

Ätherate von Bromosäuren des zweiwertigen Bleis

Von

A. Galinos und I. Triantafillopoulou

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Patras,
Griechenland

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 26. Juli 1973)

Etherates of Bromo-Acids of Bivalent Lead

The preparation and properties of a series of etherates of bromo-acids of bivalent lead are reported.

Salze des zweiwertigen Bleis der allgemeinen Formeln $M^I_5(\text{PbX}_7)$, $M^I_4(\text{PbX}_6)$, $M^I_3(\text{PbX}_5)$, $M^I_2(\text{PbX}_4)$, $M^I(\text{PbX}_3)$ mit $X = \text{Cl}$, Br oder J und $M = \text{Li}$, Na , K usw. sind schon lange bekannt¹⁻⁹. Weiterhin haben *Ilyasov* und *Bergmann*¹⁰ Salze der Zusammensetzung $\text{K}_4\text{Pb}_3\text{J}_{10}$, $\text{K}_4\text{Pb}_3\text{J}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Pb}_2\text{J}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und KPbJ_2Cl hergestellt. *Ditte*¹ hat eine freie Säure der Formel $\text{H}_{24}(\text{Pb}_5\text{Br}_{34}) \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ beschrieben, *Friederich*¹¹ eine Säure des vierwertigen Bleis H_2PbCl_6 .

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Ätherate der Säuren $\text{H}(\text{PbBr}_3) - \text{H}_5(\text{PbBr}_7)$ darzustellen und deren Eigenschaften zu untersuchen. Eine Darstellung dieser Verbindungen durch die Methode der Ätherhydrohalogenierung¹² der wasserfreien Bleihalogenide ist wegen ihrer Unlöslichkeit nicht anwendbar.

Experimenteller Teil

Alle beschriebenen Verbindungen wurden mit der in Abb. 1 dargestellten Versuchsanordnung erhalten. In den Trichter wurde bei **A** ein Porzellan-Siebplättchen eingelegt, dieses auf das in einer inerten Atmosphäre gepulverte Blei (3g). Die Anordnung wurde mit absol. Äther gefüllt und durch **B** unter Rühren trockenes HBr bis zur gewünschten Konzentration (vgl. Tab. 1) eingeleitet. Durch **C** wurde der gebildete Wasserstoff und überschüss. HBr abgeleitet. Es setzt eine starke Wasserstoffentwicklung ein und gleichzeitig entsteht je nach der Konzentration ein gelb bis braun gefärbtes Öl, das sich im graduierten Rohr **D** sammelt.

Die Ausbeute an diesem Öl hängt von der Konzentration des HBr ab. Die besten Ergebnisse werden mit 3*m*-HBr-Lösung erhalten. Die ölige

Schicht wird abgetrennt und im Vak. von überschüss. Äther und HBr befreit.

Tab. 1 zeigt die notwendigen Konzentrationen von HBr, die Abpumpzeit und die Druckbedingungen für die jeweilige Darstellung der Verbindungen aus äther. HBr und metall. Blei. Es spielt also die Zeit eine Rolle, während der die Reagentien in Kontakt stehen. Sie betrug bei unseren Versuchen immer 2 Stdn.

Zur Analyse der Präparate wurde eine abgewogene Menge in einem verschlossenen Gefäß mit Wasser zersetzt.

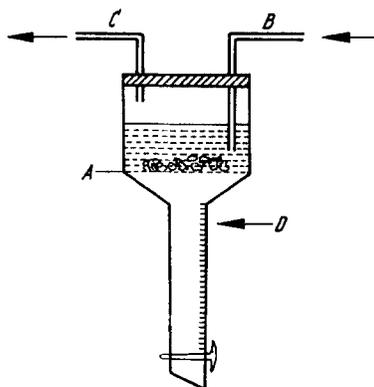


Abb. 1

Tabelle 1

Formel	Druck, mm Hg	Abpumpen, Stdn.	Molarität, HBr	<i>d</i>
$H_5[PbBr_7] \cdot 8 Et_2O$	25	2	3	1,55
$H_4[PbBr_6] \cdot 6 Et_2O$	4	2	2,5	1,57
$H_3[PbBr_5] \cdot 4 Et_2O$	17	3	2	1,80
$H[PbBr_3] \cdot Et_2O$	19	3	0,75	—
$H[Pb_2Br_5] \cdot 2 Et_2O$	25	2	1	—

Die entstandene freie Säure wurde mit *n*/10-NaOH gegen Dimethylgelb titriert und auch mit Hilfe eines Beckman Zeromatic II pH-Meters gemessen. Das Blei wurde gravimetrisch bestimmt, das Bromid nach *Volhard* titriert und der Äthergehalt aus der Differenz berechnet.

Die Formeln, die analytischen Ergebnisse, die Farben und die Stöchiometrien der Verbindungen sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Die Öle erstarren bei etwa $-20^\circ C$ zu durchsichtigen glasigen Kristallen. Die Kristalle (und auch die Öle) brennen mit blauer Flamme, rauchen, zerfließen an der Luft und reagieren langsam mit Wasser.

