

**Präparative, röntgenographische und
schwingungsspektroskopische Untersuchungen an
Iodaten zweiwertiger Übergangsmetalle**

DRIFT-Experimente

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Gerhard Pracht

aus Siegen

eingereicht beim Fachbereich 8

- Chemie - Biologie -

der Universität-Gesamthochschule Siegen

Siegen 1998

Berichterstatter: Prof. Dr. H. D. Lutz
Prof. Dr. H. J. Deiseroth

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Nov. 1998

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1994 bis August 1998 im Fachbereich 8 der Universität-Gesamthochschule Siegen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. D. Lutz angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. D. Lutz, für seine großzügige Unterstützung, die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas sowie sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit.

Bei Frau Dipl.-Laborchem. B. Bunke bedanke ich mich für die thermogravimetrischen Messungen.

Für die Hilfe in kristallographischen Fragen und die zahlreichen schönen Diskussionen geht mein Dank an Herrn Dipl.-Chem. E. Biehl und Herrn Dr. St. Peter.

Für die zahlreichen freundschaftlichen Gespräche und die kritische Durchsicht des Manuskriptes möchte ich mich besonders bei Frau Dipl.-Chem. V. Schellenschläger, Herrn Dipl.-Chem. G. Eckstein und Frau Dr. C. Jung bedanken.

Ebenso bedanke ich mich bei Frau R. Stötzl für die tatkräftige Unterstützung bei der Aufnahme von DRIFT- und Raman-Spektren sowie für die Mithilfe bei zahlreichen Abbildungen.

Für die gute Arbeitsatmosphäre und die vielen kleinen Hilfen möchte ich mich bei Frau Dipl.-Chem. K. Mohn, Frau Dr. C. Schmidt, Herrn Dipl.-Chem. O. Daub, Herrn Dr. K. Unterderweide, Herrn Dr. B. Weckler, Herrn Dipl.-Chem. R. Nagel, Herrn Dipl.-Ing. W. Büdenbender, Frau E. Olm und Frau M. L. Kleinschmidt bedanken.

Ein großer Dank geht auch an meine Eltern und meine Frau, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Apparative Techniken	4
2.1 Präparatives	4
2.2 Schwingungsspektroskopische Methoden	5
2.2.1 Infrarot-Spektroskopie	5
2.2.2 DRIFT-Spektroskopie	6
2.2.3 Raman-Spektroskopie.....	6
2.3 Röntgenographische Methoden	7
2.3.1 Röntgen-Filmmethoden	7
2.3.2 Röntgendiffraktometermethoden.....	8
2.4 Thermoanalytische Methoden	8
2.4.1 Differential Scanning Calorimeter	8
2.4.2 Thermogravimetrische Messungen.....	9
3 Schwingungsspektroskopische Betrachtungen an Iodationen (IO_3^-)	10
3.1 Schwingungen in C_{3v} -Symmetrie.....	11
3.2 Symmetrierniedrigung im Festkörper	12
3.2.1 C_3 -Symmetrie	13
3.2.2 C_s -Symmetrie	13
3.2.3 C_1 -Symmetrie	16
3.2.4 Folgen der Verzerrungen	17
3.3 Ursachen für zusätzliche Banden	18
3.3.1 Faktorgruppen- oder Davydov-Aufspaltung.....	18
3.3.2 Alternativverbot und Obertöne	18
3.3.3 H_2O -Librationen.....	19
3.4 Methoden zur Bandenzuordnung.....	19
3.4.1 Raman-Einkristall-Messungen.....	19

3.4.2 Matrixisolationstechnik.....	20
3.4.3 Untersuchungen mit Isotopen angereicherten Verbindungen	20
3.5 Mittelwert der Raman-aktiven IO-Streckschwingungen	20
3.6 Koordination der Iodate in der Kristallstruktur	26
3.7 XO_3^- -Librationen.....	26
4 Zinkiodate	27
4.1 Einleitung und Literaturüberblick	27
4.2 $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27
4.2.1 Präparation.....	27
4.2.2 Strukturelle Zusammenhänge.....	28
4.2.3 Spektroskopische Ergebnisse.....	35
4.2.4 Diskussion.....	44
4.3 $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	45
4.3.1 Präparation.....	45
4.3.2 Strukturelle Zusammenhänge.....	45
4.3.3 Spektroskopische Ergebnisse.....	46
5 Das Phasensystem der Nickeliodat-Hydrate	49
5.1 Abstract	49
5.2 Introduction	50
5.3 Experimental	50
5.3.1 Preparation.....	50
5.3.2 Apparatus and Techniques.....	51
5.4 Results	53
5.4.1 Spectroscopic and structural properties of nickel iodates	53
5.4.2 Dehydration and phase transition of nickel iodates	60
5.5 Discussion.....	67
5.5.1 Phase relationships	67

5.5.2 IO ₃ bending modes.....	68
5.5.3 Hydrogen bonds	68
6 Das Phasensystem der Cobaltiodat-Hydrate.....	72
6.1 Überblick über das Phasensystem der Cobaltiodat-Hydrate	72
6.2 Co(IO ₃) ₂ ·4H ₂ O.....	73
6.2.1 IR- und Ramanspektren der isotypen Iodathydrate M(IO ₃) ₂ ·4H ₂ O (M = Mg, Ni, Co), Kristallstruktur von Co(IO ₃) ₂ ·4H ₂ O.....	73
6.2.2 Darstellung großer Einkristalle.....	94
6.2.3 Librationen der Kristallwassermoleküle.....	94
6.2.4 Raman-Heizmessungen.....	95
6.2.5 Thermoanalytische Messungen.....	95
6.3 α-Co(IO ₃) ₂ ·2H ₂ O	98
6.3.1 Präparation.....	98
6.3.2 Thermoanalytische Untersuchungen.....	98
6.3.3 Röntgenographische Untersuchungen	99
6.3.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	99
6.3.5 Diskussion.....	105
6.4 β-Co(IO ₃) ₂ ·2H ₂ O	108
6.4.1 Präparation.....	108
6.4.2 Röntgenographische Untersuchungen	108
6.4.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	109
6.4.4 Diskussion.....	119
6.5 Co(IO ₃) ₂ ·H ₂ O und 2Co(IO ₃) ₂ ·3H ₂ O.....	123
6.5.1 Präparation.....	123
6.5.2 Thermoanalytische Untersuchungen.....	123
6.5.3 Röntgenographische Untersuchungen	125
6.5.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	127
6.5.5 Diskussion.....	131
6.6 Co(IO ₃) ₂	133

6.6.1 Präparation.....	133
6.6.2 Röntgenographische Untersuchungen	133
6.6.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	134
6.6.4 Diskussion.....	141
7 DRIFT-Spektroskopie.....	143
7.1 Einleitung.....	143
7.1.1 Prinzip der DRIFT-Methode.....	143
7.2 Experimentelles	144
7.2.1 Aufbau der DRIFT-Zelle	145
7.2.2 DRIFT-Heizzelle	146
7.2.3 Probenvorbereitung	147
7.3 Einflußfaktoren der Diffusen Reflexion.....	148
7.4 Hochtemperaturuntersuchungen in KBr.....	148
7.4.1 Auswertung der DRIFT-Heizspektren in KBr	149
7.5 Temperaturverlauf für Kaliumbromid.....	151
7.6 Alternative Einbettungsmaterialien	152
7.6.1 Eigenschaften alternativer Einbettungsmaterialien	152
7.6.2 Diskussion der Einbettungsmaterialien	156
7.7 Korund und Kupfer	160
7.7.1 Eigenschaften von Kupferpulver	160
7.7.2 Eigenschaften von Korund.....	162
7.7.3 Hochtemperaturmessungen mit Korund	162
7.8 Weitere Anwendungsbeispiele	165
7.9 Diskussion.....	166
7.9.1 Spektrenqualität	166
7.9.2 Technische Probleme.....	167
7.9.3 Anwendung von Kupferpulver	169
7.9.4 Anwendung von α -Al ₂ O ₃	169

7.10 Ausblick	170
8 Zusammenfassung	171
9 Literaturverzeichnis.....	176
10 Anhang.....	189
Verwendete Abkürzungen	189
Tabelle 6.20	189
Tabelle 6.23a.....	193
Tabelle 6.23c.....	195
Tabelle 7.1	197

1 Einleitung und Problemstellung

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften fester Hydrate werden entscheidend von Kristallwassermolekülen beeinflusst. Deshalb liefern Untersuchungen an kristallinen Hydrat-Verbindungen wichtige Beiträge zu Verständnis und zum technischen Nutzen solcher Materialien. Dieser Einfluß der Wasserstoffbrückenbindungen ist hier besonders hervorzuheben, da z. B. für Wasser die Siedepunkterhöhung auf 100 °C und die Dichteanomalie, wonach Wasser bei +4 °C eine größere Dichte als Eis hat, dem Einfluß von intermolekularen Wasserstoffbrücken zuzuordnen sind.

Die Stärke einer Wasserstoffbrückenbindung ist u. a. abhängig vom Akzeptorvermögen und der Donorstärke der Wasserstoffbrücken-Akzeptoren und -Donoren. Die Protonenakzeptorstärke von z. B. Iodationen ist nur geringfügig schwächer als die von Wassermolekülen und stärker als die von Bromat- und Chlorationen. Wasser selbst zeigt ambidentes Verhalten hinsichtlich der Donor- und Akzeptoreigenschaften [1]. An Iodathydraten können die Auswirkungen gleichstarker, aber dennoch unterschiedlicher Akzeptoren studiert werden.

Ausgewählt werden dafür die Verbindungen der Übergangsmetalliodathydrate, die wegen ihrer meist nichtzentrosymmetrischen Strukturen zusätzlich ausgeprägte piezoelektrische, pyroelektrische und frequenzverdoppelnde Eigenschaften zeigen sollten. Die Iodate standen deshalb in der Vergangenheit schon einmal im Interesse der Forschung. Diese Effekte erwiesen sich aber von geringerer Größenordnung als zunächst zu erwarten war. Allerdings gelang es damals nicht, die einzelnen Modifikationen stets phasenrein zu isolieren.

Heutige Untersuchungen können an Iodathydraten auf eine große Vielfalt von Verbindungen mit verschiedensten Kristallwasseranteilen, aber auch auf polymorphe Modifikationen zurückgreifen. Der Wassergehalt variiert dabei von 0 - 10 Wassermolekülen. Die strukturellen Folgen aus dieser Vielfalt an Zusammensetzungen hat Konsequenzen auf die gebildeten H-Brücken. Diese Auswirkungen

sollten nicht nur als unterschiedliche H-Brückenstärken zu beobachten sein, sondern auch die Stabilität der verschiedenen Modifikationen und die Symmetrie der Iodate beeinflussen. Daraus kann dann der Einfluß von synergetischen, kooperativen, donor- oder akzeptorkompetitiven Effekten ermittelt werden [1 - 2].

Da entsprechende Untersuchungen an Erdalkalihalogenaten in unserem Arbeitskreis bereits durchgeführt wurden, handelt es sich bei dieser Arbeit um eine konsequente Fortführung der Studien an zweiwertigen Übergangsmetalliodaten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Phasensysteme der Zink-, Cobalt- und Nickeliodathydrate untersucht. Dafür sind mit Hilfe neuer Synthesewege die einzelnen Modifikationen nachweislich phasenrein zu präparieren und eindeutig zu charakterisieren. Mit systematischen röntgenographischen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an allen Verbindungen werden die bislang lückenhaften und teilweise unstimmgigen Daten vervollständigt [3-14]. Schon in früheren Arbeiten hat sich eine Verknüpfung von kristallographischen Daten mit spektroskopischen Befunden als erfolgreiche Kombination zur Aufklärung struktureller Zusammenhänge im Festkörper erwiesen [1,15 - 17].

Mit Hilfe der Konzepte zur Interpretation der Wasserstoffbrückenbindungen von Mikenda [15] und Lutz et al. [1,18] können die Bindungswechselwirkungen der Kristallwasser analysieren werden, um deren Zusammenhänge mit anderen Übergangsmetalliodaten und den Erdalkalihalogenaten zu klären.

Es wird versucht, die in den Schwingungsspektren kompliziert überlagerten Iodat-Streckschwingungen anhand der struktureller Gegebenheit zu entschlüsseln. Dazu sind Effekte im Festkörper, wie z. B. Lagegruppensplittung oder der Einfluß azentrischer Strukturen zu berücksichtigen.

Während thermoanalytische Verfahren, wie die DSC und DTA (**D**ifferential **S**canning **C**alorimetry und **D**ifferentialthermoanalyse) die Phasenumwandlung kalorimetrisch beschreiben, sind für die Zuordnung der thermischen Effekte zu bestimmten Modifikationen optische und magnetische Methoden vorzuziehen.

Besonders mit der Raman-Hochtemperaturspektroskopie sind die Phasengemische von verschiedenen Iodaten sehr gut zu identifizieren. Daher werden zur Aufklärung der Phasenzusammenhänge Raman- und Röntgen-Hochtemperaturmessungen an allen Verbindungen durchgeführt.

Um während der Phasenumwandlung auch die Veränderung der Kristallwassermoden spektroskopisch zu beobachten, sind besonders IR-Spektroskopische Experimente geeignet. Untersuchungen an einer beheizbaren DRIFT-Zelle (**D**iffuse-**R**eflexions **I**nfrarot **F**ourier-**T**ransform-Spektroskopie) sollen zeigen, ob damit eine alternative Hochtemperaturmethode entwickelt werden kann, mit deren Hilfe es gelingt die Entwässerung von Hydraten aufzudeklären.

2 Apparative Techniken

2.1 Präparatives

In Tabelle 2.1 sind die Ausgangskemikalien, die Hersteller sowie deren Reinheit aufgeführt.

Tabelle 2.1: Übersicht der Ausgangskemikalien.

Substanzen	Hersteller	Reinheit
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	z.A. 99 %
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Riedel de Haen	z.A. 99 %
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Riedel de Haen	z.A. 97 %
CoCl_2	Fluka	z.A. 98 %
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Riedel de Haen	98 %
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck	99 %
HIO_3	Merck	z.A. 99,5 %
KIO_3	Janssen Chimica	98 %
D_2O	Merck	99,8 %

Für die Synthese von volldeutierten Iodat-Hydraten wurden $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ durch mehrmalige Umkristallisation der obigen Produkte in reinem D_2O (mind. sechs Zyklen) erhalten. Verbindungen, die mehr als 40 % D_2O enthielten, wurden in einem Handschuhkasten unter Argon-Atmosphäre, die mit D_2O gesättigt war, gehandhabt. Zum Trocknen von Produkten die D_2O enthielten, wurde Phosphorpentoxid eingesetzt, ansonsten diente Silicagel als Trockenmittel.

Die genauen Synthesen der einzelnen Verbindungen sind in den jeweiligen Kapiteln aufgeführt.

2.2 Schwingungsspektroskopische Methoden

2.2.1 Infrarot-Spektroskopie

Zur Aufnahme von FT-IR-Absorptionsspektren diente ein FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker, Karlsruhe, vom Typ IFS 113v, ausgestattet mit OPUS-Spektroskopie-Software in der Version 2.2 [19]. Für die in Tabelle 2.2 aufgelisteten Experimente betrug die spektrale Auflösung standardmäßig 2 cm^{-1} . Die Spektren der Cobaltverbindungen in Kap. 6 wurden im MIR-Bereich mit einer Auflösung von $0,5\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Eine genau Beschreibung des Bruker IFS 113v, der Fourier-Transformation und der verwendeten Meßparameter findet sich bei Zwinscher [20].

Tabelle 2.2: Experimente des IFS 113v - Spektrometers.

Experiment	Bereich	Temperaturbereich
MIR	$4800 - 380\text{ cm}^{-1}$	Raumtemperaturspektren bei 24 °C sowie Tieftemperaturspektren bei -180 °C
FIR	$650 - 50\text{ cm}^{-1}$	Raumtemperaturspektren bei 24 °C sowie Tieftemperaturspektren bei -180 °C
DRIFT	$4200 - 400\text{ cm}^{-1}$	Raumtemperaturspektren bei 24 °C sowie Heizspektren von 20 bis 500 °C

Die MIR- und FIR-Spektren wurden im Regelfall als Raum- und als Tieftemperaturspektren unter Verwendung der Tieftemperaturmeßzelle RIIC VLT2 (Bad-Cryostat) der Firma Specac oder der Tieftemperaturmeßzelle P/N 21.500 der Firma Graseby Specac, St. Mary Gray (GB), im oben angegeben Bereich gemessen. Beide Zellen wurden im MIR-Bereich mit KBr-Fenstern und im FIR-Bereich ohne Fenster benutzt. Gekühlt wurde mit flüssigem Stickstoff. In den Abbildungen ist der Bereich von $4000 - 60\text{ cm}^{-1}$ angegeben, da der Bereich von $4800 - 4000\text{ cm}^{-1}$ keine erwähnenswerte Information enthielt. In den Abbildungen sind immer die Raumtemperatur-Spektren gestrichelt gezeichnet und die Spektren bei Temperatur des flüssigen Stickstoffs als durchgezogene Linie. Die untersuchten Substanzen wurden für die spektroskopische Messung mit Kaliumbromid der Firma Merck präpariert und mit 7 Tonnen zu Tabletten gepreßt. Für empfindliche Substanzen, z. B. α -Nickeliodat-

Tetrahydrat, aber auch für wasserfreie Verbindungen, wurden die KBr-Spektren mit Spektren von Nujol-Anreibungen auf KBr-Fenstern verglichen.

Die FIR-Spektren wurden als Nujol-Anreibungen auf Polyethylenplatten gemessen. Zum Zusammenfügen der MIR- und FIR-Spektren diente die Spektroskopie-Software OPUS [19].

2.2.2 DRIFT-Spektroskopie

DRIFT bedeutet **D**iffuse **R**eflexions-**I**nfrarotspektroskopie unter Zuhilfenahme der **F**ourier **T**ransformation. Zur Aufnahme der DRIFT-Spektren wurde die DRIFT-Einheit "The Collector" der Firma Barnes Analytical / Spectra-Tech Inc., Stamford (GB) benutzt. Eine detaillierte Beschreibung wird im Kapitel 7 gegeben.

2.2.3 Raman-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Raman-Spektren von Pulverproben stand ein Gitter-Raman-Spektrometer der Firma Dilor (Dilor-Jobin Yvon-Spex), Bensheim, und ein Fourier-Transform Raman-Spektrometer der Firma Bruker, Karlsruhe, zur Verfügung. Die feingemörserten Proben wurden unverdünnt in Schmelzpunktbestimmungs-Röhrchen (Sodaglas, Ø 1,0 mm, Firma Hilgenberg) vermessen.

2.2.3.1 Raman-Spektrograph OMARS 89 der Firma Dilor

Am Raman-Spektrograph OMARS 89 (**O**ptical **M**ultichannel **a**nd **R**aman **S**pectroscopy) der Firma Dilor wurde üblicherweise in 90° Anordnung gemessen. Zur Anregung diente ein Ar⁺-Ionengaslaser ($\lambda = 514,5$ nm) INNOVA 70 der Firma Coherent oder ein Kr⁺-Ionengaslaser ($\lambda = 647,1$ nm) Model 165 der Firma Spectra Physics. Die Laserleistung wurde entsprechend der Strahlungsempfindlichkeit der Probe und der verwendeten Meßaufbauten zwischen 50 bis 250 mW variiert. Die Wellenzahlen-Kalibrierung erfolgt durch Aufnahme der Laser-Plasmalini. Die Auflösung des Ramangerätes ist < 4 cm⁻¹. Eine ausführlich Beschreibung des OMARS 89 befindet sich bei Henning [21]. Die Tieftemperaturmessungen im Bereich von -180 bis 25 °C wurden mit Hilfe des Durchflußkryostaten CRN 2 der Firma Coderg mit flüssigem Stickstoff als Kühlmittel aufgenommen.

Zur Anfertigung der Raman-Heizmessungen wurde die Probe in einem offenen Schmelzpunktbestimmungsröhrchen mit Hilfe einer von Beckenkamp [17] gefertigten Hochtemperaturzelle vermessen, die mit einer Eurotherm-Heizsteuerung geregelt wurde. Die Probe befand sich vollständig in einem Messingblock mit 1,1 mm Bohrung, wodurch eine sehr gute Wärmeleitung auf die Probe erreicht wurde. Eine ausführliche Beschreibung der Heizzelle befindet sich bei Beckenkamp [17].

2.2.3.2 FT-Ramanspektrometer Typ RFS100/S

Zur Anregung der Proben im **Raman-Fourier-Transform-Spektrometer** Typ RFS100/S der Firma Bruker wurde ein Nd:YAG-Festkörperlaser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) verwendet. Die Laserleistung wurde abhängig von den Proben, hierbei ist bei Hydraten insbesondere die thermische Aufheizung zu beachten, zwischen 20-250 mW geregelt. Zum Beispiel zeigt sich bei $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, daß sich die Probe extrem stark erwärmt und daher mit diesem Raman-Gerät nicht vermessen werden kann. Als Detektor wurde ausschließlich die mit Stickstoff gekühlte Germanium-Photodiode benutzt. Zum Ausfiltern der Rayleigh-Bande dient eine Filterbox, die aber aufgrund der unterschiedlichen Breite der Rayleigh-Bande eine schmale intensive Bande bei 84 cm^{-1} verursacht. Banden $\leq 84 \text{ cm}^{-1}$ sind daher nicht ohne zusätzliche Kontrolle zur Interpretation geeignet. Für die Tieftemperaturmessungen bei Temperatur des flüssigen Stickstoffs diente die Bruker R495 Tieftemperaturzelle mit Eurothermregler Typ 808. Für Standardmessungen wurden 100 Scans und für Tieftemperaturuntersuchungen zwischen 300 und 600 Scans je nach Streuintensität der Probe aufgenommen. Bei einer Blendenöffnung von 3,5 bis 5 mm konnte eine Auflösung von 1 cm^{-1} erreicht werden.

2.3 Röntgenographische Methoden

2.3.1 Röntgen-Filmmethoden

Röntgenfilme von polykristallinen Proben wurden mit einem Huber-Guinier-System 600 der Firma Huber, Rimsting, mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 154,051 \text{ pm}$) angefertigt. Für die Flachbettmessungen wurde Polyethylenfolie auf die Träger aufgespannt und mit Siliconfett bestrichen. Als Standard diente α -Quarz, der abwechselnd mit der Probe in der Reihenfolge Probe, Standard gemischt mit Probe und Standard auf den Flachbettträger gegeben wurde.

Erhalten wurde ein Röntgenfilm mit Reflexen gemessen im Winkelmaß 2-Theta. Die Röntgenfilme wurden mit Hilfe eines Guinierviewers der Firma Huber vermessen. Die Programme ITO [22] und LSUCR [23] wurden für die Suche bzw. Verfeinerung der Zellmetrik aus den gemessenen Reflexen benutzt.

Für die Röntgenheizaufnahmen wurde eine Guinier-Simon Kamera FR 553 der Firma Enraf-Nonius (Delft, NL) verwendet. Für diese Aufnahmen wurden die Proben in offenen Glaskapillaren mit 0,3 mm Durchmesser gegeben und mit 5 bis 10 °C pro Stunde aufgeheizt. Zu Beginn und am Ende der Messungen sowie bei 20 °C wurden zur besseren Auswertbarkeit Haltephasen von 3 Stunden eingerichtet. Bei den Aufnahmen von $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde die Substanz mit Silicium als Standard gemischt.

2.3.2 Röntgendiffraktometermethoden

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit dem Siemens D5000 Pulverdiffraktometer in Transmissionsgeometrie mit Primärmonochromator und ortsempfindlichen Detektor (OED der Firma Braun PSD50-M) aufgenommen. Standardmässig wurden die Präparate bei Raumtemperatur auf einem Flachbettträger ohne Standard vermessen. Für Tieftemperaturmessungen wurden die Proben im Markröhrchen untersucht, mit dem Nachteil, daß bei diesen Aufnahmen der Untergrund von kleinen zu großen Theta-Werten steil abfällt. Die Auswertung wurde mit dem Programmpaket der Firma Stoe [24] durchgeführt.

2.4 Thermoanalytische Methoden

2.4.1 Differential Scanning Calorimeter

Für thermoanalytische Messungen wurde ein **Differential Scanning Calorimeter** DSC 7 der Firma Perkin Elmer, Überlingen, verwendet. Für die DSC-Messungen wurden etwa 10 mg feingemörserte Substanz in einem Aluminiumtiegel mit Öffnung kalt verpresst und gegen einen gleichartigen leeren Aluminiumtiegel als Referenz unter Stickstoffatmosphäre gemessen. Vor jeder Messung wurde das Gerät kalibriert. Als charakteristische Meßwerte wurden das Peakmaximum und die Meßgröße Onset angegeben. Der Onset ist eine Tangente an der Meßkurve und gibt die Umwandlungstemperatur an. Diese Tangente wird an die Peakkurve im Punkt der größten Steigung der Kurve angelegt und auf die Temperaturskala verlängert. Der Onset gibt also eine Temperatur an, die immer kleiner ist als die Temperatur am Peakmaximum.

Beim Erhitzen wandeln die hier untersuchten Metalliodate immer irreversibel in die nächste Phase um. Die gemessenen Enthalpien zeigen teilweise erhebliche Abweichungen bei der gleichen Verbindung. So wurden z. B. in einer Stichprobe mit sechs Messungen eines Präparates, bei gleicher Vorbehandlung Abweichung zwischen 1,5 und 25 % und in einem Einzelfall bis zu 52 % zum Mittelwert über alle Messungen gemessen. Da diese Abweichungen nicht nachvollziehbar sind, wurde auf eine Angabe der Enthalpie überwiegend verzichtet. Eine Fehlerquelle sind geringe Iodverunreinigungen an der Probenkammer. Aufgrund des komplexen Aufbaus des Messkopfes ist eine Reinigung desselben nicht vollständig möglich.

2.4.2 Thermogravimetrische Messungen

Thermogravimetrische Untersuchungen (TG) erfolgten mit der Mikro-Waage M3 und der Heizzelle TG 50 der Firma Mettler Toledo, Gießen. Bis zu 10 mg der Probe wurden mit einer Aufheizrate von 10 °C min^{-1} im Temperaturbereich von 28 - 350 °C in Stickstoffatmosphäre aufgeheizt.

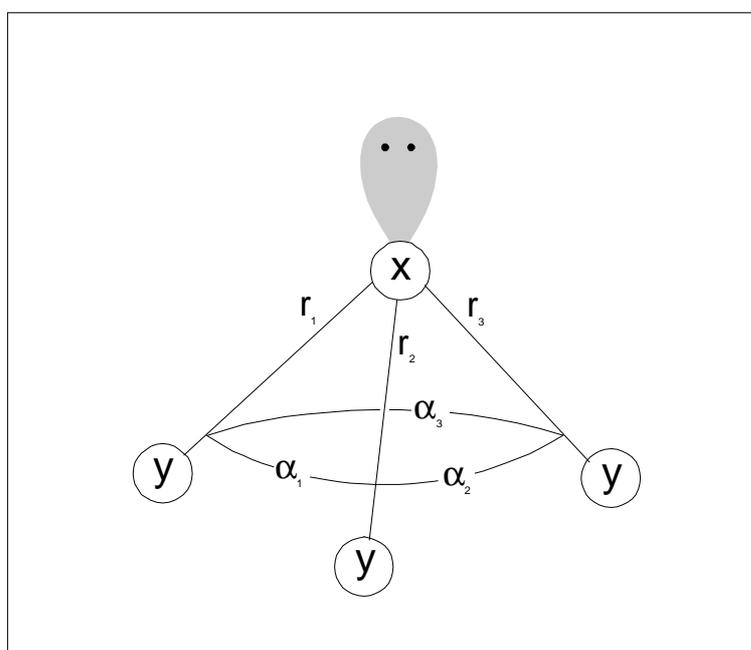
3 Schwingungsspektroskopische Betrachtungen an Iodationen (IO_3^-)

Zur Aufklärung der strukturellen Veränderungen von festen Iodaten ist neben der Röntgenographie die Schwingungsspektroskopie eine weitere wichtige Methode. Besonders in Raman-Experimenten zeichnen sich viele Iodate als sehr gut streuende Verbindungen aus, die im Spektrum intensive Banden ergeben. Die Interpretation der erhaltenen Spektren sind bedingt durch ihre Komplexität nicht immer eindeutig. Zum Verständnis der Schwingungsspektroskopie von Halogenaten werden daher zuerst die charakteristischen Merkmale diskutiert.

Das Iodatom ist im Iodation trigonal-pyramidal von drei Sauerstoffen umgeben. Sinnvoll ist auch die Beschreibung als Pseudo-Tetraeder, wobei als vierter Ligand das freie Elektronenpaar des Iodatoms betrachtet werden kann (s. Abb. 3.1). Aufgrund des stereochemischen Einflusses des freien Elektronenpaares entsprechen die intramolekularen O-I-O Winkel nicht dem idealen Tetraederwinkel ($109,5^\circ$), sondern liegen in der Größenordnung von $\leq 100^\circ$. Als Symmetrieelemente sind eine dreizählige Achse und drei dazu senkrechte Spiegelebenen, in denen die I-O-Bindungen liegen, vorhanden. Die Punktgruppe dieses symmetrischen Kreisels ist C_{3v} ($3m$).

Abbildung 3.1:

Pseudotetraeder der Halogenationen XY_3 mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ und $\text{Y} = \text{O}$.



3.1 Schwingungen in C_{3v} -Symmetrie

Für vieratomige Moleküle mit C_{3v} -Symmetrie erhält man Schwingungen in den Rassen A_1 , A_2 und E , wobei nur die Schwingungen der Rassen A_1 und E Raman und IR-aktiv sind. Für ein solches XY_3 Moleküle sind 4 Fundamentalschwingungen (ν_1 - 4) zu erwarten, die in Abb. 3.2 skizziert sind.

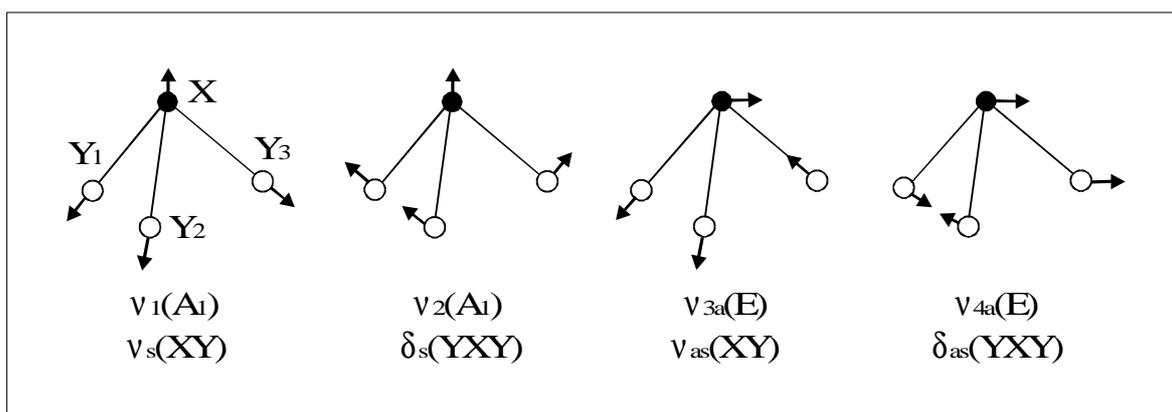


Abbildung 3.2: Fundamentalschwingungen für trigonal-pyramidale Verbindungen vom Typ XY_3 in C_{3v} -Symmetrie.

In den Raman- und IR-Spektren von Halogenaten findet man die Streckschwingungen ν_1 und ν_3 bei größeren Wellenzahlen als die Deformationsschwingungen ν_2 und ν_4 . Vergleicht man die Reihenfolge der Streckschwingungen untereinander, so ergibt sich häufig die durch Messungen und Berechnungen an Einkristallen und Lösungen bestätigte Abfolge [25] [26]:

$$\text{ClO}_3^- \quad \nu_1 < \nu_3; \quad \text{BrO}_3^- \quad \nu_1 \geq \nu_3; \quad \text{IO}_3^- \quad \nu_1 > \nu_3$$

Für KIO_3 in einer KI-Matrix fand Klee [27] die umgekehrte Abfolge ($\nu_3 > \nu_1$). Die Aneinanderfolge der Banden ist im Raman-Spektrum gut zu erkennen, da die symmetrischen Streckschwingungen sehr viel intensiver als die asymmetrischen sind. Weiterhin ist es an Hand von Depolarisationsmessungen (an Einkristallen und in Lösung) möglich, die sym. Schwingung (ν_s) von der asym. Schwingung (ν_{as}) zu trennen, da in polarisiertem Licht ν_{as} unbeeinflusst ist, aber ν_s entweder maximale oder nur minimale Intensität besitzt (s. [28] und Abb. 3.3, Spektren von Kaliumhalogenaten in Lösung [29]). Die Intensität der asymmetrischen Streckschwingung ist in der Größenordnung von 2 - 10 mal geringer als die der symmetrischen Bande. Im IR-Spektrum sind die Intensitätsverhältnisse genau umgekehrt. Für die Deformationsschwingungen wird ν_2 stets bei höheren Energien als ν_4 beobachtet. Die Banden der IO-Streckschwingungen sind im Bereich von $710 - 810 \text{ cm}^{-1}$ zu finden und die

Banden der Deformationsschwingungen liegen im Regelfall bei $300 - 420 \text{ cm}^{-1}$, wobei z. B. bei $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ und beim β - und $\gamma\text{-Cu}(\text{IO}_3)_3$ [30] Deformationsbanden bis 497 cm^{-1} gefunden werden.

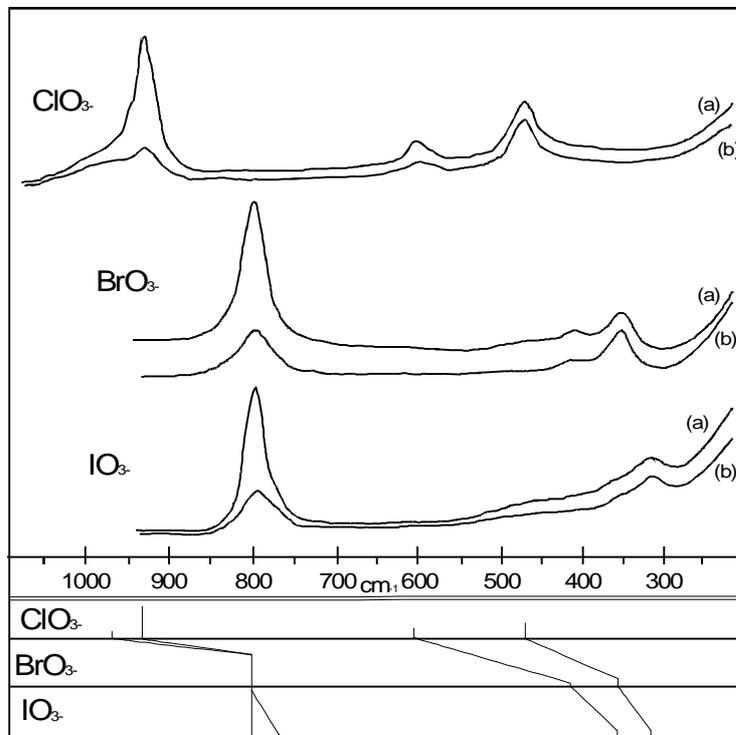


Abbildung 3.3: Raman-Spektren von Kaliumchlorat, -Bromat und -Iodat in wässriger Lösung von Gardiner et al. [29]. Die mit (b) gekennzeichneten Spektren sind mit polarisiertem Raman-Streulicht aufgenommen. Die Intensität von totalsymmetrischen Schwingungen wird im polarisierten Licht minimal, während im nichtpolarisiertem Licht die Intensität maximal ist. Asymmetrische Schwingungen bleiben von der Polarisation unbeeinflusst.

3.2 Symmetrierniedrigung im Festkörper

Im Festkörpern bleibt die C_{3v} -Symmetrie der IO_3^- -Ionen in der Regel nicht erhalten. Ein Symmetrieabbau unter Verlust der Dreh- oder Spiegelsymmetrie führt von C_{3v} über C_3 oder C_s zur C_1 -Lagesymmetrie (s. Abb. 3.4). Die Lagegruppe ist sowohl Untergruppe der Punktgruppe des freien Moleküls, als auch Untergruppe der Raumgruppe des betreffenden Kristalls. Als Folge der Symmetrierniedrigung ändern sich entweder der Bindungswinkel oder die Bindungslänge der IO_3^- -Ionen oder aber die Umgebung des Iodations ist niedersymmetrisch.

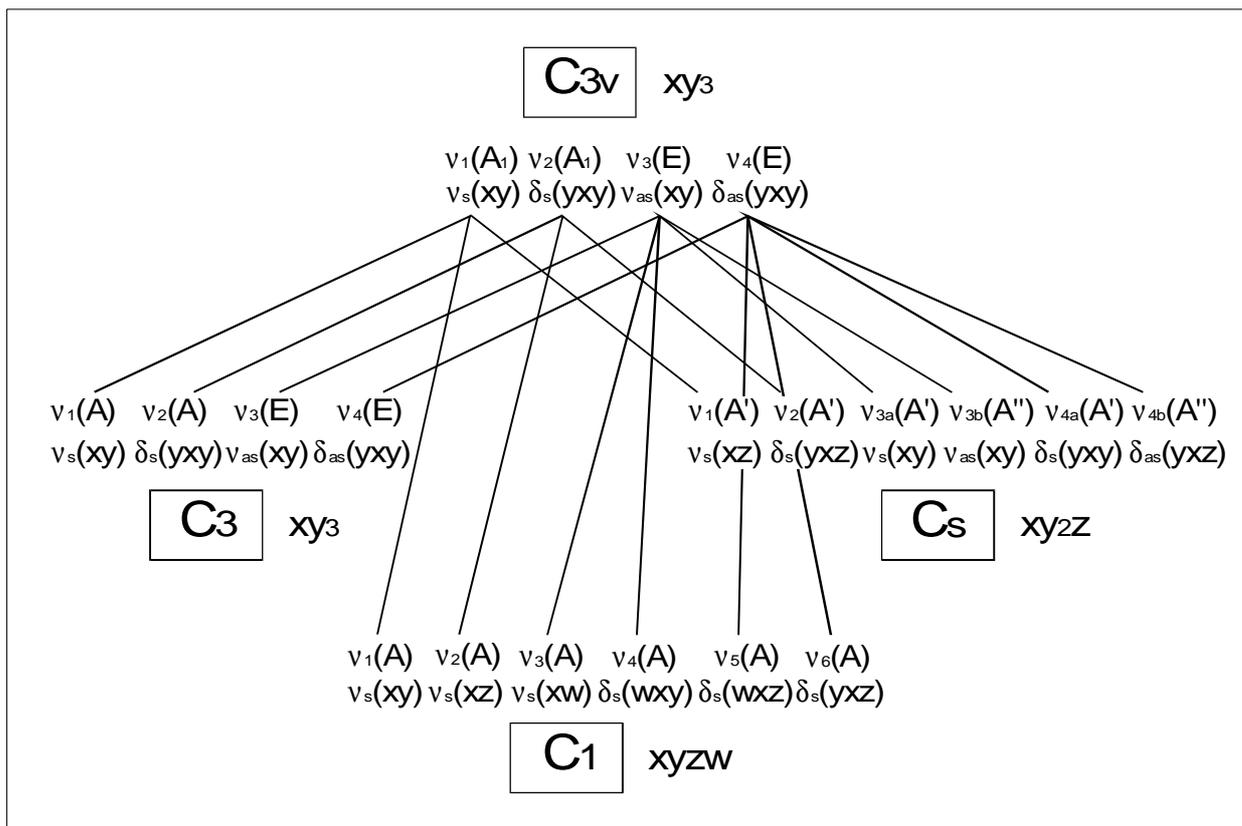


Abbildung 3.4: Schema des Symmetrieabbaus von C_{3v} -Symmetrie bis C_1 -Symmetrie mit Angabe der Schwingungsarten und den Fundamentalschwingungen.

3.2.1 C_3 -Symmetrie

Beim Verlust der Spiegelebenen und der dadurch bedingten Symmetrierniedrigung zur C_3 -Symmetrie bleiben die vier Fundamentalschwingungen unverändert erhalten. Diese Symmetrierniedrigung ist schwingungsspektroskopisch nicht zu erkennen; alle Moden sind sowohl Raman- als auch IR-aktiv. Ein Beispiel dafür ist $\text{Mg}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [31]. Im Raman-Spektrum von $\text{Mg}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fallen die sym. und die asym. Streckschwingungen genau übereinander. Die Br-O-Streckschwingungen sind zufällig entartet, also $\nu_1 = \nu_3$. Ein weiteres Beispiel ist $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ (Schwingungsspektrum s. Abb. 5.8), in dem die IO_3^- -Ionen laut Strukturlösung auch C_3 -Symmetrie haben, aber die Spektren durch weitere Effekte im Festkörper, die in Kapitel 3.3 noch angesprochen werden, deutlich komplizierter sind.

3.2.2 C_s -Symmetrie

Wird nur ein Ligand ausgetauscht oder ändert sich die Bindungslänge nur eines Liganden, so liegt C_s -Symmetrie vor. Dies führt zu einer Lagegruppenaufspaltung, bei der die

Entartung der Schwingungen der E-Rassen aufgehoben wird zu zwei Schwingungen in den Rassen A' und A'' . Im Spektrum werden jetzt je zwei Streckschwingungen (ν_{3a} und ν_{3b}) und Deformationsschwingungen (ν_{4a} und ν_{4b}) beobachtet, also sechs Fundamentalschwingungen. Dies beobachtet man in Verbindungen, wie z. B. $\gamma\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [32], H_2SeO_3 und OSCl_2 [28].

Diese Symmetrierniedrigung gliedert sich in zwei spektroskopisch unterscheidbare Grenzfälle. Im Fall z. B. von OSCl_2 sind sowohl die Massen von Sauerstoff und Chlor sehr unterschiedlich als auch die Bindungslängen verschieden. Die Aufhebung der Entartung führt zu einer symmetrischen und einer asymmetrischen Schwingung:

$$\begin{aligned} \nu_3 = E &\quad \rightarrow \quad \nu_{3a} = \nu_{\text{symmetrisch}} \text{ und } \nu_{3b} = \nu_{\text{asymmetrisch}} \\ \nu_4 = E &\quad \rightarrow \quad \nu_{4a} = \delta_{\text{symmetrisch}} \text{ und } \nu_{4b} = \delta_{\text{asymmetrisch}} \end{aligned}$$

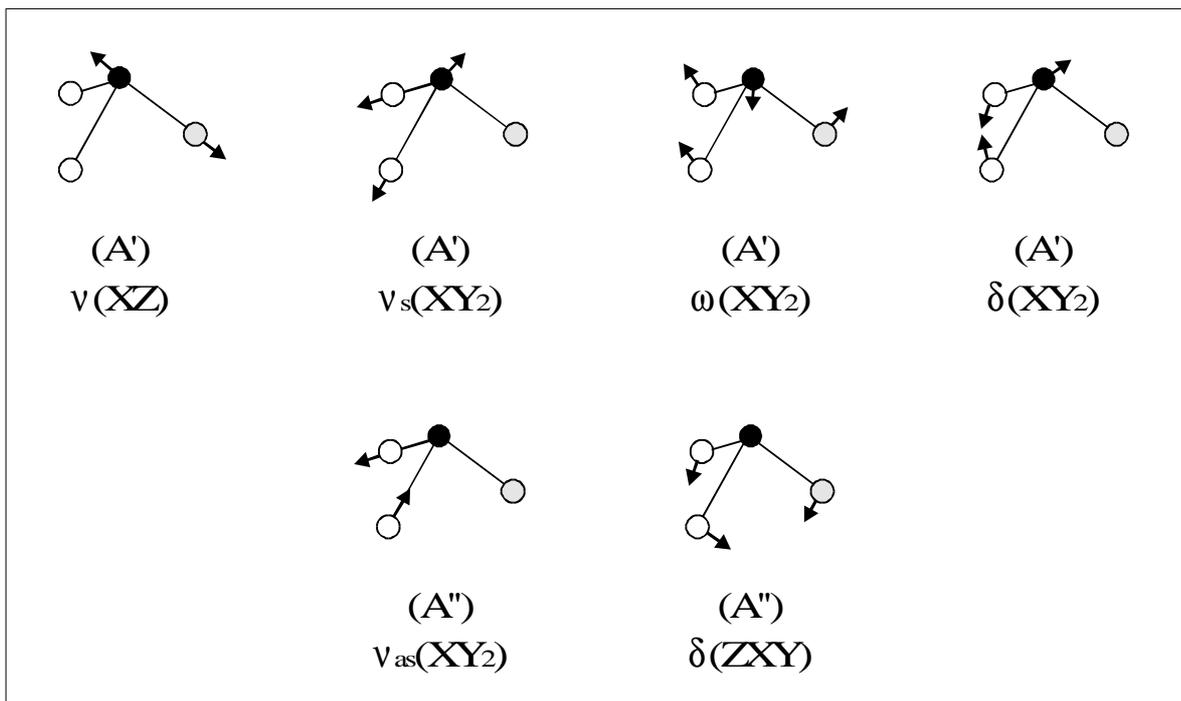


Abbildung 3.5: Die Fundamentalschwingung eines Teilchens XY_2Z , z. B. OSCl_2 [28].

In Abbildung 3.5 sind die sechs Fundamentalschwingungen für eine Verbindung XY_2Z abgebildet. Dieser Fall ist bei Weidlein et al. [28] und Nakamoto [33] ausführlich beschrieben. Dagegen hat der zweite Grenzfall bei den Halogenaten weitaus größere Bedeutung.

Für die Halogenate findet eine Symmetrierniedrigung auf Grund einer Verzerrung der Molekülgeometrie statt. Dabei ist häufig nur die Symmetrie der Umgebung gestört und die Bindungslängen und Winkel in der Halogenatgruppe ändern sich nur minimal. Diese geringe Änderung führt dennoch zu einer Lagegruppenaufspaltung der Schwingungen der Rassen E, aber mit der Folge das sich je zwei asymmetrische Schwingungen ausbilden.

$$\nu_3 = E \quad \rightarrow \quad \nu_{3a} = \nu_{\text{asymmetrisch}} \quad \text{und} \quad \nu_{3b} = \nu_{\text{asymmetrisch}}$$

$$\nu_4 = E \quad \rightarrow \quad \nu_{4a} = \delta_{\text{asymmetrisch}} \quad \text{und} \quad \nu_{4b} = \delta_{\text{asymmetrisch}}$$

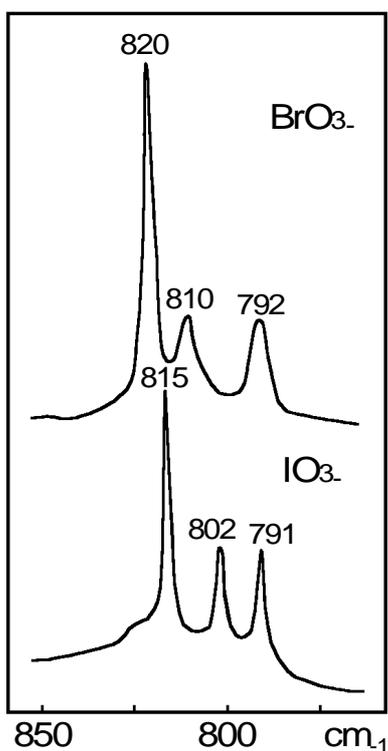


Abbildung 3.6: Raman-Spektren von BrO_3^- und IO_3^- Ionen matrixisoliert in einem $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Wirtsgitter (-180°C) [32].

Dies ist z. B. aus Raman-Spektren von Iodaten oder Bromaten in einer $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Matrix (1-2% Gastionen) gut zu erkennen (s. Abb.3.6). Die Spektren von Chlorat-Ionen in einer $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Matrix zeigen analog zu denen von Iodaten oder Bromaten in einer $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Matrix eine Lagegruppenaufspaltung, wobei aber die Reihenfolge von ν_1 und ν_3 beeinflusst wird. Die Schwingung ν_1 liegt zwischen der ν_{3a} und ν_{3b} (s. Abb. 3.7) [32].

Auch bei Biggs et al. [34] findet sich diese Lagegruppenaufspaltung der E-Rassen wieder (s. Abb. 3.8). Biggs et al. lagern molekulare Alkaliiodate (C_{3v} -Sym.) in eine bei tiefen Temperaturen kondensierte Matrix von Edelgasen oder Stickstoff ein, wobei die Symmetrie der Iodate im Falle einer N_2 -Matrix offensichtlich zu C_s erniedrigt wird. In den Spektren werden für die E-Rassen Dubletts (Aufspaltung maximal 2 cm^{-1}) beobachtet. Die Größenordnung der Aufspaltung ist allerdings nicht eindeutig reproduzierbar [34]. Weiterhin ändert sich die Abfolge der Streckschwingungen ($\nu_3 > \nu_1$).

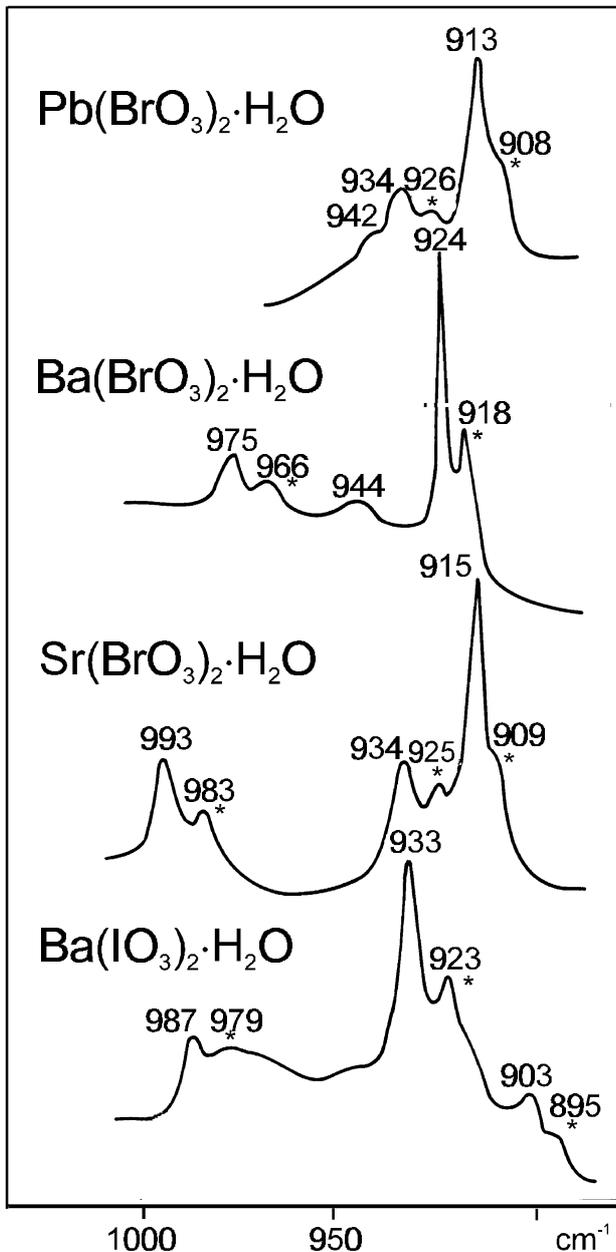


Abbildung 3.7: Raman-Spektren von ClO_3^- (1-2 %) in $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Typ-Wirtsgittern von Erdalkali-Bromaten und -Iodaten. Mit * sind Banden von $^{37}\text{ClO}_3^-$ gekennzeichnet [21, 32].

Nach den Spektren wäre also C_3 - oder C_{3v} -Symmetrie zu erwarten, die aber kristallographisch nicht gefunden wird. In den Spektren werden nicht immer alle gruppentheoretisch erwarteten Schwingungen tatsächlich beobachtet.

3.2.3 C_1 -Symmetrie

Bei einem vollständigen Symmetrieabbau zu C_1 findet innerhalb des Halogenations keine Schwingungskopplung mehr statt und eine sym. oder asym. Bande sind nicht mehr zu unterscheiden. Für Iodationen ergeben sich je drei unabhängige I-O-Streckschwingungen und drei Deformationsschwingungen in der Rasse A. In den Raman- und IR-Spektren sind drei gleich intensive Banden zu beobachten, da keine intraionische Kopplung der Schwingungen mehr stattfindet.

Diese Lagegruppenaufspaltung wird bei vielen Verbindungen mit niedriger Symmetrie beobachtet. Allerdings gibt es auch Ausnahmen, in denen die kristallographische Symmetrie C_1 ist, aber im Raman-Spektrum dennoch nur eine intensive symmetrische Streckschwingung und eine schwache asymmetrische Streck-schwingung beobachtet wird, wie z.B. bei $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [Abb. 5.6], $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [35] oder auch $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Abb. 5.6].

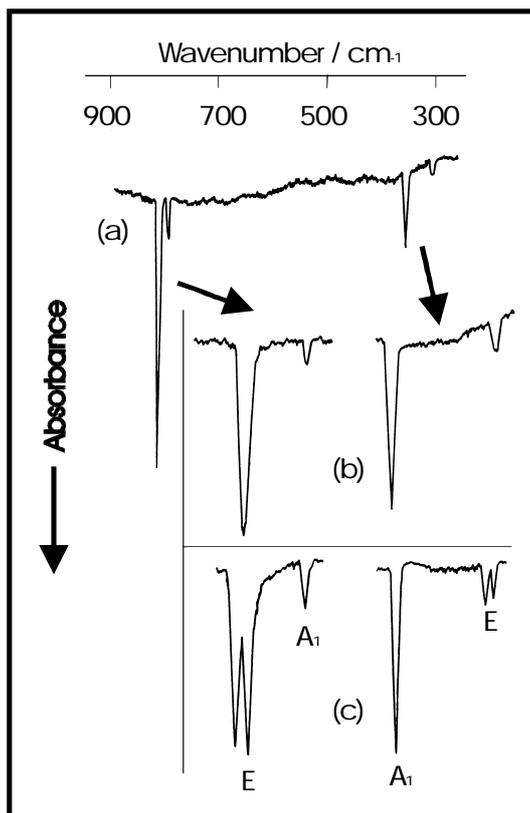


Abbildung 3.8: IR-Spektren von Caesiumiodat kondensiert in einer Gas-Matrix: (a) Argongas-Matrix bei geringer Auflösung; (b) Ausschnitt der Banden von (a) bei hoher Auflösung; (c) Spektrum analog zu (b) in einer Stickstoffgas-Matrix. Für den Fall (c) ist eine Lagegruppensplittung der E-Rassen zu beobachten [34].

3.2.4 Folgen der Verzerrungen

Das Ausmaß der Verzerrung des Halogenat-Moleküls im Festkörper bestimmt die Größe der Lagegruppensplittung und kann aus der Aufspaltung der Banden im Spektrum ermittelt werden. Bei einer geringen Aufspaltung, wie dies für C_3 -Symmetrie zu erwarten ist, ist die ν_3 -Mode aufgespalten in zwei Schwingungen ν_{3a} und ν_{3b} . Aus der Differenz dieser Aufspaltung, also $\nu_{3a} - \nu_{3b} = \Delta\nu_{ab}$ (bzw. für die Deformationsschwingungen analog $\nu_{4a} - \nu_{4b} = \Delta\nu_{ab}$) und aus dem Unterschied von ν_1 zum Mittelwert von ν_{3a} und ν_{3b} genannt $\Delta\nu_{13}$, kann die Größe der energetischen Verzerrung der XO_3^- -Gruppe ermittelt werden.

Bei einer starken Verzerrung, wie dies für C_1 -Symmetrie zu erwarten ist, erhält man drei gleichstarke Banden, die eine Unterscheidung in ν_1 , ν_{3a} und ν_{3b} nicht mehr zulassen. Die Größe der energetischen Verzerrung ergibt sich dafür als Differenz der größten und kleinsten Streckschwingungsfrequenz, bezeichnet als $\Delta\nu_{\max}$.

Die Größe $\Delta\nu_{13}$ ist nach Kellersohn [36] besonders vom Bindungswinkel bzw. seinem Mittelwert abhängig. So beobachtet man bei hochsymmetrischen Iodationen (C_{3v} - oder C_3 -Symmetrie) eine signifikante Änderung von $\Delta\nu_{13}$ in Abhängigkeit vom intramolekularen O-I-O Winkel. Die energetische Verzerrung zeigt aber nicht immer eine Übereinstimmung

mit der geometrischen Verzerrung der Bindungslängen oder Bindungswinkel, da die energetische Verzerrung nicht nur von der geometrischen Verzerrung abhängt, sondern auch von der Größe der Gitterenergie bzw. dem Abstoßungspotential des Kristalls [37]. Für alle bisher bekannten Iodate von zweiwertigen Kationen ergibt sich ein Mittelwert der Iodatstreckschwingungen aus Raman-Messungen von 770 cm^{-1} (s. Kap. 3.5).

3.3 Ursachen für zusätzliche Banden

3.3.1 Faktorgruppen- oder Davydov-Aufspaltung

Relativ häufig beobachtet man im IO-Streckschwingungsbereich mehr Banden als aufgrund der Kristallstruktur zu erwarten ist. Diese zusätzlichen Banden können auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen erfahren Molekülschwingungen „beim Einfrieren“ im Festkörper eine Faktorgruppen- oder Davydov-Aufspaltung [38, 39]. Jede Molekülschwingung des freien Moleküls wird in so viele Komponentenmoden aufgeteilt, wie Moleküle in der primitiven Zelle vorhanden sind. Deren IR- und Raman-Aktivität hängt von der Symmetrie der Elementarzelle ab. Geht man z. B. bei Iodaten von $Z = 4$ (Zahl der Formeleinheiten) aus, so kann man in IR- und Raman-Spektren bei C_3 -Symmetrie statt vier bis zu 16 Moden beobachten. Bei großen intermolekularen Abständen liefert die Faktorgruppenaufspaltung allerdings häufig nur einen energetisch kleinen Beitrag, führt also zu einer sehr geringen Aufspaltung, so daß meistens nicht alle einzelnen Moden im Spektrum auch aufgelöst werden können.

3.3.2 Alternativverbot und Obertöne

Für Verbindungen, die in nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren, wird das Alternativverbot aufgehoben, so daß die IR-aktiven Banden auch in Raman-Spektren zu beobachten sind, sowie umgekehrt und inaktive Rassen (A_2 -Rasse) sichtbar werden. Außerdem lassen sich in diesen Fall teilweise auch die LO- oder die TO-Moden im Spektrum (transversal optische und longitudinal optische Schwingungen) sehen.

Weiterhin sind im IO-Streckschwingungsbereich Obertöne der IO-Deformationsschwingungen, die durch Fermi-Resonanz verstärkt werden, zu beobachten (ν_1 und ν_2 sowie ν_3 und ν_4 gehören zu den gleichen Schwingungsrassen) [26]. Auch Kombinationsschwingungen sind nicht auszuschließen. Zum Beispiel werden bei $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ auf Grund der

Lage- und Faktorgruppenaufspaltung sowie der TO/LO-Aufspaltung statt drei Streckschwingungen 12 theoretisch erwartet und 14 Streckschwingungsbanden in IR- und Raman-Spektrum gemessen [40].

3.3.3 H_2O -Librationen

Für Halogenate die Kristallwasser enthalten, treten zusätzlich H_2O -Librationen im Bereich von $350\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ auf [1]. Diese Banden sind im IR-Spektrum bei tiefen Temperaturen ($-180\text{ }^\circ\text{C}$) intensiv und überlagern die Halogenat-Schwingungen ν_{1-4} . Bei Raumtemperatur nimmt die Halbwertsbreite der Librationen deutlich zu, was die Unterscheidung zwischen den Halogenat-Moden und den Librationen vereinfacht. Allerdings ist im IO-Streckschwingungsbereich eine Unterscheidung dennoch oft schwierig. Weiterhin sind Kopplungen zwischen den H_2O -Librationen und den Halogenat-Schwingungen möglich. Diese Kopplungen führen zur Verschiebung der Schwingungen ν_{1-4} der Halogenationen, zur Zunahme der Halbwertsbreiten und zu einer Verstärkung der im Raman-Experiment sonst nur mit geringer Intensität zu beobachten H_2O -Librationen. Die Verschiebung von $\delta_{\text{XO}_3^-}$ liegt, z. B. bei den Erdalkalimetalliodaten, in der Größenordnung von 30 cm^{-1} [41].

3.4 Methoden zur Bandenzuordnung

Zur Aufklärung dieser komplizierten Bandenkombinationen dienen Raman-Einkristalluntersuchungen, Messungen an matrixisolierten Verbindungen und Untersuchungen mit Isotopen angereicherten Präparaten.

3.4.1 Raman-Einkristall-Messungen

Grundsätzlich hat die Raman-Spektroskopie gegenüber der IR-Spektroskopie den Vorteil, daß symmetrische und asymmetrische Banden mittels Depolarisationsmessungen zu unterscheiden sind. Die Banden haben eine kleinere Halbwertsbreite als im IR-Spektrum und die Librationsschwingungen vom Wasser haben im Raman eine deutlich geringere Intensität. Raman-Spektren an orientierten Einkristallen bieten den Vorteil, sich eindeutiger auswerten zu lassen, da man durch die Orientierung des Kristalls und die Polarisation des Lichtes bestimmte Schwingungsrassen gezielt anregen kann. Ausführliche Darstellungen dieser Methode sind bei Henning [21] zu finden.

3.4.2 Matrixisolationstechnik

Versetzt man bei der Präparation eines Salzes dieses mit geringen Mengen (1-5%) eines anderen Ions, so wirkt dieses Ion wie eine Sonde, die die Einflüsse der kristallinen Umgebung erkundet. Dieses Ion ist aufgrund der geringen Konzentration wie in einer Matrix isoliert und erfährt dadurch weder Faktorgruppenaufspaltung noch Kopplungen. Die Schwingungen werden als entkoppelte Banden des Ions bezeichnet und geben Aufschluß über die lokale Symmetrie, also z. B. der Lagegruppeneaufspaltung. In Abbildung 3.6 wird als Beispiel das Raman-Spektrum von Iodat- und Bromat-Ionen in einer Matrix von $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bei -180°C) gezeigt.

Untersuchungen am gleichen Ion in verschiedenen Matrixen führen zu Informationen über das jeweilige Wirtsgitter. Dabei gilt die Annahme, daß das Gastion immer die Struktur des Wirtes übernimmt, was jedoch bei räumlich größeren Gastionen nicht zwangsläufig der Fall sein muß. Bei Spektren von matrixisolierten Chloraten gelingt es die Isotopenaufspaltung von ^{35}Cl und ^{37}Cl zu messen [42]. Diese Verfahren sind ausführlich bei Kellersohn [36, 43] und Henning [21] beschrieben.

3.4.3 Untersuchungen mit Isotopen angereicherten Verbindungen

Bei diesen Methoden werden Halogenate mit Sauerstoff-Isotopen (^{18}O -Atomen) angereichert, was zu vier verschiedenen Halogenatteilchen ($\text{X}^{16}\text{O}_3^-$, $\text{X}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}^-$, $\text{X}^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2^-$, $\text{X}^{18}\text{O}_3^-$) führt. Der Einbau eines oder zweier ^{18}O -Atome führt zu einer Erniedrigung der Symmetrie nach C_s . Diese Methode wurde von Gardiner et al. [29] zur Bestimmung von Kraftkonstanten in Halogenaten und von Biggs et al. [34] eingesetzt

Eine Kombination von Matrixisolationen und Raman-Einkristalluntersuchungen dienen als Methoden der Wahl, um Lagegruppen- und Faktorgruppenaufspaltungen der Halogenate eingehend untersuchen zu können. Ein Beispiel für diese Vorgehensweise sind Raman-Einkristalluntersuchungen von Lutz et al. [44] an $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ mit BrO_3^- und IO_3^- Gastionen.

3.5 Mittelwert der Raman-aktiven IO-Streckschwingungen

Im Festkörper findet für die Iodate eine Symmetrierniedrigung statt, wie in Kapitel 3.2 beschrieben. Dadurch werden die Iodat-Ionen verzerrt, was zu einer Veränderung der Lage der IO-Streckschwingungen in IR- und Ramanspektren führt. Es ist nun wünschenswert,

aus dieser Lageverschiebung, die sich wesentlich einfacher ermitteln läßt als eine röntgenographische Einkristallstrukturlösung, die Verzerrung abzuschätzen. Daher soll hier die Lage der Iodat-Streckschwingungen aus bereits bekannten Spektren als Näherungswert bestimmt werden.

Da in den IR-Spektren die Banden durch große TO/LO-Aufspaltung deutlich Verbreiterungen aufweisen, die schwache Banden verdeckt, und für Hydrate Probleme mit den Zuordnung der Librationen auftreten, werden nur Raman-Spektren ausgewertet. Die Raman-Moden haben im Regelfall eine kleine Halbwertsbreite, wodurch auch schwache Banden noch getrennt aufgelöst werden und die Streumaxima eindeutig bestimmt werden können. Weiterhin sollen zunächst nur die Banden von zweiwertigen Metall-Iodaten berücksichtigt werden, da dieser Näherungswert nur bei einer einheitlichen Koordination der Iodate sinnvoll ist.

Aus jedem Raman-Spektrum werden die einzelnen Banden im Bereich von $850 - 650 \text{ cm}^{-1}$ aufsummiert und daraus der Mittelwert gebildet. Dabei wird nicht zwischen Banden mit großer oder kleiner Intensität oder einer Schulter an einer intensiveren Bande unterschieden. Danach wird aus dem Mittelwert jedes einzelnen Spektrums der Gesamtmittelwert über alle Iodate von zweiwertigen Metallen ermittelt. Dieser Wert von 37 verschiedenen Iodaten ist **$769,78 \text{ cm}^{-1}$** . In Tabelle 3.1 sind die einzelnen Verbindungen und die Werte der Streumaxima aufgelistet. Vergleicht man diesen Gesamtmittelwert mit dem Mittelwert der Verbindung von $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ I, so ergibt sich hier eine Differenz von 59 cm^{-1} (bei TT-Spektrum bzw. 56 cm^{-1} bei RT). Diese große Differenz bestätigt die gefundene starke Verzerrung der Iodatgruppe im $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ I [50].

Vergleicht man die Tieftemperaturwerte mit den Raumtemperaturdaten, so ergibt sich eine durchschnittliche Erhöhung des Mittelwertes von $0,2 \text{ cm}^{-1}$ ($\pm 6 \text{ cm}^{-1}$) von RT-Daten zu TT-Daten. Die beachtliche Standardabweichung spiegelt wieder, daß bei den TT-Daten bei einigen Verbindungen wesentlich mehr Banden zu beobachten sind, was zwangsläufig den Mittelwert verändert, aber nicht auf eine strukturelle Veränderung schließen läßt. Daher ist es sinnvoll die RT und TT-Daten gemeinsam zur Berechnung des Gesamtmittelwertes heranzuziehen. Betrachtet man nur die intensivste symmetrische Streckschwingung (in der Tabelle fett gedruckt), so verschiebt sich diese beim Abkühlen von RT nach TT im Regelfall nur um $0 - 2 \text{ cm}^{-1}$, bzw. die größte Abweichung liegt bei 8 cm^{-1} .

Tab. 3.1: Bestimmung des Mittelwertes der Raman-aktiven Banden von Iodaten zweiwertiger Metalle. Auflistung der berücksichtigten Daten. (Tp. = Temperatur)

Verbindung	Tp.	Raman Streumaxima	Mittelwert	Quelle
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$	RT	835 825 808 778 764	802,0	Abb. 5.8
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$	TT	836 827 807 778 762	802,0	Abb. 5.8
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	RT	845 816 804 781 756 731	788,8	[45]
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	TT	848 819 806 781 759 729	790,3	[45]
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	RT	809 772 743	774,7	Abb. 6.9
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	TT	815 770 739	774,7	Abb. 6.9
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	RT	801 768 740	769,7	Abb. 6.10
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	TT	805 794 766 738	775,8	Abb. 6.10
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	RT	809 776 748	777,7	[46]
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	TT	807 787 778 756 738	773,2	Abb. 5.2
$\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$	RT	815 796 762 732	776,3	Abb. 5.8
$\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$	TT	822 798 762 751 728	772,2	Abb. 5.8
$\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$	RT	800 779 757 720	764,0	Abb. 5.8
$\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$	TT	802 781 759 718	765,0	Abb. 5.8
$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	RT	799 771 740	770,0	Abb. 5.6
$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	TT	801 770 740	770,3	Abb. 5.6
$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	RT	798 773 746	772,3	[47]
$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	TT	803 793 774 746	779,0	[47]
$\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	RT	814 769 742	775,0	Abb. 5.6
$\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	TT	835 811 785 767 762 737 690	769,6	Abb. 5.6
$\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	RT	808 783 763 739	773,3	Abb. 5.6
$\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	TT	809 786 758 735	772,0	Abb. 5.6

Fortsetzung Tab. 3.1: Bestimmung des Mittelwertes der Raman-aktiven Banden von Iodaten zweiwertiger Metalle. Auflistung der berücksichtigten Daten.

Name	Typ	Raman Streumaxima	Mittelwert	Quelle
$\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	RT	813 766 744 713	759,0	Abb. 5.6
$\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	TT	815 771 758 744 713 700	750,2	Abb. 5.6
$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	TT	801 790 768 758 739	771,2	Abb. 5.2
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	RT	768 743	755,5	Abb. 6.9
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	TT	780 764 752 735	757,8	Abb. 6.9
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	RT	806 775 761 739	770,3	Abb. 6.10
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	TT	807 777 759 736	769,8	Abb. 6.10
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	RT	802 773 760 747 722 707	751,8	Abb. 6.27
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	TT	803 775 756 742 716 702	749,0	Abb. 6.27
$\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	RT	818 799 779 766 723 713	766,3	Abb. 6.16
$\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	TT	819 798 779 766 735 716 685	756,9	Abb. 6.16
$\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	RT	768 746 727	747,0	Abb. 6.21
$\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	TT	782 769 750 736 718	751,0	Abb. 6.21
$\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	RT	770 741	755,5	Abb. 6.21
$\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	TT	798 778 769 748 739 725	759,5	Abb. 6.21
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	RT	798 763 750 727	759,5	Abb. 6.30
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	TT	831 818 801 789 777 762 748 724	781,3	Abb. 6.30
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	RT	821 813 793 769 742	787,6	[21]
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	TT	824 816 793 768 748 739	781,3	[21]
$\alpha\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$	RT	816 788 749 741	773,5	[48]
$\alpha\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$	TT	820 789 748 740	774,3	[48]
$\beta\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$	RT	819 800 784 756 732 721	768,7	[48]
$\beta\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$	TT	822 801 784 770 756 730 718	768,7	[48]
$\gamma\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$	RT	819 800 784 756 732 721	768,7	[48]

Fortsetzung Tab. 3.1: Bestimmung des Mittelwertes der Raman-aktiven Banden von Iodaten zweiwertiger Metalle. Auflistung der berücksichtigten Daten.

