterstützt¹⁵.

Im Temperaturbereich von 250°C, bzw. 280–310°C, wurde in den Zersetzungszwischenprodukten die Gegenwart von wasserfreien Jodaten der entsprechenden Metalle röntgenographisch nachgewiesen. Eine qualitative Übereinstimmung wurde auch zwischen den Reflexionsspektren der Beryllium- und Bariumprodukte und den Spektren der entsprechenden wasserfreien Jodate gefunden; die Farbigkeit dieser Substanzen kann der der Ladungsübertragung entsprechenden Bande in den sichtbaren Bereich oder der Gegenwart von Gittervakanzan zugeschrieben werden. Analog zu den früher beschriebenen Zersetzungsendprodukten (MgO , siehe⁵ und $\text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$, siehe⁹) entsteht durch Zersetzung der übrigen Perjodate BeO (über 350°C), bzw. $\text{Ca}_5(\text{JO}_6)_2$ (über 410°C).

Als Träger des Paramagnetismus der bei der thermischen Zersetzung der untersuchten Perjodate im Temperaturbereich von 110–250°C, bzw. von 130–230°C anfallenden Zwischenprodukte wurde adsorbierter Sauerstoff nachgewiesen. Die quantitative Übereinstimmung des für die Zwischenprodukte mit bekanntem Sauerstoffgehalt berechneten Paramagnetismus mit den gemessenen Werten deutet auf einen vernachlässigbaren Anteil der Chemosorption hin, bei der eine Verminderung des Sauerstoffparamagnetismus erfolgte. Der kleine Anteil des chemisorbierten Sauerstoffs, der sich durch Suszeptibilitätsverminderung in Grenzen der Versuchsfehler der verwendeten Methoden bemerkbar macht, müßte sich außerdem im ESR-Spektrum äußern; dies wurde auf Grund nichtpublizierter Ergebnisse und¹⁶ nicht beobachtet. Die Abwesenheit von Resonanzsignalen in den ESR-Spektren von Substanzen, bei denen als Träger des Paramagnetismus Sauerstoff $\{\text{O}_2\}$ fungiert, wird in¹⁷⁻¹⁹ erörtert. Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der Zersetzungszwischenprodukte, also nach Umrechnung der Suszeptibilität des adsorbierten Sauerstoffs, wurde bei Temperaturen von 196 und 77 K eine Sus-

zeptibilitätserniedrigung gegenüber den aus dem Curieschen Gesetz berechneten Werten gefunden; diese Erniedrigung ist jedoch geringer als die für gasförmigen, bzw. flüssigen Sauerstoff bei diesen Temperaturen angeführte²⁰⁻²². In Übereinstimmung mit den Literaturangaben über die Suszeptibilitätsmessung des an verschiedenen Materialien²³⁻²⁸ adsorbierten Sauerstoffs kann diese Erscheinung mit der Dimerisation des O₂-Moleküls unter Entstehen diamagnetischer oder schwächer paramagnetischer O₄-Moleküle²⁹ erklärt werden. Ein Teil der O₂-Moleküle ist hierbei durch Gliederung der Oberfläche der Zersetzungszwischenprodukte isoliert oder durch Adsorption fester gebunden, so daß die Menge des entstandenen O₄-Moleküls und die dieser Menge proportionale Erniedrigung der Suszeptibilität kleiner ist als beim freien Sauerstoff. Als Maß der O₂-Molekülseparation in der Oberfläche, bzw. der Festigkeit der Sauerstoffadsorption können die für die einzelnen Zwischenprodukte bei 77 K festgestellten Werte der formalen Weiss'schen Konstanten angenommen werden, wobei der niedrigere Wert der Weiss'schen Konstanten, also die größere Näherung des Curieschen Gesetzes, einer festeren Adsorption, bzw. einer besseren Separation der O₂-Moleküle entspricht. Es können demnach die untersuchten Zwischenprodukte der Perjodatzersetzung in eine Reihenfolge steigender Festigkeit der Sauerstoffadsorption eingeordnet werden: Mg < Ba < Be < Ca. Die gleiche Reihenfolge weisen auch die höchsten Suszeptibilitätswerte der Zwischenprodukte, also den höchsten Sauerstoffgehalt auf; am wenigsten Sauerstoff binden die Zwischenprodukte des Magnesiums, mehr die des Bariums und am meisten die des Berylliums und Calciums. Von der geringen Festigkeit der „Bindung“ des Sauerstoffs in den Magnesiumzwischenprodukten zeugt auch sein spontanes Freiwerden beim „Altern“ oder Erhitzen im Vakuum; demgegenüber setzen die Calciumzwischenprodukte Sauerstoff unter gleichen Bedingungen nicht in Freiheit.

