

O solích kyseliny jodisté (XI) Jodistany olovnaté

M. DRÁTOVSKÝ, J. MATĚJČKOVÁ

*Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy univerzity,
Praha*

Věnováno prof. inž. dr. RNDr. Františkovi Petru k 60. narozeninám

Byl zjištěn průběh tepelných rozkladů jodistanů $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Pb}_4\text{J}_2\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ za stoupající teploty v rozmezí 50 až 700 °C. Byl zjištěn vznik produktu s formálně šestimocným jodem PbJO_4 z jodistanu $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Byly porovnány rentgenogramy sloučenin $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ s H_5JO_6 a $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$, $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ s PbJO_4 . Bylo zjištěno, že ani produkt PbJO_4 , ani jodistan $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nejsou shodné s porovnávanými sloučeninami. Chemická individualita produktu PbJO_4 a existence šestimocného jodu v této sloučenině byla kromě toho potvrzena měřením magnetické susceptibility.

Tato práce je pokračováním předchozích výzkumů o kyselině jodisté, jejich solích a látkách s formálně šestimocným jodem [1—6].

Experimentální část a výsledky

Byly použity stejné chemikálie a stejné analytické metody jako v předchozí práci [1].

Metody a přístroje

Tepelné rozklady za stoupající teploty do 700 °C byly sledovány na automatických termováhách Rosického, které umožňovali záznam vahových změn vzorku a vzrůstu teploty [5]. Vzorky, jejichž navážky se pohybovaly kolem 250 mg, byly umístěny v tenkostěnném kelímku ze slinutého kysličníku hlinitého s vyduťtým dnem, kde byl umístěn termočlánek. To umožňovalo odečítat okamžitou teplotu vzorku s přesností ± 3 °C.

Tepelné rozklady za konstantní teploty byly prováděny v běžné laboratorní sušárně. Teploty vhodné pro tyto izotermní rozklady byly voleny tak, aby odpovídaly počátku vahové změny podle statmogramů.

K charakterizaci jodistanů olovnatých byla použita Debye—Scherrerova prášková metoda. Rentgenogramy jednotlivých preparátů byly pořízeny na přístroji značky Mikro-meta 2. Zdrojem záření byla lampa s kobaltovou antikatomou. Záření bylo filtrováno železným filtrem. Vkládané napětí a intenzita byly ve všech případech stejné (30 kV, 24 mA). Komůrka měla průměr 57,4 mm. Expoziční doba se pohybovala od 150 do 225 minut. Získané snímky byly proměřeny vizuálně na komparátoru s přesností $\pm 0,1$ mm. Intenzity čar byly odhadovány a označeny 5 až 1.

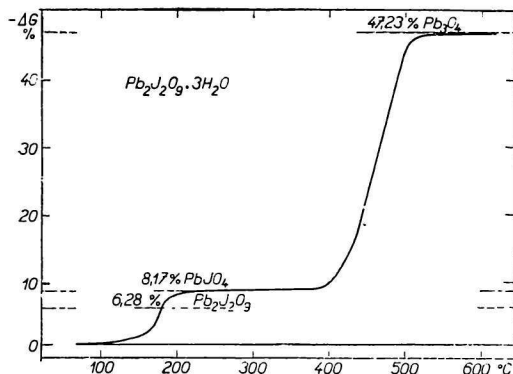
Měření magnetické susceptibility je založeno na kompenzaci síly, která působí na vzorek umístěný v nehomogenním magnetickém poli elektrostatickým kompenzačním zařízením [8]. Každý vzorek byl proměřován při dvou intenzitách magnetického pole, z nichž druhá byla zhruba dvojnásobkem první. Intenzita magnetického pole nepřesahovala 1800 G. Jako standard byly použity dvě látky, voda a modrá skalice, jejichž magnetické susceptibility jsou známy:

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = -0,749 \cdot 10^{-6}; \quad \chi_{\text{CuS}} \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 5,92 \cdot 10^{-6}.$$

Tepelné rozklady

U jodistanů $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Pb}_4\text{J}_2\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ byl studován rozklad za stoupající teploty až do 700°C .