Name	Tp.	Raman Streumaxima	Mittelwert	Quelle
$\gamma\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$	TT	822 801 784 770 756 730 718	768,7	[48]
$\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$	RT	801 782 759 753	773,8	[48]
$\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$	TT	803 782 757 751	773,3	[48]
$\beta\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$	RT	823 793 778 764	789,5	[48]
$\beta\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$	TT	824 808 796 782 776 762 746	784,9	[48]
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ I	RT	830 808 794 775 759 737	783,8	[49]
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ I	TT	833 808 794 776 771 756 733	781,6	[49]
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ II	RT	818 806 784 761 746 736	775,2	[49]
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ II	TT	831 810 784 759 753 745 733	773,6	[49]
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	RT	832 811 767 754 746	782,0	[49]
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	TT	850 838 815 765 754 747	794,8	[49]
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	RT	790 769 756	771,7	[49]
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	TT	805 789 779 752 739	772,8	[49]
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	RT	830 806 780 727 699	768,4	Abb. 4.5
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	TT	831 806 781 752 725 695	765,0	Abb. 4.5
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	RT	838 815 796 781 756 733 728	778,1	Abb. 4.8
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	TT	840 816 798 782 756 731 728 709	770,0	Abb. 4.8
$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ I	RT	779 720 684 672	713,8	[50]
$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ I	TT	780 715 683 667	711,3	[50]
$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ II	RT	805 779 769 755 745 725 704 695	747,1	[50]
$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ II	TT	807 781 765 755 746 721 704 690	746,1	[50]

Fortsetzung Tab. 3.1: Bestimmung des Mittelwertes der Raman-aktiven Banden von Iodaten zweiwertiger Metalle. Auflistung der berücksichtigten Daten.

Name	Tp.	Raman Streumaxima	Mittelwert	Quelle
$\text{Be}(\text{IO}_3)_2$	RT	869 806 782 765 742	792,8	[51]
$\text{Be}(\text{IO}_3)_2$	TT	871 808 783 766 742	794,0	[51]
$\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	RT	789 742	765,5	[35]
$\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	TT	793 758 739 721	752,8	[35]
$\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	RT	800 742	771,0	[35]
$\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	TT	804 738	771,0	[35]
Auswertung:		Mittelwert aller Iodate	769,78	
		Mittelwert aller wasserfreien Iodate	771,11	
		Mittelwert aller Iodate bei RT	767,81	
		Mittelwert aller Iodate bei TT	768,01	
		Mittelwert aller Erdalkaliiodate	778,19	
		Mittelwert aller Übergangsmetall-Iodate	765,21	

3.6 Koordination der Iodate in der Kristallstruktur

In Iodaten sind die Iodatome im allgemeinen von minimal 3 und maximal 9 Sauerstoffen umgeben, wobei sehr häufig eine Koordination mit 6 Sauerstoffen angetroffen wird. In älteren Arbeiten wurde deshalb die These diskutiert, ob in einigen Iodaten eine oktaedrische Umgebung mit O_h -Symmetrie vorliegt. Diese Annahme wird Verbindungen wie LiIO_3 und anderen Alkaliiodaten aufgrund des dort vorhandenen Perowskitgitters unterstellt [52]. Schwingungsspektroskopisch sind für O_h -Symmetrie 2 IR-aktive (ν_3 und ν_4) und 3 Raman-aktive (ν_1 , ν_2 und ν_5) Moden zu beobachten [33]. Da jedoch die meisten Iodate in oktaedrischer Koordination über drei kurze Bindungen von ~ 180 pm und drei lange Bindungen von ~ 280 pm verfügen und damit die oktaedrische Umgebung stark verzerrt ist, kann nicht erwartet werden, daß Schwingungen den Auswahlregeln für O_h -Symmetrie folgen. Dennoch gibt es durch die oktaedrische Umgebung Verschiebungen der IO-Streckschwingungen zu kleineren Energien, wie z.B. im $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ I von Kellersohn et al. [50] beobachtet wurde.

3.7 XO_3^- -Librationen

Über die XO_3^- -Librationen ist bis heute wenig bekannt. Dies liegt im wesentlichen daran, daß sich die Librationen der Halogenationen, die im Bereich des fernen Infrarot-Spektrums auftreten, nicht eindeutig von Translationsgitterschwingungen unterscheiden lassen.

4 Zinkiodate

4.1 Einleitung und Literaturüberblick

Von Zinkiodat sind zwei verschiedene Verbindungen bekannt, Zn(IO₃)₂·2H₂O und wasserfreies Zn(IO₃)₂, welches kristallographisch isotyp zu α-Cu(IO₃)₂ ist.

Erste Präparationen und Untersuchungen (Art der Messungen in Klammern benannt) an Zn(IO₃)₂·2H₂O sind von folgenden Autoren durchgeführt worden:

Gay-Lussac (1815) [53], Connel (1831) [54], Rammelsberg {Löslichkeit} (1838) [55], Ditte {Beschreibung der Kristallform} (1890) [56], Mylius und Funk (1897) [57] und Martinez-Cros {Dichte} (1936) [58].

Die weiteraufgeführten Autoren haben ausschließlich Zn(IO₃)₂ untersucht:

Schönbein (1854) [59], Ephraim und Jahnsen {Dichte} (1915) [60], Ricci (1942) [61], Várhelyi und Kékedy {thermogravimetrische Messungen} (1962) [62] und Liang et al. {Gitterkonstanten} (1978-82) [64 - 66].

Rocchiccolli [67, 68] nennt für Zn(IO₃)₂ die Frequenzen aus IR-Messungen im Bereich von 1800 - 300 cm⁻¹. Das elektrochemische Potential und Löslichkeiten in Wasser-Pyridin-Gemischen bestimmten Varghese und Kalidas (1991) [69].

Für beide Phasen gibt Bach [3] aus Pulverdaten ermittelte röntgenografisch Gitterkonstanten und Raumgruppen an. Lange [70] führte IR- und Raman-Untersuchungen durch.

4.2 Zn(IO₃)₂·2H₂O

4.2.1 Präparation

Die Synthese von Zn(IO₃)₂·2H₂O erfolgte durch Umsetzung von Zinknitrat und Iodsäure in wässriger Lösung. Klare Einkristalle wurden aus einer wässrigen Lösung von 40 ml 0,4 M Zinknitrat, 10 ml 9 % Salzsäure und 20 ml 1 M HIO₃ erhalten. Nach Erwärmen der ersten beiden Lösungen im Sandbad auf 50 °C, wurde unter Zugabe von Iodsäure auf 62 °C erhitzt (pH = 1). Nach 4 Tagen wurde auf 40 °C abgekühlt und nach 4 Wochen auf 20 °C. Zn(IO₃)₂·2H₂O fällt im Regelfall als Mischung mit der wasserfreien Phase aus. Salzsäure dient zur Ausbildung eines Komplexes von [ZnCl₄(H₂O)₂]²⁻ und begünstigt die Bildung von klaren Kristallen. Ohne Salzsäure hingegen werden trübe Kristallite erhalten (nach Bach

[3]). Zn(IO₃)₂·2H₂O kann nicht durch Rückbewässerung des wasserfreien Zinkiodats erhalten werden.

Versuche, Zn(IO₃)₂·2D₂O nach der oben beschriebenen Vorschrift aus volldeuterten Lösungen zu erhalten, schlugen fehl, da es ausschließlich zur Ausbildung des wasserfreien Zinkiodats kam. Infolge dessen konnte bis jetzt noch kein Zn(IO₃)₂·2D₂O erhalten werden.

4.2.2 Strukturelle Zusammenhänge

Die Röntgeneinkristallstrukturanalyse von Peter an Zn(IO₃)₂·2H₂O [71, 72] bestätigt die trikline Elementarzelle, die von Bach [3] aus Pulverdaten ermittelt wurde. Da die Struktur von Peter noch nicht veröffentlicht ist, jedoch im Zusammenhang mit dem vermutlich isotypen α-Co(IO₃)₂·2H₂O steht, sollen hier die Ergebnisse ausführlich dargestellt werden. In den Tab. 4.1 - 4.3 sind die genauen Daten eines Einkristalls aufgeführt.

Die Struktur wird aus Ketten von ZnO₆-Oktaedern gebildet. Das Zink ist dabei von zwei kristallographisch gleichen Sauerstoffatomen der Wassermoleküle sowie vier Sauerstoffatomen von Iodationen (je zwei krist. gleiche Sauerstoffatome) umgeben. Die ZnO₆-Oktaedern sind durch trigonale Iodat-Pyramiden miteinander eckenverknüpft. Es können zwei Ketten unterschieden werden, wobei in der einen Kette (Kette I) nur Zinkionen I mit Iodationen I und Wassermolekülen I bzw. in der anderen Kette II nur Zinkionen II mit Iodationen II und Wassermolekülen II verbunden werden (s. Abb. 4.1). Ketten des Typ I werden ausschließlich von Ketten des Typ II umgeben und umgekehrt. Die Ketten untereinander sind im wesentlichen durch Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Zusätzlich werden die Ketten durch Iod- und Sauerstoffatome benachbarter Iodationen (Abstand O-I zwischen 273,0 - 292,7 pm) verbunden. Die Iodatome einer Iodatgruppe sind von jeweils 6 Sauerstoffatomen umgeben, drei direkt gebundene Sauerstoffatome mit Bindungslängen von 179,6 - 183,2 pm, von einem Sauerstoffatom eines Wassermoleküls (Abstand von 287,7 bzw. von 297,2 pm) und von zwei Sauerstoffatomen der anderen Iodatgruppe. Die Strukturverfeinerung erfolgte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P $\bar{1}$, obwohl eine merkliche Frequenzverdopplung (second harmonic generation) gemessen wurde [3]. Eine Verfeinerung der Struktur in der entsprechenden nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe P1 führte nur unter Berücksichtigung eines zusätzlichen Inversionszentrums zum

Erfolg.

Tab. 4.1: Kristalldaten und Daten der Strukturverfeinerung von Zn(IO₃)₂·2H₂O

Raumgruppe	P $\bar{1}$ Triklin	
Gitterkonstanten	a = 490,60(4) pm	$\alpha = 98,855(6)^\circ$
	b = 667,31(5) pm	$\beta = 91,119(7)^\circ$
	c = 1088,85(9) pm	$\gamma = 92,841(6)^\circ$
Zellvolumen	V = 351,65(5) x10 ⁶ pm ³	
Formeleinheiten pro EZ	Z = 2	
Molekulargewicht	M = 451,20 g mol ⁻¹	
Berechnete Dichte	$\rho = 4,261 \text{ g cm}^{-3}$	
Meßtemperatur	T = 293 K	
Wellenlänge (MoK α)	$\lambda = 71,069 \text{ pm}$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 12,275 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	408	
Kristallgröße	0,03 x 0,03 x 0,03 mm	
gemessener θ -Bereich	1,89 - 35,34°	
Index-Bereich	-7 ≤ h ≤ 7 ; -10 ≤ k ≤ 10 ; -15 ≤ l ≤ 15	
gemessene Reflexe	5055	
unabhängige Reflexe	2639 [R(int) = 0,0172]	
verfeinerte Parameter	116	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²	
Goodness-of-fit auf F ²	1,315	
Extinktionskoeffizient	0,076(2)	
endgültiger Gütefaktor [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0255	wR2 = 0,0709
Gütefaktor (für alle Daten)	R1 = 0,0256	wR2 = 0,0710
Restelektronendichte	1,996 x10 ⁶ und -1,945 x10 ⁶ e pm ⁻³	

Ogleich es sich bei der Kristallstruktur offensichtlich um einen Inversionszwilling der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe P1 handelt, kann bei einer Strukturrechnung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P $\bar{1}$ ein besseres Ergebnis erhalten werden. Im Fall der nichtzentrosymmetrischen Strukturbeschreibung führt ein zusätzliches Inversionszentrum

die beiden Zwillingsdomänen ineinander über. Es handelt sich um einen meroedrigen Inversionszwilling des Typs 1. Das Zwillingselement (Inversionszentrum) gehört zur Lauegruppe, nicht aber zur Punktgruppe des Kristalls. Im Fall der zentrosymmetrischen Strukturbeschreibung gehört das Inversionszentrum den Symmetrieelementen der Raumgruppe an. Aufgrund der besseren Meßstatistik (symmetrieäquivalente Reflexe, weniger Strukturparameter) liegt in $P\bar{1}$ eine kleinere Standardabweichung der Strukturparameter vor. Die Gütefaktoren beider Strukturverfeinerungen unterscheiden sich nur minimal. Zusätzlich konnten nur in $P\bar{1}$ die Wasserstofflagen (maximale Elektronendichte der intramolekularen OH-Bindungen) bestimmt werden. Innerhalb der Standardabweichung läßt sich auf röntgenographischem Wege keine merkliche Varianz der Lageparameter der nichtzentrosymmetrischen von der zentrosymmetrischen Struktur feststellen.

Tab. 4.2: Lageparameter sowie, äquivalente und anisotrope Temperaturparameter (10^4pm^2) von Zn(IO₃)₂·2H₂O.

Die U_{ij} sind definiert als: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} 2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	0,014(1)	0,018(1)	0,014(1)	-0,001(1)	0,001(1)	0,001(1)
Zn(2)	0,014(1)	0,014(1)	0,016(1)	0,002(1)	0,001(1)	0,001(1)
I(1)	0,011(1)	0,012(1)	0,013(1)	0,001(1)	0,000(1)	0,001(1)
I(2)	0,011(1)	0,011(1)	0,013(1)	0,001(1)	0,001(1)	0,002(1)
O(11)	0,015(1)	0,020(1)	0,015(1)	-0,001(1)	-0,001(1)	0,004(1)
O(12)	0,015(1)	0,016(1)	0,018(1)	0,004(1)	0,001(1)	-0,001(1)
O(13)	0,020(1)	0,017(1)	0,023(2)	-0,001(1)	0,001(1)	0,007(1)
O(21)	0,022(1)	0,021(1)	0,016(1)	0,003(1)	0,007(1)	0,006(1)
O(22)	0,020(1)	0,015(1)	0,018(1)	0,003(1)	-0,003(1)	0,004(1)
O(23)	0,023(1)	0,015(1)	0,021(2)	-0,003(1)	-0,003(1)	-0,005(1)
OW1	0,017(1)	0,017(1)	0,022(2)	0,004(1)	0,001(1)	0,003(1)
OW2	0,013(1)	0,019(1)	0,022(2)	0,001(1)	0,000(1)	-0,002(1)

Fortsetzung Tab. 4.2: Lageparameter sowie, äquivalente und anisotrope Temperaturparameter (10⁴pm²) von Zn(IO₃)₂·2H₂O.

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	1a	0,0000	0,0000	0,0000	0,016(1)
Zn(2)	1b	0,0000	0,0000	0,5000	0,015(1)
I(1)	2i	0,1088(1)	-0,2913(1)	-0,2707(1)	0,012(1)
I(2)	2i	-0,3588(1)	0,2240(1)	-0,2284(1)	0,012(1)
O(11)	2i	0,2386(6)	-0,2002(4)	-0,1140(3)	0,017(1)
O(12)	2i	0,2554(6)	-0,0944(4)	-0,3536(3)	0,016(1)
O(13)	2i	0,3528(6)	-0,4784(4)	-0,3174(3)	0,020(1)
O(21)	2i	-0,2026(7)	0,2093(5)	-0,3776(3)	0,019(1)
O(22)	2i	-0,2044(6)	0,0148(4)	-0,1685(3)	0,018(1)
O(23)	2i	-0,1510(7)	0,4314(4)	-0,1439(3)	0,021(1)
OW1	2i	0,2992(7)	0,2377(5)	-0,160(3)	0,018(1)
OW2	2i	0,2675(6)	0,2370(4)	0,4788(3)	0,019(1)
H(11)	2i	0,22(2)	0,32(2)	0,002(7)	0,03*
H(12)	2i	0,39(2)	0,22(1)	0,034(7)	0,03*
H(21)	2i	0,43(2)	0,22(1)	0,459(7)	0,03*
H(22)	2i	0,30(2)	0,33(1)	0,540(7)	0,03*

* U(iso); U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Tab. 4.3: Bindungslängen, Abstände [pm] und Winkel [deg] von Zn(IO₃)₂·2H₂O.

Abstand		Winkel	
Zn(1)-O(22)#1	209,1(3)	O(22)#1-Zn(1)-O(22)	180.0
Zn(1)-O(22)	209,1(3)	O(22)#1-Zn(1)-O(11)#1	82.69(12)
Zn(1)-O(11)#1	209,7(3)	O(22)-Zn(1)-O(11)#1	97.30(12)
Zn(1)-O(11)	209,7(3)	O(22)#1-Zn(1)-O(11)	97.31(12)
		O(22)-Zn(1)-O(11)	82.69(12)
		O(11)#1-Zn(1)-O(11)	180.0
		O(11)-Zn(1)-OW1#1	91.62(12)
Zn(1)-OW1	213,7(3)	OW1-Zn(1)-OW1#1	180.0
Zn(1)-OW1#1	213,7(3)	O(22)-Zn(1)-OW1	95.46(12)
		O(22)#1-Zn(1)-OW1	84.54(12)
		O(11)#1-Zn(1)-OW1	91.62(12)
		O(11)-Zn(1)-OW1	88.38(12)
		O(22)#1-Zn(1)-OW1#1	95.46(12)
		O(22)-Zn(1)-OW1#1	84.54(12)
		O(11)#1-Zn(1)-OW1#1	88.38(12)
Zn(2)-OW2	204,8(3)	OW2-Zn(2)-OW2#2	179.998(1)
Zn(2)-OW2#2	204,8(3)	OW2-Zn(2)-O(21)#3	86.37(12)
		OW2#2-Zn(2)-O(21)#3	93.63(12)
		OW2-Zn(2)-O(21)#1	93.64(12)
		OW2#2-Zn(2)-O(21)#1	86.37(12)
		OW2#2-Zn(2)-O(12)#1	92.83(11)
Zn(2)-O(21)#3	208,1(3)	O(21)#3-Zn(2)-O(21)#1	180.0
Zn(2)-O(21)#1	208,1(3)	O(21)#3-Zn(2)-O(12)#1	85.81(12)
Zn(2)-O(12)#1	219,4(3)	O(12)#1-Zn(2)-O(12)#3	180.0
Zn(2)-O(12)#3	219,4(3)	O(21)#1-Zn(2)-O(12)#3	85.81(12)
		O(21)#1-Zn(2)-O(12)#1	94.19(12)
		OW2#2-Zn(2)-O(12)#3	87.17(11)
		OW2-Zn(2)-O(12)#1	87.17(11)
		O(21)#3-Zn(2)-O(12)#3	94.19(12)
I(1)-O(13)	179,6(3)	O(13)-I(1)-O(11)	99.17(14)

Fortsetzung Tab. 4.3

Abstand		Winkel	
I(1)-O(11)	181,3(3)	O(11)-I(1)-O(12)	100.78(13)
I(1)-O(12)	183,2(3)	O(13)-I(1)-O(12)	96.90(14)
I(2)-O(23)	179,8(3)	O(23)-I(2)-O(21)	99.2(2)
I(2)-O(21)	180,1(3)	O(21)-I(2)-O(22)	100.73(14)
I(2)-O(22)	182,0(3)	O(23)-I(2)-O(22)	98.95(14)
O(12)-Zn(2)#4	219,5(3)	I(1)-O(12)-Zn(2)#4	117.15(14)
		I(2)-O(22)-Zn(1)	131.7(2)
O(21)-Zn(2)#4	208,1(3)	I(2)-O(21)-Zn(2)#4	138.5(2)
		I(1)-O(11)-Zn(1)	117.1(2)
OW1-H(11)	72,(8)	H(11)-OW1-H(12)	114(8)
OW1-H(12)	74,(8)	Zn(1)-OW1-H(11)	99(6)
		Zn(1)-OW1-H(12)	96(6)
OW2-H(21)	85,(8)	H(21)-OW2-H(22)	96(7)
OW2-H(22)	85,(8)	Zn(2)-OW2-H(21)	123(5)
		Zn(2)-OW2-H(22)	119(5)

Symmetrie Transformationen die benutzt wurden um equivalente Atome zu erhalten:

#1 -x,-y,-z #2 -x,-y,-z+1 #3 x,y,z+1 #4 x,y,z-1

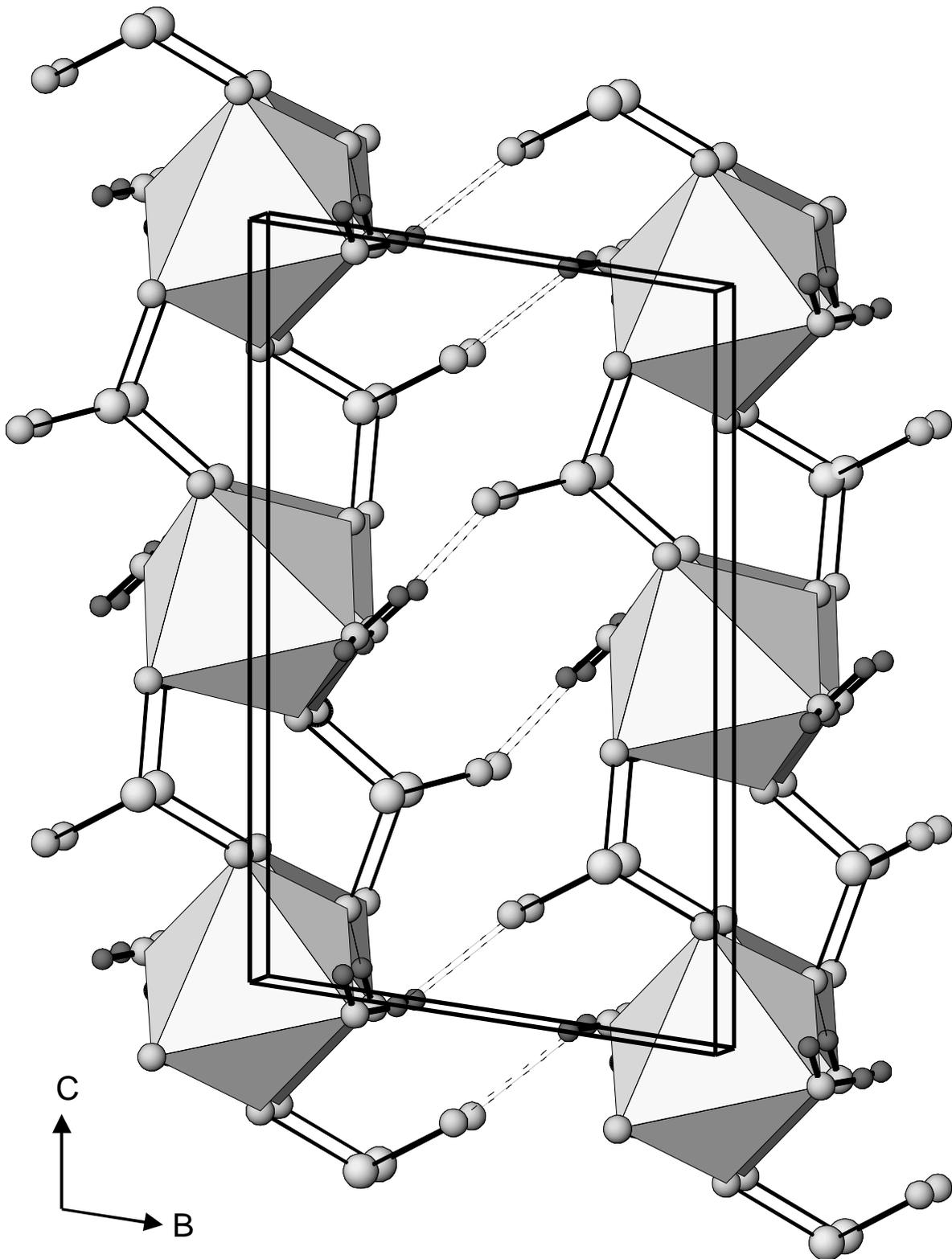


Abb. 4.1: Struktur von $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die ZnO_6 -Oktaeder bilden eckenverknüpft mit Iodationen Ketten, die untereinander über Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden.

4.2.3 Spektroskopische Ergebnisse

In den Abbildungen 4.2 - 4.6 werden die IR-Spektren im Bereich von 100 - 4200 cm⁻¹ und die Ramanspektren im Bereich von 50 - 950 cm⁻¹ von Zn(IO₃)₂·2H₂O und von teildeutertem Zn(IO₃)₂·2H₂O/ D₂O (7%D) dargestellt. Die von Lange [70] aufgenommenen IR-Spektren von 250 - 900 und Raman-Spektren von 50 - 900 cm⁻¹ stimmen gut mit den Raum- und Tieftemperaturspektren in Abb. 4.3 - 4.5 überein. Um die Anzahl der Schwingungen im Spektrum abzuschätzen, wird von der Raumgruppe P $\bar{1}$ ausgegangen, da die Unterschiede der Lageparameter von P $\bar{1}$ zu P1 nur gering sind. Da man aus den Spektren Hinweise auf eine azentrische Struktur erhalten kann, wird bei der Interpretation der Spektren die Existenz eines Inversionszentrums diskutiert.

4.2.3.1 Schwingungsabzählung für Zn(IO₃)₂·2H₂O

Die Schwingungsabzählung wurde für die Raumgruppe P $\bar{1}$ durchgeführt. Mit 15 Atomen in der Formeleinheit bei 2 Formeleinheiten in der primitiven Zelle ergeben sich 87 Schwingungen für Zn(IO₃)₂·2H₂O. Die zwei kristallographisch verschieden Zinkionen besetzen die spezielle Lagen 1a und 1b und alle anderen Atome (8 x O, 2 x I, 4 x H) besetzen die allgemeine Lage 2i.

Tab. 4.4: Ergebnis der Faktorgruppenanalyse für Zn(IO₃)₂·2H₂O.

C _i	n	n _{T.}	n _{T'}	n _R	n _i IO ₃	n _i H ₂ O	Aktivität
A _g	42	-	12	12	12	6	Raman
A _u	48	3	15	12	12	6	IR
Σ	90	3	27	24	24	12	

Die Schwingungsabzählung für die Raumgruppe P1 enthält nur Schwingungen der Rasse A. Die Faktorgruppenanalyse entspricht dann der Summenzeile der Tabelle 4.4 und alle Schwingungen sind sowohl IR- als auch Raman-Aktiv. Für die Korrelationstafel (Tab. 4.5) ergibt sich, daß die Lagegruppe gleich der Basiszellengruppe ist.

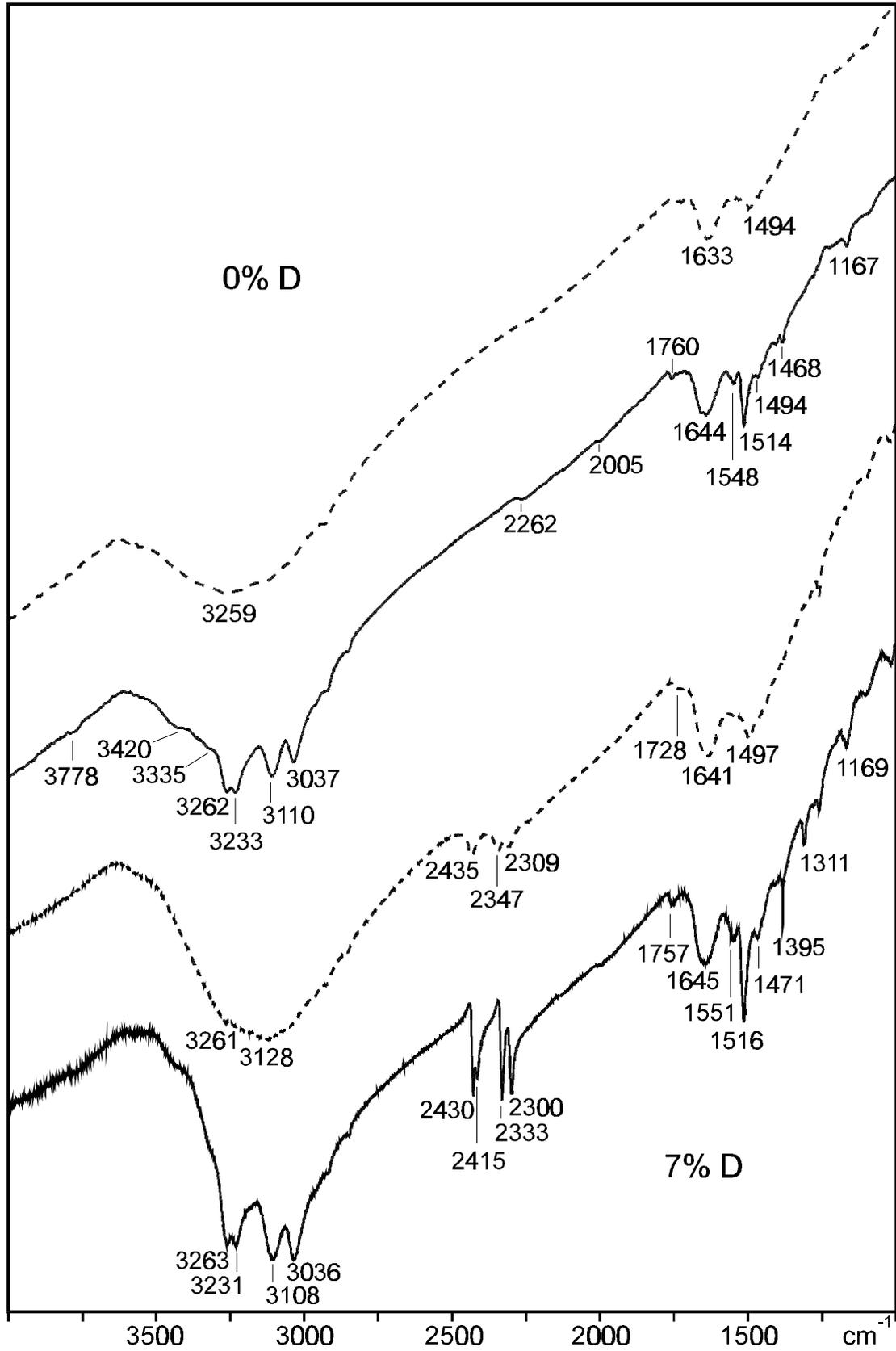


Abb. 4.2: IR-Spektren $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit 7% D_2O im Bereich von 4000 -1000 cm^{-1} .

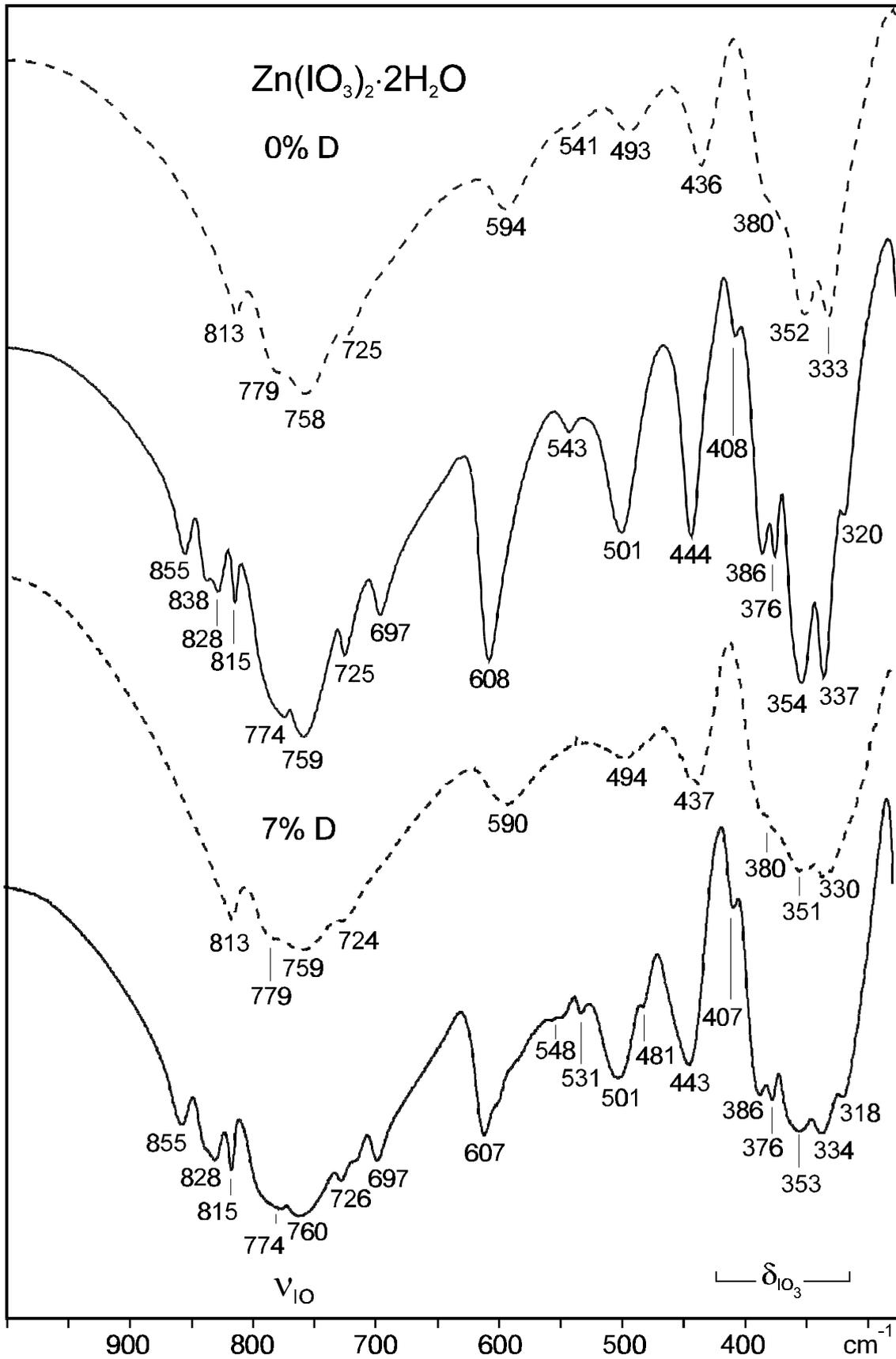


Abb. 4.3: IR-Spektren Zn(IO₃)₂·2H₂O und Zn(IO₃)₂·2H₂O mit 7 % D₂O im Bereich von 1000 -300 cm⁻¹.

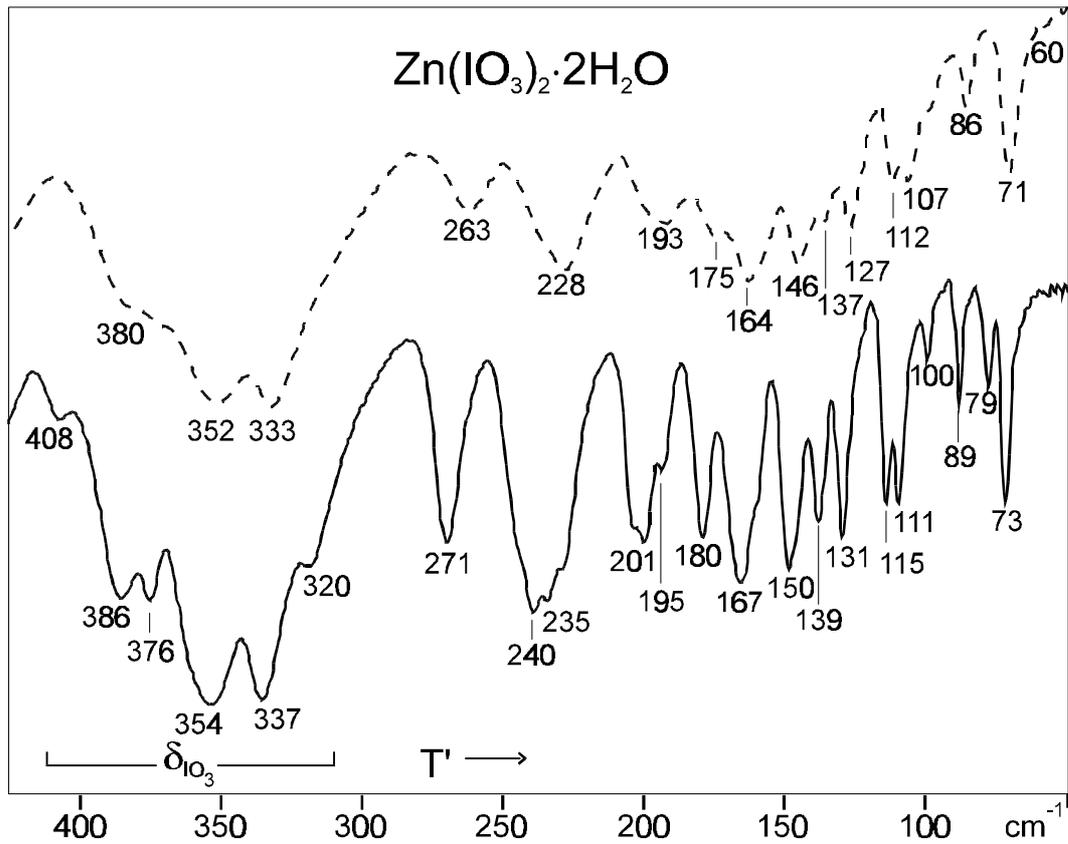


Abb. 4.4: FIR-Spektren Zn(IO₃)₂·2H₂O im Bereich von 420 - 50 cm⁻¹ (RT und -180 °C).

Tab. 4.5: Korrelations tafel für die H₂O- und IO₃⁻-Schwingungen.

freie Symmetrie	Lagegruppe	Basiszellengruppe
IO₃⁻ C_{3v}	C₁	C_i
A ₁ (v _s , δ _s)	A	A _g
A ₂		A _u
E(v _{as} , δ _{as})		
H₂O C_{2v}	C₁	C_i
A ₁ (v _s , δ _s)	A	A _g
A ₂		A _u
B ₁		
B ₂ (v _{as})		

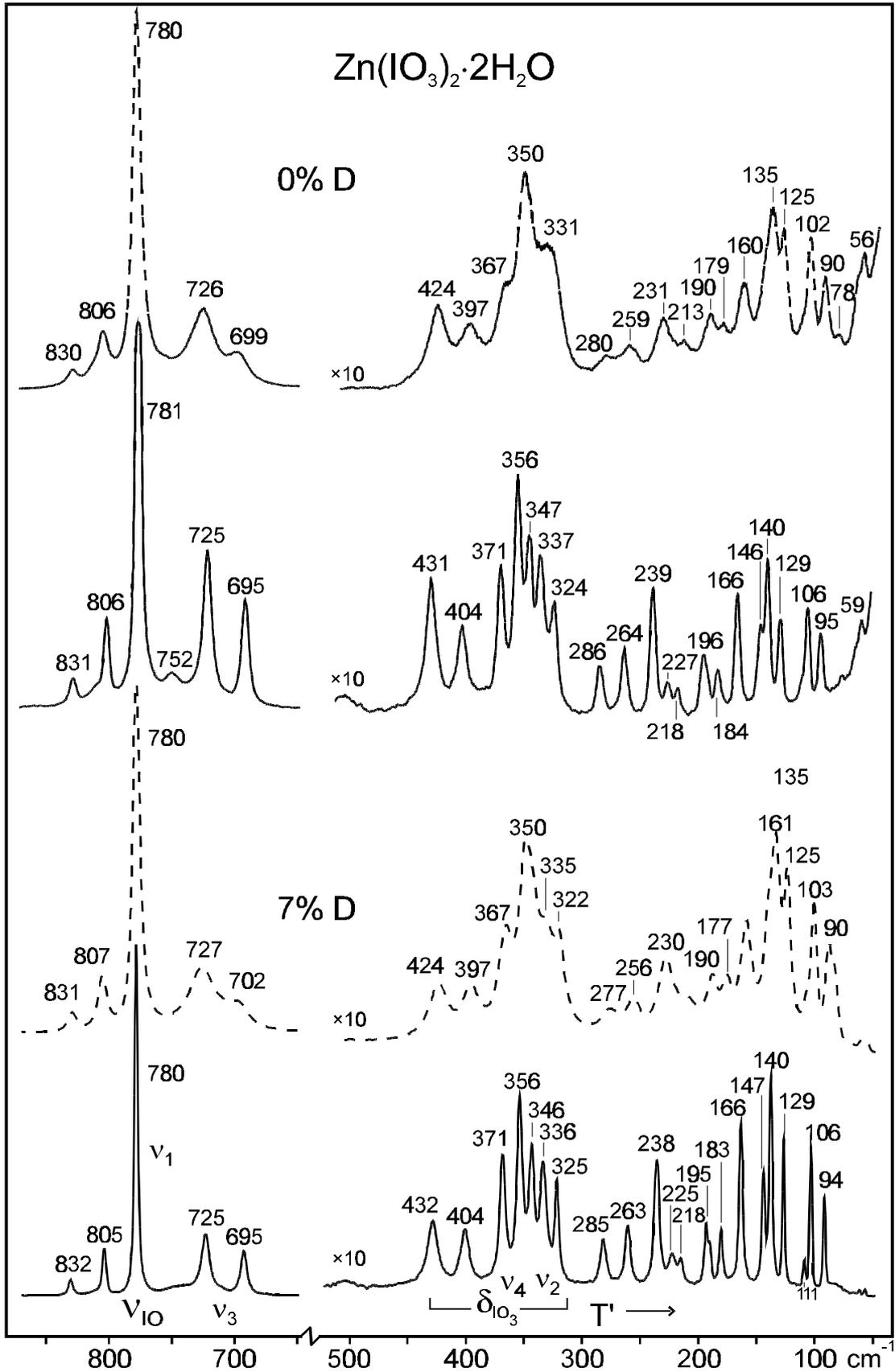


Abb. 4.5: Raman-Spektren von Zn(IO₃)₂·2H₂O und Zn(IO₃)₂·2H₂O mit 7% D₂O im Bereich von 900 - 50 cm⁻¹.

4.2.3.2 Zuordnung der Iodatstreckschwingungen

Aufgrund der triklinen Struktur des Zn(IO₃)₂·2H₂O reduziert sich die Symmetrie der einzelnen trigonal-pyramidalen Iodationen von C_{3v} zu C₁ (s. Kap. 3). Daraus folgt, daß man für jede der zwei kristallographisch verschiedenen Iodationen je drei Streckschwingungen und drei Deformationen beobachten kann. Tabelle 4.6 listet die aus den Raman- und IR-Spektrum gemessenen Frequenzen des I-O-Streckschwingungsbereichs auf. Aus dem Vergleich der Intensitäten jeweils entsprechender Banden im Raman- und IR-Spektrum ergibt sich, daß bis auf eine Ausnahme jede Banden mit ungefähr gleicher Intensität auftritt. Nur die Bande bei 759 cm⁻¹ hat im IR-Spektrum die größte Intensität, während die vergleichbare Bande bei 752 cm⁻¹ im Raman die geringste Intensität aufweist.

Tab. 4.6: Gemessene Banden im I-O-Streckschwingungsbereich von 650 - 950 cm⁻¹ (Wellenzahlen aus den Tieftemperatur- Raman- und IR-Spektren - Abb.4.3 und 4.5)

Raman	IR	$\Delta_{\text{IR-Raman}}$	Moden
695	697	2	I-O
725	725	0	I-O
752	759	7	I-O
781	774	-7	I-O
806	815	9	I-O
831	828	-3	I-O
	838	-	R _{H2O} oder I-O
	855	-	R _{H2O}

Die Wellenzahldifferenzen zwischen den Banden aus Raman- und IR-Spektren sind gering. Dies kann als Indiz für eine nichtzentrosymmetrisch Struktur gewertet werden und damit die Begründung dafür sein, daß die Faktorgruppen der I-O-Streckschwingungen sowohl Raman- als auch IR-Aktiv sind.

Ein weiterer Erklärungsansatz kann die Faktorgruppen-Aufspaltung (Davydov-Aufspaltung) sein. Die Schwingungsmoden im Raman-Experiment rühren dann von Iodationen die In-Phase schwingen, während im IR die gegenphasigen Schwingungen der Iodationen zu

beobachtet sind. In Spektren von entkoppelten IO₃⁻-Ionen ist keine Faktorgruppenspaltung zu sehen. Für solch einen Ausschluß ist allerdings keine isotype Verbindung mit Chloraten oder Bromaten bekannt.

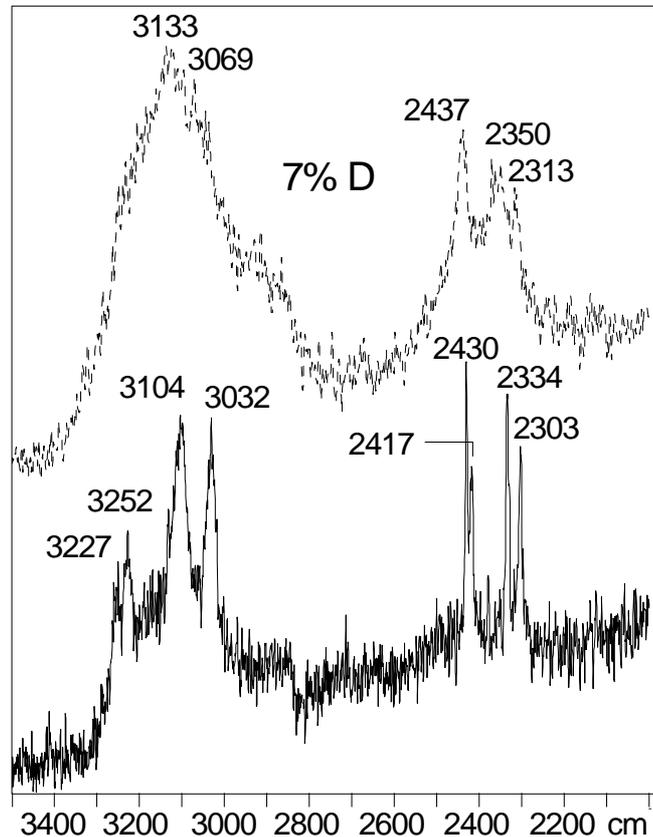


Abb. 4.6: Raman-Spektrum von Zn(IO₃)₂·2H₂O mit 7 % D₂O im Bereich von 3400 -2000 cm⁻¹.

4.2.3.3 Zuordnung der Schwingungen der Kristallwassermoleküle

Kristallographisch werden zwei Wassermoleküle unterschieden, die je zwei unterschiedlich lange, lineare Wasserstoffbrücken ausbilden. Damit sind vier H₂O-Streckschwingungen zu erwarten. Während im Raumtemperaturspektrum im Bereich der OH-Streckschwingungen nur eine breite Bande erscheint, sind im Tieftemperaturspektrum vier Banden zu beobachten. Auch aus den Spektren der isotopen-verdünnten Proben (7% D) lassen sich bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs vier O-D Schwingungsbanden erkennen. Die Berechnung der O···O und O···H Bindungslängen aus den O-D Streckschwingungsbanden

der isotonenverdünnten Präparate mit Hilfe der Korrelationen von Mikenda [15] ergeben die in Tabelle 4.7 dargestellten Werte.

Tab. 4.7: Korrelation der Bindungslängen mit den Schwingungsfrequenzen ν_{O-D} nach Mikenda [15] (IR- und Röntgendaten bei Raumtemperatur (s. Abb. 4.2); Bindungslängen in pm).

ν_{OD}	$d(O\cdots O)^a$	$d(O\cdots O)^b$	$d(H\cdots O)^b$	Zuordnung
2435	286,1	275,1	179,7	H ₍₂₁₎ H ₂ O II
2435	273,1	275,1	179,7	H ₍₁₁₎ H ₂ O I
2347	270,0	266,9	171,1	H ₍₂₂₎ H ₂ O II
2309	269,2	264,0	167,9	H ₍₁₂₎ H ₂ O I

^a = Bindungslänge aus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse; O \cdots O Abstand in pm.

^b = Bindungslänge für O \cdots O und H \cdots O berechnet nach Formeln von Mikenda aus den ν_{OD} Frequenzen (in pm).

Beim Vergleich der O-O Bindungslängen sind Abweichung zwischen den röntgenographisch ermittelten und den aus den ν_{O-D} Frequenzen bestimmten Werten zu erkennen. Generell sind die röntgenographischen Werte für die Bindungslängen größer als jene aus den ν_{O-D} Frequenzen bestimmten.

Aus den Frequenzen der isotonenverdünnten Präparate erkennt man im Vergleich der Raum- und Tieftemperaturspektren eine positive Temperaturverschiebung; mit ansteigender Temperatur verschieben sich die Banden zu größeren Energien. Dies bestätigt die strukturelle Aussage, daß alle Wasserstoffbrücken linear sind.

Für eine detaillierte Zuordnung der Librationen fehlt das Spektrum einer volldeuterierten Probe. Die Schwingungen bei 855, 607, 543 und 501 cm⁻¹ sind auf Librationen der Wassermoleküle zurückzuführen.

4.2.3.4 Kombinations- und Obertöne von Zn(IO₃)₂·2H₂O

Im Spektrum des Zn(IO₃)₂·2H₂O ist bei Raumtemperatur eine intensive Bande bei 1494 cm⁻¹ zu sehen. In den Tieftemperaturspektren sind drei Banden bei 1551, 1514 und 1468 cm⁻¹ zu sehen. Die mittlere Bande wird durch eine geringe Halbwertsbreite und eine Intensität, die größer als die der H₂O-Deformation ($\delta_{H_2O} = 1644$ cm⁻¹) ist, charakterisiert. Diese Banden

sind bei noch keinem anderen Iodat, mit Ausnahme von α -Co(IO₃)₂·2H₂O, beobachtet worden. Als Erklärung dieser Bande können entweder Obertöne oder Kombinationsschwingungen der intensiven IO-Streckschwingungen angenommen werden.

Ein Oberton ist nur zu sehen, wenn die Grundschiwingung über eine große Intensität verfügt. Aufgrund der Anharmonizität des Schwingungspotentials ist der Oberton nicht genau bei der doppelten Frequenz, sondern immer bei etwas kleineren Wellenzahlen zu sehen. Die Anharmonizität wird als Differenz zwischen Oberton (ν_{02}) und verdoppelter Grundschiwingung (ν_{01}) angegeben (s. Formel 4.1).

$$X = 2\nu_{01} - \nu_{02} \quad (4.1)$$

Für die Annahme einer nichtzentrosymmetrischen Struktur ist eine mögliche Zuordnung der Grundschiwingungen zu den Obertönen in Tab. 4.8 aufgestellt.

Tab. 4.8: Zuordnung der Two-Phonon-Banden als Obertöne ν_{02} der IO-Streckschiwingung ν_{01} aus dem IR-Spektrum [cm⁻¹].

ν_{01}	ν_{02}	Anharmonizität A [cm ⁻¹]
759	1468	50
774	1514	34
815	1551	79

Für die Annahme, daß es sich bei diesen drei Banden um Kombinationstöne handeln, ist in Tabelle 4.9 eine Zuordnung aufgezeigt. Bei einer Kombinationsschiwingung werden zwei Grundschiwingungen gleichzeitig angeregt, wobei sich der Kombinationston dann genau aus der Summe zweier Grundschiwingungen aus IR- oder Ramanaktiver Mode zusammensetzt.

Tab. 4.9: Zuordnung der Two-Phonon-Banden als Kombinationstöne der IO-Streckschwingung ν_{01} aus dem IR-Spektrum [cm⁻¹].

Kombinationston	Grundschw. ν_{01}	Grundschw. ν_{01}
1468	695 Ra	774 IR
1514	697 IR	815 IR
1551	725 Ra	828 IR

4.2.4 Diskussion

Bach [3] definiert für einige zweiwertige Metalliodate Strukturtypen. Er ordnet Zn(IO₃)₂·2H₂O dem Mg(IO₃)₂·2H₂O Strukturtyp zu, zudem auch Cu(IO₃)₂·2H₂O und α -Co(IO₃)₂·2H₂O gehören soll. Aus den Strukturdaten und aus den Schwingungsspektren läßt sich für Zn(IO₃)₂·2H₂O und α -Co(IO₃)₂·2H₂O eine Isotypie vermuten (s. auch Kap. 6.3). Mg(IO₃)₂·2H₂O zeigt nach Suchanek [73] in den IR- und Ramanspektren deutliche Unterschiede zu denen von Zn(IO₃)₂·2H₂O, die die Isotypie zu Zn(IO₃)₂·2H₂O nicht bestätigen können.

Obwohl zwei Kristalle mit Berücksichtigung einer eventuell vorhandenen Nichtzentrosymmetrie röntgenographisch mit einem Gütefaktor von 2,5 % vermessen wurden, konnte sowohl aus den Einkristalldaten als auch aus den Schwingungsspektren keine eindeutige Aussage erhalten werden, ob eine nichtzentrosymmetrische Struktur vorliegt. Bach [3] hat an Pulverproben des Zn(IO₃)₂·2H₂O festgestellt, daß die Frequenz eines Nd:YAG-Laser verdoppelt wird, was eine eindeutige Aussage für eine azentrische Struktur ist. Die Intensität der Frequenzverdoppelung entspricht etwa der von Quarzpulver.

4.3 Zn(IO₃)₂

4.3.1 Präparation

Zn(IO₃)₂ kann auf drei verschiedenen Wegen präpariert werden, zum einen durch Entwässerung von Zn(IO₃)₂·2H₂O in der Trockenpistole bei 230 °C unter Normaldruck [70]. Auch aus wässrigen Lösungen von Zn²⁺-Salzen (Oxid [53, 55], Carbonat [56], Halogenid [57], Nitrat [3, 56, 58, 61, 70], Sulfat [55]) mit Iodsäure oder Kaliumiodat entsteht neben Zn(IO₃)₂·2H₂O wasserfeies Zn(IO₃)₂. Die Verbindung fällt dabei als weißes feinkristallines Pulver, das sich an den Glaswänden absetzt. Entsprechend den wasserfreien Nickel- und Cobaltiodaten fördert auch beim Zinkiodat die Zugabe von wenig konzentrierter Salpetersäure in der Hitze die Kristallinität. Zum dritten läßt sich Zn(IO₃)₂ auch aus elementarem Zink mit Iodsäure erhalten [54].

Beim Erhitzen zersetzt sich Zn(IO₃)₂ zu I₂ und ZnO. Abhängig von den Bedingungen der Zersetzung ist auch die Bildung von ZnI₂ als Zersetzungsprodukt beobachtet worden [55, 59].

4.3.2 Strukturelle Zusammenhänge

Zn(IO₃)₂ kristallisiert in der monoklinen nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe P12₁1. Den von Bach [3] bestimmten Gitterkonstanten liegt eine pseudoorthorhombische Zelle zugrunde; der Winkel β beträgt nahezu 90°. Dies entspricht der konventionellen Aufstellung der Elementarzelle.

Die von Liang et al. [64, 65] bestimmten Gitterkonstanten für Zn(IO₃)₂ beruhen auf einer pseudohexagonalen Aufstellung der primitiven Zelle. Die Daten von Liang et al. für die angegebene Raumgruppe P112₁ sind in Tabelle 4.10 aufgeführt. Beide Zellen unterscheiden sich lediglich in ihrer Aufstellung und lassen sich ineinander überführen. Daten einer Einkristallstrukturanalyse sind nicht bekannt.

Tab. 4.10: Gitterkonstanten für Zn(IO₃)₂ in [pm].

a	b	c	β	RG	
549,2	513,3	944,5	90,4°	P12 ₁	Bach [3]
546,90	1093,80	511,58	120°	P112 ₁	Liang et al. [64][65]
546,90	511,58	947,26	90°	P12 ₁	Liang et al. umgerechnet
548,9	512,4	941,8	90,5°	P12 ₁	eigene Messung

Bach ordnet die Iodate in 6 Strukturtypen ein, von denen hexagonales, nichtzentrosymmetrisches α -LiIO₃ ein Grundtyp für wasserfreie Iodate ist. Bach vermutet für die Struktur von Zn(IO₃)₂ eine Ähnlichkeit zur der Struktur von α -LiIO₃. Die Raumgruppe des Zn(IO₃)₂ ist eine Untergruppe der Raumgruppe von α -LiIO₃ (translationengleicher Übergang des Index 3 von P6₃ nach P2₁). Analog α -LiIO₃ liegt eine verzerrte hexagonale dichteste Packung von Sauerstoff vor, in der jedoch die Grundflächen der Iodatpyramiden nicht mehr parallel angeordnet sind. Diese Untergruppenbeziehung ist auch aus den Röntgenfilmen zu erkennen, deren Röntgenreflexmuster in der in Abb. 4.7 für β -Ni(IO₃)₂ (P6₃), Co(IO₃)₂ (P3) und Zn(IO₃)₂ einander gegenübergestellt sind. Deutlich sind die Übereinstimmung der Reflexlagen und der Intensitäten zu sehen. Die Aufspaltung einiger Reflexe zeigt die Symmetrierniedrigung an. Zn(IO₃)₂ ist isotyp zu α -Cu(IO₃)₂ [3].

4.3.3 Spektroskopische Ergebnisse

Die Raman- und IR-Spektren von Zn(IO₃)₂ sind in Abb. 4.8 gezeigt. Rocchiccoli [67] [68] beobachtet im IR-Spektrum von Zn(IO₃)₂ sechs Banden. Bis auf die Bande bei 790 cm⁻¹, die nicht deutlich hervortritt, geben die Frequenzen von Rocchiccoli die intensivsten Banden wieder. Eine Zuordnung der Banden wird im Kapitel der Cobaltiodate diskutiert, in dem eine übergreifende Betrachtung über die wasserfreien Iodate gegeben wird (s. Kap. 6.6). Besonders bei den Deformationsschwingungen ist zu sehen, daß alle Moden sowohl IR- als auch Raman-aktiv sind, was die nichtzentrosymmetrische Struktur bestätigt.

Die strukturelle Verwandtschaft von Zn(IO₃)₂ zu M^{II}(IO₃)₂ ist deutlich an den vier Deformationsschwingungen der Iodationen bei 422, 387, 351 und 327 cm⁻¹ zu erkennen, die in Intensität und Bandenlage nahezu identisch zu denen anderer wasserfreier Iodate, wie dem Co(IO₃)₂ oder Mg(IO₃)₂ (s. Abb. 5.8 und Abb. 6.30) sind.

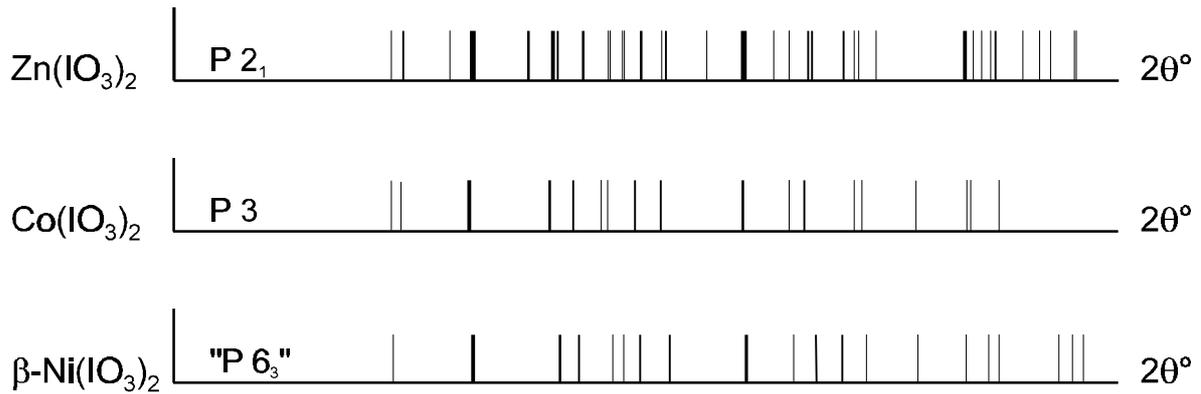


Abb. 4.7: Reflexmuster der wasserfreien Übergangmetalliodate $\text{M}(\text{IO}_3)_2$ mit $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$. (Vergleiche auch Kap. 6.6, Abb. 6.28; $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ ist pseudohexagonal!)

Der Mittelwert der symmetrischen IO-Streckschwingungen aus den Raman-Spektren (TT-Daten) von $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ (770 cm^{-1}) liegt in der gleichen Größenordnung wie der von $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (765 cm^{-1}) und der Mittelwert aus allen bisher bekannten Iodaten zweiwertiger Metalle (770 cm^{-1}) (s. Kap. 3.5). In $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ sind 6 Banden im Bereich der I-O-Streckschwingungen vorhanden, was auf zwei kristallographisch unabhängige Iodatgruppen schließen läßt.

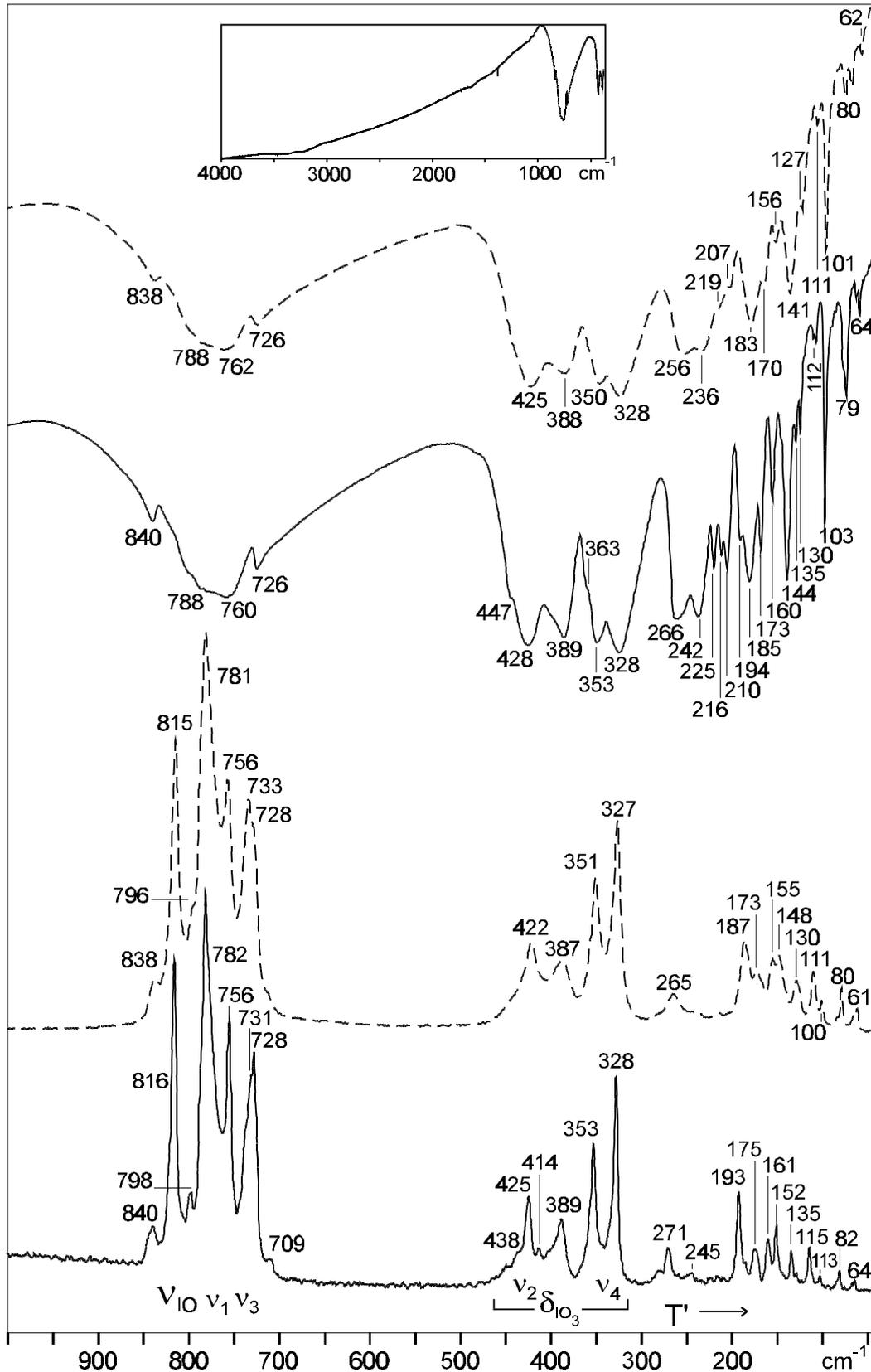


Abb. 4.8: IR- und Raman-Spektren von Zn(IO₃)₂ im Bereich von 1000 - 50 cm⁻¹. Im kleinen Ausschnitt ist das IR-Spektrum von Zn(IO₃)₂ bei -180 °C im Bereich von 4000 - 400 cm⁻¹ gezeigt.

5 Das Phasensystem der Nickeliodat-Hydrate

Da die nachfolgend genannte Publikation im wesentlichen aus eigenen Ergebnissen zum Phasensystem der Nickeliodat-Hydrate besteht, wird diese hier vollständig wiedergegeben.

High-temperature Raman spectroscopic studies on nickel iodates

G. Pracht, N. Lange and H.D. Lutz

5.1 Abstract

The phase relationships of the system nickel iodate - water have been examined using thermal analyses (DSC), X-ray, IR and Raman spectroscopic methods, and especially high-temperature Raman and high-temperature X-ray experiments. The compounds established are $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, which has been obtained for the first time (ν_{OD} of matrix isolated HDO molecules in isotopically diluted samples: 2585, 2549, 2521, 2480, 2451, 2442, 2431, 2374, 2354, 2341 and 2295 cm^{-1} , 95 K), $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2443 and 2378 cm^{-1} , 95 K), $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2515 and 2427 cm^{-1} , 95 K), $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$, and $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$. The IO stretching modes of nickel iodates resemble those of other solid iodates, whereas the bending modes are reinforced by up to 100 cm^{-1} , e.g. for $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ with $\nu_2 = 452$ and 463 cm^{-1} . $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (space group $\text{P}\bar{1}$, unit cell dimensions: $a = 650.02(12)$, $b = 1098.54(22)$, $c = 1169.21(19) \text{ pm}$, $\alpha = 105.654(11)$, $\beta = 103.856(11)$ and $\gamma = 101.515(11)^\circ$) is isostructural to the respective magnesium compound. Decomposition and phase transition occurs as $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (314 K, DSC) $\rightarrow \beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (421 K) $\rightarrow \text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (431 K) $\rightarrow \alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ (745 K) $\rightarrow \beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ (790 K) $\rightarrow \text{NiO} + \text{I}_2 + \text{O}_2$ or as $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (384 K) $\rightarrow \text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{etc.}$. Decomposition to the oxide instead of the iodide is favoured by the high stability of transition metal oxides.

Keywords: Nickel iodate hydrates, High-temperature Raman spectra, X-ray powder data, Raman and infrared spectra, Thermal analyses, Phase relationships

5.2 Introduction

On heating hydrated and unhydrated iodates, disproportionation to periodates and iodides or decomposition to the respective oxides under evolution of oxygen and iodine occur depending on the metal ions involved [49, 74, 75]. In order to establish the relevant properties of the various metals we perform systematic studies on metal iodates. In addition to conventional thermal analyses (DTA, DSC, TG), high-temperature Raman spectroscopy and high-temperature X-ray diffraction studies are valuable tools for illuminating the phase relationships of such systems.

In the system nickel iodate - water, $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 7.45\text{H}_2\text{O}$ [76], two polymorphic tetrahydrates [4 - 8, 77], two dihydrates [4 - 6, 8 -12, 14, 77], and two polymorphic anhydrous salts [4 - 6, 8, 13, 26] have been reported in the literature. These compounds, however, are only poorly characterised with respect to spectroscopic data, stability of the various polymorphs, decomposition, dehydration, and phase transition. We therefore studied the system under discussion by means of thermoanalytic, X-ray, IR and Raman spectroscopic methods.

5.3 Experimental

5.3.1 Preparation

The starting materials were the various hydrates of nickel iodate including hitherto unknown $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. They (as well as deuterated specimens) were prepared by crystallisation of aqueous solutions as given below.

5.3.1.1 $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Needle-shaped crystals of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ were obtained from an aqueous solution of HIO_3 or KIO_3 (1 M) and a fresh prepared solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (2 M). In order to prevent precipitation of amorphous products the solutions were freeze-dried with liquid nitrogen in a

100 ml flask in the sequence: 60 ml HIO_3 , 10 ml H_2O , 20 ml $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 10 ml H_2O , and 10 ml ethanol. In the solution should be an excess of iodic acid. The frozen solution was then thawed in a refrigerator at 268 K within 10 hours. The precipitate was strained off and washed with ethanol and acetone. $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ can be stored at 268 K for a short time.

5.3.1.2 $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-}$ and $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$

Following Nassau et al. [5], $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was prepared from solutions of iodic acid and nickel nitrate in a refrigerator at 275 K. In order to obtain $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ instead of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ the $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solution used should be not freshly prepared, but left for some days. If the solution with the $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ precipitate remains unstrained some days, a small part converts to $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Crystals of $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were prepared from iodic acid and nickel nitrate using gel-crystallisation techniques in U-shaped pipes at 293 K.

$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and green coloured $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ were prepared by dehydration of $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at 413 K and of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 473 K, respectively, as shown below. Yellow $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ is obtained by (i) heating $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ above 753 K partly under decomposition to NiO and I_2 , (ii) from an aqueous $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$ solution in an autoclave at ~ 470 K, and (iii) by crystallisation from an aqueous nitric acid solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and HIO_3 at 373 K.

5.3.2 Apparatus and Techniques

DSC (differential scanning calorimetry) measurements were performed with 5-12 mg of the sample in a dry nitrogen stream using a Perkin-Elmer DSC 7 calorimeter with aluminium pans as sample holders. The heating rates were 5 and 10 K min^{-1} . As reference an empty pan was used.

