

Roman Frydrych

Darstellung und Eigenschaften der Alkali-Blei(IV)-perjodate $M^I\text{Pb}^{IV}\text{JO}_6$

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

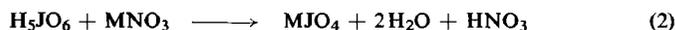
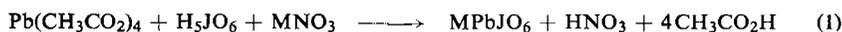
(Eingegangen am 20. Mai 1967)

■

Die Umsetzung von Blei(IV)-acetat mit Perjodsäure führt in Gegenwart von Alkalinitraten zur Bildung der Doppelsalze $M^I\text{Pb}^{IV}\text{JO}_6$ ($M^I = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Die Verbindungen kristallisieren im hexagonalen System und sind isomorph.

■

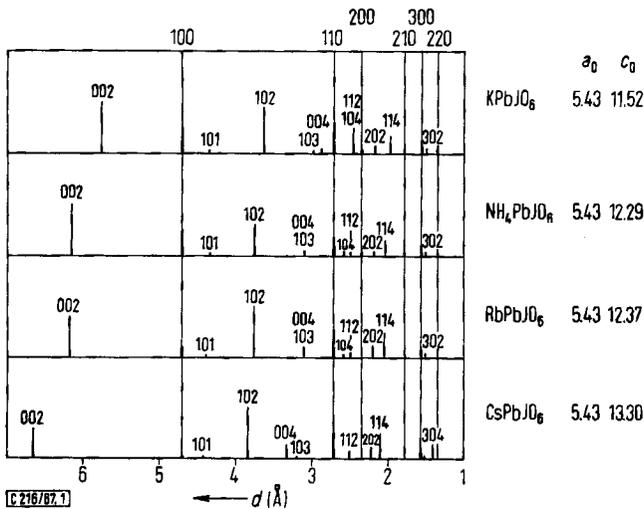
Wäßrige Perjodsäurelösung reagiert mit einer auf 70° erhitzten Lösung von Blei(IV)-acetat und Alkalinitrat in Essigsäure zu Alkali-Blei(IV)-perjodat. Das Produkt fällt als gelber amorpher Niederschlag aus (1). Gleichzeitig entsteht gemäß (2) das eben-



falls schwerlösliche Alkaliperjodat MJO_4 , das dem Alkali-Blei(IV)-perjodat beigemischt ist und unter dem Mikroskop leicht an seiner Oktaederform erkannt werden kann. Nach einigen Minuten rekrystallisiert das amorphe Alkali-Blei(IV)-perjodat unter der Mutterlauge und setzt sich als dichter Niederschlag ab. Die Trennung des Alkali-Blei(IV)-perjodates vom Alkaliperjodat erfolgt durch Behandeln des Niederschlags-gemisches mit wäßrigem Ammoniak, in dem das Alkaliperjodat gut löslich ist, während das sehr beständige Alkali-Blei(IV)-perjodat nicht angegriffen wird.

Eigenschaften der Alkali-Blei(IV)-perjodate

Die dargestellten Verbindungen KPbJO_6 , RbPbJO_6 , CsPbJO_6 und NH_4PbJO_6 sind sehr schwer löslich, was ihre für anorganische Blei(IV)-Verbindungen sonst ungewöhnliche Beständigkeit gegenüber Wasser und sogar wäßriger Ammoniaklösung verständlich macht. Unter Wasser aufbewahrt, bleiben die blaßgelben Produkte praktisch unverändert, Ammoniaklösung führt erst nach Tagen unter Abscheidung von $\text{PbO}_2 \cdot \text{aq}$ zu oberflächlicher Zersetzung. In konzentrierten Basen (KOH , NaOH) lösen sich die Verbindungen unter Bildung der Hydroxoplumbate auf. Gegen Salpeter- und Schwefelsäure sind die Alkali-Blei(IV)-perjodate resistent. Nur in Halogenwasserstoffsäuren lösen sie sich unter Zersetzung und Bildung des freien Halogens auf. Die Alkaliverbindungen sind bis 300° beständig, das Ammoniumsalz verpufft, je nach Aufheizgeschwindigkeit, schon unterhalb 300°. Alle dargestellten Verbindungen sind kristallin und gehören dem hexagonalen System an. Die Abbild. zeigt die auf d -Werte umgerechneten Diffraktometer-Aufnahmen mit den Millerschen Indices der stärksten Reflexe.



Diffraktometer-Aufnahmen der Alkali-Blei(IV)-perjodate ($\text{Cu-K}\alpha$, 25° , Proportionalzählrohr, Ni-Filter, a_0 und c_0 = Gitterkonstanten in Å, d = Netzebenenabstand in Å)

