

Roman Frydrych und Konrad Lohoff

Darstellung und Eigenschaften von Blei(IV)-phosphat-Gelen und kristallinem Blei(IV)-hydrogenphosphat-monohydrat

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 7. Juli 1969)

Die Umsetzung von Blei(IV)-acetat mit wäßriger Phosphorsäure liefert Blei(IV)-phosphate, deren Beschaffenheit und Zusammensetzung deutlich von den Versuchsbedingungen abhängen. Bei Raumtemperatur erhält man in Abhängigkeit von den Ausgangskonzentrationen amorphe Fällungen, Gallerten und farblose oder gelbe bis orangefarbene Lösungen, die mehr oder weniger rasch zu Gallerten erstarren. Bei Temperaturen zwischen 80 und 95° bildet sich kristallines, farbloses Blei(IV)-hydrogenphosphat-monohydrat, $\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das in seinem chemischen Verhalten den als anorganische Ionenaustauscher bekannten Hydrogenphosphaten des Zirkons und Titans gleicht.

Seit der Jahrhundertwende sind, im Vergleich zu anderen Elementen, nur wenige Untersuchungen über anorganische Blei(IV)-Verbindungen durchgeführt worden, und so findet man über Blei(IV)-phosphate ebenfalls nur ältere Angaben. Schönbein¹⁾ erhielt durch Einwirkung von „mäßig konzentrierter“ Phosphorsäure auf Mennige eine farblose, stark oxydierende Lösung. Hutchinson und Pollard²⁾ stellten aus Blei(IV)-acetat und wäßriger Phosphorsäure eine amorphe Verbindung der ungefähren Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2$ dar. Fischer³⁾ sowie Elbs und Nübling⁴⁾ elektrolysierten Phosphorsäure an Bleielektroden und erhielten gelbe bis weinrote Lösungen bzw. braungelbe Abscheidungen.

Da einerseits die Phosphate der Elemente der vierten Haupt- und Nebengruppe, mit Ausnahme der Blei(IV)-phosphate, weitgehend untersucht sind, andererseits die Hydrogenphosphate der Form $\text{M}^{\text{IV}}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M^{IV} z. B. Ti, Zr) in letzter Zeit als anorganische Ionenaustauscher wegen ihrer Beständigkeit gegenüber erhöhter Temperatur, Säuren und radioaktiver Strahlung an Bedeutung gewinnen, wurde das System Phosphorsäure/Blei(IV) eingehend untersucht. Ausgangsprodukte sind wäßrige Phosphorsäure unterschiedlicher Molarität und in Eisessig gelöstes Blei(IV)-acetat. Je nach der Konzentration der Ausgangslösungen und den Versuchsbedingungen erhält man farblose bis orangefarbene Lösungen, die innerhalb weniger Sekunden bis mehrerer Stunden zu Gallerten, amorphen Fällungen, oder kristallinem Blei(IV)-hydrogenphosphat-monohydrat, $\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, erstarren. Tab. 1 zeigt die Versuchsbedingungen und die gewonnenen Reaktionsprodukte, von denen die wichtigsten anschließend ausführlich besprochen werden.

1) Ch. F. Schönbein, Verh. Naturforsch. Ges. Basel 1, 189 (1858).

2) A. Hutchinson und W. Pollard, J. chem. Soc. [London] 69, 221 (1896).

3) F. Fischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 8, 398 (1902).

4) K. Elbs und R. Nübling, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 9, 776 (1903).

Tab. 1. Reaktionsprodukte wäßriger Phosphorsäurelösungen mit in Eisessig gelöstem Blei(IV)-acetat

