

PbCl₂ · 6PbO · xH₂O. Frisch gefälltes Pb-Hydroxid schwillt bei Zugabe von 0.05n KCl-Lsg. allmählich unter Bldg. der Verb. zu einer sehr voluminösen Masse auf. Bildet sich auch aus PbCl₂ · 3PbO · xH₂O bei Zugabe von 0.095n NaOH-Lsg. ebenfalls als voluminöse Masse. Weiße, feine, mikroskopisch erkennbare Nadeln. Beim mäßigen Erhitzen wird es unansehnlich graubraun, beim starken Erhitzen satt gelb (Kasseler Gelb), D. STRÖMHOLM (*l. c.* S. 434). — Das von L. CLOUTIER (*Ann. Chim. [Paris] [Mol] 19 [1933] 5/77, 31*) durch Fällen von Pb(NO₃)₂-Lsg. mit einer wss. Lsg., die NaOH:NaCl im 10verhältnis 3:1 enthält, erhaltene bas. Pb-Salz ist möglicherweise durch NO₃⁻ verunreinigt, B. CHARRETON (*Bull. Soc. Chim. France 1956 347/53, 349*).

PbCl₂ ·
6PbO · xH₂O

PbCl₂ · 7PbO · xH₂O. Wird aus wss. PbCl₂-Lsg. durch Zugabe von Monoäthanolamin als weißer, amorpher Nd. gefällt. Es ist in überschüssigem Monoäthanolamin, in Säuren und in Alkalien lösl., I. P. RYAZANOV, L. V. CHURMANTEVA (*Tr. Komis. po Analit. Khim. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk 5 [1954] 106/11, 108*).

PbCl₂ ·
7PbO · xH₂O

Basische Blei(IV)-chloride.

Blei(IV)-oxidchlorid PbOCl₂. Beim Einleiten von Cl₂O in eine auf -10°C gekühlte Lsg. von PbCl₄ in CCl₄ verläuft die Rk. PbCl₄ + Cl₂O → PbOCl₂ + 2Cl₂. In feuchtem Zustand dunkelbraun. Wird sofort unter Beibehaltung der Kühlung und völligem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit filtriert, mit CCl₄ gewaschen und im Vak. getrocknet. In trockenem Zustand leuchtend violett. Ist röntgenamorph, Dichte 5.04, pyknometrisch bestimmt. Bei ~90°C beginnt therm. Zers. unter O₂-Entw. und Bldg. von PbCl₂. Ist sehr hygroskopisch, mit H₂O Zers. nach PbOCl₂ + H₂O → PbO₂ + 2HCl. Völlig unlösl. in unpolaren Lsgmm., nicht zur Ausldg. von Additionsverb. mit Pyridin oder Phosphoroxidchlorid befähigt, K. DEHNICKE (*Naturwissenschaften 51 [1964] 535*).

Lead(IV)
Oxide
Chlorides
Lead(IV)
Oxide
Chloride

Blei(II,IV)-oxidchlorid Pb₄Cl₂O₄ oder PbCl₂ · PbO₂ · 2PbO. Bildet sich beim Schmelzen einer Mischung aus 1 mol PbCl₂ und 3 mol PbO₂. Gelbe, tetragonale Kristalle mit a = 3.91, c = 13.00 Å. Das Röntgendiagramm ist dem von LiBi₃O₄Cl₂ sehr ähnlich. Für die dieser Struktur entsprechende Formel Pb₄Cl₂O₄ ist die gemessene Dichte 7.33 g · cm⁻³ zu niedrig, so daß hieraus und auch aus anderen beobachteten Daten auf eine nichtstöchiometr. Zus. geschlossen werden muß. Die ideale Verb. konnte mit dieser Darst.-Meth. nicht erhalten werden. Doch kommt das erhaltene Prod. dem Idealzustand nahe und ist isotyp mit LiBi₃O₄Cl₂, M. GASPERIN (*Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. 87 [1964] 278/80*).