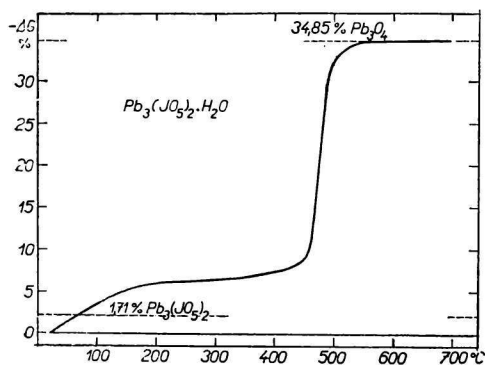
Jodistan $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se začíná rozkládat při 155°C (obr. 1). Tepelný rozklad je doprovázen změnou barvy ze žluté do červené. Analýzou produktu, který byl získán tepelným rozkladem $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ při konstantní teplotě 220°C , byl zjištěn atomový poměr $\text{Pb} : \text{J} : \text{O}_{\text{akt.}} = 1,05 : 1,00 : 2,98$. Nalezený váhový úbytek byl $6,60\%$, vypočtený úbytek pro PbJO_4 odpovídal $8,09\%$. Výsledky analýzy tohoto produktu jsou uvedeny v tab. 1. Produkt PbJO_4 se rozkládá nad teplotou 400°C za vzniku kysličníku olovnatolovičitého Pb_3O_4 . Nalezený váhový úbytek byl $47,19\%$, vypočtený úbytek pro Pb_3O_4 odpovídal $47,23\%$.



Obr. 1. Tepelný rozklad jodistanu $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ za stoupající teploty. Navážka $0,2995\text{ g}$, citlivost $0,160\text{ g}$, vzrůst teploty $3,4^\circ\text{C}/\text{min}$.

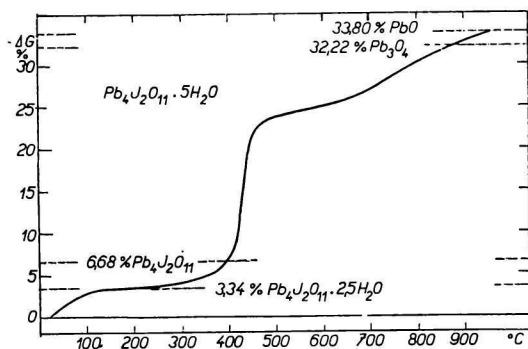
Jodistan $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se rozkládá kolem 170°C (obr. 2). Analýzou produktu vznikajícího rozkladem za konstantní teploty 205°C bylo zjištěno, že produkt nemá stechiometrický poměr jodu k aktivnímu kyslíku. Tento poměr byl $1 : 3,30$. Váhový úbytek byl $2,98\%$, zatímco úbytek odpovídající jedné molekule vody je $1,71\%$. Konečným produktem rozkladu jodistanu $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ při 550°C je opět jako v minulém případě Pb_3O_4 . Nalezený váhový úbytek byl $34,84\%$, vypočtený úbytek pro Pb_3O_4 odpovídal $34,85\%$.

Při tepelném rozkladu jodistanu $\text{Pb}_4\text{J}_2\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (obr. 3) se tvoří produkt s nižším obsahem vody o složení $\text{Pb}_4\text{J}_2\text{O}_{11} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, které bylo zjištěno analýzou produktu získaného rozkladem při konstantní teplotě 200°C (tab. 1). Váhový úbytek byl $3,31\%$,



Obr. 2. Tepelný rozklad jodistanu $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ za stoupající teploty. Navážka $0,2112\text{ g}$, citlivost $0,160\text{ g}$, vzrůst teploty $3,4^\circ\text{C}/\text{min}$.

Obr. 3. Tepelný rozklad jodistanu $\text{Pb}_4\text{J}_2\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ za stoupající teploty. Navážka 0,1993 g, citlivost 0,080 g, vzrůst teploty 3,4 °C/min.



vypočtený úbytek odpovídal 3,34 %. Dále byl proveden rozklad při konstantní teplotě 500 °C. Konstantní váhy nebylo dosaženo ani po dlouhodobém zahřívání. Konečný produkt neobsahuje jod. Jde zřejmě o směs kyslíčků PbO a Pb_3O_4 .