Raman spectra, with the sample in closed glass capillaries, were measured on a Dilor OMARS 89 multichannel Raman spectrograph (resolution $< 4 \text{ cm}^{-1}$) using the right-angle geometry. For excitation, the 514.5 nm line of an Argon ion laser was employed. The wavenumbers of the observed bands were calibrated by means of the plasma lines of the laser used. Low-temperature Raman spectra were recorded with the use of the variable temperature cell Coderg model CRN2 (100- 300 K). For the high-temperature spectra (HT-Raman), with the samples in open glass capillaries, a special high-temperature cell was used with the Eurotherm PID controller 818b and the Eurotherm thyristor controlling unit 425. More details are given elsewhere [17, 78]. The samples were warmed up in steps of 2 K in the case of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and in steps of 5 - 10 K for all other compounds. For each spectrum, the cell was kept on constant temperature for 5-10 minutes.

IR- and FIR-spectra were recorded on a Bruker IFS 113v spectrometer (resolution $< 2 \text{ cm}^{-1}$) using KBr discs, fluorolube and Nujol mulls. For the low-temperature spectra (liquid nitrogen), the variable temperature cell Graseby Specac P/N 21.500 (with an Eurotherm controller 808) was used.

High-temperature X-ray diffraction patterns (HT-X-ray) (80-373 K) were obtained with an Enraf-Nonius FR 553 Guinier Simon camera ($\text{Cu K}\alpha_1$ radiation, Si as internal standard, heating rates of 5 and 10 K h^{-1}). X-ray powder diffractograms were recorded on a Siemens D5000 diffractometer in transmission geometry with primary monochromator and a Braun PSD-50M detector. Unit-cell dimensions and diffraction patterns were computed by the programs LSUCR [23] and Lazy Pulverix [79], respectively.

5.4 Results

5.4.1 Spectroscopic and structural properties of nickel iodates

Raman and infrared spectra of the various nickel iodates are shown in Figs. 5.1 - 5.8. The various polymorphs are labelled as reported by Nassau et al. [5]. The infrared spectra of the lower hydrates and the anhydrous $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$ polymorphs reported in the literature [5] are almost confirmed. (The spectra of α - and β - $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ given in Figs.12 and 13 of Ref. [5], however, have been interchanged.)

Table 5.1 Interplanar spacings d of α - $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pm).

d_{exp}	I / I_0	d_{exp}	I / I_0	d_{exp}	I / I_0
1422.9	100	372.2	20	291.2	10
880.4	20	367.4	20	287.0	10
718.8	20	360.1	30	279.9	10
689.0	30	355.0	20	274.6	10
665.3	30	343.3	20	272.6	10
594.4	40	340.4	10	264.4	20
581.3	30	329.7	30	261.0	10
571.4	50	321.4	20	255.3	10
541.8	50	314.1	10	251.7	10
492.9	60	310.7	10	250.1	10
452.1	30	304.4	20	236.8	10
443.8	40	303.2	10	214.5	10
392.9	40	298.9	10		

The vibrational spectra and the X-ray powder data of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ reveal that the novel compound, which corresponds to $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 7.45\text{H}_2\text{O}$ reported by Weigel et al. [76], is isostructural with recently established $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [46] (see Figs. 5.1 and 5.9). The X-ray powder data of this triclinic compound (space group $P\bar{1}$) were indexed in analogy to

isostructural $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: $a = 650.02(12)$, $b = 1098.54(22)$, $c = 1169.21(19)$ pm, $\alpha = 105.654(11)$, $\beta = 103.856(11)$, and $\gamma = 101.515(11)^\circ$. There are twenty crystallographically different hydrogen positions in the structure. The infrared and Raman spectra in the OD stretching mode region show 11 different bands of matrix isolated HDO molecules (ν_{OD} : 2585, 2549, 2521, 2480, 2451, 2442, 2431, 2374, 2354, 2341, 2295 cm^{-1} , 95 K) (see Figs. 1 and 3).

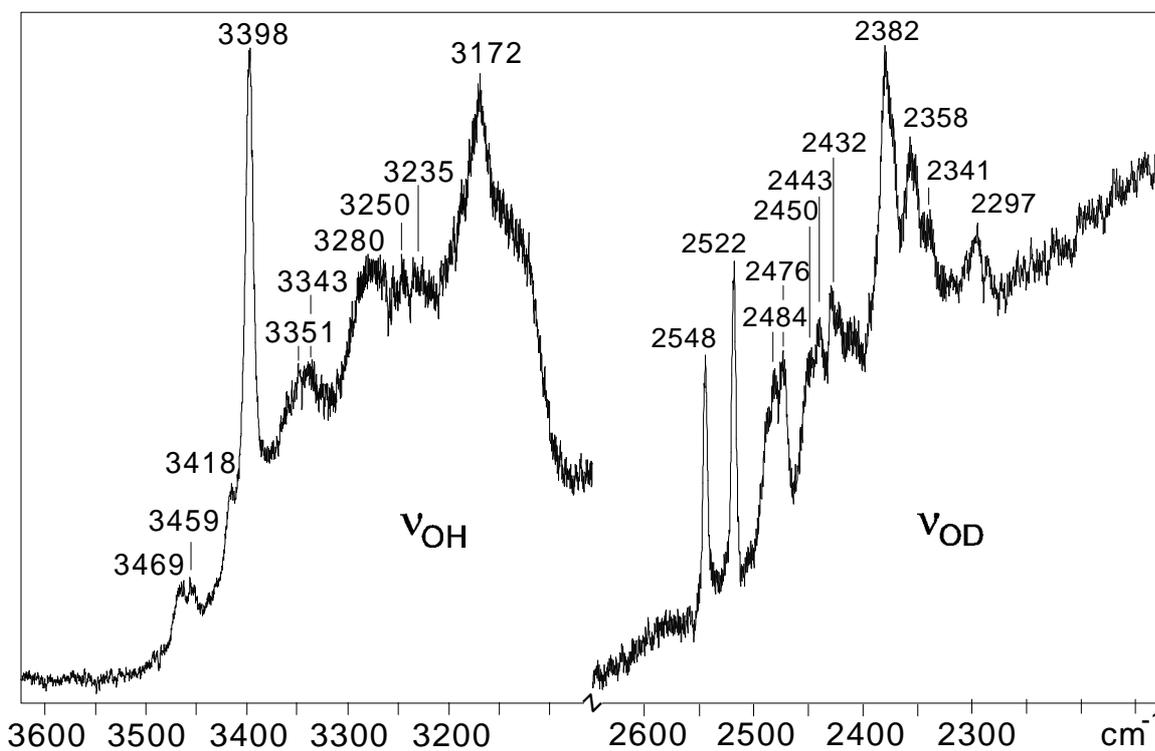


Fig. 5.1. Raman spectra of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (deuterated by 10%), in the ν_{OH} and ν_{OD} mode region at 90 K.

The X-ray powder photographs of $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4, 5, 8, 77], which are of poor quality, could not be indexed (see Table 5.1). It belongs to an hitherto unknown structure type. The water bands observed in this work (ν_{OH} about 3397, 3259 cm^{-1} , see Fig. 5.4) somewhat differ from those (3140 cm^{-1}) reported by Nassau et al.[5]. Deuterated samples of this hydrate could not be obtained. $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4 - 8], which was reported by Meuser as $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, is isostructural to monoclinic $\text{M}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}$) [46][80]. In

contrast to isotopic $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, the four uncoupled OD stretching modes due to the four hydrogen positions of the structure [80] could not fully be resolved (see Fig. 5.4).

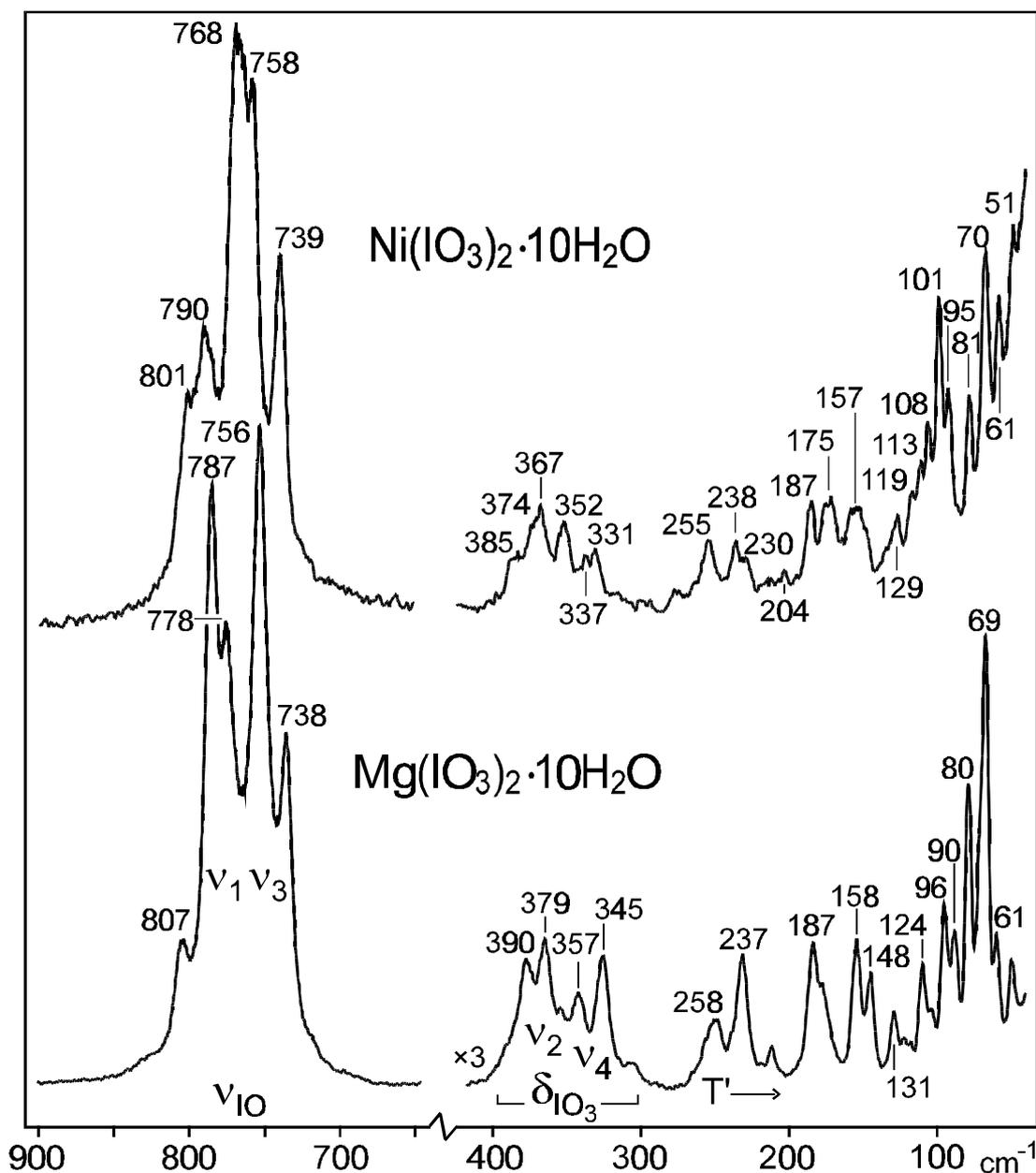


Fig. 5.2. Raman spectra of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and of isostructural $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [46] at 90 K in the range $50 - 900 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{IO} , ν_1 , ν_3 : IO stretching modes, δ_{IO_3} , ν_2 , ν_4 : IO_3 bending modes, T' : translational modes).

$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4 - 6, 8 - 10], which is Meuser's β - $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, crystallises in the orthorhombic space group $Pbca$ [11, 14]. The two hydrogen positions of the crystallographically equal water molecules correspond to the OD stretching modes (matrix

isolated HDO) at 2515 and 2427 cm^{-1} (95 K). The weak OD stretching mode at 2467 cm^{-1} cannot be assigned, possibly it belongs to hitherto unknown hydrate. However, a second polymorph of the dihydrate [9] could not be established.

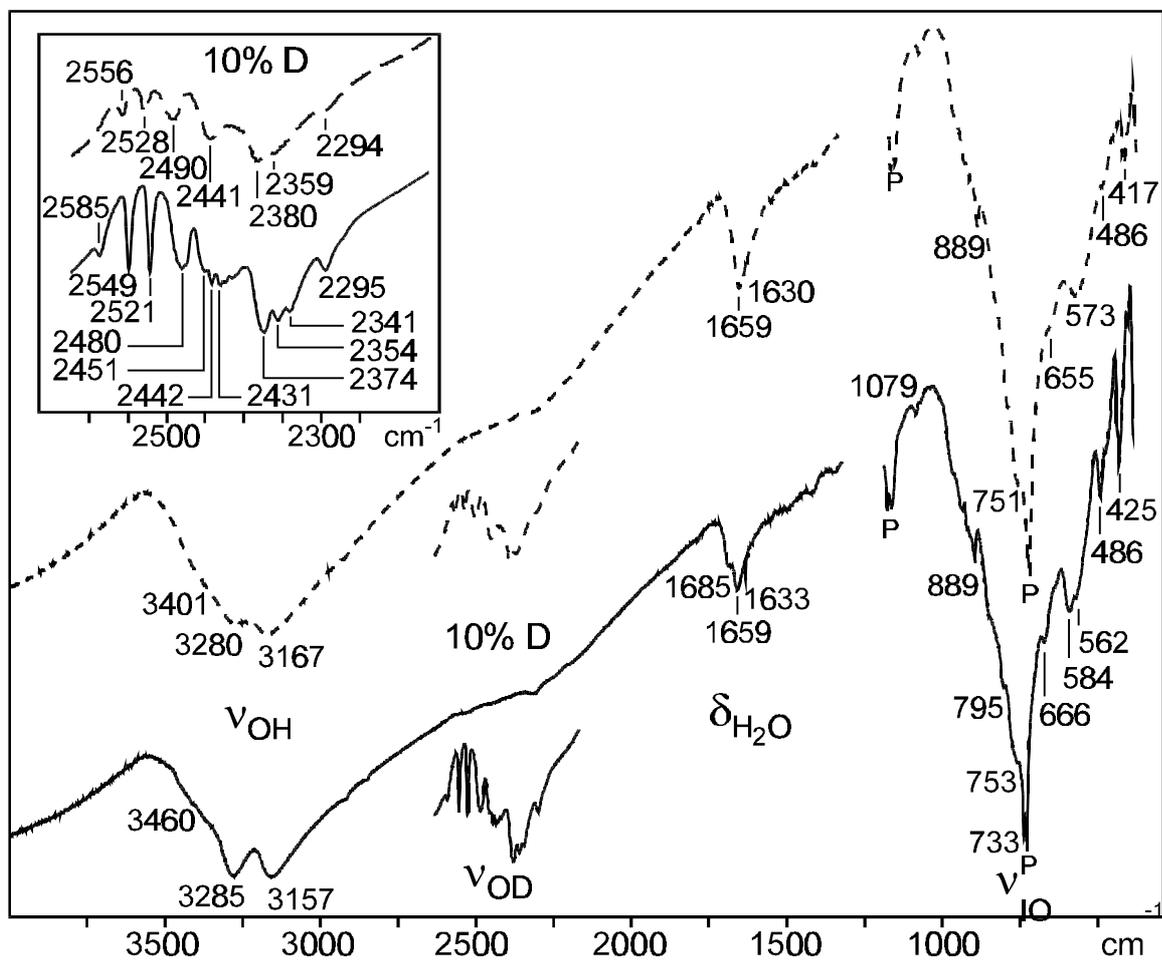


Fig. 5.3. Infrared spectra (fluorolube and paraffin mulls) of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0 and 10 % D) in the ν_{OH} , ν_{OD} , $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ and ν_{IO} mode region of the H_2O (and matrix isolated HDO) molecules and the IO_3^- ions (dashed line: 260 K, full line 90 K; 'P' Peaks due to paraffin mull).

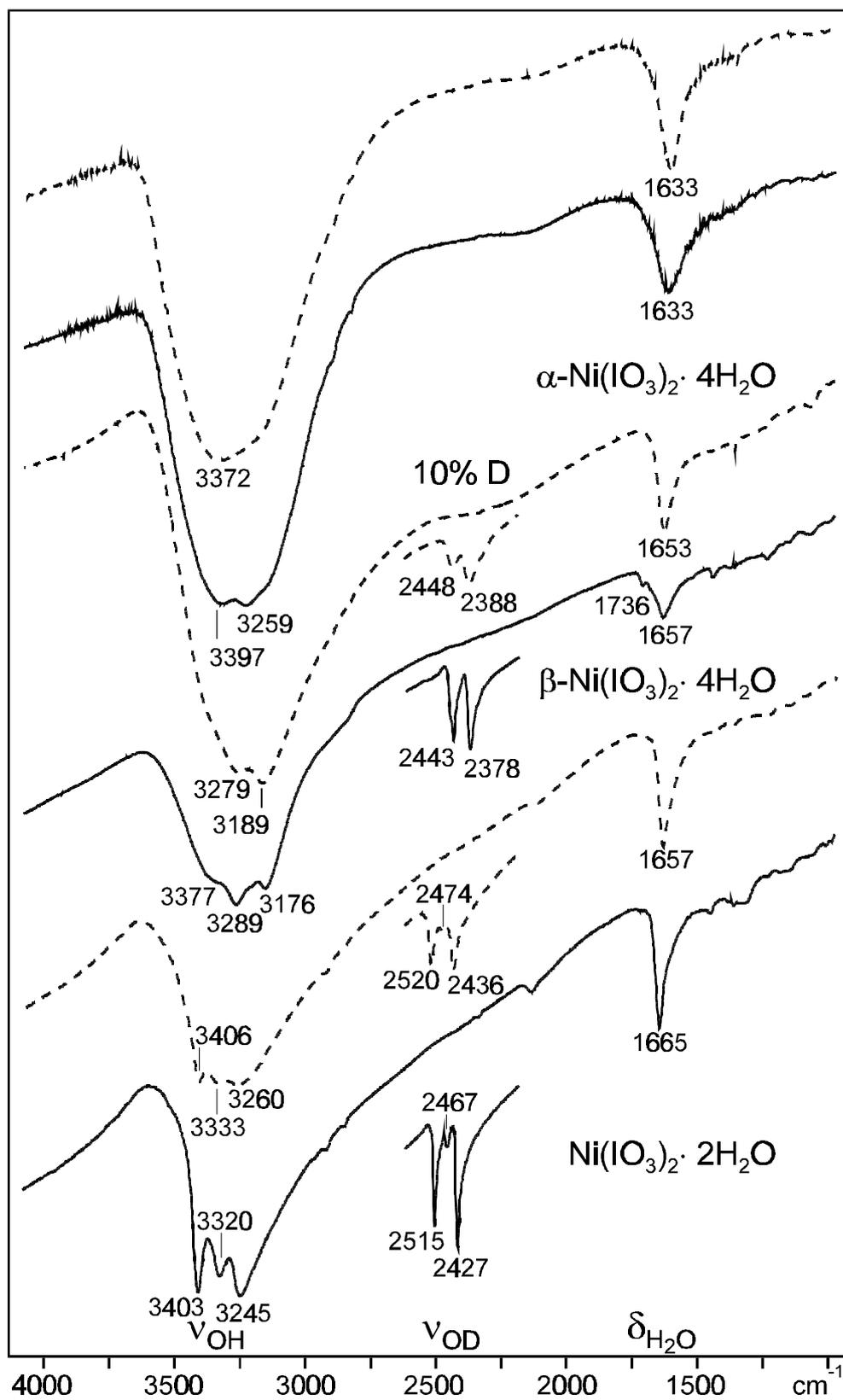


Fig. 5.4. Infrared spectra (KBr discs) of the lower hydrates of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$ (0 and 10% D) at 90 and 300 K (dashed line) in the ν_{OH} , ν_{OD} , and $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ mode region (For further explanations see Fig. 5.3).

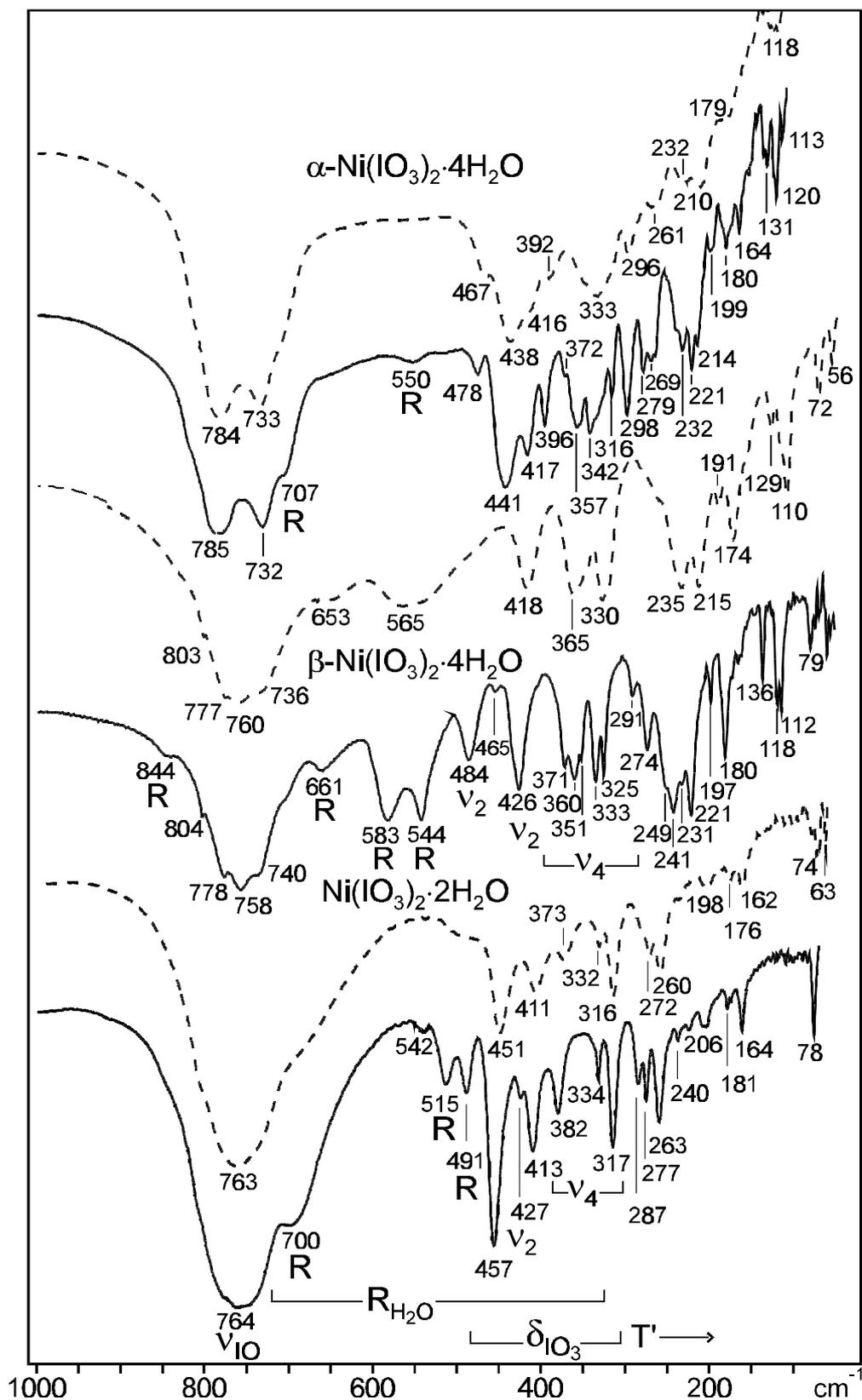


Fig. 5.5. Infrared spectra (KBr discs and paraffin mulls) of the lower hydrates of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$ at 90 and 300 K in the range 50 - 1000 cm^{-1} ($R_{\text{H}_2\text{O}}$: librations of the water molecules; for further explanations see Figs. 2 - 4).

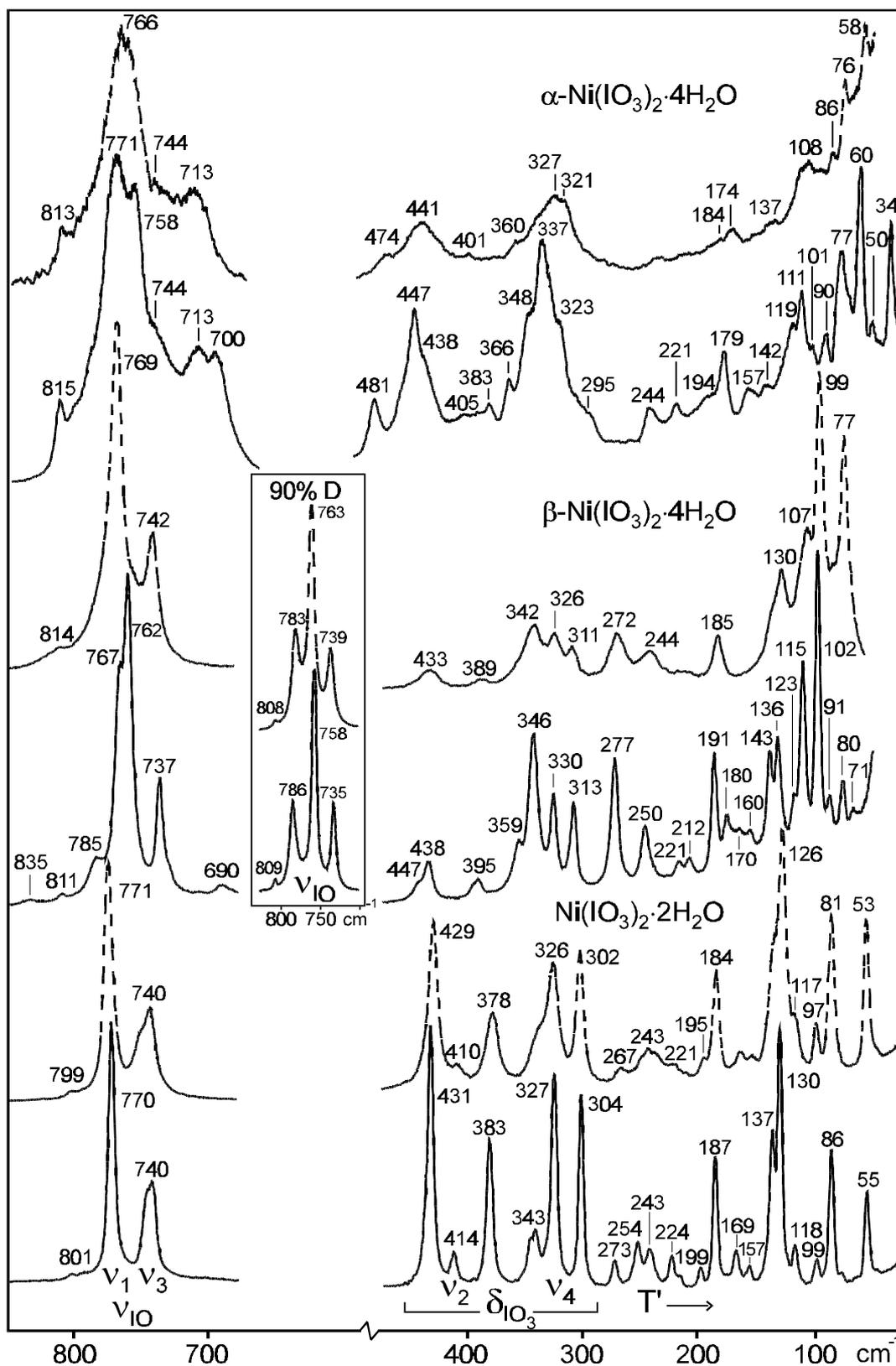


Fig. 5.6. Raman spectra of the lower hydrates of nickel iodates at 90 and 300 K in the range $50 - 900 \text{ cm}^{-1}$; the unmixed ν_{10} bands (with $\text{R}_{\text{H}_2\text{O}}$) are only shown in the spectra of highly deuterated samples (For further explanations see Figs. 2 - 4).

Table 5.2 Interplanar spacings d of α -Ni(IO₃)₂ (pm).

d_{exp}	I / I_0	d_{exp}	I / I_0	d_{exp}	I / I_0
504.91*	24	255.31	7	166.66	22
463.87	11	238.39*	8	159.44	7
443.09*	11	230.30*	12	147.63	8
371.67*	41	223.65	15	142.97	6
362.13*	53	211.31	26	141.50	7
344.13	100	204.49	7	125.42	9
328.94*	31	185.67	25	122.93	8
311.06*	10	181.61	10		
268.27*	41	169.03	8		

* Asterisks: reflections corresponding to those reported in ref. 13

The relative large number of IR- and Raman bands of green coloured α -Ni(IO₃)₂ [5, 8, 13] (see Figs. 7 and 8) evidences a large unit cell with at least four formula units. The isotypism with α -Cu(IO₃)₂ reported in ref.13 must therefore be doubted (see Table 5.2). Yellow coloured β -Ni(IO₃)₂ [4, 5, 8, 26, 77] crystallises in the hexagonal space group P6₃ or P6₃22 [8]. The proposed structure is compatible with the obtained IR and Raman spectra. β -Ni(IO₃)₂ is isostructural to Mg(IO₃)₂ (see Fig. 5.8).

5.4.2 Dehydration and phase transition of nickel iodates

High-temperature Raman spectra, high-temperature X-ray diffraction patterns, and DSC curves of the title compounds are shown in Figs. 10-14. They reveal the progress of dehydration and decomposition of the hydrates under investigation as follows.

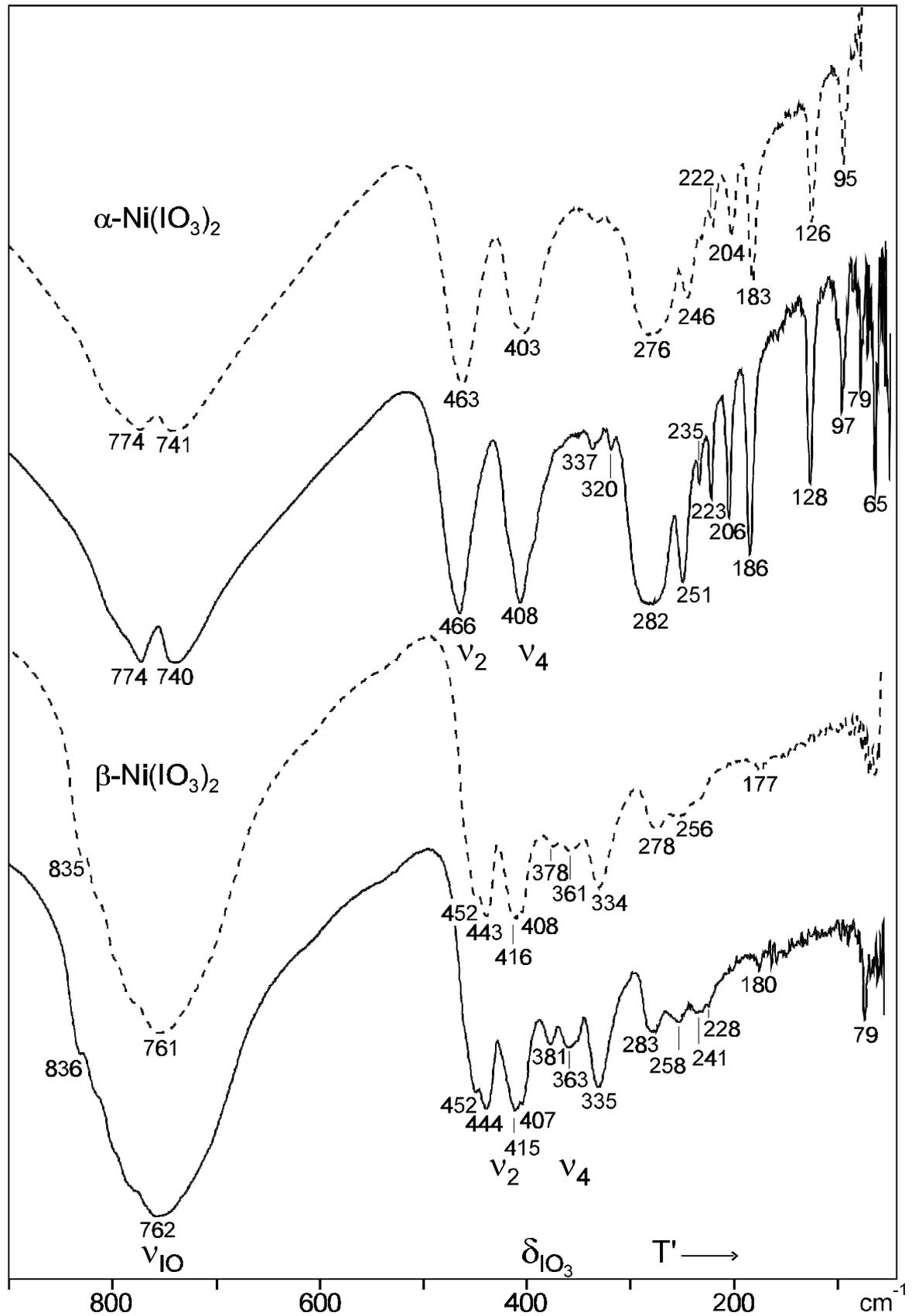


Fig. 5.7. Infrared spectra (KBr discs) of α - and β - $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$ at 90 and 300 K in the range 50 - 900 cm^{-1} (For further explanations see Figs. 2 - 4).

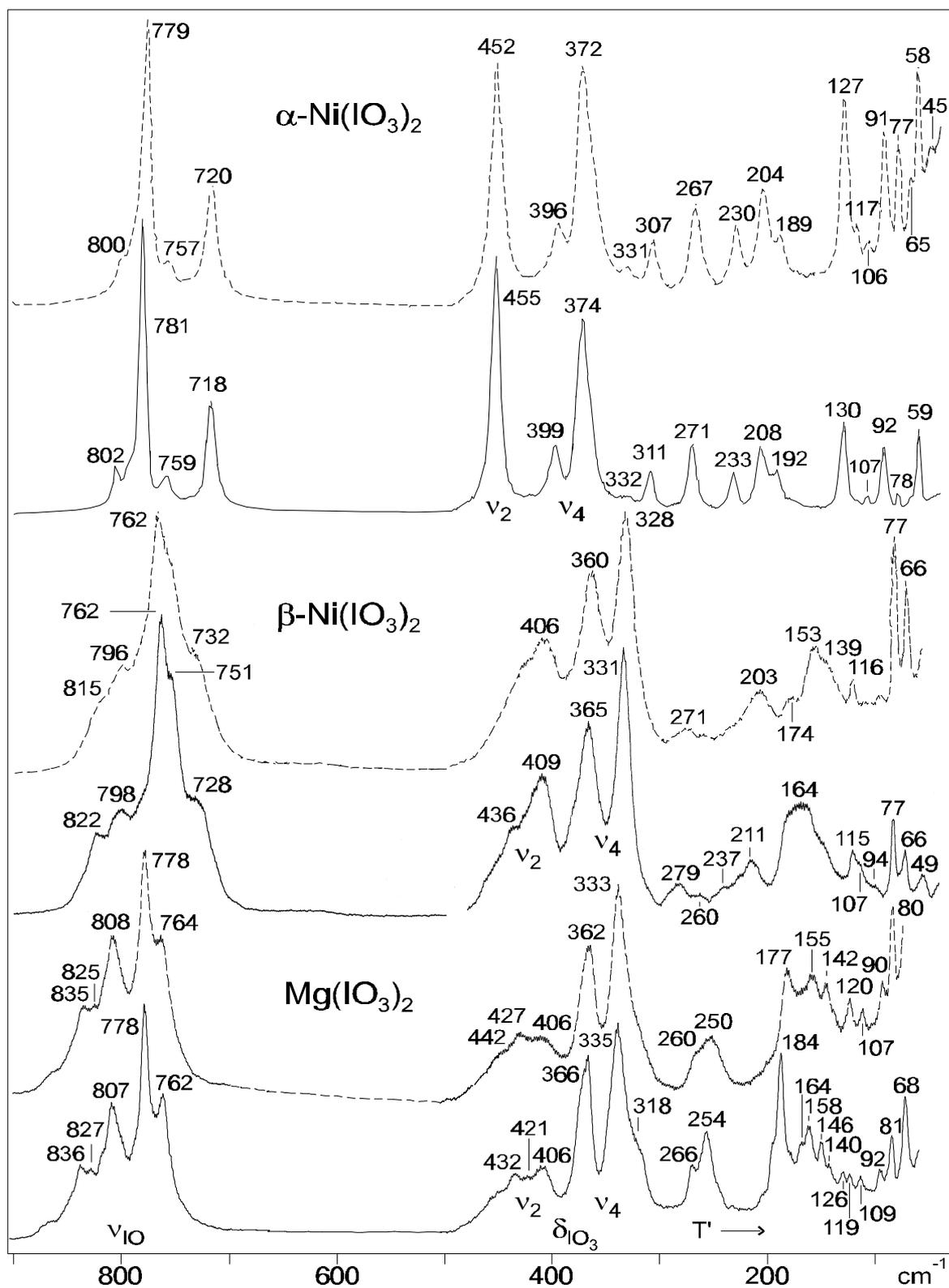


Fig. 5.8. Raman spectra of anhydrous $M(\text{IO}_3)_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Mg}$) at 90 and 300 K in the range 50 - 900 cm^{-1} (For further explanations see Figs. 2 - 4).

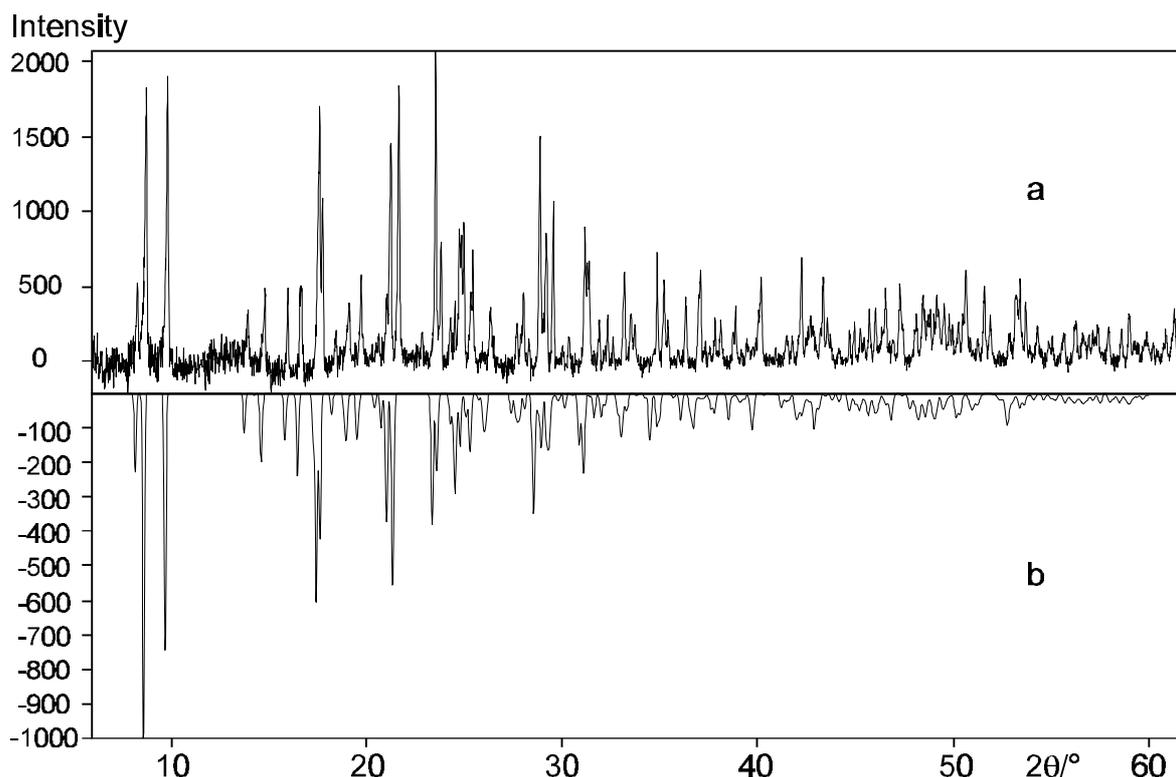


Fig. 5.9. X-ray diffraction pattern of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ at 170 K; (a): observed, (b): calculated via the fractional coordinates of the isostructural magnesium compound [46].

$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ is dehydrated to $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ above 298 K (see Figs. 10 and 12) (314 K, DSC intersection temperature). This is shown by an abrupt change of the Raman spectrum in the IO stretching mode region (two bands at 767 and 740 cm^{-1} instead of four at 799 , 769 , 755 , and 741 cm^{-1} ; see Fig. 5.10). $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is dehydrated to the dihydrate at above 323 K (see Fig. 5.11) (384 K, DSC). This is revealed in the HT-Raman spectrum by two new bands at 379 and 127 cm^{-1} . Formation of $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by decomposition of the decahydrate or transformation to the β -polymorph or reverse have never been observed. $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dehydrates to the dihydrate at 383 K (see Fig. 5.10) (421 K, DSC). This is especially shown by the intensity increase of the band at 427 cm^{-1} and the intensity decrease of the band at 97 cm^{-1} (Fig. 5.10). $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is dehydrated to anhydrous $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ at above 473K (see Figs. 10, 11 and 13) (431 K, DSC).

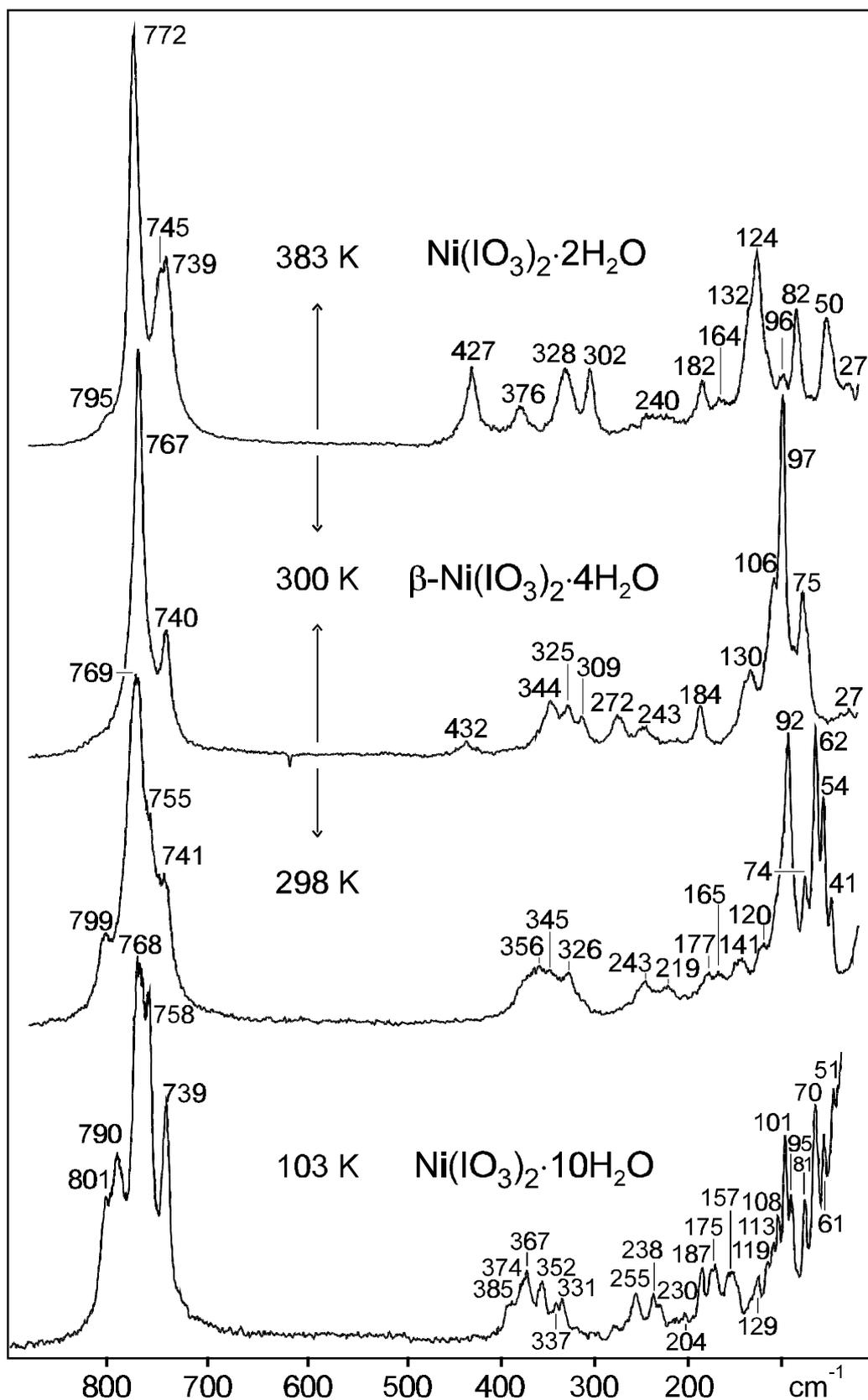


Fig. 5.10. (Part A) High-temperature Raman spectroscopic dehydration studies of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in the range 50 - 900 cm^{-1} (open tube); arrows: dehydration or phase transition.

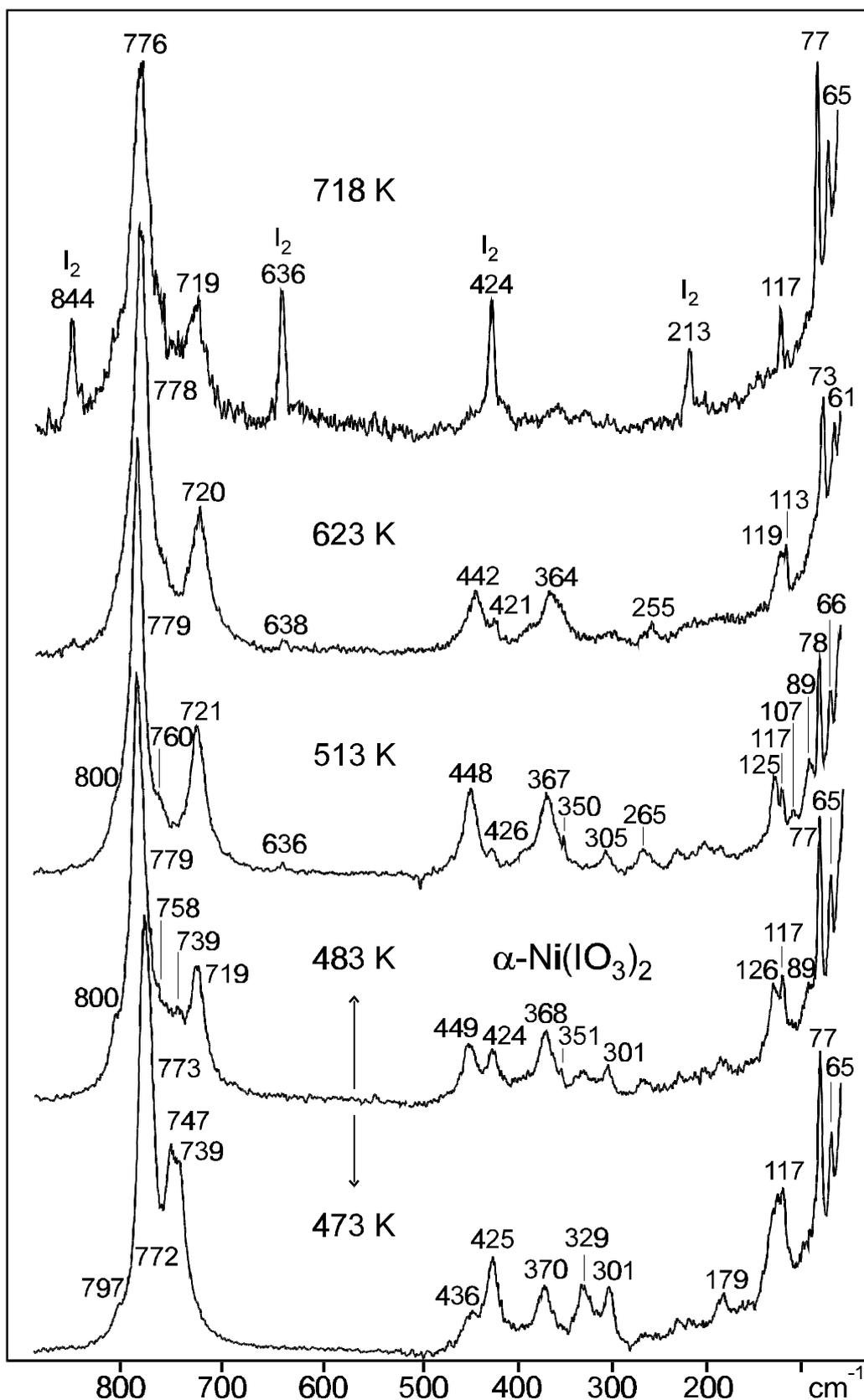


Fig. 5.10. (Part B) High-temperature Raman spectroscopic dehydration studies of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in the range 50 - 900 cm^{-1} (open tube); arrows: dehydration or phase transition.

On heating above 700 K, α -Ni(IO₃)₂ transforms to the β -polymorph (see Fig. 5.13). Formation of green α -Ni(IO₃)₂ can be detected from the band at 721 cm⁻¹ (see Fig. 5.10). Formation of the β -polymorph is connected with decomposition to NiO and iodine as shown by the I₂ overtone modes at 424, 636 and 844 cm⁻¹ (Fig. 5.10). β -Ni(IO₃)₂ can neither be rehydrated, in contrast to α -Ni(IO₃)₂, nor transformed to the α -polymorph.

5.5 Discussion

5.5.1 Phase relationships

The results presented almost confirm dehydration, phase transition, and decomposition of the various nickel iodates as reported by Nassau et al. [5]. The phase relationships are presented in Fig. 5.15. The behaviour of Ni(IO₃)₂·10H₂O is included. We found two ways of dehydration in the system. The first one starts from Ni(IO₃)₂·10H₂O being comparable with the dehydration of Mg(IO₃)₂·10H₂O. The other starts from α -Ni(IO₃)₂·4H₂O. Mutual transformation of α -Ni(IO₃)₂·4H₂O and β -Ni(IO₃)₂·4H₂O was not observed. The temperatures of dehydration and phase transitions differ somewhat depending on the experiments (DSC, HT-Raman, HT-X-ray) employed. This is mainly due to the different heating rates. The nature of some additional DSC peaks (in Fig. 5.14 marked with asterisks), which are not reflected by the HT-Raman and HT-X-ray experiments, is not yet known.

Which of the hydrates and anhydrous salts are thermodynamically stable is not known so far. Nassau et al. [5] called the dihydrate the only stable compound in the presence of water, the tetrahydrates being intermediate metastable phases on the run to the stable compounds following the Ostwald's step rule. On the other hand, Ni(IO₃)₂·10H₂O can only be prepared with some effort. In most cases, mixtures of both modifications are obtained. We therefore

assume that $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is not the only stable phase. Of the two anhydrous compounds the α -polymorph, however, seems to be metastable at any temperature.

Decomposition of anhydrous nickel iodate to NiO , O_2 , and I_2 resembles the behaviour of other transition metal iodates. The reason for it is the larger stability of the respective oxides compared to that of the iodides, as due to the small ionic radii of the respective metal ions, in contrast to the behaviour of the iodates of alkali and the heavier alkaline earth metals [49, 74, 75].

5.5.2 IO_3 bending modes

Whereas the IO stretching modes of the nickel iodates under study are in the range of other iodates (mean value of the Raman allowed IO stretches 769 cm^{-1} compared to 770 cm^{-1} of all iodates known [50]) the bending modes ν_2 and ν_4 are significantly shifted to higher wavenumbers compared to 380 cm^{-1} and 325 cm^{-1} mentioned for alkali metal iodates [27]. Thus, in the case of $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$, the symmetric bending mode ν_2 is observed at 452 (Raman) and 463 cm^{-1} (IR) (and at $400 - 440 \text{ cm}^{-1}$ (Raman) for other nickel iodates (see Figs. 5-8)). The reason of this unusually great blueshift is not easy to understand. Possibly, there is a decrease of the O-I-O angles and an increase of the bending force constants, which both give rise to a blueshift of the bending modes. The interpretation that the Raman bands under discussion have to be assigned to MO stretching modes [26], is doubted. It is true, that metal-oxygen stretches can occur in that spectral region, if M are transition metals as Ni or Cu, but surely not in the case of such heavy entities as iodate ions.

5.5.3 Hydrogen bonds

$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ is the only compound for which neutron diffraction studies have been performed [11]. The deuterium position established, however, only very crudely resemble

those deduced from the spectroscopic data. Thus, the following intermolecular $\text{H(D)}\cdots\text{O}$ and intramolecular O-H(D) distances are calculated from the uncoupled OD stretches (see Fig. 5.4) using the ν_{OD} versus $r_{\text{H(D)}\cdots\text{O}}$ and $r_{\text{O-H(D)}}$ versus ν_{OD} correlation curves reported in [15, 18]: 190 and 179 pm, and 96.2 and 97.3 pm instead of 202 and 168 pm, and 95 and 97 pm [11], respectively.

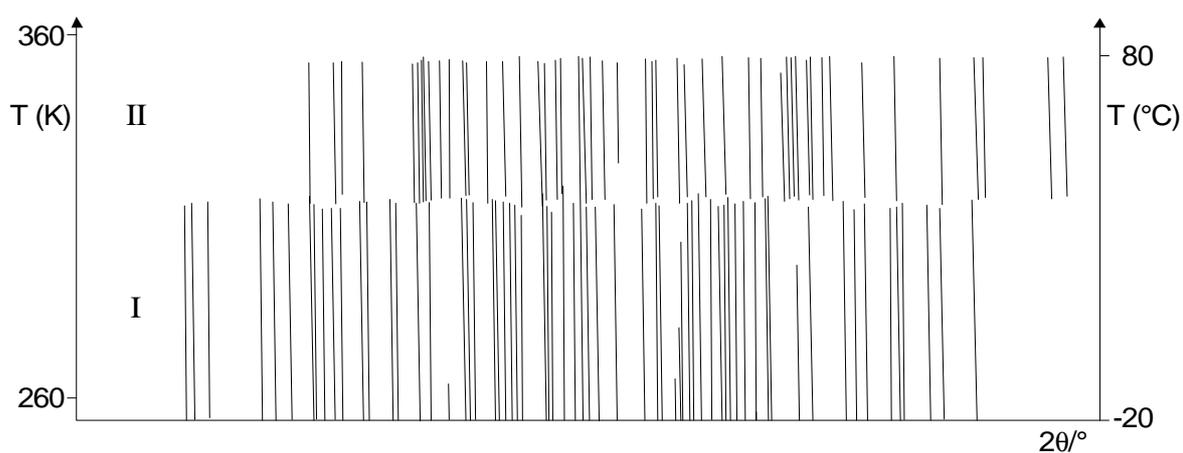


Fig. 5.12. High-temperature X-ray diffraction pattern ($\text{CuK}\alpha_1$) of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (I), (II): $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

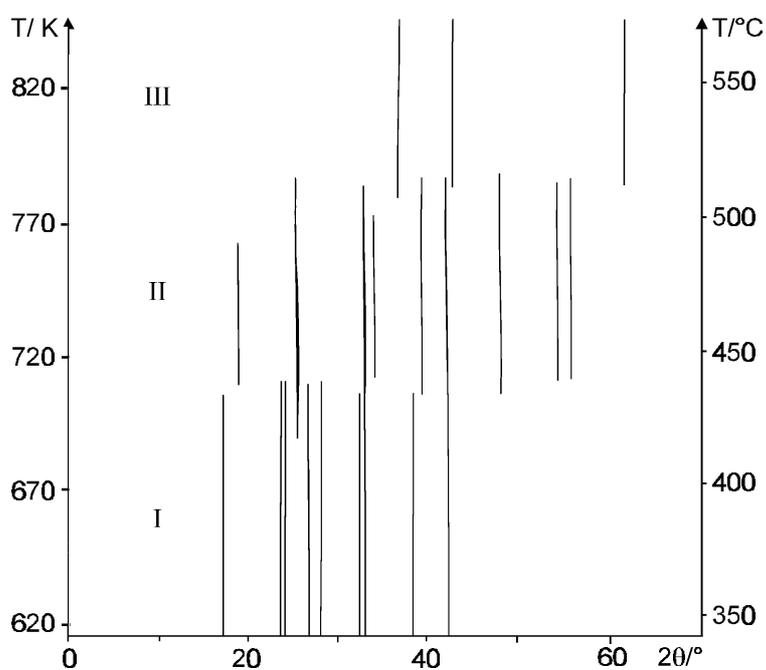


Fig. 5.13. High-temperature X-ray diffraction pattern ($\text{CuK}\alpha_1$) of $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ (I), (II): $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$, (III): NiO .

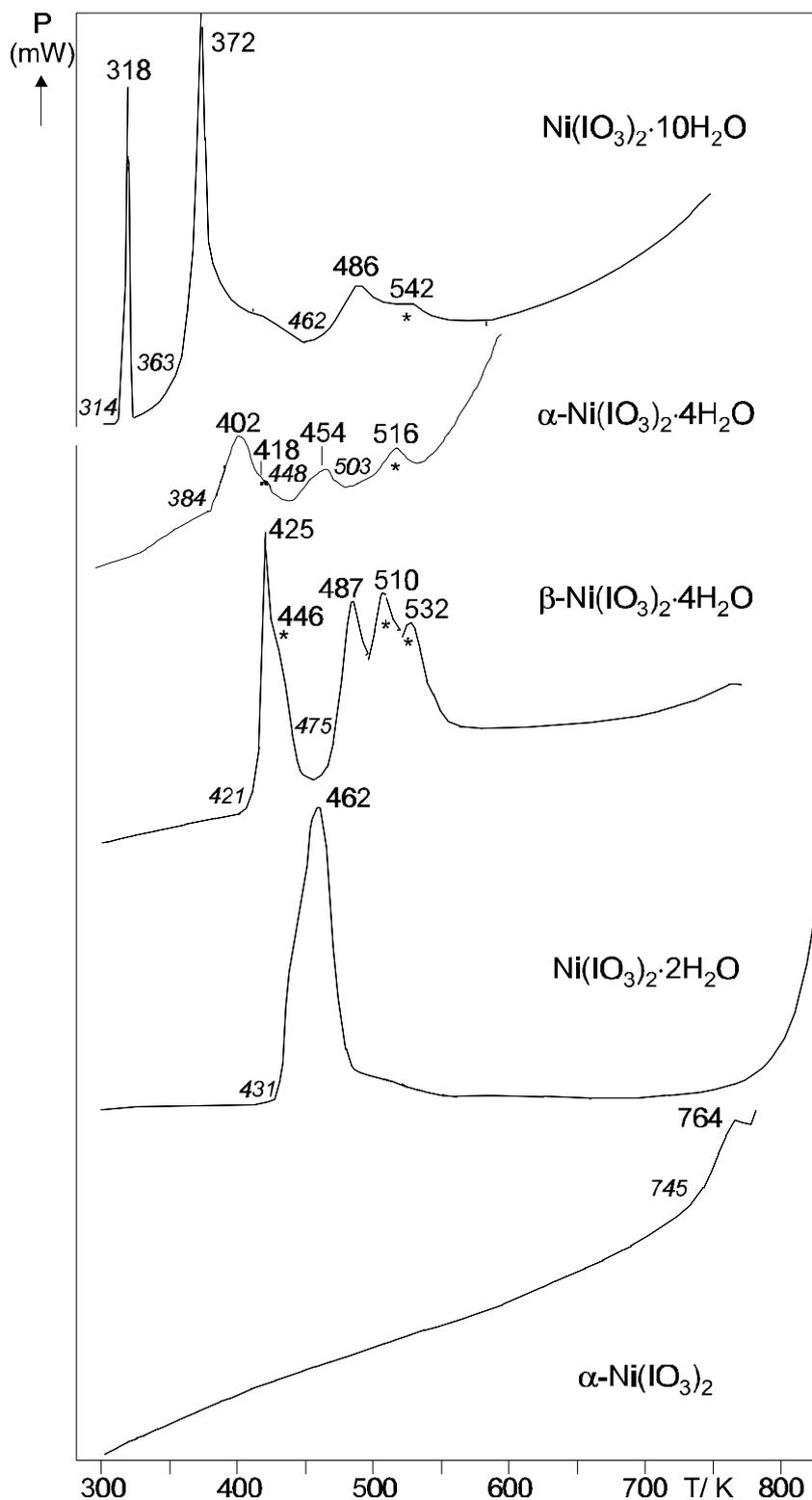


Fig. 5.14. DSC diagrams of nickel iodates (open crucible, heating rate: 10 K / min; figures, temperatures (K) of intersections (italic) and peak maxima (roman); peak at 372 K: evaporation of water, peaks at 450 - 490 K decomposition of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; asterisks: peaks not explained by high-temperature Raman and high-temperature X-ray experiments).

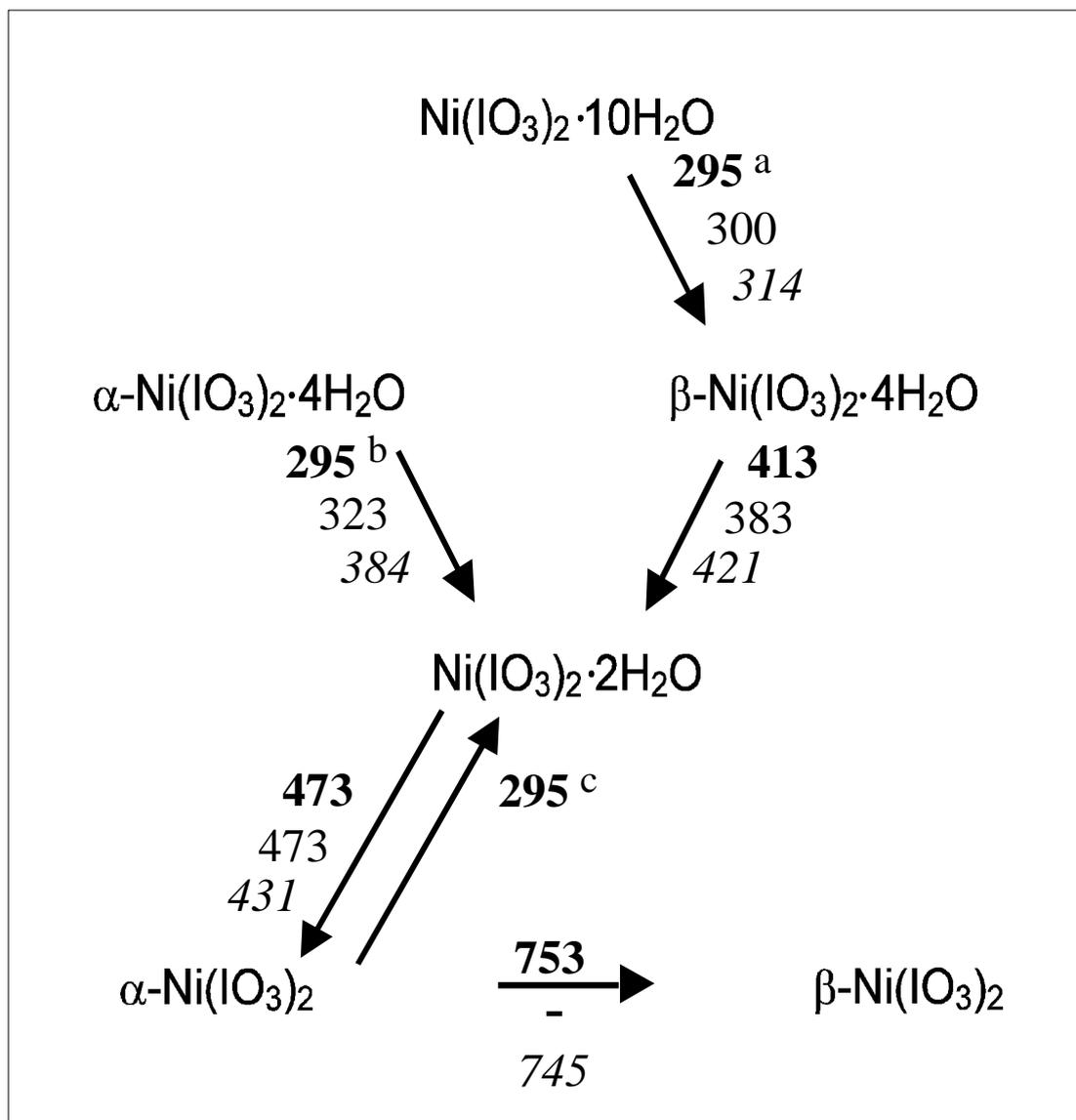


Fig. 5.15. Phase relationships of nickel iodates; figures: transition temperatures (K), bold types: preparation procedures (see text), Roman: High-temperature Raman spectra, italic: DSC data; a: within 10 minutes on air, b: within some days on air, c: in an aqueous solution.

6 Das Phasensystem der Cobaltiodat-Hydrate

6.1 Überblick über das Phasensystem der Cobaltiodat-Hydrate

Bislang waren im Phasengebiet der Cobaltiodate drei Hydrate und eine wasserfreie Phase bekannt, wobei lediglich von α - $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ die Strukturen aufgeklärt worden sind. Mit dieser Arbeit kamen die Phasen $2\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hinzu. Ferner wurden die bisher wenig untersuchte Verbindung β - $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eingehend charakterisiert. Für $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ werden auf Grund der Isotypie mit $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und β - $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ die Unterschiede zu diesen Verbindungen diskutiert. In Abb. 6.1 ist ein Überblick über die Phasenzusammenhänge dargestellt.

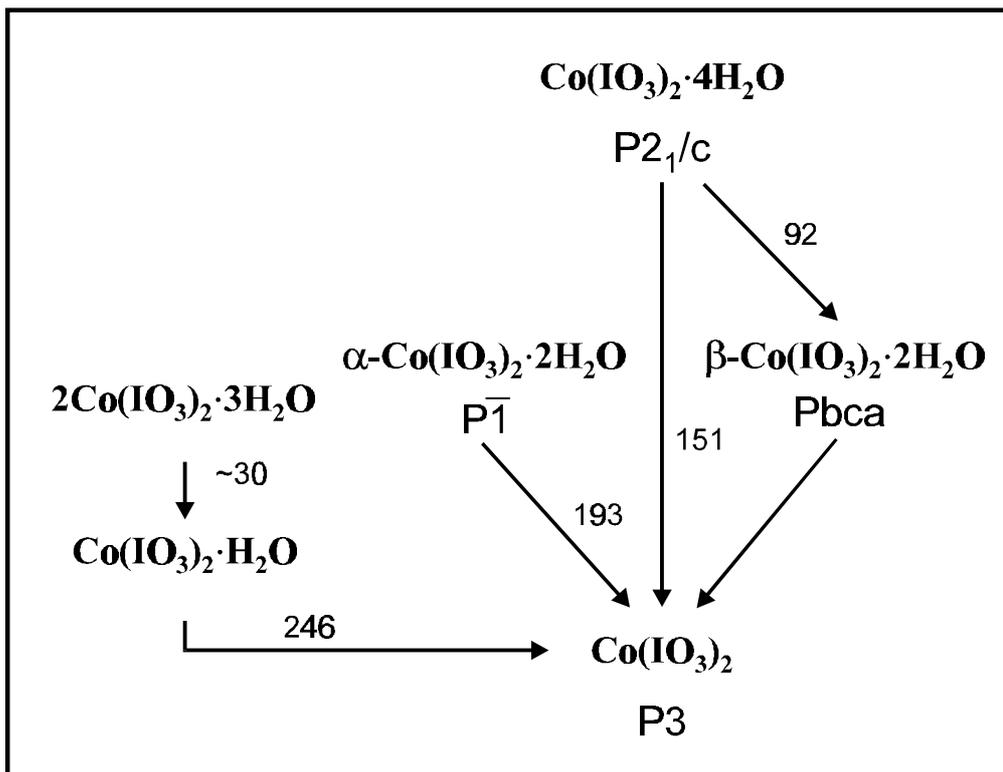


Abb. 6.1: Phasenzusammenhänge der Cobalt-Iodat-Hydrate mit Temperaturen der Phasenumwandlung aus TG / DSC-Daten [°C]. Die bekannten kristallographischen Raumgruppen sind unter den Verbindungen angegeben.

6.2 Co(IO₃)₂·4H₂O

Da die nachfolgend genannte Publikation im wesentlichen aus eigenen Ergebnissen zum Co(IO₃)₂·4H₂O und β-Ni(IO₃)₂·4H₂O besteht, wird diese im Kapitel 6.2.1 vollständig wiedergegeben:

*IR- und Ramanspektren der isotypen Iodhydrate M(IO₃)₂·4H₂O (M = Mg, Ni, Co), Kristallstruktur von Co(IO₃)₂·4H₂O, von G. Pracht, R. Nagel, E. Suchanek, N. Lange, H. D. Lutz und M. Maneva. Z. anorg. allg. Chem. **624** (1998) 1355 - 1362.*

In den Kapiteln 6.2.2 bis 6.2.5 werden die Darstellung von großen Einkristallen, die Zuordnung der Librationen sowie Untersuchungen zur Phasenumwandlung anhand von Raman-Hochtemperatur- und thermoanalytischen Messungen erörtert.

6.2.1 IR- und Ramanspektren der isotypen Iodhydrate M(IO₃)₂·4H₂O (M = Mg, Ni, Co), Kristallstruktur von Co(IO₃)₂·4H₂O

Inhaltsübersicht. Die Verbindungen Mg(IO₃)₂·4H₂O, β-Ni(IO₃)₂·4H₂O, Co(IO₃)₂·4H₂O und entsprechend deuterierte Präparate wurden mittels röntgenographischer, IR- und Raman-spektroskopischer Methoden untersucht. Die Kristallstruktur von Co(IO₃)₂·4H₂O (Gitterkonstanten: a = 836,8(5), b = 656,2(3), c = 850,2(5) pm und β = 100,12(5)°) wurde mit Hilfe von Röntgen-Einkristallmessungen (MoKα) bestimmt (R_{obs} = 3,08 %, 693 symmetrieunabhängige Reflexe mit I₀ > 2σ(I)). Die drei Tetrahydrate sind isotyp und kristallisieren in der Raumgruppe P2₁/c (Z = 2). Isolierte Co(IO₃)₂(H₂O)₄-Oktaeder bilden Schichten parallel (100). Innerhalb der Schichten bilden die zwei kristallographisch verschiedenen Hydratwassermoleküle nahezu lineare Wasserstoffbrücken zu benachbarten IO₃⁻-Ionen (ν_{OD} matrixisolierter HDO-Moleküle Co(IO₃)₂·4H₂O: 2443 (H3), 2430 (H1) und 2379 cm⁻¹ (H2 und H4), -180 °C). Intramolekulare O-H und intermolekulare H···O Abstände wurden mittels der kürzlich beschriebenen ν_{OD} vs. ν_{OH}⁻ bzw. der ν_{OD} vs. r_{H···O}⁻ Korrelationskurve ermittelt. Die inneren Schwingungen der Iodationen werden hinsichtlich ihrer Kopplung mit den Librationen der H₂O-Moleküle, der Verzerrung der Iodationen und des Einflusses des Gitterpotentials diskutiert.

