

können eine Reihe weiterer „Hydrogranate“ (4a) + (4b) nach zwei Methoden erhalten werden. Generell anwendbar ist die Fällung aus Lösung; bei der zweiten, bezüglich der Reinheit der Präparate günstigeren Methode werden wasserfreie Oxometallate  $3\text{M}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{M}_2^{\text{II}}\text{O}_3$  mit Wasserdampf unter Druck behandelt. Als Beispiel für den oft komplexen Verlauf der thermischen Zersetzung solcher „Hydrogranate“ wird der Abbau von  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  besprochen, der über zwei Zwischenstufen erst oberhalb 900 °C zum wasserfreien  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  führt.

[Anorganische Kolloquien, Universität Göttingen, am 23. Januar 1967, und Universität Gießen, am 10. Februar 1967]

[VB 60]

## Zur Chemie und Stabilität der Blei(IV)-Verbindungen

Von F. Huber[\*]

Die Stabilitäts- und Strukturphänomene bei Pb(IV)- und Pb(II)-Verbindungen lassen sich mit der Tendenz zur Vervollständigung des 6s-Orbitals<sup>[1,2]</sup> („inertes Elektronenpaar“) nicht erklären. Die Deutung der Stabilitätsabnahme der Maximalwertigkeiten in der 3. und 4. Hauptgruppe mit der Abnahme der kovalenten Bindungsstärke<sup>[3]</sup> befriedigt nur im Fall der Chloride. Eine allgemein gültige Regel läßt sich bei Annahme der Pb(IV)-Verbindungen als intramolekulare Redoxsysteme und bei stärkerer Beachtung des ionischen Bindungsanteils ableiten<sup>[4]</sup>.

Im Gegensatz zu  $\text{PbF}_4$  kann  $\text{PbCl}_4$  nicht durch direkte Halogenierung von Pb(II)-Halogeniden gewonnen werden;  $\text{Cl}_2$  oxidiert nur komplex gebundenes  $\text{PbCl}_2$ , vermutlich gemäß  $\text{PbCl}_3^+ + \text{Cl}_2 \rightarrow [\text{PbCl}_5]^+$  und  $\text{PbCl}_4^{2+} + \text{Cl}_2 \rightarrow [\text{PbCl}_6]^{2+}$ . Aus den isolierten Hexachloroplumbaten(IV) – vorteilhaft aus  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}_2][\text{PbCl}_6]$  – wird dann  $\text{PbCl}_4$  hergestellt.  $\text{PbBr}_4$ ,  $\text{PbJ}_4$ ,  $\text{M}_2[\text{PbBr}_6]$  und  $\text{M}_2[\text{PbJ}_6]$  (M = Kation) ließen sich nicht darstellen. Die in der Literatur beschriebenen Verbindungen  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}_2][\text{PbBr}_6]$  und  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}_2][\text{PbJ}_6]$ <sup>[5]</sup> sind Halogenoplumbate(II), die das durch Oxidation freigesetzte Halogen am Chinolinium-Kation  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}^+$  addiert enthalten.  $\text{PbCl}_4$  bildet Komplexe  $\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{Z}$ , die stabiler sind als  $\text{PbCl}_4$ , sofern Z oxidationsunempfindlich ist [Z = Pyridin, Chinolin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ ]. Komplexe mit Aminen,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ , Äthern, usw. zersetzen sich teils schon unterhalb 0 °C mehr oder weniger schnell. Ähnliche Zusammenhänge zwischen Stabilität und Oxidationsempfindlichkeit des Kations lassen sich bei Hexachloroplumbaten(IV) nachweisen. Die Aminolyse von  $\text{PbCl}_4$  verläuft über ein Zwischenprodukt, für das die Formel  $[\text{NH}_4]_2[\text{PbCl}_4(\text{NH}_2)_2]$  abgeleitet wurde.  $\text{PbCl}_4$  reagiert mit  $\text{PCl}_5$  zu  $[\text{PbCl}_4][\text{PbCl}_6]$ , mit  $\text{SbCl}_5$  vermutlich zum Komplex  $[\text{PbCl}_2][\text{SbCl}_6]_2$ .

Die Darstellbarkeit und Stabilität von Organoblei-Komplexen hängt von Zahl und Art der am Pb gebundenen anionischen Reste X und organischen Reste R ab. Donator-Acceptor-Komplexe von  $\text{PbR}_4$  sind unbekannt, von  $\text{R}_3\text{PbX}$  instabil. Von  $\text{R}_2\text{PbX}_2$  können, z.B. mit Pyridin, Äthylendiamin und 3-Azapytylen-1,5-diamin, Komplexe verschiedener Zusammensetzungen gewonnen werden. Die Koordinationszahl (KZ) 6 ist hierbei üblich, die KZ 5 ungewöhnlich; es gibt Hinweise für KZ 8, z.B. bei  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pben}_3]\text{J}_2$ .  $\text{R}_2\text{PbHal}_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  ist als ionischer Komplex  $[\text{R}_2\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][\text{Hal}]_2$  aufzufassen.

[\*] Priv.-Doz. Dr. F. Huber  
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Hochschule Aachen  
51 Aachen, Templergraben 55

[1] H. G. Grimm u. A. Sommerfeld, Z. Physik 36, 36 (1926).

