

Schwingungsspektren einer Bleiperoxyverbindung

Von

Maria Manewa

Aus der Abteilung für Anorganische Chemie des Chemisch-technologischen
Instituts, Sofia-Darwenitza, Bulgarien

(Eingegangen am 20. November 1972)

Vibration Spectra of a Lead-Peroxide Compound

IR- and Raman spectra of a Pb-peroxide compound obtained under various conditions indicate that the active oxygen is bound in peroxydicarbonate form. The composition of the compound can be expressed by the formula $2 \text{PbC}_2\text{O}_6 \cdot 5 \text{PbO} \cdot \text{CO}_2$ or $2 \text{PbC}_2\text{O}_6 \cdot \text{PbCO}_3 \cdot 4 \text{PbO}$.

IR- und Ramanspektren einer mehrfach unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Bleiperoxyverbindung ermöglichten die Feststellung, daß der aktive Sauerstoff darin in Gestalt eines Peroxydicarbonats gebunden ist. Die Zusammensetzung dieser Verbindung kann durch die Formel $2 \text{PbC}_2\text{O}_6 \cdot 5 \text{PbO} \cdot \text{CO}_2$ bzw. $2 \text{PbC}_2\text{O}_6 \cdot \text{PbCO}_3 \cdot 4 \text{PbO}$ ausgedrückt werden.

Vor einiger Zeit¹⁻³ wurde die Darstellung, einige der wichtigeren Eigenschaften sowie das Verhalten einer Bleiperoxyverbindung der Zusammensetzung $7 \text{PbO} \cdot 5 \text{CO}_2 \cdot 2 \text{O}$ dargelegt. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse im Vergleich zu der von PbCO_3 und $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ sowie die untersuchte Abhängigkeit der Gehaltsverminderung des aktiven Sauerstoffs mit der Zeit bestätigten, daß es sich um eine Bleiperoxyverbindung handelt, und nicht etwa um PbCO_3 oder $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$, die auf ihrer Oberfläche große Mengen von Wasserstoffperoxid adsorbiert haben.

Ungeklärt blieb, in welcher Weise der aktive Sauerstoff gebunden ist, d. h. ob er in Form von Bleiperoxid (PbO_2) oder aber von Peroxymono- oder Peroxydicarbonat vorliegt; erhebliche Information könnte man darüber durch Vergleich der Schwingungsspektren (IR-, Raman-spektren) dieser Verbindung mit denen von PbCO_3 , PbO und Pb_3O_4 erwarten. Das ist die Aufgabe vorliegender Arbeit.

Wir stellten die zur Untersuchung bestimmte Bleiperoxyverbindung nicht nur nach dem von Leko und Rakalic¹ beschriebenen Verfahren („Probe I“) her, sondern auch mit einer Verweilzeit des Niederschlages in der Mutter-

lauge bei 0° von 2 Stdn. (unsere „Probe II“) und bei einer Fällungstemperatur von — 15 °C (unsere „Probe III“).

Die erhaltenen Niederschläge zeigten nach 24stdg. Stehen im Exsikkator (über konz. Schwefelsäure und P₂O₅) einen Gehalt an aktivem Sauerstoff (manganometrisch bestimmt) von 1,74% bzw. 1,76% bzw. 1,84%.

Ferner wurden die IR- und Ramanspektren bei Zimmertemp. aufgenommen. Dies geschah für die IR-Spektren im Bereich zwischen 4000 cm⁻¹ und 600 cm⁻¹ in Form von KBr-Tabletten, zwischen 600 cm⁻¹ und 200 cm⁻¹ in Nujol-Suspension zwischen Polyäthylenplatten. Der erste Bereich wurde

Tabelle 1. IR- und Ramanspektren einer unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Bleiperoxyverbindung

Probe I		Probe II		Probe III		Zuordnung
IR-	Raman	IR-	Raman	IR-	Raman	
	3350 w		3350 sh		3350 w	v ₁ (O—O)
2420 sh	2422 (3)	2420 w	2424 (2)	2420 sh	2425 (3)	v (C=O)
1765 w	1800 (1)	1770 m	1772 (1)	1760 w	1786 (1)	
1740 w		1735 w		1735 w		
1625 sh		1625 sh		1630 sh		
1460 s		1455 s		1460 s		v (Pb—O)
1400 ss		1405 ss		1400 ss		
1380 m	1374 (1)	1390 w	1382 (1)	1385 m	1384 (1)	v (O—O)
1160 sw		1160 sw		1160 sw		v ₁ (CO ₃ ²⁻)
1050 m	1062 (2)	1045 m	1062 (2)	1050 m	1057 (1)	
1000 w	992 (1)	998 sw	997 (2)	1000 w	987 (1)	
835 w		840 w		840 w		
730 sw	729 (3)	725 w	727 (3)	725 w	726 (2)	v ₄ (CO ₃ ²⁻)
720 m		710 m		720 m		
675 s	674 (1)	675 s	672 (1)	670 s	677 (1)	v (Pb—O)
385 m		390 m		390 m		v (O—O)
270 s		270 s		270 s		

mit einem IR-10-Spektrophotometer der Firma Beckman Instruments, und der zweite mit einem Gitterspektrometer IR-11 der gleichen Firma aufgenommen. Ramanspektren wurden im Bereich zwischen 4000 cm⁻¹ und 200 cm⁻¹ in speziell hergestellten Kapillaren mit einem Spectraphysics He/Ne-Laser-Mod. 125 angeregt und mit einem Ramanspektrometer PH-1 der Firma Coderg aufgenommen.