Produkt	Versuchsbedingungen				Verhältnis Pb ^{IV} :P in der Ausgangs- lösung	im Produkt vgl. Abschnitt
	Temp.	H ₃ PO ₄	Eisessig PbAc ₄			
Pb ^{II} HPO ₄ als Zersetzungsprodukt	20°	50 ccm 0.125 <i>m</i>	25 ccm 0.0125 <i>m</i>		1 : 20	A)
2PbO ₂ · 1.5P ₂ O ₅ · <i>n</i> H ₂ O amorph, orangefarben	20°	50 ccm 0.25 <i>m</i>	25 ccm 0.025 <i>m</i>		1 : 20	2 : 3 B)
Blei(IV)-phosphat-Gele orange bis farblos	20°	50 ccm 0.5–4 <i>m</i>	25 ccm 0.05–0.4 <i>m</i>		1 : 20	1 : 3 bis 1 : 2 C)
PbO ₂ · P ₂ O ₅ · 2H ₂ O bzw. Pb(HPO ₄) ₂ · H ₂ O amorph, farblos	20°	100 ccm 6 <i>m</i>	40 ccm 0.16 <i>m</i>		1 : 90	1 : 2 D)
Pb(HPO ₄) ₂ · H ₂ O kristallin, farblos	100°	100 ccm 4 <i>m</i>	50 ccm 0.18 <i>m</i>		1 : 45	1 : 2 E)

Eigenschaften der Blei(IV)-Phosphate

A) Vereinigt man stark verdünnte Lösungen von Phosphorsäure (0.125 *m*) und Blei(IV)-acetat (0.0125 *m*), erhält man klare farblose Lösungen, aus denen nach Tagen als Zersetzungsprodukt des vierwertigen Bleis Blei(II)-hydrogenphosphat, PbHPO₄, in langen Nadeln auskristallisiert. Eine vorangehende Hydrolyse zu PbO₂ · aq ist nicht zu beobachten (Versuchsbedingungen vgl. Tab. 1).

B) Aus 0.25 *m* Phosphorsäure fällt nach Zugabe einer 0.025 *m* Blei(IV)-acetatlösung ein orangefarbener amorpher Niederschlag mit der Zusammensetzung 2PbO₂ · 1.5P₂O₅ · *n*H₂O aus, der nur vierwertiges Blei enthält. Der in Lösung verbliebene, nicht gefällte Blei(IV)-Anteil scheidet sich nach Tagen wie unter A) als Pb^{II}HPO₄ aus.

C) Blei(IV)-phosphat-Gele erhält man durch Vereinigung von 0.5 bis 4 *m* Phosphorsäure und 0.05 bis 0.4 *m* Blei(IV)-acetatlösungen. Es resultieren farblose bis gelbe Lösungen, deren Farbe sich zunächst vertiefen kann, dann aber aufhellt. Die Lösungen werden im Zeitverlauf zunehmend viskoser und erstarren schließlich zu klaren Gallerten. Die Analyse der auf Tonplatten abgepreßten und mit Äthanol und Äther gewaschenen Produkte ergibt ein Verhältnis von Pb^{IV} zu P von 1 : 2 bis 1 : 3. Die Schwankungsbreite des Blei(IV)-Phosphat-Verhältnisses ist auf die Schwierigkeiten beim Trockenpressen und Waschen der Gallerten zurückzuführen, die wechselnde Mengen Phosphorsäure einschließen. Die Mehrzahl der Analysen deutet auf eine Zusammensetzung Pb(HPO₄)₂ · *n*H₂O der Produkte hin. Die zeitabhängige Beschaffenheit der Lösungen bzw. Gallerten ist der Tab. 2 zu entnehmen.

D) Amorphes Blei(IV)-phosphat PbO₂ · P₂O₅ · 2H₂O bzw. Pb(HPO₄)₂ · H₂O: Versetzt man 6 *m* Phosphorsäure mit Blei(IV)-acetatlösung, so erstarrt das Reaktions-

Tab. 2. Zeitabhängige Beschaffenheit der Blei(IV)-phosphat-Lösungen bzw. -Gallerten. Reaktionsprodukte von 50 ccm wäßriger H_3PO_4 mit in 25 ccm Eisessig gelöstem $PbAc_4$ (Endvolumen 75 ccm, Verhältnis $H_3PO_4 : PbAc_4 = 20 : 1$, pH zwischen 2.5 und 3.0)

