

38. V. Kohlschütter und H. Roesti: Zur Kenntnis topochemischer Vorgänge: Über die Entstehungsbedingungen der Formen des Bleioxyds.

(Eingegangen am 21. Oktober 1922.)

I. Allgemeines.

Thermodynamisch läßt sich nicht voraussagen, in welcher von mehreren möglichen Zustandsformen eine Stoffart bei ihrer Bildung tatsächlich auftritt, denn die Kenntnis der Stabilitätsfelder orientiert nur über die Richtung, in welcher Umwandlungen vor sich gehen können, jene fallen aber weder mit den Existenz-, noch den Bildungsgebieten zusammen. Morphologisch ist es jedoch nicht nur von Interesse, in irgend einem Einzelfalle die spezielleren Entstehungsbedingungen verschiedener Modifikationen zu kennen, sondern vor allem auch wichtig, eine Übersicht über allgemeinere Ursachen zu erhalten, die den Bildungsvorgang auf das eine oder andere Produkt lenken können. Diese Aufgabe kommt auf die Frage hinaus, wo entweder der Widerstand gegen die Annahme des wirklich stabilen Zustandes zu suchen ist, oder welche Umstände den Widerstand gegen das Herabgehen auf die energetisch niederste Stufe beim Formbildungsprozeß beseitigen, falls man es zunächst als das Normale hinnimmt, daß sich gemäß der Stufenregel immer zuerst die unbeständigere Form entwickelt.

Ein Fall, in dem mehrere Formen eines Stoffes unter Bedingungen, wo nur eine stabil sein kann, nicht nur durchaus haltbar sind, sondern auch entstehen können, liegt beim Bleioxyd vor.

Von diesem Körper wurden von jeher eine rote, als tetragonal¹⁾ angesehene, und eine gelbe, rhombische²⁾ Form unterschieden, für die bis vor kurzem Monotropie angenommen wurde, über deren Beständigkeitsverhältnis aber Zweifel bestehen konnten. Da sich zwar das rote Oxyd durch Erhitzen leicht in das gelbe überführen läßt, dieses aber beim Abkühlen nicht wieder in rotes zurückverwandelt wird, schien es möglich, daß die gelbe Form die stabile Modifikation darstellt, die bei höherer Temperatur beschleunigt aus der unbeständigen roten hervorgeht. Nachdem jedoch Ruer³⁾ für die gelbe Form bei 25° eine deutlich höhere Lös-

¹⁾ Lüdecke, A. 219, 62 [1883]. — Z. Kr. 8, 82 [1883].

²⁾ Nordenskjöld, Pogg. Ann. 114, 619 [1860].

³⁾ Z. a. Ch. 50, 265 [1906].

lichkeit fand, mußte angenommen werden, daß bei niederen Temperaturen das rote Oxyd stabil ist, und neuerdings scheint es Jäger und Germs¹⁾ durch Benutzung der optischen Eigenschaften gelungen zu sein, auch einen Umwandlungspunkt zu beobachten, so daß Enantiotropie in dem Sinne bestehen würde, daß unter 587° die rote, oberhalb die gelbe Form die stabile Phase darstellt. Beim wechselseitigen Übergang spielen jedoch Verzögerungserscheinungen eine große Rolle, womit sich auch erklärt, daß bei der Erhitzung und Abkühlung kein Wärmeeffekt den Umwandlungspunkt verrät.

Die vorliegende Arbeit war beim Erscheinen der Mitteilung von Jäger und Germs abgeschlossen und wird durch die Feststellung der enantiotropen Umwandelbarkeit der Bleioxyd-Formen bei hoher Temperatur kaum berührt; sie war vielmehr durch Beobachtungen veranlaßt, die im Hinblick auf das schon vorher angenommene Stabilitätsverhältnis bei niederer Temperatur auffielen und unter den eingangs bezeichneten Gesichtspunkten verfolgt wurden.

