

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

103. Jahrg. Nr. 2

S. 327—658

Roman Frydrych

Darstellung und Eigenschaften der Alkali-zinn(IV)-hexaoxojodate(VII), $M\text{SnJO}_6$

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 2. September 1969)

Die Umsetzung von Zinn(IV)-chlorid mit Hexaoxojod(VII)-säure führt in Gegenwart von Alkali-Ionen zur Bildung der Verbindungen $M\text{SnJO}_6$ ($M = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Die Alkali-zinn(IV)-hexaoxojodate(VII) kristallisieren im hexagonalen System und sind sowohl untereinander als auch mit den Alkali-blei(IV)-hexaoxojodaten(VII)¹⁾ isomorph mischbar. Die Gitterkonstanten der hexagonalen Elementarzelle betragen für NH_4SnJO_6 $a_0 = 5.27$, $c_0 = 12.43$, KSnJO_6 $a_0 = 5.27$, $c_0 = 11.76$, RbSnJO_6 $a_0 = 5.27$, $c_0 = 12.49$ und für CsSnJO_6 $a_0 = 5.27$, $c_0 = 13.35$ Å.

Preparation and Properties of Alkali Tin(IV) Hexaoxiodates(VII), $M\text{SnJO}_6$

Tin(IV) chloride and alkali nitrates react with hexaoxiodic acid to yield alkali tin(IV) hexaoxiodates(VII), $M\text{SnJO}_6$ ($M = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). The crystalline compounds are hexagonal and isomorphous. They are also isomorphous with the alkali lead(IV) hexaoxiodates(VII)¹⁾. The unit-cell dimensions are for NH_4SnJO_6 $a_0 = 5.27$, $c_0 = 12.43$, KSnJO_6 $a_0 = 5.27$, $c_0 = 11.76$, RbSnJO_6 $a_0 = 5.27$, $c_0 = 12.49$, and for CsSnJO_6 $a_0 = 5.27$, $c_0 = 13.35$ Å.

Hexaoxojod(VII)-säure bildet u.a. Verbindungen des Typs $M^{\text{IV}}\text{M}^{\text{IV}}\text{JO}_6$. Diese Alkali-metall(IV)-hexaoxojodate(VII) sind aber nicht als neutrale Salze der fünf-basigen Säure H_5JO_6 , sondern als Koordinationspolymere mit dem Anion $[\text{M}^{\text{IV}}\text{JO}_6]_n^-$ aufzufassen²⁾. Dargestellt wurden bisher die Verbindungen $\text{NaNiJO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{KNiJO}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ³⁾, $\text{NaMnJO}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{KMnJO}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾ und die wasser-

¹⁾ R. Frydrych, Chem. Ber. **100**, 3588 (1967).

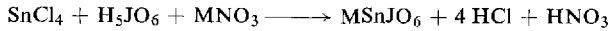
²⁾ H. Siebert, Fortschr. chem. Forsch. **8/3**, 470 (1967).

³⁾ P. Ray und B. Sarma, J. Indian chem. Soc. **25**, 205 (1948).

⁴⁾ I. Reimer und M. W. Lister, Canad. J. Chem. **39**, 2431 (1961).

freien Verbindungen MPbJO_6 ($M = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)¹⁾. Weitere Untersuchungen zeigten nun, daß auch Zinn-, Thorium-, Titan-, Zirkon- und Cer-Ionen in Gegenwart von Alkali-Ionen mit Hexaoxojod(VII)-säure reagieren, jedoch sind die Fällungsprodukte amorph und teilweise noch von wechselnder Zusammensetzung.