Tabulka 1

Složení produktu vznikajícího rozkladem $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Látka	% Pb	% J	% O _{akt.}	Pb J O _{akt.}	Vzorec
nalezeno	53,61	31,27	11,74	1,05 : 1,00 : 2,98	PbJO ₄
vypočteno	52,05	31,88	12,06	1 1 3	

Složení produktu vznikajícího rozkladem $\text{Pb}_4\text{J}_2\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

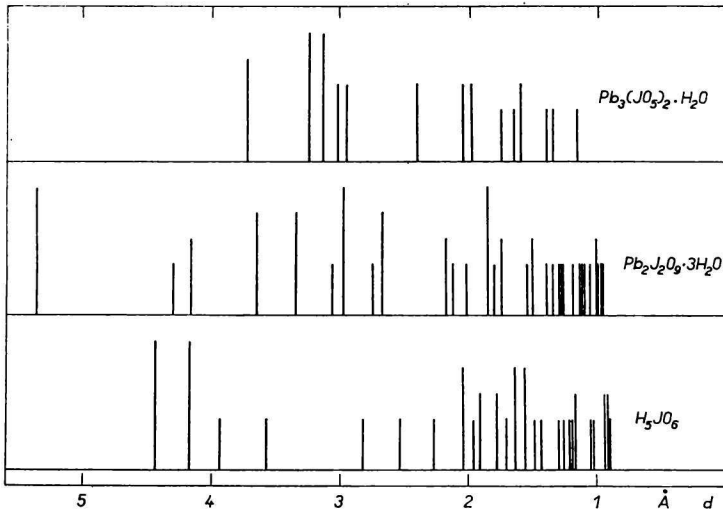
Látka	% Pb	% J	% O _{akt.}	% H ₂ O	Pb J O _{akt.} : H ₂ O	Vzorec
nalezeno	63,05	19,94	8,77	3,37	1,94 : 1,00 : 3,50 : 1,23	Pb ₄ J ₂ O ₁₁ · 2,5H ₂ O
vypočteno	63,57	19,47	8,59	3,34	2 1 : 3,50 : 1,25	

Rentgenografie

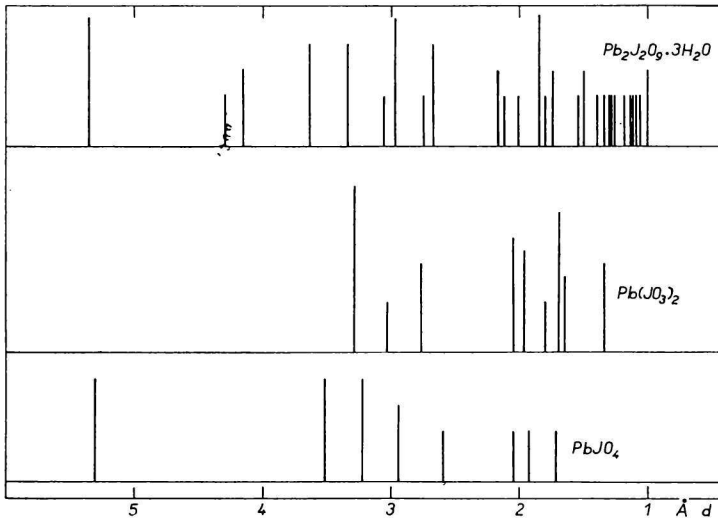
Debye—Scherrerovou práškovou metodou byly zkoumány jodistany olovnaté $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a produkt tepelného rozkladu PbJO_4 . Na obr. 4 jsou srovnány rentgenogramy obou jodistanů a kyseliny jodisté. Na obr. 5 je porovnán rentgenogram produktu PbJO_4 , výchozího jodistanu $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a jodičnanu $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$. Do grafů byly vynášeny intenzity čar I a mezirovinné vzdálenosti d v těch spektrálních oblastech rentgenogramů, kde všechny látky jeví interference. Čáry s jednotkovou intenzitou nebyly graficky zobrazovány.

Rentgenogram kyseliny jodisté byl převzat z práce [9] a rentgenogram jodičnanu olovnatého z monografie Mirkina [10].