Hierbei war zugleich die Komplikation zu berücksichtigen, die für die Morphologie des Bleioxyds dadurch entsteht, daß innerhalb der Modifikationen PbO_{rot} und PbO_{gelb} noch zahlreiche typische Formen von verschiedenem Aussehen und Verhalten existieren. Ihr Auftreten ist völlig reproduzierbar an bestimmte Bildungsvorgänge gebunden, und so erklärt sich, daß sie früher vielfach als konstitutionell verschieden betrachtet wurden. In Wirklichkeit handelt es sich um ausgesprochene Bildungsformen, deren Besonderheit im Grad der Zerteilung und in der Art, in der der zerteilte Stoff zum Körper zusammengefaßt ist, liegt. Beides wird in erster Linie durch den Bildungsvorgang bestimmt und beeinflußt seinerseits das physikalische und chemische Verhalten, und gerade beim Bleioxyd machen sich diese Umstände sehr bemerkbar, so daß Ditté²⁾ zu einer Zeit, wo eine solche Anschauung noch kaum geläufig war und im einzelnen begründet werden konnte, treffend bemerkt: »L'oxyde de plomb est susceptible de garder la trace des circonstances dans lesquelles il a pris naissance«. Allerdings können wir nicht so weit gehen wie Glasstone³⁾, der in zwei kürzlich erschienenen Abhandlungen die Ansicht vertritt, daß überhaupt keine Polymorphie $\text{PbO}_{\text{rot}}/\text{PbO}_{\text{gelb}}$ besteht, und es sich auch bei der gelben Form lediglich um Aggregate derselben Teilchen

¹⁾ Z. a. Ch. 119, 145 [1921].

²⁾ C. r. 94, 1313 [1882].

³⁾ Soc. 119, 1689, 1914 [1921].

wie bei der roten handelt. Wir waren noch nicht in der Lage, zu Einzelheiten seiner Argumente experimentell Stellung zu nehmen; unsere bisherigen Erfahrungen lassen sich aber mit seiner Auffassung nicht wohl in Einklang bringen. Eine röntgenographische Untersuchung ist dringend erforderlich; Hr. P. Scherrer hatte die Güte, sie in Verbindung mit uns in Angriff zu nehmen. Bis auf weiteres wird Polymorphie vorausgesetzt.

Von dem durch ältere Autoren beigebrachten Material¹⁾ seien hier nur Angaben aus zwei Arbeiten angeführt, auf die bei der Mitteilung unserer Versuche mehrfach Bezug genommen werden muß. Geuther²⁾, der die schon bekannten Tatsachen durch systematische Versuche ergänzte, gewann »auf trockenem Wege« rotes Oxyd in Pulverform durch Erhitzen von Hydrat und von Carbonat, sowie krystallisiert durch langsames Erkalten einer Schmelze des Hydroxyds in Ätzkali, aus der sich bei rascher Abkühlung unter sonst fast gleichen Bedingungen die gelbe Form abschied. »Auf nassem Wege« erhielt er durch Kochen des Hydrates unter konzentrierteren und dementsprechend höher siedenden Laugen ebenfalls rote, z. T. »gut krystallisierte« Oxyde, die sich durch mannigfaltige Abstufungen in ihrem Farbton unterschieden, während mit verdünnteren Lösungen die gelbe Form entstand. Ruer³⁾ hat hernach gezeigt, daß nicht, wie Geuther annahm, die Siedetemperatur über die Entstehung der einen oder andern Form entscheidet, sondern nur die Konzentration selbst, da schon bei gewöhnlicher Temperatur Bleihydroxyd mit konz. Natronlauge schließlich in rotes Oxyd übergeht. — Payen⁴⁾ bekam bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bleiacetat, die er ausführlich beschrieben hat, in der Kälte neben basischen Salzen nur das Hydrat, aus heißer Lösung nur gelbes Oxyd in glänzenden äußerst dünnen Blättchen und war der Ansicht, daß höhere Temperatur die Entstehung des Oxydes bedingt.