Infrared and Raman spectroscopy of the isostructural iodate hydrates $M(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$), crystal structure of cobalt iodate tetrahydrate

Abstract. The iodate tetrahydrates Mg(IO₃)₂·4H₂O, β-Ni(IO₃)₂·4H₂O, Co(IO₃)₂·4H₂O and their deuterated specimens were studied by X-ray, infrared and Raman spectroscopic methods. The title compounds are isostructural crystallising in the monoclinic space group P2₁/c (Z = 2). The crystal structure of Co(IO₃)₂·4H₂O (a = 836,8(5), b = 656,2(3), c = 850,2(5) pm and β = 100,12(5)°) has been refined by single-crystal X-ray methods (R_{obs} = 3,08 %, 693 unique reflections I₀ > 2σ(I)). Isolated Co(IO₃)₂(H₂O)₄ octahedra form layers parallel (100). Within these layers, the two crystallographically different hydrate water molecules form nearly linear hydrogen bonds to adjacent IO₃⁻ ions (ν_{OD} of matrix isolated HDO of Co(IO₃)₂·4H₂O (isotopically diluted samples) 2443 (H3), 2430 (H1), and 2379 cm⁻¹ (H2 and H4), -180 °C). Intramolecular O-H and intermolecular H··O distances were derived from the novel ν_{OD} vs. ν_{OH} and the traditional ν_{OD} vs. r_{H··O} correlation curves, respectively. The internal modes of the iodate ions of the title compounds are discussed with respect to their coupling with the librations of the hydrate H₂O molecules, the distortion of the IO₃⁻ ions, and the influence of the lattice potential.

Keywords: Magnesium iodate hydrate, Nickel iodate hydrate, Cobalt iodate hydrate; Crystal structure; IR; Raman; Hydrogen bonds; Coupling of H₂O librations and IO stretches

6.2.1.1 Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Iodate und Iodathydrate zweiwertiger Metalle soll hier über die isotypen Iodathydrate Mg(IO₃)₂·4H₂O, β-Ni(IO₃)₂·4H₂O und Co(IO₃)₂·4H₂O berichtet werden. Einen Überblick über die bisher bekannten Verbindungen der Systeme $M(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $M = \text{Mg}^{2+}$, Ni^{2+} und Co^{2+} zeigt Abb. 6.2. Wie aus Strukturuntersuchungen an Mg(IO₃)₂·4H₂O (Sorkina et al. [82] (Röntgeneinkristalldaten) und Möller et al. [80] (Neutroneneinkristalldaten)), β-Ni(IO₃)₂·4H₂O (Elemans et al. [7] (Röntgeneinkristalldaten)) sowie Co(IO₃)₂·4H₂O (Abrahams et al. [8] (Gitterkonstanten aus Röntgenpulverdaten)) bekannt ist, kristallisieren die Titelverbindungen in der Raumgruppe P2₁/c (Z = 2). α-Ni(IO₃)₂·4H₂O kristallisiert in einer bislang unbekanntem Struktur.

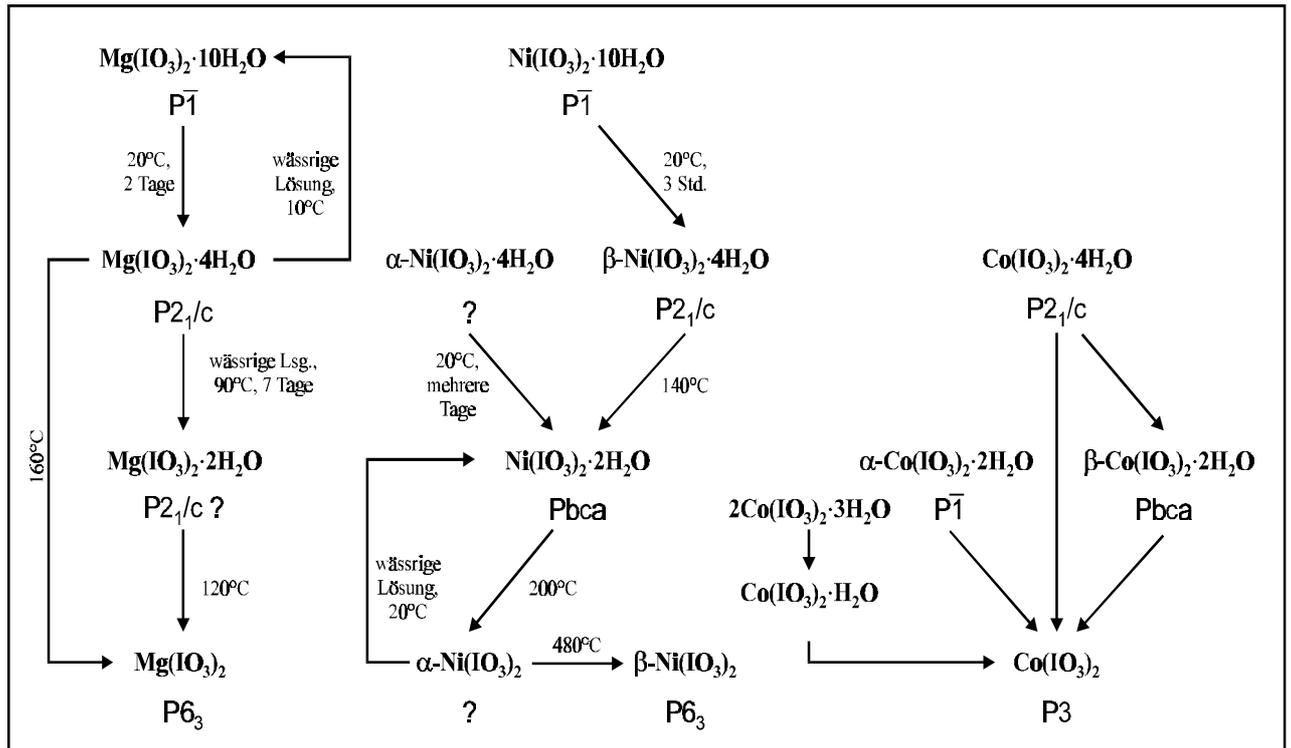


Abb. 6.2: Überblick über die bisher bekannten Iodate und Iodhydrate des Magnesiums, Nickels und Cobalts (Temperaturen und Reaktionsmedien der Darstellung bzw. Dehydratisierung oder Phasenumwandlung; Raumgruppentyp soweit bekannt).

Eine Phasenumwandlung zwischen der α -Phase und der β -Phase wurde bisher nicht beobachtet [83]. Von Magnesium und Cobalt sind keine weiteren Iodattetrahydrate bekannt. IR-Spektren bei Raumtemperatur waren bislang von $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [84] und von den Nickel- und Cobaltiodaten [5] bekannt. Die Spektren von $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [83] unterscheiden sich sehr charakteristisch von denen von $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Mit einer Röntgeneinkristall-Strukturuntersuchung an $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sollten die kristallographischen Daten dieser isotypen Reihe vervollständigt werden. Ferner sollten Raman- und IR-Spektren bei Raumtemperatur und der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufgenommen und Gemeinsamkeiten der Kristallstruktur, der Stärke der gebildeten Wasserstoffbrücken und der inneren Schwingungen der Iodationen aufgezeigt werden.

6.2.1.2 Experimentelles

Die Darstellung von Mg(IO₃)₂·4H₂O erfolgte durch Kristallisation einer konzentrierten, aus basischem MgCO₃ und Iodsäure erhaltenen Lösung bei 50 °C [3, 82, 80, 85, 86]. Dabei wurden Einkristalle von bis zu 5 x 5 x 5 mm Kantenlänge erhalten. β-Ni(IO₃)₂·4H₂O und Co(IO₃)₂·4H₂O lassen sich aus Lösungen von Iodsäure und Nickel- bzw. Cobaltnitrat gewinnen [7, 84]. Im Gegensatz zu Mg(IO₃)₂·4H₂O kristallisieren diese Hydrate nach einigen Tagen in der Kälte (+4 °C). Häufig fallen neben den Tetrahydraten weitere Iodhydrate aus. Ansätze von rotem Co(IO₃)₂·4H₂O enthalten meist noch rosafarbene Kristalle von α-Co(IO₃)₂·2H₂O. Neben β-Ni(IO₃)₂·4H₂O erhält man entweder Ni(IO₃)₂·2H₂O oder α-Ni(IO₃)₂·4H₂O. Die beiden letzteren Hydrate fallen als feine grüne Pulver an. Durch Gelkristallisation mit Natronwasserglas im U-Rohr wurden bei +4 °C Einkristalle von Co(IO₃)₂·4H₂O mit Kantenlängen von 4 x 2 x 2 mm erhalten. Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle von Co(IO₃)₂·4H₂O wurden auch aus einer Lösung von basischem Cobaltcarbonat und Periodsäure anstelle der erwarteten Cobaltperiodat-Kristalle erhalten [87]. (Offensichtlich erfolgt in entsprechenden Lösungen eine rasche, durch Co²⁺ katalysierte Reduktion von Periodat- zu Iodationen, die sich, wie zwischenzeitliche Untersuchungen ergaben, in einer Farbänderung der Lösung bemerkbar macht.) Teildeuterierte und volldeuterierte Präparate (10 % oder 90 % D₂O) wurden auf gleiche Weise mit entsprechend deuterierten Lösungen dargestellt.

Die Gitterkonstanten wurden aus Guinier-Pulverdaten (Huber-Guinier System 600) ermittelt. Aus den d-Werten von 25 zentrierten Reflexen konnte nach dem Least-Squares-Verfahren [88] die Elementarzelle bestimmt werden. Die Registrierung der Einkristalldaten erfolgte an einem Enraf-Nonius-CAD4 - Einkristalldiffraktometer unter Verwendung von graphitmonochromatisierter MoKα-Strahlung. Die gemessenen Reflexe wurden auf Lorentz- und Polarisierungseffekte hin korrigiert [89]. Unter Berücksichtigung des linearen Absorptionskoeffizienten von 86,16 cm⁻¹ wurde anhand von Ψ-Scans eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen. Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-93 [90]. Die Strukturlösung ergab, daß es sich bei dem vermessenen Kristall nicht, wie ursprünglich angenommen um Co(H₄IO₆)₂·2H₂O [87], sondern um Co(IO₃)₂·4H₂O handelte.

Die IR-Spektren (KBr-Preßlinge, Nujol und Polychlortriflourethylen) (25 und -180° C) wurden mit dem Fourier-Transform-Interferometer Bruker IFS 113v aufgenommen. Für die Tieftemperaturspektren (Temperatur des flüssigen Stickstoffs) wurde die Tieftemperaturzelle Graseby Specac P/N 21.500 mit dem Eurotherm-Steuergerät Typ 808 verwendet. Die Aufnahme der Ramanspektren (25 und -180° C) erfolgte mit dem Laser-Raman-Spektrographen Dilor Omars 89 (90° Meßanordnung, Argon-Ionen-Laser 514,5 nm) und mit dem FT-Raman-Interferometer Bruker RFS100/S (180° Meßanordnung, Nd:YAG-Laser 1064 nm). Für die Tieftemperaturmessungen wurde ein Durchflußkryostat CRN2 der Firma Coderg, sowie eine Bruker R495 Tieftemperaturzelle am verwendet.

6.2.1.3 Kristallstruktur von Co(IO₃)₂·4H₂O

Co(IO₃)₂·4H₂O kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c (Z = 2) mit den Gitterkonstanten a = 836,8(5), b = 656,2(3), c = 850,2(5) pm und β = 100,12(5)°. Die Kristallstruktur wurde auf der Basis von 693 symmetrieunabhängigen Reflexen (I ≥ 2σ(I)) bis zu R_{obs} = 0,0308 bzw. wR₂ = 0,0808 verfeinert. Weitere Daten zur Einkristallbestimmung sind in Tab. 6.1* aufgelistet. Die ermittelten Lageparameter und die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in Tab. 6.2 und 3 wiedergegeben. Die wichtigsten Atomabstände und -winkel können Tab. 6.3 entnommen werden. Ausschnitte aus der Struktur zeigen Abb. 6.3 und 6.4.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim FACHINFORMATIONSZENTRUM KARLSRUHE, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-408060 angefordert werden.

Tab. 6.1: Röntgen-Einkristalldaten von Co(IO₃)₂·4H₂O (Standardabweichungen in Klammern).

Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterkonstanten (pm, °) ^a	a = 836,8(5) b = 656,2(3) c = 850,2(5) β = 100,12(5)
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	459,60
Formeleinheiten pro EZ	2
Berechnete Dichte (kg m ⁻³)	3,481
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	8,616
F(000)	442
Kristallabmessungen (mm ³)	0,16×0,12×0,02
Meßtemperatur T (° C)	20
Meßmethode	ω/2θ-Scan
Meßbereich θ (°)	2,47-25,01
Meßbereich h k l	-9 ≤ h ≤ 9, -7 ≤ k ≤ 7, -10 ≤ l ≤ 10
Gemessene Reflexe	2572
Symmetrieunabhängige Reflexe (I ≥ 2σ _i)	693
Verfeinerte Parameter	78
R _{all} , R _{obs}	0,0359, 0,0308
wR _{2, all} , wR _{2, obs} ^b	0,0833, 0,0808
GoF	1,063
Extinktionskoeffizient	0,0019(9)
Max. Restelektronendichte (e/pm ³)	1,94×10 ⁻⁶ , -1,65×10 ⁻⁶

^{a)} Guinierpulverdaten

^{b)} $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0567P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$

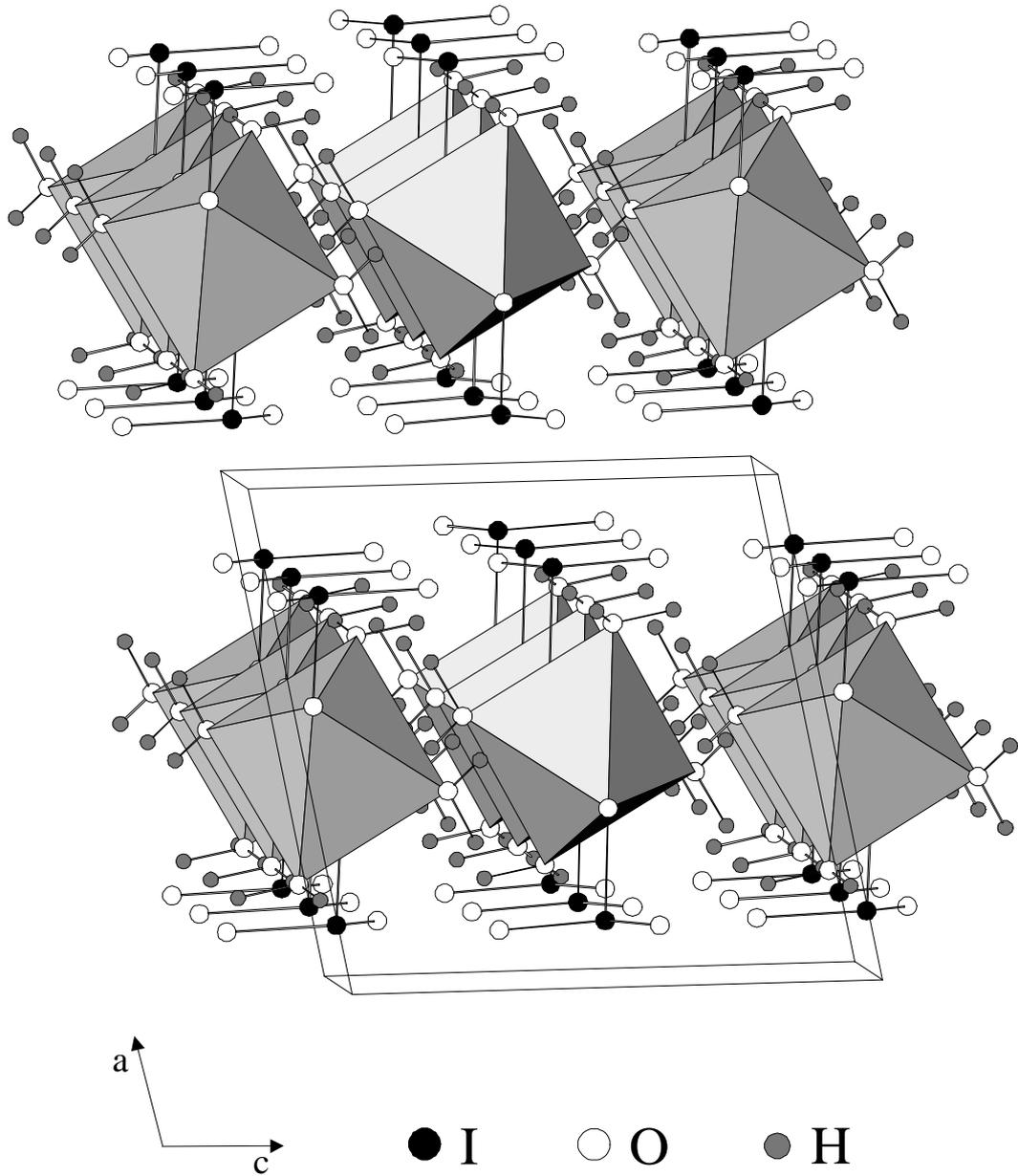


Abb. 6.3: Kristallstruktur von Co(IO₃)₂·4H₂O.

Tab. 6.2: Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (10⁴ pm²) von Co(IO₃)₂·4H₂O (Standardabweichungen in Klammern)^a.

Atom	Lage	x	y	z	U _{iso}
Co	2c	0	0	0,5	0,013(1)
I	4e	0,6634(1)	0,1809(1)	0,9671(1)	0,012(1)
O(1)	4e	0,6606(7)	0,9296(7)	0,0565(6)	0,017(1)
O(2)	4e	0,6530(7)	0,1130(9)	0,7617(6)	0,024(1)
O(3)	4e	0,8826(7)	0,2182(8)	0,0178(6)	0,017(1)
O(4)	4e	0,2390(7)	0,0980(9)	0,6063(6)	0,019(1)
O(5)	4e	0,0639(8)	0,0767(10)	0,2895(7)	0,024(2)
H(1)	4e	0,0041(117)	0,1020(124)	0,2186(111)	0,010(23)
H(2)	4e	0,1689(110)	0,0055(126)	0,2545(98)	0,024(22)
H(3)	4e	0,2623(143)	0,0958(173)	0,7251(147)	0,052(31)
H(4)	4e	0,2670(137)	0,1963(158)	0,5763(140)	0,036(33)

^a) Bei der von Elemans et al. [7] beschriebenen Struktur von β-Ni(IO₃)₂·4H₂O ist die Benennung der Sauerstoff wie folgt: O(5) (diese Arbeit und [80-82]) entspricht O(4) und O(4) entspricht O(5). Bei Sorokina et al. [82] sind die Gitterkonstanten b und c vertauscht.

Die Struktur besteht aus voneinander isolierten oktaedrischen Co(H₂O)₄(IO₃)₂-Baueinheiten, die durch Wasserstoffbrücken zu Sauerstoffatomen benachbarter Iodationen verknüpft sind. Auf diese Weise werden Schichten parallel (100) gebildet. Die beiden kristallographisch verschiedenen Wassermoleküle H₂O I und H₂O II in dieser Verbindung entsprechen Typ J nach *Chidambaram et al.* [91]. Wasserstoffbrücken zwischen den Schichten, wie sie für Mg(IO₃)₂·4H₂O [80] beschrieben wurden, konnten nicht gefunden werden. So beträgt der kürzeste O-O-Abstand zwischen den Schichten 348,6(8) pm (O(2) - O(5) über H(1)), was einem H...O-Abstand von >250 pm entsprechen würde, bei H...O-Abständen von 240 – 250 pm für extrem schwache Brücken [92]. Der Zusammenhalt erfolgt offensichtlich über interionische Iod-Sauerstoff-Wechselwirkungen, deren Abstand, z. B. I...O(2) 286,1(5) pm, deutlich kleiner ist als die Summe der Van-der-Waals-Radien. Bei Mg(IO₃)₂·4H₂O [80] und β-Ni(IO₃)₂·4H₂O [7] sowie Be(IO₃)₂·4H₂O [93] und

Mg(IO₃)₂·10H₂O [46] wurden entsprechend kurze interionische O···I-Abstände gefunden. Diese kurzen interionischen Abstände lassen sich mit einem I(V)-Lone-pair-Radius von 180 pm [46] erklären.

Tab. 6.3: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (10² pm²) von Co(IO₃)₂·4H₂O. Die U_{ij} sind definiert nach

$$T = \exp [-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12} + \dots)].$$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Co	0,6(1)	2,7(1)	0,7(1)	0,2(1)	0,5(1)	0,0(1)
I	0,5(1)	2,5(1)	0,7(1)	-0,1(1)	0,5(1)	0,0(1)
O(1)	1,0(3)	2,3(3)	1,9(2)	-0,1(2)	0,4(2)	0,3(2)
O(2)	1,7(4)	4,8(3)	0,8(2)	0,0(3)	0,6(2)	-0,1(3)
O(3)	0,4(4)	2,5(1)	3,0(3)	-0,3(2)	0,3(2)	0,2(2)
O(4)	1,7(4)	3,0(3)	1,2(2)	-0,4(2)	0,5(2)	0,4(2)
O(5)	1,7(4)	4,2(4)	1,1(3)	0,8(3)	0,3(2)	1,0(2)

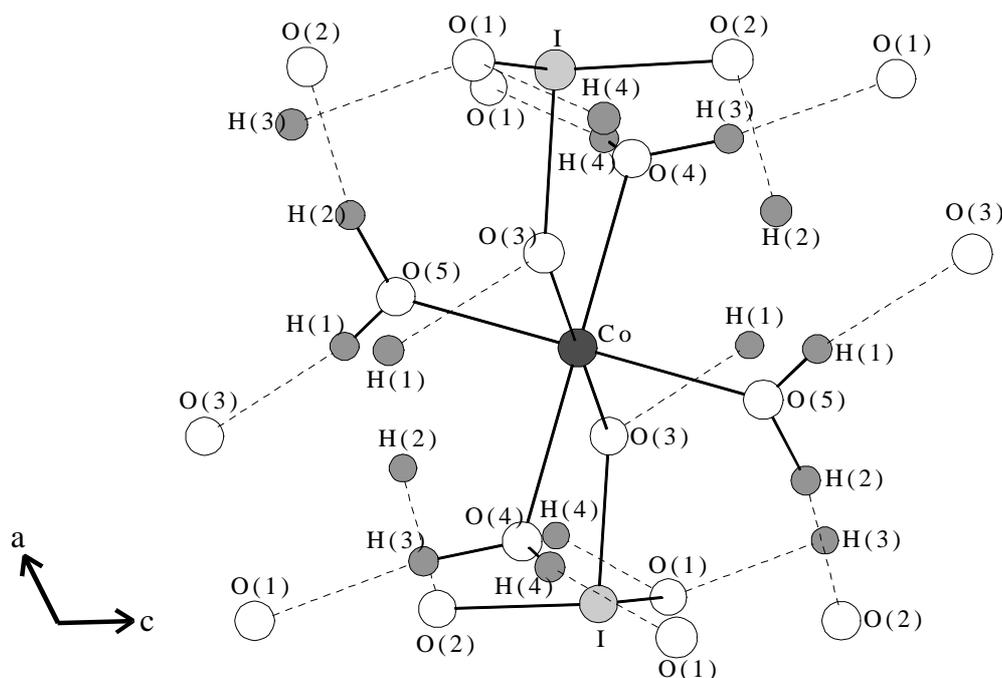


Abb. 6.4: Wasserstoffbrücken (---) einer oktaedrischen Baueinheit von Co(IO₃)₂·4H₂O.

Tab. 6.4: Ausgewählte Atomabstände (pm) und -winkel (°) von Co(IO₃)₂·4H₂O.

CoO ₆ -Oktaeder			
Co - O(5)	202,0(6)	O(5) - Co - O(3)	87,5(2)
Co - O(3)	211,1(5)	O(5) - Co - O(3)	92,5(2)
Co - O(4)	214,3(6)	O(5) - Co - O(4)	85,8(2)
IO ₃ -Ionen		O(5) - Co - O(4)	94,2(2)
I - O(2)	179,0(5)	O(3) - Co - O(4)	83,2(2)
I - O(1)	181,8(5)	O(3) - Co - O(4)	96,8(2)
I - O(3)	182,6(6)		
I...O(2)	286,1(5)	O(2) - I - O(1)	100,4(2)
I...O(1)	278,1(6)	O(2) - I - O(3)	97,9(2)
I...O(4)	295,4(6)	O(1) - I - O(3)	96,3(2)
H ₂ O-Moleküle			
O(4) _{H(4)} ... O(1)	278,7(8)	O(5) _{H(2)} ... O(2)	277,8(9)
O(4)H(3) ... O(1)	284,8(7)	O(5)H(1) ... O(3)	269,5(8)

6.2.1.4 IR- und Raman-Spektroskopie

IR- und Ramanspektren der Titelverbindungen (s. Abb. 6.5-10) zeigen deutlich die Isotypie der drei Tetrahydrate. Für die isostrukturellen Verbindungen des Typs M(IO₃)₂·4H₂O (M = Mg, Ni, Co) sind insgesamt 123 Normalschwingungen zu erwarten. Eine Schwingungsabzählung entsprechend der Einheitszellengruppe C_{2h} zeigt Tab. 6.5. Einen Vorschlag für die Zuordnung der entkoppelten Streckschwingungen der Kristallwassermoleküle enthält Tab. 6.6. Die Zuordnung der übrigen Schwingungen ist, soweit möglich, in Abb. 6.5-10 angegeben.

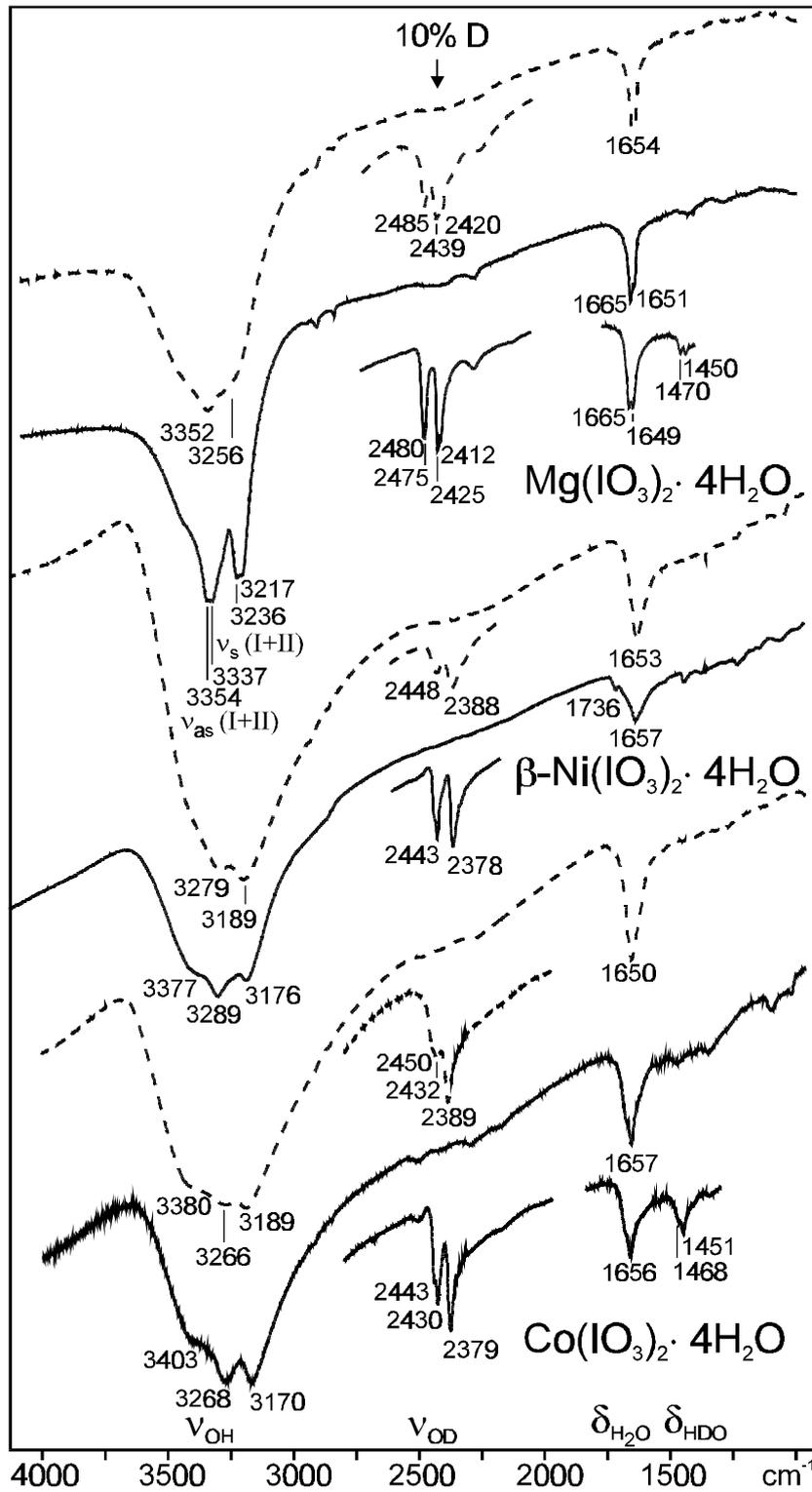


Abb. 6.5: IR-Spektren von $M(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$) im Bereich von 4000 - 1000 cm^{-1} (— : -180 °C, ---- : 25 °C; ν_{OD} , ν_{OH} : Streckschwingungen; ν_{s} und ν_{as} , symmetrische und antisymmetrische Streckschwingungen der Kristallwassermoleküle I und II; $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$, δ_{HDO} : Deformationsschwingungen); kleine Ausschnitte: 10% deuterierte Präparate.

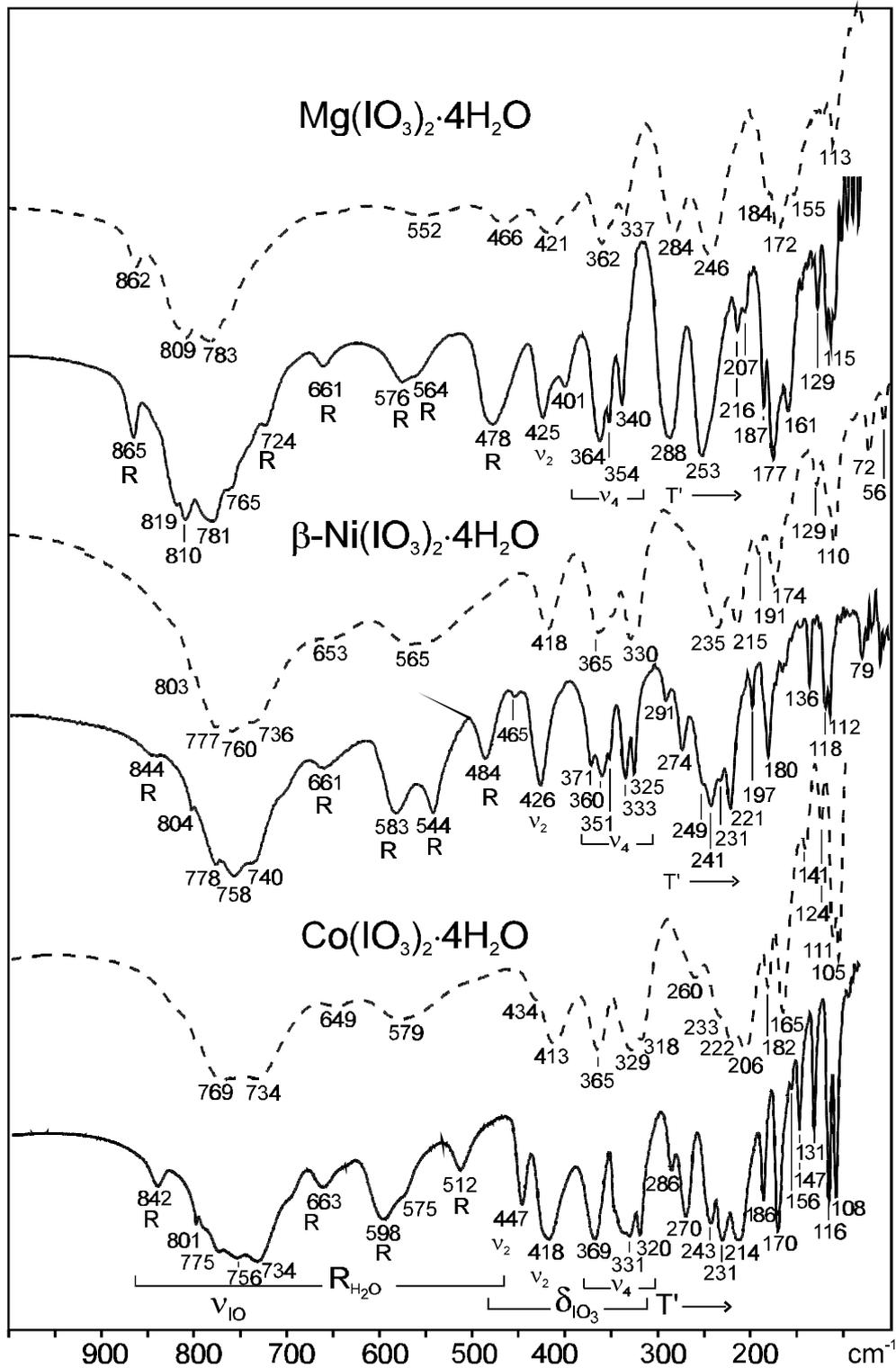


Abb. 6.6: IR-Spektren von $M(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$) im Bereich von 1000 – 100 cm^{-1} (ν_{10} und δ_{10_3} : Streck- und Deformationsschwingungen der Iodationen, ν_1 – ν_4 : Normalschwingungen von IO_3^- -Ionen bei C_{3v} -Symmetrie, R: Librationen der Kristallwassermoleküle, T': Translationsschwingungen, weitere Erklärung s. Abb. 6.5).

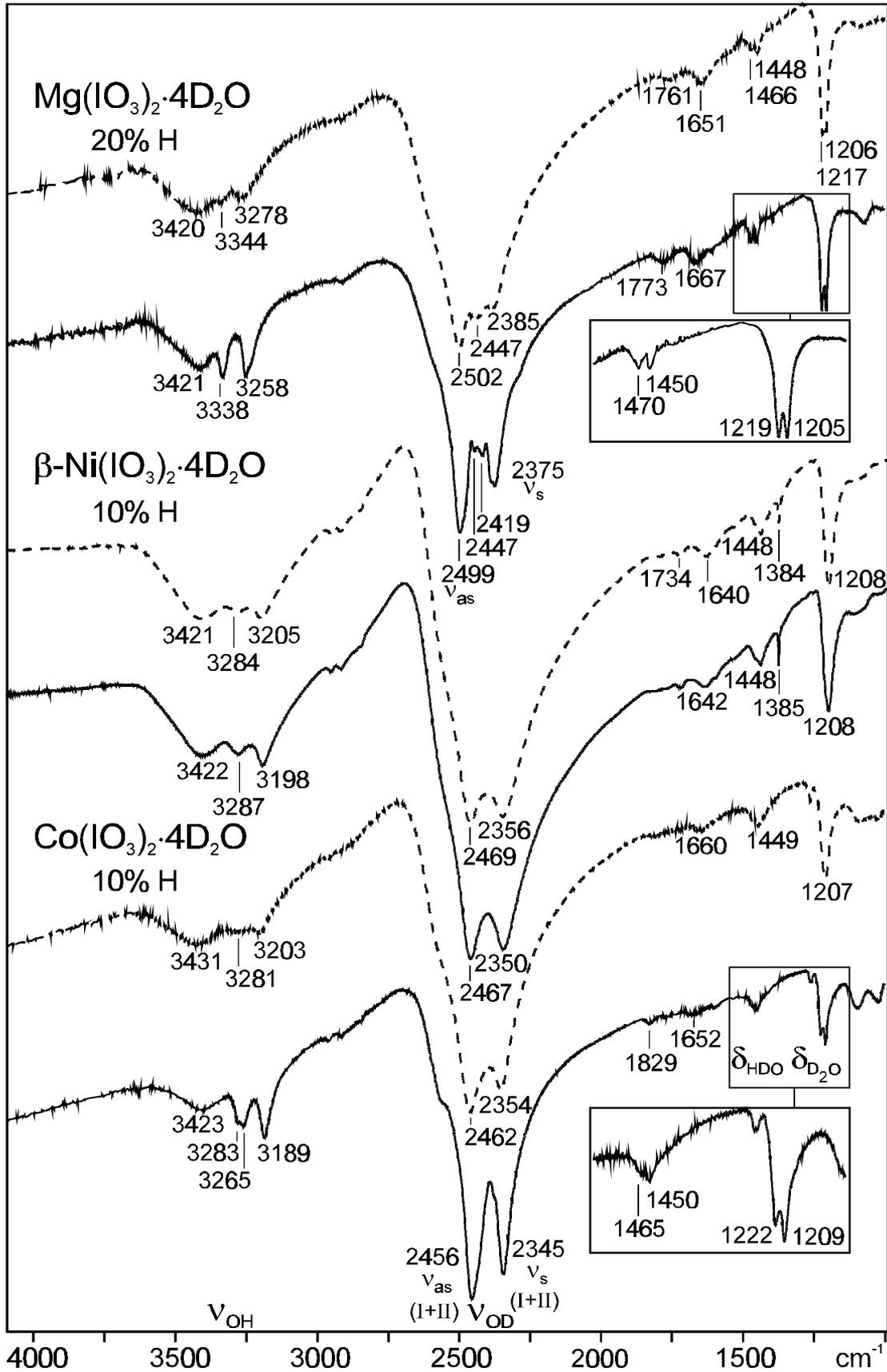


Abb. 6.7: IR-Spektren von $M(IO_3)_2 \cdot 4D_2O$ ($M = Mg, Ni, Co$) im Bereich von 4000 - 1000 cm⁻¹ (Erklärungen s. Abb. 6.5).

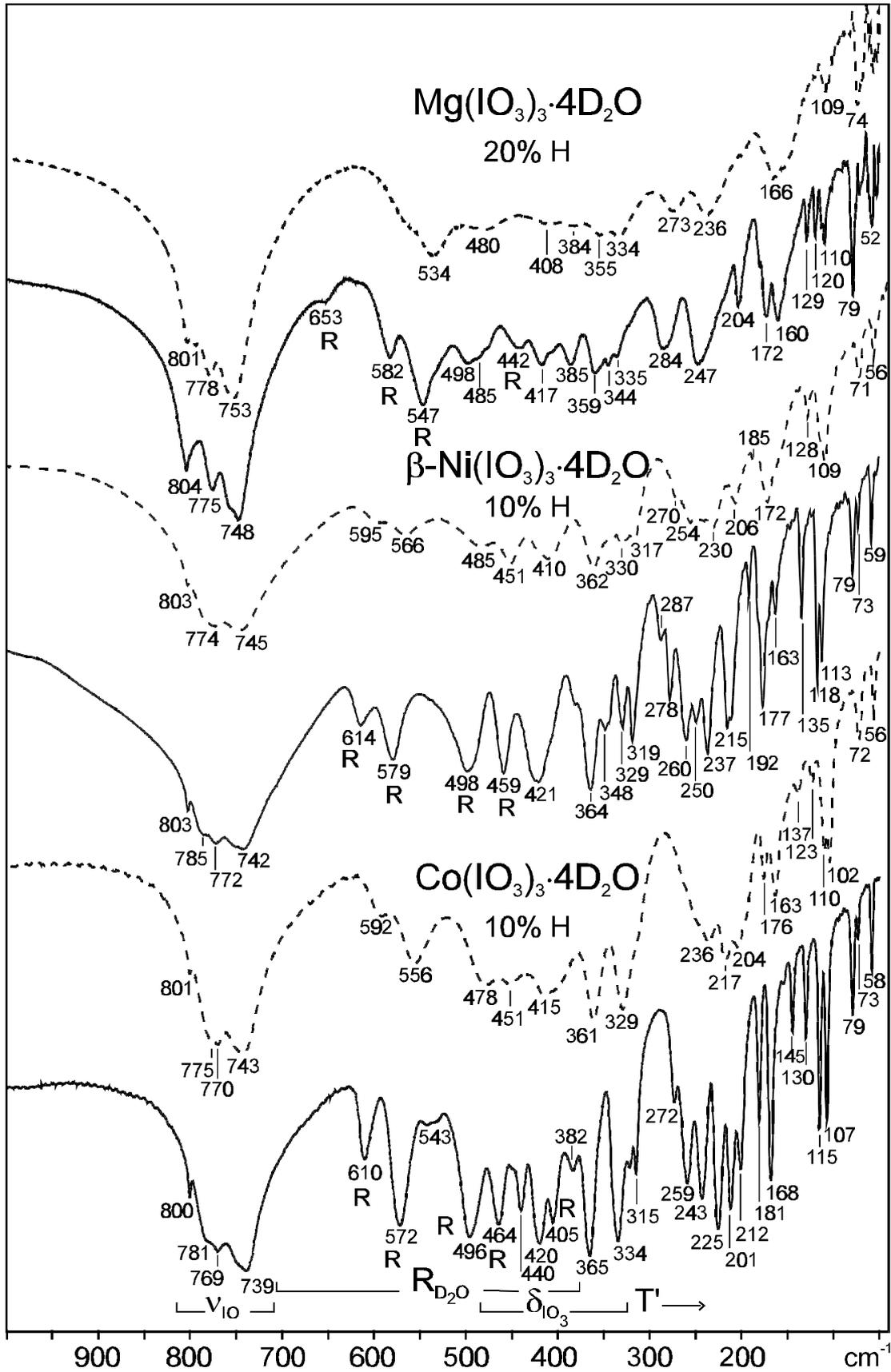


Abb. 6.8: IR-Spektren von $M(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$) im Bereich von 1000 - 50 cm^{-1} (Erklärungen s. Abb. 6.5 und 5).

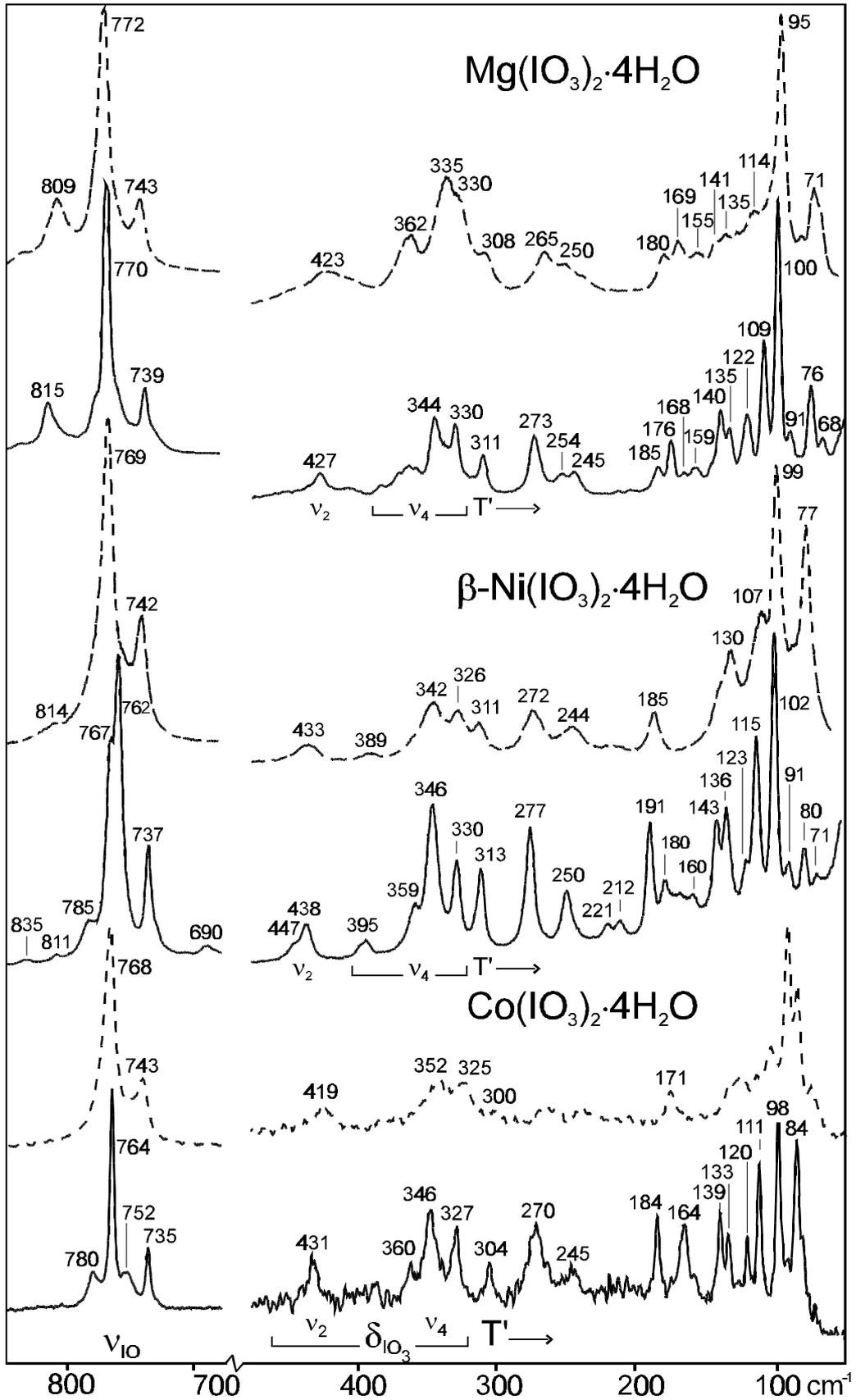


Abb. 6.9: Ramanspektren von $M(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Mg, Ni, Co$) (Erklärungen s. Abb. 6.5 und 5).

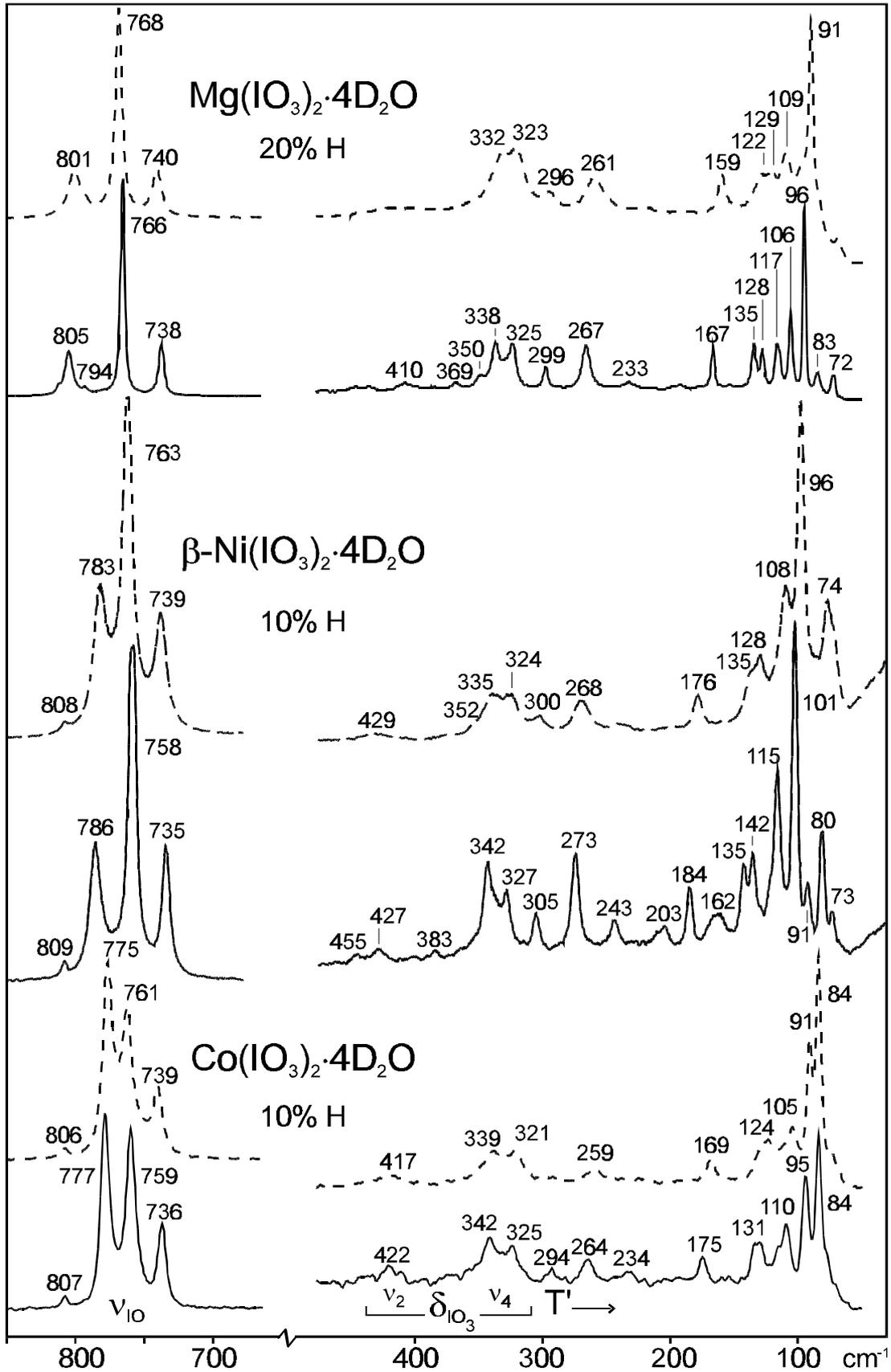


Abb. 6.10: Ramanspektren von $M(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$) (Erklärungen s. Abb. 6.5 und 5).

Tab. 6.5: Schwingungsabzählung für Verbindungen des β -Ni(IO₃)₂·4H₂O-Strukturtyps (Einheitszellengruppe C_{2h}⁵).

Species	n	n _T	n _T	n _R H ₂ O	n _R IO ₃ ⁻	n _i H ₂ O	n _i IO ₃ ⁻	Aktivität
A _g	30	-	9	6	3	6	6	Raman
A _u	33	1	11	6	3	6	6	IR
B _g	30	-	9	6	3	6	6	Raman
B _u	33	2	10	6	3	6	6	IR
Σ	126	3	39	24	12	24	24	

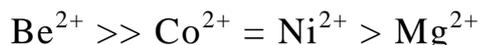
6.2.1.5 Diskussion

6.2.1.5.1 Wasserstoffbrücken

Die Wassermoleküle der isotypen Iodhydrate $M(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bilden, wie beschrieben, vier unterschiedliche, nahezu lineare Wasserstoffbrücken zu Sauerstoffatome der benachbarten Iodationen aus. Dies zeigt unter anderem die positive Temperaturverschiebung ($dv_{\text{OD}}/dT > 0$) der ungekoppelten OD-Streckschwingungen ν_{OD} matrixisolierter HDO-Moleküle (isotopenverdünnte Präparate), die für lineare Wasserstoffbrücken charakteristisch ist [1].

Die ν_{OD} -Schwingungen der beiden Übergangsmetallverbindungen sind im Vergleich zur Magnesiumverbindung (um etwa 30 cm⁻¹) niederenergetisch verschoben. Dies weist auf deutlich stärkere Wasserstoffbrücken in den erst genannten Verbindungen hin. Aus der weitgehenden Übereinstimmung der OD-Streckschwingungen von β -Ni(IO₃)₂·4H₂O und Co(IO₃)₂·4H₂O ergibt sich, daß in diesen Hydraten annähernd gleich starke Wasserstoffbrücken vorliegen, was die röntgenographisch ermittelten O-O-Abstände (s. Tab. 6.6 und [7]) im Rahmen der Fehlergrenze bestätigen. Die nach Mikenda [15] aus den ν_{OD} -Frequenzen berechneten Abstände $r_{\text{O}\cdots\text{O}}$ weichen geringfügig von den röntgenographisch ermittelten Daten ab (s. Tab. 6.6). Sehr starke Wasserstoffbrücken bildet die äquivalente, aber nicht

isotype Verbindung Be(IO₃)₂·4H₂O [35]. Die unterschiedliche Stärke der Wasserstoffbrücken in den Iodhydraten kann auf den unterschiedlichen synergetischen Effekt [1] der jeweiligen Metallionen zurückgeführt werden, durch den die Hydratwassermoleküle polarisiert werden und ihre Wasserstoffbrücken-Donorstärke stark zunimmt. Die Reihenfolge des synergetischen Effektes für die hier diskutierten Verbindungen ist:



Die unterschiedliche Stärke der von den beiden H-Atomen der H₂O-Moleküle gebildeten Wasserstoffbrücken, d. h. die Asymmetrie der H₂O-Moleküle, wird von Packungseffekten verursacht; denn die jeweiligen Wasserstoffbrücken-Akzeptorstärken, z. B. für H(3) und H(4) jeweils O(1) von IO₃⁻, sollten gleich sein (s. Abb. 6.3) [80]. Ähnliches gilt für die von H(1) und H(2) H₂O(II) gebildeten Wasserstoffbrücken. Hier sollte entgegen der Beobachtung (s. Tab. 6.3) die von H(1) gebildete Brücke schwächer sein als die von H(2). Der Akzeptor-Sauerstoff O(3) ist nämlich (im Unterschied zu O(2)) zusätzlich an ein Metallion koordiniert (s. Tab. 6.3), was zu einer Verringerung der Akzeptorstärke führen sollte [94] (antikooperativer (bzw. kompetitiver) Effekt [95]). Dieses in [80] diskutierte Verhalten gilt auch für die Nickel- und die Cobaltverbindung.

Zur Bestimmung der genauen Wasserstoff-Lagen ist bisher nur an Mg(IO₃)₂·4H₂O eine Neutronen-Einkristallmessung durchgeführt worden [80]. Die erhaltenen intramolekularen O-H-Abstände ($r_{\text{O-H exp.}}$) sind in Tab. 6.6 aufgelistet und den aus den Schwingungsspektren berechneten Abständen gegenübergestellt. Intramolekulare O-H-Abstände $r_{\text{O-H}}$ von Kristallwassermolekülen können nämlich, wie wir kürzlich zeigen konnten, aus den Wellenzahlen von entkoppelten OD-Streckschwingungen, teilweise genauer als mit Hilfe von Neutronenmessungen, ermittelt werden (Einzelheiten s. [18]).

Die Beobachtung von zwei H₂O-Deformationsschwingungen (z. B. $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ von Mg(IO₃)₂·4H₂O: 1649 und 1665 cm⁻¹ (-180 °C); $\delta_{\text{D}_2\text{O}}$ von Mg(IO₃)₂·4D₂O: 1205 und 1219 cm⁻¹; $\delta_{\text{D}_2\text{O}}$ von Co(IO₃)₂·4D₂O: 1209 und 1222 cm⁻¹) läßt auf einen insgesamt relativ großen Unterschied der Kristallbindung von H₂O(I) und H₂O(II) schließen, der offensichtlich von den signifikant unterschiedlichen Metall-Sauerstoff-Abständen (s. Tab.

6.3) und des dadurch bedingten unterschiedlich großen synergetischen Effektes und der entsprechend unterschiedlichen Stärke der gebildeten Wasserstoffbrücke verursacht wird.

Tab. 6.6 Gegenüberstellung der nach Mikenda [15] bzw. Lutz und Jung [18] aus den Wellenzahlen (cm⁻¹) (IR-Daten) der ungekoppelten OD-Streckschwingungen (isotopenverdünnter Präparate) berechneten (calc.) und röntgenographisch [7, 82, diese Arbeit] bzw. mittels Neutronendaten [80] bestimmten (exp.) Abstände r_{O...O}, r_{O-H} und r_{H...O} (pm)

	V _{OD} (- 180 °C)	V _{OD} (25 °C)	r _{O...O} (calc.)	r _{O...O} (exp.)	r _{H...O} (calc.)	r _{H...O} (exp.)	r _{O-H} (calc.)	r _{O-H} (exp.)
Mg(IO₃)₂·4H₂O								
H ₂ O(I) / H(3)	2480	2485	280,9	286,3(1)	185,8	191,4(2)	96,58	96,8(2)
H ₂ O(II) / H(2)	2475	^b	280,9	283,3(1)	185,8	188,8(2)	96,58	96,1(2)
H ₂ O(I) / H(4)	2425	2439	275,5	278,6(1)	180,1	181,6(1)	97,11	97,5(1)
H ₂ O(II) / H(1)	2412	2420	273,5	272,3(1)	178,0	175,6(1)	97,33	96,9(1)
β-Ni(IO₃)₂·4H₂O								
H ₂ O(I), / H(3)				286,3(4)				
H ₂ O(II) / H(2)	2443	2448	276,5	278,4(4)	181,2		97,00	
H ₂ O(I) / H(4)				276,9(3)				
H ₂ O(II) / H(1)	2378	2388	270,5	268,7(3)	174,8		97,71	
Co(IO₃)₂·4H₂O								
H ₂ O(I) / H(3)	2443	2450 ^a	276,7	284,8(7)	181,4		96,98	
H ₂ O(II) / H(2)	2430	2432	274,8	277,8(9)	179,3		97,19	
H ₂ O(I) / H(4)	2379	2389	270,6	278,7(8)	174,9		97,70	
H ₂ O(II) / H(1)	2379	2389	270,6	269,5(8)	174,9		97,70	

a) Schulter b) nicht aufgelöst

6.2.1.5.2 Innere Schwingungen der Iodationen und der Kristallwassermoleküle

Die inneren Schwingungen der IO₃⁻-Ionen werden im Bereich von 680 - 850 cm⁻¹ (IO Streckschwingungen) und von 300 - 500 cm⁻¹ (IO₃⁻-Deformationsschwingungen) beobachtet. Obwohl Bindungslängen und Bindungswinkel der IO₃⁻-Ionen nur sehr wenig von C_{3v}-Symmetrie abweichen (s. Tab. 6.3), ist in den Verbindungen des β-Ni(IO₃)₂·4H₂O-Typs die C_{3v}-Symmetrie freier Iodationen offensichtlich stark gestört. Dies zeigen die relativ großen Lagegruppen-Aufspaltungen der in den freien Ionen entarteten Schwingungen ν₃ und ν₄ (s. z. B. Abb. 6.6 und 6.9).

In welchem Umfang die drei IO-Streckschwingungen wie in freien IO₃⁻-Ionen intraionisch zu einer symmetrischen (ν₁) und zwei (Aufhebung der Entartung) asymmetrischen Streck-schwingungen (ν₃) koppeln oder ob die beobachteten Schwingungsbanden überwiegend jeweils einer IO-Gruppe zugeordnet werden müssen [32], muß offen bleiben. Auffallend ist, daß die Lage der Banden nahezu konstant ist, während sich die relativen Intensitäten der IO-Streckschwingungen von der Magnesium- zur Cobaltverbindung stärker ändern, als bei isotypen Verbindungen erwartet werden kann. Die Abnahme des Mittelwertes der Raman-aktiven IO-Streckschwingungen [50] (Kap. 3.5) von der Magnesium zur Cobaltverbindung (772 (Mg), 763 (Ni) und 758 cm⁻¹(Co)) reflektiert einerseits die Zunahme des kovalenten Charakters der M-O-IO₂-Bindung von der Mg- zur Ni-Verbindung und andererseits die Abnahme der Gitterrepulsion entsprechend der Zunahme der Zellvolumina (451,4 Ni [7], 459,60 Co (s. Tab. 6.1), 462,25 10⁶ pm³ Mg [80]).

Dabei sind bei den Streckschwingungen die Ramanspektren (s. Abb. 6.10) aussagekräftiger, da IO-Streckschwingungen in IR-Spektren wegen der großen TO/LO-Aufspaltung dieser Schwingungen stark verbreitert und in undefinierter Weise zu höheren Wellenzahlen verschoben sind (für nähere Erklärungen s. [44]). Wie Abb. 6.10 sowie 5 und 8 zeigen, werden in den Raman-Spektren bis zu vier der sechs gruppentheoretisch erlaubten IO-Streckschwingungen und, zumindest bei einigen der drei isostrukturellen Iodate, sowohl in den Raman-Spektren wie auch in den IR-Spektren jeweils alle sechs gruppentheoretisch erlaubten IO₃⁻-Deformationsschwingungen beobachtet.

Die inneren Schwingungen der Iodationen koppeln relativ stark mit den Librationen der Kristallwassermoleküle [41], was Frequenzverschiebungen einander entsprechender Banden

in den Spektren protonierter und deuterierter Präparate von bis zu 10 cm⁻¹ verursacht (vgl. z. B. Abb. 6.9 und 6.10). Aufgrund der relativ großen H/D-Isotopenverschiebung der H₂O-Librationen koppeln die IO-Streckschwingungen in den Spektren deuterierter Präparate nur wenig, was analog für die IO₃⁻-Deformationsschwingungen in den Spektren nicht deuterierter Präparate gilt.

Die Streckschwingungen der Kristallwassermoleküle zeigen in den IR-Spektren (s. Abb. 6.5 und 6.7) z. T. nur zwei der gruppentheoretisch erlaubten sechs Schwingungen. Dies zeigt, daß Davydov-Aufspaltungen dieser Schwingungen, wie wegen der relativ großen intermolekularen H-H-Abstände (> 284 pm [80]) erwartet, vernachlässigbar sind und die beiden symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingungen der beiden Wassermoleküle, insbesondere in den deuterierten Präparaten, koinzidieren. Die Anwesenheit von zwei kristallographisch verschiedenen H₂O-Molekülen zeigen jedoch eindeutig die H₂O-Deformationsschwingungen.

6.2.1.5.3 Strukturvergleich

Vergleicht man die Gitterkonstanten der isotypen Iodhydrate, so ergibt sich eine Zunahme ausgehend von der Ni-, über die Mg- bis zur Co-Verbindung. Das entspricht der Zunahme der entsprechenden Ionenradien ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 69$ pm, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 72$ pm und $r_{\text{Co}^{2+, \text{h.s.}}} = 74,5$ pm [96]), wirkt sich aber nicht auf alle Abstände in gleichem Maße aus. So zeigt der Abstand M^{II}-O(4) keine signifikante Änderung in Abhängigkeit vom Ionenradius. Die Erklärung sind Wasserstoffbrückenbindungen, die eine Änderung dieses Abstandes sterisch behindern. Am deutlichsten macht sich die Vergrößerung der Ionenradien beim Abstand M^{II}-O(5) bemerkbar, welcher sich unmittelbar auf die Gitterkonstante a auswirkt. Dies ist möglich, da das Wassermolekül in den Raum zwischen den Schichten hineinwandern kann und somit nur eine geringe sterische Hinderung erfährt.

6.2.1.6 Danksagung

Den Fonds der chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

6.2.2 Darstellung großer Einkristalle

Zur Darstellung großer Einkristalle wurden 5 ml 2mol/l Co(NO₃)₂-Lösung und 15 ml eines Gemisches einer gesättigten KIO₃-Lösung und 4 mol/l HIO₃ jeweils in Probengläschen getrennt in einem 500 ml Erlenmeierkolben gegeben, der mit destilliertem Wasser auf 300 ml aufgefüllt wurde. Um ein Verdunsten der Mutterlauge zu verhindern, wurde der Kolben verschlossen. Anschließend wurde das Gemisch auf 60 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 3 Monate belassen. Danach wurde über mehrere Tage auf 20 °C abgekühlt. Die Proben wurde so weitere 3 Monate ruhen gelassen. Aus der Lösung ergab sich nur ein großes Individuum, das aus zwei Einkristallen bestand, die in etwa 90° zueinander versetzt aufeinander gewachsen waren. Diese Individuum wurde entlang der Aufwachsung des zweiten Kristalls geteilt, wodurch ein Kristall mit einer Größe von 4,1 x 4,5 x 1 mm erhalten wurde. Dieser Kristall wurde mittels Neutroneneinkristallmessungen von Nagel [81] untersucht.

6.2.3 Librationen der Kristallwassermoleküle

Für die Zuordnung der Librationen wurden IR-Spektren der teil-, voll- und nichtdeuterierten Präparate von Co(IO₃)₂·4H₂O herangezogen. Während die Banden der Librationen bei Raumtemperatur eine große Halbwertsbreite besitzen und von nur schwacher Intensität sind, treten diese Moden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs deutlich und scharf hervor. Anhand der Isotopenverschiebung wird in Tab. 6.7 eine Zuordnung der Librationen, entsprechend den Wagging-, Twisting- und Rocking-Schwingungen nach den Kriterien von Lutz [1] vorgenommen.

Tab. 6.7: Zuordnung der Librationen (R_r: rocking, R_γ: wagging, R_t: twisting) [cm⁻¹] der Kristallwassermoleküle von Co(IO₃)₂·4H₂O aus IR-Spektren bei -180 °C.

R _{H₂O}	R _{HDO}	R _{D₂O}	Verhältnis H ₂ O / D ₂ O	Verhältnis H ₂ O / HDO	Verhältnis HDO / D ₂ O	Zuordnung
842	- ^a	610	1,38	-	-	R _r
- ^a	- ^a	572	-	-	-	R _γ
663	561	495	1,34	1,18	1,13	R _r
598	- ^b	464	1,29	-	-	R _γ
575	465	420	1,37	1,24	1,11	R _t
512	474	383	1,34	1,08	1,24	R _t

^a verdeckt durch die intensive IO-Streckschwingung

^b Koinzidenz mit R_t(H₂O)

6.2.4 Raman-Heizmessungen

Raman-Heizmessungen an Co(IO₃)₂·4H₂O sollten Aufschluß über die einzelnen Stufen der Entwässerungen und der damit verbundenen Phasenumwandlungen geben. Aus DSC-Messungen [85] ist bekannt, daß die Entwässerung in 3 Stufen über die Ausbildung von Co(IO₃)₂·2,5H₂O und Co(IO₃)₂·H₂O verlaufen soll. Bei den Nickeliodaten konnten mittels Raman-Heizmessungen gezeigt werden, daß z. B. von β-Ni(IO₃)₂·4H₂O analog zu DSC-Messungen alle niedrigeren Hydrat-Phasen beobachtbar sind (s. Kap.5). In Abb. 6.11 werden die Raman-Spektren im Temperaturbereich von 25 bis 400 °C gezeigt. Bei Co(IO₃)₂·4H₂O ist mit Raman-Heizmessungen nur die vollständige Entwässerung zu Co(IO₃)₂ bei 105 °C bzw. die anschließende Zersetzung zum Cobaltoxid bei 400 °C zu beobachten. Weitere Hydratphasen, wie das aus präparativen Untersuchungen zu erwartende β-Co(IO₃)₂·2H₂O, konnten in diesem Temperaturintervall nicht gefunden werden.

6.2.5 Thermoanalytische Messungen

Während aus den Raman-Heizmessungen für Co(IO₃)₂·4H₂O lediglich ein Phasenübergang zu beobachten ist, ergeben sich aus den DSC-Messungen zwei endotherme und ein exothermer Effekt (bis 400 °C) (s. Abb. 6.12). Der größte Effekt bei 151 °C entspricht der vollständigen Entwässerung zum Co(IO₃)₂. Diesem Effekt vorgelagert ist ein deutlich

schwächerer, ebenfalls endothermer Peak bei 92 °C, der einer Umwandlung vom Vierhydrat zum β -Co(IO₃)₂·2H₂O entspricht. Der exotherme Effekt bei 263 °C ergibt sich aus der Kristallisation des vorher amorph erhaltenen Co(IO₃)₂.

6.2.5.1 Diskussion der thermonalytischen Ergebnisse

Die DSC-Untersuchungen bestätigen weitgehend die Messungen von Maneva et al. [85]. Beim stärksten Effekt ist eine nur geringe Temperaturabweichung (158 °C [85] zu 161 °C; Temperaturen am Maximum), aufgrund der geringfügig schnelleren Aufheizrate (10 gegenüber 5 °C min⁻¹), zu beobachten.

Dennoch ergeben sich einige Unterschiede gegenüber den eigenen Messungen im offenen Tiegel, da im geschlossenen Tiegel andere Bedingungen vorherrschen. Zum Beispiel ist der Effekt bei 113,4 °C, der auf ein Schmelzen von Co(IO₃)₂·4H₂O im eigenen Kristallwasser zurückgeführt wird, im offenen Tiegel nicht zu beobachten, da hier das Wasser entweichen kann. Der bei 126 °C [85] gefundene, schwach exotherme Effekt wurde endotherm gefunden. Maneva kann diesen Effekt nur in ihren DSC-Messungen finden, aber nicht in den DTA-Untersuchungen. Eine Erklärung dieses Effektes könnte Aufschluss über dessen unterschiedliches energetisches Verhalten liefern.

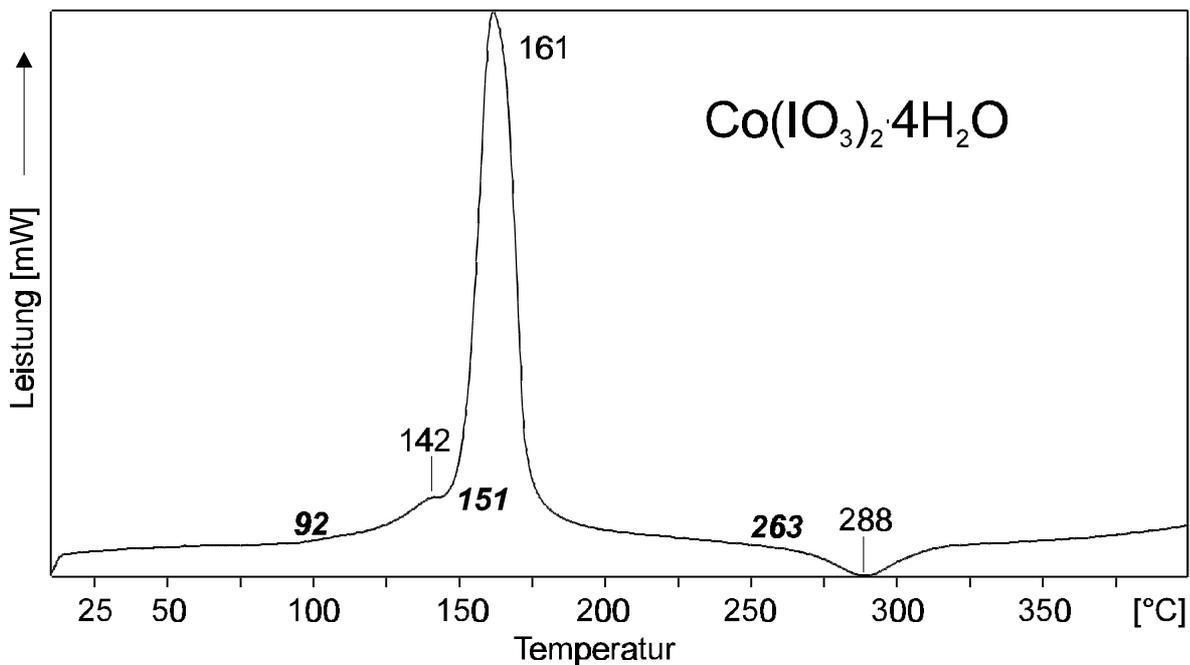


Abb. 6.12: DSC-Messung von Co(IO₃)₂·4H₂O im Temperaturbereich von 15 bis 400 °C. In Fettschrift sind die Umwandlungstemperaturen (Onset) angegeben.

