

## Spektroskopisches und thermisches Verhalten von $K_4H_2[S_2I_2O_{14}]$

Carmen I. Cabello und Enrique J. Baran

Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900-La Plata,  
Argentinien

(Eingegangen 7. August 1984. Angenommen 10. Oktober 1984)

### *Spectroscopic and Thermal Behaviour of $K_4H_2[S_2I_2O_{14}]$*

The infrared and *Raman* spectra of the title compound have been recorded and an assignment for the internal vibrations of the  $H_2S_2I_2O_{14}^{6-}$  polyanion is proposed. The thermal behaviour was investigated using TG-, DTA-, IR- and X-ray methods; it is shown that the polyanion breaks down after the release of one mole of  $H_2O$ , generating a mixture of  $\beta$ - $K_2SO_4$  and  $I_2O_5$ .

(Keywords: IR; Raman; Thermal analysis)

### Einleitung

Im Rahmen unserer Arbeiten über das strukturelle, spektroskopische und thermische Verhalten von Polyoxoanionen haben wir jetzt das Schwingungsspektrum und den thermischen Abbau von  $K_4H_2[S_2I_2O_{14}]$  untersucht, welches das erst vor kurzem beschriebene  $S_2I_2O_{14}^{6-}$ -Heteropolyanion enthält<sup>1</sup>.

$K_4H_2[S_2I_2O_{14}]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 2$ . Das Polyanion besteht aus je zwei  $SO_4$ - und  $IO_6$ -Einheiten, welche sechs gemeinsame Sauerstoffatome besitzen. Die zwei  $IO_6$ -Gruppen besitzen eine gemeinsame Kante wodurch eine  $I_2O_2$ -Doppelbrücke entsteht. Jede  $IO_6$ -Gruppe teilt weiterhin zwei Sauerstoffatome mit den  $SO_4$ -Tetraedern. Somit entsteht ein zentrosymmetrisches Polyanion, aufgebaut durch zwei kondensierte  $IO_6$ -Oktaeder, welche seitlich zwei  $SO_4$ -Tetraeder anlagern<sup>1</sup>.

Alle S—O-Abstände sind praktisch identisch (mittlerer Wert = 1.48 Å), während diejenigen der  $IO_6$ -Einheiten viel unterschiedlicher sind, und zwischen 1.80 und 2.90 Å liegen<sup>1</sup>. Diese oktaedrische Einheiten

besitzen zwei freie  $\text{IO}_2$ -Gruppen während alle anderen Sauerstoffatome geteilt sind. Wie aber die jetzt durchgeführte spektroskopische Untersuchung deutlich bewiesen hat, sind die Protone jeweils an eines der  $\text{IO}_2$ -Sauerstoffatome gebunden, so daß in Wirklichkeit endständige  $\text{IO}(\text{OH})$ -Gruppen vorliegen.

## Ergebnisse und Diskussion

### Schwingungsspektrum

Die IR- und *Raman*-Spektren im Bereich zwischen  $1400$  und  $250\text{ cm}^{-1}$  sind in Abb. 1 wiedergegeben. Die entsprechende Zuordnung ist aus

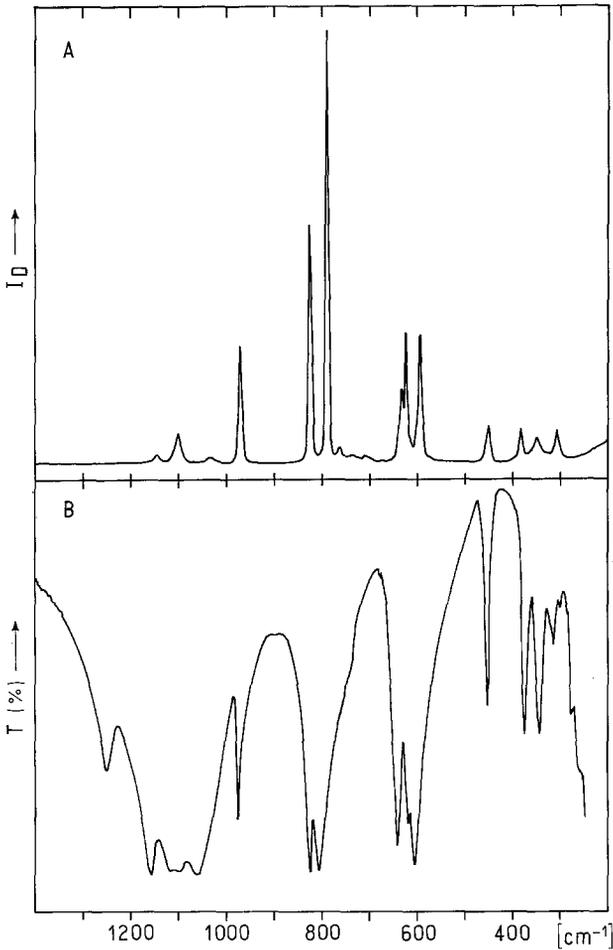


Abb. 1. *Raman* (A) und IR-Spektrum (B) von  $\text{K}_4[\text{H}_2\text{I}_2\text{S}_2\text{O}_{14}]$