Von neueren Arbeiten ist außer der schon erwähnten von Ruer namentlich die wertvolle Untersuchung von Pleißner⁵⁾ zu erwähnen, die zwar hauptsächlich die Löslichkeit einiger Bleiverbindungen behandelt, zugleich aber einige lehrreiche Tatsachen über die Bildungsweise verschiedener Oxyde gibt. Pleißner zeigte, daß bei der Einwirkung von sauerstoffhaltigem Wasser auf Bleimetall die Lösung unmittelbar nach der Herstellung einen größeren Bleigehalt und höhere Leitfähigkeit hat als eine solche, aus der sich am Blei ein Beschlag abgeschieden hat, der beim Schütteln ein grünlichgelbes Pulver gibt. Löslichkeit und Leitfähigkeit des letzteren sind identisch mit einem gelben Oxyd, das durch Barytlauge aus Acetatlösung in der Hitze gefällt wird; in der Kälte scheidet sich bei dieser Reaktion ein weißes krystallines Hydrat $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ aus, das löslicher ist als das gelbe Oxyd, aber Lösungen geringeren Bleigehaltes gibt, als sie zuerst am Metall durch Wasser und Sauerstoff entstehen. Das Hydrat geht bei 100° oder im Sonnenlicht in orangefarbene Krystallflitter von Oxyd über, das somit der einzig stabile Bodenkörper im System Bleioxyd/Wasser ist. Nach allem

1) z. B. Le Blanc, Berz. Jahr.-Ber. 26, 193 [1847]; Mitscherlich, Pogg. Ann. 49, 404 [1840]; Calvert, A. 8, 253 [1843]; Yorke, v. Bornsdorf, Philipps, Berz. Jahr.-Ber. 26, 194 [1847].

2) A. 219, 62 [1883]. 3) l. c. 4) J. pr. [2] 13, 474 [1878].

5) Arb. K. Gesundheitsamt 26 [1907]. (Separat b, Springer.)

scheint der Schluß berechtigt, daß sich in der Lösung $\text{Pb}(\text{OH})_2$ befindet, welches in festem Zustand nicht existiert, sondern unter Wasserabgabe einen beständigeren Zustand in Gestalt zunächst des Hydrates oder schließlich des Oxyds aufsucht, wobei letzteres offenbar in der stabilen roten oder der instabilen gelben Form erscheinen kann.

Ausgehend von der zufälligen Beobachtung, daß aus einer Bleilösung bei gewöhnlicher Temperatur gleichzeitig rotes und gelbes Oxyd entstand, und an Hand der vorliegenden Erfahrungen haben wir uns bemüht aufzuklären, welche Umstände für das Auftreten der einen oder anderen Modifikation maßgebend sind, und dazu Bildungsvorgänge für Bleioxyd verfolgt, die sich auf verschiedene Reaktionstypen bringen lassen. Benutzt wurden: 1. Fällungsreaktionen, bei denen durch Änderung von Temperatur, Konzentration und Beschaffenheit der Lösung eine Beeinflussung der Produkte erwartet werden konnte; 2. die Oxydation von metallischem Blei durch freien Sauerstoff unter Wasser; 3. die pseudomorphe Umsetzung fester Bleisalze; 4. die thermische Spaltung von Bleioxydverbindungen; 5. die Oxydation von Bleidampf unter rascher Kondensation im gasförmigen Medium.

Es wurde zunächst festgestellt, mit welcher Phase Bleioxyd bei diesen Reaktionen auftritt, d. h. ob als PbO_{rot} , PbO_{gelb} oder $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, und weiterhin versucht, die in den einzelnen Fällen erhaltenen Bildungsformen genauer zu unterscheiden.

Außer Betracht bleibt vorläufig die auffällige Entstehung von rotem Oxyd aus kristallisiertem PbO_{gelb} durch mechanischen Druck, die von Ruer gemäß der Tammannschen Anschauung von der Rekristallisation durch Gleitflächen-Verschiebung deformierter Krystalle gedeutet wurde. Wir werden auf diese interessante Formänderung in einer folgenden Mitteilung zurückkommen, in der die Eigenschaften der Bleioxyd-Formen behandelt werden.

Die Beobachtungen lassen in den Bildungsbedingungen von PbO_{rot} einerseits, PbO_{gelb} andererseits folgendes Gemeinsame erkennen: Das Oxyd tritt in der gelben Form auf, wenn es sich unmittelbar aus molekularer Lösung bildet; als Parallelvorgang hierzu kann die Bildung gelben Oxyds bei der Oxydation von Bleidampf betrachtet werden. Demgegenüber entsteht das rote Oxyd bei Reaktionen, an denen Wasser beteiligt ist, über das Hydrat $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, also aus einer festen Verbindung. Wenn aber dieses Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur in PbO_{rot} übergehen soll, müssen noch besondere Bedingungen erfüllt sein: Zu erkennbaren Krystallen entwickeltes Hydrat wandelt sich nicht um, sondern nur disperses Material von einem bestimmten Zerteilungszustande, wo-

bei eine gewisse räumliche Zusammendrängung desselben mindestens förderlich zu sein scheint. Es ist also bei diesen Vorgängen ein ausgesprochen topochemischer Faktor beteiligt.