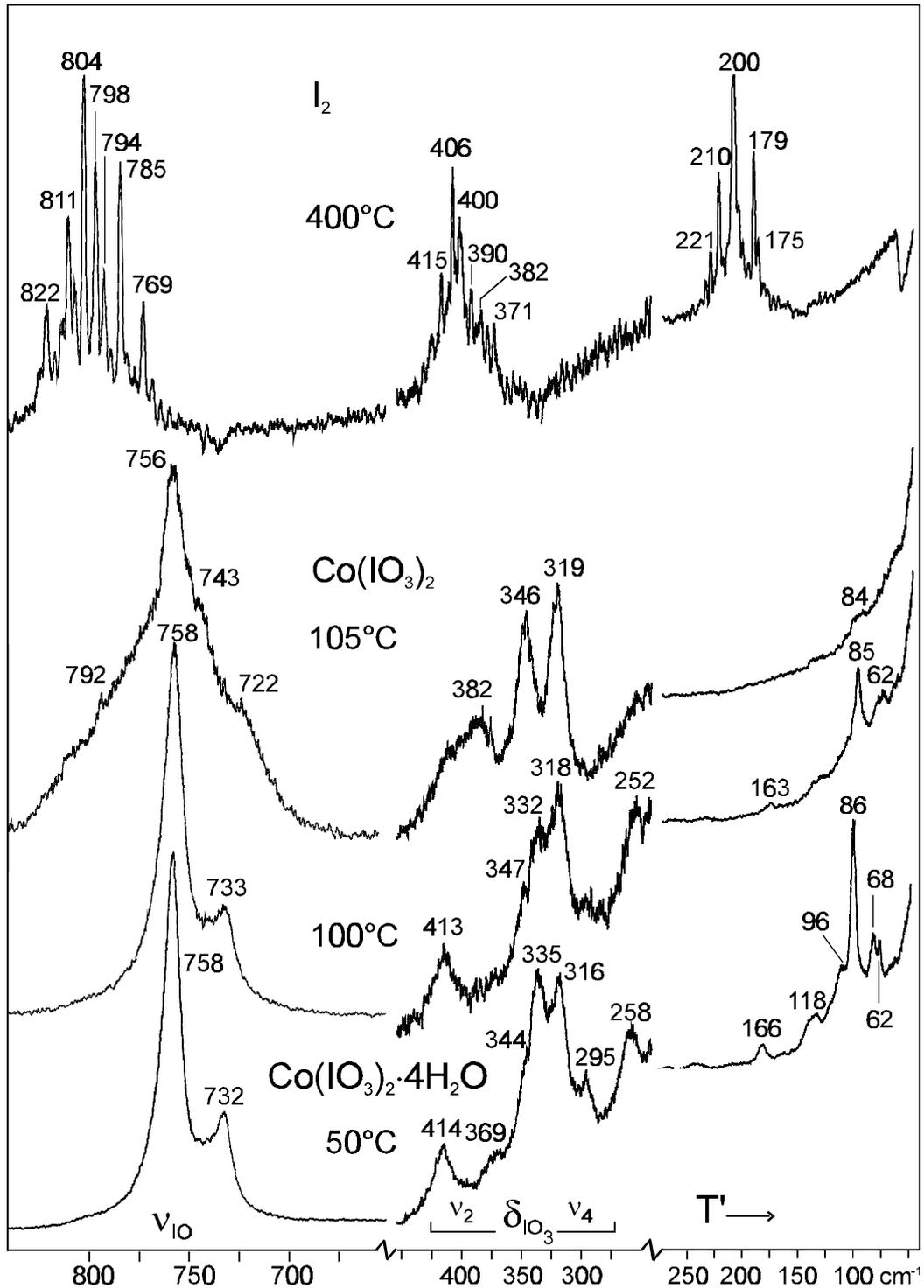


Abb. 6.11: Raman-Heizaufnahmen von Co(IO₃)₂·4H₂O im Temperaturbereich von 50 bis 400 °C (Anregungswellenlänge $\lambda = 647$ nm). Beim Aufheizen von 100 auf 105 °C entwässert Co(IO₃)₂·4H₂O vollständig zu Co(IO₃)₂. Ab 400 °C findet Zersetzung zu Cobaltoxid und gasförmigen Iod statt, wobei letzteres an den zahlreichen Obertönen der Iodgrundschwingungen (bei ~ 200 cm⁻¹) zu erkennen ist.

6.3 $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Elemans et al. [7] konnten 1973 die Struktur von $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aufklären und Nassau et al. [5] zeigten NIR-, MIR- und FIR-Spektren dieser Verbindung. Aber erst Cordfunke [6] konnte im gleichen Jahr zwei stabile Phasen von Cobaltiodat-Dihydrat nachweisen.

6.3.1 Präparation

Bei der Präparation von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (im Kühlschrank bei +4 °C) fallen häufig hellrosafarbene kleine Kristalle von $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus. Die Kristalle lassen sich manuell von den dunkel-weinroten Fällungen des $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ trennen.

6.3.2 Thermoanalytische Untersuchungen

Abb. 6.13 gibt die thermogravimetrische Untersuchung (TG) für $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wieder. Die Entwässerung verläuft in einer Stufe mit einer Gewichtsabnahme von 7,5 %, welches im Rahmen der Meßgenauigkeit einem Gewichtsverlust von zwei Mol Wasser für $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht (berechneter Wert 8,1 %). Die Entwässerung zum $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ konnte bei einer Temperatur von 193 °C beobachtet werden. Aus der TG ist weiterhin zu entnehmen, daß keine Phase mit niedrigerem Kristallwassergehalt stabil gebildet wird.

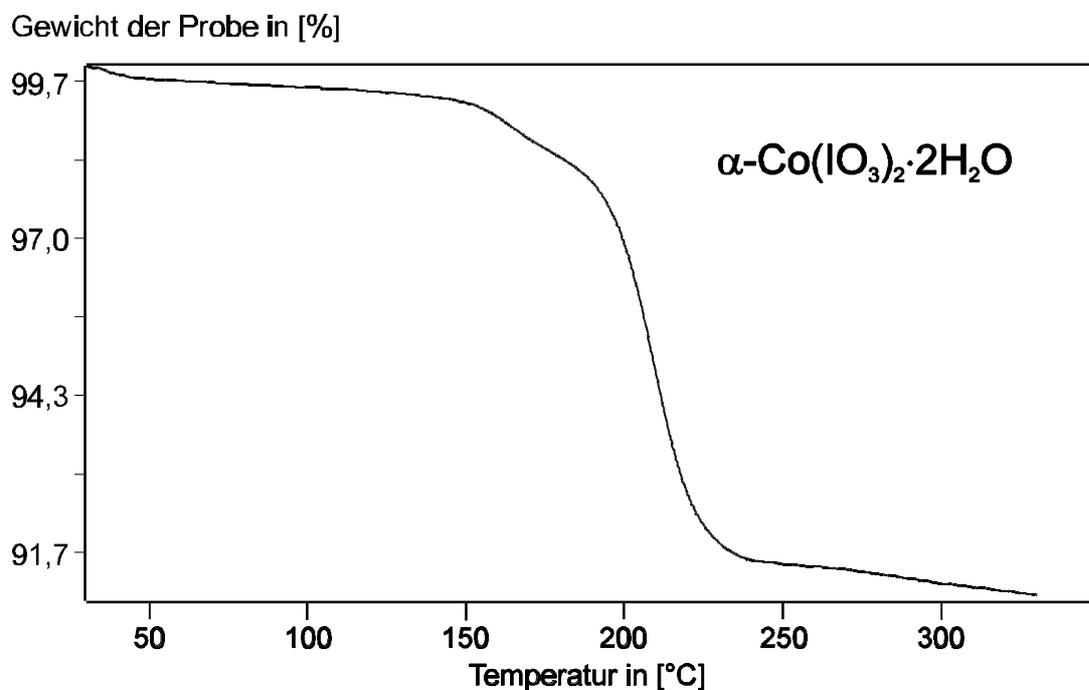


Abb. 6.13: Thermogravimetrische Messung für $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich von 30 bis 350 °C.

6.3.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die Strukturbestimmung aus Röntgen-Einkristallmessungen stammt von Elemans et al. [7]. $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der triklinen Kristallstruktur $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 1085,8(5)$, $b = 490,0(2)$, $c = 668,6(3)$ pm und $\alpha = 92,55(4)^\circ$, $\beta = 98,72(4)^\circ$ und $\gamma = 91,43(4)^\circ$ mit $Z = 2$ (Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle). $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gitterkonstanten $a = 490,60$, $b = 667,31$, $c = 1088,85$ pm und $\alpha = 98,85^\circ$, $\beta = 91,12^\circ$, $\gamma = 92,84^\circ$; s. Kap. 4.2) wird von Bach [3] als isotyp vermutet. Der Unterschied der beiden Strukturen beruht darauf, daß für $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine Frequenzverdoppelung [3] gemessen wird, aber für $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nicht und daher $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in der bis jetzt noch nicht eindeutig belegbaren Raumgruppe $P1$ und $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $P\bar{1}$ kristallisieren. Aus der Strukturlösung konnten für $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ keine Angaben über die Wasserstoffpositionen gewonnen werden, da der Kristall zu starke Absorption zeigte. Der Struktur-aufbau kann daher den entsprechenden Daten von $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entnommen werden (s. Kap. 4.2).

6.3.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren (von $33000 - 35 \text{ cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur) von $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden von Nassau et al. [5] veröffentlicht. Rocchiccoli [84] nennt Bandenlagen für ein nicht genau benanntes Cobaltiodat, vermutlich $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die in Abb. 6.14 und 6.15 gezeigten IR-Spektren stimmen mit den Spektren in [5] überein. Auch zu den Schwingungsspektren von $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind weitgehende Übereinstimmungen zu erkennen. Die Schwingungs-abzählung der Raumgruppe $P\bar{1}$ ist im Kapitel $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Tab. 4.4 wiedergegeben.

6.3.4.1 Schwingungsmoden der Kristallwassermoleküle

Analog zu $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden auch im $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zwei kristallographisch unabhängige Wassermoleküle unterschieden, die je zwei asymmetrische, lineare Wasserstoffbrücken ausbilden. Daraus folgt, daß im IR-Spektrum vier H_2O -Streckschwingungen zu erwarten sind, die aber erst bei tiefen Temperaturen ($< -170^\circ\text{C}$) getrennt zu beobachten sind (s. Tab. 6.8 und Abb. 6.14). Die H_2O -Deformationsschwingungsbande ist ebenso wie bei $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sehr breit, was zur Folge hat, daß die beiden kristallographisch

verschiedenen Wassermoleküle eine sehr ähnliche, aber dennoch nicht absolut gleiche Umgebung aufweisen.

Ein markanter spektroskopischer Unterschied von $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind die vier als „zwei Dubletts“ auftretenden Kristallwassermode im H_2O -Stretschwingungsbereich. Die Aufspaltung dieser beiden Dubletts ist für die beiden Verbindungen genau entgegengesetzt, d.h. während für $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von den vier Schwingungen die beiden bei 3262 und 3231 cm^{-1} sehr dicht beieinander liegen, sind bei $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ genau umgekehrt die beiden niederenergetischen Schwingungen bei 3101 und 3068 cm^{-1} dichter beisammen.

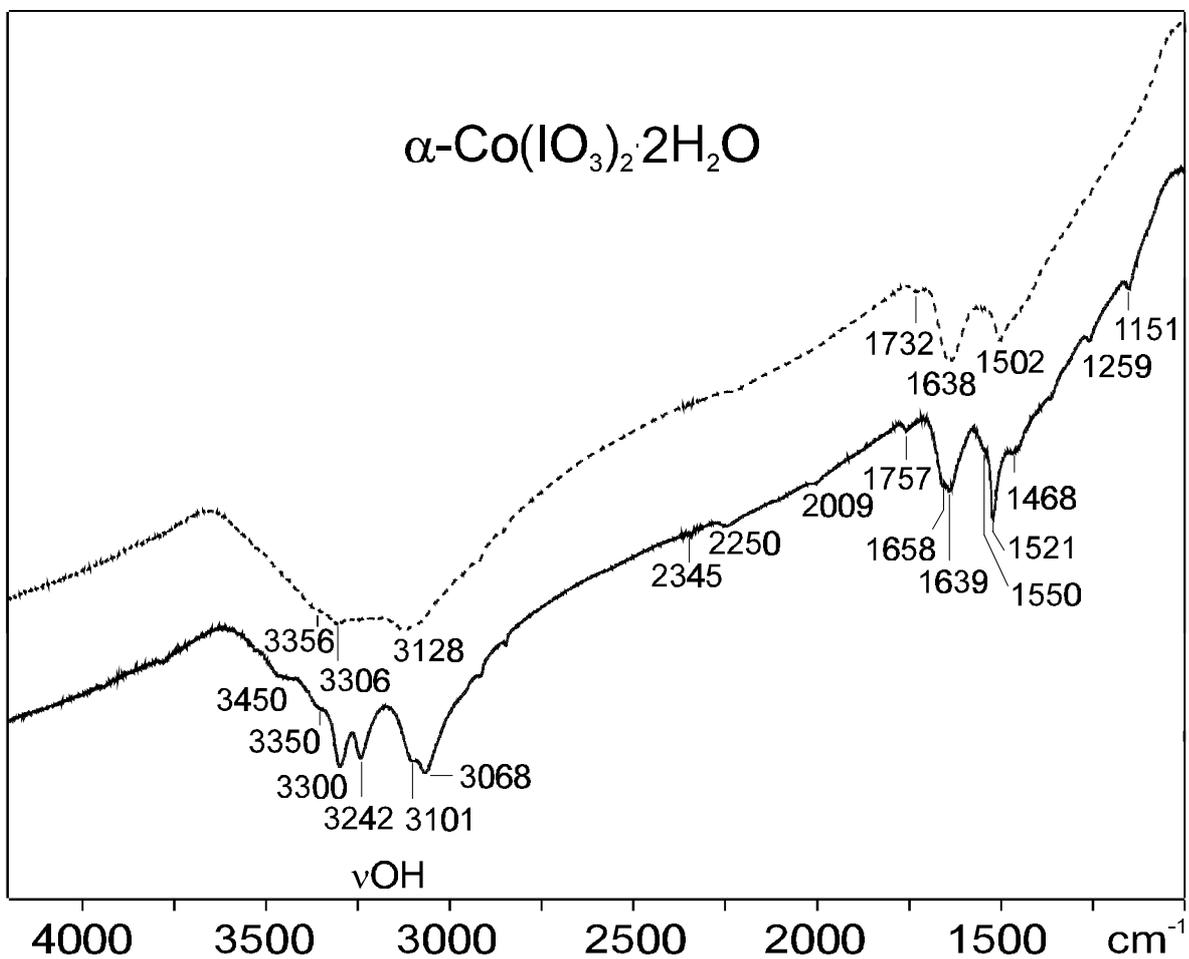


Abb. 6.14: IR-Spektren von $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Bereich von 4200 bis 1000 cm^{-1} (RT = 20 °C : ---- und -180 °C : —).

Tab. 6.8: Zuordnung der Streckschwingungsbanden der Kristallwassermoleküle von Zn(IO₃)₂·2H₂O und α -Co(IO₃)₂·2H₂O aus den IR-Spektren (-180 °C) in [cm⁻¹].

α -Co(IO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Zn(IO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Zuordnung
3450 ^a	3420 ^a	
3350 ^a	3335 ^a	
3300	3262	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$
3242	3233	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$
3101	3110	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$
3068	3037	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$

^a breite Schulter

6.3.4.2 Schwingungen der Iodationen

Aufgrund der triklinen Struktur von α -Co(IO₃)₂·2H₂O ist die Symmetrie der einzelnen trigonal-pyramidalen Iodationen nicht mehr C_{3v}, sondern C₁ (s. Kap. 3). Daraus folgt, daß für jedes der zwei kristallographisch verschiedenen Iodationen je drei Streck- und Deformations-schwingungen zu erwarten sind. Im Raman-Spektrum werden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (s. Abb. 6.16) sieben IO-Streckschwingungen beobachtet, was auf eine Faktorgruppenaufspaltung schließen läßt. Die zwei intensivsten Schwingungen bei 779 und 766 cm⁻¹ können jeweils der ν_1 -Bande der beiden kristallographisch verschiedenen Iodationen zugeordnet werden. Die fünf weiteren wesentlich schwächeren Banden lassen eine Zuordnung als ν_3 -Mode zu. Diese Zuordnung würde für die Iodationen allerdings eine lokale Symmetrie von C_s unterstellen. Die kristallographische Symmetrie der Iodatgruppen ist C₁ mit theoretisch sechs etwa gleich intensiven Banden.

Die Schwingungsspektren von α -Co(IO₃)₂·2H₂O und Zn(IO₃)₂·2H₂O zeigen im Bereich der Iodat-Streckschwingungen und -Deformationsschwingungen nur geringe Unterschiede, besonders die Anzahl und Lage der Banden stimmen bis auf wenige Wellenzahlen überein (s. Tab. 6.9). Auch die Gitterschwingungen weichen in den Raman-Untersuchungen nur minimal voneinander ab, wohingegen die Intensitäten einiger Streckschwingungs- und Deformationsbanden im Raman-Spektrum deutlich verschieden sind. Die Bande bei 766 cm⁻¹ ist für α -Co(IO₃)₂·2H₂O sehr viel intensiver als die entsprechende Bande der Zink-Verbindung. Das ist insofern zusätzlich interessant, da die entsprechende Bande beim

$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 752 cm^{-1} von ungewöhnlich geringer Intensität ist, verglichen mit dem IR-Spektrum von Zinkiodat-Dihydrat (s. Kap. 4.2).

Die IO-Streckschwingungen und -Deformationsschwingungen von $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus den IR- und Raman-Spektren zeigen eine deutliche Übereinstimmung der Wellenzahlen, so daß analog $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auch für $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ davon auszugehen ist, daß kein Alternativverbot gilt, also $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wahrscheinlich in einer nichtzentrosymmetrisch Raumgruppe kristallisiert.

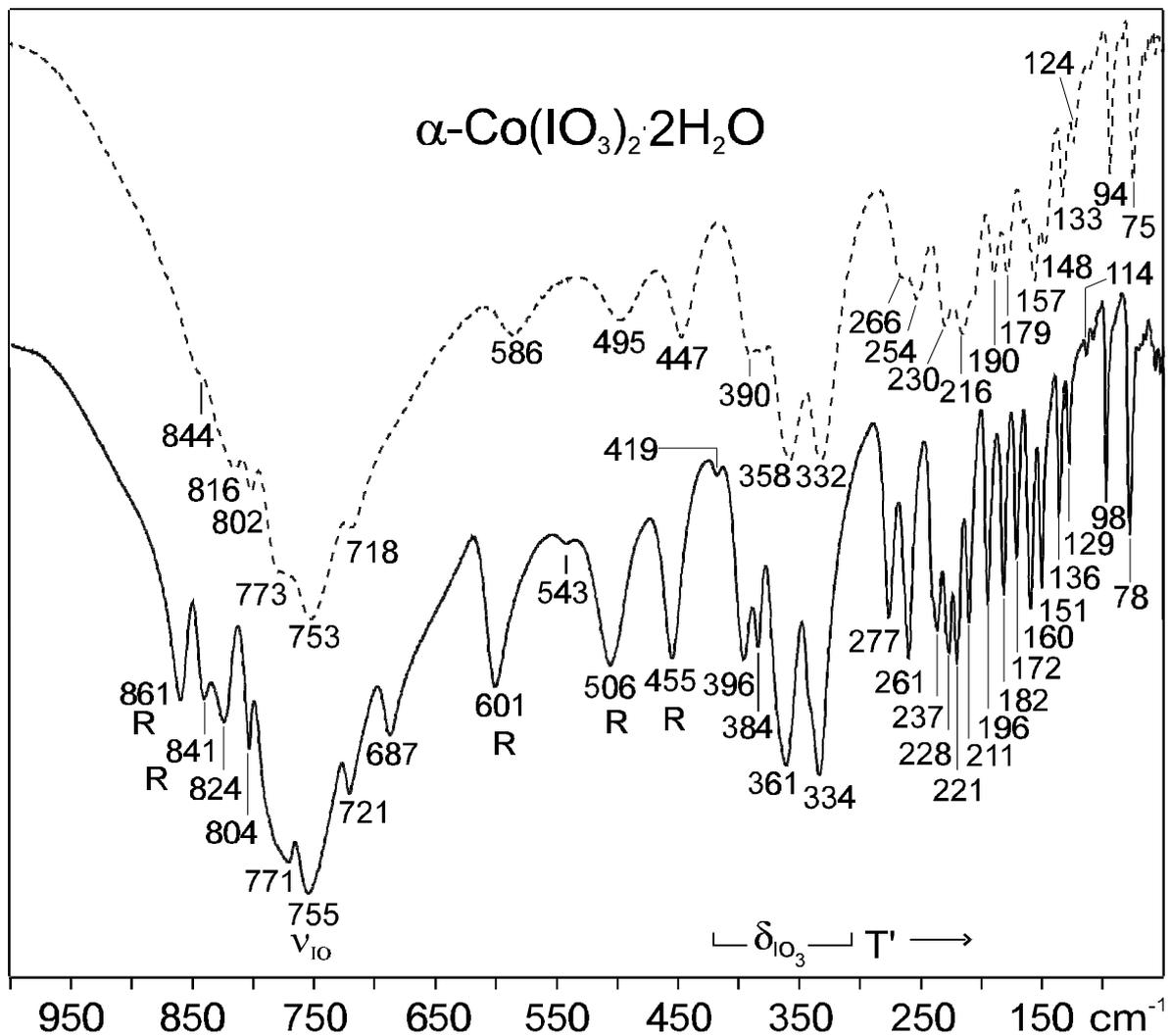


Abb. 6.15: IR-Spektren von $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Bereich von 1000 bis 60 cm^{-1} (RT: ---- und $-180\text{ }^\circ\text{C}$: —).

Im Vergleich der Mittelwerte, die aus den Frequenzen der Raman-aktiven IO-Streckschwingungen ermittelt wurden, ergibt $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine größere Abweichung von Mittelwert aller Iodate zweiwertiger Metalle als $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\bar{n} = 757$

cm^{-1} ; $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\bar{\nu} = 765 \text{ cm}^{-1}$; Mittelwert aller Iodate zweiwertiger Metalle $\bar{\nu} = 770 \text{ cm}^{-1}$; s. Kap.3.5).

Die für $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gefundenen Obertöne der IO-Streckschwingungen bei 1494 cm^{-1} (RT) und bei $1548, 1514$ und 1471 cm^{-1} (TT), werden für Cobaltiodat bei 1502 cm^{-1} (RT) und bei $1550, 1521$ und 1468 cm^{-1} (TT) gemessen. Auch im IR-Spektrum von Nassau et al. [5] finden sich diese Banden wieder (1490 und 1508 cm^{-1} (Schulter); RT). Eine mögliche Zuordnung der two-Phonon-Moden ist Tab. 6.10 zu entnehmen.

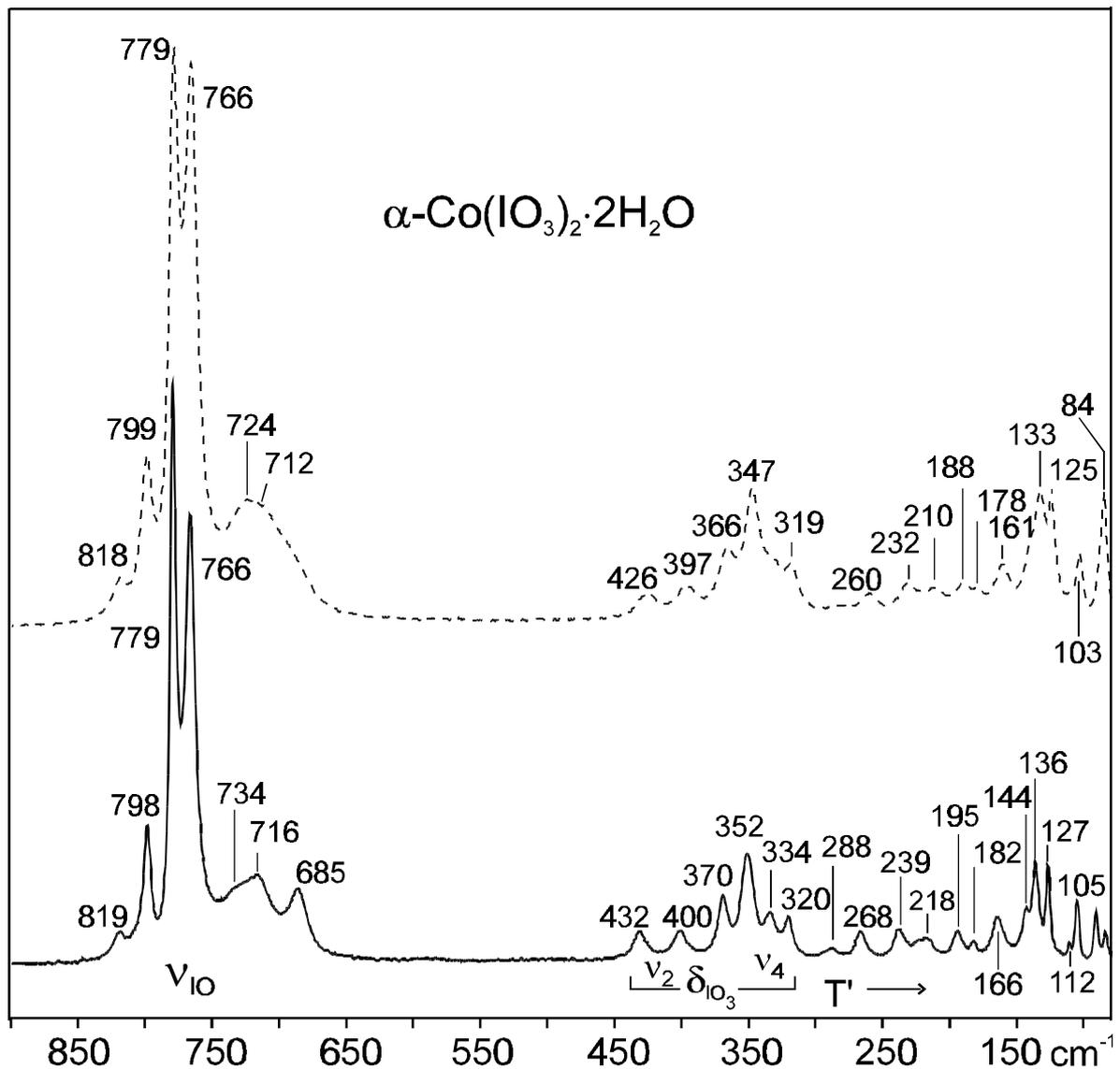


Abb. 6.16: Raman-Spektren von $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Bereich von 900 bis 80 cm^{-1} . (Anregungswellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$) (RT: ---- und -180 °C : —).

Tab. 6.9: Zuordnung der Iodat-Streckschwingungsbande und -Deformationsbanden [cm⁻¹] für Zn(IO₃)₂·2H₂O und α -Co(IO₃)₂·2H₂O aus den IR- und Raman-Spektren (-180 °C) (s. Abb. 6.15 und 6.16).

α -Co(IO ₃) ₂ ·2H ₂ O		Zn(IO ₃) ₂ ·2H ₂ O		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	
861	b	855	b	R _{H2O}
841	b	838	b	R _{H2O}
824	819	828	831	v _{I-O}
804	798	815	806	v _{I-O}
771	779	774	781	v _{I-O}
755	766	759	752	v _{I-O}
721	734/ 716	725	725	v _{I-O}
687	685	697	695	v _{I-O}
601	b	608	b	R _{H2O}
504	b	501	b	R _{H2O}
455	b	444	b	R _{H2O}
a	432	a	431	$\delta_{\text{IO}_3^-}$
408	400	408	404	$\delta_{\text{IO}_3^-}$
396	370	386	371	$\delta_{\text{IO}_3^-}$
384	352	376	356	$\delta_{\text{IO}_3^-}$
361	352	354	347	$\delta_{\text{IO}_3^-}$
334	334	337	337	$\delta_{\text{IO}_3^-}$
	320	320	324	$\delta_{\text{IO}_3^-}$

^a im IR-Spektrum verdeckt durch die intensive Libration bei 455 / 444 cm⁻¹

^b Librationen haben im Raman-Spektrum nahezu keine Intensität.

6.3.4.3 Raman-Hochtemperaturmessungen

Raman-Hochtemperaturmessungen an α -Co(IO₃)₂·2H₂O wurden mit dem Ziel durchgeführt um mögliche Rückschlüsse über die Bildung niederer Hydrate, wie z. B. β -Co(IO₃)₂·2H₂O oder 3Co(IO₃)₂·2H₂O ziehen zu können. In Abb. 6.17 sind die Raman-Spektren im

Temperaturbereich von 50 bis 80 °C zu sehen. Bei $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist mit Raman-Heizmessungen nur die Entwässerung zum wasserfreien $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ bzw. die anschließende Zersetzung zu Cobaltoxid zu beobachten. Hinweise auf die Bildung weiterer Phasen sind dagegen nicht zu finden. Dies bestätigen auch die Ergebnisse aus den thermogravimetrischen Messungen, die ebenfalls keine weiteren Stufen der Entwässerung erkennen lassen.

Tab. 6.10: Zuordnung der Obertöne und Bestimmung der Anharmonizitäten aus dem IR-Spektrum von $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu den Grundschiwungen aus Raman und IR-Spektren [cm^{-1}].

Oberton	Grundschiwungen Raman / IR	Anharmonizität* [cm^{-1}]
1550	804 / 798	52
1521	771 / 779	29
1468	755 / 766	53

* Die Anharmonizität ist auf den Mittelwert aus Raman- und IR-aktiver Grundschiwung bezogen.

6.3.5 Diskussion

Ob $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in einer nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisiert, kann wie im Fall von $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (s. Kap. 4) nicht eindeutig beantwortet werden.

Die aus den röntgenographischen Daten geschlossene Isotypie wird aus den durchgeführten schwingungsspektroskopischen Untersuchungen eindeutig bestätigt. Aufgrund der eindeutigen Übereinstimmung der Spektren, sowohl in der Intensität als auch in der Lage der Banden (nur wenige Banden weichen um mehr als 10 cm^{-1} voneinander ab) muß die strukturelle Umgebung beider Iodat-Verbindungen gleich sein. Die Librationen kann man bei diesem Vergleich nicht berücksichtigen, da diese durch Kopplungen mit den Schwingungen der Iodationen sehr leicht verschoben werden. Die Schwingungsspektroskopie hat sich als viel empfindlicher auf geringe Veränderungen der Umgebung gezeigt, als man dies aus röntgenographischen Strukturuntersuchungen oder mit Neutronenmessungen bisher finden konnte. Ein weiterer Beleg für eine Nichtzentrosymmetrie von $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist, daß aus Spektren kein Alternativverbot zu erkennen ist.

Elemans et al. [7] konnten bei der Strukturverfeinerung keine Wasserstoffpositionen lokalisieren und aus den zur Strukturermittlung von $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ausgeführten Argumenten in Kap. 4.2 ist eine Strukturlösung in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe stets eindeutiger als in einer nichtzentrosymmetrischen.

Die letztendliche Frage, ob $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nichtzentrosymmetrisch oder zentrosymmetrisch sind, kann zwar nicht geklärt werden, aber wenn es die eine Verbindung ist, dann wird es auf jeden Fall auch die andere sein. Diese Frage kann nur durch Messungen der Frequenzverdopplung an kristallinen Präparaten geklärt werden.

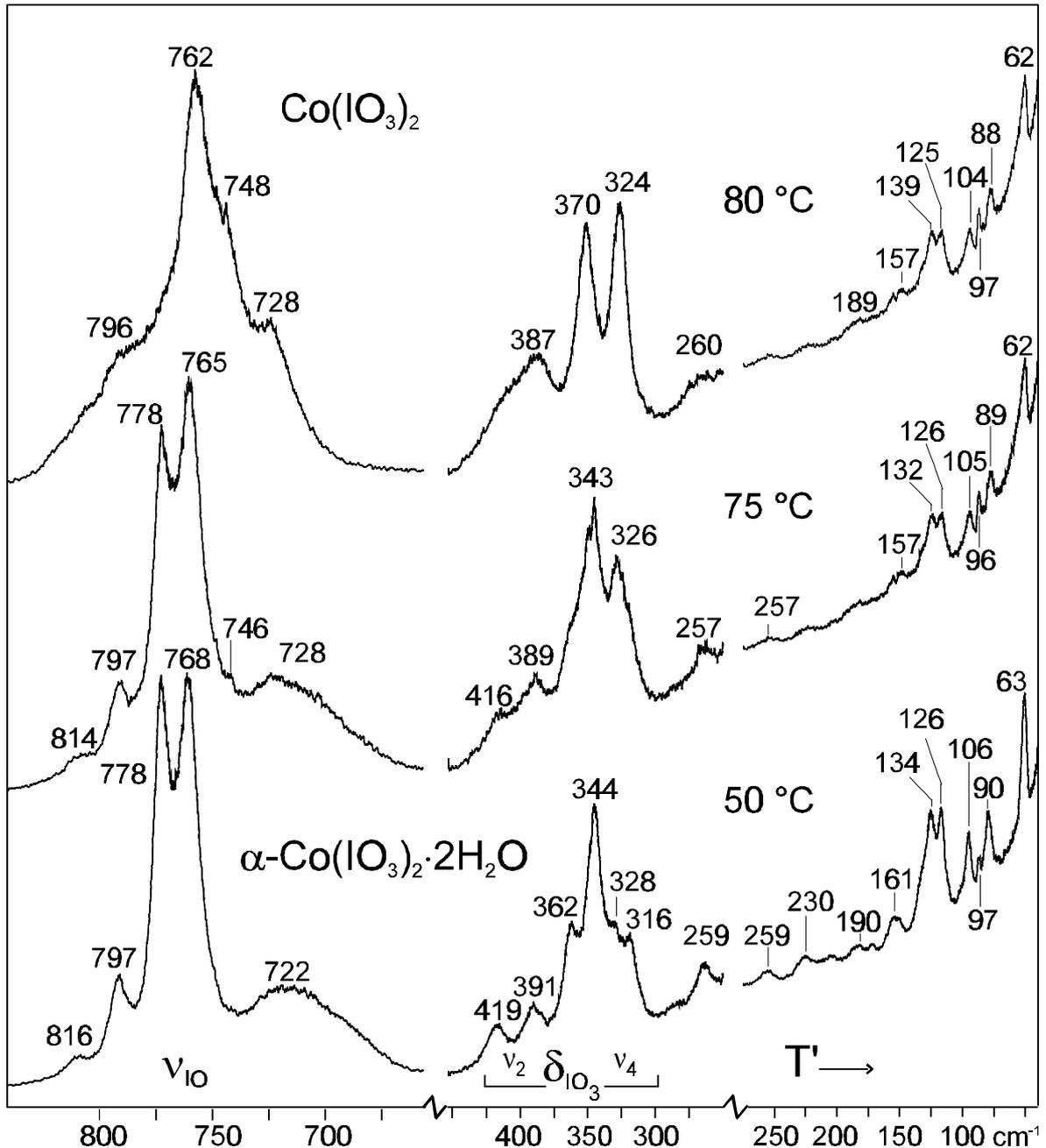


Abb. 6.17: Raman-Heizaufnahmen von $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von 50 bis 80 °C im Bereich von 900 bis 80 cm^{-1} (Anregungswellenlänge $\lambda = 647 \text{ nm}$). Beim Aufheizen von 75 auf 80 °C entwässert $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zum $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$. Die Spektren von 20 bis 50 °C zeigen keine Veränderung, weshalb nur das Spektrum bei 50 °C abgebildet ist (vergleiche Abb. 6.16).

6.4 β -Co(IO₃)₂·2H₂O

Die ersten Synthesen von β -Co(IO₃)₂·2H₂O stammen von Rammelsberg [55], Ditte [97] und Meusser [4], die die Verbindungen jedoch nicht phasenrein darstellen konnten. Erst Cordfunke [6] charakterisierte β -Co(IO₃)₂·2H₂O (Angabe der Gitterkonstanten aus Röntgen-Pulverdaten) und zeigte, daß zwei verschiedene Dihydrate existieren, was den erstgenannten Autoren nicht bekannt war. In einer Anmerkung zu ihrem Übersichtsartikel erwähnten Nassau et al. (1972) [5] diese Ergebnisse. Seither sind keine weiteren Untersuchungen an β -Co(IO₃)₂·2H₂O veröffentlicht worden, obwohl dieses Hydrat zum isotypen Ni(IO₃)₂·2H₂O interessante Unterschiede aufweist.

6.4.1 Präparation

Durch Erhitzen von Co(IO₃)₂·4H₂O im Vakuum über Silicagel oberhalb von 80 °C wird β -Co(IO₃)₂·2H₂O erhalten. Cordfunke erhitzt das Tetrahydrat im Wasserdampf bis maximal 150 °C, um reines β -Co(IO₃)₂·2H₂O darzustellen [6]. Meusser [4] beschreibt analog zur Synthese von Ni(IO₃)₂·2H₂O einen Weg um β -Co(IO₃)₂·2H₂O aus wässriger Lösung bei 30 °C zu erhalten. Ditte [97] gibt für die gleiche Präparation Temperaturen bis 70 °C an. β -Co(IO₃)₂·2H₂O wird bei den letzteren Präparationen aus Alkali-Iodat mit Cobaltnitrat in verdünnter wässriger Lösung hergestellt. Aus eigenen Untersuchungen konnte röntgenographisch und schwingungsspektroskopisch nachgewiesen werden, daß aus wässrigen Lösungen nur eine Mischung mit $\geq 30\%$ an wasserfreiem Co(IO₃)₂ entsteht und β -Co(IO₃)₂·2H₂O nie aus sauren Lösungen erhalten wird. Aber auch mit den zuerst genannten Synthesen wurden ausnahmslos Präparate erhalten, die in geringen Mengen zu Co(IO₃)₂ entwässert waren. β -Co(IO₃)₂·2H₂O fällt als violettfarbendes Pulver aus, das sich allein von der Farbe und der Beschaffenheit des Pulvers nicht von wasserfreiem Co(IO₃)₂ unterscheiden läßt. Voll- und teildeuterte Präparate wurden ebenfalls bei 80 °C im Vakuum aus Co(IO₃)₂·4D₂O bzw. Co(IO₃)₂·4H₂O/ D₂O (10% D₂O) erhalten, wobei allerdings die volldeuterten Präparate maximal 60 % D₂O enthielten (s. 6.4.3.2).

6.4.2 Röntgenographische Untersuchungen

β -Co(IO₃)₂·2H₂O kristallisiert in der zentrosymmetrischen, orthorhombischen Raumgruppe Pbc_a (Nr. 61) mit $a = 926,7$ pm, $b = 1218,4$ pm, $c = 662,1$ pm, $Z = 4$ [6] und ist isotyp zum

$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [14]. Aus den Röntgenuntersuchungen ist die Isotypie eindeutig zu erkennen, obwohl alle untersuchten Präparate von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ immer auch Reflexe von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ enthielten, also stets eine Mischung der beiden Phasen vorlag.

Die Elementarzelle von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist in allen drei Raumrichtungen größer als die von $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, was aufgrund des größeren Ionenradius des Co^{2+} ($r_{\text{Co}^{2+}, \text{h.s.}} = 74,5$ pm und $r_{\text{Ni}^{2+}} = 69$ pm [96]) und den Beobachtungen an den Iodat-Tetrahydraten von Co^{2+} und Ni^{2+} sinnvoll erscheint. Die Struktur besteht aus voneinander isolierten oktaederischen $[\text{Co}(\text{IO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Baueinheiten, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zum Iodatsauerstoff benachbarter Baugruppen verknüpft sind. Es läßt sich ein kristallographisch unabhängiges Wassermolekül mit zwei asymmetrisch gebundenen Wasserstoffatomen sowie ein Iodation mit drei unterschiedlich gebundenen Sauerstoffatomen unterscheiden [11, 14].

6.4.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Schwingungsspektroskopisch wurde $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bislang noch nicht charakterisiert. Analog zum isotypen Paar $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist für $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die Isotypie zu $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ schwingungsspektroskopisch eindeutig zu erkennen. Die Lagen und Intensitäten der Streck- und Deformationsschwingungen der Kristallwassermoleküle stimmen in den IR-Spektren gut überein (s. Abb. 6.18 bis 6.20 sowie Kap. 5 Fig. 4).

6.4.3.1 Schwingungsabzählung

Für die Zuordnung der Banden wird eine Schwingungsabzählung (nach Rousseau et al. [98]) aufgestellt. Für $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden 180 Schwingungen (inklusive drei Translationen) erhalten, die entweder IR- bzw. Raman-aktiv oder für die Rasse A_u inaktiv sind. Cobalt liegt auf einer 4a Lage der Symmetrie C_i . Alle weiteren Atome befinden sich auf der allgemeinen 8c Lage der Symmetrie C_1 . Der Punktsymmetrie C_i besitzt folgende irreduzible Darstellung:

$$\Gamma = 3A_u + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$$

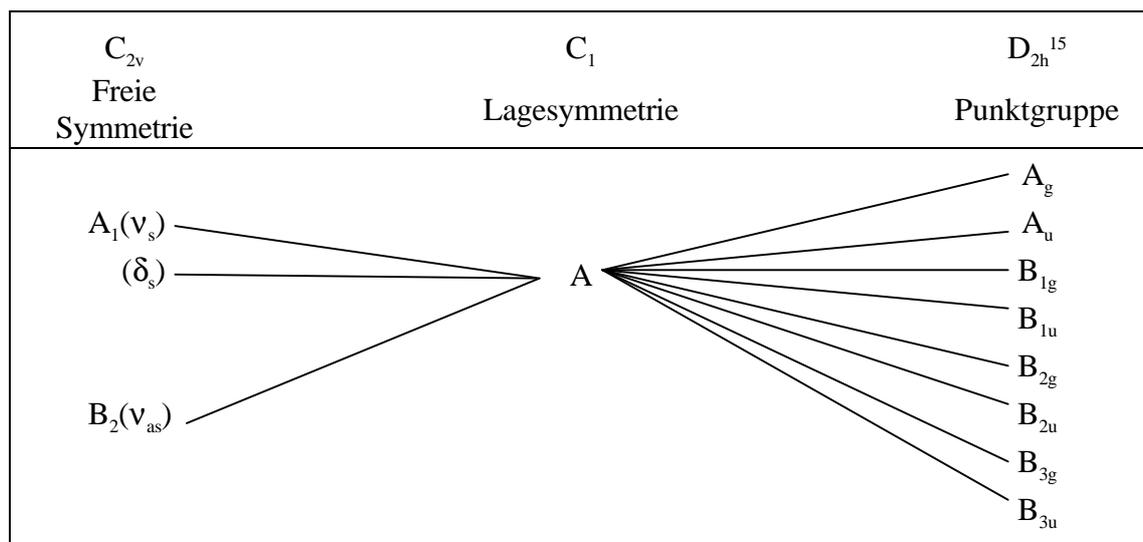
Für die Punktsymmetrie C_1 folgt:

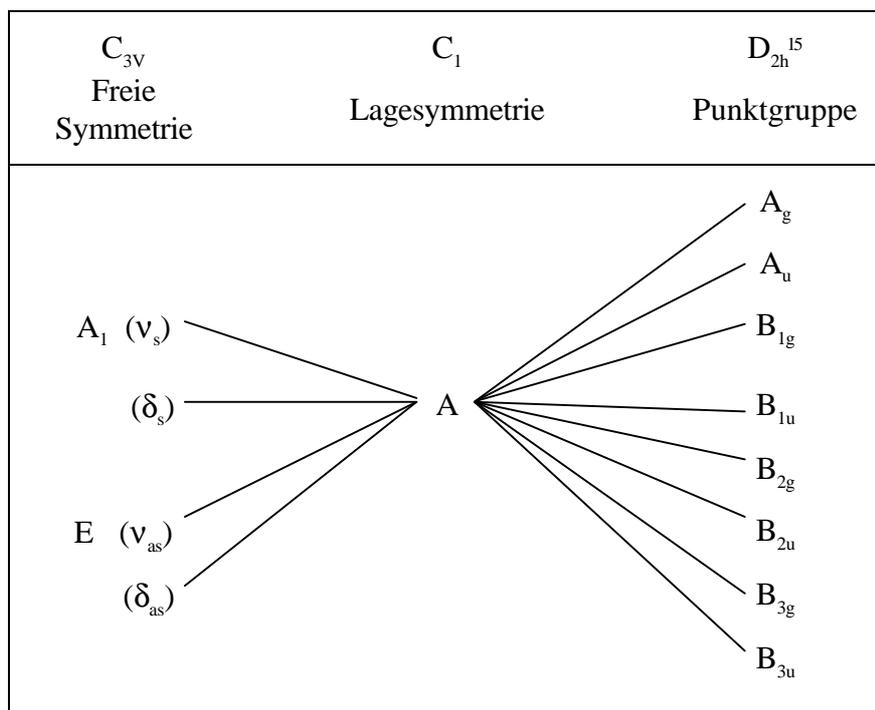
$$\Gamma = 3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u}$$

In der Tab. 6.11 werden in einer Faktorgruppenanalyse die verschiedenen Schwingungen aufgelistet. Die Korrelationstabellen 6.12 und 6.13 erlauben keine eindeutige Zuordnung der einzelnen Schwingungen.

Tab. 6.11: Faktorgruppenanalyse ($\vec{k} = 0$) von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Pbca (Nr. 61), $Z = 4$).

D_{2h}^{15}	n	n_T	$n_{T'}$	n_R	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	$n_{\text{IO}_3^-}$	Aktivität
A_g	21		6	6	3	6	Raman
A_u	24		9	6	3	6	-
B_{1g}	21		6	6	3	6	Raman
B_{1u}	24	Z	8	6	3	6	IR
B_{2g}	21		6	6	3	6	Raman
B_{2u}	24	Y	8	6	3	6	IR
B_{3g}	21		6	6	3	6	Raman
B_{3u}	24	X	8	6	3	6	IR
Σ	180	3	57	48	24	48	

Tab. 6.12: Korrelationstafel der Wassermoleküle von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tab. 6.13: Korrelationsstafel der Iodationen von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

6.4.3.2 Schwingungen der Kristallwassermoleküle

Aus den IR-Spektren in Abb. 6.18 ergibt sich, daß alle untersuchten Präparate von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ nur maximal 60% an Deuterium enthielten, obwohl das Ausgangsprodukt $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ zu mindestens 90% deuteriert war (s. IR-Spektren $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ Abb. 6.6). Dies wurde aus der Integration der Intensität der H_2O -Streckschwingungsbanden im Verhältnis zu den Intensitäten der D_2O -Streckschwingungen ermittelt. Auch diese Anreicherung von H_2O im Kristallwasser entspricht genau den Ergebnissen bei $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dessen Präparate ebenfalls maximal 60% Deuterium enthielten (s. Kap.5).

Im IR-Spektrum von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 6.18) sind drei Schwingungen im Bereich der Streckschwingungen der Kristallwassermoleküle zu beobachten. Aufgrund der Lage bei 3405 cm^{-1} und einer Verschiebung von nur 1 cm^{-1} dieser Bande im Vergleich zur entkoppelten OH-Mode, (aus dem IR-Spektrum von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2(\text{H},\text{D})_2\text{O}$ zu entnehmen,) liegt hier eine schwache Wasserstoffbrücke vor. Im Gegensatz dazu läßt die zweite H_2O -Streckschwingung auf eine mittelstarke Wasserstoffbrücke schließen, da diese Schwingung mit 3236 cm^{-1} energetisch niedriger liegt und die Verschiebung der entkoppelten Bande zur gekoppelten mit 25 cm^{-1} deutlich größer ist. In $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist ein kristallographisches

Wassermolekül mit stark asymmetrisch gebundenen Wasserstoffatomen vorhanden, das Wasserstoffbrücken ausschließlich zum Iodat-Sauerstoffatom O(3) (nach [11]) ausbildet. Die D··O-Abstände der Wasserstoffbrücken wurden für Ni(IO₃)₂·2H₂O von Elemans et al. [11] aus Neutronenpulveruntersuchungen ermittelt und betragen O(3)···D(1) 202(2) pm und O(3)···D(2) 168(2) pm. Mittels der Korrelation nach Mikenda [15] lassen sich für β -Co(IO₃)₂·2H₂O entsprechende H··O-Abstände aus den OD-Streckschwingungen zu 191, 179 und 174 pm berechnen (s. Tab. 6.15). Aus der positiven Temperaturverschiebung ($dv / dT > 0$) ist zu entnehmen, daß lineare H-Brücken vorliegen. Dieses gilt analog für Ni(IO₃)₂·2H₂O (IR-Spektrum Kap. 5).

Bis auf eine Ausnahme sind für β -Co(IO₃)₂·2H₂O und Ni(IO₃)₂·2H₂O die Schwingungsmoden nahezu gleich. Schon in den IR-Spektren (Kap. 5, Fig. 4) von Ni(IO₃)₂·2H₂O wurde das zusätzliche Auftreten einer Bande bei 3321 cm⁻¹ zwischen den beiden regulären Streck-schwingungsbanden diskutiert [47]. Entsprechend dazu konnte auch in den IR-Spektren der teildeutierten Verbindungen von β -Co(IO₃)₂·2H₂O eine dritte Bande bei 2467 cm⁻¹ zwischen den beiden zu erwartenden HDO-Moden beobachtet werden. Die Ursache dieser zusätzlichen Bande ist unklar.

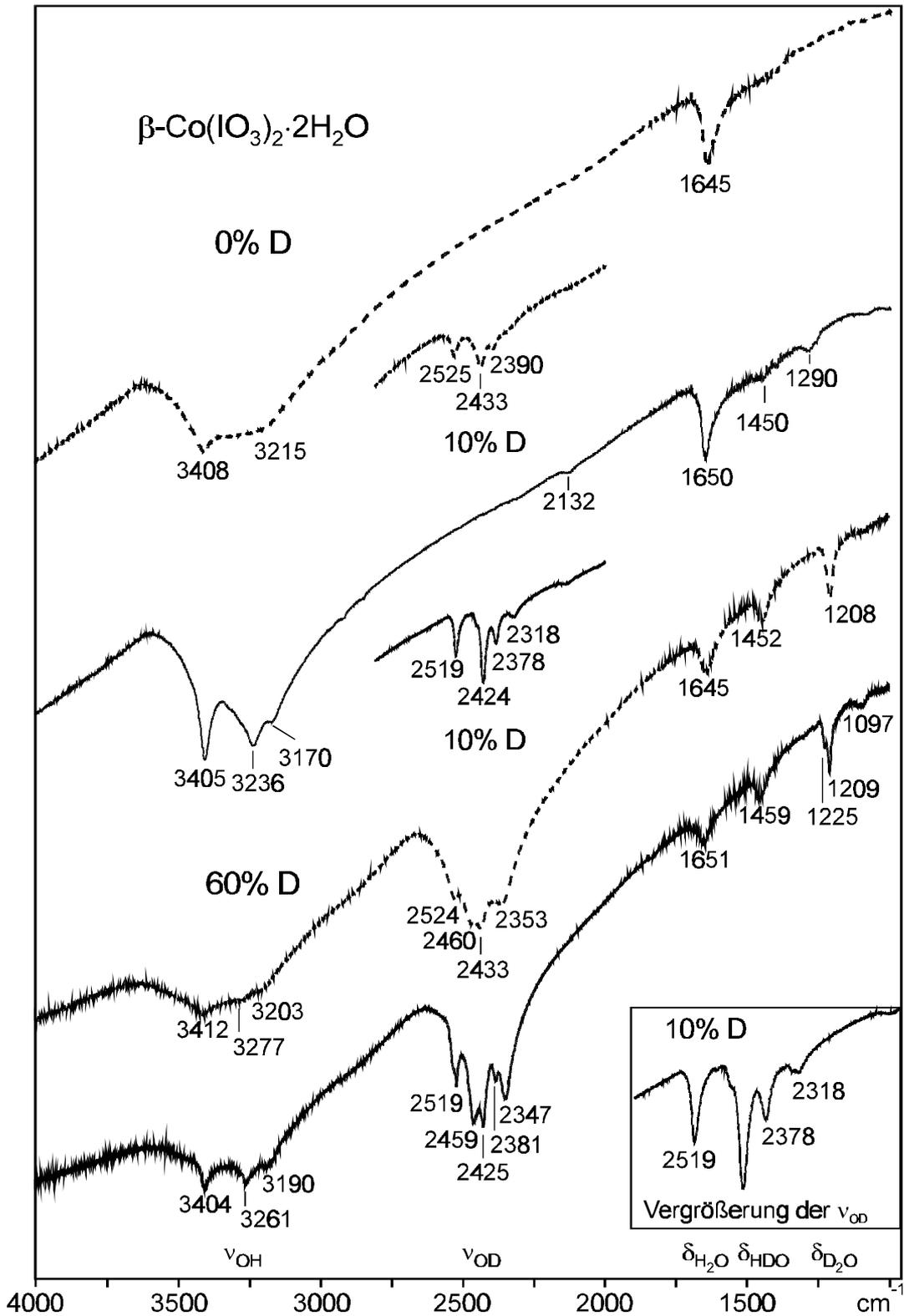


Abb. 6.18: IR-Spektren von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ (40% H_2O) im Bereich von 4000 bis 1000 cm^{-1} . Die Ausschnitte von 2600 bis 2200 cm^{-1} zeigen die OD-Streckschwingungen von mit 10% D_2O angereicherten Proben von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (RT: ---- und -180°C : —).

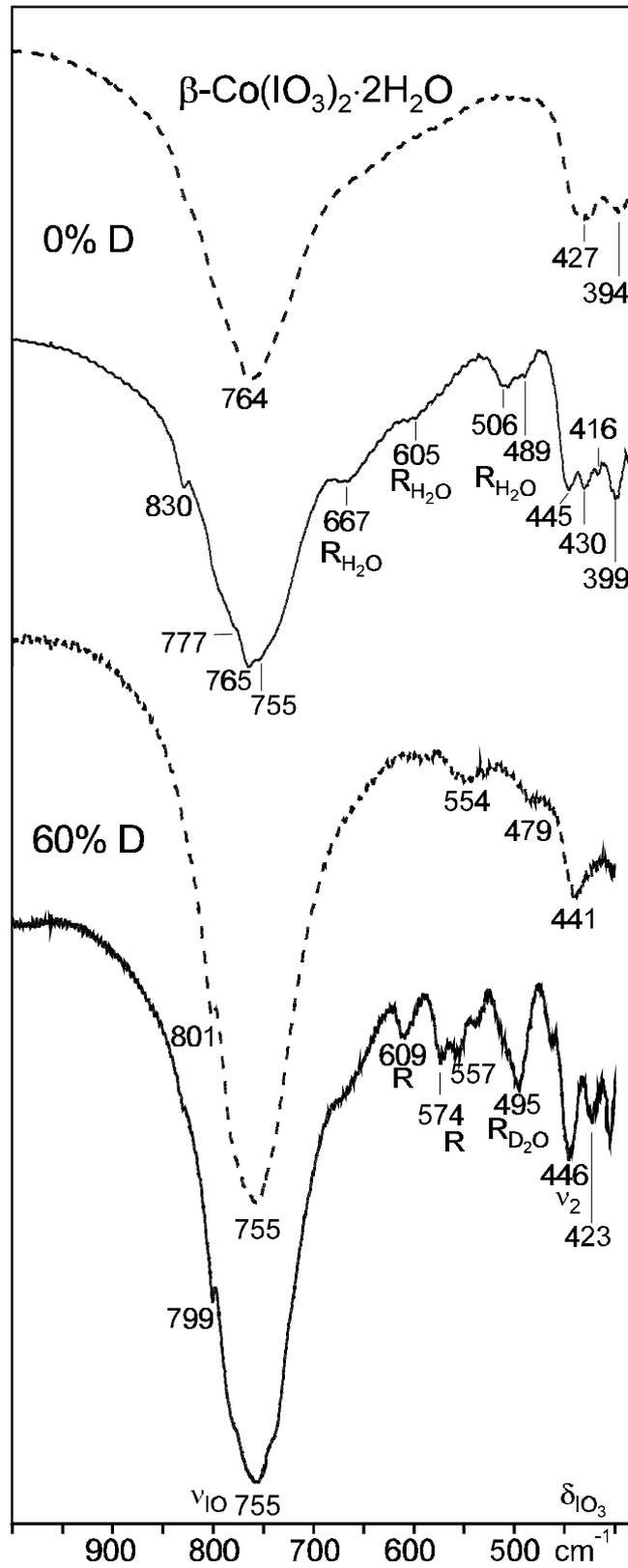


Abb. 6.19: IR-Spektren von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ (40% H_2O) im Bereich von 1000 bis 400 cm^{-1} . (R = Librationen der Kristallwassermoleküle) (RT: ---- und -180°C : —).

Tab. 6.14: Zuordnung der Wasserstreckschwingungs- und Deformationsbanden [cm^{-1}] für $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus den IR-Spektren ($-175\text{ }^\circ\text{C}$) (s. Abb. 6.17).

$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Isotopen- verschiebung	Zuordnung
3403	3405		$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$
3321	-		$\nu?$
3245	3236		$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$
-	3170		$\nu?$
2515	2519 ^b	1,35	ν_{HDO}
2467	-	1,35	$\nu?$
2427	2424 ^b	1,33/1,34	ν_{HDO}
-	2378 ^b	1,33	$\nu?$
-	2318	-	$\nu?$
2147	2132		Oberton
1665	1650		$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$
1467	1459 ^c		δ_{HDO}
1449	^a		δ_{DHO}
-	1225 ^c		$\delta_{\text{D}_2\text{O}}$
1217	1209 ^c		$\delta_{\text{D}_2\text{O}}$

^a Banden nicht getrennt aufzulösen

^b Banden auch im Raman-Spektrum Abb. 6.20 zu beobachten

^c aus dem Spektrum von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ $\nu?$ Banden unbekannter Zuordnung

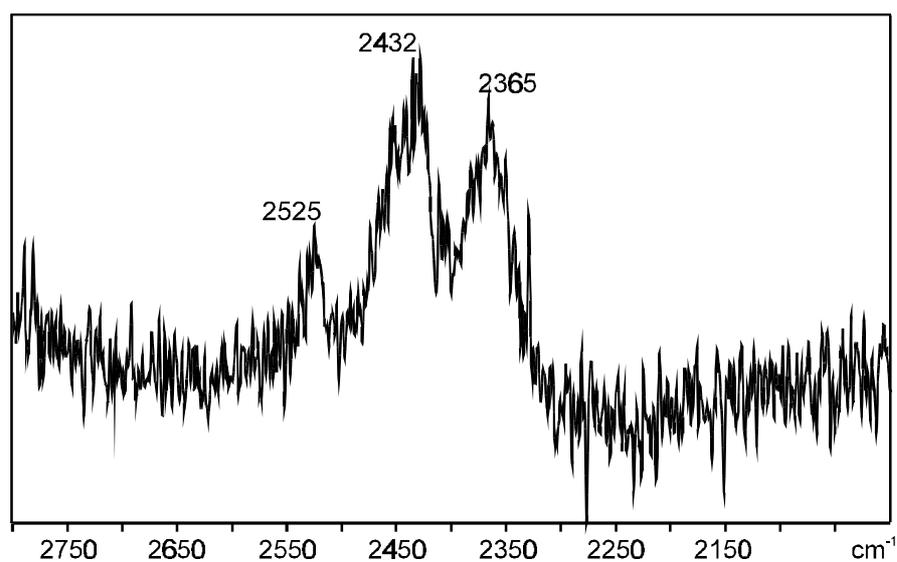


Abb. 6.20: Raman-Spektrum von mit 10% D_2O angereicherten Proben von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Bereich von 2000 bis 2800 cm^{-1} (Anregungswellenlänge $\lambda = 1064\text{ nm}$).

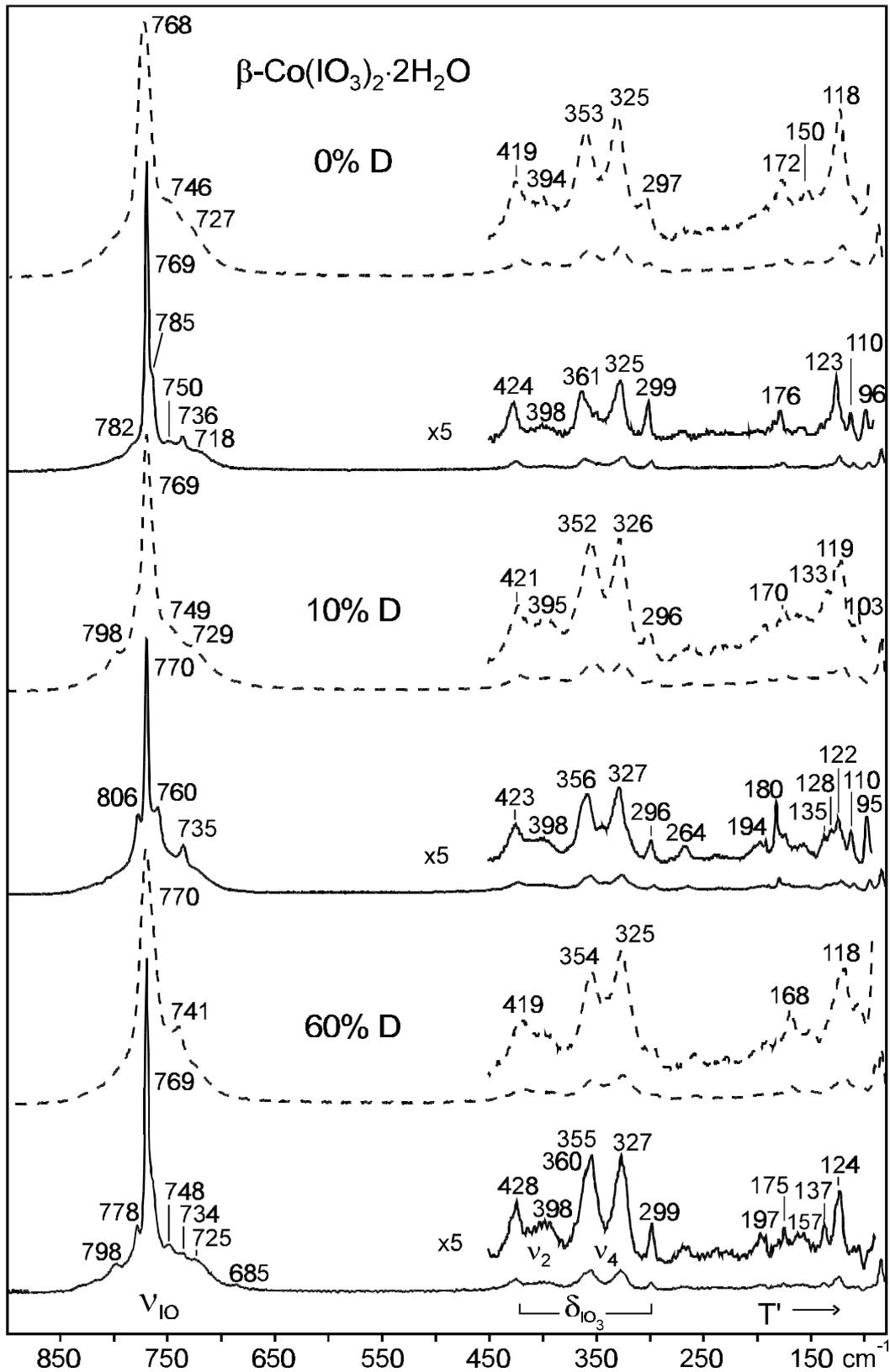


Abb. 6.21: Raman-Spektren von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / 10\% \text{D}_2\text{O}$ und $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ (40% H_2O) im Bereich von 900 bis 80 cm^{-1} (Anregungswellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$) (RT: ---- und $-180 \text{ }^\circ\text{C}$: —).

In den IR-Spektren von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fehlt sowohl die Bande bei 3321 cm^{-1} als auch die Bande bei 2467 cm^{-1} . Dafür werden Banden bei 3170 , 2378 und 2318 cm^{-1} beobachtet, die im IR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nicht vorhanden sind. In Tab. 6.14 sind die Banden und die Isotopenverschiebungen für $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aufgeführt und in Abb. 6.20 ist der HDO-Streckschwingungsbereich aus Raman-Messungen wiedergegeben. Von der Nickel- zur Cobaltverbindung sind nur diese zusätzlichen Banden, unbekannter Zuordnung, um 89 cm^{-1} (für die HDO-Moden; von 2467 nach 2378 cm^{-1}) und um 151 cm^{-1} (für die H_2O -Moden; von 3321 nach 3164 cm^{-1}) verschoben.

Weiterhin auffällig ist die schwache Bande bei 1225 cm^{-1} für $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$, die von Intensität und Lage nur als zweite $\delta_{\text{D}_2\text{O}}$ -Deformationsschwingung zu deuten ist, die es in dieser Verbindung in der Annahme einer isotype Struktur aber nicht geben sollte und bei $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auch nicht beobachtet wird.

Tab. 6.15: Gegenüberstellung der nach Mikenda [15] bzw. Lutz et al. [18] aus den Wellenzahlen [cm^{-1}] (IR-Daten, $-180\text{ }^\circ\text{C}$) der ungekoppelten OD-Streckschwingungen (isotopenverdünnter Präparate) von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berechneten (calc.) und röntgenographisch bzw. mittels Neutronendaten für $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11] ($-269\text{ }^\circ\text{C}$) bestimmten (exp.) Abstände $r_{\text{O}\cdots\text{O}}$, $r_{\text{O}\cdots\text{H}}$ und $r_{\text{H}\cdots\text{O}}$ [pm].

	$\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
	ν_{OD} ($-180\text{ }^\circ\text{C}$)	ν_{OD} ($25\text{ }^\circ\text{C}$)	$r_{\text{O}\cdots\text{O}}$ (calc.) [15]	$r_{\text{H}\cdots\text{O}}$ (calc.) [15]	$r_{\text{O}\cdots\text{H}}$ (calc.) [18]	$r_{\text{O}\cdots\text{O}}$ (exp.)	$r_{\text{H}\cdots\text{O}}$ (exp.) [11]	$r_{\text{O}\cdots\text{H}}$ (exp.)
$\text{H}_2\text{O}(\text{I}) / \text{H}(1)$	2519	2525	285,6	190,8	96,18	297(2)	202(2)	95(2)
$\text{H}_2\text{O}(\text{I}) / \text{H}(2)$	2424	2433	273,9	178,5	97,29	265(2)	168(2)	97(2)
zusätzliche Bande	2378	2390	269,6	173,8	97,83			

Wenn die Ursache für die zusätzliche Bande bei 3170 cm^{-1} für $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. 3321 cm^{-1} für $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die Fehlordnung eines Wasserstoffatoms, mit einer neuen mittelstarken Wasserstoffbrücke ist, so ist es sinnvoll die Abweichung der zusätzlichen Bande von der H_2O -Streckschwingung, der mittelstarken H-Brücken, zu betrachten. Die Differenzen dafür sind in Tab. 6.16 aufgeführt. Daraus ist zu erkennen, daß alle drei Banden

für Ni(IO₃)₂·2H₂O gegenüber β -Co(IO₃)₂·2H₂O um einen Betrag in gleicher Größenordnung nur mit entgegengesetztem Vorzeichen abweichen

Tab. 6.16: Verschiebung der dritten zusätzlichen Kristallwasserbande bezogen auf die mittelstark Wasserstoffbrücken gebundene $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ bei 3236, ν_{OD} bei 2424 und entkoppelte ν_{OH} bei 3261 cm⁻¹ aus Abb. 6.18 verglichen mit den gleichen Banden von Ni(IO₃)₂·2H₂O [cm⁻¹].

	$\Delta \nu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Delta \nu_{\text{OD}}$	$\Delta \nu_{\text{OH}}$
Ni(IO ₃) ₂ ·2H ₂ O	+76	+40	+60
β -Co(IO ₃) ₂ ·2H ₂ O	-66	-46	-71

6.4.3.3 Librationen

Analog der vorgehensweise in Kap. 6.2.2 werden die Librationen in Tab. 6.17 denen von Ni(IO₃)₂·2H₂O gegenübergestellt. Für ein Kristallwassermolekül sind insgesamt drei Librationen zu erwarten.

Tab. 6.17: Librationen der Kristallwassermoleküle von β -Co(IO₃)₂·2H₂O und Ni(IO₃)₂·2H₂O aus IR-Spektren bei -180 °C [cm⁻¹] (s. Abb. 6.19). In Klammern sind die Isotopenverschiebungen angegeben.

Ni(IO ₃) ₂ ·2H ₂ O			β -Co(IO ₃) ₂ ·2H ₂ O		
R _{H₂O}	R _{HDO}	R _{D₂O}	R _{H₂O}	R _{HDO}	R _{D₂O}
700	563 (1,24)	528 (1,33)	667	557 (1,20)	495 (1,35)
			605		
515		^a	506		^a
491		360 (1,36)	489		

^a verdeckt durch die IO₃⁻-Deformationsschwingungen

Im IR-Spektrum von β -Co(IO₃)₂·2D₂O sind die Banden bei 574 und 609 cm⁻¹ nicht eindeutig zuzuordnen. Wenn es sich bei diesen Banden um Librationen handelt, so werden die Moden der nichtdeuterierten Verbindung (etwa bei 750 und 795 cm⁻¹) durch die intensiven IO-Streckschwingungen vollständig verdeckt. Daraus folgt, daß mindestens zwei

unterschiedliche Kristallwassermoleküle vorhanden sind. Im Spektrum von $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist analog dazu eine Bande bei 584 cm^{-1} unklar. Sowohl im IR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als auch von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gibt es Schwingungen im Librationsbereich, die ein zweites unabhängiges Kristallwassermolekül vermuten lassen.