		Beschaffenheit des Reaktionsgemisches nach									
50 ccm H_3PO_4 m	25 ccm $PbAc_4$ m	10 Sek.	4 Min.	10 Min.	15 Min.	30 Min.	60 Min.	25 Stdn.	50 Stdn.	100 Stdn.	
4	0.4	Gallerte starr farblos									
3	0.3	Lösung hellgelb	Gallerte starr hellgelb								
2	0.2	Lösung gelb		Gallerte leicht bewegl. gelb		starr gelb	farblos				
1	0.1	Lösung gelb	gelborange					Gallerte leicht bewegl. gelb		starr farblos	
0.5	0.05	Lösung gelb	orange					rotorange	Gallerte leicht bewegl. rotorange	starr rotorange	

gemisch nicht mehr zu einer Gallerte, vielmehr scheidet sich ein farbloser amorpher Niederschlag ab, der gut zentrifugierbar ist. Das Produkt hat die Zusammensetzung $\text{PbO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Nach Trocknen bei 100° zeigt das Phosphat die Zusammensetzung $\text{PbO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. In kristalliner Form ist die Verbindung bei erhöhter Temperatur zugänglich, vgl. E).

E) Kristallines Blei(IV)-hydrogenphosphat-monohydrat, $\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Vereinigt man 80 bis 100° heiße Lösungen von 4 m Phosphorsäure und 0.18 m Blei(IV)-acetat, so erhält man zunächst eine amorphe Fällung, die nach einigen Stunden unter der auf 90° gehaltenen Mutterlauge kristallisiert. Das farblose kristalline Reaktionsprodukt hat die Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ist als Blei(IV)-hydrogenphosphat-monohydrat anzusprechen.

In ihren Eigenschaften zeigen alle genannten Blei(IV)-phosphate nur graduelle Unterschiede. Unter Wasser aufbewahrt, werden sie alle hydrolytisch zersetzt. Auch in schwach sauren Lösungen (bis pH 3) erfolgt Hydrolyse, falls nicht Phosphorsäure zum Ansäuern benutzt wurde. Obwohl alle Blei(IV)-phosphate letztlich der Hydrolyse unterliegen, ist der Reaktionsverlauf bei den einzelnen Produkten unterschiedlich. Das kristalline Monohydrat $\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ färbt sich, in Wasser aufgeschlämmt, nach einigen Stunden braun. Die amorphe Verbindung dagegen besitzt ein großes Quellvermögen und erstarrt, mit viel Wasser aufgeschüttelt, zu einer farblosen, klaren Gallerte. Erst danach setzt die Hydrolyse ein, und die Gallerte färbt sich über Gelb und Orange allmählich braun. Nach Tagen setzt sich schwarzbraunes $\text{PbO}_2 \cdot \text{aq}$ ab und die überstehende Lösung ist wieder dünnflüssig. Analog verhalten sich die unter C) beschriebenen Blei(IV)-phosphat-Gallerten. Versetzt man durch Hydrolyse teilweise verfärbte Gallerten mit wenig Phosphorsäure, so entfärben sich die gelben bis orangebraunen Produkte nach einiger Zeit wieder. Gegen konzentriertere Säuren sind die Phosphate beständig, starke Basen lösen sie unter Bildung von Hydroxoplumbat(IV) auf.

Weitere Ergebnisse

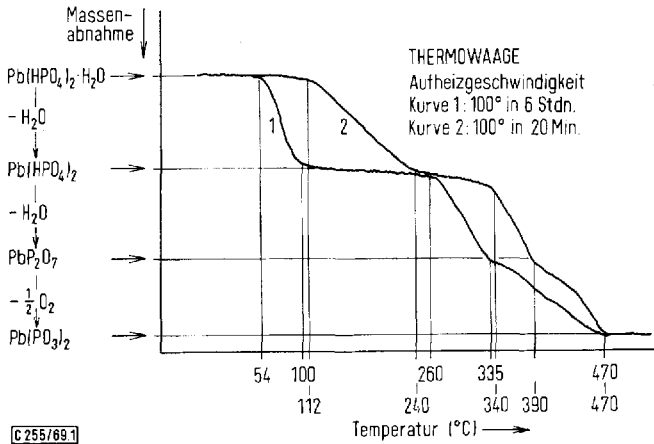
a) Thermische Untersuchungen

Die kristalline Verbindung $\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde mit der Differentialthermoanalyse und der Thermowaage untersucht. Darüber hinaus wurden die durch isobaren Abbau zugänglichen Zwischenprodukte analysiert und ihre Diffraktogramme mit denen bekannter Verbindungen verglichen.

