

Roman Frydrych

Darstellung der Hexajodatoplumbate(IV) $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$ und $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 13. Oktober 1966)



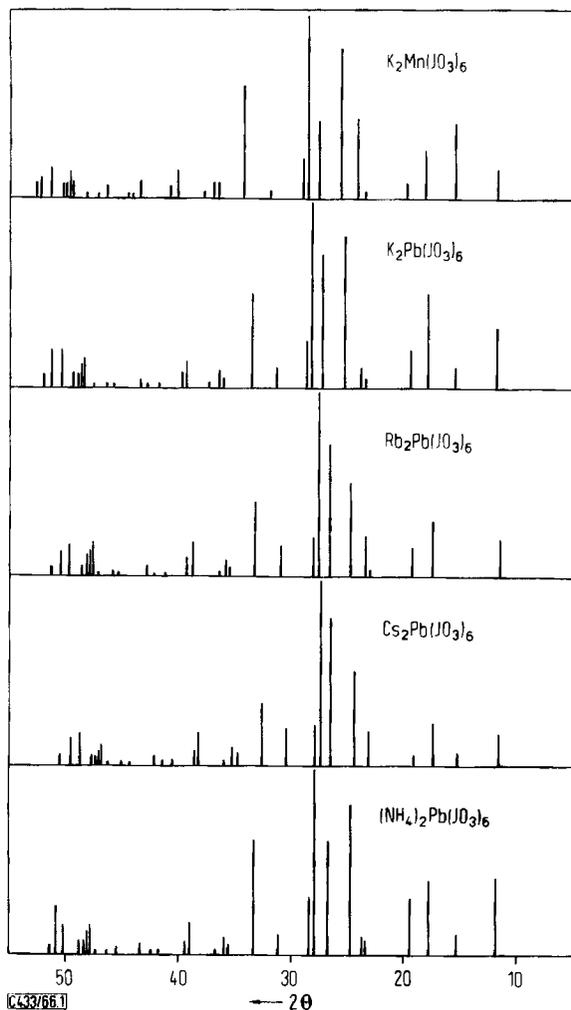
Blei(IV)-acetat reagiert mit Jodsäure zu Hexajodatobleisäure. Aus der gelben Lösung lassen sich durch Zugabe der Nitrate ein- und zweiwertiger Kationen die entsprechenden Hexajodatoplumbate(IV) der Zusammensetzung $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$ bzw. $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$ ausfällen ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na, K, Rb, Cs, NH}_4$, $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd}$). Die Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumverbindungen sind isomorph mit dem Kaliumhexajodatomanganat(IV) $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{JO}_3)_6]$ ¹⁾.



In Eisessig gelöstes Blei(IV)-acetat setzt sich mit 6 Äquivalenten wäßriger Jodsäurelösung zu einer tiefgelben Lösung um, aus der nach Tagen die Hexajodatobleisäure $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ auskristallisiert. Die Abscheidung der freien Säure wird durch Zugabe überschüssiger Jodsäure beschleunigt. Durch konzentrierte Salpetersäure wird die Hexajodatobleisäure aus ihrer Lösung sofort als amorpher, gelber Niederschlag gefällt, der nach ca. 12 Stunden zu großen Schuppen rekristallisiert. Die Salze dieser Säure, Hexajodatoplumbate(IV), erhält man durch Zusatz entsprechender Metallnitrate zu frisch bereiteter Hexajodatobleisäurelösung. Sie fallen sofort als gelber, amorpher Niederschlag aus, der so voluminös ist, daß die Lösung breiartig erstarrt. Nach kurzer Zeit wird die Reaktionslösung wieder leicht beweglich und manche der amorph abgeschiedenen Hexajodatoplumbate(IV) beginnen spontan zu kristallisieren, wobei sich der Niederschlag innerhalb einer Minute grobkristallin am Boden des Reaktionsgefäßes absetzt. Während die spontane Kristallisation bei den Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumverbindungen drei bis zehn Minuten nach der Fällung einsetzt, erfolgt sie beim Natriumsalz erst nach zwei bis drei Stunden. Die Zinkverbindung geht ganz allmählich aus dem amorphen in den geordneten Zustand über. Dabei bilden sich oft in wenigen Tagen Kristalle mit einer Kantenlänge bis zu 0.1 mm. Die Erdalkali- und Cadmiumverbindungen konnten bisher nur amorph und mit wechselndem Wassergehalt zwischen 3 und 10% dargestellt werden.