Dále byl práškovou metodou studován jodistan $\text{Pb}_4\text{J}_2\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Bylo zjištěno, že tato sloučenina je rentgenograficky amorfní.



Obr. 4. Srovnání rentgenogramů jodistanů $Pb_2J_2O_9 \cdot 3H_2O$ a $Pb_3(JO_3)_2 \cdot H_2O$ s kyselinou jodistou H_5JO_6 .



Obr. 5. Srovnání rentgenogramu produktu $PbJO_4$ s rentgenogramy výchozího jodistanu $Pb_2J_2O_9 \cdot 3H_2O$ a jodičnanu $Pb(JO_3)_2$.

Měření magnetické susceptibilitity

Byla zjištěna magnetická susceptibilita jodistanů olovnatých, jejich rozkladných produktů a jodičnanu olovnatého. Vypočtené hodnoty magnetické susceptibilitity jsou uvedeny v tab. 2.

Tabulka 2
Vypočtené hodnoty váhové magnetické susceptibility

Látka	Váhová susceptibilita $\chi \cdot 10^6$		
	0,5 A	1,0 A	průměr
PbJO ₄	+2,51	+2,15	+2,33
Pb ₂ J ₂ O ₉ 3H ₂ O	-0,20	-0,12	-0,16
Pb(JO ₃) ₂	-0,18	-0,15	-0,16
Pb ₃ (JO ₅) ₂ H ₂ O	-0,40	-0,21	-0,31
rozkladný produkt*	+0,16	+0,11	+0,13
Pb ₄ J ₂ O ₁₁ 5H ₂ O	-0,45	-0,19	-0,32

* Vzniká tepelným rozkladem jodistanu Pb₃(JO₅)₂ · H₂O při teplotě 170 °C.

Z váhové magnetické susceptibility produktu PbJO₄ $\chi = 2,33 \cdot 10^{-6}$ byla vypočtena molární magnetická susceptibilita $\chi'_m = 928,49 \text{ mol}^{-1}$ a byly provedeny korekce na diamagnetismus iontu Pb²⁺ ($\Delta = -28 \cdot 10^{-6}$) a předpokládaného iontu JO₄²⁻ ($\Delta = -54 \cdot 10^{-6}$) [11]. Za hodnotu diamagnetismu předpokládaného iontu JO₄²⁻ byla vzata tabelovaná hodnota pro ion JO₄⁻. Korigovaná molární magnetická susceptibilita má hodnotu $\chi_m = 1010,49 \cdot 10^{-6}$.

Dále byl vypočten efektivní magnetický moment ze vztahu

$$\mu_{\text{ef}} = 2,84 \sqrt{\chi_m \cdot T},$$

kde T je absolutní teplota. Efektivní magnetický moment má pro produkt PbJO₄ hodnotu $\mu_{\text{ef}} = 1,54 \text{ BM}$.

Diskuse

Byly sledovány tepelné rozklady jodistanů Pb₂J₂O₉ · 3H₂O, Pb₃(JO₅)₂ · H₂O a Pb₄J₂O₁₁ · 5H₂O do 700 °C.

Jodistan Pb₂J₂O₉ · 3H₂O se začíná rozkládat při teplotě 155 °C za současné ztráty vody a kyslíku. Vzniká látka PbJO₄, tj. látka obsahující formálně šestimocný jod. Jodistan Pb₃(JO₅)₂ · H₂O se začíná rozkládat při teplotě 170 °C. Vznikající produkt obsahuje nestechiometrický poměr jodu ke kyslíku (J : O_{akt.} = 1 : 3,30). Jodistan Pb₄J₂O₁₁ · 5H₂O ztrácí při 100 °C část vody a vzniká nižší hydrát. Konečným produktem tepelného rozkladu všech tří jodistanů olovnatých je kysličník olovnato-olovičitý (resp. směs kysličníků PbO a Pb₃O₄).

Rentgenografické údaje podaly další důkaz o tom, že jodistan Pb₂J₂O₉ · 3H₂O [1] a produkt jeho tepelného rozkladu jsou skutečně chemickými sloučeninami.