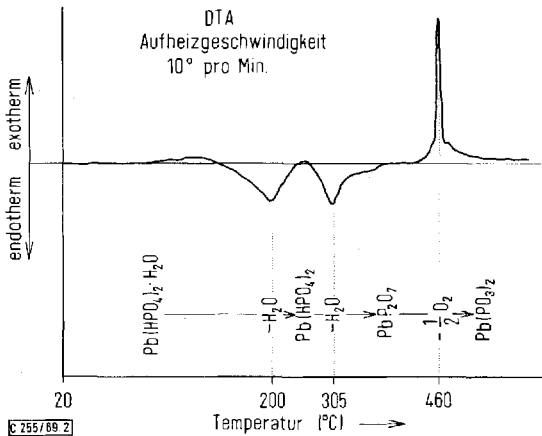
Aus dem thermischen Abbau mit der Thermowaage sind deutlich drei Prozesse abzulesen. Bei schneller Aufheizung (Abbild. 1, Kurve 2) verliert die Verbindung zwischen 112 und 240° ein locker gebundenes Wasser, wobei die Kristallstruktur praktisch unverändert bleibt. Diese erste Wasserabspaltung ist reversibel (an der Luft nimmt die Probe wieder maximal ein Wasser auf). Zwischen 340 und 390° wird ein zweites Molekül Wasser irreversibel abgespalten. Das Produkt hat die Zusammensetzung $\text{PbO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und das Diffraktogramm beweist, daß es sich um das Blei(IV)-diphosphat, PbP_2O_7 ⁵⁾, handelt. Zwischen 350 und 470° erfolgt Zersetzung unter

⁵⁾ G. Peyronel, Gazz. chim. ital. **69**, 261 (1939).

Sauerstoffabgabe, wobei Blei(IV) in Blei(II) übergeht. Die analytische Zusammensetzung entspricht der Form $PbO \cdot P_2O_5$. Aus dem Diffraktogramm ist ersichtlich, daß Blei(II)-metaphosphat⁶⁾, $Pb(PO_3)_2$, entstanden ist. Bei stark verringerter Aufheizgeschwindigkeit verschieben sich die einzelnen Prozesse zu tieferen Temperaturen (Abbild. 1, Kurve 1).



Abbild. 1. Isobarer Abbau der Verbindung $Pb(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ mit der Thermowaage

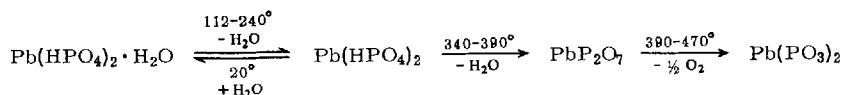


Abbild. 2. Differentialthermoanalyse (DTA)-Kurve von kristallinem $Pb(HPO_4)_2 \cdot H_2O$

Die DTA-Kurve (Abbild. 2) zeigt, daß die erste und zweite Wasserabspaltung endotherm verlaufen. Die Zersetzung unter Sauerstoffabgabe sowie die Rekristallisation zum $Pb(PO_3)_2$ sind als exotherme Prozesse zu erkennen.

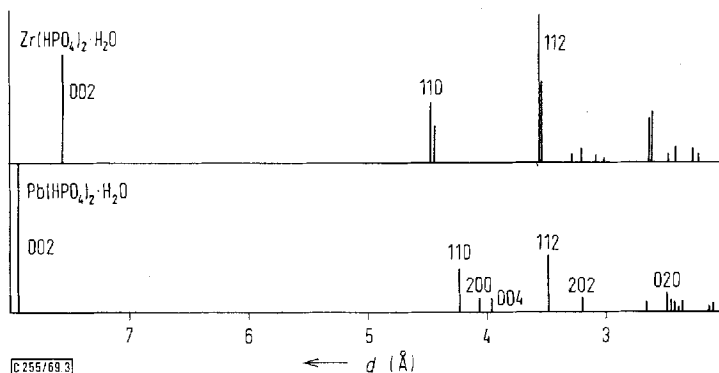
Insgesamt zeigen die thermischen Untersuchungen, daß der Abbau nach folgendem Schema verläuft:

⁶⁾ Argyle und Hummel, J. Amer. ceram. Soc. 43, 452 (1960).



b) Röntgenographische Untersuchungen

Einkristalle ausreichender Größe der Verbindung $\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ stehen noch nicht zur Verfügung. Das als Strichdiagramm umgezeichnete Pulver-Diffraktogramm konnte nach der Indizierung dem monoklinen System zugeordnet werden. Abbild. 3 zeigt die indizierten Reflexe. Zum Vergleich ist auch das Diagramm der entsprechenden Zirkonverbindung $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eingezeichnet, deren Struktur inzwischen von *Clearfield* und *Smith*⁷⁾ aufgeklärt werden konnte.