Diffraktometeraufnahmen zeigen, daß die Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumverbindungen isomorph mit dem von Berg¹⁾ beschriebenen Kaliumhexajodatomanganat(IV) $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{JO}_3)_6]$ sind, das von Berg als Doppelsalz $2 \text{KJO}_3 \cdot \text{Mn}(\text{JO}_3)_4$ formuliert wird (Abbild. 1).

¹⁾ A. Berg, C. R. hebd. Séances Acad. Sci., Paris 128, 673 (1899).

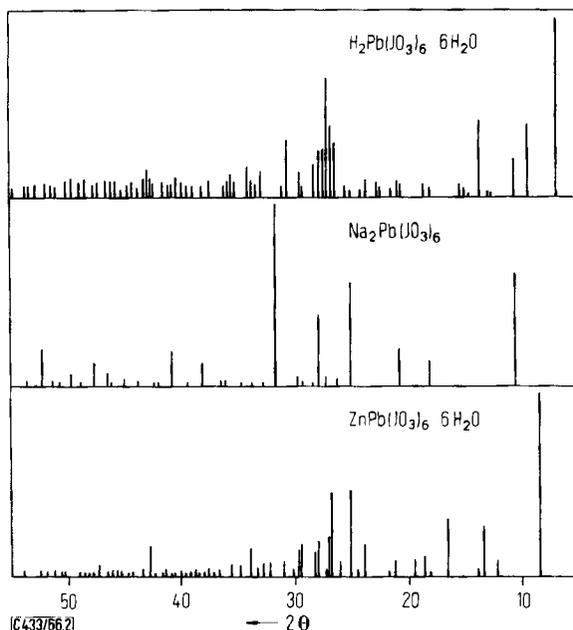


Abbild. 1. Diffraktometeraufnahmen der isomorphen Verbindungen $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{JO}_3)_6]$, $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$, $\text{Rb}_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$, $\text{Cs}_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$. (Cu- $\text{K}\alpha$)

Diffraktometeraufnahmen der Hexajodatobleisäure und deren Natrium- und Zinksalze zeigt Abbild. 2.

Eigenschaften der Hexajodatoplumbate

Die frisch gefällten, amorphen Verbindungen sind gelb. Der Kristallisationsvorgang ist bei den Alkalisalzen mit einer Farbaufhellung verbunden. Nur das Zinksalz ist auch nach der Kristallisation kräftig gelb. Alle dargestellten Verbindungen sind bei Raumtemperatur beständig, bei 100° verlieren wasserhaltige Verbindungen einen Teil des Wassers.



Abbild. 2. Diffraktometeraufnahmen der Verbindungen $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$ und $\text{Zn}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (Cu-K α)

Zwischen 150 und 200° zersetzen sich die freie Säure und das Ammoniumsalz unter Entfärbung und Sauerstoffabspaltung (im Falle des Ammoniumsalzes erfolgt auch NH_3 -Abspaltung). Dabei geht das Pb^{IV} in Pb^{II} über. Alle anderen Verbindungen verlieren bei 200° den letzten Wassergehalt, ohne sonstige Zersetzungserscheinungen zu erleiden. Stärkeres Erhitzen führt zur Zersetzung aller Verbindungen unter teilweiser Jodabspaltung. Die dargestellten Hexajodatoplumbate sind schwer löslich. In reinem Wasser werden sie unter Bildung von PbO_2 zersetzt, jedoch ist die hydrolytische Spaltung bereits in 20-proz. Essigsäure vollständig zurückgedrängt und in Eisessig sind die Verbindungen auch in der Siedehitze beständig. Salzsäure wird sofort zu Chlor oxydiert und Basen zersetzen die Verbindungen unter Abscheidung von PbO_2 . Am Tageslicht können sich die Alkaliverbindungen hellviolett verfärben.