In vollständiger Übereinstimmung mit diesen Schlußfolgerungen stehen auch die bisher nicht publizierten Ergebnisse der thermischen Emanationsanalyse der untersuchten Perjodate¹³. Bei den paramagnetischen und durchwegs kristallischen Zwischenprodukten der thermischen Zersetzung anderer Perjodate¹ können analoge Eigenschaften wie bei den Magnesiumzwischenprodukten erwartet werden.

Abschließend spreche ich Doz. M. Drátovský für seine wertvollen Ratschläge und anregenden Bemerkungen, weiter Frau J. Šrámková für die sorgfältige Durchführung einiger Analysen, Frl. J. Blažková für die Messungen der Reflexionsspektren und Herrn J. Novák für die Herstellung der GTA-DTA-Aufzeichnungen meinen Dank aus.

LITERATUR

1. Drátovský M., Pačesová L.: *Uspechi Chim.* 37, 537 (1968).
2. Jonáš I., Pačesová L.: diese Zeitschrift 31, 4385, 4718 (1966).
3. Pačesová L., Rathánová H., Rosický J.: diese Zeitschrift 33, 3670 (1968).
4. Drátovský M., Prejzková J.: diese Zeitschrift 28, 1280 (1963).
5. Drátovský M., Košlerová J.: diese Zeitschrift 31, 4375 (1966).

6. Drátovský M.: diese Zeitschrift 29, 1710 (1964).
7. Hill A. E., Ricci J. E.: J. Am. Chem. Soc. 53, 4305 (1931).
8. Hill A. E., Brown S. F.: J. Am. Chem. Soc. 53, 4316 (1931).
9. Drátovský M.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 334, 169 (1964).
10. Belcher R., Townshend A.: Anal. Chim. Acta 41(2), 395 (1968).
11. Vilím F.: Českoslov. čas. fys. 5, 416 (1955).
12. Julák J.: Chem. listy, im Druck.
13. Balek V., Julák J.: J. Therm. Anal., im Druck.
14. Drátovský M.: Ž. Neorgan. Chim. 8, 1792 (1963).
15. Drátovský M., Kožišek V., Strauch B.: diese Zeitschrift, 36, 3810 (1971).
16. Drátovský M., Julák J., Trkal V.: diese Zeitschrift 32, 3977 (1967).
17. Cooke A. H., Meyer H., Wolf W. P., Evans D. F., Richardš R. E.: Proc. Roy. Soc. (London) A225, 112 (1954).
18. Meyer H., O'Brien M. C. M., Van Vleck J. H.: Proc. Roy. Soc. (London) A243, 414 (1958).
19. Edwards J. O., Griscom D. L., Jones R. B., Watters K. L., Weekes R. A.: J. Am. Chem. Soc. 91, 1095 (1969).
20. Onnes H. K., Perrier A.: Leiden Comm. 116, (1910); 124, (1911); 239 (1914).
21. Borovik-Romanov A. S.: Ž. Experim. Teor. Fiz. 21, 1304 (1951).
22. Borovik-Romanov A. S., Orlova M. P., Strelkov P. G.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 99, 699 (1954).
23. Aharoni J., Simon F.: Z. Physik. Chem. (Leipzig) B4, 157 (1929).
24. Juza R., Langheim R., Hahn H.: Angew. Chem. 51, 354 (1938).
25. Juza R., Lanheim R.: Z. Elektrochem. 45, 689 (1939).
26. Juza R.: Angew. Chem. 60A, 254 (1948)
27. Juza R., Grasenick F.: Z. Elektrochem. 54, 145 (1950).
28. Mulay L. N., Keys L. K.: J. Am. Chem. Soc. 86, 4489 (1964).
29. Lewis G. N.: J. Am. Chem. Soc. 46, 2027 (1924).

Übersetzt von K. Grundfest.