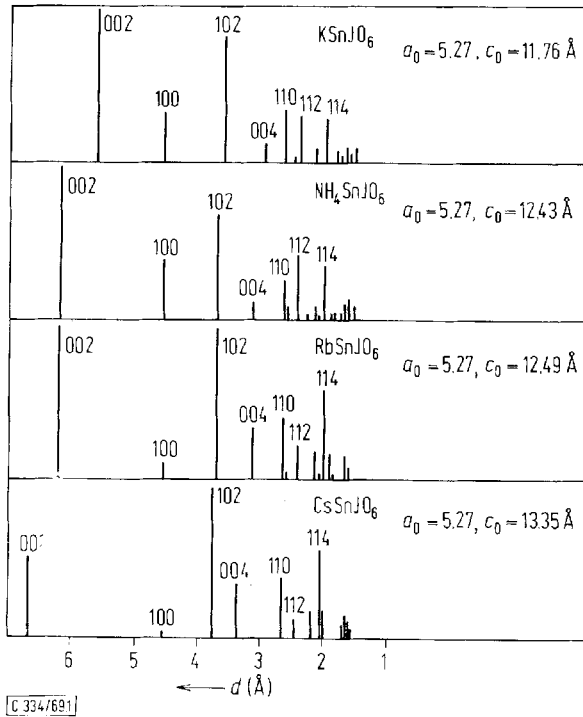
Im Falle von Zinn(IV) gelang jedoch die Darstellung kristalliner Alkali-zinn(IV)-hexaoxojodate(VII) der Formel MSnJO_6 ($M = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), die aus essigsaurer Lösung gemäß



gebildet werden. Die zunächst amorphen Fällungen kristallisieren innerhalb von zwei bis vier Wochen unter der Mutterlauge zu schlecht ausgebildeten, farblosen Kriställchen.

Eigenschaften der Alkali-zinn(IV)-hexaoxojodate(VII)

Die Verbindungen kristallisieren wasserfrei, sind unlöslich in Wasser und gegen Säuren und Basen bei Raumtemperatur beständig (nur das Ammoniumsalz spaltet beim Behandeln mit starken Basen Ammoniak ab). Halogenwasserstoffsäuren werden in der Kälte langsam, in der Hitze rasch zu den freien Halogenen oxydiert. Heiße Natron- oder Kalilauge lösen die Verbindungen unter Bildung von Hydroxostannaten



Strichdiagramme der Pulveraufnahmen der Alkali-zinn(IV)-hexaoxojodate(VII) und die zugehörigen Gitterkonstanten der Elementarzelle (Diffraktometer-Pulveraufnahme, Cu- $K\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter, Proportionalzählrohr)

auf. 65proz. Salpetersäure greift selbst in der Siedehitze nicht an, dagegen lösen sich die Verbindungen in heißer, konz. Schwefelsäure auf. Beim Erhitzen der trockenen Verbindungen zersetzen sie sich je nach der Aufheizgeschwindigkeit zwischen 300 und 350°. Das Ammoniumsalz kann schon unterhalb 300° verpuffen.

Die Alkali-zinn(IV)-hexaoxojodate(VII) kristallisieren im hexagonalen System. Die Strichdiagramme der Pulveraufnahmen mit den stärksten Reflexen sowie die Gitterkonstanten der Elementarzelle zeigt die Abbild.

Die Tabelle enthält die *d*-Werte, Intensitäten und die Millerschen Indices.

d-Werte, Intensitäten (bezogen auf den stärksten Reflex = 100) und Millersche Indices