Lead(II,IV)
Oxide
Chloride

Blei(II)-chlorit Pb(ClO₂)₂.

Konz. Ca(ClO₂)₂-Lsg. wird mit Pb(NO₃)₂ versetzt und auf 50 bis 60°C erwärmt. Beim Abkühlen kristallisiert das Salz aus, J. SCHIEL (*Liebigs Ann. Chem. 109 [1859] 317/25, 321/2*), s. auch MILLON (*Ann. Chim. Phys. [3] 7 [1843] 298/339, 311*). Schwefelgelbe Blättchen, MILLON (*l. c.* S. 328), glänzend, G. LASÈGUE (*Bull. Soc. Chim. France [4] 11 [1912] 884/6*), in bezug auf die Pb-Atome tetragonal angeordnet, G. R. LEVI (*Atti 5^o Congr. Nazl. Chim. Pura Appl., Sardegna 1935 [1936], Bd. 1, S. 382/6*). In H₂O lösen sich bei 0, 25, 50, 75 und 100°C 0.035, 0.12, 0.19, 0.32 und 0.41 Gew.-%, G. R. LEVI (*Atti Reale Accad. Lincei [5] 32 [1923] 623/6*), bei 17°C 0.07 Gew.-%, in 80%igem Alkohol praktisch unlösl.; bei 100°C langsame Zers. ohne Gew.-Verlust in PbCl₂ und Pb(ClO₃)₂, beim schnellen Erhitzen kräftige Zers. in PbCl₂ und Sauerstoff, G. LASÈGUE (*l. c.*). Zers. bei 100°C, J. SCHIEL (*l. c.*). Bei 126°C ist die Zers. explosionsartig. Wird durch H₂S angegriffen. Halbverdünnte H₂SO₄-Lsg. ergibt zwischen 40 und 50°C PbSO₄ und ClO₂, MILLON (*l. c.*).

Lead(II)
Chlorite

Pb(ClO₂)₂ · PbCl₂. Bildet sich durch Mischen der beiden Einzelsalze in Ggw. von wenig H₂O oder durch Mischen der heißen Lsgg. der Einzelsalze in tafelförmigen, gelben Kristallen. Leichter lösl. als Pb(ClO₂)₂, trocken wochenlang unverändert haltbar im Gegensatz zu PbBr₂ · Pb(ClO₂)₂, G. R. LEVI, G. PEYRONEL (*Atti Reale Accad. Lincei [6] 21 [1935] 381/4*), G. R. LEVI (*Atti 5^o Congr. Nazl. Chim. Pura Appl., Sardegna 1935 [1936], Bd. 1, S. 382/6*).

Pb(ClO₂)₂ ·
PbCl₂

2Pb(ClO₂)₂ · PbCl₂ und 6Pb(ClO₂)₂ · 4PbCl₂ · PbO (?). Die von J. SCHIEL (*l. c.* S. 323) aus der Mutterlauge der Pb(ClO₂)₂-Darst. durch Krist. erhaltenen Salze PbCl₂ · 2Pb(ClO₂)₂ und PbO · 4PbCl₂ · 6Pb(ClO₂)₂ konnten nicht wieder erhalten werden. Bas. Bleichlorite sind wegen der Tendenz des PbO zur Autoxydation zu PbO₂ instabil, G. R. LEVI (*l. c.*), G. R. LEVI, G. PEYRONEL (*l. c.*).

2Pb(ClO₂)₂ ·
PbCl₂ ·
6Pb(ClO₂)₂ ·
4PbCl₂ · PbO

Lead(II)
Chlorate

Blei(II)-chlorat Pb(ClO₃)₂ · H₂O.