Tabelle 1. Zuordnung des Schwingungsspektrums von  $K_4[H_2I_2S_2O_{14}]$  (Bandenlagen in  $cm^{-1}$ )

Infrarot	Raman	Zuordnung
2 790		
2 430 (Sch)		$\nu(O-H)$
2 370		
1 250	—	$\delta(IOH)$
1 155	1 145	} $\nu_3(SO_4)$
1 118 (Sch)	—	
1 095	1 101	
1 065	~ 1 035	
974	972	$\nu_1(SO_4)$
825	825	} $\nu(IO_2)$
803	789	
760 (Sch)	761	(?)
640	634	} $\nu(I_2O_2)$
620	624	
605	594	
450	449	$\nu_2(SO_4)$
375	381	} vgl. Text
345	350	
315	327	
300	307	

Tabelle 1 zu entnehmen, wozu folgende Kommentare und Bemerkungen hinzuzufügen sind:

a. Die Schwingungsbanden zwischen 2 800 und 2 350  $cm^{-1}$ , welche den O—H-Streckschwingungen zugeordnet werden, liegen im gleichen Bereich wie bei zahlreichen kristallinen Orthoperjodaten (z. B.  $Na_3H_2IO_6$  und  $Li_2H_3IO_6$ )<sup>2</sup>, was auch im vorliegenden Fall auf das Vorliegen sehr starker Wasserstoffbrücken deutet.

b. Die Schwingungen der  $SO_4$ -Tetraeder sind ganz deutlich und einwandfrei zuzuordnen. Sie liegen in einem ganz ähnlichen Bereich wie beim  $\beta$ - $K_2SO_4$ <sup>3</sup>, obwohl die antisymmetrische  $\nu_3$ -Bande im IR-Spektrum eine etwas deutlichere und größere Aufspaltung aufweist. Dies ist sicherlich auf Faktorgruppeneffekte zurückzuführen.

c. Die hohe Intensität mit welcher sowohl die  $\nu_1$ - wie auch die  $\nu_2$ -Schwingung auftreten ist sicherlich durch die erhebliche Symmetrieeerniedrigung der  $SO_4$ -Gruppen im Kristallgitter bedingt.

d. Auch die Schwingungen der I—O-Bindungen lassen sich ziemlich eindeutig zuordnen. Die mittelstarke IR-Bande bei 1 250  $cm^{-1}$  ist I(OH)-

Deformationsschwingungen zuzuschreiben<sup>2,4</sup>, was beweist, daß die Protonen tatsächlich an die endständigen IO<sub>2</sub>-Gruppen gebunden sind, so daß man das untersuchte Polyanion besser als H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>I<sub>2</sub>O<sub>14</sub><sup>4-</sup> formulieren sollte.

e. Die Spektralbanden im Bereich zwischen 789 und 825 cm<sup>-1</sup> sind mit den Streckschwingungen dieser IO(OH)-Gruppen verbunden. Sie liegen etwas höher als gewöhnlich bei einfachen Orthoperiodaten; dies ist sicherlich durch die Kondensation der IO<sub>6</sub>-Oktaeder bedingt, welche zu einer Stärkung der endständigen Gruppen führt.

f. Die Streckschwingungen der I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Doppelbrücke liegen zwischen 640 und 590 cm<sup>-1</sup>. Die niedrigste Komponente fällt mit der ν<sub>4</sub>-Sulfat-Deformationsschwingung zusammen. Auch I—O—S-Streckschwingungen könnten eventuell noch in diesen Bereich auftreten und mit den Doppelbrückenbewegungen gekoppelt sein.

g. Im Bereich unter 400 cm<sup>-1</sup> ist eine ausführliche Zuordnung schon sehr schwierig. Hier müßten neben I—O—S-Streckschwingungen noch die verschiedenen Deformationsschwingungen liegen.

h. Die Tatsache, daß die meisten entsprechenden IR- und Raman-Banden geringfügige Frequenzunterschiede aufweisen, läßt sich durch die Anwesenheit der zentrosymmetrischen Struktur rechtfertigen. Damit wird das Alternativverbot<sup>5</sup> gültig und dadurch entsprechen die IR- und Raman-Banden Phononen verschiedener Paritäten.