6.4.3.4 Schwingungen der Iodationen

Vergleicht man die Raman-Spektren von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit denen von $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, so ergibt sich daraus, daß sowohl in Intensität als auch in Lage der Banden einige Abweichungen zu beobachten sind. Speziell im IO-Streckschwingungsbereich sind für $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mehr Moden zu sehen, die auch bei tiefer Temperatur nicht getrennt aufgelöst werden können. Analog den Verbindungen $M(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mit $M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$) (Kap.6.2) ist für $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ein kleinerer Mittelwert der Raman-aktiven IO-Streckschwingungen zu beobachten, als bei $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (s. Tab. 6.18 und Abb. 6.21), dessen Mittelwert dem Mittelwert aller Iodate zweiwertiger Metalle entspricht (770 cm^{-1}) (s. Kap. 3.5). Dies bestätigt die bei den Vierhydraten beobachtete Eigenschaft, wonach die M-O-IO₂-Bindung bei der Cobalt-Verbindung einen kovalenteren Charakter als die der Nickelverbindung hat.

Tab. 6.18: Gegenüberstellung der Mittelwerte für die Raman-aktiven Streckschwingungen von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gegenüber $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [cm^{-1}].

	Raumtemperatur		-180 °C	
	$M = \text{Ni}$	$M = \text{Co}$	$M = \text{Ni}$	$M = \text{Co}$
$M(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	770	747	770	751
$M(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	772	756	779	760

6.4.4 Diskussion

Alle Synthesen von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ führen bislang zu Präparaten die nicht phasenrein sind. Eine im geringen Umfang vollständig Entwässerung zu $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ wird stets beobachtet. Dies zeigen sowohl die röntgenographischen, als auch die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen unabhängig von den verschiedenen Synthesebedingungen. Der Grad der Dehydratisierung wird wesentlich von den Bedingungen der Präparation und

dem Alter der Präparate bestimmt. Im Gegensatz zu $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das im Phasensystem der Nickeliodate das stabilste Hydrat ist, ist $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ohne Zweifel metastabil. Die langsame selbstablaufende Entwässerung von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zum $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ ist jedoch nicht an einer Farbveränderung zu erkennen. Dies erklärt, warum lange Zeit für die Cobaltiodate nur von einem Dihydrat berichtet wurde. In den Raman-Heizmessungen (Kap. 6.2.3, Abb. 6.11) von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist die Bildung von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erst gar nicht zu beobachten.

In den IR-Spektren sind im Bereich der H_2O -Streckschwingungen zusätzliche Banden zu beobachten, die analog auch für teildeuterierte Proben zu messen sind. Auch im isotypen $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind zusätzliche Banden zu finden, aber bei deutlich höheren Wellenzahlen. Für das Auftreten dieser Banden, die nicht eindeutig zugeordnet werden können, gibt es verschiedene Erklärungen, die nachfolgenden für beide Verbindungen zusammen diskutiert werden:

- Im Gegensatz zur Strukturlösung könnten nicht nur ein unabhängiges Kristallwassermolekül, mit asymmetrisch gebundenen Wasserstoffatomen, sondern zwei kristallographisch unabhängige vorhanden sein. Damit wären vier H_2O -Streckschwingungen zu erwarten, von denen zwei bei ungefähr gleicher Energie liegen. Von den sechs zu erwartenden Librationen sind für $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vier und für $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fünf zu beobachten. Diese These widerspricht aber eindeutig den zwei Strukturlösungen für $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die unzweifelhaft miteinander übereinstimmen [11] [14]. Außerdem sind $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach dieser Annahme nicht mehr isotyp.
- Beim $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ könnte die Bande bei 3321 cm^{-1} als Fermiresonanz des Obertons der H_2O -Deformationsschwingung gedeutet werden [47]. Diese Annahme kann aber nicht das Auftreten der Bande für die teildeuterierten Präparate bei 2467 cm^{-1} erklären. Für die zusätzlichen Banden von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist dieses ebenfalls keine Erklärung.
- Beim Auftreten zusätzlicher Banden sind immer Verunreinigungen mit anderen Phasen zu prüfen. Die wasserfreie Phase des $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ enthält selbst keine Schwingungen oberhalb von 1000 cm^{-1} und sollte daher keinen Einfluß auf diese zusätzliche Bande haben. Beim $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kommt hier nur $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Frage. Für $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das isotyp zum $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist, $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu berücksichtigen. Mit Hilfe von Röntgen-Pulver-

aufnahmen wurde jedes Präparat sowohl von Ni(IO₃)₂·2H₂O als auch von β -Co(IO₃)₂·2H₂O auf Phasenreinheit überprüft und nur Proben, die phasenrein waren, für die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen verwendet. Überprüft man anhand der Schwingungsspektren, ob unerwünschte Hydrat-Phasen vorliegen können, so ergibt sich für Ni(IO₃)₂·2H₂O, daß gegen eine Verunreinigung mit β -Ni(IO₃)₂·4H₂O das Fehlen der intensiven H₂O-Streckschwingungsbande bei 3176 cm⁻¹ spricht. Auch einer Kontaminierung mit α -Ni(IO₃)₂·4H₂O ist auszuschließen, da α -Ni(IO₃)₂·4H₂O keine Bande bei 3320 cm⁻¹ hat. Außerdem ist α -Ni(IO₃)₂·4H₂O bei den Präparationsbedingungen von Ni(IO₃)₂·2H₂O eindeutig nicht stabil.

Für β -Co(IO₃)₂·2H₂O können die Phasen von α -Co(IO₃)₂·2H₂O und Co(IO₃)₂·H₂O ebenfalls eindeutig ausgeschlossen werden. Co(IO₃)₂·H₂O hat als intensivste H₂O-Streckschwingung eine Bande bei 3056 cm⁻¹ bzw. 2302 cm⁻¹, und α -Co(IO₃)₂·2H₂O bei 3300 und 3068 cm⁻¹, die in den Spektren von β -Co(IO₃)₂·2H₂O nicht auftreten. Lediglich eine geringe Verunreinigung mit Co(IO₃)₂·4H₂O ist möglich, da es hier mehrere Banden gibt, die mit den Banden von β -Co(IO₃)₂·2H₂O oder den als zusätzlich bezeichneten Banden Übereinstimmungen zeigen. Zusätzlich erschwert wird dieser Ausschluß von der geringen Verunreinigung mit Co(IO₃)₂, dessen zusätzliche Banden im Raman-Spektrum nahezu die gleiche Lage und Intensität haben, wie die Banden von Co(IO₃)₂·4H₂O (s. Spektren Abb. 6.9, 6.10 und 6.28). Im Raman-Spektrum sind lediglich für die volldeuterierten Hydrate die Unterschiede so deutlich, das ein Phasengemisch mit Co(IO₃)₂·4D₂O auszuschließen ist. Daraus folgt, daß die drei entkoppelten OH-Streckschwingungsbanden eindeutig zum β -Co(IO₃)₂·2H₂O zuzuordnen sind. Auch die Bande bei 2318 cm⁻¹ ist zweifelsfrei nicht in Spektren von Co(IO₃)₂·4H₂O vorhanden. Die Banden von teildeuterierten Präparaten bei 2443 und 2430 sollten sich deutlicher abheben gegenüber der Bande bei 2424 cm⁻¹ von β -Co(IO₃)₂·2H₂O. Eine Phasengemisch von β -Co(IO₃)₂·2H₂O mit anderen Cobaltiodat-Hydratphasen ist daher als Erklärung der zusätzlichen Banden auszuschließen.

- Aus den IR-Spektren kann für die Kristallwassermoleküle eine statistische Fehlordnung als sehr wahrscheinlich angenommen werden, die durch die schwache zweite Wasserstoffbrücke (IR-Bande bei 3405 cm⁻¹) begünstigt wird. Diese Fehlordnung ist weder aus Neutronenpulverdaten noch aus Röntgeneinkristalluntersuchungen zu finden und wurden

deshalb für die Nickel-Verbindung weder von Elemans et al. [11] noch Abrahams et al. [14] berichtet. Diese Fehlordnung ist den IR-Spektren nur deshalb zu entnehmen, weil sich für die sonst isotypen Verbindungen unterschiedlich starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Eine Temperaturabhängigkeit im Bereich von -180 bis 25 °C ist nicht zu beobachten, da die Bandenintensität über diesen Bereich kontinuierlich bei etwa 10 % für Ni(IO₃)₂·2H₂O und etwa 25 % für β -Co(IO₃)₂·2H₂O (bezogen auf die Intensität der Bande der mittelstarken Wasserstoffbrücke) bleibt. Ob die Fehlordnung nur das Wasserstoffatom der mittelstarken H-Brücke oder möglicherweise das gesamte Wassermolekül betrifft, ist nur durch Neutronen-Einkristallstrukturanalysen beider Verbindungen unter Berücksichtigung der genauen Wasserstoffpositionen zu ermitteln. Inwieweit dieser Unterschied in der Umgebung für die thermisch geringere Stabilität der Cobaltverbindung verantwortlich ist, muß weiter untersucht werden.

6.5 Co(IO₃)₂·H₂O und 2Co(IO₃)₂·3H₂O

Präparationen der Cobaltiodate ergeben häufig Fällungen verschiedener Phasen, die meistens schon optisch anhand der verschiedenen Farbtöne (rot oder violette) manuell getrennt werden können. Bei den Versuchen ein Ni(IO₃)₂·10H₂O analoges Co(IO₃)₂·10H₂O zu erhalten, wurde eine neue Cobaltphase (vermutlich 2Co(IO₃)₂·3H₂O, deren Wassergehalt nicht eindeutig bestimmbar ist; siehe thermoanalytische Untersuchungen) dargestellt. Als zweite neue Phase im Cobaltsystem konnte Co(IO₃)₂·H₂O charakterisiert werden.

6.5.1 Präparation

2Co(IO₃)₂·3H₂O wird aus Cobaltnitrat und Iodsäure jeweils in wäßriger Lösung (0,5 - 2 M) auf die gleiche Weise wie Ni(IO₃)₂·10H₂O erhalten (s. Kap. 5). Dabei ergibt sich 2Co(IO₃)₂·3H₂O als hellroter, feinpulvriger Niederschlag.

Rosafarbene Kristalle von Co(IO₃)₂·H₂O wurden bei Raumtemperatur aus oben genannten Lösungen präpariert, indem die Lösungen getrennt in Probengläschen gefüllt und diese zusammen in einem Becherglas langsam mit dest. Wasser überflutet wurden. Auf diese Weise sind Präparate von Co(IO₃)₂·H₂O mit 10 % D₂O im Kristallwasser erhalten worden. Die Kristalle des Co(IO₃)₂·H₂O sind in Farbe und Beschaffenheit denen von α-Co(IO₃)₂·2H₂O sehr ähnlich.

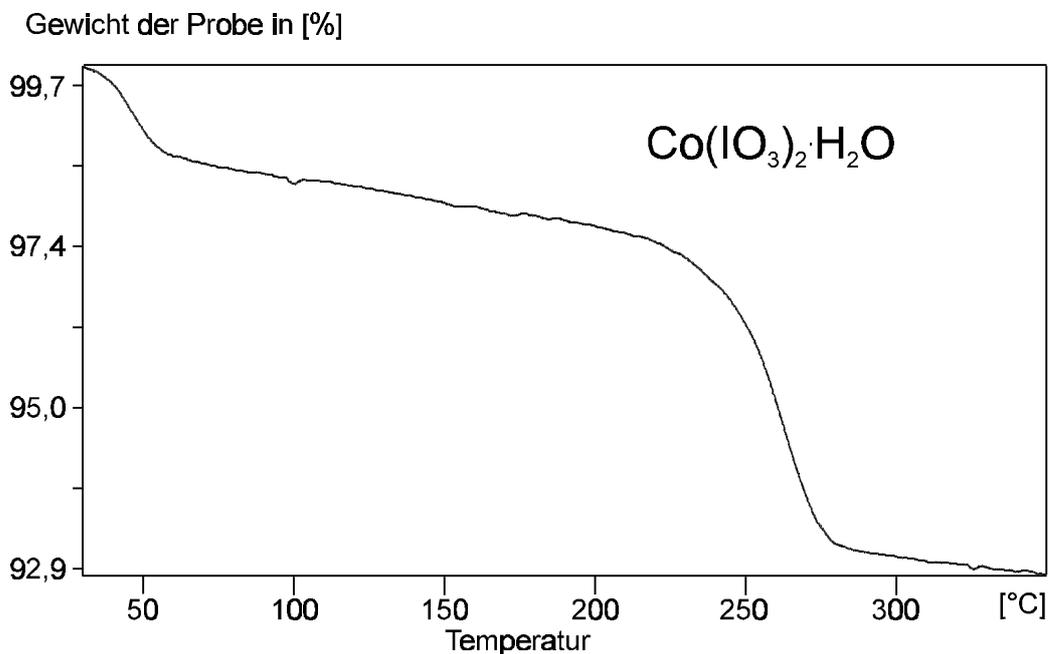
6.5.2 Thermoanalytische Untersuchungen

In Abb. 6.22 und 6.23 sind die TG- sowie die DSC-Meßkurven für 2Co(IO₃)₂·3H₂O dargestellt. Die Auswertung der TG-Kurve ist in Tab. 6.19 wiedergegeben. Aus der thermogravimetrischen Messung ist zu entnehmen, daß die Entwässerung von 2Co(IO₃)₂·3H₂O in zwei Stufen verläuft. Die erste Stufe setzt unmittelbar am Anfang der Messung ein, da die Meßzelle aus meßtechnischen Gründen auf 28 bis 30 °C vortemperiert ist und die Probe vor der Messung auf Grund der empfindlichen Waage erst bis zu 5 Minuten auspendeln muß. Dadurch ist der Wassergehalt der Ausgangsverbindung bislang nicht exakt zu bestimmen. Für die Verbindung ist ein Anteil von mindestens 1,5 Mol Kristallwasser anzunehmen. Dabei wird zwar in der ersten Stufe ein zu geringer Wert ermittelt, aber integriert man über beide Entwässerungsstufen, so ergibt sich ein Massenverlust, der geringfügig größer als 1,5 Anteile Wasser ist (s. Tab. 6.19).

Tab. 6.19: Auswertung der thermogravimetrischen Messung aus Abb. 6.22.

	Wasserabgabe			erhaltene Phase	Umwandlungs- temperatur [°C]
	gemessen [%]	theoret. [%]	Anzahl [mol]		
1. Stufe	1,11	2,07	0,5	Co(IO ₃) ₂ ·H ₂ O	~ 30
2. Stufe	4,12	4,13	1	Co(IO ₃) ₂	246
Insgesamt	6,96	6,20	1,5	Co(IO ₃) ₂	

Aus der DSC-Kurve ist die Entwässerung bei 30 °C nicht zu erkennen, obwohl die Messung bei +10 °C gestartet wurde (Aufheizrate bei allen TG- und DSC-Messungen 10 °C/min). Dies läßt ebenfalls auf eine metastabile Verbindung schließen, bei deren Zerfall nur eine geringe Energiemenge benötigt. Nur zwei schwache endotherme Effekte mit großer Breite bei etwa 90 und 150 °C lassen erkennen, daß die Probe einen kleinen Energiebetrag aufnimmt.

**Abb. 6.22:** Thermogravimetrische Messung von Co(IO₃)₂·H₂O im Temperaturbereich von 30 bis 350 °C.

Die Entwässerung des Monohydrates zu wasserfreiem Co(IO₃)₂ ergibt sich aus DSC- und TG-Messungen übereinstimmend bei 246 °C (Onset-Temperatur). Damit hat Co(IO₃)₂·H₂O die höchste Entwässerungstemperatur aller in dieser Arbeit untersuchten Übergangsmetall-iodat-Hydrate.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit thermoanalytischen Untersuchungen von Maneva et al. [85], so wird dort ausgehend von Co(IO₃)₂·4H₂O von metastabilen Zwischenstufen mit der Zusammensetzung Co(IO₃)₂·2,5H₂O und Co(IO₃)₂·H₂O berichtet, die als nicht isolierbar bezeichnet werden. Die Umwandlungstemperatur von Co(IO₃)₂·H₂O zu Co(IO₃)₂ (220 °C) entsprechen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Versuchsbedingungen den hier gefundenen Daten.

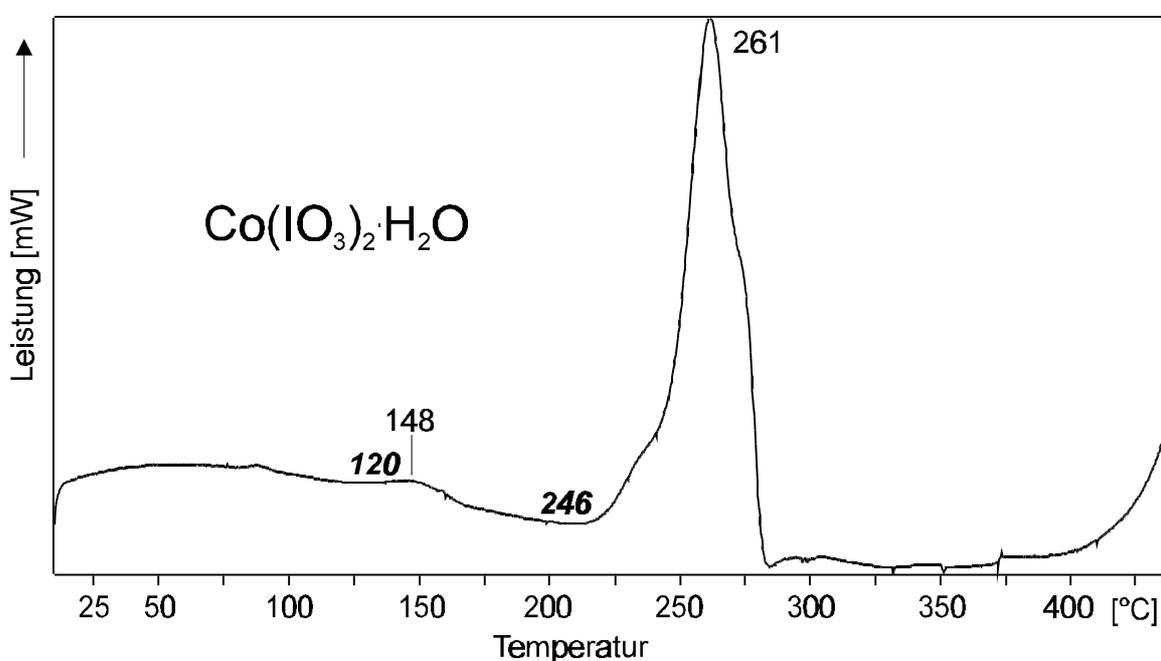


Abb. 6.23: DSC-Kurve von Co(IO₃)₂·H₂O im Temperaturbereich von 10 bis 450 °C. In Fettschrift sind die Umwandlungstemperaturen (Onset) angegeben.

6.5.3 Röntgenographische Untersuchungen

Für die röntgenographische Charakterisierung wurden Pulverdiffraktogramme am Siemens D5000 Diffraktometer aufgenommen, die in Abb. 6.24 wiedergegeben sind. Die Messung erfolgte bei -50 °C im Markröhrchen in einem 2 θ -Bereich von 5,0 - 79,9° mit einer Schrittweite von 0,015°. Die erhaltenen Daten konnten mit dem Programm VISUAL XPOW [24] in einer orthorhombischen Metrik mit einer innen-zentrierten Elementarzelle indiziert werden

(s. Tab. 6.20). Nur der Reflex Nummer 8 konnte nicht angepasst werden, da dieser Reflex auf geringe Spuren von Co(IO₃)₂, das bei diesem Wert seinen stärksten Reflex hat, zurückzuführen ist. Eine Liste der indizierten Reflexe ist im Anhang Tab. 6.20a wiedergegeben.

Tab. 6.20: Gitterkonstanten von Co(IO₃)₂·H₂O (Kristallsystem / Bravaisgitter: orthorhombisch I) (s. auch Tab. 6.20 a im Anhang).

$$a = 827,18 (6) \text{ pm} \quad b = 1104,52 (8) \text{ pm} \quad c = 772,26 (4) \text{ pm}$$

$$\text{Zellvolumen} = 705,56 (6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

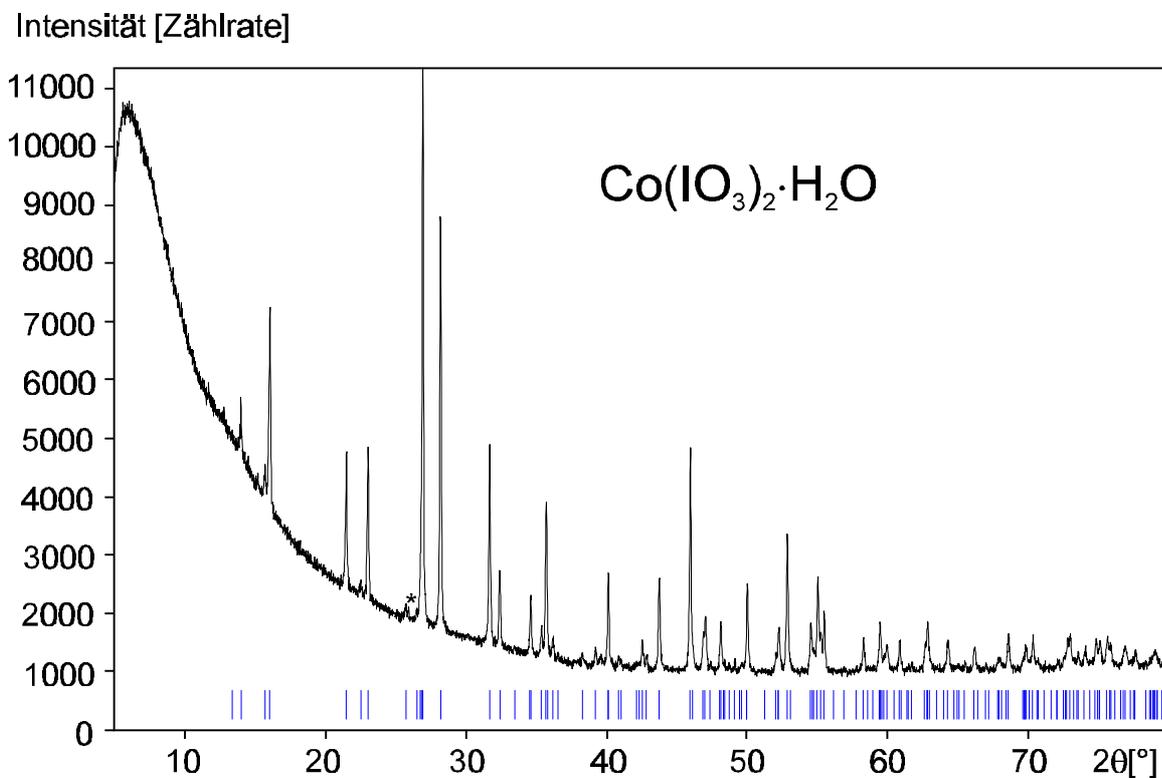


Abb. 6.24: Röntgenpulver-Diffraktogramm von Co(IO₃)₂·H₂O bei -50 °C im Markröhrchen aufgenommen. Mit Sternchen ist ein Reflex von Co(IO₃)₂ bezeichnet.

6.5.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

6.5.4.1 Schwingungen der Kristallwassermoleküle

Im Bereich der ν_{OD} -Streckschwingungen sind in Abb. 6.25 zwei Banden bei 2302 und 2248 cm^{-1} zu erkennen, die aufgrund ihrer Lage auf starke Wasserstoffbrücken zurückzuführen sind. Im Vergleich dazu liegen bei Be(IO₃)₂·4H₂O [35], das durch seinen starken synergetischen Effekts ebenfalls über starke Wasserstoffbrücken verfügt, die ν_{OD} im Bereich von 2074 bis 2349 cm^{-1} (s. Tab. 6.21). Auch im 3Cu(IO₃)₂·2H₂O werden starke Wasserstoffbrücken gemessen (H₂O-Streckschwingungen im Bereich von 2940 cm^{-1}) [99]. Allerdings scheiterte bislang jeder Versuch, teildeuterierte Präparate herzustellen, so daß keine weiteren Informationen zum Charakter dieser Wasserstoffbrücken erhalten wurden [100].

Die ν_{OD} -Schwingungen isotopenverdünnter Proben von Co(IO₃)₂·H₂O sind in den Raman-Spektren auch bei tiefer Temperatur nicht zu beobachten. Aus dem Vergleich der Raman- und IR-Spektren ergeben sich drei Librationen der Kristallwassermoleküle bei 831, 674 und 641 cm^{-1} (s. Abb. 6.26 und 6.27).

Tab. 6.21: Isotopenverschiebung der Streckschwingungsfrequenzen aus den IR-Spektren von Co(IO₃)₂·H₂O, Be(IO₃)₂·4H₂O [35] und deren teildeuterierten Verbindungen [cm^{-1}].

	ν_{OH}	ν_{OD}	ν_{OH} / ν_{OD}
Co(IO ₃) ₂ ·H ₂ O	3056	2302	1,328
	2933	2248	1,305
Be(IO ₃) ₂ ·4H ₂ O	3118	2349	1,327
	2940	2244	1,310
	2940	2206	1,333
	2735	2074	1,319

6.5.4.2 Schwingungen der Iodationen

In Tab. 6.22 sind die Streck- und Deformationsschwingungen der Iodationen aus den IR- und Raman-Spektren aufgeführt. Für Co(IO₃)₂·H₂O unterscheiden sich die Lagen der Iodat-Banden ν_{1-4} aus den IR-Spektren gegenüber denen aus Raman-Spektren sehr wenig. Dies

läßt darauf schließen, daß kein Alternativverbot für die Schwingungsauswahl gilt. Es werden sieben Iodat-Streckschwingungen und ebenfalls sieben Deformationsschwingungen gefunden, was auf mindestens zwei kristallographisch unabhängige Iodatgruppen rückschließen läßt. Die beiden Schwingungen bei 787 und 736 cm⁻¹ im IR-Spektrum sind vermutlich Obertöne von Iodat-Deformationsschwingungen (oder Kombinationschwingungen).

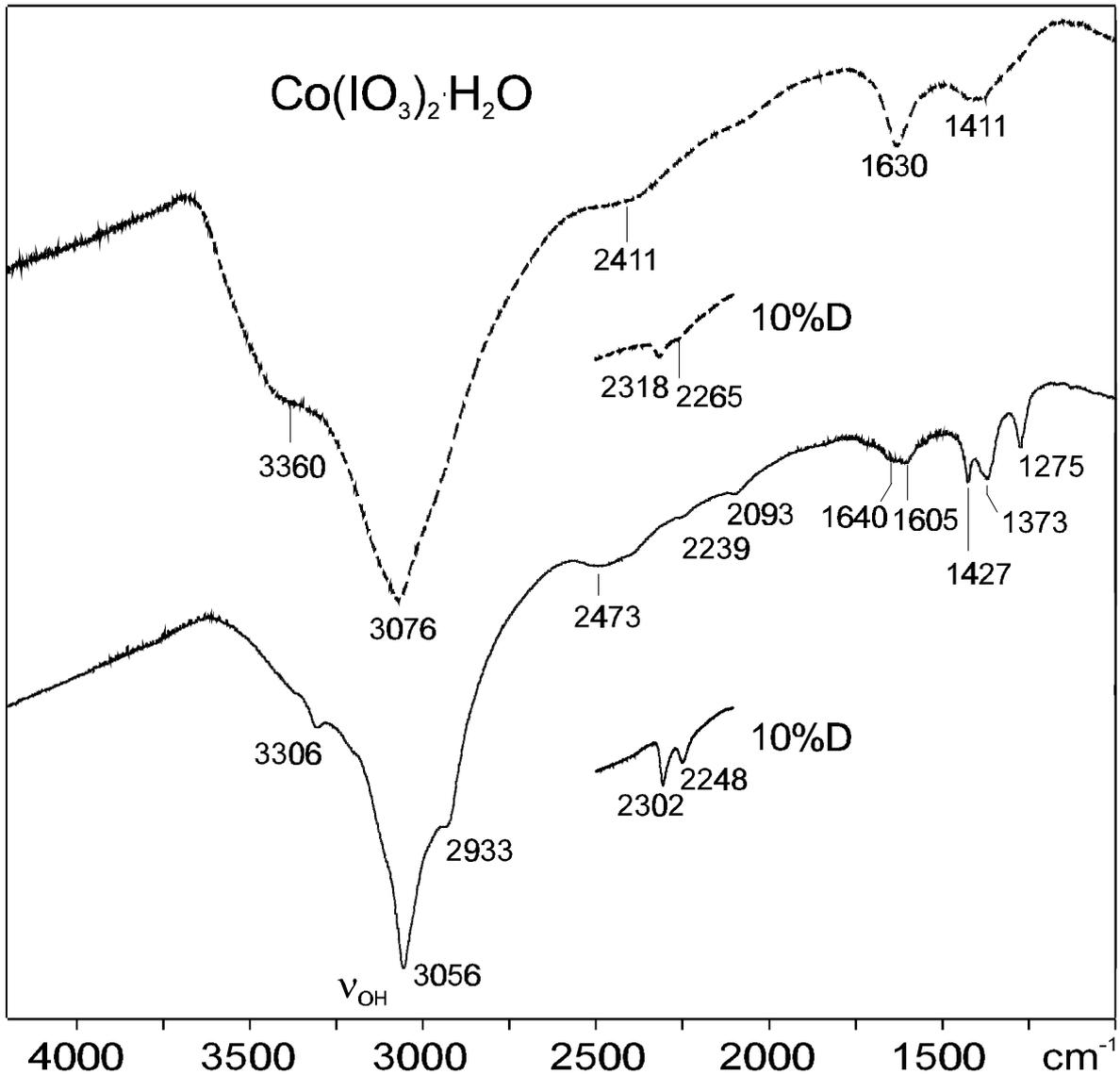


Abb. 6.25: IR-Spektren von Co(IO₃)₂·H₂O im Bereich von 4200 bis 1000 cm⁻¹ (RT: ---- und -180 °C: —). Die Ausschnitte von 2600 bis 2100 cm⁻¹ zeigen die OD-Streckschwingungen von mit 10% D₂O angereicherten Proben von Co(IO₃)₂·H₂O.

Vergleichbar mit α -Co(IO₃)₂·2H₂O zeigt auch Co(IO₃)₂·H₂O Obertöne oder Kombinations-schwingungen, die aber im Gegensatz zu α -Co(IO₃)₂·2H₂O nur im Tieftemperaturspektrum deutlich zu beobachten sind. Die Obertöne sind bei 1275, 1373, 1427, 2093, 2239 cm⁻¹ und eine sehr breite Bande bei 2473 cm⁻¹, wobei die drei zuerstgenannten Banden für Obertöne sehr intensiv sind.

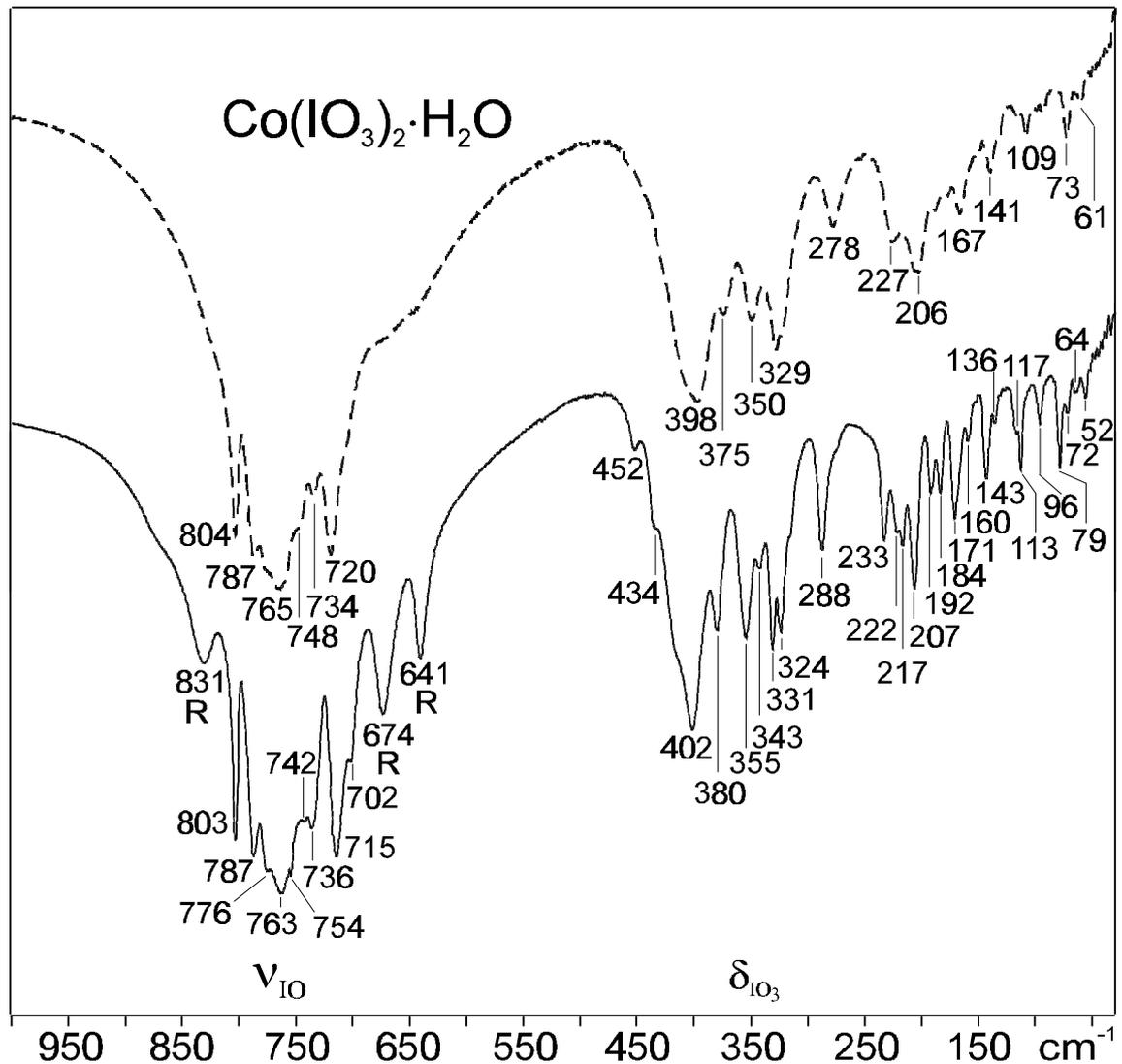


Abb. 6.26: IR-Spektren von Co(IO₃)₂·H₂O im Bereich von 1000 bis 50 cm⁻¹ (RT: ---- und - 180 °C: —). Mit R sind die Librationen der Wassermoleküle bezeichnet.

Tab. 6.22: Zuordnung der Iodat-Streckschwingungsbanden und -Deformationsbanden von Co(IO₃)₂·H₂O aus IR- und Raman-Untersuchungen (s. Abb. 6.26 und 6.27) [cm⁻¹].

Raman	IR	Zuordnung
803	803	$\nu_{\text{I-O}}$
-	787	Oberton (402; A = 17)
775	776	$\nu_{\text{I-O}}$
^a	763	$\nu_{\text{I-O}}$
756	754	$\nu_{\text{I-O}}, \nu_1$
742	742	$\nu_{\text{I-O}}$
-	736	Oberton (375; A = 14)
716	715	$\nu_{\text{I-O}}$
702	702	$\nu_{\text{I-O}}$
450	452	$\delta_{\text{IO}_3^-}$
402	434 ^b	$\delta_{\text{IO}_3^-}$
395	410	$\delta_{\text{IO}_3^-}$
375	380	$\delta_{\text{IO}_3^-}$
350	355	$\delta_{\text{IO}_3^-}$
338	343/ 331	$\delta_{\text{IO}_3^-}$
^b	324	$\delta_{\text{IO}_3^-}$

A Anharmonizität bei Obertönen in [cm⁻¹]

^a zwischen den intensiven Banden bei 775 und 756 cm⁻¹ nicht einzeln differenzierbar

^b Schulter

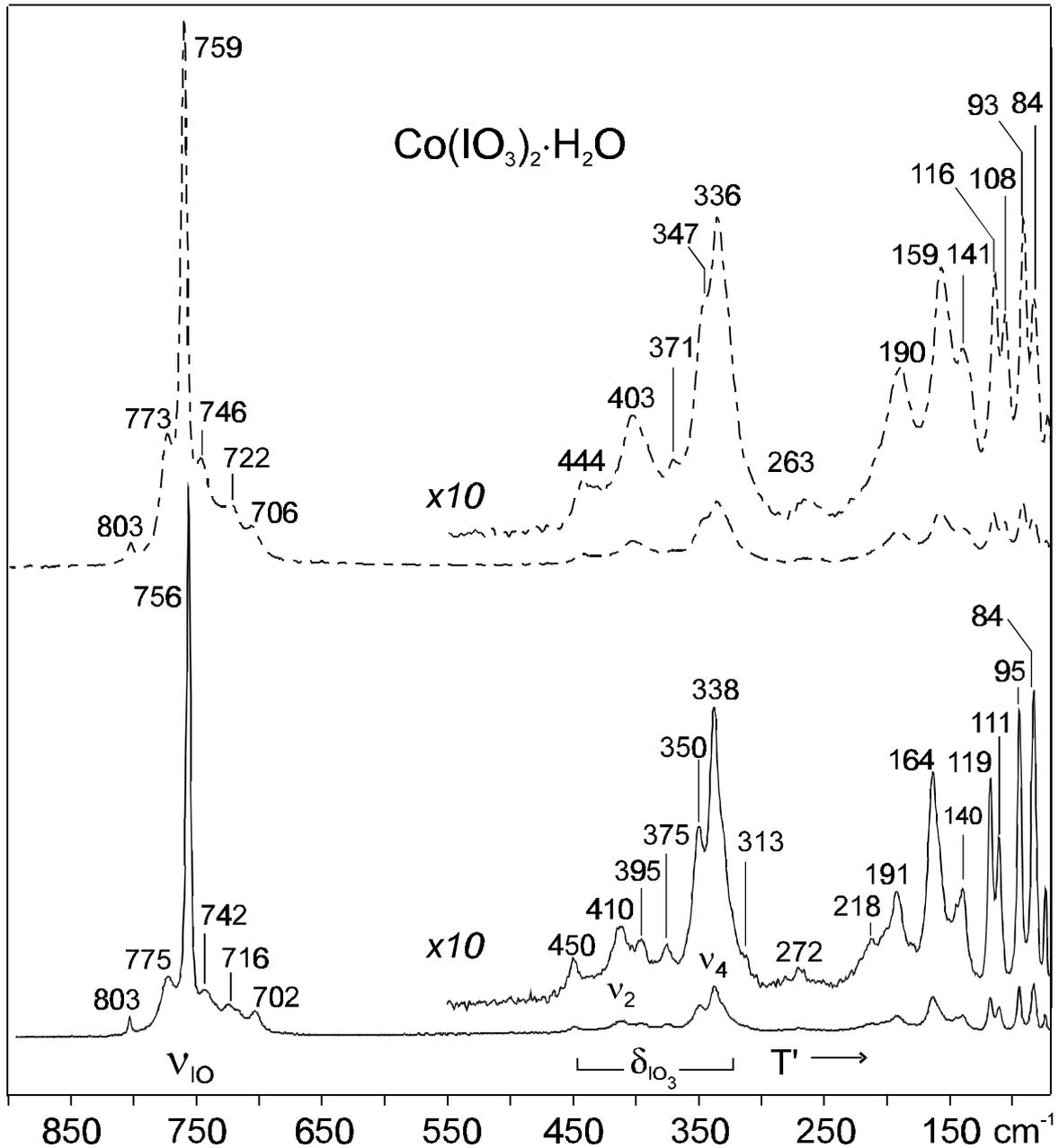


Abb. 6.27: Raman-Spektren von Co(IO₃)₂·H₂O im Bereich von 900 bis 80 cm⁻¹ (Anregungswellenlänge λ = 1064 nm) (RT: ---- und -180 °C: —).

6.5.5 Diskussion

Inwieweit 2Co(IO₃)₂·3H₂O einem vermuteten 2Co(IO₃)₂·5H₂O [85] entspricht, kann nicht abschließend geklärt werden. Aber das von Maneva et al. [85] vermutete Monohydrat ist eindeutig nachgewiesen. Die Indizierung der Röntgenreflexe in einer innen-zentrierten Metrik ist für Übergangsmetalliodate ungewöhnlich und läßt eine grundlegend neue Struktur erwarten. Vermutlich handelte es sich bei Co(IO₃)₂·H₂O sogar um einen neuen

Strukturtyp für Übergangsmetalliodate. Hinweise auf Gemeinsamkeiten mit Ba(IO₃)₂·H₂O und Sr(IO₃)₂·H₂O, die beide in der monoklinen Raumgruppe I2/c (konventionelle Aufstellung in C2/c (Nr. 15)) kristallisieren und deren Kristallwassermoleküle schwache H-Brückenbindungen (ν_{OD} 2600 bis 2500 cm⁻¹) bilden [8, 10], sind nicht vorhanden. Co(IO₃)₂·H₂O kristallisiert wahrscheinlich in einer nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe, da das Alternativverbot offensichtlich nicht gilt und Banden, die als Obertöne (oder Kombinationstöne) gedeutet werden können, zu beobachten sind.

Im IR-Spektrum von Co(IO₃)₂·H₂O treten drei Librationen und zwei entkoppelte OD-Streckschwingungen auf, die auf ein kristallographisches Wassermolekül mit unterschiedlich starken Wasserstoffbrücken zurückzuführen sind. Es handelt sich um nahezu gleichstarke Wasserstoffbrücken wie sie im Be(IO₃)₂·4H₂O (Tab. 6.21) vorgefunden werden. Im Gegensatz zu Be(IO₃)₂·4H₂O können bei Co(IO₃)₂·H₂O die Wasserstoffbrücken nicht allein aufgrund des synergetischen Effektes so stark sein, da dieser Effekt von Cobalt viel kleiner als der von Beryllium ist (s. Kap. 6.2.1). Auch der Ionenradius ist für Co²⁺-Verbindungen deutlich größer als bei Beryllium-Verbindung (Co²⁺ KOZ 6 $r_{\text{low spin}}$ 65 pm bzw. $r_{\text{h. s.}}$ 74,5 pm; Be²⁺ 45 pm).

Da die Struktur bislang unbekannt ist, kann die Koordination des Cobaltatoms nur vermutet werden. Sollte es sich um eine oktaedrische Umgebung für das Cobaltion handeln, wie dies für Übergangsmetalle-Iodate am häufigsten vorzufinden ist, so ist Co(IO₃)₂·H₂O das erste dieser Iodate, das in der oktaedrischen Umgebung nur ein einziges Wassermolekül enthält, während alle anderen Iodate-Hydrate immer eine gerade Anzahl von Wassermolekülen in der oktaedrischen Umgebung des Kations aufweisen.

Allgemein gilt, daß die meisten Cobalt(II)-Komplexe oktaedrische oder tetraedrische high-spin-Komplexe sind, wobei oktaedrische Verbindung häufig rot sind, während tetraedrische dagegen blau sind [101]. Analog zu Co(IO₃)₂·4H₂O oder α -Co(IO₃)₂·2H₂O ist auch für Co(IO₃)₂·H₂O aufgrund der nahezu gleichen Farbe von einem Cobalt high-spin Komplex auszugehen, also eine Änderung der Ligandenfeldaufspaltung ebenfalls auszuschließen, wie dies zum Beispiel für die wasserfreien Nickeliodate beobachtet wird. Ein tetraedrisches Cobaltiodat-Hydrat ist bislang unbekannt. Die oben erwähnten Sr(IO₃)₂·H₂O und Ba(IO₃)₂·H₂O sind beide von einem Wassermolekül und 10 Iodat-Sauerstoffatomen koordiniert und haben eine unregelmäßige Umgebung.

6.6 Co(IO₃)₂

Die stabilste Verbindung der Cobaltiodate ist wasserfreies Co(IO₃)₂.

6.6.1 Präparation

Beim Erreichen der Siedetemperatur einer wässrigen Lösung von Cobaltnitrat mit Iodsäure fällt violette wasserfreie Co(IO₃)₂ aus. Während beim isostrukturellen β-Ni(IO₃)₂ die Zugabe von konz. Salpetersäure notwendig ist, wird Co(IO₃)₂ auch in schwach saurer Lösung (pH-Wert 5) erhalten. Selbst aus neutraler Lösung kann Co(IO₃)₂ dargestellt werden, jedoch nicht phasenrein. Nassau [10] gibt ein Verfahren zur Einkristallzucht von Co(IO₃)₂ an.

6.6.2 Röntgenographische Untersuchungen

Von Abrahams et al. [8] wurden die Verbindungen Co^{II}(IO₃)₂, β-Ni^{II}(IO₃)₂, Mn^{II}(IO₃)₂, Fe^{III}(IO₃)₃ und Cr^{III}(IO₃)₃ als isomorphe Familie bezeichnet, für die sie ein hexagonales Kristallsystem mit den nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen P6₃ (Nr. 173) oder P6₃22 (Nr. 182) vorgeschlagen. Diese Annahme wurde aus Röntgenpulver-Untersuchungen und aus Messungen der Frequenzverdoppelung abgeleitet. Die Strukturlösung von Liang [86] ordnet das Mg(IO₃)₂ ebenfalls zu diesen Verbindungen hinzu. Die Verbindungen sollen im α-LiIO₃ Strukturtyp (Raumgruppe P6₃) [102, 103] kristallisieren. Svensson et al. [13] zeigten durch eine Einkristall-Strukturanalyse, daß Co(IO₃)₂ in der trigonalen Raumgruppe P3 (Nr. 143) kristallisiert mit Gitterkonstanten $a = 1095,97(1)$ pm, $c = 507,74(1)$ pm ($Z = 4$). Weiterhin ergänzen Svensson et al., daß β-Sc(IO₃)₃ ebenfalls in P6₃, dagegen β-Ni(IO₃)₂ in P3 (nur die Angabe dieser Raumgruppe ohne weitere Hinweise zur Metrik), kristallisiert. Aufgrund der ungewöhnlichen Lageparameter in der Strukturlösung für Co(IO₃)₂, der in der Literatur [8, 13] wechselnden Zuordnung der Raumgruppen von β-Ni(IO₃)₂ und den unterschiedlich verfeinerten Elementarzelle („kleine“ Zelle mit $a \approx 515$ oder „große“ Zelle mit $a \approx 1090$ pm) von Co(IO₃)₂ und β-Ni(IO₃)₂ wurden die in Abb. 6.28 wiedergegebenen Röntgen-Diffraktogramme aufgenommen und der Versuch unternommen, eine Least-Square-Verfeinerung für Co(IO₃)₂ in einer hexagonalen, nichtzentrosymmetrischen Symmetrie vorzunehmen. Tab. 6.23 enthält die Vorschläge für Gitterkonstanten im Vergleich mit den Literaturwerten.

Tab. 6.23: Hexagonale bzw. monokline Gitterkonstanten Vorschläge [pm] der wasserfreien Iodate von Typ $M(\text{IO}_3)_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$) und $\alpha\text{-LiIO}_3$.

Verbindung	a	c	RG		
Co(IO ₃) ₂	1095,7(3)	507,6(2)		diese Arbeit ^{P*}	
Co(IO ₃) ₂	1095,97(1)	507,74(1)	P 3	[13] ^E	
Co(IO ₃) ₂	1095,6(4)	508,2(2)	P6 ₃	[8] ^P	
$\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$	540,1(1)	b = 515,0(1) $\beta = 119,82(2)^\circ$	539,2(1)	monoklin	diese Arbeit ^{P*}
$\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$	1078,3(3)	514,7(1)	P6 ₃	[8] ^P	
$\alpha\text{-LiIO}_3$	548,15	517,09	P6 ₃	[102, 103] ^E	
Mg(IO ₃) ₂	547,77	512,82	P6 ₃	[86] ^E	
Mg(IO ₃) ₂	1094,3(1)	516,3(1)	P6 ₃	[3] ^P	

^E = ermittelt aus einer Einkristallstrukturuntersuchung

^P = ermittelt aus Röntgenpulverdaten

* = s. Anhang Tab. 6.23a und 6.23c

Die von Abrahams et al. [8] für $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ aus Röntgenpulveruntersuchungen gefundene hexagonale Kristallsymmetrie kann nicht bestätigt werden. Aus den gemessenen Pulverdiffraktogrammen (Siemens D5000 bzw. Seifert MZ IV-Diffraktometer) ergeben sich zahlreiche Reflexpaare, deren Abstand in $[2\theta]$ zwischen 0,06 und 0,3 beträgt. Die Indizierung dieser Reflexe führt zu einer monoklinen Metrik mit den Gitterkonstanten $a = 540,1(1)$ pm, $b = 515,0(1)$ pm, $c = 539,2(1)$ pm und $\beta = 119,82(2)^\circ$. Die vorgeschlagene Elementarzelle für $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ weicht also nur gering von der regulären hexagonalen Symmetrie ab.

6.6.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Im allgemeinen Fall sind für Verbindungen des Typs Mg(IO₃)₂ (RG P6₃) ein kristallographisch unabhängiges Iodation mit der Symmetrie C₃ und ein zweiwertiges Metallatom ebenfalls auf einer dreizähligen Lage zu finden [86, 102]. Für das symmetrierniedrigte Co(IO₃)₂ werden zwei unabhängige Iodatgruppen mit C₃-Symmetrie und zwei weitere mit C₁-Symmetrie gefunden. Alle vier Iodationen zeigen in den Bindungswinkeln und -längen nur sehr geringe Abweichungen voneinander (maximale Differenz des größten und kleinsten

O-I-O-Bindungswinkels $2,1(6)^\circ$; größte Differenz der I-O-Bindungslängen $3(1)$ pm). Dies läßt vermuten, daß die Erniedrigung der Symmetrie nur geringe Auswirkungen hat, zumal die Raumgruppe P3 eine direkte Untergruppe der Raumgruppe P6₃ ist (Translationengleicher Übergang mit dem Index 2) und somit unter anderem die dreizählige Achse als gemeinsames Symmetrieelement beinhalten, die auch in der Symmetrie der freien Iodationen das höchste Symmetrieelement darstellt.

Intensität [Zählrate]

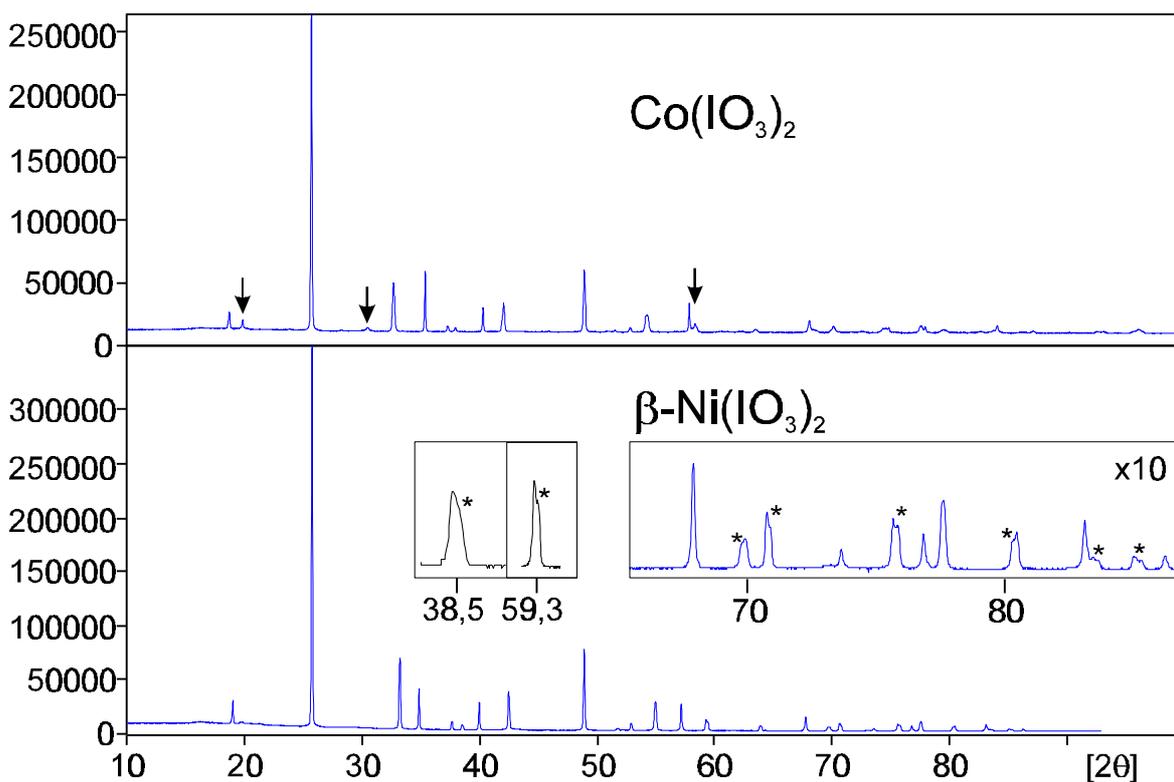


Abb. 6.28: Röntgenpulver-Diffraktogramme von Co(IO₃)₂ und β -Ni(IO₃)₂ bei RT aufgenommen. Die Pfeile im Diffraktogramm von Co(IO₃)₂ markieren Reflexe, die bei β -Ni(IO₃)₂ nicht zu beobachten sind. Die Sternchen in den Ausschnittsvergrößerungen von β -Ni(IO₃)₂ markieren Reflexe die sehr dicht beieinander liegen.

6.6.3.1 Schwingungsabzählung

Tab. 6.24: Faktorgruppenanalyse ($\vec{k} = 0$) von α -LiIO₃ (P6₃, Z = 2).

C ₆ ⁶	n	n _T	n _{T'}	n _R	n _i	Aktivität
A	5	1	1	1	2	IR Ra
B	5		2	1	2	-
E ₁	10	2	2	2	4	IR Ra
E ₂	10		4	2	4	Ra
Σ =	30	3	9	6	12	

Tab. 6.25: Korrelationstafel der Iodatgruppe für α -LiIO₃.

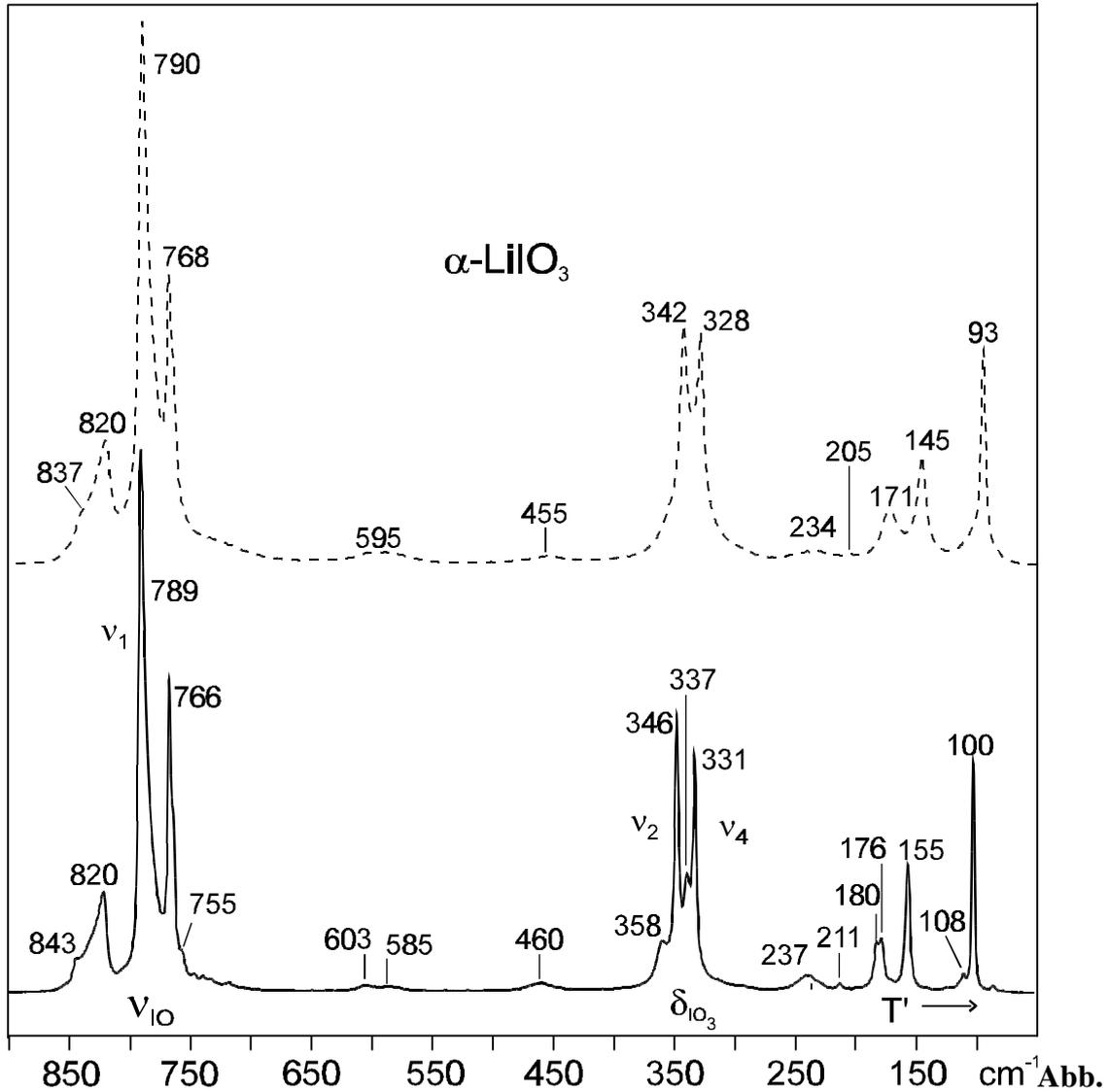
C _{3v} Freie Symmetrie	C ₃ Lagesymmetrie	C ₆ ⁶ Punktgruppe
A ₁ v _(s) (δ _s)	A	A B
E v _(as) (δ _{as})	E	E ₁ E ₂

Um eine Schwingungsabzählung durchführen zu können, darf die Struktur keine teilbesetzten Lage enthalten. Da sowohl in β -Ni(IO₃)₂ und Mg(IO₃)₂ als auch in Co(IO₃)₂ die Lagen der Metallatome nicht vollständig besetzt sind, wurde die Schwingungsabzählung für α -LiIO₃ durchgeführt (s. Tab. 6.24, Korrelationstafel für die Iodationen Tab. 6.25) (nach Rousseau et al. [98]).

6.6.3.2 Schwingungen der Iodationen

Aus der Schwingungsabzählung in Tab. 6.24 ergeben sich für α -LiIO₃ sechs Raman-aktive Moden (je eine v_{sym} und δ_{sym} sowie je zwei v_{asym} und δ_{asym}). Aus den Raman-Spektren für α -LiIO₃ in Abb. 6.29 sind drei IO-Streck- und zwei Deformationsschwingungsbanden zu beobachten (gilt nur für RT-Spektrum). Da in der Raumgruppe P6₃ die Lagesymmetrie der Iodatgruppen C₃ ist, sollten die entarteten Schwingungen (Rasse E) keine Aufspaltung

zeigen. Das bedeutet, dass sowohl im IO-Streck- als auch im Deformationsschwingungsbereich nur je zwei Maxima auftreten sollten. Dies trifft für den Deformationbereich eindeutig zu, wo zwei scharfe δ_{IO_3} -Moden zu beobachten sind, die in Übereinstimmung mit [33] als $\nu_2 = 342$ und $\nu_4 = 329 \text{ cm}^{-1}$ zuzuordnen sind. Dagegen wird im Streckschwingungsbereich eine zusätzliche Bande gemessen.



6.29: Raman-Spektrum von $\alpha\text{-LiIO}_3$ im Bereich von 900 bis 80 cm^{-1}

(Anregungswellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$).

In Abb. 6.30 sind die Schwingungsspektren von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ wiedergegeben. Der Vergleich der IR- und Raman-Spektren mit denen von $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ zeigt nur geringe

Unterschiede (s. Tab. 6.26 und in Kap. 5 Fig. 8), so daß spektroskopisch gesehen die Symmetrie des β -Ni(IO₃)₂ als pseudohexagonal aufgefasst werden kann. Lediglich die schlechte Auflösung der Banden läßt daraufschließen, daß die Entartung der Schwingungen in den E-Rassen aufgehoben sind. Auffällig sind die weitgehenden Übereinstimmungen von Lage und Intensität zwischen den beiden Übergangsmetallverbindungen von Cobalt und Nickel vergleichbar zum $M(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}$ und Co ; s. Kap. 6.2.1) und $M(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ni}$ und $\beta\text{-Co}$) (s. Kap. 6.4).

Die Banden des wasserfreien Magnesiumiodats sind zu größeren Wellenzahlen verschoben. Die symmetrischen Iodatreckschwingungsbanden sind für die Verbindungen β -Ni(IO₃)₂ und Co(IO₃)₂ analog im IR und Raman-Spektrum bei 762 cm⁻¹, für Mg(IO₃)₂ dagegen bei 778 cm⁻¹ zu beobachten. Inwieweit diese Abweichung der Banden für Mg(IO₃)₂ in Zusammenhang mit den größeren O-I-O Bindungswinkeln (100,12° (Mg); 98,65° (Li); 96,7 bis 98,8° (Co)) und kürzeren Bindungsabständen (179 pm (Mg); 181,7 pm (Li); 179 bis 182 pm (Co)) stehen, ist noch zu klären [13, 86, 102, 103].

Aufgrund der nichtzentrosymmetrischen Strukturen sind in den IR- und Raman-Spektren die Schwingungsmoden bei ungefähr gleicher Lage zu finden, wobei im IR-Spektrum nach der Schwingungsabzählung weniger Banden zu erwarten sind als im Raman-Spektrum. Als Folge der größeren Halbwertsbreite der Banden in den IR-Spektren sind die Banden schlechter aufgelöst, so daß viele schwache Schwingungsbanden neben den breiten intensiven nicht getrennt zu beobachtet sind. Anzumerken ist weiterhin, daß die Spektren von Mg(IO₃)₂ und β -Ni(IO₃)₂ mit dem Dilor-Raman-Spektrographen aufgenommen wurde, während Co(IO₃)₂ und α -LiIO₃ mit dem Bruker-Raman-Gerät vermessen wurde, das mit der höheren Auflösung von 1 cm⁻¹ in der Lage ist, auch schwache Banden noch getrennt aufzulösen. Auch dies kann eine Erklärung für die größere Anzahl von Banden in den Spektren des Co(IO₃)₂ sein.

Tab. 6.26: Gegenüberstellung der Banden aus Raman- und IR-Spektren (-180 °C) [cm⁻¹] von Co(IO₃)₂, β-Ni(IO₃)₂ und Mg(IO₃)₂ (s. Abb. 6.30, Fig. 8 Kap. 5 und [70, 104]) sowie α-LiIO₃ (20 °C; Abb. 6.29). Die intensivsten Banden jedes Spektrums sind hervorgehoben.

Co(IO ₃) ₂		β-Ni(IO ₃) ₂		Mg(IO ₃) ₂		α-LiIO ₃	Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	Raman	
830	831	836		868	836		v ₁₀
	818		822	812	827	820	v ₁₀
	801		798		807		v ₁₀
	789 / 777			785	778	790	v ₁₀
759	762	762	762		762	768	v ₁₀
	748		751				v ₁₀
721	724		728				v ₁₀
	447	452		437	432		δ _{IO₃⁻}
428	424	444	436		421		δ _{IO₃⁻}
395	394	415 / 407	409	409	406		δ _{IO₃⁻}
368 / 355	356	381 / 363	365	376	366	342	v ₂ , δ _{IO₃⁻}
346 / 333	328	335	331	340	335	328	v ₄ , δ _{IO₃⁻}

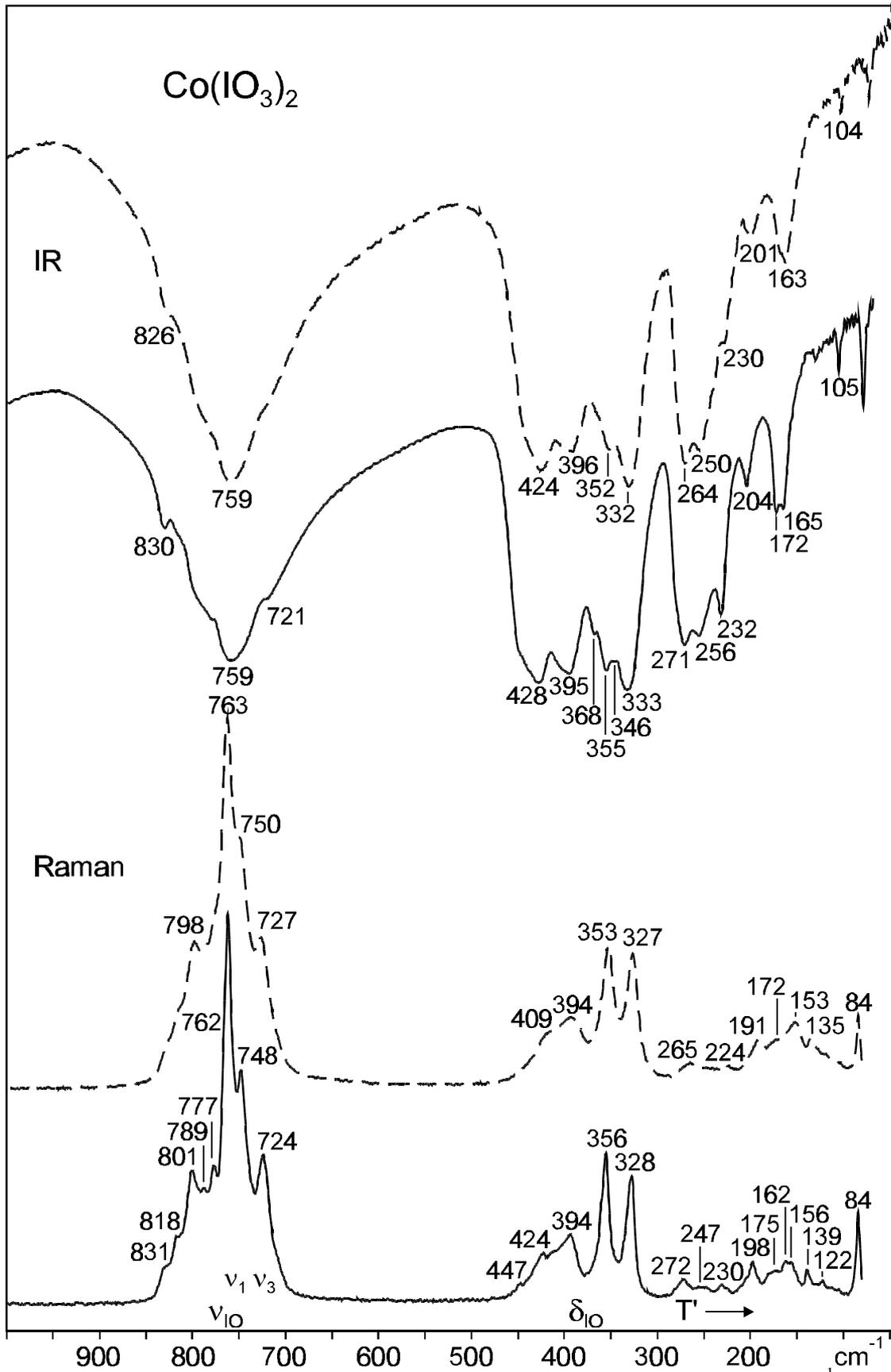


Abb. 6.30: IR- und Raman- Spektren von Co(IO₃)₂ im Bereich von 1000 bis 80 cm⁻¹

(Anregungswellenlänge $\lambda = 1064$ nm) (RT: ---- und -180 °C: —).

6.6.4 Diskussion

Die von Abrahams et al. [8] und Svensson et al. [13] vorgeschlagene Zuordnung, nach der die zweiwertigen und dreiwertigen wasserfreien Metalliodate $M^n(\text{IO}_3)_n$ ($M = \text{Fe}, \text{Sc}, \text{Cr}$ mit $n = 3$ und $\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Mg}$ mit $n = 2$) isotyp zum Strukturtyp des $\alpha\text{-LiIO}_3$ in der Raumgruppe $P6_3$ (Nr. 173) bzw. einer möglichen Untergruppe kristallisieren, kann durch eigene Untersuchungen nicht bestätigt werden.

Werden die „kleinen“ Gitterkonstanten von $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ oder $\alpha\text{-LiIO}_3$ zugrunde gelegt, so folgt daraus für zweiwertige Metalliodate eine Halbbesetzung der Metallatomlage und für dreiwertige eine Drittelbesetzung. Lediglich für Lithiumiodat erhält man eine Vollbesetzung. Solche Teilbesetzungen einer Kationenlage sind für ionische Strukturen dieser Verbindungsklasse ungewöhnlich und legen die Bildung einer Überstruktur nahe. Die von den Autoren gefundene Achsverdoppelung $a = 2a'$ widerspricht allerdings einer streng kristallographischen Ableitung vom $\alpha\text{-LiIO}_3$ -Strukturtyp. Daraus folgt, daß die strukturellen Zusammenhänge dieser Metalliodate keinesfalls als geklärt angesehen werden können.

Zweifel an der Strukturlösung von Svensson et al. [13], haben die Autoren selbst schon ausgesprochen. Durch den stäbchenförmigen Kristall entlang [001] ergeben sich große Absorptionsunterschiede, die zu großen Standardabweichungen der Lageparameter in z -Richtung führen. Weiterhin führen die Autoren Probleme bei den Messungen auf.

Aus den Pulverdiffraktogrammen von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ und $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ in Abb. 6.28 ist für $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ das Auftreten einiger zusätzlicher Reflexe, mit geringer Intensität, zu erkennen, die eine Verfeinerung in der „kleinen“ Metrik ($a \approx 540$ pm) nicht zulassen. Erst die Verdoppelung der Gitterkonstanten a führt zu einer vollständigen Indizierung des Diffraktogrammes.