Bildung. Darstellung. Zur Darst. wird PbO in ber. Menge HClO₃-Lsg. gelöst und vorsichtig soweit eingedampft, daß beim Erkalten Krist. eintritt, A. WÄCHTER (*J. Prakt. Chem. 30 [1843] 321/34, 329*;

Formation.
Preparation

Liebig's Ann. Chem. **52** [1844] 231/3), s. auch VAUQUELIN (*Ann. Chim. [Paris]* **95** [1815] 113/35, 127). Zur Reinigung wird mit wenig H₂O und 2% der ursprünglich angewandten HClO₃-Menge unter Erwärmen aufgenommen und beim Abkühlen unter Zugabe von Alkohol auskristallisiert. Waschen mit Alkohol, Trocknen an Luft, W. K. LEWIS (*Diss. Breslau* 1908, S. 24). Ein Überschuß von PbCO₃ wird in HClO₃-Lsg. gelöst, nach 24std. Stehen zum Sieden erhitzt und filtriert. Beim Konzentrieren scheiden sich Kristalle ab, W. H. SODEAU (*J. Chem. Soc.* **77** [1900] 717/25, 717). Bildet sich beim Kochen von PbSO₄ in KClO₃-Lsg., A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14** [1878] 190/238, 232). — Bldg.-Enthalpie -47 ± 15 kcal/mol, durch Vergleich mit anderen Verbb. geschätzter Wert, D. E. WILCOX (UCRL-10397 [1962] 1/123, 94, N.S.A. **16** [1962] Nr. 31586), D. E. WILCOX, L. A. BROMLEY (*Ind. Eng. Chem. Intern. Ed.* **55** Nr. 7 [1963] 32/9, 37).

Physical Properties

Physikalische Eigenschaften. Kristallisiert in Prismen, A. WÄCHTER (*l. c.*), in glänzenden Blättchen, VAUQUELIN (*l. c.*). Monoklin prismatisch, a:b:c = 1.1426:1:1.1730, $\beta = 93^\circ 7'$, Prismen {100} und {110}, vollkommen spaltbar nach (011) und deutlich (100), GOSSNER bei P. GROTH (*Chemische Krystallographie*, Bd. 2, Leipzig 1908, S. 116).

Chemical Reactions

Chemisches Verhalten. Beim Erhitzen auf 150°C werden 4.59 Gew.-% H₂O abgegeben, A. WÄCHTER (*l. c.*). Entwässern bei 3 Torr und 140°C bei zwischenzeitlichem Pulverisieren, W. H. SODEAU (*l. c.*). Beim weiteren Erhitzen auf 230°C Zers. unter Zischen, Cl₂- und O₂-Entw., wobei ein Gemenge von PbO₂ und PbCl₂ zurückbleibt, das bei weiterem Erhitzen in 2PbCl₂·PbO übergeht, A. WÄCHTER (*l. c.*). Aus Verss. zur Zers. von Pb(ClO₃)₂ unter vermindertem und unter gewöhnl. Druck wird geschlossen, daß die langsame Zers. aus den voneinander unabhängigen Rkk.: Pb(ClO₃)₂ → PbCl₂ + 3O₂ und Pb(ClO₃)₂ → PbO₂ + Cl₂ + 2O₂ resultiert, wobei die zweite Rk. die siebenfache Geschw. der ersten Rk. hat. Gleichzeitig verläuft in mehr oder weniger großem Umfang die Rk. PbO₂ + Cl₂ = PbCl₂ + O₂, wobei große Cl₂-Mengen reabsorbiert werden. Der Rk.-Mechanismus der schnellen Zers. ist wahrscheinlich ähnlich, nur wird bei höherer Temp. viel PbO₂ unter Bldg. von Oxidchlorid zersetzt, W. H. SODEAU (*l. c.*), s. auch W. SPRING, E. PROST (*Bull. Soc. Chim. France* [3] **1** [1889] 340/3). Verwittert und zerfließt an Luft nicht, A. WÄCHTER (*l. c.*), sofern diese nicht mit Feuchtigkeit gesätt. ist, W. H. SODEAU (*l. c.*). Sehr leicht lösl. in H₂O und Alkohol, A. WÄCHTER (*l. c.*). Bei 19°C soll zur Auflösung nur ein Drittel des eigenen Gewichts an H₂O benötigt werden, W. H. SODEAU (*l. c.*), bei 18°C lösen sich 151.3 g in 100 g H₂O, F. MYLIUS, R. FUNK (*Ber. Deut. Chem. Ges.* **30** [1897] 1716/25, 1718), bei 25.3°C 254.7 g in 100 g H₂O, W. K. LEWIS (*l. c.*). Mit brennbaren Körpern gemischt, erfolgt Detonation ebenso heftig wie beim KClO₃, A. WÄCHTER (*l. c.*).