[2] N. V. Sidgwick: Some Physical Properties of the Covalent Link in Chemistry. Oxford University Press, London 1933; Ann. Reports Progr. Chem. 30, 120 (1933).

[3] R. S. Drago, J. phys. Chem. 62, 353 (1958).

[4] F. Huber, unveröffentlicht.

[5] A. Classen u. B. Zahorski, Z. anorg. allg. Chem. 4, 100 (1894).

Stereoisomere Chelate  $\text{R}_2\text{Pb}(\text{ox})_2$  (Hox = 8-Hydroxychinolin) können aus  $\text{R}_2\text{XPbOx}$  durch Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  oder mit Hox und  $\text{NH}_3$  hergestellt werden. In  $\text{R}_2\text{XPbOx}$  ist die Koordinationszahl vom Liganden X, von der Konzentration und der Temperatur abhängig; in Lösung liegt oft KZ 5, in festem Zustand vermutlich KZ 6 vor. Die Verbindungen  $\text{RPb}(\text{ox})_3$  weichen der KZ 7 dadurch aus, daß zwei ox-Reste zweizählig und ein ox-Rest nur einzählig gebunden werden. Bei Versuchen zur Darstellung von Verbindungen des Typs  $\text{M}[\text{R}_2\text{PbX}_3]$  bilden sich unter Eliminierung der Alkylreste R in Form von  $\text{C}_2\text{H}_6$  (R =  $\text{CH}_3$ ) bzw. Alkan/Alken-Gemischen (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , etc.). Halogenoplumbate(II)  $\text{M}[\text{PbX}_3]$ . [Chemisches Colloquium im I. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin, am 18. November 1966, und Chemisches Colloquium im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität, Berlin, am 21. November 1966]

[VB 51]

## Optisches Verhalten der Lösungen von Natrium in Ammoniak bei hohen Drucken

Von U. Schindewolf[\*]

Die Lösungen von Na in  $\text{NH}_3$  haben eine kleinere Dichte und eine größere Kompressibilität als reines  $\text{NH}_3$ . Dies wird zurückgeführt auf die bei der Dissoziation des Na entstehenden solvatisierten Elektronen ( $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + e_{\text{sol}}$ ). Solvatisierte Elektronen sind in einem aus  $\text{NH}_3$ -Molekeln gebildeten Hohlraum (Käfig) sitzende Elektronen. Für den Radius der solvatisierten Elektronen ergibt sich aus dem scheinbaren Molvolumen des gelösten Na (60 bis 70 ml/mol; zum Vergleich: reines Na 23 ml/mol) ein Wert um 3,25 Å.

Die verdünnten Lösungen sind infolge starker Lichtabsorption im roten bis nahen ultravioleten Spektralbereich tiefblau (Maximum der Absorption bei 1,5  $\mu$ ; maximaler Extinktionskoeffizient  $4 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Die Absorption wird auf einen Übergang der Elektronen vom 1s- zum 2p-Zustand in einem wasserstoff-ähnlichen Potential zurückgeführt, in Parallele zur Lichtabsorption der F-Zentren (Elektronen auf Anionenplätzen in Ionenkristallen). Die Energie des Überganges ist in 1. Näherung (Kastenpotential) umgekehrt proportional dem Radiusquadrat des den Elektronen zur Verfügung stehenden Hohlraums. Die quantenmechanische Rechnung ergibt unter Verwendung des angegebenen Radius der solvatisierten Elektronen Übereinstimmung mit der gemessenen Übergangsenergie.

Die erhöhte Kompressibilität der Lösungen läßt erwarten, daß die solvatisierten Elektronen stärker kompressibel sind als reines  $\text{NH}_3$ . Wegen des Zusammenhanges zwischen dem Radius der solvatisierten Elektronen und der Energie des Elektronenüberganges sollte sich ihre Kompressibilität aus der bei Druckeinwirkung zu erwartenden Verschiebung des Absorptionsmaximums ins Kurzwellige abschätzen lassen. Die Absorptionsspektren verdünnter Na- $\text{NH}_3$ -Lösungen bei Drucken bis zu 2000 atm zwischen -60 und +20 °C wurden in einer Hochdruckkuvette untersucht. Wegen der starken Absorption der Lösungen wurde der Lichtweg kleiner als  $10^{-2} \text{ cm}$  gehalten.

Die Ergebnisse der Messungen bestätigen die Vorstellungen: bei Druckeinwirkung wird durch Kompression des solvatisierten Elektrons das Absorptionsmaximum zu kürzeren Wellenlängen verschoben (1000 Å/1000 atm). Dagegen verschiebt sich das Absorptionsmaximum bei Temperatursteigerung ins Langwellige (1000 Å/40 °C). Diese Verschiebung kann durch eine thermische Ausdehnung der solvatisierten Elektronen gedeutet werden.

Für die Koeffizienten der Kompressibilität und der thermischen Ausdehnung der solvatisierten Elektronen erhält man

[\*] Doz. Dr. U. Schindewolf  
Institut für Kernverfahrenstechnik  
der Technischen Hochschule  
75 Karlsruhe