Die Entstehung von PbO_{rot} bei der thermischen Spaltung von Hydrat und Carbonat läßt sich unter denselben Gesichtspunkt stellen, wenn man annimmt, daß beim Zusammenbruch des Gitters der festen Substanz die Oxyd-Molekel infolge ihrer Nahestellung leichter den Zustand, den sonst die Oxyd-Bildung über das Hydrat veranlaßt, aufsuchen, als sich zum Elementarkörper von PbO_{gelb} ordnen, der bei der Ausscheidung aus Lösung oder Dampf bevorzugt wird.

Eine möglichst einheitliche Auffassung der Bildungsvorgänge wird durch chemische Erwägungen befürwortet: Die Entstehung von PbO_{rot} über das Hydrat weist auf eine Molekularverschiedenheit zwischen den beiden Formen hin. Im Hydrat ist nun, wie schon aus der Formel folgt, ein kondensiertes Molekül vorhanden, und es liegt nahe, daß dessen Verband auch bei der Oxyd-Bildung erhalten bleibt. Wenn daher PbO_{rot} bei der Dissoziation einer festen Verbindung entsteht, so muß auch hier ein Zusammenschluß mehrerer Molekel stattgefunden haben, der eben durch die topochemischen Bedingungen begünstigt wird. In der Lösung dagegen hat man es mit dem einfachen $\text{Pb}(\text{OH})_2$ zu tun und darf wohl demgemäß auch mit einer einfacheren Molekularformel des daraus entstehenden PbO_{gelb} rechnen.

Dem chemischen Mechanismus nach handelt es sich, wo beide Oxyde aus der Lösung entstehen, sicher um Anhydrierungen auf Grund der amphoteren Ionisation des zweiwertigen Metallhydroxyds. Zu diesem Gegenstand hat sich kürzlich auch v. Euler¹⁾ bei Gelegenheit einer Untersuchung an $\text{Cu}(\text{OH})_2$ geäußert. Seine Auffassung unterscheidet sich von der unseren nur darin, daß wir bei der Reaktion u. U. die Beteiligung mehrerer Molekeln oder sogar kolloider Komplexe annehmen. Beim Bleihydroxyd liegt vielleicht ein Fall vor, wo beides in die Erscheinung tritt: Die H_2O -Abspaltung nach $\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{H}' + \text{OH}'$ in der Bildung von PbO_{gelb} , die Kondensation mehrerer Molekel in der des Hydrats $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ und des roten Oxyds von der Grundformel (3PbO) . Die amphotere Dissoziation des ersteren könnte zu noch größeren Molekeln führen, so daß die tatsächlich beobachteten großen Unterschiede in den Bildungsformen von PbO_{rot} möglicherweise doch auf chemische Ursachen

1) Z. a. Ch. 124, 70 [1922].

zurückgehen, indem die Kondensationsprodukte sich schließlich bis zu kolloiden Teilchen entwickeln. — Jedenfalls scheinen die Verhältnisse beim Bleihydroxyd denen beim Kupferhydroxyd ähnlich, die Kohlschütter und Tüscher¹⁾ schon ausführlich untersucht und diskutiert haben. Beim Bleioxyd verdient nur noch der Umstand Beachtung, daß bei der spontanen Umwandlung von festem Hydrat nicht, der Stufenregel entsprechend, das energetisch zwischen jenem und PbO_{rot} stehende PbO_{gelb} auftritt, sondern sogleich die letzte Stufe erreicht wird.

Die topochemischen Bedingungen der Reaktion haben also die Wirkung, daß eine mögliche und sonst leicht und hartnäckig festgehaltene Zwischenstufe überschlagen wird, — ein Effekt, der, wenn man den bearbeiteten Spezialfall nur als Beispiel wertet, weitergehende Bedeutung, z. B. für gewisse Reaktionen der organischen Chemie, haben muß.