Beschreibung der Versuche

Hexajodatobleisäure-Lösung und Hexajodatobleisäure: 4.43 g Blei(IV)-acetat (ca. 4.9 g des handelsüblichen, essigsäurefeuchten Produktes) werden in 45 ccm Eisessig durch Erwärmen auf 70–75° gelöst und unter kräftigem Rühren in eine Lösung von 10.5 g Jodsäure in 80 ccm Wasser eingetragen (Läßt man die Blei(IV)-acetat-Lösung zu rasch zulaufen, kann ein gelber, amorpher Niederschlag wechselnder Zusammensetzung ausfallen, der sich aber nach längerem Rühren wieder löst. Erfolgt der Zulauf dagegen sehr langsam oder mit Unterbrechungen, scheidet sich ein feinkristalliner, weißer Niederschlag ab, der Blei(IV) und Jodat im Molverhältnis 1:5.3 bis 5.6 enthält.) Zur Darstellung der Hexajodatobleisäure und ihrer Salze ist nur die niederschlagsfreie, gelbe Lösung zu verwenden. Aus ihr kristallisiert nach mehr-

tägigem Stehenlassen die *Hexajodatobleisäure* als krustenartiger Bodensatz aus. Man kann die Säure auch durch Zugabe von 5 ccm konz. Salpetersäure amorph fällen und über Nacht rekristallisieren lassen. Das Produkt wird abgesaugt, mehrmals mit Methanol und anschließend mit Äther gewaschen. Der gelbliche, kristalline Niederschlag wird an der Luft getrocknet.

Hexajodatoplumbate: Zur frisch bereiteten *Hexajodatobleisäure*-Lösung fügt man rasch eine Lösung von 0.02 Mol $Me^I NO_3$ bzw. 0.01 Mol $Me^{II}(NO_3)_2$ in 15 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig und rührt mit einem Glasstab kräftig durch, bis die breiartig erstarrte Fällung leichter beweglich geworden ist. In der Mutterlauge kristallisiert der amorphe Niederschlag spontan nach wenigen Min. ($Me^I = K, Rb, Cs, NH_4$) bzw. 2–3 Std. ($Me^I = Na$) oder allmählich innerhalb weniger Tage ($Me^{II} = Zn$).

Die anderen Salze wurden bisher nur amorph erhalten. Kristallisierte Produkte werden abgesaugt, mit Methanol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Die amorphen Verbindungen werden abzentrifugiert, auf Tonplatten abgepreßt und durch wiederholtes Aufnehmen mit Methanol, anschließend Äther, von anhaftenden Wasser- und Essigsäureresten befreit. Wegen der Schwerlöslichkeit aller hergestellten *Hexajodatoplumbate(IV)* sind die Ausbeuten fast quantitativ.

Zusammensetzung der Verbindungen

A) Wasserfrei kristallisierend	gefundenes Molverhältnis			
	Me^I	Pb	JO_3	
$Na_2[Pb(JO_3)_6]$	2.01	1	5.98	
$K_2[Pb(JO_3)_6]$	1.99	1	6.01	
$Rb_2[Pb(JO_3)_6]$	2.02	1	5.96	
$Cs_2[Pb(JO_3)_6]$	2.01	1	5.97	
$(NH_4)_2[Pb(JO_3)_6]$	2.02	1	6.02	
B) Kristallwasserhaltig				
	Zn	Pb	JO_3	H_2O
$Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$	1.99	1	6.01	6.02
$H_2[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$	H	1	6.00	6.15
	nicht bestimmt			
C) Amorphe Verbindungen mit unterschiedlichem Wassergehalt				
	gefundenes Molverhältnis			Wassergehalt
	Me^{II}	Pb	JO_3	in %
$Mg[Pb(JO_3)_6]$	1.00	1	5.98	8–10
$Ca[Pb(JO_3)_6]$	1.01	1	6.02	5–9
$Sr[Pb(JO_3)_6]$	1.00	1	5.98	4–7
$Ba[Pb(JO_3)_6]$	0.99	1	6.02	4–8
$Cd[Pb(JO_3)_6]$	1.00	1	5.97	3–6