Aqueous Solution

Wäßrige Lösung. Zur Löslichkeit s. oben. In wss. Lsg. freie Bldg.-Enthalpie für Pb(ClO₃)₂ -6.6 , für PbClO₃⁺ -6.2 kcal/mol, D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, I. HALOW, V. B. PARKER, S. M. BAILEY, R. H. SCHUMM (*Natl. Bur. Std. [U.S.] Tech. Note* 270-1 [1965] 18). Spezif. Gew. der gesätt. Lsg. bei 18°C: 1.947 g·cm⁻³, F. MYLIUS, R. FUNK (*l. c.*), bei 25°C: 2.346; diese Lsg. löst kalt mehr PbO als in der Siedehitze. In Pb(ClO₃)₂-Lsg. mit dem spezif. Gew. 1.164 löst bei 25.3°C je 100 g H₂O 114.2 g NaClO₃ oder 25.07 g KClO₃, deren Löslichkeit in H₂O 105.5 bzw. 8.7 g beträgt. Pb(ClO₃)₂ ist in 0.01n wss. Lsg. zu 88% dissoziiert, W. K. LEWIS (*l. c.* S. 26, 47). In wss. Lsg. werden polarographisch die Komplexe [PbClO₃]⁺ und [Pb(ClO₃)₂] gefunden mit den Bldg.-Konstt. $\lg K_1 = -0.32$, $\lg K_2 = -0.32$ und $\lg \beta_2 = -0.64$ (Definition s. S. 322), P. KIVALO (*Suomen Kemistilehti* B **29** [1956] 189/90).

Lead(II) Perchlorate and Hydrates

Blei(II)-perchlorat Pb(ClO₄)₂ und Hydrate.

Existiert als H₂O-freies Salz, Mono- und Trihydrat, H. H. WILLARD, J. L. KASSNER (*J. Am. Chem. Soc.* **52** [1930] 2391/6).

Formation. Preparation

Bildung, Darstellung. Entsprechende Mengen von bas. Bleicarbonat werden mit redestillierter HClO₄-Lsg. umgesetzt; die neutrale Lsg. wird so weit eingedampft, daß beim Abkühlen Krist. eintritt. Nach vollständiger Trocknung im Vak. bei etwas über 100°C wird das 97- bis 98%ige Pb(ClO₄)₂, das durch die beim Eindampfen teilweise erfolgte Hydrolyse mit Pb₂O(ClO₄)₂ und PbCl(ClO₄) verunreinigt ist, in 72%iger HClO₄-Lsg. umkristallisiert und auf Glasfritte unter trockenem N₂ abgesaugt. Das 10 bis 12% H₂O und bis zu 2% freie HClO₄ enthaltende Prod. wird durch allmähliches Steigern der Temp., wodurch Schmelzen vermieden wird, von 100 auf 200 bis 220°C bei 2 bis 4 Torr bis zum H₂O-freien Salz getrocknet, A. A. ZINOV'EV, N. V. KRIVTSOV (*Zh. Neorgan. Khim.* **5** [1960] 1418/22; *Russ. J. Inorg. Chem.* **5** [1960] 689/91). Zur Darst. aus Bleicarbonat s. auch die ausführliche Beschreibung bei H. FROMHERZ, K. H. LIH (*Z. Physik. Chem.* A **153** [1931] 321/75, 328) sowie H. E. ROSCOE (*Liebig's Ann. Chem.* **121** [1862] 346/56, 356; *Proc. Roy. Soc. [London]* **11** [1861] 493/503, 503; *J. Chem. Soc.*