II. Beschreibung der Versuche.

1. Fällungsreaktionen.

Da bei der Fällung von Bleisalzen mit Alkalien je nach der Konzentration und Temperatur der Lösungen Produkte verschiedener Zusammensetzung erhalten werden, schien es zweckmäßig, Anschluß an die Versuche von Payen zu nehmen, der speziell die mit Ammoniak unter verschiedenen Bedingungen erhältlichen Niederschläge beschrieben hat; wir gingen daher von reinstem neutralem Bleiacetat und sorgfältig kohlenensäure-frei gemachtem Ammoniak aus. Von der Anwendung anderer leicht löslicher Bleisalze, besonders des Nitrats, wurde abgesehen, weil hierbei stets nitrat-haltige Fällungen entstehen; der auch beim Acetat sich geltend machenden Neigung zur Bildung basischer Salze kann begegnet werden, wenn die Bleilösungen in das Fällungsmittel gegeben und nicht umgekehrt verfahren wird.

1. Versuchsreihe, Temperatur 15°.

Je 100 ccm Ammoniak-Lösung verschiedener Konzentration wurden mit je 2 ccm 2-n. Bleiacetat versetzt.

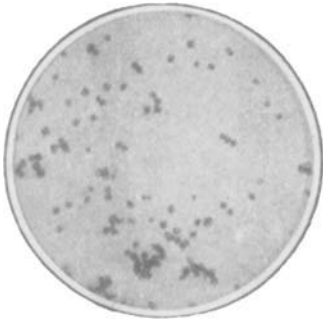
1. 12-n. NH_3 : Sofortige weiße kristallisierte Fällung, die vollkommen homogen aussieht und sich nicht verändert.

2. 10-n. NH_3 : Analoges Verhalten.

3. 5-n. NH_3 : Kolloide Trübung ohne Fällung. Nach 5 Min. beginnende Ausscheidung von unmittelbar wahrnehmbarer Inhomogenität: Neben dem weißen Niederschlag ein Bestandteil von messingfarbenem Aussehen.

¹⁾ Z. a. Ch. **111**, 193 [1920].

Fig. 1. (200 ×)



PbOrot durch Fällung nach Behandlung mit ammon. Weinsäure.

Fig. 2. (50 ×)



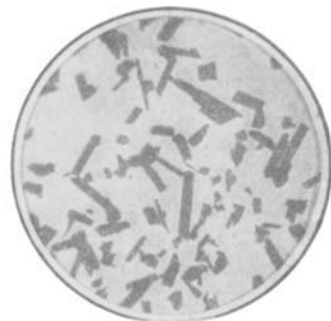
PbOrot aus festem Hydrat bei 110°. Pseudomorph nach 3 PbO.H₂O.

Fig. 3. (50 ×)



PbOrot aus Hydrat unter sied. NaOH. Pseudomorph nach 3 PbO.H₂O. In der Mitte Krystall von PbOgelb.

Fig. 4. (50 ×)



PbOrot aus festem PbCl₂ mit NaOH. Pseudomorph nach PbCl₂.

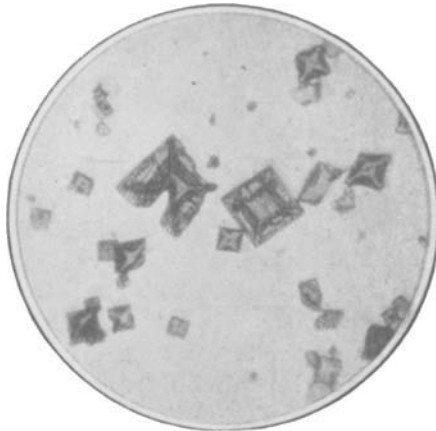


Fig. 5. (200 ×) PbOrot nach Geuther aus heiß. Ätznatron. Pseudomorphosen in der Umwandlung.

4. 4-*n*. NH₃: Ebenso wie bei 3.

5. 3-*n*. NH₃: Kolloide, sich bald zu weißen Flocken ballende Trübung; die Krystallisation beginnt nach der Ausflockung; im Niederschlag hat die Menge des gelben Körpers zugenommen; seine flitterartigen Krystalle sitzen fächerförmig gruppiert auf den Gefäßwandungen.

6. 2-*n*. NH₃: Ebenso wie bei 5.

Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigte sich Folgendes:

Die Fällung von Versuch 1 und 2 bestand einheitlich aus gut ausgebildeten, weißen, kreuzartig verwachsenen Zwillingskrystallen ohne Auslöschung im polarisierten Licht.

Die Analyse ergab:

bei Versuch 1: Pb 89.41%, H₂O 2.68%,
 » » 2: » 89.30%, » 2.75%

Danach lag die Verbindung 3PbO · H₂O (Theor. Pb 90.39%, H₂O 2.65%) vor, was auch dem Befunde von Payen, sowie Pleißner entspricht.

Bei Versuch 3—6 ließen sich neben den noch überwiegenden Kreuzformen des Oxydhydrates unterscheiden:

1. Büschelige, nach einem Mittelpunkt konvergierende Nadeln, die als das »dreifach basische Acetat« von Payen identifiziert wurden; 2. blaßgelbe, durchsichtige Schuppen, z. T. charakteristische Zwillingsverwachsungen, mit symmetrischer Auslöschung im parallel, Achsenbildern zweiachsiger Krystalle im konvergent polarisierten Licht, — demnach gelbes rhombisches Oxyd, das von Payen analysiert und ebenso beschrieben wurde; 3. zinnoberrote, kugelige Formen in relativ geringer Zahl, die nicht den Eindruck einheitlicher Krystalle machten, sondern aus kleineren Strukturelementen aufgebaut schienen. Im polarisierten Licht zeigten sie das Verhalten isotroper Körper, erlaubten aber wegen ihrer Kleinheit keine genaue krystallographische Charakterisierung; ohne Zweifel handelt es sich um das rote Oxyd.

Mit abnehmender Konzentration nahm die Menge des Hydroxyds zugunsten des basischen Acetats und namentlich des krystallisierten gelben Oxyds ab. Das rote Oxyd wurde nur innerhalb des Konzentrationsgebietes 2—5-*n*. NH₃ beobachtet; seine Menge blieb annähernd gleich.

Da wir annehmen, daß die Anhydrierung des Hydroxyds auf seiner H'-Dissoziation beruht, glaubten wir, daß eine Vermehrung der OH'-Konzentration die Bildung von Oxyd begünstigen und namentlich die Entstehung der roten Form steigern werde. Die folgenden Versuche wurden daher unter Zusatz kleiner Mengen von

NaOH ausgeführt, die Ammoniaklösung in den Konzentrationen angewendet, die schon bei den vorigen Versuchen rotes Oxyd gaben.

2. Versuchsreihe, Temperatur 15°.

Je 100 ccm 2-n. NH_3 -Lösung wurden mit wechselnder Menge 2-n. NaOH versetzt und hierzu 2 ccm 2-n. Bleiacetat gefügt.

1. 1 ccm 2-n. NaOH: Flockige weiße Fällung, die nach mehreren Minuten einen rötlichen Ton annimmt, beim Stehen aber keine weitere Veränderung erfährt. Der Niederschlag ist schon von Auge nicht einheitlich.

2. 2 ccm 2-n. NaOH: Flockige Fällung, nach $\frac{1}{2}$ Min. rot. In den nächsten Minuten Zunahme der Rotfärbung. Der Niederschlag ist ebenfalls inhomogen.

3. 3 ccm 2-n. NaOH: Verlauf anfangs entsprechend Versuch 2. Die Intensität der Rotfärbung nimmt weiterhin wieder ab.

4. 4 ccm 2-n. NaOH: Rein weiße, körnige Fällung, die als sandiges Pulver zu Boden fällt und einheitlich erscheint.

Auch in 5-n. NH_3 -Lösung trat bei Zusatz von wenig NaOH der Umschlag von weiß nach rot noch ein, während in 6-n. NH_3 nur weiße Fällungen entstanden.

Mikroskopisch ließ sich in 1 und 2 noch basisches Acetat erkennen, das mit steigendem NaOH-Gehalt verschwand; 4 bestand nur aus dem Hydrat $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$; die Menge gelben krystallinen Oxyds, das sich ersichtlich immer erst nachträglich aus der Lösung ausschied, nahm mit wachsendem NaOH-Gehalt ab. Rotes Oxyd trat in weit größerer Menge auf als in der ersten Versuchsreihe; es fiel ebenfalls nicht unmittelbar aus, sondern erschien nach der flockigen Zusammenballung des Hydrats.