Die in Benzol, Äther und CCl_4 praktisch unlöslichen Verbindungen

Tabelle 2

Formel	Farbe	Analyse										Verhältnis					
		Berechnet %			Gefunden %			H				Pb	Br	Et_2O			
		H	Pb	Br	Et_2O	H	Pb	Br	Et_2O	H	Pb	Br	Et_2O	H	Pb	Br	Et_2O
$[H_5PbBr_7] \cdot 8 Et_2O$	gelb-orange (Öl)	0,37	15,17	41,06	43,40	0,37	15,40	42,19	42,03	5,00	1,00	7,08	7,63				
$H_4[PbBr_6] \cdot 6 Et_2O$	gelb-orange (Öl)	0,35	18,24	42,29	39,12	0,36	18,44	42,76	38,43	4,10	1,00	6,00	5,83				
$H_3[PbBr_5] \cdot 4 Et_2O$	gelb-orange (Öl)	0,33	22,85	44,15	32,67	0,33	23,05	45,65	30,97	3,08	1,00	5,12	3,76				
$H[PbBr_3] \cdot Et_2O$	weiß, fest	0,19	39,65	45,98	14,18	0,18	41,25	45,45	13,12	0,89	1,00	2,85	0,89				
$H[Pb_2Br_5] \cdot 2 Et_2O$	weiß, fest	0,10	42,99	41,54	15,37	0,10	43,44	42,03	14,43	1,00	2,10	5,00	1,95				

sind sehr gut löslich in polaren Lösungsmitteln (Nitrobenzol, Chloroform, Alkohol usw.). Die Nitrobenzollösungen der Verbindungen leiten den elektrischen Strom gut.

Die kryoskopische Mol-Gewichtsbestimmung von $\text{H}(\text{PbBr}_3) \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Nitrobenzol ergab ungefähr die Hälfte des theoretischen Wertes: *MG*, ber. 522,2, gef. 281.

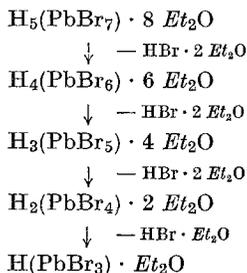
Die neuen Verbindungen sind unter Feuchtigkeitsausschluß tagelang haltbar, reagieren stürmisch mit organischen Basen (Anilin, Pyridin) und bilden unter Verdrängung des Äthers stabile Salze.

Die stärkeren *Lewis*basen Anilin und Pyridin verdrängen die schwächere Base Äther. Über diese neuen Verbindungen werden wir an anderer Stelle berichten.

Die Stabilität dieser Säuren wurde nach den bekannten Theorien durch Bildung von Ätheroxonium-Verbindungen der Formel $[\text{H}-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^*$ und auch durch Wasserstoffbrücken erklärt¹³⁻¹⁶.

Die Tatsache, daß die Verbindung $\text{H}_4(\text{PbBr}_6) \cdot 6 \text{Et}_2\text{O}$ durch Abpumpen bei konstanter Temperatur aus der Verbindung $\text{H}_5(\text{PbBr}_7) \cdot 8 \text{Et}_2\text{O}$ erhalten wird, führt uns zur folgenden Annahme:

Die Darstellung der ganzen Reihe von Verbindungen ist möglich durch systematischen Abbau von $\text{H}_5(\text{PbBr}_7) \cdot 8 \text{Et}_2\text{O}$, wenn der zum Abbau notwendige Druck von Verbindung zu Verbindung bei konstanter Temperatur abnimmt. Unter dieser Annahme ist der Reaktionsmechanismus vermutlich durch das folgende Schema wiedergegeben.



Die umkehrbare Reaktion ist auch wahrscheinlich, wenn man verschiedene Öle (Substanzen) benutzt, die bei Umsetzung mit unterschiedlich konzentrierten HBr —Äther-Lösungen reagieren.

Literatur

- ¹ *A. Ditte*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **92**, 718 (1881).
- ² *I. Delgary*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **224**, 915 (1947).
- ³ *B. F. Markov*, *Y. K. Delimarsky* und *I. D. Panchenco*, Zhur. Fiz. khim. **28**, 1987 (1954).

* Die Verbindung $\text{H}_2(\text{PbBr}_4) \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$ konnten wir nicht isolieren.

- ⁴ P. Roger, Ann. Chemie [11] **19**, 362 (1944).
- ⁵ G. Herly, Ann. Chim. Phys. [7] **14**, 107 (1892).
- ⁶ O. Schmitz-Dumont, G. Bergerhoff und E. Hartert, Z. anorg. allgem. Chem. **110**, 196 (1956).
- ⁷ N. M. Tarasova, J. Physic. Chem. USSR **21**, 487 (1947); Chem. Abstr. **41**, 6802d.
- ⁸ N. M. Tarasova, ibid. **21**, 825 (1947); Chem. Abstr. **42**, 2167 f.
- ⁹ N. M. Pokolito und K. J. Pokolito, Trendy Azowo Sel'skogo Khoz N° 34 (1940).
- ¹⁰ I. I. Il'yasov und A. G. Bergman, Z. J. Obschtsch. khim. **26**, 918 (1956).
- ¹¹ H. Friederich, Ber. dtsh. Chem. Ges. **26**, 1443 (1893).
- ¹² A. Galinos, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3032 (1960).
- ¹³ A. Galinos, D. Kaminaris und A. Papadimitriou, Z. anorg. allgem. Chem. **399**, 345 (1973).
- ¹⁴ A. Galinos, D. Kaminaris und A. Papadimitriou, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **274**, 185 (1972).
- ¹⁵ A. Galinos, D. Kaminaris und E. Manesis, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **275**, 1261 (1972).
- ¹⁶ A. Galinos, D. Kaminaris und I. Triantafillopoulou, Chimika Chronika (New Series) **1**, 243 (1972).