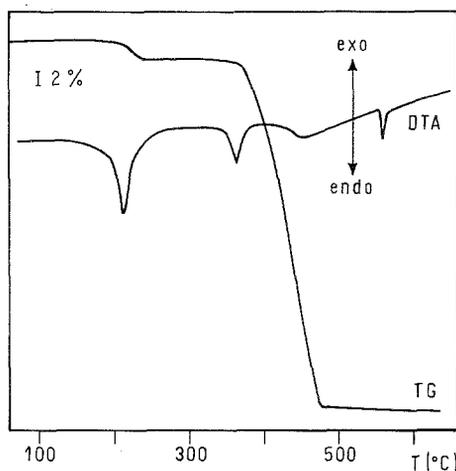
Interessant erscheint weiterhin auch noch ein Vergleich mit dem Spektrum des [H<sub>2</sub>V<sub>2</sub>I<sub>2</sub>O<sub>16</sub>]<sup>6-</sup>-Anions. In diesen liegen praktisch unverzerrte IO<sub>6</sub>-Oktaeder vor, welche nach einer Seite über eine Kante und nach der anderen Seite über eine Ecke mit VO<sub>5</sub>-Polyeder verbunden sind<sup>6</sup>. Somit entsteht auch ein vierkerniges Polyanion bei welchen die IO<sub>2</sub>-Streckschwingungen bei 757 bzw. 704 cm<sup>-1</sup> und die δ(IOH) bei 1185 cm<sup>-1</sup> liegen<sup>6</sup>.

Die für das H<sub>2</sub>I<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>14</sub><sup>4-</sup>-Polyanion durchgeführte spektroskopische Untersuchung bestätigt also weitgehend das vorgeschlagene Strukturmodell<sup>1</sup> und erweitert es, indem es die Protonierungslage eindeutig feststellen läßt.

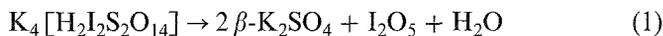
### *Thermisches Verhalten*

Um weitere Einsicht in das Verhalten dieses interessanten Polyanions zu bekommen, haben wir auch noch den thermischen Abbau mittels TG- und DTA-Messungen untersucht.

Ein typisches Thermogramm ist in Abb. 2 wiedergegeben und die entsprechende Auswertung ist Tabelle 2 zu entnehmen. Diese Auswertung, sowie die spektroskopische und röntgenographische Untersuchung der Zwischen- und Endprodukte, erlaubten folgendes Zersetzungsschema vorzuschlagen:

Abb. 2. Typisches Thermogramm von  $K_4[H_2I_2S_2O_{14}]$ Tabelle 2. Auswertung der TG- und DTA-Daten von  $K_4[H_2I_2S_2O_{14}]$ 

$T(^{\circ}C)$	% Gewichtsverlust	Produkt (% theoret.)	DTA-Signal
212	2,5	$H_2O$ (2.57%)	Endo
360	48,4	$I_2 + 2.5 O_2$ (48.92%)	Endo
563	—	polymorphe Umwandlung	Endo



Jede dieser Etappen ist also mit einem der drei beobachteten DTA-Peaks verbunden.

Man kann demnach feststellen, daß zusammen mit der Wasserabgabe bei 212 °C das Polyanion zusammenbricht und ein Gemisch von  $I_2O_5$  und  $\beta\text{-}K_2SO_4$  entsteht. Bei der Zersetzung werden also die I—O—S-Bindungen sowie ein Glied der  $I_2O_2$ -Doppelbrücken gesprengt, so daß nun  $SO_4^{2-}$ -Gruppen und freies Dijodpentoxid zurückbleiben.

Die röntgenographische<sup>7,8</sup> und IR-spektroskopische<sup>3,9</sup> Untersuchung von Zersetzungsprodukten, welche bei verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen 220 und 320 °C erhalten wurden, zeigte deutlich, daß

diese tatsächlich aus einem Gemisch von  $I_2O_5$  und  $\beta$ - $K_2SO_4$  bestehen. Ähnliche Messungen im Bereich zwischen 360 und 550 °C zeigten, daß reines  $\beta$ - $K_2SO_4$  vorliegt, womit Etappe (2) bestätigt wird.