Abbild. 3. Strichdiagramme der Pulver-Diffraktometraufnahmen von $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu-K}\alpha$, 20° , Ni-Filter). Die d -Werte für $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden der Arbeit von *Clearfield* und *Stynes*⁸⁾ entnommen

Die Gitterkonstanten der Verbindung $\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ errechnen sich zu

$$a_0 = 8.7 \text{ \AA}, b_0 = 5.0 \text{ \AA}, c_0 = 16.9 \text{ \AA}, \beta = 111^\circ.$$

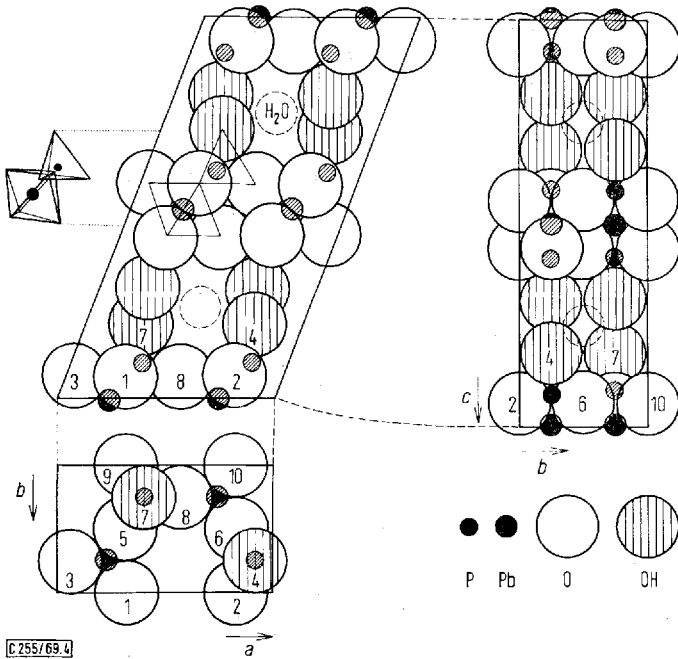
Obwohl eine Strukturaufklärung durch Einkristallaufnahmen noch nicht möglich war, kann aufgrund der chemischen Eigenschaften und der Gitterkonstanten darauf geschlossen werden, daß Isomorphiebeziehungen zwischen den Verbindungen $\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bestehen (für $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind $a_0 = 9.08 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.30 \text{ \AA}$, $c_0 = 16.2 \text{ \AA}$ und $\beta = 111.4^\circ$ ⁷⁾), wie auch die Diphosphate der Form $\text{M}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Th}$) eine isomorphe Verbindungsreihe bilden, in denen die Metall-Ionen einschließlich des Siliciums Oktaederlücken des Sauerstoffteilgitters besetzen⁹⁾. Auch bei den Hydrogenphosphaten befinden sich Pb^{IV} und Zr^{IV} in den Oktaederlücken, die P-Atome in den Tetraederlücken. Ein idealisiertes Abbild der monoklinen Elementarzelle zeigt die Abbild. 4.

Der über die Abmessungen der Elementarzelle hinaus erweiterte Grundriß (Abbild. 5) zeigt die einzelnen PbO_6 -Oktaeder, die durch die HPO_4 -Tetraeder gebildet werden.

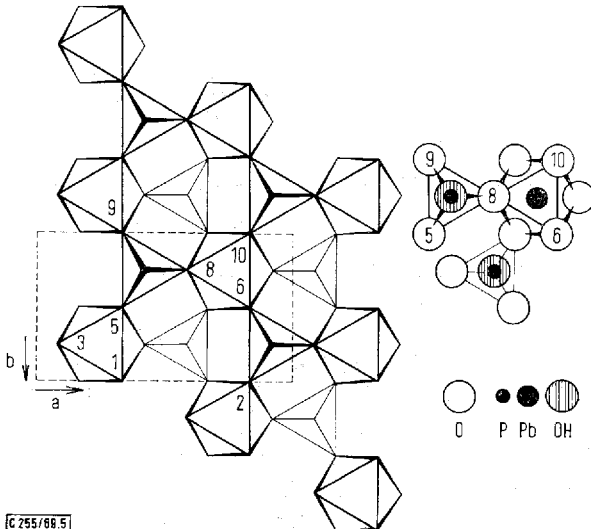
⁷⁾ A. *Clearfield* und S. D. *Smith*, J. Colloid Interface Sci. **28**, 325 (1968).