Weitere Ergebnisse

Die Alkali-Blei(IV)-perjodate gehören zur Gruppe der Alkali-Metall(IV)-perjodate. Bekannt sind bereits die Manganverbindungen KMnJO_6 , NaMnJO_6 ¹⁾ und die Nickelverbindungen KNiJO_6 und NaNiJO_6 ²⁾. Aufgrund magnetochemischer Messungen an den Nickelsalzen konnten *Ray* und *Sarma*²⁾ zeigen, daß es sich bei diesen Verbindungen nicht um einfache Doppelsalze der fünfbasigen Perjodsäure H_5JO_6 handelt, denn in diesen müßte das vierwertige Nickel-Ion entsprechend seinen vier ungepaarten Elektronen ein Moment von 4.9 Bohrschen Magnetonen aufweisen. Gemessen wurden jedoch Momente von $1.11 \mu_B$ für das Natriumsalz und $1.08 \mu_B$ für das Kaliumsalz. Daraus schließen die Autoren für den kristallinen Zustand auf Durchdringungskomplexe, in denen die Alkali-, Blei- und Jodatome jeweils oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen, die Sauerstoffatome selbst von je einem Alkali-, Blei- und Jodatom umgeben sind. Die Sauerstoff-Jod- und Sauerstoff-Nickelbindungen haben überwiegend kovalenten, die Alkali-Sauerstoff-Bindungen reinen Ionencharakter. Demnach wären die Verbindungen durch die komplexe Schreibweise $\text{K}[\text{Ni}(\text{JO}_6)]$ und $\text{Na}[\text{Ni}(\text{JO}_6)]$ darzustellen, und das beobachtete niedrige magnetische Moment auf eine teilweise Dissoziation der Produkte in MJO_4 und NiO_2 zurückzuführen. Im Falle der Alkali-Blei(IV)-perjodate besitzen magnetochemische Messungen insofern keinen Aussagewert, als auch das freie Blei(IV)-Ion infolge seiner Elektronenkonfiguration kein magnetisches Moment besitzt. Die auffallende Beständigkeit der Verbindungen deutet darauf hin, daß das Blei(IV) nicht ionogen gebunden ist, denn alle bekannten anorganischen Blei(IV)-Verbindungen hydrolysieren zu $\text{PbO}_2 \cdot \text{aq}$, sobald sie in wäßriger Lösung in Pb^{4+} -Ionen dissoziieren.

¹⁾ *I. Reimer* und *M. W. Lister*, *Canad. J. Chem.* **39**, 2431 (1961).

²⁾ *P. Ray* und *B. Sarma*, *J. Indian chem. Soc.* **25**, 205 (1948).

Vannerberg und Blockhammer³⁾ haben inzwischen für die Verbindung KNiJO_6 aufgrund von Pulveraufnahmen ein Strukturmodell vorgeschlagen. Die Gitterkonstanten der hexagonalen Elementarzelle betragen danach $a = 4.969 \pm 0.005 \text{ \AA}$; $c = 6.000 \pm 0.005 \text{ \AA}$ und die Raumgruppe ist P 312 (Nr. 149). Die Elementarzelle enthält eine Formeleinheit. Die Diffraktogramme der Kalium- und Caesium-Blei(IV)-perjodate weisen jedoch im Vergleich mit der KNiJO_6 -Verbindung einige Reflexe mehr auf. Diese zusätzlichen Reflexe sind zwar von geringer Intensität ($J/J_0 = 1$ bis 3, bezogen auf den stärksten Reflex = 100) und sind bei den Ammonium- und Rubidium-Blei(IV)-perjodaten nicht zu sehen, lassen sich aber zwanglos indizieren, wenn man die Elementarzelle längs der c -Achse verdoppelt. Dadurch ergibt sich nach der Indizierung die Auswahlregel $000\ 1 = 2n$ und als wahrscheinliche Raumgruppe käme für die Alkali-Blei(IV)-perjodate P 6₃22 (Nr. 182) in Betracht. Eine endgültige Entscheidung bleibt jedoch der Röntgenstrukturanalyse vorbehalten.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Alkali-Blei(IV)-perjodate: 5.0 g H_5JO_6 in 60 ccm Wasser werden mit einer 70–80° heißen Lösung von 4.9 g käuflichem $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ in 45 ccm Eisessig vereinigt, wobei ein orangegelber Niederschlag wechselnder Zusammensetzung ausfällt. Zu diesem Reaktionsgemisch fügt man die in 20–30 ccm Wasser gelösten Alkalinitrate (3.0 g KNO_3 , 2.5 g NH_4NO_3 , 4.5 g RbNO_3 bzw. 6.0 g CsNO_3) hinzu, rührt gut um und läßt den amorphen Niederschlag einige Min. bis zur Rekrystallisation stehen. Danach wird abgesaugt, zweimal mit Eisessig und zweimal mit 30proz. Essigsäure gewaschen. Unter dem Mikroskop erkennt man kugelförmige Kristalle von MPbJO_6 neben Oktaedern von MJO_4 . Das Gemisch wird bis zur vollständigen Auflösung der Oktaeder (MJO_4) mit ca. 15proz. wäßrigem Ammoniak behandelt und nach Absaugen mit Wasser, dann mit Äthanol und zuletzt mit Äther gewaschen. An der Luft trocknen die Präparate rasch. Die Ausbeuten betragen 70–90%.

Analysen: Alkalibestimmungen wurden mit Natriumtetraphenylborat und flammenspektrometrisch ausgeführt. Jodometrisch wurden Perjodat und Blei(IV) erfaßt, Blei(IV) wurde nach Reduktion komplexometrisch bestimmt. Danach liegt Blei ausschließlich in der Oxydationsstufe +4 vor, und die analytische Zusammensetzung der Produkte liefert als Bruttoformel MPbJO_6 . Die Proben sind kristallwasserfrei. Die Analyse der 15 Min. bei 100° getrockneten Proben ergab:

		% M	% Pb	% JO_6
NH_4PbJO_6 (448.1)	Ber.	4.02	46.24	49.74
	Gef.	4.0	46.3	49.7
KPbJO_6 (469.2)	Ber.	8.33	44.13	47.50
	Gef.	8.3	44.1	47.6
RbPbJO_6 (515.6)	Ber.	16.58	40.19	43.23
	Gef.	16.6	40.2	43.2
CsPbJO_6 (563.0)	Ber.	23.60	36.80	39.60
	Gef.	23.6	36.9	39.5

³⁾ N. G. Vannerberg und I. Blockhammer, Acta chem. scand. 19, 875 (1965).