Für $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ wird durch das Auftreten von Reflexenpaaren eine Symmetrierniedrigung gefunden. Die monokline Elementarzelle zeigt nur geringe Abweichungen von den hexagonalen Gitterkonstanten des $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$.

Lange [70] vermutete aus den IR- und Raman-Spektren von $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$, daß es sich um mindestens zwei kristallographisch verschiedene Iodationen handeln müsse. Die große Anzahl von Banden legt diesen Schluß nahe, obwohl nur ein Iodation in den Strukturen der $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ und $\alpha\text{-LiIO}_3$ vorhanden ist, also nur eine ν_1 und ν_3 zu erwarten sind. Die Bandenvielfalt ist daher als Faktorgruppen-Aufspaltung ($Z = 2$ für $\alpha\text{-LiIO}_3$) oder als TO/LO Aufspaltung (nur für die Raman-Spektren) zu betrachten (s. Kap. 3). Für $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ mit $Z = 1$

kommt eine Faktorgruppenaufspaltung nicht in Frage. Für Co(IO₃)₂ sind aufgrund der vier kristallographisch unabhängigen Iodationen 10 IO-Streckschwingungsmoden (zweimal je eine ν_1 und ν_3 und zweimal je drei gleichintensive IO-Banden) zu erwarten, von denen acht im Raman-Spektrum beobachtet werden. Da jedoch die Unterschiede in den Bindungswinkeln und -längen der zwei Iodationen mit C₃- und der zwei mit C₁-Lagesymmetrie untereinander sehr gering sind, ist eine zufällige Entartung dieser Schwingungsniveaus durchaus wahrscheinlich. Die größere Anzahl an Schwingungen kann sich dann analog Mg(IO₃)₂ auch aus TO/LO-Aufspaltung ergeben. Dies ist eine Erklärung für die geringen Unterschiede zwischen den Spektren dieser Verbindung mit denen von Co(IO₃)₂ zum Mg(IO₃)₂.

Im Vergleich der IR- und Ramanspektren von β -Ni(IO₃)₂ zeigt sich, daß die Banden lediglich schlechter aufgelöst werden. Eine Aufhebung der Entartung der asymmetrischen Schwingungen hat also ausschließlich eine Bandenverbreiterung zur Folge. Darüber hinaus sind die Unterschiede aber so gering, daß man ohne weiteres β -Ni(IO₃)₂ und Co(IO₃)₂ nur aus den Schwingungsspektren als isotype Verbindungen erwarten würde.

Auch für die Intensitäten und Lagen der IO₃-Deformationsschwingungen von Mg(IO₃)₂, β -Ni(IO₃)₂ und Co(IO₃)₂ aus den Raman-Messungen wird eine für M^{II}(IO₃)₂ in der Raumgruppe P6₃ schon als charakteristisch zu bezeichnende Übereinstimmung beobachtet; im IR-Spektrum sind die Unterschiede gering.

Die zwei Deformationsschwingungen ν_2 und ν_4 im Raman-Spektrum von α -LiIO₃ sind nahezu identisch in Lage und Intensität mit denen der drei Verbindungen M(IO₃)₂ (M = Mg, Ni, Co). Dagegen sind in α -LiIO₃ die weniger intensiven Schwingungen von M(IO₃)₂ bei etwa 390 - 440 cm⁻¹, die bislang ebenfalls als Deformationsbanden zugeordnet wurden, in Einklang mit der Schwingungsabzählung nicht zu beobachten.

7 DRIFT-Spektroskopie

7.1 Einleitung

DRIFT steht für **D**iffuse **R**eflexion, die mit einem **I**nfrarot-**F**ourier-**T**ransform Spektrometer analysiert wird. In einiger Literatur wird dafür auch die Abkürzung DRIFTS benutzt. Die DRIFT-Methode stellt ein alternatives Infrarotexperiment dar, das die Proben mit diffus-reflektierter IR-Strahlung untersucht.

Infrarot-Spektren ergeben einen einfachen Zugang für Untersuchungen an Kristallwassermolekülen. Daher ist es mit einer beheizbaren DRIFT-Zelle möglich, z. B. den Verlauf der Entwässerungen von Hydraten zu untersuchen. Bislang ist in diesem Zusammenhang nur eine einzige Untersuchung von Christy et al. [105] zur Entwässerung von Calciumoxalatmonohydrat bekannt.

7.1.1 Prinzip der DRIFT-Methode

Im Gegensatz zum üblichen IR-Experiment, in dem die Probe durchstrahlt wird und anschließend der Lichtverlust nach Gleichung 7.1 ermittelt wird, nutzt man beim DRIFT-Experiment die von der Probe reflektierte Strahlung.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (7.1)$$

(T = Transmission; I_0 = Strahlung ohne Probe; I = Strahlung nach Durchgang durch die Probe)

Wenn Licht auf eine Oberfläche fällt, wird ein bestimmter Anteil reflektiert. Liegt für die Reflexion der Zusammenhang „Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel“ zu Grunde, so handelt es sich um spiegelnde oder Fresnel Reflexion. Dies findet man speziell an polierten Oberflächen und Spiegeln. Neben der spiegelnden Reflexion findet man immer auch Reflexion in alle Raumrichtungen, die als diffuse Reflexion bezeichnet wird. Diese geometrische Definition ist die einfachste und übliche Erklärung.

Die diffuse Reflexion beinhaltet, daß die Strahlung in das Probenpulver eindringt, Teile der Strahlung absorbiert werden und daß zwischen den Korngrenzen der einzelnen Partikel Streuung stattfindet. Dabei gilt, daß je größer die Intensität der Absorption wird, desto geringer wird die Streuung und umgekehrt. Eine ausführliche Erklärung dieser Zusammenhänge ist bei Otto [106] zu finden.

Grundsätzlich findet man immer eine Überlagerung von diffuser und spiegelnder Reflexion, wobei besonders die Beschaffenheit der Oberfläche maßgeblich beeinflusst, ob die Intensität der spiegelnden oder der diffusen Reflexion überwiegt

Kubelka und Munk entwickelten 1931 dazu eine häufige angewendete Modellvorstellung, die die Wechselwirkung der Strahlung mit der Probe aufgrund von Absorption und Streuung beschreiben. Das Spektrum wird danach aus der von Kubelka und Munk ermittelten Gleichung 7.2 [107, 108] erhalten. R_∞ stellt den Reflexionsgrad bei unendlicher Schichtdicke der Probe dar. Eine quasi unendlich Schichtdicke erreicht man, wenn die Probentiefe viel größer als die Eindringtiefe der IR-Strahlung ist. Bestimmt wird R_∞ aus dem Reflexionsgrad eines Standards („Hintergrundspektrum“) in Abhängigkeit des Reflexionsgrades der Probe (Probenspektrum). Herleitungen der Gleichung sind bei Otto [106] und Loyalka et al. [109] zu finden, wobei letztere eine Korrektur der Gleichung vorschlagen (statt $2R_\infty$ muß danach von $4R_\infty$ ausgegangen werden).

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad \text{mit} \quad R_\infty = \frac{R_\infty(\text{Probe})}{R_\infty(\text{Standard})} \quad (7.2)$$

(R_∞ = Reflexion bei unendlicher Schichtdicke; K = Absorption; S = Streuung)

Die Kubelka-Munk Gleichung nimmt für einen kleinen Reflexionsgrad große Werte an, während sie bei großem R_∞ gegen Null geht. Das bedeutet, daß eine intensitätsschwache Reflexion verstärkt wird und dagegen eine intensive Reflexion, unabhängig von der Art der Reflexion, abgeschwächt wird. Der Verlauf der Funktion $f(R_\infty)$, Fehlerbetrachtungen und weitere Erläuterungen sind z. B. bei Otto [106] nachzulesen.

7.2 Experimentelles

Bei allen hier beschriebenen Experimenten wird nur auf die Anwendung der DRIFT im Bereich der MIR-Spektroskopie von $400 - 4500 \text{ cm}^{-1}$ eingegangen. NIR-Anwendungen ($2500 - 20000 \text{ cm}^{-1}$) werden nicht weiter berücksichtigt.

7.2.1 Aufbau der DRIFT-Zelle

In Abb. 7.1 ist die verwendete DRIFT-Einheit „The Collector“ Typ 0030-011 der Firma Barnes Analytical /Spectra-Tech Inc., Stamford gezeigt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Meßeinheit ist bei Weckler [110] zu finden.

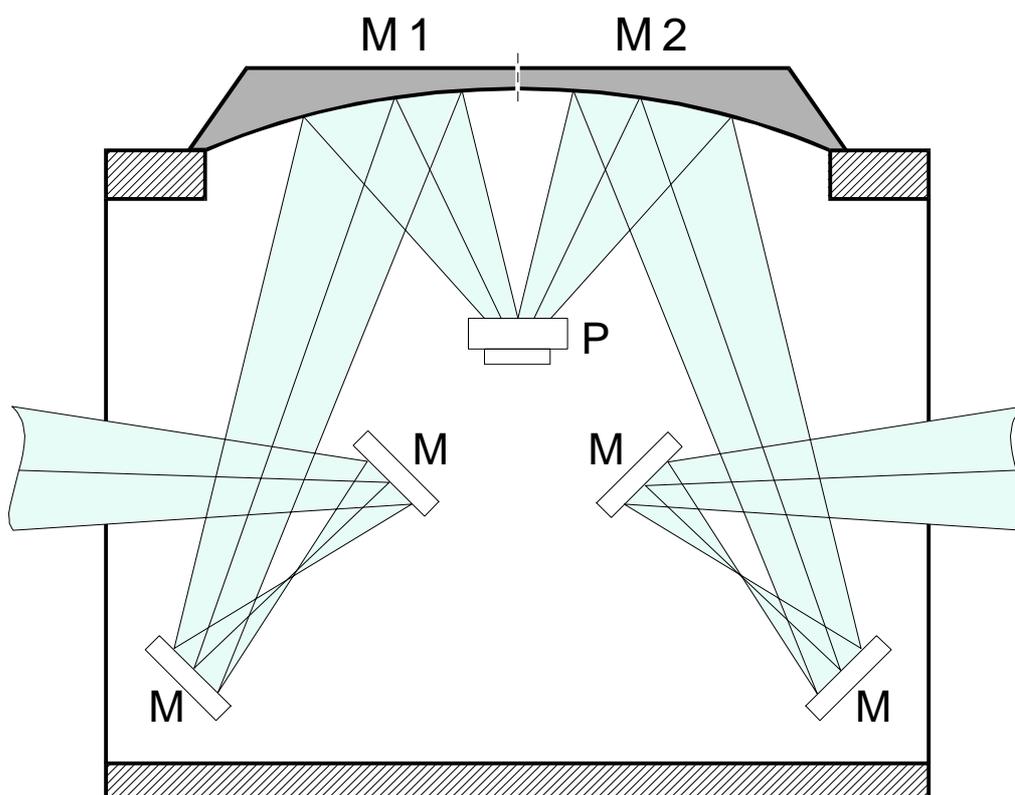


Abb. 7.1: Schematischer Aufbau der verwendeten DRIFT-Zelle. M bezeichnet Spiegel, P ist der Probenhalter und M 1 und M 2 sind Hohlspiegel (Ausschnitte aus einem Rotationsellipsoid). Der Probenhalter kann zur Justage durch einen ebenen Spiegel ersetzt werden.

Der Spiegel M1 fokussiert das Licht auf die Probenoberfläche. Die spiegelnde und diffus-reflektierte Strahlung wird mit dem Spiegel M2 über der Probe gesammelt und zum Detektor geleitet. Der Lichtweg innerhalb der DRIFT-Einheit ist symmetrisch aufgebaut. Beide Spiegel M1 und M2 bilden einen Ausschnitt aus einem Rotationsellipsoide.

Die Höheneinstellung der Probe in den gemeinsamen Brennpunkt der Spiegel M1 und M2 wird so optimiert, daß die maximale Intensität der reflektierten Strahlung am Detektor zu messen ist. Dazu ist in der Meßgerätesoftware der ALIGN-Modus einzuschalten und über eine Stellschraube an der DRIFT-Einheit, die Höhe des Probenhalters einzustellen. Im

ALIGN-Modus kann während dieser Justage die Veränderung der Intensitäten und das Interferogramm beobachtet werden.

Moradi et al. [111] haben dafür die Intensität mit dem Abstand der Probe vom Brennpunkt korreliert. Mit einem ebenen Spiegel anstelle einer Probe erhalten die Autoren ein breites Maximum und mit KBr als Probe wird ein deutlich schwächeres, aber scharfes Maximum erhalten. In der Anwendung zeigt sich, daß je geringer die Intensität der reflektierten Strahlung ist, um so schwieriger wird die Einstellung der richtigen Fokussierung. Umgekehrt hängt aber ein maximaler Lichtfluß von einer genauen Fokussierung der Probe ab. Deshalb ist die exakte Fokussierung jeder einzelnen Probe unerlässlich für eine gute Qualität der Messungen. Da zusätzlich der Intensitätswert des Interferogramms technisch bedingt immer schwankt, ist eine präzise Justage der Probe in den Brennpunkt sehr zeitaufwendig.

7.2.2 DRIFT-Heizzelle

Für die DRIFT-Heizzelle ist der Probenhalter (Position P in Abb. 7.1) mit einer wassergekühlten, elektrisch beheizbaren Tiegelhalterung ausgerüstet. In der Halterung sitzt dicht unter dem Probeniegel ein Nickel-Chrom-Nickel Thermoelement, das über eine Spectra-Tech Steuereinheit P/N 0019-021 (mit Eurothermregel Typ 808) die Temperatur einregelt. Um während des Aufheizens die oberhalb liegenden, unbeschichteten Aluminiumspiegel M1 und M2 vor Zersetzungsprodukten zu schützen, wird über den Probenhalter eine Kammer mit zwei KBr-Fenstern montiert (s. Abb. 7.2), die während der Messung unter Vakuum steht. Die Kammer verursacht allerdings bauartbedingt einen gravierenden Verlust an reflektierter Strahlung.

Um die elektrischen Anschlüsse, das Kühlwasser und die Vakuumadaption für die DRIFT-Heizzelle anzuschließen, muß die Zelle mittels eines zusätzlichen Probenraumes in den Strahlengang, der unter Vakuum stehenden Optik des IFS 113v-Spektrometers, eingekoppelt werden. Dafür sind in die Probenkammer zwei KBr-Scheiben (35 mm Durchmesser) eingelassen. Obwohl die Probenkammer mit trockener Luft gespült wird, sind in den DRIFT-Spektren bei 2343 und 2361 cm^{-1} Banden von CO_2 und in den Bereichen von 3300 - 3600 sowie 1400 - 1700 cm^{-1} starkes Rauschen von Wasserdampf zu erkennen. Diese geringen Maxima resultieren aus Konzentrationsänderungen der gasförmigen

Komponenten, da die Messung des Hintergrundes und die einzelnen Probenmessungen zu verschiedenen Zeiten erfolgen.

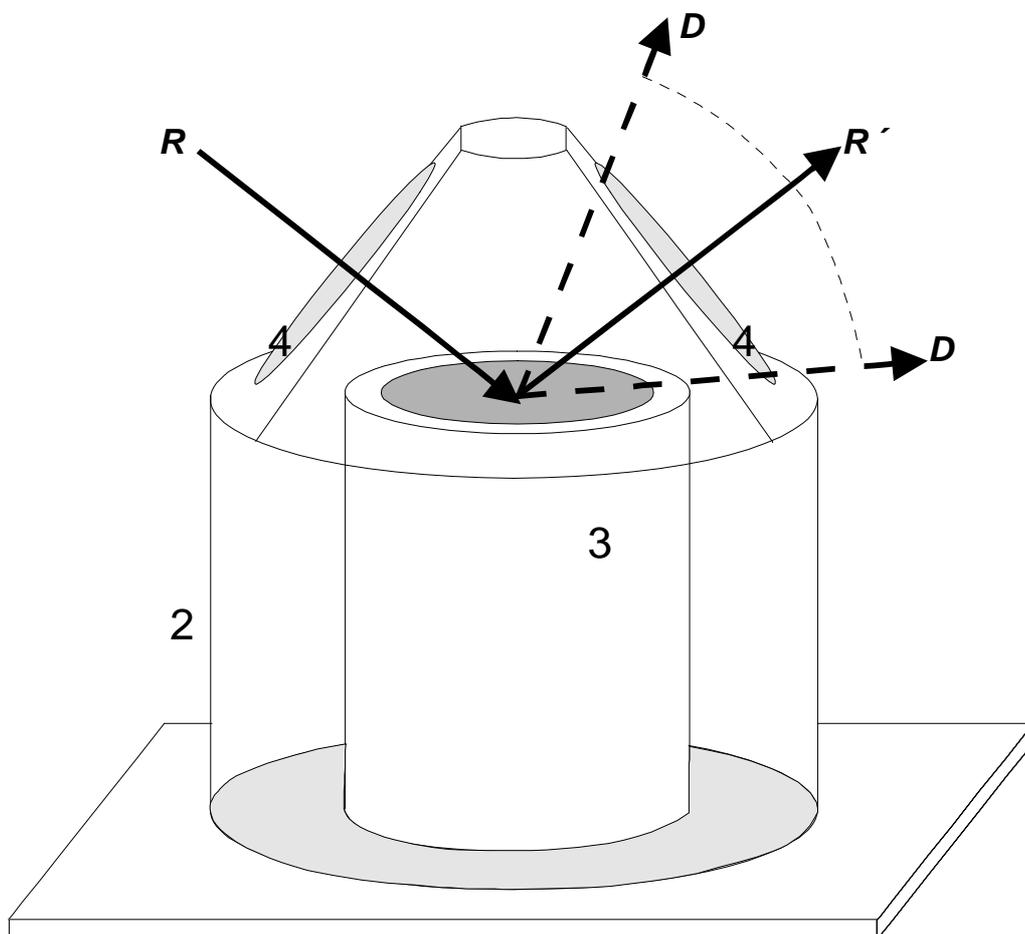


Abb. 7.2: Schematische Skizze der Heiz-DRIFT-Probenkammer (Seitenansicht). (1 = Probentiegel mit Probe; 2 = Schutzkammer, die während der Messung unter Vakuum oder Schutzgas steht; 3 = wassergekühlte, elektrisch beheizbare Tiegelhalterung; 4 = KBr-Fenster; D = Bereich der diffusen Reflexion; R, R' = spiegelnde Reflexion)

7.2.3 Probenvorbereitung

Alle Proben werden für die Messung in einem Achatmörser verrieben. Danach werden sie in einem Metalltiegel mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Tiefe von 2 mm eingefüllt und das überstehende Probenpulver mit einem Objektträger abgestreift. Dabei ist es möglich, das Pulver im Tiegel geringfügig mit dem Objektträger zu verdichten.

7.3 Einflußfaktoren der Diffusen Reflexion

Für anorganische Festkörperproben ist im Regelfall eine Verdünnung der Probe mit Kaliumbromid oder -chlorid notwendig [106, 110, 112, 113]. Bei unverdünnten Präparaten ist sonst ein Effekt, der als Reststrahlenbanden (englisch: reststrahlen features) bezeichnet wird, zu beobachten. Diese Reststrahlenbanden treten unter anderem aufgrund von intensiver spiegelnder Reflexion auf. Beim Reststrahleneffekt wird Bandenumkehr beobachtet, so daß intensive Banden nicht mehr als Maximum erscheinen, sondern als Minimum einer breiten Absorption [113].

Das Verdünnungsverhältnis ist für jede Probe unterschiedlich, liegt aber in der Größenordnung von 1 - 10 % an Probenmaterial in einem Einbettungsmittel. Standardmäßig wird Kaliumbromid verwendet, das auch in den Transmissionsexperimenten die größte Verbreitung hat. Das Einbettungsmaterial sollte selbst nicht mit der Probensubstanz reagieren. Die Gefahr ist bei der DRIFT geringer, da kein Preßling unter Druck erzeugt werden muß. Dennoch ist der Einfluß des Verdünnungsmaterials auf das erhaltene Spektrum erheblich.

Untersuchungen von Moradi et al. [111] zeigen, daß die Reflektivität von Pulvern mit abnehmender Größe der Teilchen zunimmt. Weiterhin haben Pulver, die im Probenteller verdichtet wurden, ebenfalls eine ansteigende Reflektivität. Die Korngrößenverteilung [111], Morphologie [114], der Brechungsindex sowie die Packungsdichte [112] sind weitere Faktoren, die die Intensität an reflektiertem Licht beeinflussen. Mit kleinerer Partikelgröße und größerer Packungsdichte ändert sich zusätzlich das Intensitätsverhältnis zwischen diffuser und spiegelnder Reflexion. Die spiegelnde Reflexion nimmt deutlich ab und die Auflösung einzelner Maxima nimmt aufgrund des größeren Einflusses der diffusen Reflexion zum Teil drastisch zu [112]. Man erhält Spektren, die einen deutlich größeren Kontrast aufweisen und deren Banden über mehr Intensität verfügen. Dieser Effekt rührt aus der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vom Teilchendurchmesser her. Mit ansteigender Partikelgröße nimmt der Absorptionskoeffizient, der in der Kubelka-Munk-Gleichung in den Wert von K einfließt, ab [108].

7.4 Hochtemperaturuntersuchungen in KBr

Aus Voruntersuchungen [47] ist bekannt, daß das IR-Spektrometer IFS 113v mit seinen Standardeinstellungen nur mit der DRIFT-Zelle ohne Hochtemperaturaufsatz eine befriedigende Qualität erreicht. Durch die Heizkammer ist die Intensität der Strahlung am

Detektor so weit geschwächt, daß die Banden gegenüber den DRIFT-Spektren ohne Heizkammer nicht mehr zu erkennen sind. Ein intensives Rauschen, das unabhängig von der Temperatur ist, überdeckte jede Bande. Als Konsequenz daraus sollte geprüft werden, ob durch Veränderungen der Geräteparameter des Spektrometers die Qualität verbessert werden kann.

Die ermittelten neuen Geräteparameter sind im Anhang Tab. 7.1 wiedergegeben. Dabei wird die Frequenz des Scanvorgangs herabgesetzt, d. h. die Spiegelbewegung im Interferometer wird verlangsamt. Dies entspricht einer Verlängerung der Zeit für die Aufnahme eines Spektrums. Dieser Parameter würde bei dem Spektrometer ohne Probe und ohne DRIFT-Einheit zu einem Überlauf der Intensität am DTGS-Detektor (**D**euteriertes **T**riglycinsulfat; Pyroelektrischer Detektor s. [115]) führen.

Ein Vergleich des MCT-Detektors (**M**ercury-**C**admium-**T**ellurid; Halbleiterdetektor s. [115]) mit dem DTGS ergab bei dem verwendeten Aufbau keinen Vorteil für den MCT-Detektor. Speziell die Herabsetzung der Frequenz des Scanvorgangs bringt beim MCT keinen zusätzlichen Vorteil. Der hier verwendeten MCT-Detektor schränkt zusätzlich die MIR-Messungen auf einen Bereich oberhalb von 500 cm^{-1} ein.

Eine Hochtemperaturuntersuchung von 20 bis 500 °C an $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in KBr als Einbettungsmaterial ergab die in Abb. 7.3 gezeigten Spektren.

7.4.1 Auswertung der DRIFT-Heizspektren in KBr

Die Messungen in Abb. 7.3 zeigen im Bereich der H_2O -Streckschwingungen keine einzeln aufgelöste Banden mehr. Es ist unmöglich einer Messung eine bestimmte bekannte Hydrat- oder wasserfreie Modifikation zuzuordnen. Aus den Spektren ergibt sich eine undefinierbare breite Bande, die zusätzlich noch von der Absorption von hydratisiertem Kaliumbromid überdeckt wird. Das von der Probe freigesetzte Kristallwasser wird teilweise vom KBr adsorbiert. Auch oberhalb von 250 °C ist noch immer ein beträchtlicher Anteil von H_2O -Streckschwingungen zu erkennen, obwohl im Nickeliodatsystem bei diesen Temperaturen nur noch die wasserfreien Phasen $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ bzw. $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ stabil sind (s. Kap. 5). Selbst im Temperaturbereich von 500 °C , in dem nur noch $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ zu beobachten sein sollte, ist immer noch eine geringe Menge an Wasser im Spektrum zu detektieren

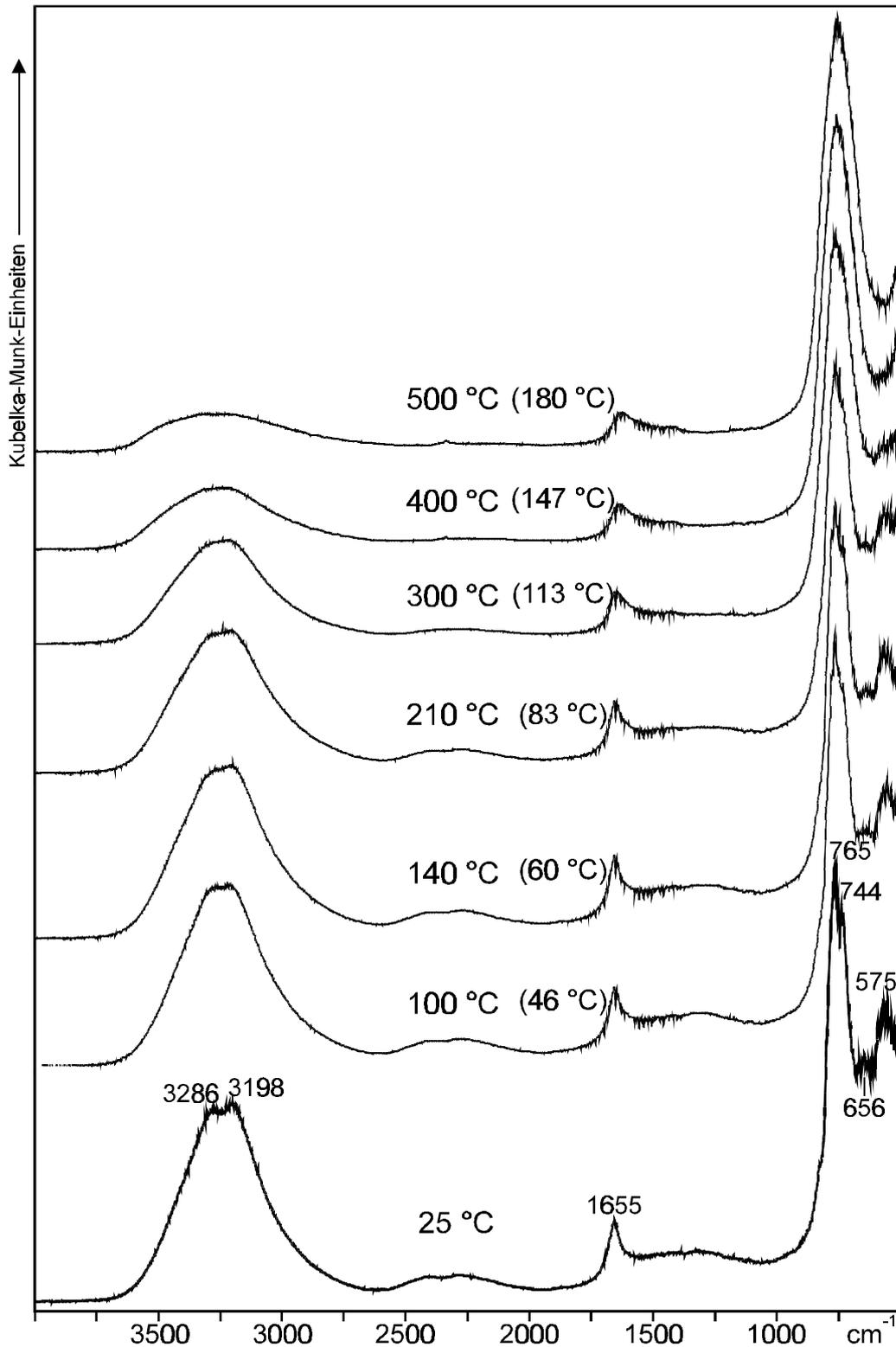


Abb. 7.3: DRIFT-Heizmessungen von 400 - 4000 cm^{-1} an $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich von 20 - 500 °C. Als Matrixmaterial diente KBr. Die H_2O -Streckschwingungen sind nicht mehr eindeutig interpretierbar. (Die Werte in Klammern geben die OFT-Temperaturen an. Diese korrigierten Temperaturwerte sind in Kap. 7.5 ausführlich beschrieben)

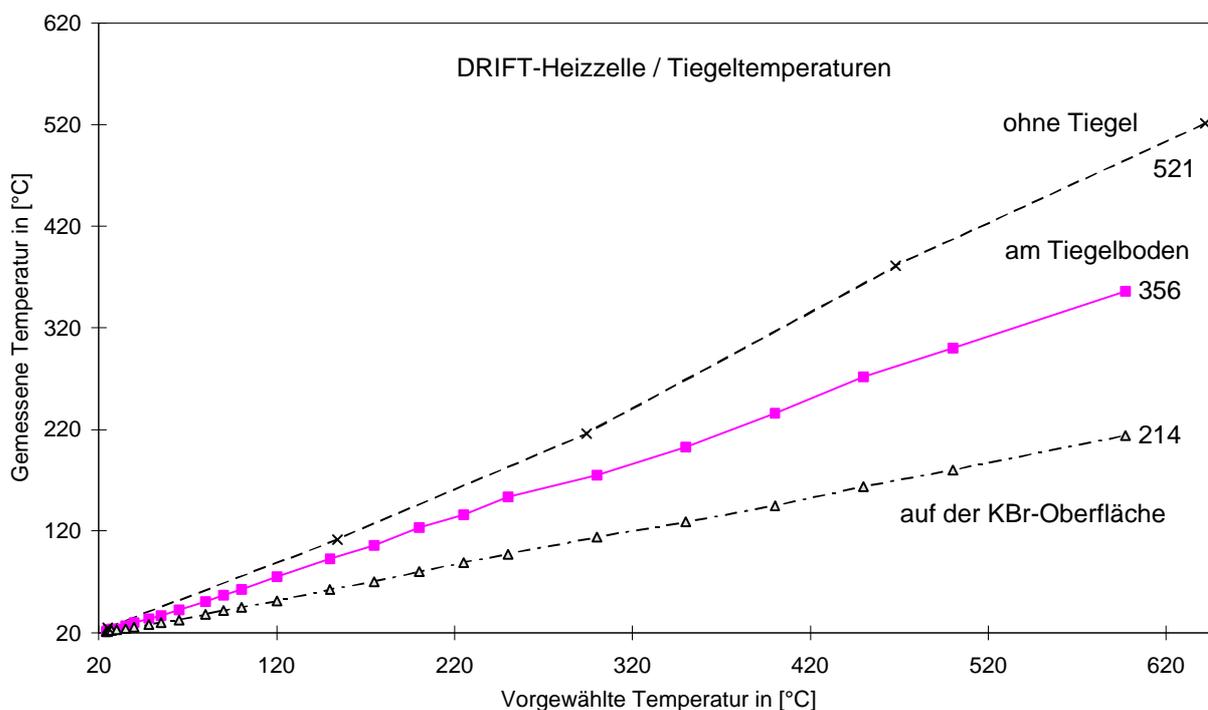
Aus der Messungen ergeben sich folgende Fragen:

- Ist eine Hochtemperaturmessung eines Hydrates mit dem Einbettungsmittel Alkalihalogenid sinnvoll durchführbar?
- Ist die Kalibrierung des Thermoelements richtig?
- Die Temperaturleitfähigkeit des Einbettungsmittels hat ebenfalls einen Einfluß. Stimmt die vorgewählte Temperatur des Eurothermreglers exakt mit der Probenoberfläche überein?
- Ist die Intensität der diffus reflektierten Strahlung ausreichend?

7.5 Temperaturverlauf für Kaliumbromid

Zur Kontrolle der DRIFT-Heizzelle wurde an verschiedenen Meßpunkten die Temperaturänderung während des Aufheizens überprüft. Von der Firma Spectra Tech lag eine Messung vor, die Temperaturen ohne Tiegel im Ofen gemessen hatten. An einem Tiegel, der mit KBr gefüllt war, wurde am Tiegelboden und auf der KBr-Oberfläche (als OFT = Oberflächentemperatur bezeichnet) die Temperatur aufgenommen. Daraus ergaben sich die im Diagramm 7.1 aufgetragenen Werte.

Diagramm 7.1: Temperaturmessung für die DRIFT-Heizzelle mit einem mit KBr gefüllten Tiegel. (Weitere Erläuterungen s. Text.)



Deutlich ist zu erkennen, daß selbst ohne Tiegel eine maximal vorwählbare Temperatur von 650 °C nicht erreicht wird, sondern lediglich 521 °C. Mit Tiegel, bei einer Voreinstellung von 597 °C, wurden am Tiegelboden nur noch 356 ° und auf der KBr-Oberfläche nicht mehr als 214 °C erreicht. Selbst unter der Annahme, daß die Wärmeabstrahlung aufgrund der Isolation durch das Vakuum in der Heizkammer reduziert wird und sich damit eine etwas höhere Temperatur einstellt, ist die Abweichung dennoch gravierend. Es ist allerdings aufgrund der linear ansteigenden Temperaturabweichung eher von einer schlechten Wärmeleitung vom Tiegelhalter zum Tiegel und innerhalb des KBr's auszugehen.

Der Hersteller gibt eine maximale Abweichung von 200 °C an. Um die am Regler vorgewählte Temperatur anhand der Kurven in Diagramm 7.1 auf die Temperatur am Tiegelboden und auf der KBr-Oberfläche (OFT) umzurechnen, wurde mittels lineare Regression die Parameter a und b für die Gleichung 7.3 bestimmt:

$$T^* = aT_{\text{vorgewählt}} + b \quad (7.3)$$

$$\text{Für } T^* \text{ am Tiegelboden} \quad a = 0,5826 \quad b = 5,687$$

$$\text{Für } T^*_{\text{OFT}} \quad a = 0,3372 \quad b = 11,89$$

7.6 Alternative Einbettungsmaterialien

7.6.1 Eigenschaften alternativer Einbettungsmaterialien

Von den Einbettungsmitteln für die DRIFT-Spektroskopie wird gefordert, daß sie zum einen chemisch inert gegenüber den Probensubstanzen sein müssen und zum anderen keine Absorptionsbanden im Meßbereich haben sollten. Das heißt aber nicht, daß die Einbettungsmaterialien für IR-Strahlung durchsichtig sind. Die Strahlung tritt, abhängig von Art und Beschaffenheit der Substanz, unterschiedlich tief ein. Solange die Probentiefe größer ist, als Licht in die Probe eindringt, ist die Bedingung der Kubelka-Munk Funktion mit R erfüllt. In der Literatur wurden neben Alkalihalogeniden auch Einbettungsmaterialien wie z. B. TiO₂ [111], ZnSe [111], CaF₂ [111], Si [111, 112], ZnO [116] getestet.

Tab. 7.2: Übersicht der für die DRIFT-Experimente untersuchten Substanzen mit den reflektierten Intensitätswerten am Detektor. Alle Messungen mit der DRIFT-Zelle im Vakuum.

Substanz	Intensität	Peak-Position ^a	Bemerkung
BaO	2910	2972	
ZrO ₂	3600	2972	
PbF ₂	5630	2972	
Aerosil	750	2972	300 m ² /g
Natriummetasilicat	1910	2972	
α-Al ₂ O ₃	3110	2969	
TiO ₂	2080	2972	
TiO ₂	2860	2966	gemörsert
MgO	1250	2971	
ZnO	1700	2972	
KBr	4280	2971	gemörsert
Kupfer	2060	2969	< 90 μm
Aluminium	3300	2971	
Magnesiumspäne	3790	2975	

^a Die Peak-Position, angegeben als Datenpunkte eines Lasersignals, gibt den Abstand vom Maximum des Weißlichtinterferograms zum Maximum des Infrarot-Interferograms an. Gemessen wird dieser Abstand mit einem Helium-Neon-Lasers (15798 nm)

Da sich aus den DRIFT-Heizmessungen KBr als weniger geeignetes Material herausgestellt hat, wurden alternative Substanzen gesucht. Diese Substanzen sollten zusätzlich zu den oben genannten Eigenschaften eine große Reflektivität und eine geringe Affinität gegenüber Wasser zeigen. Für eine große Reflektivität sind letztendlich nur weiße Proben geeignet. So wurden die in Tab. 7.2 aufgeführten Substanzen neben den bereits bekannten Substanzen TiO₂ und ZnO geprüft. In Abb.7.4 a und b sind für alle Substanzen, außer KBr und den Metallpulvern, DRIFT-Spektren gezeigt, wobei ein leerer Tiegel als Standard diente.

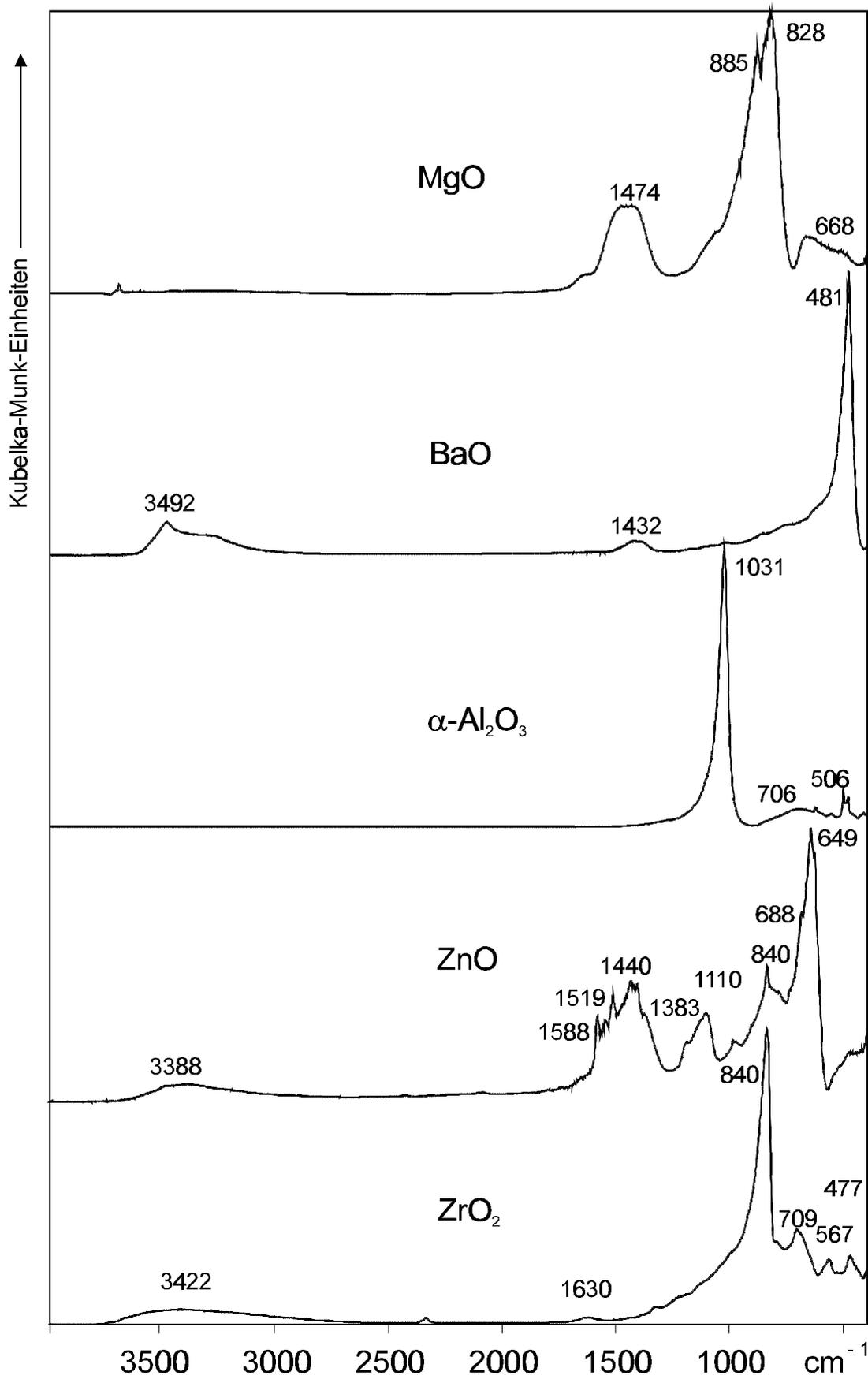


Abb. 7.4 a: DRIFT-Spektren von alternativen Einbettungsmaterialien (s. auch Abb. 7.4b).

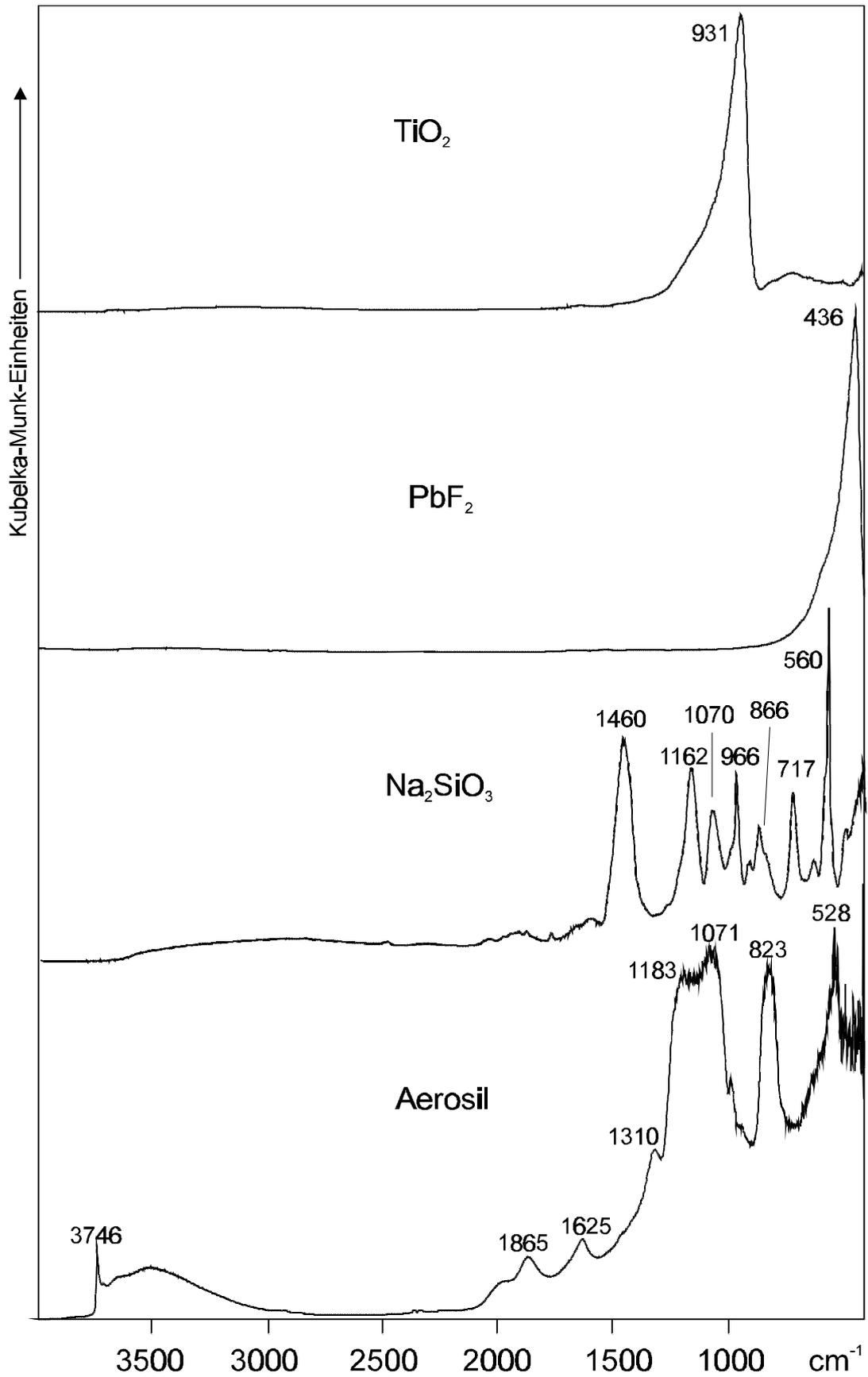


Abb. 7.4 b: Fortsetzung DRIFT-Spektren von alternativen Einbettungsmaterialien.

Die Intensitäten am Bruker IFS 113v werden anhand des Maximums des Interferogramms bestimmt. Das Spektrometer ohne Messaufbau mit dem Standard-Experiment MIR-DTGS hat danach eine Intensität von 29500 Counts / Scan (bei der Peakposition 2972 (Weißlichtabstand; s. Anmerkung Tab. 7.2)). Mit der DRIFT-Zelle und einem ebenen Spiegel als Probe mit dem optimierten Meßparametersatz MIR2DTGS werden noch 24500 Counts erreicht. Wird nun anstelle des Spiegels eine Substanz aus Tab. 7.2 verwendet, so fällt die Intensität auf die angegebenen Werte. Teilweise verschiebt sich dabei die Peakposition.

7.6.2 Diskussion der Einbettungsmaterialien

Wie aus den Spektren zu entnehmen ist, sind nicht alle Substanzen für DRIFT-Messungen gleichermaßen geeignet. Substanzen wie Aerosil, eine Verbindung die aus $[\text{SiO}_2]_3$ -Ringbaueinheiten besteht, Na_2SiO_3 und ZnO haben als Einbettungsmaterialien zu viele intensive Banden. Für MgO wären im Bereich von $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ keine Banden zu erwarten, aber MgO reagiert mit CO_2 zu Carbonat, deren Maxima im Bereich von 400 bis 1500 cm^{-1} liegen. Für die Verbindungen BaO , ZnO , ZrO_2 und Aerosil ergeben sich im Bereich von $3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ und bei etwa 1600 cm^{-1} Banden von Wasser. Dadurch eignen sich diese Verbindungen nicht für Entwässerungsstudien. Auch das in der Literatur bereits verwendete TiO_2 ist mit Vorsicht zu verwenden, da TiO_2 abhängig von der Korngröße die Lage des intensiven Maximums verschiebt. Eine gemörserte Probe hat das Maximum bei 931 cm^{-1} , während die ungemörserte Substanz bei 840 cm^{-1} eine Bande besitzt. Je feiner und homogener die Proben mit dem Einbettungsmaterial gemörsert werden, desto höher wandert die Bande des TiO_2 . Dies kann den unerwünschten Effekt haben, daß das TiO_2 im Probenspektrum nicht mehr vollständig vom Hintergrundspektrum kompensiert wird.

Das DRIFT-Spektrum von ZrO_2 zeigt ab 1000 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen hin einige Banden. Außerdem scheint eine geringe Verunreinigung mit einem hydrathaltigen Salz vorzuliegen, das die Banden bei 3422 und 1630 cm^{-1} verursacht. ZrO_2 ist für DRIFT-Untersuchungen durchaus geeignet, bietet aber gegenüber Substanzen wie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ keine wesentlichen Vorteile.

PbF_2 zeigt ein recht ideales Spektrum, da außer der Bande bei 436 cm^{-1} keine weiteren Maxima zu beobachten sind. Lediglich die Toxizität von Bleiverbindungen sind beim Einsatz von PbF_2 zu bedenken. Bleidifluorid ist laut Gmelin [117] bis etwa $500 \text{ }^\circ\text{C}$ inert gegenüber den meisten Substanzen. Auch eine Zersetzung wird erst oberhalb $600 \text{ }^\circ\text{C}$

beobachtet. Da die vorliegende Substanz erst gegen Ende der Messungen zur Verfügung stand, konnten weitergehende Untersuchungen noch nicht vorgenommen werden.

Weiteren Untersuchungen wurde der Schwerpunkt auf Kupferpulver, das keine Banden im Meßbereich hat, und auf α -Al₂O₃ gelegt.

In Abb 7.5 sind DRIFT-Spektren von Ni(IO₃)₂·2H₂O in KBr, ZrO₂ und in PbF₂ abgebildet. Vergleicht man diese Spektren zusammen mit Abb. 7.8 von Kupferpulver, 7.9 von α -Al₂O₃, Abb. 5.4 und Abb. 5.5 als Transmissionsspektren so sind folgende Ergebnisse festzuhalten:

1. Betrachtet man nur die H₂O-Streckschwingungen, so sind alle DRIFT-Spektren unabhängig vom Einbettungsmittel besser aufgelöst, als das Transmissionsspektrum bei RT. Im DRIFT-Spektrum mit KBr gilt dies zusätzlich noch für die H₂O-Libration bei 492 cm⁻¹.
2. Die Intensitätsverhältnisse der H₂O-Streck- und Deformationsschwingungen sind in allen DRIFT-Spektren unterschiedlich. Im DRIFT-Spektrum mit Kupferpulver sind nahezu keine sehr intensitätsschwachen Banden zu erkennen, während dagegen im DRIFT-Spektrum von PbF₂ schwache Banden sehr stark verstärkt werden.
3. DRIFT-Spektren in KBr und Kupferpulver nutzten den maximalen Bereich von 400 - 4000 cm⁻¹ vollständig aus. PbF₂ ist nur oberhalb 500 cm⁻¹ zu verwenden und α -Al₂O₃ und ZrO₂ sind erst oberhalb von 1000 bzw. 1150 cm⁻¹ zu gebrauchen.
4. Während die IO-Streckschwingungen, soweit diese zu beobachten sind, und die H₂O-Deformationsschwingungen in allen DRIFT-Spektren in etwa die gleichen Wellenzahlen, wie im Transmissionsspektrum, haben, sind die H₂O-Streckschwingungen um etwa 3 - 8 cm⁻¹ blauverschoben.
5. Die Halbwertsbreiten gemessen an den H₂O-Streckschwingungen sind bei PbF₂ und α -Al₂O₃ am größten, während für ZrO₂ eine sehr geringe Halbwertsbreite beobachtet wird.

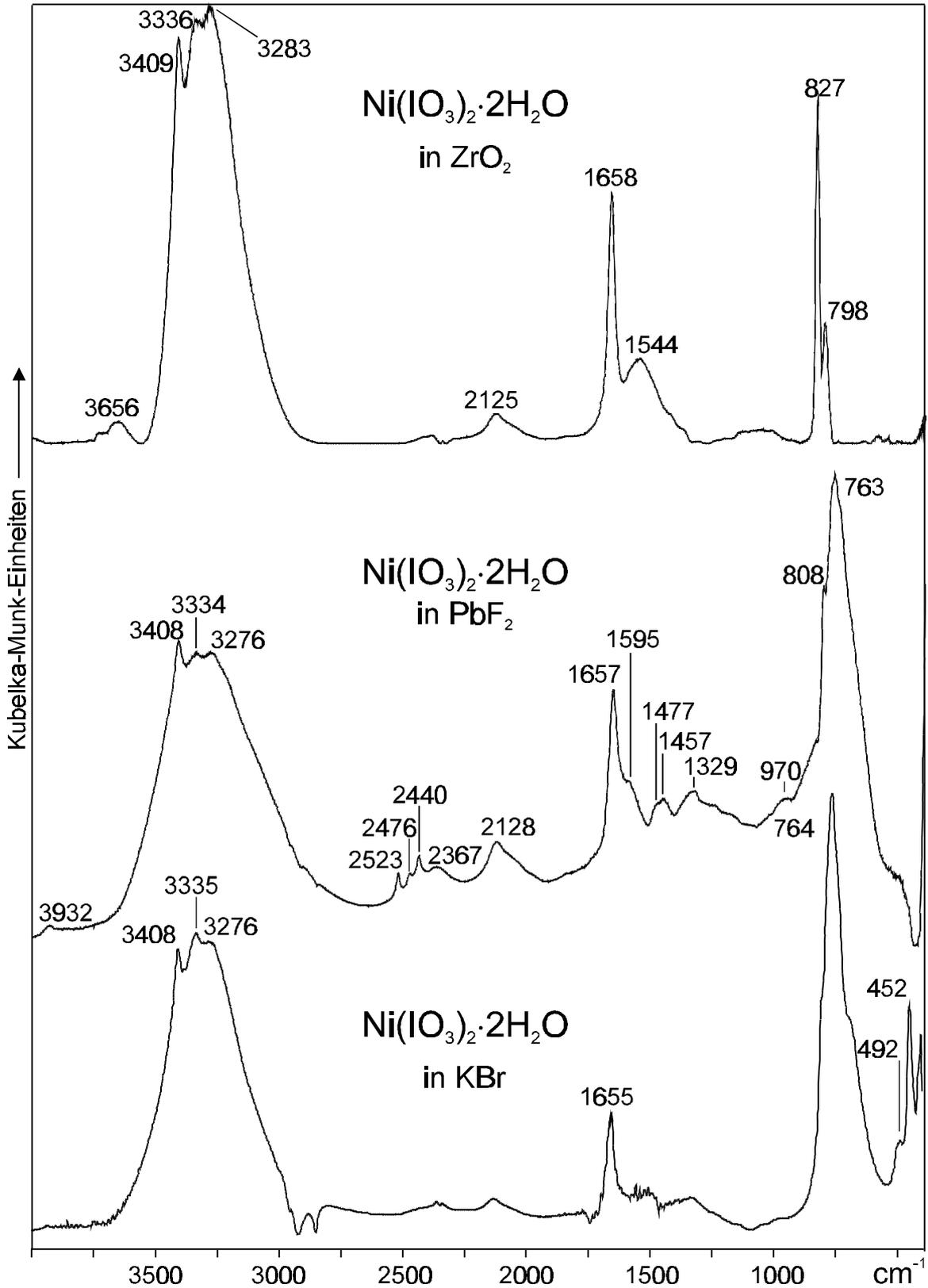


Abb. 7.5: Gegenüberstellung der DRIFT-Spektren von $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in ZrO_2 , PbF_2 und in KBr als Einbettungsmaterial bei Raumtemperatur gemessen. (Die Probe in PbF_2 enthält etwa 5% D_2O im Kristallwasser.)

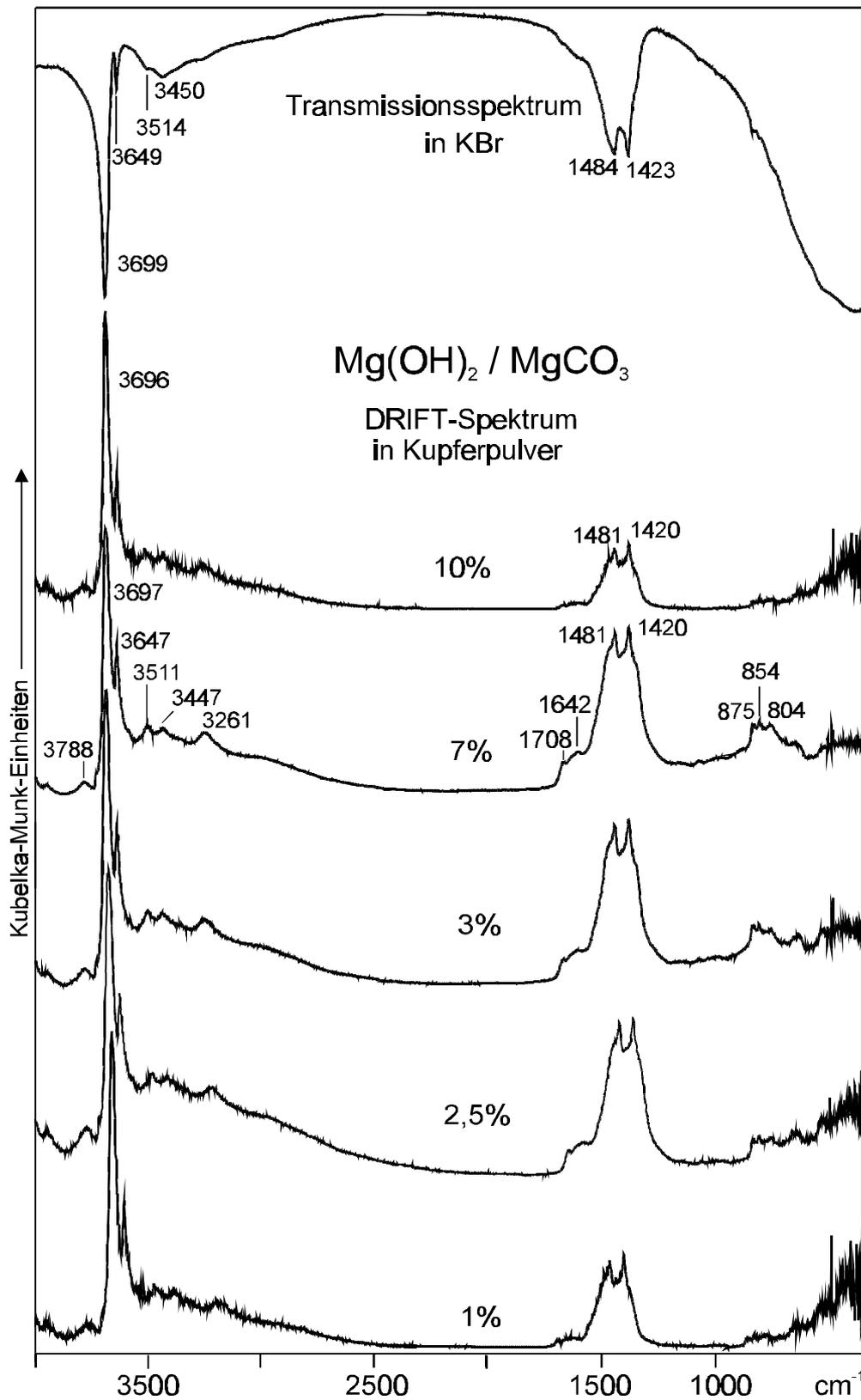


Abb. 7.6 : DRIFT-Messungen bei verschiedenen Konzentrationen von $\text{Mg}(\text{OH})_2$, das teilweise zu MgCO_3 carbonatisiert hat, in Kupferpulver. Oberstes Spektrum zum Vergleich in Transmission mit KBr aufgenommen.

7.7 Korund und Kupfer

7.7.1 Eigenschaften von Kupferpulver

Kupferpulver hat im Gegensatz zu den Molekülverbindungen keine Absorptionsbanden, eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit und ist weitgehend inert gegenüber den Probensubstanzen. Eine Ausnahme sind lediglich aggressive Substanzen, wie z. B. Halogenwasserstoffsäuren, die von Halogenaten bei zunehmender Temperatur freigesetzt werden. Die Reflektivität ist zwar gering, nimmt aber im Gegensatz zu KBr und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ beim Mischen mit der Probe zu. Das hier verwendete Kupferpulver stammt von der Firma Norddeutsche Affinerie, Hamburg, und hat eine Korngröße von 30 - 87 μm [118].

Um eine sinnvolle Konzentration der Probe im Einbettungsmittel Kupferpulver zu bestimmen, wurden an den Verbindungen $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, KH_2PO_4 und NaHCO_3 die Verdünnung bestimmt. Für alle Substanzen wurde ein Transmissionsspektrum in KBr zur Kontrolle aufgenommen.

Für $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ergab sich, daß die Substanz zum Teil zu MgCO_3 carbonatisiert war. In Abb. 7.6 ist die Verdünnungsreihe für das Gemisch $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und MgCO_3 mit Konzentrationsangaben wiedergegeben. Bei etwa 3-7 % an Probe in Kupferpulver wird ein Spektrum erhalten, das geringfügig besser als das Transmissionsspektrum aufgelöst ist. Die kleinen Banden bei 1642, 1708, 3261, 3447, 3511 und 3788 cm^{-1} sind im DRIFT-Spektrum deutlich als einzelne Banden zu erkennen. Diese schwachen Banden werden im Transmissionsspektrum schlecht bzw. zum Teil nur als Schultern beobachtet. Die Banden bei 804, 854 und 875 cm^{-1} , die dem Carbonat zuzuordnen sind, sind nur im DRIFT-Spektrum zu erkennen. Größer und kleinere Konzentrationen wirken sich ungünstig auf die Spektren Qualität aus. In Abb. 7.7 ist als Vergleich das DRIFT-Spektrum von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in TiO_2 abgebildet. Hier sind die zuletzt genannten Maxima nicht zu sehen, sondern nur eine intensive Bande bei 849 cm^{-1} , die TiO_2 zuzuordnen ist.

Die richtige Probenkonzentration ist leicht aus den Spektren zu entnehmen. In Abb. 7.8 sind vier Spektren von $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Kupferpulver abgebildet. Beim unterschreiten der richtigen Konzentration an Probe erhalten alle intensiven Banden an beiden Seiten des Maximums Minimas, die Unterhalb der Basislinie des Spektrums liegen.. Zusätzlich sind die Intensitäten der Banden zu klein und fallen von 4000 nach 400 cm^{-1} hin ab. Übersteigt die

Konzentration der Probe einen Grenzwert, so wird konzentrationsabhängig Bandenumkehr aufgrund des Reststrahlen-Effektes beobachtet. Je größer der Überschuß an Probe, desto kurzweiliger beginnt die Bandenumkehr (s. Abb. 7.8 Spektren C und D). Für $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist die Angabe von Konzentrationen nicht möglich gewesen, da gleiche Konzentrationen nicht zu einem eindeutig reproduzierbaren Spektrum führten. Das Ermitteln der richtigen Konzentrationsverhältnisses ist für $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ weitaus schwieriger als für $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

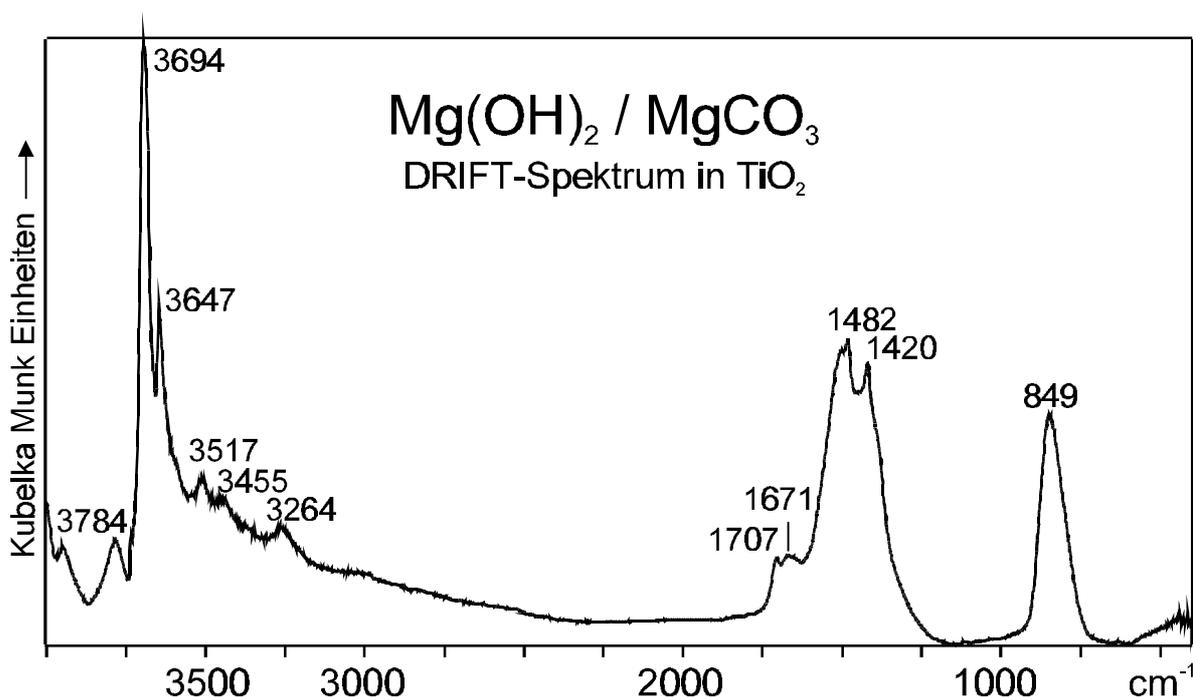


Abb. 7.7 : DRIFT-Messungen von $\text{Mg}(\text{OH})_2$, das teilweise zu MgCO_3 carbonatisiert hat, in TiO_2 als Einbettungsmaterial. Die Bande bei 848 cm^{-1} ist TiO_2 zuzuordnen.

Für KH_2PO_4 und NaHCO_3 ist es nicht gelungen Spektren, die den Transmissionsspektren vergleichbar sind, zu erhalten. Bei diesen Verbindungen wird ein sehr starker Reststrahlen-effekt bei jeder Verdünnung erhalten. Dieses Verhalten wird noch extremer bei Aluminium- und Magnesiumpulvern beobachtet, die deshalb nicht weiter in den Untersuchungen berücksichtigt wurden.

7.7.2 Eigenschaften von Korund

Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ist chemisch auch bei hohen Temperaturen völlig inert gegenüber anderen Substanzen, insbesondere bildet Korund keine Verbindungen mit Wasser. Die Reflektivität steht der von KBr geringfügig nach, da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ im MIR-Bereich einige Banden aufweist. Die Banden liegen unterhalb 1100 cm^{-1} , wobei die intensivste das Maximum bei 1030 cm^{-1} ist. In diesem Bereich ist Korund als Einbettungsmittel für genauere Interpretationen ungeeignet.

7.7.3 Hochtemperaturmessungen mit Korund

In Abb. 7.9 sind die DRIFT-Hochtemperaturmessungen von $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich von $20 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ (laut Eurothermregler) gezeigt. Rechnet man die Temperaturen laut Gleichung 7.3 um, so ergibt sich ein Temperaturbereich an der Oberfläche von $20 - 214\text{ }^\circ\text{C}$. Da die Temperaturen erheblich von den voreingestellten abweichen und die Wärmeleitfähigkeit von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nur wenig von der von KBr abweicht, werden die OFT-Temperatur (s. Kap.7.5) angegeben. Die vorgehensweise war analog zur Hochtemperaturmessung mit KBr als Einbettungsmittel. Da aber in Korund unterhalb 1150 cm^{-1} Banden liegen (s. Abb. 7.4a) wurde nur der Bereich von $1150 - 4000\text{ cm}^{-1}$ ausgewertet.

Aus den Spektrum sind bis $73\text{ }^\circ\text{C}$ deutlich die Modifikation von $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu erkennen, was auch mit allen anderen thermoanalytischen Untersuchung in Kap. 5 übereinstimmt. Bei weiterer Wärmezufuhr entwässert die Verbindung bei $214\text{ }^\circ\text{C}$ mit einen amorphen Übergang von $130 - 174\text{ }^\circ\text{C}$ zu einem wasserfreien Nickeliodat, dessen genau Modifikation aber aus diesen Spektren noch nicht identifiziert werden kann. Aus dem Spektrum bei $214\text{ }^\circ\text{C}$ ist eindeutig zu erkennen, daß keine $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ - und $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ - Schwingungen mehr zu beobachten sind.

Vergleicht man die angegebenen Temperaturen mit den Temperaturen der Raman-Heizmessungen (aus Kap. 5, Abb. 5.10) so ergibt sich eine Übereinstimmung mit diesen Werte. Auch dort wird der Übergang des Dihydrats zum $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ in einem Temperaturbereich von $110 - 210\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet.

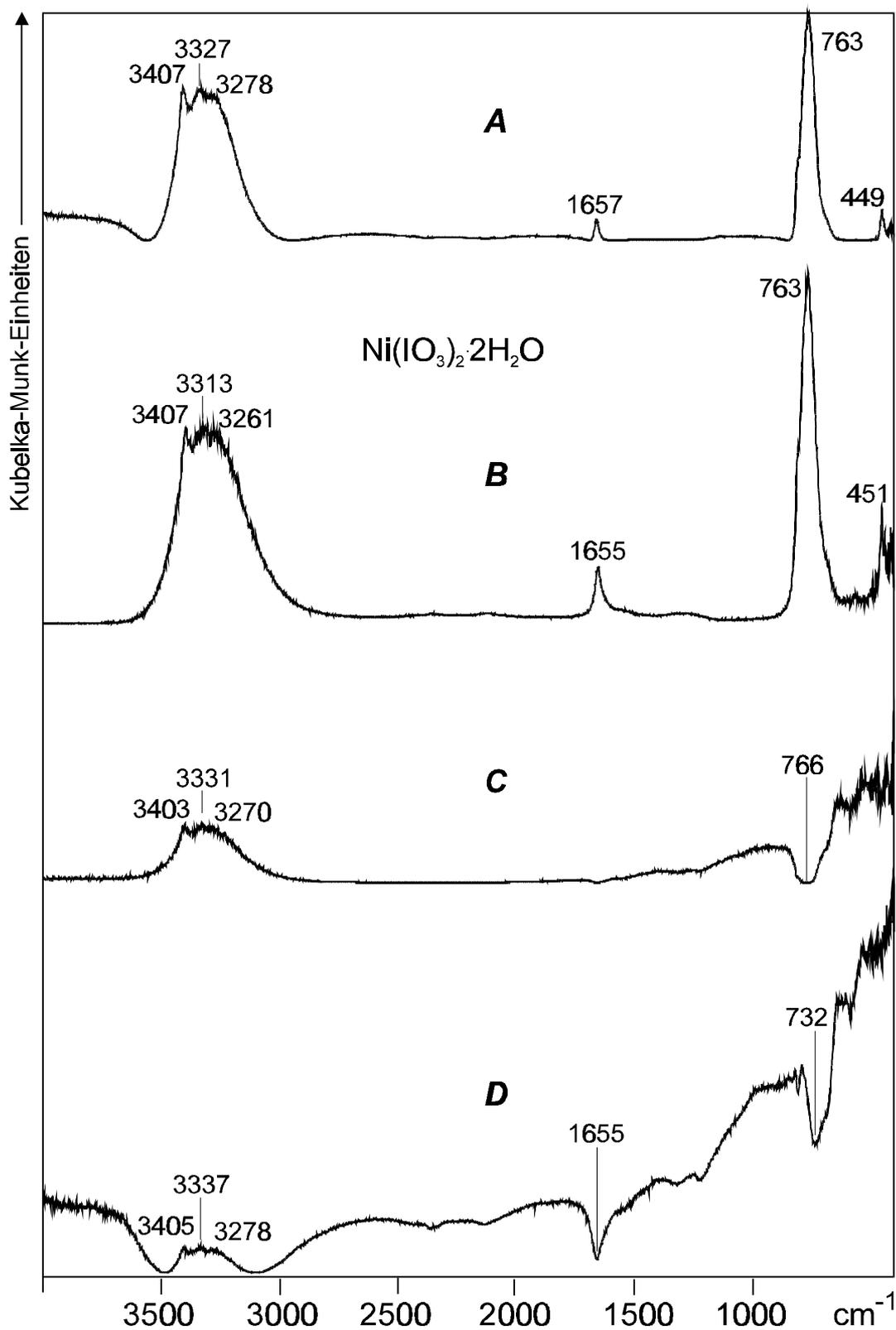


Abb. 7.8: Gegenüberstellung verschiedener Konzentrationen von $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Kupferpulver (A = zu wenig Substanz; B = richtige Konzentration; C = zuviel Substanz; D = viel zuviel Substanz). Im Spektrum C (ab 1200 cm^{-1}) und im Spektrum D (ab 3000 cm^{-1}) ist Bandenumkehr aufgrund des Reststrahleneffektes zu beobachten.