⁸⁾ A. *Clearfield* und J. A. *Stynes*, J. inorg. nuclear Chem. **26**, 117 (1964).

⁹⁾ H. *Völlenkle*, A. *Wittmann* und H. *Nowothny*, Mh. Chem. **94**, 956 (1963).

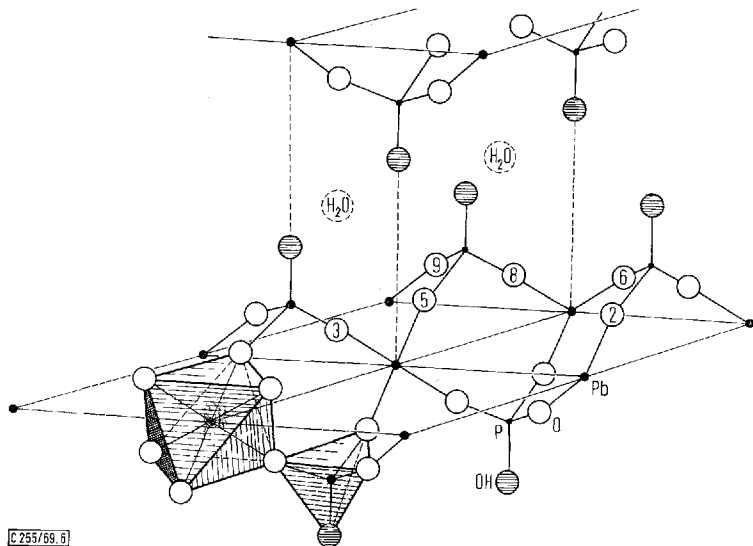


Abbild. 4. Idealisierte Elementarzelle von $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Abbild. 5. Erweiterter Grundriß der Elementarzelle mit PbO_6 -Oktaedern und HPO_4 -Tetraedern

Aus der Abbild. 6 ist endlich die Schichtstruktur der Verbindung ersichtlich. Die einzelnen Schichten werden durch die freien OH-Gruppen der HPO_4 -Tetraeder zusammengehalten. In den Hohlräumen zwischen den Schichten ist das zeolithisch gebundene Wasser eingelagert.

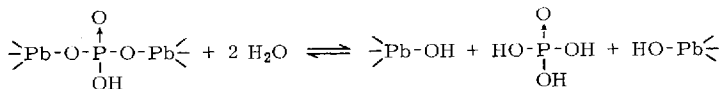


Abbild. 6. Einzelne Schicht der Verbindung $\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit zeolithisch gebundenem Wasser

Der am $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eingehend untersuchte Kationenaustausch^{10,11)} findet an den OH-Gruppen statt, deren Protonen unter Gitteraufweitung längs der C-Achse gegen Kationen ausgetauscht werden können.

c) Struktur und chemisches Verhalten der Blei(IV)-phosphate

Die Vielzahl der beschriebenen Blei(IV)-phosphate und der aus Phosphatlösungen zugänglichen Alkali-blei(IV)-phosphate (*Frydrych*¹²⁾) läßt sich von der polymeren Grundverbindung $\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ableiten. Durch Hydrolyse in schwach sauren bis alkalischen Lösungen werden die in Abbild. 6 dargestellten Pb—O—P-Bindungen gespalten, wobei eine Verfärbung der Produkte von Gelb über Orange nach Braun zu beobachten ist. Zusatz von Phosphorsäure bewirkt dagegen wieder eine Verknüpfung:



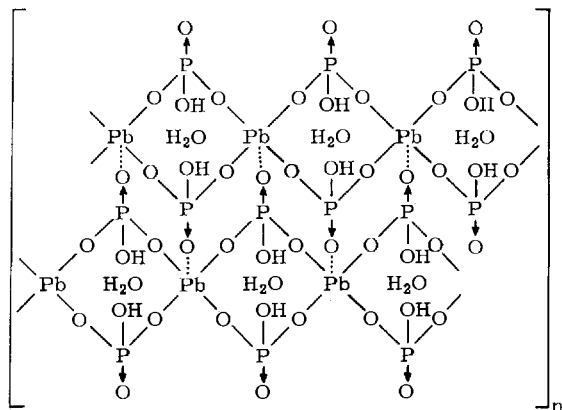
Ist die Hydrolyse bis zur Bildung von $\text{PbO}_2 \cdot \text{aq}$ fortgeschritten, so kann die Reaktion durch Phosphorsäure-Zusatz nicht mehr umgekehrt werden. $\text{PbO}_2 \cdot \text{aq}$ setzt sich nur mit heißer konzentrierter H_3PO_4 -Lösung um, wobei dann allerdings das Diphosphat PbP_2O_7 entsteht. Die Umsetzung von Blei(IV)-acetat/Essigsäure-Lösungen mit Alkaliphosphatlösungen liefert gelb- bis orangefarbene, also teilhydrolysierte,

¹⁰⁾ A. Clearfield, R. H. Blessing und J. A. Stynes, J. inorg. nuclear Chem. **30**, 2249 (1958), und dort zit. Lit.

¹¹⁾ S. J. Harvie und G. H. Nancollas, J. inorg. nuclear Chem. **30**, 273 (1968), und dort zit. Lit.

¹²⁾ R. Frydrych, Inorg. nucl. Chem. Letters **2**, 137 (1966).

Produkte der allgemeinen Zusammensetzung $mM_2O \cdot nPbO_2 \cdot pP_2O_5 \cdot xH_2O$ ($M = NH_4, Na, K, Rb, Cs$). Der Alkaligehalt der Verbindungen ist vom pH-Wert der eingesetzten Alkaliphosphatlösungen abhängig¹²⁾. Während die Grundverbindung $Pb(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ durch das nachstehende Formelbild wiedergegeben werden kann,



zeichnen sich die Abbauprodukte der Hydrolyse durch zunehmende Verfärbung und Bildung freier $Pb-OH$ -Gruppen aus, die mit fortschreitender Spaltung der $Pb-O-P$ -Gruppen gemäß



schließlich zu $PbO_2 \cdot aq$ reagieren, dem Endprodukt der Hydrolyse.

Beschreibung der Versuche

Zur Darstellung der Präparate löst man *Blei(IV)-acetat* unter Erhitzen in Eisessig auf und trägt die etwas abgekühlte Lösung in wäßrige *Phosphorsäure* ein. Die Konzentrationen der Lösungen sind aus Tab. 1 ersichtlich. Gallerten und amorphe Produkte werden auf Tonplatten abgepreßt, mehrmals mit Äthanol aufgenommen und abzentrifugiert, abschließend mit Äther aufgenommen, abzentrifugiert und bei 40° getrocknet.

Tab. 3. d -Werte, Intensitäten und Millersche Indices der Reflexe von $Pb(HPO_4)_2 \cdot H_2O$

d (Å)	I/I_0	$h k l$
7.89	100	002
4.25	30	110
4.06	10	200
3.95	10	004
3.48	40	112
3.18	10	202
2.66	8	212/114
2.49	15	020
2.44	8	204/021
2.38	2	120/310/002

Kristalline Produkte werden wiederholt erst mit Äthanol, dann mit Äther gewaschen (zentrifugieren oder über Glasfilternutsche G4 absaugen) und bei 40° getrocknet. Für das

amorphe und das kristalline Hydrogenphosphat $Pb(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ liefert die Analyse folgende Werte.

$Pb(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (417.1)	Ber.	PbO ₂ 57.35	P ₂ O ₅ 34.03	H ₂ O 8.63
	Gef.	PbO ₂ 57.3	P ₂ O ₅ 34.1	H ₂ O 8.7

Die d -Werte, Intensitäten und Millerschen Indices der Reflexe sind der Tab. 3 zu entnehmen.

Analoge Ergebnisse lieferten die Untersuchungen des Systems Blei(IV)/Arsensäure. Wir werden darüber an gleicher Stelle berichten.

[255/69]