In der zweiten Stufe zersetzt sich also das vorhandene  $I_2O_5$  in seine flüchtigen Elementarkomponenten.

Der letzte DTA-Peak bei 563 °C ist somit mit der polymorphen Umwandlung von  $\beta$ - $K_2SO_4$  in  $\alpha$ - $K_2SO_4$  verbunden. Auch das Entstehen der  $\alpha$ -Modifikation des Kaliumsulfats wurde deutlich durch das entsprechende Pulverdiagramm<sup>7</sup> bestätigt. Besonders interessant ist hierbei zu erwähnen, daß die in der Literatur angegebene Umwandlungstemperatur bei 586 °C liegt<sup>7</sup>. Dies bedeutet, daß der hier gefundene Wert um 23 °C niedriger ist und dies beweist sicherlich, daß das durch thermische Zersetzung primär gebildete  $\beta$ - $K_2SO_4$  schon in einer gewissermaßen „aktivierter“ Form vorliegt, welche die darauffolgende Umwandlung erleichtert. Diese „Aktivierung“ ist sicherlich mit der Oberflächenenergie verbunden (vgl. z. B.<sup>10</sup>), welche wiederum von der Vorgeschichte des Materials abhängig ist. Ähnliche Verschiebungen von Umwandlungstemperaturen sind öfters auch durch mechanische Aktivierung (z. B. durch starke Verreibung) von Festkörpern zu erhalten.

Die hier beschriebene thermische Zersetzung mit Zwischenbildung von  $I_2O_5$  und darauffolgende Zersetzung desselben erinnert auch an das Verhalten des Kaliumjodochromats,  $KCrIO_6$ , welches zuerst ein  $K_2Cr_2O_7/I_2O_5$ -Gemisch liefert und bei weiterem Erhitzen  $I_2$  und  $O_2$  gibt<sup>11</sup>.

### Dank

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des CONICET (Programa QUINOR) und der CIC-Provincia de Buenos Aires durchgeführt. Frau L. L. Fournier gilt unser Dank für die Messung der *Raman*-Spektren.

### Experimenteller Teil

Die Substanz wurde durch Auflösen eines stöchiometrischen Gemisches von  $KHSO_4$  und  $KIO_3$  in Wasser und langsame Verdampfung des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten<sup>1</sup>.

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen des Festkörpers mit einem Perkin-Elmer 580 B-Spektrophotometer erhalten. Die *Raman*-Spektren wurden mit einem SPEX-Ramalog 1403-Doppelmonochromator Spektrometer aufgenommen; zur Anregung diente die 514.5 nm Linie eines  $Ar^+$ -Lasers.

Die Pulverdiagramme wurden mit einem Philips 1732/10-Diffraktometer unter Anwendung von  $Cu$ - $K_\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter) erhalten. Als Eichsubstanz diente NaCl.

Die TG- und DTA-Messungen wurden mit einem Linseis-L81 thermoanalytischen System durchgeführt. Es wurde an der Luft und bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min gearbeitet. Als DTA-Standard diente  $Al_2O_3$ .

**Literatur**

- <sup>1</sup> *Averbuch-Pouchot M. Th.*, J. Solid State Chem. **41**, 262 (1982).
- <sup>2</sup> *Siebert H.*, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 162 (1960).
- <sup>3</sup> *Tarte P., Nizet G.*, Spectrochim. Acta **20**, 503 (1964).
- <sup>4</sup> *Siebert H.*, Z. anorg. allg. Chem. **304**, 266 (1960).
- <sup>5</sup> *Weidlein J., Müller U., Dehnicke K.*, Schwingungsspektroskopie. Stuttgart: G. Thieme. 1982.
- <sup>6</sup> *Mattes R., Richter K.-L.*, Z. Naturforsch. **37b**, 1241 (1982).
- <sup>7</sup> *Pannetier G., Gaultier M.*, Bull. Soc. Chim. France **1966**, 188.
- <sup>8</sup> ASTM-Kartei, Karte 1-0684.
- <sup>9</sup> *Sherwood P. M. A., Turner J. J.*, Spectrochim. Acta **26A**, 1975 (1970).
- <sup>10</sup> *Kleber W.*, Einführung in die Kristallographie, 7. Aufl., S. 195. Berlin: VEB Verlag Technik. 1956.
- <sup>11</sup> *Kebir A., Vast P.*, C. Rend. Acad. Sci. Paris **C276**, 503 (1973).