Nejvíce však nasvědčují chemické individualitě PbJO₄ měření magnetické susceptibility. Z tab. 2 je patrné, že jak jodičnan olovnatý, tak i jodistany olovnaté jsou diamagnetické, kdežto produkt PbJO₄ je paramagnetický. Z toho

plyne, že produkt není směsí jodičnanu a jodistanu olovnatého a lze říci, že je chemickým individuem. Hodnota efektivního magnetického momentu $\mu_{\text{ef}} = 1,54$ BM je dosti blízká teoretické hodnotě $\mu_{\text{ef}} = 1,73$ BM pro jeden nepárový elektron.

Rozkladný produkt $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, u něhož byl zjištěn nestechiometrický poměr olova k jodu, je v porovnání s produktem PbJO_4 jen slabě paramagnetický. Je to patrně způsobeno přítomností malého množství sloučeniny se šestimocným jodem.

Ďěkujeme prom. chem. F. Vilímovi z Ústavu fyziky pevných látek ČSAV, prom. chem. V. Haberovi a prom. chem. J. Loubovi z Přírodovědecké fakulty Karlovy university v Praze za technickou spolupráci.

СОЛИ ИОДНОЙ КИСЛОТЫ (XI) ПЕРИОДАТЫ СВИНЦА

М. Дратовски, Я. Матейчкова

Кафедра неорганической химии Естественного факультета университета Карла,
Прага

Был найден процесс разложения периодатов $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_4\text{J}_2\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при повышении температуры в интервале $50-700^\circ$. Установили образование соединения с формально шестивалентным иодом PbJO_4 из периодата $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Сравнивались рентгенограммы следующих соединений: $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с H_5JO_6 и $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$, $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с PbJO_4 . Нашли, что линейный спектр PbJO_4 и периодата свинца $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ не походит ни на один линейный спектр остальных изучаемых соединений. Химическая индивидуальность соединения PbJO_4 и существование шестивалентного иода в этом соединении были подтверждены также измерением магнитной восприимчивости.

Preložila T. Dillingerová

SALZE DER ÜBERJODSÄURE (XI) BLEIPERJODATE

М. Drátovský, J. Matějčková

Lehrstuhl für anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Karlsuniversität, Praha

Es wurde der Verlauf der thermischen Zersetzung der Perjodate $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pb}_4\text{J}_2\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ im Intervalle $50-700^\circ\text{C}$ bei steigender Temperatur studiert. Es wird aus dem $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ die Bildung des Produktes PbJO_4 beobachtet, in welchem das Jod mit der formalen Wertigkeit 6 auftritt. Es wurden die Röntgendiagramme der Verbindungen $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit H_5JO_6 und $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$, $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit PbJO_4 verglichen. Es wurde festgestellt, daß weder das PbJO_4 , noch das $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ein Linienspektrum ergeben, das mit den Spektren

der verglichenen Verbindungen identisch wäre. Die chemische Individualität des PbJO_4 , und die Existenz des sechswertigen Jodes in dieser Verbindung wurde außer dem schon angeführten auch durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität bewiesen.

Preložil V. Jesenák

LITERATURA

1. Drátovský M., Matějčková J., *Chem. zvesti* **19**, 447 (1965).
2. Drátovský M., *Z. anorg. allgem. Chem.* **334**, 169 (1964).
3. Drátovský M., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 1710 (1964).
4. Drátovský M., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 579 (1964).
5. Drátovský M., *Ž. neorg. chim.* **8**, 1792 (1963).
6. Drátovský M., *Ž. neorg. chim.* **8**, 2434 (1963).
7. Haber, V., Rosický J., Škramovský S., *Silikáty* **7**, 95 (1963).
8. Vilím F., *Českoslov. čas. fys.* **5**, 416 (1955).
9. Drátovský M., Prejzková J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **28**, 1280 (1963).
10. Mirkin L. I., *Spravočnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov*, 530. Gosudarstvennoje izdatelstvo fiziko-matematičeskoj literatury, Moskva 1961.
11. Selwood P. W., *Magnetochemistry*, 2. vyd., 78. Interscience Publishers, New York—London 1956.

Do redakcie došlo 17. 2. 1965

Adresa autorů:

Doc. RNDr. Milan Drátovský, CSc., prom. chem. J. Matějčková, Katedra anorganické chemie PFUK, Praha 2, Albertov 6.