KSnJO ₆			NH ₄ SnJO ₆			RbSnJO ₆			CsSnJO ₆		
<i>d</i> Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	h k l	<i>d</i> Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	h k l	<i>d</i> Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	h k l	<i>d</i> Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	h k l
5.84	100	0 0 2	6.19	100	0 0 2	6.22	100	0 0 2	6.69	50	0 0 2
4.54	40	1 0 0	4.54	40	1 0 0	4.54	10	1 0 0	4.55	2	1 0 0
4.25	2	1 0 1	3.67	65	1 0 2	4.42	3	1 0 1	3.77	100	1 0 2
3.59	90	1 0 2	3.11	15	0 0 4	3.68	100	1 0 2	3.36	36	0 0 4
2.97	3	1 0 3	2.63	30	1 1 0	3.12	35	0 0 4	2.64	37	1 1 0
2.94	15	0 0 4	2.57	10	1 0 4/1 1 1	2.63	40	1 1 0	2.46	10	1 1 2
2.63	45	1 1 0	2.43	40	1 1 2	2.58	3	1 0 4/1 1 1	2.29	1	2 0 0
2.47	3	1 1 1	2.28	3	2 0 0	2.42	23	1 1 2	2.16	18	2 0 2
2.47	4	1 0 4	2.14	10	2 0 2	2.14	17	2 0 2	2.08	55	1 1 4
2.40	30	1 1 2	2.08	3	0 0 6	2.01	55	1 1 4	2.01	19	1 0 6
2.13	12	2 0 2	2.01	35	1 1 4	1.90	17	1 0 6	1.71	6	1 1 6
1.96	30	1 1 4/0 0 6	1.89	5	1 0 6	1.84	2	2 0 4	1.67	15	1 2 2/0 0 8
1.80	10	2 0 4/1 0 6	1.84	5	2 0 4	1.66	16	1 2 2	1.60	10	2 0 6
1.72	3	1 2 0	1.72	4	1 2 0	1.64	9	1 1 6			
1.66	10	1 2 2	1.66	10	1 2 2						
1.57	7	1 1 6	1.63	15	1 1 6						
1.52	10	3 0 0	1.56	2	0 0 8						
1.48	6	2 0 6	1.54	4	2 0 6						
1.47	10	3 0 2	1.52	10	3 0 0						
1.47	10	0 0 8	1.51	4	3 0 1						
1.35	5	3 0 4	1.48	10	3 0 2						

Untersuchungen der Isomorphiebeziehungen zeigen, daß die Alkali-zinn(IV)-hexaoxojodate(VII) untereinander und auch mit den früher beschriebenen Alkali-blei(IV)-hexaoxojodaten(VII)¹⁾ unbegrenzt mischbar sind, daß also in der allgemeinen Formel M^IM^{IV}JO₆ die Ionen M^I = NH₄, K, Rb, Cs und die Ionen M^{IV} = Sn, Pb gegeneinander isomorph ersetzbar sind. Ein Austausch des Jod-Ions gegen andere Halogen-Ionen gelang nicht. Ebenso konnte bisher kein kristallines Natriumsalz dargestellt werden.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Alkali-zinn(IV)-hexaoxoiodate(VII): 3.43 g H_5JO_6 (0.015 Mol) in 200 ccm Wasser werden mit einer Lösung von 1.2 g NH_4NO_3 , 1.5 g KNO_3 , 2.2 g $RbNO_3$ oder 2.9 g $CsNO_3$ (0.015 Mol) in 20 ccm Wasser versetzt. Zu der klaren Lösung gibt man ein Gemisch von 2.6 g $SnCl_4$ (0.01 Mol), 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser. Die sich zunächst amorph abscheidenden Produkte kristallisieren unter der Mutterlauge innerhalb von zwei bis vier Wochen. Nach dem Absaugen wird nacheinander mit 30proz. Essigsäure, Äthanol und Äther gewaschen. Die Ausbeuten betragen 80 bis 90%. Die Analyse ergab für die bei 100° getrockneten Produkte folgende Werte:

		% M	% Sn	% JO_6
NH_4SnJO_6 (359.6)	Ber.	5.06	33.02	61.98
	Gef.	5.0	33.0	62.0
$KSnJO_6$ (380.7)	Ber.	10.27	31.18	58.55
	Gef.	10.1	31.3	58.6
$RbSnJO_6$ (427.1)	Ber.	20.02	27.81	52.20
	Gef.	20.1	27.7	52.2
$CsSnJO_6$ (474.5)	Ber.	28.01	25.02	46.98
	Gef.	28.1	24.9	47.0

[334/69]