16 [1863] 82/88, 88), A. THIEL, L. STOLL (*Ber. Deut. Chem. Ges.* **53** [1920] 2003), A. I. BIGGS, H. N. PARTON, R. A. ROBINSON (*J. Am. Chem. Soc.* **77** [1955] 5844/8). Bildet sich beim Auflösen von PbO in HClO₄-Lsg. und Eindampfen, SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* [2] **46** [1831] 297/308, 306), oder durch Umsetzung von Bleitrifluoroacetat, Pb(CF₃CO₂)₂, mit HClO₄-Lsg., G. S. FUJIOKA, G. H. CADY (*J. Am. Chem. Soc.* **79** [1957] 2451/4). Zu Pb(NO₃)₂ wird 1% mehr HClO₄-Lsg. gegeben, als der ber. Menge entspricht, und bis zur völligen Entfernung von NO₃⁻ eingedampft. Überschüssige HClO₄-Lsg. wird durch mit H₂O-Dampf beladene Luft bei Temp. unter 125°C abgetrieben. Trocknen mit heißer Luft bei 160°C. Das so erhaltene Hydrat mit 12.10% H₂O wird zwecks Umkrist. mit sehr wenig Wasser zu einer halbflüssigen Masse angerührt und zur Krist. auf 0°C abgekühlt. Das H₂O-freie Salz entsteht durch Trocknen im Vak., zunächst bei 65 und später bei 100 und 120°C in etwa drei Tagen, über kühl gehaltenem P₂O₅. Zur Darst. von Monohydrat wird das Hydrat mit 12.10% H₂O im Vak. über P₂O₅ bis zu 6.77% H₂O entwässert; weiteres Entwässern bis zum Monohydrat mit 4.25% H₂O erfolgt im Vak. über einem großen Überschuß von Pb(ClO₄)₂-Anhydrid in ~15 Monaten. Das Trihydrat mit 11.74% H₂O wird aus dem Hydrat mit 12.10% H₂O durch einjähriges Aufbewahren im Vak. über dem Monohydrat gewonnen, H. H. WILLARD, J. L. KASSNER (*l. c.*). Das Trihydrat wird auch beim Trocknen im Vak. über konz. H₂SO₄ erhalten, H. E. ROSCOE (*l. c.*), das H₂O-freie Salz beim Trocknen des 3-Hydrats im Vak. bei ~100°C, A. L. CHANEY, C. A. MANN (*J. Phys. Chem.* **35** [1931] 2289/314, 2292). — Bldg.-Enthalpie -56 ± 15 kcal/mol, durch Vergleich mit anderen Verb. für Pb(ClO₄)₂ geschätzter Wert, D. E. WILCOX (UCRL-10397 [1962] 1/123, 94, *N.S.A.* **16** [1962] Nr. 31586), D. E. WILCOX, L. A. BROMLEY (*Ind. Eng. Chem. Intern. Ed.* **55** Nr. 7 [1963] 32/9, 37).

