

Roman Frydrych

Notiz über die Darstellung der Hexachloroplumbate des Calciums und Magnesiums in Dimethylformamid als Lösungsmittel

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 6. Juli 1966)

Alkalihexachloroplumbate (K_2PbCl_6 , Rb_2PbCl_6 , Cs_2PbCl_6)¹⁾, Hexachloroplumbate des Ammoniums^{1,2)} und seiner alkylsubstituierten Derivate sowie die Hexachloroplumbate organischer Stickstoffbasen³⁻⁵⁾ werden meist durch Oxydation von $PbCl_2$ mittels Chlor in saurer, wäßriger Lösung und Zugabe der entsprechenden Alkalichloride bzw. Hydrochloride der einzelnen Basen erhalten.

Nach diesem Verfahren gelang bisher jedoch nicht die Darstellung der Lithium-, Natrium- und Erdalkalihexachloroplumbate. Entweder ist das zur Fällung zugesetzte Metallchlorid in diesem System die schwerlösliche Komponente und fällt aus (z. B. $NaCl$, $SrCl_2$, $BaCl_2$), oder aber das erwartete Hexachloroplumbat scheidet sich nicht ab (z. B. nach Zugabe von $CaCl_2$ oder $MgCl_2$; aus Lösungen, denen $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ in großem Überschuß zugesetzt wird, kristallisiert bei -20° der größte Teil von $CaCl_2$ bzw. $MgCl_2$ wieder aus).

In Dimethylformamid suspendiertes PbO_2 jedoch löst sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff rasch und vollständig unter Bildung der Hexachlorobleisäure auf, und aus hinreichend konzentrierter Lösung kristallisiert die Verbindung $H_2PbCl_6 \cdot 4 HCON(CH_3)_2$. Aus verdünnten Lösungen kristallisieren nach Zugabe von in Dimethylformamid gelöstem $MgCl_2$ bzw. $CaCl_2$ die Verbindungen $MgPbCl_6 \cdot 6 HCON(CH_3)_2$ bzw. $CaPbCl_6 \cdot 6 HCON(CH_3)_2$. Die gelben Produkte sind in Methanol sehr gut löslich und lassen sich aus einem Methanol/Äther-Gemisch umkristallisieren, ohne das Solvat-Dimethylformamid zu verlieren.

Versuche zur Darstellung der Kupfer(II)-, Zink-, Cadmium- und Lithiumhexachloroplumbate waren bisher erfolglos — aus konzentrierten Lösungen kristallisierte lediglich die schon erwähnte Verbindung $H_2PbCl_6 \cdot 4 HCON(CH_3)_2$, die in ihrem chemischen Verhalten der von *Korewa* und *Karczynski*⁶⁾ aus Dioxan als Lösungsmittel dargestellten Verbindung $H_2PbCl_6 \cdot 4 C_4H_8O_2$ gleicht.

Beschreibung der Versuche

1) *Hexachlorobleisäure (als $H_2PbCl_6 \cdot 4 HCON(CH_3)_2$):* 9,6 g PbO_2 werden in 50 ccm Dimethylformamid (DMF) eingetragen und gut gerührt. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff bis zur vollständigen Auflösung des PbO_2 soll die Temperatur nicht über 60° ansteigen. Aus der auf $3-5^\circ$ abgekühlten Lösung kristallisiert das Produkt aus, das gut abgesaugt und in möglichst wenig Methanol bei 20° gelöst wird. Danach gibt man soviel Äther zu, bis die erste bleibende Trübung auftritt. Durch Zugabe von ein bis zwei Tropfen Methanol wird die

1) H. L. Wells, Z. anorg. allg. Chem. **4**, 335 (1893).

2) H. Friedrich, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1434 (1893).

3) W. Goebbels, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 792 (1895).

4) E. Sakkellarios, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2536 (1923).

5) H. Clees, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1964.

6) R. Korewa und F. Karczynski, Roczniki Chem. **39**, 1907 (1965), C. A. **64**, 17012 c (1966).

Trübung wieder beseitigt. Bei 0° kristallisiert die *Hexachlorobleisäure* aus. Nach Absaugen wird mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. ca. 70 %, ab 80° Zersetzung unter Chlorabspaltung.

$\text{H}_2\text{PbCl}_6 \cdot 4 \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (714.3) Ber. C 20.17 H 4.23 Cl 29.78 N 7.85 Pb 29.10
Gef. C 20.5 H 4.6 Cl 29.5 N 7.8 Pb 28.8

2) *Magnesiumhexachloroplumbat* (als $\text{MgPbCl}_6 \cdot 6 \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$): 7.2 g PbO_2 werden in 50 ccm DMF wie unter 1) behandelt. Um einen Überschuß von *Chlorwasserstoff* zu vermeiden, wird von restlichem, am Boden abgesetztem PbO_2 dekantiert. In weiteren 50 ccm DMF werden 2.6 g MgCO_3 durch Einleiten von Chlorwasserstoff gelöst. Nach Vereinigen beider Lösungen kristallisiert beim Erkalten das Produkt aus. Nach Absaugen wird wie unter 1) umkristallisiert. Ausb. ca. 60 %, ab 120° Zersetzung unter Chlorabspaltung.

$\text{MgPbCl}_6 \cdot 6 \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (882.8) Ber. C 24.49 H 4.79 N 9.53 Cl 24.10 Mg 2.75 Pb 23.47
Gef. C 24.5 H 5.1 N 9.4 Cl 23.9 Mg 2.76 Pb 23.5

3) *Calciumhexachloroplumbat* (als $\text{CaPbCl}_6 \cdot 6 \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$): 9.6 g PbO_2 werden in 50 ccm DMF und 4 g CaCO_3 in 40 ccm DMF durch Einleiten von *Chlorwasserstoff* gelöst. Man dekantiert von schwerlöslichen Resten und vereinigt beide Lösungen. Bei 3–5° kristallisiert das Produkt aus, das abgesaugt und wie unter 1) umkristallisiert wird. Ausb. ca. 70 %, ab 100° Zersetzung unter Chlorabspaltung.

$\text{CaPbCl}_6 \cdot 6 \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (898.6) Ber. C 24.06 H 4.71 N 9.35 Ca 4.46 Cl 23.67 Pb 23.05
Gef. C 24.7 H 5.0 N 9.1 Ca 4.41 Cl 23.5 Pb 22.8

[286/66]