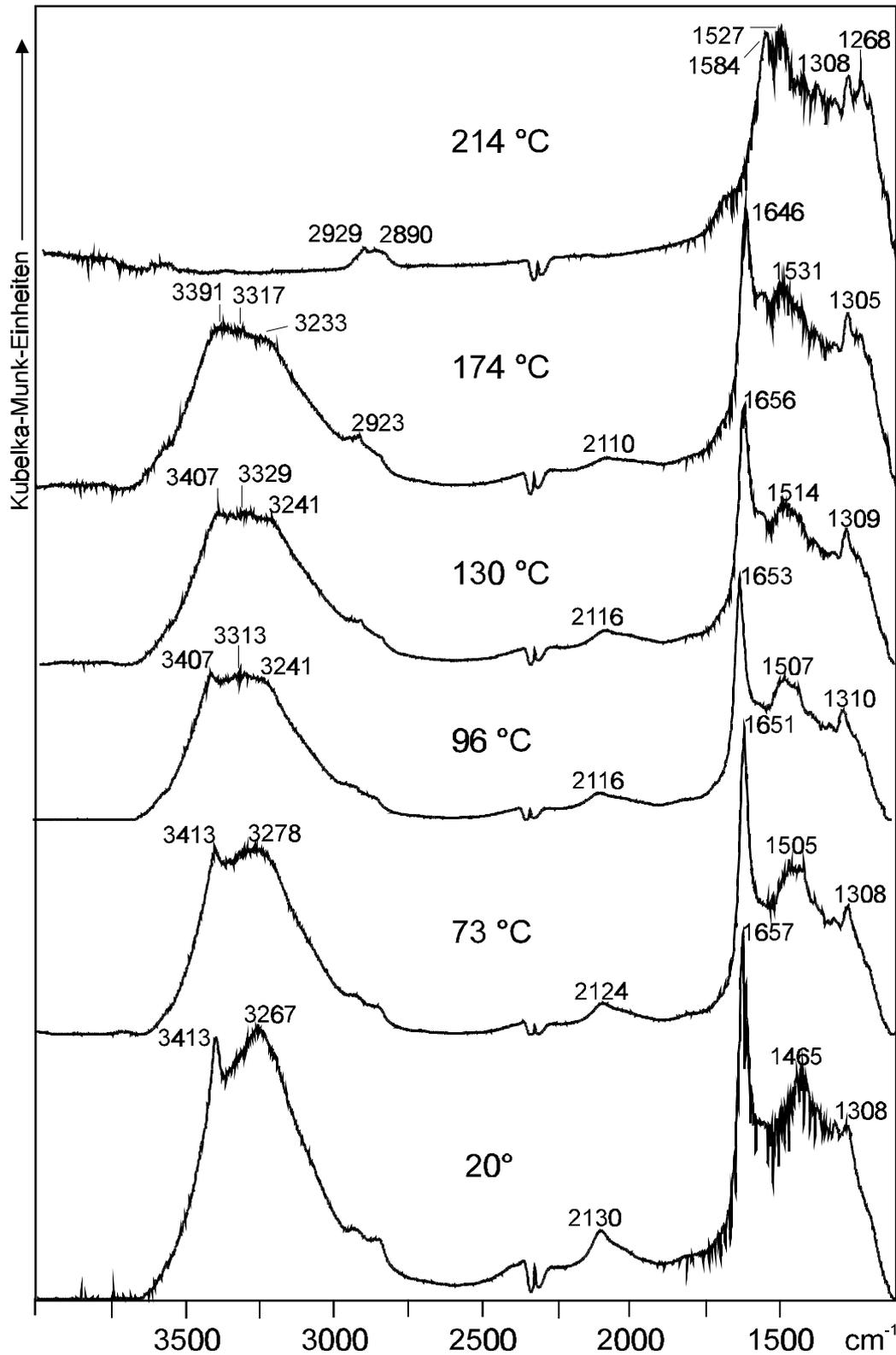


Abb. 7.9 : DRIFT-Heizmessungen an $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich von 20 - 214 °C. Da als Matrixmaterial $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ diente, wurde der Meßbereich auf 1150 - 4000 cm^{-1} eingeschränkt. Bei den Temperaturen handelt es sich um die OFT-Temperaturen (s. Kap. 7.5)

Die Zuordnung der Banden zwischen 1308 und 1465 cm^{-1} sowie des Maximums bei 2130 cm^{-1} im Spektrum bei 20 °C ist unklar. Diese Maxima sind teilweise auch in den Transmissionsspektren, aber mit sehr geringer Intensität zu beobachten. Da $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe (Pbca) kristallisiert, ist das Auftreten von Obertönen nicht erlaubt. Die Obertöne einer Iodatstreckschwingung sollten bei höheren Wellenzahlen ($>1500\text{ cm}^{-1}$) liegen. Als Zuordnung kommt eine Kombinationsschwingung der intensivsten Iodatstreckschwingung bei 764 cm^{-1} mit der H_2O -Libration bei 700 cm^{-1} in Frage. Zusammen ergeben diese einen Wert von 1464 cm^{-1} und entsprechen damit der Bande bei 1465 cm^{-1} . Die Schwingung bei 2130 cm^{-1} setzt sich dann möglicherweise aus 2×700 und $1 \times 764\text{ cm}^{-1}$ zusammen. Diese Zuordnung ist sinnvoll, da die beiden Schwingungen mit abnehmenden Wassergehalt deutlich an Intensität verlieren.

Beim Aufheizen bleibt jedoch die Bande bei 1308 cm^{-1} nahezu lagestabil. Dagegen wandert die Kombinationsschwingung von 1465 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen (1527 cm^{-1}). Vergleicht man die IO-Streckschwingungen des $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ so wandern diese im Raman-Spektrum von 772 zu 778 cm^{-1} . Ob die Bandenverschiebung zu 1527 cm^{-1} als Oberton diesen Trend der Iodatstreckschwingung wiedergibt, kann noch nicht geklärt werden, da die DRIFT-Experimente bislang die einzige Methode ist, die diese Banden beobachten kann.

7.8 Weitere Anwendungsbeispiele

Die DRIFT-Einheit hat sich in unserer Arbeitsgruppe auch für Servicemessungen als Routineverfahren etablieren können. So werden regelmäßig transparente Lacke, die als Isolierung von Kupferdrähten dienen, mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie direkt auf den Kupferdrähten vermessen. Dabei werden Fragestellungen wie die Bestimmung des Polymerisationsgrad des Lackes, Verunreinigungen im Lack oder auch die Zusammensetzung von Lackgemischen untersucht.

Als Standard dient ein leerer Tiegel. Die Kupferlackdrähte wurden für die Messung zu einem Bündel zusammengedrückt, das dann in einen Tiegel eingelegt wurde. Das Drahtbündel muß den Tiegelboden vollständig ausfüllen. Jede Probe hat aufgrund dieser Probenvorbereitung eine unterschiedlich Höhe, so daß eine sorgfältig Justage des Brennpunktes wie in 7.2.1 beschrieben notwendig ist. Der Durchmesser der Drähte liegt bei $20 - 50\text{ }\mu\text{m}$ und die Schichtstärke des Lackes bei $1 - 5\text{ }\mu\text{m}$. Sowohl dickere Drähte als auch größere

Schichtstärken führten zu Bandenumkehr. Ob für diese gemessenen Proben eine unendliche Schichtdicke R wirklich realisiert wurde, konnte nicht geklärt werden. Dennoch sind die erhaltenen DRIFT-Spektren von gleicher Qualität, wie entsprechende Transmissionspektren [119]. Der Aufwand, den Lack für eine Transmissionsmessung von den Drähten abzukratzen, ist aber aufgrund der geringen Durchmesser der Drähte und Lackschichten erheblich.

Auch für berührungsfreie Untersuchung von mit Plasma bearbeiteten Harzoberflächen hat sich die DRIFT-Spektroskopie als geeignete Methode herausgestellt. Während Transmissionsmessung prinzipiell nicht verwendbar sind, hat sich die für Oberflächenuntersuchungen bewährte Methode der ATR-Messungen (Abgeschwächte Total Reflexion) für diese besonderen Proben ebenfalls als wenig aussagekräftige Methode erwiesen. Nur die DRIFT-Methode und Raman-Experimente, deren Ergebnisse eine eindeutige Übereinstimmung zeigten, haben qualitativ gute Spektren ergeben. Bei diesen Untersuchungen für das Institut für Werkstofftechnik. (Fachbereich Maschinenbau der Universität-GH Siegen) sollte bestimmt werden, ob sich die Harzoberflächen aufgrund der angewendeten Technik chemisch verändert haben.

7.9 Diskussion

7.9.1 Spektrenqualität

Von Chalmers et al. [112] wurde in DRIFT-Spektren von Proben, die mit Alkalihalogeniden verdünnt wurden, beobachtet, daß gegenüber den Transmissionspektren eine Vergrößerung der Halbwertsbreite zu verzeichnen ist. Sowohl für Kupferpulver als auch für ZrO_2 ist dieser Trend genau entgegengesetzt. Die Breite der Banden ist im DRIFT-Spektrum deutlich kleiner, insbesondere auch für die durch Wasserstoffbrücken erheblich verbreiterten H_2O -Streckschwingungen.

Banden, die im Transmissionspektrum eine eher geringer Intensität haben, werden im DRIFT-Spektrum relativ zu den anderen Banden intensiver und starke Banden werden dagegen mit weniger Intensität (z. B. Abb. 7.9 H_2O -Streckschwingungen im Vergleich zu den H_2O -Deformationsschwingungen) beobachtet.

Die DRIFT-Spektroskopie hat den Vorteil, daß keine Preßlinge oder Öl-Anreibungen verwendet werden.

7.9.2 Technische Probleme

Der symmetrische Aufbau dieser DRIFT-Einheit begünstigt die spiegelnde Reflexion erheblich. Dies hat zur Folge, dass die Morphologie der Probe, Oberflächen-Texturen, aber auch die Verwendung von Metallpulver als Verdünnungsmittel deutlich häufiger zur Bandenumkehr aufgrund des Reststrahleneffektes führen. Die Benutzung eines Blockers, wie von Messerschmidt [120] vorgeschlagen, führt zu einem drastischen Verlust an Strahlung. Eine bauartbedingte Trennung von spiegelnder und diffuser Reflexion ist von Otto [105] für eine asymmetrische DRIFT-Einheit aufgezeigt worden.

Die Strahlungsverluste der einzelnen Komponenten, die zur DRIFT-Messung und speziell zu Hochtemperatur DRIFT-Messung benötigt werden, sind gravierend. Die Lichtverluste sind in Tab. 7.3 aufgezeigt. Eine Intensität von weniger als 1.000 Counts (3 % der Ausgangsleistung) am Detektor hat sich auch bei anderen IR-Experimenten als nicht ausreichend für ein gut aufgelöstes Spektrum erwiesen. Die geringe Intensität führt zu einer drastischen Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses.

Die Lichtverluste an der DRIFT-Heizkammer sind die primäre Ursache für die nicht eindeutig auswertbaren Spektren. Dieser Verlust ergibt sich aus zwei bauartbedingten Ursachen. Betrachtet man in Abb. 7.2 den eingezeichneten Strahlengang für die DRIFT-Heizkammer, so gibt R das eingestrahelte Licht an und R' die spiegelnd reflektierte Strahlung. Die beiden gestrichelten Pfeile D ergeben den maximalen Raumwinkel für die diffuse Strahlung an, die durch die Öffnung der KBr-Fenster noch hindurchgelassen wird. Die Größe dieses Raumwinkels über dem Probenziegel ist mit der DRIFT-Heizkammer deutlich kleiner, im Vergleich zur Messung ohne Hochtemperaturkammer.

Tab. 7.3: Übersicht der Intensität am Detektor beim Aufbau der DRIFT-Hochtemperatur Einheit im Spektrometer IFS 113v. Als Detektor wurde ein DTGS im MIR-Bereich verwendet.

Applikation	Experiment	Probe	Counts	%*
Leeres Messgerät; Vakuum	MIR-DTGS	-	29.500	100
DRIFT-Einheit; Vakuum = ohne Probenraum	MIR2DTGS	ebener Spiegel	20.500	69
Probenraum mit KBr-Scheiben ohne DRIFT-Einheit; trockene Luft	MIR-DTGS	ebener Spiegel	24.500	83
Probenraum mit KBr-Scheiben mit DRIFT-Einheit; trockene Luft	MIR-DTGS	ebener Spiegel	16.600	56
Probenraum mit KBr-Scheiben mit DRIFT-Einheit; trockene Luft	MIR2DTGS	ebener Spiegel	24.000	81
Probenraum mit KBr-Scheiben mit DRIFT-Einheit; trockene Luft	MIR2DTGS	KBr	4.810	16
Probenraum mit KBr-Scheiben mit DRIFT-Einheit; trockene Luft; Heizkammer mit 2 KBr-Scheiben	MIR2DTGS	KBr	940	3
Probenraum mit KBr-Scheiben mit DRIFT-Einheit; trockene Luft; Heizkammer mit 2 KBr-Scheiben	„	KBr / β-Ni(IO₃)₂·4H₂O	600	2

* Prozent der Intensität, die von der Ausgangsleistung noch am Detektor ankommt.

Der zweite gravierende Verlust an Intensität ergibt sich durch die KBr-Scheiben. Dabei stellt nicht die mangelnde Transparenz, sondern vielmehr die Lichtbrechung an den schräg-stehenden Scheiben, das wesentliche Problem dar. An den Scheiben findet ein Grenzflächenübergang von Vakuum zu KBr und von KBr zu Luft statt. An solchen Grenzflächen ist stets Lichtbrechung und Reflexion zu beobachten. Ein Lichtstrahl der nahezu senkrecht auf die Scheiben trifft, erleidet keine bedeutende Reflexion. Mit

ansteigendem Winkel nimmt die Reflexion zu, bis hin zu einem Winkel an dem Totalreflexion stattfindet, also keine Strahlung mehr durchgelassen wird. Der Winkel für die Totalreflexion ist abhängig vom Brechungsindex und liegt für KBr-Fenster bei etwa 40° . Die Schichtdicke der Scheiben ist dafür ohne wesentlichen Einfluß.

Während die spiegelnde Reflexion, aufgrund der schrägstehenden Scheiben, nahezu senkrecht durch die KBr-Platten hindurchgeht, trifft die diffuse Reflexion an der Probe in einem weiten Winkelbereich auf die Scheiben auf. Dies hat zur Folge, daß die diffuse Reflexion an den Scheiben unterschiedlich stark reflektiert wird und nur ein kleiner Teil durch die Scheiben durchgelassen wird. Diese Anordnung verstärkt den Anteil der spiegelnden Reflexion zu Ungunsten der diffusen Reflexion. Dadurch wird unabhängig vom Einbettungsmittel immer eine zu geringe Intensität der diffusen Reflexion am Detektor erhalten, die eine Auswertung der Spektren nicht mehr zuläßt. Das Prinzip der diffusen Reflexion nach Kubelka und Munk ist mit diesem Aufbau nicht mehr erfüllt.

7.9.3 Anwendung von Kupferpulver

Die Lage der Banden in einem DRIFT-Spektrum mit Kupferpulver stimmen weitgehend mit dem in Transmissionsspektren gemessen überein. Wie aber die Beispiele von KH_2PO_4 und NaHCO_3 zeigen, ist Kupferpulver nicht für alle Substanzen gleichermaßen geeignet. Die Anwendung muß für jede Probe im einzelnen getestet werden. Für die Proben, für die Kupferpulver verwendbar ist, zeigt sich der Vorteil, daß die Banden mit geringer Intensität verstärkt und die Banden mit großer Intensität abgeschwächt werden, besonders deutlich. Weiterhin sind für Hochtemperaturuntersuchungen die gute Wärmeleitfähigkeit von Kupfer von Bedeutung.

7.9.4 Anwendung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Obwohl die technischen Probleme auch bei den Hochtemperaturspektren von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine deutlich Beeinträchtigung darstellen, ist es dennoch gelungen, eine interpretierbare Hochtemperaturaufnahme zu erhalten. Korund hat gegenüber KBr den eindeutigen Vorteil, kein freigesetztes Kristallwasser zu adsorbieren. Allerdings wird der Messbereich deutlich verkleinert. Dadurch sind aber Verbindungsklassen, wie z. B. Sulfite, Uranyle, Selenate, Halogenate und Phosphate nicht mehr effektiv zu studieren, da bei diesen Verbindungen die Zuordnung einzelner Modifikationen nicht allein aufgrund der Kristallwasserbanden möglich

sind, sondern für eine eindeutige Interpretation auch die Streck- und Deformationsschwingungen der Anionen benötigt werden.

7.10 Ausblick

Eine Optimierung der DRIFT-Heizkammer im Zusammenspiel mit Einbettungsmaterialien wie Korund, aber auch mit Bleidifluorid und Zirkondioxid, sollten eine Hochtemperaturuntersuchung an Hydraten im IR ermöglichen. Die Untersuchung von Christy et al. [105] zeigen, dass Hochtemperaturuntersuchung an Hydraten durchaus mit einer DRIFT-Einheit zu guten Ergebnissen führen. Diese Experimente basieren allerdings auf einer nicht näher beschriebenen Spezial- DRIFT-Zelle, die sowohl bei Temperaturen bis 900 °C als auch bei Drücken bis 100 bar messen kann [105].

Die Einbettungsmaterialien sind anhand der charakteristischen Banden für die jeweils zu untersuchende Substanz auszuwählen. Allerdings ist für jedes Einbettungsmaterial eine Temperatureichung unumgänglich, da die Abweichungen zur eingestellten Temperatur erheblich sind.

8 Zusammenfassung

Aus den Phasensystemen der Cobalt-, Nickel- und Zinkiodathydrate konnten die nachfolgenden Verbindung präpariert und schwingungsspektroskopisch sowie röntgenographisch charakterisiert werden: $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $M(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit $M = \text{Co}$, α -, β -Ni; $M(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $M = \alpha$ -, β -Co, Ni, Zn; $3\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $M(\text{IO}_3)_2$ mit $M = \text{Co}$, α -, β -Ni, Zn. Mit diesen Untersuchungen werden drei neue Verbindungen ($\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $2\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) sowie eine Einkristallstruktur und zwei neue Pulververfeinerungen erstmalig beschrieben. Die Strukturbeziehungen der wasserfreien Übergangsmetalliodate sind an mehreren Verbindungen widerlegt worden. Die Verbindung $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigt ungewöhnlich starke Wasserstoffbrückenbindungen.

Für nahezu alle Hydratverbindungen konnten isotopenangereicherte Präparate erhalten werden und aus den IR-Spektren die intra- und intermolekularen Wasserstoffabstände berechnet werden. Die Auswirkung des synergetischen Effektes von Nickel- und Cobalt-Verbindungen sind von gleicher Größe, aber immer noch deutlich schwächer als von Beryllium-Verbindungen.

$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Als neue Verbindung wurde $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ gefunden, dessen Isotypie zu $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ belegt wurde. In den Raman- und IR-Spektren von teildeutierten Präparaten sind zehn entkoppelten OD-Streckschwingungen von den zehn kristallographisch unterschiedlichen Wassermolekülen zu beobachten. Vier Wassermoleküle sind nicht an das Nickelatom koordiniert und zeigen aufgrund des kooperativen Effektes unterschiedlich starke H-Brücken. $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ist metastabil und im Gegensatz zu $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ wandelt es bei Temperaturen oberhalb von 0 °C rasch zu β - $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ um.

α - $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Während $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ nur aus frisch bereiteter Nickelnitratlösung erhalten werden konnte, wurde aus „alten“ Lösungen immer α - $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Die Ursache dieses erstmalig beschriebenen Phänomens ist noch nicht geklärt. α - $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ konnte bislang

nicht durch Phasenumwandlung aus anderen Modifikation der Nickeliodate erhalten werden.

$\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Aus den strukturellen Daten zusammen mit den schwingungsspektroskopischen Ergebnissen ist die Isotypie der drei Verbindungen $M(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mg}, \beta\text{-Ni}, \text{Co}$) eindeutig bewiesen. In den Verbindungen werden zwei kristallographisch unabhängige Wassermoleküle gefunden, die asymmetrische, nahezu lineare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Eine Zuordnung der gefundenen ν_{OD} -Schwingungen zu den einzelnen Wasserstoffatomen wurde für $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen großen Einkristalle werden diese Ergebnisse mit Neutroneneinkristalluntersuchungen demnächst vervollständigen. Die Nickel- und Cobalt-Verbindungen zeigen fast gleich starke H-Brücken, während diese bei der Magnesiumverbindung deutlich schwächer sind.

$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Von $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnte ein Einkristall für einen Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert entweder in der Raumgruppe $P1$ oder $P\bar{1}$, da ein Inversionszentrum nicht eindeutig widerlegt werden kann. Dennoch ist aus den spektroskopischen Ergebnissen die Isotypie von $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu bestätigen. In den Verbindungen liegen zwei kristallographisch unabhängige Wassermoleküle vor mit asymmetrisch gebundenen, linearen H-Brücken.

$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Es konnte gezeigt werden, das bislang alle bekannten Präparationen von $\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eindeutig zu einem Produkt führen, das im geringen Umfang auch die wasserfrei Modifikation $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ enthält.

Die Verbindungen $M(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ni}, \beta\text{-Co}$) zeigen anhand der röntgenographischen und schwingungsspektroskopischen Daten, daß auch hier von isotypen Verbindungen ausgegangen werden muß. Allerdings ergibt die Zuordnung der Streckschwingungen der Kristallwassermoleküle den Hinweis auf eine Fehlordnung der Kristallwassermoleküle. Diese Fehlordnung führt zur Ausbildung einer für Nickel und Cobalt unterschiedlich starken

Wasserstoffbrückenbindung, was sich aus zusätzlichen $\nu_{\text{H}_2\text{O}^-}$, ν_{OH^-} und ν_{OD^-} -Schwingungen ableiten läßt.

$2\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Verbindungen mit der Zusammensetzung $2\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnten erstmalig synthetisiert werden. Da $2\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eine metastabile Verbindung ist, die sehr schnell entwässert, ist die Charakterisierung noch nicht endgültig abgeschlossen. Bei $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gelang es Gitterkonstanten für einen orthorhombische, innenzentrierte Metrik zu bestimmen. $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hat von allen hier untersuchten Verbindungen die stärksten Wasserstoffbrückenbindungen, deren Stärke nahezu die von $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erreichen. Aufgrund der sehr starken Wasserstoffbrücken und der innenzentrierten Metrik ist zu erwarten, daß $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die erste Verbindung eines neuen Strukturtyps für Übergangsmetalliodate darstellt. $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist ausschließlich durch Entwässerung des $2\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder unmittelbar aus der Lösung zu erhalten. Mit einer Entwässerungstemperatur von 246 °C ist $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eines der stabilsten Hydrate der Iodatverbindungen.

$\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$, $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ und $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die strukturellen Einordnung von $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ und $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ nicht korrekt ist. Während von $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ weder die Raumgruppe noch der Gitterkonstantenvorschlag bestätigt werden können, zeigt sich für $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$, daß die gefundene Metrik eindeutig monoklin ist, aber von den früheren hexagonalen Vorschlägen nur gering abweicht. Eine Einordnung von $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ als strukturelle Untergruppe von $\alpha\text{-LiIO}_3$ kann ebenfalls nicht bestätigt werden. Im Gegensatz dazu weisen sowohl $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$, als pseudohexagonale Verbindung, und $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ als auch $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ deutlich strukturelle Gemeinsamkeiten zum $\alpha\text{-LiIO}_3$ -Typ auf. Allerdings sind diese Zusammenhänge weitaus komplizierter als dies bislang angenommen wurde. Diese Ergebnisse stimmen auch mit den spektroskopischen Befunden gut überein.

System Cobalt-, Nickel und Zinkiodat

Aus der Gegenüberstellung der zweiwertigen Cobalt-, Nickel- und Zinkiodathydrate mit den Iodhydraten der Erdalkalimetalle sind folgende Ergebnisse festzuhalten:

- Isotype Verbindungen mit den Erdalkaliiodaten wurden nur zum System der Magnesiumiodate gefunden.
- Für isotype Nickel- und Cobaltverbindungen ergeben sich schwingungsspektroskopisch im Bereich der H₂O-Streckschwingung, der entkoppelten OD-Streckschwingungen, der IO-Deformationen und IO-Streckschwingungen bemerkenswerte Übereinstimmungen in der Lage und Intensität der Banden. Diese Übereinstimmung bedeutet, daß bei den Verbindungen die strukturellen Verhältnisse und die energetischen Wechselwirkungen nahezu gleich sein müssen.
- Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen sind für isotype Verbindungen
$$\text{Mg} < \text{Co} = \text{Ni}.$$
- Während die Phasenübergänge im Nickelsystem ausgehend vom Ni(IO₃)₂·10H₂O oder α-Ni(IO₃)₂·4H₂O alle niederen Hydratstufen ausbilden können, wird bei Cobaltiodhydraten immer eine Entwässerung unmittelbar zum wasserfreien Co(IO₃)₂ beobachtet.
- Obwohl in den Systemen der Cobalt- und Nickeliodathydrate einige isotype Verbindungen mit nahezu gleichen H-Brückenstärken gefunden werden, ist die Anzahl der unterschiedlichen Verbindungen dennoch deutlich größer.

DRIFT

Die DRIFT-Spektroskopie hat sich gegenüber der Transmissions IR-Spektroskopie (TIR) als eine vorteilhafte Alternativ erwiesen. So wird mit der DRIFT im Vergleich zur TIR-Spektroskopie bei RT eine bessere Auflösung der Banden erreicht. Sehr intensitätsschwache Banden, wie z. B. Obertöne, sind in den DRIFT-Spektren deutlich intensiver zu beobachten. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte eine Reihe von Einbettungsmaterialien erstmals vorgestellt werden, die unterschiedliche Eigenschaften besitzen. So sind diese Materialien weitgehend chemisch inert, wodurch z. B. Austauschreaktionen der Probe mit Alkali-halogeniden, wie diese bei der TIR-Spektroskopie zu beobachten sind, ausgeschlossen werden. Weiterhin adsorbieren viele dieser Substanzen nahezu kein Wasser, was zur Unterscheidung der Entwässerung von Hydraten eine notwendige Vorbedingung ist.

Aus den Hochtemperatur-DRIFT-Untersuchungen konnten gravierende bauartbedingte Mängel der Heizzelle ermittelt werden. Zum einen weichen die Temperatur der Zelle von der Probe erheblich ab (mehr als 300 °C). Zum anderen hat die Heizkammer eine konstruktive Unzulänglichkeit, die die Qualität der Spektren derart mindert, daß eine Auswertung nicht mehr sinnvoll ist. Die Heizkammer behindert die diffuse reflektierte Strahlung zugunsten der spiegelnd reflektierten, so daß die Bedingungen nach Kubelka-Munk für diffuse Reflexion nicht mehr erfüllt sind.

9 Literaturverzeichnis:

- [1] H. D. Lutz,
Bonding and Structure of Water Molecules in Solid Hydrates. Correlation of Spectroscopic and Structural Data,
Struct. Bonding (Berlin) **69** (1988) 97 - 125.
- [2] C. H. Görbitz,
Variable hydrogen bond lengths in hydrated complexes of formate and methylammonium ions, J. Chem. Soc. Perkin Trans.2 (1996) 2213 - 2219.
- [3] H. Bach,
Kristallchemie und Wachstumseigenschaften der neutralen Jodate zweiwertiger Kationen, Dissertation, Universität Köln (1976).
- [4] A. Meuser,
Ueber Kobalt- und Nickel-Jodat. Studien über die Löslichkeit der Salze. VIII
Berichte d. D.Chem.Gesellschaft, **34** (1901) 2432 - 2442.
- [5] K. Nassau, J. W. Shiever und B. E. Prescott,
Transition Metal Iodates I. Preparation, and Characterization of the 3d Iodates,
J. Solid State Chem. **7** (1973) 186-204.
- [6] E. H. P. Cordfunke,
Investigations on Hydrated Iodates of Nickel and Cobalt,
J. Inorg. Nucl.Chem. **35** (1973) 2699-2705.
- [7] J. B. A. A. Elemans und G. C. Verschoor,
Investigations on Hydrated Iodates of Ni and Co- II, Crystal Structures,
J. Inorg. Nucl. Chem. **35** (1973) 3183 - 3189.
- [8] S. C. Abrahams, R. C. Sherwood, J. L. Bernstein und K. Nassau,
Transition Metal Iodates II. Crystallographic, Magnetic, and Nonlinear Optic Survey of the 3d Iodates, J. Solid State Chem. **7** (1973) 205 - 212.
- [9] M. Maneva and V. Koleva,
Thermal and Calorimetric Investigations of $M(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ for $M^{2+} = \text{Ni}^{2+}$ and Zn^{2+} and their deuterated Analogues, J. Thermal Anal. **41** (1994) 817 - 823.

- [10] K. Nassau,
The Growth of Crystals from the boiling solution,
J. Crystal Growth **15** (1972) 171 - 173.
- [11] J. B. A. A. Elemans, B. Van Laar und B. O. Loopstra,
The crystallographic and magnetic Structure of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
Physica **57** (1972) 215 - 220.
- [12] L. Jianmin, Z. Yongfeng and F. Jifa,
Study of the Electronic Absorption Spectrum of Crystals of Transition Metal Iodate,
Cryst. Res. Technol. **21** (1986) 1595 - 1601.
- [13] C. Svensson, S. C. Abrahams und J. L. Bernstein,
Crystal Structure and Pyroelectric Coefficient of $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ and Structural
Relationships among the Anhydrous Noncentrosymmetric 3d-Transition Metal
Iodates, *J. Solid State Chem.* **36** (1981) 195 - 204.
- [14] S. C. Abrahams, J. L. Berstein, J. B. A. A. Elemans und G. C. Verschoor,
Paramagnetic $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Crystal structure of the transition-metal iodates. I,
J. Chem. Phys. **59** (1973) 2007 - 2018.
- [15] W. Mikenda,
Stretching Frequency versus Bond Distance Correlation of $\text{O}-\text{D}(\text{H}) \cdots \text{Y}$ ($\text{Y} = \text{N}, \text{O},$
 $\text{S}, \text{Se}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Hydrogen Bonds in solid Hydrates,
J. Mol. Struct., **147** (1986) 1-15.
- [16] H. D. Lutz,
Hydroxide Ions in Condensed Materials - Correlation of Spectroscopic and
Structural Data, *Struct. Bonding (Berlin)* **82** (1995) 85 - 103.
- [17] K. Beckenkamp,
Schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Bindungsverhältnisse in
kristallinen Hydroxiden, Hydraten und Hydrogensulfiden,
Dissertation, Universität-GH Siegen (1991).
- [18] H. D. Lutz und C. Jung,
Water molecules and hydroxide ions in condensed materials, Correlation of
spectroscopic and structural data, *J. Mol. Struct.* **404** (1997) 63 - 66.

- [19] Bruker Analytische Messtechnik GmbH,
Spektroskopiesoftware OPUS-Software 2.2, Optical Program User Software,
Bruker, Karlsruhe (1996).
- [20] J. M. Zwinscher,
Schwingungsspektroskopie und Gitterdynamik,
Dissertation, Universität-GH Siegen (1994).
- [21] J. Henning,
Zum Bindungsverhalten von Wassermolekülen und Hydroxidionen in festen
Hydraten und Hydroxiden, Dissertation, Universität-GH Siegen (1988).
- [22] J. W. Visser,
A fully automatic program for Finding the Unit Cell from Powder Data, *J. Appl.
Cryst.* **2** (1969) 89 - 93.
- [23] H. T. Evans, D. E. Appleman, D. S. Handwerker,
LSUCR-Programm, *Ann. Meeting Prog.* 42, *Am. Crystallogr. Assoc.* (Cambridge,
Mass.) (1963).
- [24] VISUAL XPOW, Programmpaket zur Auswertung von Röntgendiffraktogrammen,
Firma STOE & CIE (Darmstadt) (1995).
- [25] H.H. Eysel, K.-G. Lipponer, C. Oberle und I. Zahn,
Raman intensities of liquids: absolute scattering activities and electro-optical
parameters of the halate ions ClO_3^- , BrO_3^- and IO_3^- in aqueous solutions,
Spectrochim. Acta, **48A** (1992) 219 - 224.
- [26] W.E. Dasent und T.C. Waddington,
Iodine-Oxygen Compounds. Part I. Infrared Spectra and Structure of Iodates,
J. Chem. Soc. (1960) 2429 - 2431.
- [27] W.E. Klee,
The infrared spectrum of the iodate ion in the potassium iodate lattice,
Spectrochim. Acta **26A** (1970) 1165 - 1169.
- [28] J. Weidlein, U.Müller, K. Dehnicke,
Schwingungsspektroskopie, Eine Einführung,
Georg Thieme Verlag (Stuttgart) 1988.

- [29] D.J. Gardiner, R.B. Girling und R.E. Hester,
Vibrational Spectra and Force Constants of Chlorate, Bromate and Iodate Ions in
aqueous solution, *J. Mol. Struct.* **13** (1972) 105 - 114.
- [30] K. Nassau, A. S. Cooper, J. W. Shiever und B. E. Prescott,
Transitionen Metal Iodates. III. Gel Growth and Charakterisation of Six Cupric
Iodates, *J. Solid State Chem.* **8** (1973) 260 - 273.
- [31] St. Peter, E. Suchanek, D. Eßer und H.D. Lutz,
Die Zwillings-Kristallstruktur von $\text{Mg}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
Z. Naturforsch. **51b** (1996) 1072-1078.
- [32] H.D. Lutz, Th. Kellersohn, B. Müller und J. Henning,
Infrared and Raman studies of halate ions matrix isolated in $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ and
 $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ type host lattices, *Spectrochim. Acta* **44A** (1988) 497-504.
- [33] K. Nakamoto,
Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Verlag
J.Wiley & Sons, New York (1977).
- [34] K.R. Biggs, R.A. Gomme, J.T. Graham und J.S. Ogden,
Characterization of Molecular Alkali Metal Iodates by Mass Spectrometry and
Matrix Isolation IR Spectroscopy,
J. Phys. Chem. **96** (1992) 9738 - 9741.
- [35] H.D. Lutz, N. Lange, M. Maneva und M. Georgiev,
 $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ein Hydrat mit ungewöhnlicher Bindungsstruktur und
Gitterdynamik, *Z. anorg. allg. Chem.* **594** (1991) 77-86.
- [36] Th. Kellersohn,
Zur Strukturchemie der Halogenide und Halogenate von Erdalkalimetallen,
Diplomarbeit Universität-GH Siegen (1987).
- [37] E. Alici, W. Buchmeier, M. Jung, Th. Kellersohn, P. Kuske und H. D. Lutz,
Energetische und geometrische Verzerrung von Halogenationen XO_3^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br},$
 I) in Halogenaten des Typs $\text{M}(\text{XO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$) - Raman- und Röntgenglein-
kristallmessungen, *Z. Krist.* **186** (1989) 3-5.

- [38] H. D. Lutz und H.-J. Klüppel,
Gitterschwingungsspektren - XII. Mitteilung [1]. IR-, FIR- und Ramanspektren von
Erdalkalimetall- und Bleihalogenat-Monohydraten,
B. Bun. Gesll. phys.Chem. **79** (1975) 98 - 104.
- [39] B. Schrader,
Infrared and Raman Spectroscopy; Methods and Applications,
Verlag Chemie (Weinheim) (1995).
- [40] W. Eckers,
Spektroskopische, röntgenographische, thermoanalytische und präparative
Untersuchungen an festen Kristallhydraten,
Dissertation, Universität-GH Siegen (1983).
- [41] W. Eckers und H.D. Lutz,
Coupling of H₂O Librations and XO₃⁻ Bending modes in Barium and Strontium
Chlorate, Bromate and Iodate Monohydrates (Lattice Vibration Spectra XXXVIII),
Spectrochim. Acta **41A** (1985) 1321-1326.
- [42] H.D. Lutz, H. Christian und W. Eckers,
Infrared and single crystal Raman studies of alkaline earth chlorate, bromate and
iodate monohydrate and of halate ions matrix isolated in Ba(ClO₃)₂·H₂O type host
lattices, Spectrochim. Acta **41A** (1985) 637- 642.
- [43] Th. Kellersohn,
Schwerpunktarbeit in der AC1, Universität-GH Siegen(1986).
- [44] H.D. Lutz, E. Alici und Th. Kellersohn,
Single-Crystal Raman Studies on Sr(ClO₃)₂ and BrO₃⁻ and IO₃⁻ Ions Matrix Isolated
in Sr(ClO₃)₂ (Lattice Vibration Spectra LV),
J. Raman Spect. **21** (1990) 387-393.
- [45] G.Pracht, E. Suchanek und H. D. Lutz, Iodate und Iodathydrate zweiwertiger
Metalle, Raman- und DRIFT-Heizaufnahmen, DGK-Tagung in Marburg (1996)
Posterbeitrag.
- [46] E. Suchanek, Z. Zhang und H. D. Lutz,
Magnesiumiodatdecahydrat Mg(IO₃)₂·10H₂O - Kristallstruktur, Ramanspektren,
thermischer Abbau, Lone-pair-Radius von Iod(V),
Z. anorg. allg. Chem. **622** (1996) 1957 - 1962.

- [47] G. Pracht,
Präparative, thermoanalytische, röntgenografische und
schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Nickeliiodaten,
Diplomarbeit, Universität-GH Siegen (1994).
- [48] E. Alici,
Zur Kenntnis der Strukturchemie und Reaktivität von Bromaten und Iodaten der
Erdalkalimetalle und des Bleis, Dissertation, Universität Siegen (1990).
- [49] E. Alici, Th. Schmidt und H. D. Lutz,
Zur Kenntnis des Calcimbromats und iodats, Kristallstruktur, röntgenographische,
IR- und Raman-spektroskopische und thermoanalytische Untersuchungen,
Z. anorg. allg. Chem **608** (1992) 135-144.
- [50] Th. Kellersohn, E. Alici, D. Eßer und H.D. Lutz,
Pb(IO₃)₂ I - Das erste Halogenat eines zweiwertigen Hauptgruppenmetalls mit
Schichtstruktur - Kristallstruktur, IR- und Ramanspektren,
Z. Krist. **203** (1993) 225-233.
- [51] M. Maneva, M. Georgiev, N. Lange und H. D. Lutz, Zur Kenntnis von
Berylliumiodat und -periodat - Röntgenographische, IR- und Raman-
spektroskopische Untersuchungen, Z. Naturforsch. **46b** (1991) 795 - 799.
- [52] C. Herrmann, O. Lohrmann und H. Philipp,
Strukturberichte II, E2₁ Typ-Perowskit CaTiO₃,
Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig (1937) 49 -50.
- [53] L.J. Gay-Lussac,
Gilb. Ann. **49** (1815) 256.
- [54] Connell,
Edinb. new phil. J., **11**, (1831) 72 - 72.
- [55] C. Rammelsberg,
Beiträge zur Kenntnis der jodsauren und überjodsauren Salze,
Anal. Phys. Chem. **44** (Leipzig) (1838) 545 - 591.
- [56] Ditte,
Ann. Chim. Phys. **21** (Paris) (1890) 164 - 164.

- [57] F. Mylius, R. Funk,
Über die Löslichkeit einiger leicht löslicher Salze in Wasser bei 18 °C,
B., **30** (1897) 1716 - 1724.
- [58] J. Martinez-Cros,
Estudios Sobre Iodateos. II. Iodatos de Cobalto y de Cinc.,
An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. **34** (1936) 72 - 80.
- [59] C. F. Schoenbein,
Über verschiedene Zustände des Sauerstoffs,
Liebig's Ann. Chem. **89** (1854) 257 - 300
- [60] F. Ephraim, A. Jahnsen,
Über die Natur der Nebenvalenzen VIII. Beständigkeit der Ammonikate von
Chloraten, Bromaten und Iodaten.
B., **48** (1915) 53 - 53.
- [61] J. E. Ricci, J. Nesse,
J. Am. Chem. Soc. **64**, (1942) 2305 -2311.
- [62] C. Várhelyi, si E. Kékedy,
Thermogravimetric Study of the Formation and Stability of the Periodates, Studia
Universitatis Babes-Bolyai,
Ser.Chem.1 (1962)11-25.
- [63] I.N. Lepeshkov, E.E. Vinogradov und I.M. Karataeva,
The $Zn(IO_3)_2 \cdot HIO_3 \cdot H_2O$ and $Cd(IO_3)_2 \cdot HIO_3 \cdot H_2O$ Systems at 50 °C,
Zhurnal Neorganicheskoi Khimii **24** (1979) 2540-2544.
- [64] J.-K. Liang, Y.-D. Yu, S.-L. Ding,
The structure and Phase transitions of Magnesium Iodate crystals,
Acta Phys. Sinica **27** (1978) 710.
- [65] J.-K. Liang, Y.-D. Yu, S.-L. Ding,
An Investigation of divalent Iodates and their complex salts,
Acta Phys. Sinica **29**, 2 (1980) 252-256.
- [66] J.-K. Liang, D. Tang, G. Che,
The Crystal Structures and Thermodynamic Properties of Iodate Salts,
J. Structural Chem. **1**, 1(1982) 3-11.

- [67] C. Rocchiccoli,
Étude par spectrographie d'absorption infrarouge de composés Minéraux
Renfermant le groupement XO_3 ,
Ann. Chim. **5** (1960) 999-1036.
- [68] C. Rocchiccoli,
Spectroscopie Moléculaire. - Étude, par spectrographie d'absorption infrarouge, de
quelques iodates anhydres et hydratés,
C.R. **250** (1960) 1232-1234.
- [69] A.V. Varghese, C. Kalidas,
Ion-Solvent Interactions of Zinc(II) Salts in Water-Pyridine Mixtures,
Z. Naturforsch. **46a** (1991) 703 - 706.
- [70] N. Lange,
Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Erdalkali- und
Übergangsmetallhalogenaten,
Dissertation, Universität-GH Siegen (1991).
- [71] St. Peter,
persönliche Mitteilung.
- [72] St. Peter, G. Pracht und H. D. Lutz,
Kristallstruktur und schwingungsspektroskopische Untersuchungen an
 $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in Vorbereitung.
- [73] E., Suchanek,
Präparative und spektroskopische Untersuchungen an Bromaten, Iodaten und
Periodaten zweiwertiger Metalle, Dissertation, Universität-GH Siegen (1998).
- [74] Z.Gontarz and A.Górski,
Roczn. Chem. **48** (1974) 2091.
- [75] M.Maneva, M.Georgiev, N. Lange and H.D.Lutz,
Zur Kenntnis von Berylliumiodat und -periodat. Röntgenographische und IR- und
Ramanspektroskopische Untersuchungen, Z. Naturforsch **46b** (1991) 795 - 799.
- [76] D.Weigel, B.Imelk and M.Prettre,
No 247.- Hydrates des sels oxygénés de nickel,
Bull. Soc. Chim. Fr.**1962** (1962) 1427 - 1437.

- [77] Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Band 57 Ni **B2** (1966) 623 - 625.
- [78] H.D.Lutz, K. Beckenkamp und St. Peter,
Laurionite-type $M(OH)X$ ($M = Ba, Pb$; $X = Cl, Br, I$) and $Sr(OH)I$. An Ir- and Raman spectroscopic study, *Spectrochim. Acta* **51A** (1995) 755 - 767.
- [79] K.Yvon, W.Jeitschko and E.Parthé,
Lazy Pulverix, a computer program for calculating X-ray and neutron diffraction powder patterns, *J. Appl. Cryst.* **10** (1977) 73 - 74.
- [80] H.Möller, E.Suchanek, H.D.Lutz and W.Paulus,
Neutronenbeugungs-Untersuchungen von $Mg(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$ -Einkristallen, *Z. Naturforsch.* **49b** (1994) 1334.
- [81] R. Nagel,
Dissertation, Universität Siegen (1999).
- [82] N. I. Sorokina, E. E. Vinogradov, V. V. Ilyukhin und N. V. Belov,
Dokl. Akad. Nauk SSSR **247** (1979) 106-109; engl. Übersetzung:
Crystal structure of $Mg(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$, *Sov. Phys. Dokl.* **24**(7) (1979) 513- 515.
- [83] G. Pracht, N. Lange, H. D. Lutz, High-temperature Raman spectroscopic studies on nickel iodates, *Thermochim. Acta* **293** (1997) 13 - 24.
- [84] C. Rocchiccoli,
Étude par spectrographie d'absorption infrarouge de composés minéraux renfermant le groupement XO_3 , *Ann. Chim.* **5** (Paris) (1960) 999 - 1036.
- [85] M. Maneva, V. Koleva und M. Georgiev, Thermal and Calorimetric Investigation of $M(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$ for $M^{2+} = Co^{2+}$ and Ni^{2+} , *J. Therm. Ana.* **39** (1993) 1467 - 1475.
- [86] J.-L. Liang, Y.-D. Yu und S.-L. Ding,
The structure and phase transitions of Magnesium Iodate crystals, *Acta Phys. Sinica* **27** (1978) 710 - 722.
- [87] M. Maneva, M. Botova, R. Nagel, H.D. Lutz, (unveröffentlicht)
- [88] H. T. Evans, D. E. Appleman, D. S. Handwerker, *Ann. Meeting Prog.* 42, Am. Crystallogr. Assoc. Cambridge, Mass. (1963)
- [89] E.J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F.L. Lee, NRCVAX - an interactive program system for structure analysis, *J. Appl. Cryst.* **22** (1989) 384

- [90] G. Sheldrick,
SHELXL-93: Program for Crystal Structure Determination,
Universität Göttingen (1993)
- [91] R. Chidambaram, A. Sequeira, S. K. Sikka,
Neutron Diffraction Study of the Structure of Potassium Oxalate Monohydrate:
Lone Pair Coordination of the Hydrogen-Bonded Water Molecule in Crystal,
J. Chem. Phys. **41** (1964) 3616 - 3622.
- [92] H. D. Lutz, K. Beckenkamp, H. Möller,
Weak hydrogen bonds in solid hydroxides and hydrates,
J. Mol. Struct. **322** (1994) 263 - 266.
- [93] H. D. Lutz, H. Möller, M. Maneva, W. Paulus, A. Cousson, J. P. Lauriat, E.
Elkaim, Neutron and X-ray Single-Crystal Structure Determination of
 $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Z. Kristallogr. **211** (1996) 170.
- [94] M. Schmidt, H. Möller, H. D. Lutz,
Zur Kenntnis basischer Kupfersalze - Kristallstruktur und
schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_2$
(Gitterschwingungsspektren LXXVI),
Z. Anorg. Allg. Chem. **619** (1993) 1287 - 1294.
- [95] S. Singh, E. Knözinger,
O-H stretching force constants in complexes of water with F^- , Cl^- , Li^+ ions and LiF ,
 LiCl ion pairs by 6-31G ab initio MO calculations,
Spectrochim. Acta **48A** (1992) 1767 - 1772.
- [96] R. D. Shannon,
Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in
Halides and Chalcogenides, Acta Cryst. **A32** (1976) 751 - 767.
- [97] Ditte,
Ann. Chim. Phys., Paris **21** (1890) 145 und Handbuch der anorganischen Chemie
Gmelin, Vol. Co **A2** (1932) 317.
- [98] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto,
Normal Mode Determination in Crystals, J. Raman Spec. **10** (1981) 253-290.

- [99] K. Nassau, A. S. Cooper, J. W. Shiever und B. E. Prescott,
Transition Metal Iodates.III. Gel Growth and Characterisation of Six Cupric
Iodates, *J. Solid State Chem.* **8** (1973) 260 - 273.
- [100] E. Suchanek, Persönliche Mitteilungen.
- [101] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Verlag W. de Gruyter, Berlin (1990).
- [102] A. Rosenzweig und B. Morosin,
A Reinvestigation of the Crystal Structure of LiIO_3 ,
Acta Cryst. **20** (1966) 758 - 761.
- [103] J. L. de Boer, F. van Bolhuis, R. Olthof-Hazekamp und A. Vos,
Reinvestigation of the Crystal Structure of Lithium iodate,
Acta Cryst. **21** (1966) 841 - 843.
- [104] E. Suchanek,
Präparative, thermoanalytische, röntgenographische und schwingungs-
spektroskopische Untersuchungen an Chloraten und Iodaten von Erdalkalimetallen,
Diplomarbeit, Universität-GH Siegen (1994).
- [105] A. A. Christy, E. Nodland, A. K. Burnham, O. M. Kvalheim und B. Dahl,
Determination of Kinetic Parameters for the Dehydration of Calcium Oxalate
Monohydrate by Diffuse Reflectance FT-IR Spectroscopy,
Appl. Spec. **48** (1994) 561 - 568.
- [106] A. Otto,
Infrarotspektroskopie mit diffus reflektierter Strahlung: In-situ Messungen an
schwach streuenden Proben, *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 8* Nr.146, Verlag VDI
Düsseldorf (1987).
- [107] P. Kubelka und F. Munk,
Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Z. Tech. Phys.* **12** (1931) 593 - 601.
- [108] G. Kortüm,
Reflectance Spectroscopy (Springer Verlag, New York) (1969).
- [109] S. K. Loyalka und C. A. Riggs,
Inverse Problem in Diffuse Reflectance Spectroscopy: Accuracy of the Kubelka-
Munk Equations, *Appl. Spec.* **49** (1995) 1107 - 1110.

-
- [110] B. Weckler,
IR-Spektroskopische Untersuchungen an Hydroxiden und basischen Salzen von
Übergangsmetallen, Diplomarbeit, Universität-GH Siegen (1993).
- [111] K. Moradi, C. Depecker und J. Corset,
Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy: Experimental Study of nonabsorbing
Materials and Comparison with Theories, *Appl. Spectrosc.* **48** (1994) 1491 - 1497.
- [112] J. M. Chalmers und M. W. Mackenzie,
Solid sampling Techniques, (Verlegt bei M. W. Mackenzie, *Advances in Applied
Fourier Transform Infrared spectroscopy*), J. Wiley & sons Ltd. New York (1988).
- [113] B. Weckler,
Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an festen Hydroxiden und
Hydroxidhalogeniden, Dissertation, Universität-GH Siegen (1997).
- [114] M. Hrebicik, K. Volka,
Diffuse-reflectance infrared spectroscopy - Theory and application,
Chemicke Listy **90** Iss. 2 (1996) 80 - 92.
- [115] H. Günzler und H. Böck,
IR-Spektroskopie - eine Einführung, Verlag Chemie (Weinheim) (1988).
- [116] D. O. Henderson, R. Mu, Y. S. Tung und G. C. Huston,
Decomposition Kinetics of EGDN on ZnO by Diffuse Reflectance Infrared Fourier
Transform Spectroscopy, *Appl. Spec.* **49** (1995) 445 - 449.
- [117] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Band Pb **47 C1**, (1969) 272 - 280.
- [118] O. Daub, persönliche Mitteilung.
- [119] J. Henning, persönliche Mitteilung.
- [120] R. G. Messerschmidt,
Complete Elimination of Specular Reflectance in Infrared Diffuse Reflectance
Measurements, *Appl. Spec.* **39** (1985) 737 - 739.

Publikationsverzeichnis:

- 1) G.Pracht, E. Suchanek und H. D. Lutz,
Iodate und Iodathydrate zweiwertiger Metalle, Raman- und DRIFT-Heizaufnahmen,
Z. Kristallogr. Suppl. **11** (1996) 144.

- 2) G. Pracht, N. Lange and H.D. Lutz
High-temperature Raman spectroscopic studies on nickel iodates
Thermochim. Acta **293** (1997) 13 - 24.

- 3) G. Pracht, R. Nagel, E. Suchanek, N. Lange, H. D. Lutz und M. Maneva
IR- und Raman-Spektren der isotypen Iodathydrate $M(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$),
Kristallstruktur von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
Z. anorg. allg. Chem. **624** (1998) 1355 - 1362.

- 4) R. Nagel, M. Botova, G. Pracht, E. Suchanek, M. Maneva und H.D. Lutz,
Kristallstruktur, IR- und Ramanspektren und thermische Zersetzung von Magnesium-
tetrahydrogendimesoperiodat, $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
Z. allg. anorg. Chem. (in Vorbereitung).

Posterbeiträge:

- 1) G.Pracht, E. Suchanek und H. D. Lutz,
Iodate und Iodathydrate zweiwertiger Metalle, Raman- und DRIFT-Heizaufnahmen,

- 2) G. Pracht, E. Suchanek und H. D. Lutz
Verbindungen des Typs $M(\text{IO}_3)_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$),
9. Vortragstagung „Syntheseprinzipien in der Festkörperchemie“ der GDCH-
Fachgruppe Festkörperchemie, Saarbrücken 23.-25.Sep. 1998.

10 Anhang

Verwendete Abkürzungen

DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differentialthermoanalyse
DRIFT	Diffuse-Reflexions Infrarot Fourier-Transform-Spektroskopie
IR	Infrarot
ν_{OD}, ν_{OH}	OD- oder OH-Streckschwingungen in isotopenverdünnten Präparaten
ν_s	symmetrische Streckschwingung
ν_{as}	asymmetrische Streckschwingung
n_i	Anzahl der inneren Schwingungen
n_R	Anzahl Librationen R
n_T	Anzahl Translationen T
$n_{T'}$	Anzahl Translationsschwingungen T'
R	Librationen (Rotationen die im Festkörper behindert sind)
Ra	Raman
RT	Raumtemperatur, 20 °C
RG	Raumgruppe
TT	Tiefemperatur, etwa -180 °C
T'	Translationsschwingungen
TG	Thermogravimetrie
TIR	Transmissions IR-Spektroskopie

Tab. 6.20a

Liste der beobachteten und berechneten Reflexe von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
(Kristallsystem / Bravaisgitter: orthorhombisch I).

a : 827,18 (6) pm b : 1104,52 (8) pm c : 772,26 (4) pm
Volumen = 705,56 (6) · 10⁶ pm³

Z	H	K	L	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1 *	0	1	1	-.0204	51.3	6.3382	6.3290
2 *	1	0	1	.0115	40.5	5.6408	5.6449
3 *	0	2	0	.0054	61.9	5.5207	5.5226
4 *	2	0	0	.0092	42.0	4.1341	4.1359
5 *	1	2	1	-.0200	22.0	3.9510	3.9476
6 *	0	0	2	.0082	42.4	3.8599	3.8613
7 *	2	1	1	.0130	18.8	3.4605	3.4622
8	--- nicht indiziert ---					18.1	3.4351
9 *	2	2	0	.0055	100.0	3.3098	3.3105
10 *	0	2	2	.0057	77.5	3.1639	3.1645
11 *	2	0	2	.0055	43.0	2.8219	2.8224
12 *	0	4	0	.0028	24.2	2.7611	2.7613
13 *	2	3	1	.0034	19.8	2.5904	2.5906
14 *	1	3	2	.0163	15.3	2.5351	2.5362
15 *	2	2	2	.0051	34.3	2.5129	2.5132
16 *	1	4	1	-.0009	13.4	2.4805	2.4804
17 *	1	0	3	.0167	11.6	2.4568	2.4579
18 *	3	2	1	.0139	11.6	2.3491	2.3499
19 *	2	4	0	.0188	12.2	2.2954	2.2965
20 *	1	2	3	-.0036	23.7	2.2457	2.2456
21 *	3	3	0	.0214	10.8	2.2059	2.2070
22 *	0	5	1	.0090	13.4	2.1234	2.1239

Fortsetzung **Tab. 6.20:** : Liste der Reflexe von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Z	H	K	L	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
23 *	0	3	3	.0266	11.6	2.1084	2.1097
24 *	4	0	0	.0056	22.7	2.0677	2.0679
25 *	2	4	2	.0054	42.0	1.9736	1.9738
26 *	4	2	0	-.0014	14.6	1.9367	1.9366
27 *	0	0	4	-.0137	16.4	1.9312	1.9306
28 *	2	5	1	-.0026	15.9	1.8894	1.8893
29 *	1	5	2	-.0101	9.8	1.8683	1.8679
30 *	1	1	4	.0065	10.0	1.8532	1.8535
31 *	1	4	3	.0118	10.1	1.8355	1.8359
32 *	0	2	4	-.0038	21.9	1.8226	1.8225
33 *	2	0	4	-.0034	15.1	1.7495	1.7494
34 *	4	2	2	.0018	29.4	1.7310	1.7311
35 *	2	6	0	.0071	16.0	1.6816	1.6818
36 *	2	2	4	.0029	22.9	1.6677	1.6677
37 *	4	4	0	-.0023	17.9	1.6553	1.6552
38 *	4	1	3	.0277	9.6	1.5946	1.5953
39 *	0	4	4	.0001	13.9	1.5822	1.5823
40 *	2	5	3	-.0023	16.0	1.5537	1.5536
41 *	2	6	2	-.0225	12.5	1.5424	1.5419
42 *	4	4	2	.0062	13.2	1.5212	1.5213
43 *	5	1	2	-.0240	9.7	1.5070	1.5064
44 *	3	6	1	-.0232	9.8	1.5023	1.5018
45 *	2	4	4	-.0002	16.3	1.4778	1.4778
46 *	2	7	1	-.0012	13.2	1.4481	1.4481
47 *	0	3	5	.0042	10.0	1.4242	1.4243
48 *	4	0	4	.0063	12.2	1.4111	1.4112
49 *	5	4	1	.0000	9.8	1.3958	1.3958
50 *	0	8	0	.0189	10.7	1.3803	1.3806
51 *	4	2	4	-.0116	14.0	1.3675	1.3673

52 * 2 3 5 .0373 12.4 1.3460 1.3467

Fortsetzung **Tab. 6.20:** Liste der Reflexe von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Z	H	K	L	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
53 *	6	2	0	-.0109	13.7	1.3378	1.3376
54 *	5	5	0	.0368	10.2	1.3236	1.3242
55 *	3	2	5	.0010	10.2	1.3091	1.3091
56 *	6	0	2	.0080	13.6	1.2982	1.2984
57 *	4	6	2	-.0353	14.0	1.2959	1.2953
58 *	0	0	6	.0014	11.3	1.2871	1.2871
59 *	2	7	3	-.0070	12.1	1.2794	1.2793
60 *	2	6	4	.0139	13.3	1.2679	1.2681
61 *	6	2	2	-.0239	13.2	1.2642	1.2639
62 *	4	4	4	-.0035	13.9	1.2567	1.2566
63 *	0	2	6	-.0063	12.0	1.2536	1.2535
64 *	2	0	6	-.0211	11.7	1.2292	1.2290
65 *	3	4	5	-.0039	11.9	1.2111	1.2110
66 *	1	8	3	-.0107	10.5	1.2039	1.2037
67 *	2	2	6	-.0154	12.5	1.1998	1.1996

Tabelle 6.23a

Gitterkonstanten und Indizierung von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ in der Raumgruppe $P6_3$.

Raumgruppe: $P6_3$		
Verfeinerte Zell-parameter		
a = 1094.7(3)	b = 1094.7 (3)	c = 507.6 (2)
$\alpha = 90.0^\circ$	$\beta = 90.0^\circ$	$\gamma = 120.0^\circ$
Zellvolumen = 526.9 (4)		

N	2Th(obs)	H	K	L	2Th(calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1 *	18.708	2	0	0	18.704	.0040	9.9	4.7394	4.7404
2 *	19.856	1	0	1	19.823	.0329	7.4	4.4678	4.4752
3 *	23.864	1	1	1	23.888	-.0242	5.0	3.7258	3.7220
4 *	25.705	2	0	1	25.692	.0126	100.0	3.4629	3.4646
5 *	28.233	3	0	0	28.216	.0178	4.6	3.1583	3.1602
6 *	30.482	1	2	1	30.511	-.0295	5.4	2.9302	2.9275
7 *	32.679	2	2	0	32.694	-.0150	18.9	2.7381	2.7369
8 *	35.366	0	0	2	35.335	.0308	22.4	2.5360	2.5381
9 *	37.289	2	2	1	37.296	-.0071	5.7	2.4095	2.4090
10 *	37.929	4	0	0	37.931	-.0013	5.2	2.3703	2.3702
11 *	40.291	2	0	2	40.273	.0183	11.5	2.2366	2.2376
12 *	42.041	4	0	1	42.038	.0033	12.4	2.1475	2.1476
13 *	45.844	3	0	2	45.816	.0282	4.3	1.9778	1.9789
14 *	48.898	2	2	2	48.902	-.0039	23.0	1.8612	1.8610
15 *	52.810	4	0	2	52.804	.0056	5.4	1.7321	1.7323
16 *	54.216	2	4	1	54.249	-.0325	9.5	1.6905	1.6895
17 *	57.836	2	0	3	57.811	.0242	12.8	1.5930	1.5936
18 *	58.305	6	0	0	58.352	-.0469	6.5	1.5813	1.5801
19 *	63.468	2	4	2	63.506	-.0381	4.9	1.4645	1.4637
20 *	68.033	4	0	3	68.020	.0121	7.5	1.3769	1.3772
21 *	70.088	6	0	2	70.093	-.0052	5.7	1.3415	1.3414
22 *	74.453	2	6	1	74.490	-.0373	5.0	1.2733	1.2727

Fortsetzung **Tab. 6.23a**: Gitterkonstanten und Indizierung von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ in der RG. P6₃.

N	2Th(obs)	H	K	L	2Th(calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
23 *	74.747	0	0	4	74.743	.0041	5.3	1.2690	1.2691
24 *	77.525	2	4	3	77.535	-.0096	6.0	1.2303	1.2302
25 *	77.889	2	0	4	77.858	.0314	5.5	1.2255	1.2259
26 *	79.447	4	4	2	79.511	-.0635	4.7	1.2053	1.2045
27 *	82.622	2	6	2	82.574	.0481	4.2	1.1669	1.1674
28 *	83.686	8	0	1	83.744	-.0581	4.5	1.1547	1.1541
29 *	83.996	2	2	4	83.989	.0064	6.0	1.1512	1.1513
30 *	87.044	4	0	4	87.025	.0188	4.4	1.1186	1.1188
31 *	92.479	3	7	0	92.465	.0140	4.1	1.0665	1.0667
32 *	92.989	4	6	1	92.835	.1542	4.0	1.0620	1.0634
33 *	96.021	2	4	4	96.115	-.0948	4.9	1.0364	1.0356

Tabelle 6.23c

Gitterkonstanten und Indizierung von β -Ni(IO₃)₂.

Bravaistyp: monoklin P
Verfeinerte Zell-Parameter :
a = 540.1 (1) pm b = 515.0 (1) pm c = 539.2 (1) pm
β = 119.82 (2)°
Zellvolumen = 130.12 (07) · 10 ⁶ pm ³

N	2Th(obs)	H	K	L	2Th(calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1 *	18.985	-1	0	1	18.993	-.0074	8.3	4.6707	4.6689
2 *	25.730	-1	1	1	25.734	-.0037	100.0	3.4596	3.4591
3 *	33.196	-1	0	2	33.206	-.0102	19.4	2.6966	2.6958
4 *	34.816	0	2	0	34.810	.0055	11.4	2.5748	2.5752
5 *	37.626	-1	1	2	37.630	-.0040	3.1	2.3886	2.3884
6 *	38.488	0	0	2	38.456	.0312	2.3	2.3372	2.3390
7 *	38.560	-2	0	2	38.534	.0258	1.9	2.3329	2.3344
8 *	39.951	-1	2	1	39.950	.0014	8.0	2.2548	2.2549
9 *	42.443	-2	1	2	42.481	-.0381	10.9	2.1280	2.1262
10 *	48.868	-1	2	2	48.871	-.0036	21.7	1.8622	1.8621
11 *	51.747	-2	0	3	51.775	-.0274	1.2	1.7652	1.7643
12 *	52.879	-2	2	2	52.894	-.0151	2.6	1.7300	1.7296
13 *	54.894	-1	1	3	54.925	-.0304	7.6	1.6712	1.6703
14 *	54.955	-2	1	3	54.969	-.0138	8.1	1.6695	1.6691
15 *	57.119	-1	3	1	57.118	.0014	7.4	1.6113	1.6113
16 *	59.246	0	0	3	59.207	.0392	3.6	1.5584	1.5593
17 *	59.373	-3	0	3	59.334	.0388	2.9	1.5554	1.5563
18 *	63.827	-1	2	3	63.868	-.0414	1.9	1.4571	1.4563
19 *	63.902	-2	2	3	63.909	-.0065	1.9	1.4556	1.4555
20 *	64.256	-1	3	2	64.274	-.0180	.9	1.4484	1.4481

21 * 67.683 -2 3 2 67.691 -.0082 4.3 1.3832 1.3830

Fortsetzung **Tab. 6.23c**: Gitterkonstanten und Indizierung von β -Ni(IO₃)₂.

N	2Th(obs)	H	K	L	2Th(calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
22 *	69.595	-4	0	2	69.571	.0233	1.5	1.3498	1.3502
23 *	69.722	-2	0	4	69.707	.0147	1.7	1.3476	1.3479
24 *	70.589	0	2	3	70.550	.0389	2.6	1.3332	1.3338
25 *	70.712	-3	2	3	70.665	.0462	2.1	1.3312	1.3320
26 *	73.494	0	4	0	73.489	.0046	1.2	1.2875	1.2876
27 *	75.540	-1	1	4	75.589	-.0491	2.3	1.2576	1.2570
28 *	75.698	-3	1	4	75.689	.0096	2.1	1.2554	1.2555
29 *	76.718	0	4	1	76.705	.0131	1.8	1.2412	1.2414
30 *	77.494	-1	3	3	77.482	.0116	3.0	1.2307	1.2309
31 *	80.323	-2	2	4	80.336	-.0130	1.8	1.1944	1.1942
32 *	83.058	-1	4	2	83.056	.0017	2.2	1.1618	1.1619
33 *	83.358	-4	2	3	83.438	-.0801	1.0	1.1584	1.1575
34 *	85.008	0	1	4	84.975	.0326	1.1	1.1401	1.1405
35 *	85.248	-4	1	4	85.169	.0789	.9	1.1375	1.1384
36 *	86.190	-2	4	2	86.191	-.0010	1.1	1.1275	1.1275
37 *	92.712	0	2	4	92.672	.0396	.7	1.0645	1.0648
38 *	94.334	-5	1	3	94.382	-.0485	1.0	1.0504	1.0500
39 *	94.536	-3	1	5	94.553	-.0166	1.0	1.0487	1.0485
40 *	95.553	-1	4	3	95.533	.0203	1.2	1.0402	1.0404
41 *	96.229	-1	3	4	96.259	-.0298	1.2	1.0347	1.0344
42 *	96.359	-3	3	4	96.357	.0020	1.1	1.0336	1.0336
43 *	98.026	-1	0	5	98.084	-.0571	.9	1.0205	1.0200
44 *	98.312	-4	0	5	98.267	.0451	.8	1.0183	1.0186

Tabelle 7.1

Parameterliste für DRIFT-Experiment

Experiment: **MIR2DTGS** (optimiert für DRIFT-Einheit)

Measurement *scans* : 100
 Minutes: 1
 Count : 1

Setup Experiment

Resolution : 2.0
Result Spectrum : Kubelka-Munk
Sample Number : Background Position (Kein Probenrad)
Background Number : Background Position (Kein Probenrad)

Set Optic Parameters

<i>Source Setting</i>	:	Globar (MIR)	<i>Delay before Measur.:</i>	0
<i>Beamsplitter Setting</i>	:	Ge/ KBr (MIR)	<i>Gain Switch Gain</i>	: OFF
<i>Optical Filter</i>	:	Open	<i>Gain switch window</i>	: 1200 points
<i>Aperture Setting</i>	:	3; 10mm	<i>Signal Gain, Sample</i>	: Automatic
<i>Measurement Channel:</i>	:	Front	<i>Signal Gain, Backgr.:</i>	: Automatic
<i>Detector setting</i>	:	1; DTGS / KBr		
<i>Scanner Velocity</i>	:	4; 7.432 KHz		

Set Acquisition Parameter

<i>Wanted High Frequency Limit</i>	:	8000	<i>High Folding Limit</i>	15798.0
<i>Wanted Low Frequency Limit</i>	:	0.0	<i>Low Folding Limit</i>	0.0
<i>Laser Wavenumber</i>	:	15798.0		
<i>Low Pass Filter</i>	:	3; 6.25 KHz	<i>13285 cm⁻¹</i>	
<i>High Pass Filter</i>	:	Open		
<i>Acquisitionen Mode</i>	:	Single Sided		
<i>Correlation Test Mode</i>	:	Around Peak, Low		

Set FT Parameter

<i>Start Frequency Limit For File</i>	:	4500.0	<i>Phase Resolution</i>	: 111.0
<i>End Frequency Limit For File</i>	:	350.0	<i>Phase Interfero. Point.:</i>	512

Interferogram size: 14K, FT: 32 K

<i>Phase Correction Mode</i>	:	Mertz
<i>Apodisations Function</i>	:	Norton-Beer, Medium
<i>Zero Filling Factor</i>	:	2

Alle Kursiv gesetzten Angaben werden vom OPUS-Programm angezeigt. Angaben zu anderen Experimenten sind der Dissertation von Zwinscher zu entnehmen [20].

Lebenslauf

Name	Pracht
Vorname	<u>Gerhard</u> Karl
Geburts datum	13. 5.1964
Geburtsort	Siegen
Familienstand	verheiratet, 1 Kind

Schulausbildung

1971-1975	Kath.Grundschule am Häusling, Siegen
1975-1984	Gymnasium am Löhrtor, Siegen Abschluß: Abitur

Zivildienst

Jul.1984 - Feb.1986	Zivildienst im Bundeszentrum der DPSG in Westernohe
---------------------	---

Studium

Okt.1985	Immatrikulation im Studiengang Chemie an der Universität-GH-Siegen
26.Apr.1990	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
7.Jul.1994	Diplom-Chemiker- Hauptprüfung
seit Jul.1994	Immatrikulation im Promotionsstudiengang Chemie

Berufliche Tätigkeit

Feb.1990 - Dez.1994	Hausmeister im Signal-Versicherungshaus in Siegen
seit 2.Jul.1994	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität-GH-Siegen