Die erhaltenen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Zum Vergleich wurden die Spektren von PbCO₃, PbO, und Pb₃O₄ aufgenommene Werte (Tab. 2). Verzeichnet wurden (in Klammer) auch die Intensitäten der verschiedenen Schwingungen.

Aus den Versuchsergebnissen, Tab. 1, geht hervor, daß die IR- und Ramanspektren aller drei Proben der Bleiperoxyverbindung bis auf geringe Intensitätsunterschiede bei den Einzelschwingungen gleich sind. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß in allen drei Fällen eine und dieselbe

Verbindung vorliegt, die Mengen der Verunreinigungen jedoch verschieden sein dürften.

Die bei 1770 cm^{-1} , 1057 cm^{-1} und 726 cm^{-1} zu beobachtenden Peaks sind auf C—O- und C=O-Bindungen⁴ (CO_3^{2-} -Gruppen) zurückzuführen. Wie aber Tab. 1 erkennen läßt, treten sie gespalten auf, was auf das Vorhandensein von zwei verschiedenen gebauten Carbonat-Gruppen deutet. Eine genauere Antwort auf diese Frage könnte eine Gegenüberstellung der Schwingungen für die Carbonatgruppe mit den übrigen vorhandenen Schwingungen ergeben.

Im Spektrum sind die zur Bindung Pb—O gehörigen Schwingungen^{4,5} bei 4600 cm^{-1} , 4000 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} und 677 cm^{-1} zu beobachten. Die

Tabelle 2. IR-Spektren von PbCO_3 , PbO und Pb_3O_4

PbCO_3	3530 _{sw} , 3420 _w , 1990 _{sw} , 1730 _m , 1630 _s , 1430 _{sh} , 1400 _{ss} , 1045 _w , 730 _m , 680 _{ss}
PbO	1460 _w
Pb_3O_4	1640 _w , 1460 _m , 1410 _s , 720 _m , 680 _{ss}

erste Schwingung tritt ebenfalls gespalten auf, was auf das Vorhandensein von verschiedenartig gebundenen Pb—O-Gruppen schließen läßt. Bei 3350 cm^{-1} erscheint im Ramanspektrum $\nu(\text{O—O})$, welche Schwingung nicht infrarot-aktiv ist^{6, 7}. Außer dieser sind im IR-Spektrum weitere zwei Schwingungen zu beobachten, die auf Grund von Literaturangaben^{8, 9} zu den Schwingungen gerechnet werden können, die von einer Peroxid-Gruppe herrühren.

Vom Charakter der eben beschriebenen Schwingungen ausgehend, die auf Anwesenheit von C—O-, C=O-, Pb—O- und O—O-Bindungen in der untersuchten Verbindung hindeuten, und unter Berücksichtigung der Angaben aus Tab. 2 kann man folgende Schlüsse ziehen:

In der untersuchten Verbindung liegt die Peroxid-Gruppe in Form von Peroxydicarbonat vor. Ausgehend von den Eigenschaften der Peroxymono- und Peroxydicarbonate¹⁰ erscheint ein Peroxydicarbonat als wahrscheinlicher als ein Peroxymonocarbonat. Andererseits liegen aber auch CO_3^{2-} -Gruppen vor, die dem Vorhandensein von PbCO_3 zuzuschreiben sind. Was die Pb—O-Bindung anbelangt, sind zweierlei vorhanden: die eine linear O—Pb—O (im PbC_2O_6) und die andere gewinkelt (PbCO_3). Diese Interpretation führt unter Berücksichtigung der Zusammensetzung der erhaltenen Verbindung zu folgendem Aufbau: $2\text{PbC}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{PbO} \cdot \text{CO}_2$ bzw. $2\text{PbC}_2\text{O}_6 \cdot \text{PbCO}_3 \cdot 4\text{PbO}$.

In diesem Sinne kann die am Anfang gestellte Frage so beantwortet werden, daß der aktive Sauerstoff in dieser Verbindung in Form von Peroxydicarbonat gebunden ist.

Literatur

- ¹ *Леко Ан., Рекачила В.*, Гласник хемиског друштва. Београд **22**, 193 (1957); Chem. Abstr. **54**, 3026 e.
- ² *N. Kolarow und M. Manewa*, Z. anorg. allgem. Chem. **319**, 196 (1962).
- ³ *N. Kolarow und M. Manewa*, Jb. Chem.-techn.Inst. [IX] **9** [1], 77 (1962).
- ⁴ *K. Nakamoto*, Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, 5. Aufl., S. 325. 1969.
- ⁵ *R. Newan, R. Holford und S. Pinchas*, J. Chem. Soc. **1960**, 1242.
- ⁶ *R. Taylor*, J. Chem. Phys. **18**, 898 (1950).
- ⁷ *R. Taylor und P. Cross*, J. Chem. Phys. **24**, 41 (1956).
- ⁸ *A. Simon und H. Krigsmann*, Naturwiss. **42**, 12 (1955).
- ⁹ *G. Edward und J. Brame*, J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 90 (1957).
- ¹⁰ *Дзяткевиц Б., Т. Добрынина* — Химия перекисных соединений S. 112. — изд. АН СССР, Москва, 1963.