Eigenschaften und Verhalten. Kristallisiert in kleinen Prismen, SERULLAS (*l. c.*), in farblosen, nadelförmigen Kristallen, Dichte des H₂O-freien Salzes $D_4^{25} = 4.84 \pm 0.02$, pyknometrisch in CHCl₃, A. A. ZINOV'EV, N. V. KRIVTSOV (*l. c.*) — Schmp. vom Trihydrat 83 bis 84°C, vom Monohydrat 153 bis 155°C. Das H₂O-freie Salz ist bis ~200°C stabil, bei ~250°C Zers. in PbCl₂ und PbO unter Cl₂- und O₂-Entw.; die Zerfallsprodd. schmelzen bei 270 bis 275°C und erleiden bei höheren Temp. vollständige Zers., H. H. WILLARD, J. L. KASSNER (*J. Am. Chem. Soc.* **52** [1930] 2391/6, 2394/5), Schmp. 280°C unter exothermer Zers. in O₂, Cl₂, PbO und PbCl₂. Bei 290 bis 300°C ist der exotherme Effekt der Zers. gering und von der Schmelzwärme überlagert. Heftige Zers. beginnt bei ~360°C. Bei 380°C ist ein scharfes Abfallen der O₂-Entw. zu beobachten, was der Bldg. von PbCl(ClO₄) zugeschrieben wird, da der Rückstand ClO₄⁻ enthält. Daneben soll sich Pb₂O(ClO₄)₂ bilden. Bei 400 bis 420°C heftige O₂-Entw. und vollständige Zers. bis zu einem Rückstand mit 9% Pb und 91% PbCl₂, A. A. ZINOV'EV, N. V. KRIVTSOV (*Zh. Neorgan. Khim.* **5** [1960] 1418/22; *Russ. J. Inorg. Chem.* **5** [1960] 689/91). — Extrem hygroskopisch, sowohl in hydratisierter wie in H₂O-freier Form, A. L. CHANEY, C. A. MANN (*l. c.*), H. H. WILLARD, J. L. KASSNER (*l. c.* S. 2394), A. A. ZINOV'EV, N. V. KRIVTSOV (*l. c.*). In Wasser sehr leicht lösl., SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* [2] **46** [1831] 297/308, 306), C. MARIIGNAC (*Compt. Rend.* **42** [1856] 288/90). Löslichkeiten in H₂O bei 25°C: H₂O-freies Salz 226.103 g/100 ml Lsg., Trihydrat 256.200 g/100 ml Lsg., H. H. WILLARD, J. L. KASSNER (*l. c.* S. 2396).

Properties and Behavior

Wäßrige Lösung. Abgegebene Lösungswärme: 1.045 ± 0.010 kcal/mol für die Verd. 1:2500 bei 25°C, calorimetrisch gem., A. A. ZINOV'EV, N. V. KRIVTSOV (*l. c.*); für unendliche Verd. 43 kJ · mol⁻¹, S. I. DRAKIN, CHANG YU-MIN (*Zh. Fiz. Khim.* **38** [1964] 2800/6 nach *Russ. J. Phys. Chem.* **38** [1964] 1526/9). — Dichte 2.6, für bei 15°C gesätt. Lsg., die sehr leichtfl. ist, A. THIEL, L. STOLL (*Ber. Deut. Chem. Ges.* **53** [1920] 2003); für die gesätt. Lsg. $D_4^{25} = 2.7753$, H. H. WILLARD, J. L. KASSNER (*l. c.* S. 2396). — Die Verschiebung der kernmagnet. Resonanzfrequenz von ²⁰⁷Pb in wss. Pb(ClO₄)₂-Lsg. ist um +1.41% höher als beim Metall, benutzte Feldstärke 7040 Oe, L. H. PIETTE, H. E. WEAVER (*J. Chem. Phys.* **28** [1958] 735/6). — Spezif. elektr. Leitf. κ in $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei den Konz. C_n in Äquiv. Pb(ClO₄)₂/l:

Aqueous Solution

C _n	0.25	0.10	0.06	0.025	0.010	0.006
κ	0.0254	0.0110	0.0068	0.0031	0.00130	0.00080

F. REIFF, A. MÜLLER (*Z. Anorg. Allgem. Chem.* **229** [1936] 285/99, 291).

0.00012 molare wss. Pb(ClO₄)₂-Lsg. zeigt Absorptionsmax. bei 208.5 m μ . Bei der gesätt. Lsg. tritt ein zweites Max. bei 226 m μ auf, M. U. BELYI, I. I. KONDILENKO, A. A. SHISHLOVSKII (*Pamyati Sergeya Ivanovicha Vavilova Akad. Nauk SSSR* **1952** 247/68, 250). Die verd. Lsg. luminesziert sehr schwach, B. E. GORDON (*Zh. Fiz. Khim.* **15** [1941] 448/58, 450). 10⁻²n Lsg. zeigt keine Fluoreszenz, P. PRINGSHEIM, H. VOGELS (*Physica* **7** [1940] 225/40, 237).