Die folgende Versuchsreihe zeigt, wie die Bildung roten Oxyds in den als vorteilhaft erkannten Fällungsflüssigkeiten von der Menge des zugeführten Bleisalzes beeinflusst wird.

3. Versuchsreihe, Temperatur 15°.

100 ccm 4-n. NH_3 und 2 ccm 2-n. NaOH wurden mit 2-n. Bleiacetat versetzt und nach 1 Stde. in 50 ccm abpipettierter Lösung die nicht gefällte Bleimenge bestimmt.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
ccm 2-n. Bleiacetat	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5
% Pb noch in Lösung	38.5	26.0	10.1	4.4	2.9	2.7	2.3	1.3

Die Niederschläge von 1—3 sahen gelblichweiß und inhomogen aus, rotes Oxyd war mikroskopisch nicht nachweisbar; 4—7 gaben rotes Oxyd mit weißen Produkten gemischt, 8 eine rein weiße einheitliche Fällung.

Aus den Niederschlägen in NH_3/NaOH -Lösung ließ sich das rote Oxyd durch Behandlung mit ammoniakalischer 0.2-n. Weinsäure isolieren, in der sich die andern Bestandteile viel rascher lösen, bei längerer Einwirkung allerdings auch jenes aufgenommen wird. Durch Dekantieren gewaschen und im Vakuum getrocknet, stellt es ein rotes Pulver dar, das beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von ca. 0.7% erlitt, der von zurückgehaltenem Wasser und nicht auswaschbarer Weinsäure herrührte (Fig. 1).

Die folgenden Reaktionen wurden in der Siedehitze im Anschluß an Versuche einerseits von Pleißner, anderseits von Geuther vorgenommen.

a) Fällung mit Bariumhydroxyd. In der Kälte scheidet sich bei Zugabe von Bleiacetat-Lösung zu kalt gesättigter Barytlauge krystallines Hydroxyd $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in den charakteristischen kreuzförmigen Zwillingen ab. Wird die Lauge im Sieden erhalten und allmählich mit der Acetatlösung versetzt — die Lösungen entsprachen den von Pleißner verwendeten: 6 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ in 150 ccm Wasser, 5.97 g Bleiacetat in 36 ccm Wasser —, so krystallisiert direkt das gelbe Oxyd in silberglänzenden Schuppen aus. Unter dem Mikroskop sah man in sehr geringer Menge auch rote Kryställchen, die sich optisch wie reguläre Krystalle verhielten und offenbar nur Pseudomorphosen nach dem Hydrat $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ waren: Ihre äußere Form entsprach ganz dessen Durchkreuzungszwillingen, nur zeigten sich gewisse Verdickungen an den Kreuzarmen und namentlich an deren Schnittpunkt.

Wird das in der Kälte gefällte Hydrat mit Wasser im Einschlußrohr bei 100° einige Stunden erhitzt, so geht es, wie auch Pleißner schon angibt, in »orangefarbene Krystallfitter« über; die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß es sich auch hier nicht um eigentliche Krystalle handelt; neben undefinierbaren roten Körnchen fanden sich deutliche Pseudomorphosen nach dem Hydrat vor.

b) Erhitzung von $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit konz. Natronlauge. Bei diesem Versuch, durch den Geuther sein rotes krystallines Oxyd dargestellt hat, wichen wir insofern von dessen Vorschrift ab, als wir die Lauge nicht mit überschüssigem Hydrat im Sieden erhielten, sondern nur soviel von letzterem anwendeten, daß eben alles in Lösung ging. Beim plötzlichen Abkühlen schied sich dann zuerst ein weißer Niederschlag ab, der sich aber sofort in einen roten umwandelte und je nach der Teilchengröße Farbtöne zwischen hellstem und dunkelstem Rot aufwies. Soweit Krystallformen erkennbar waren, hatten sie das gleiche Aussehen wie die

bei der Ausscheidung mit Baryt in der Hitze beobachteten roten Bestandteile, so daß es sich auch hier um Pseudomorphosen nach dem Hydrat handelt (Fig. 3).

In einem etwas späteren Stadium der Einwirkung der Ätzlauge (vgl. Fig. 5) erkennt man, wie die Pseudomorphosen durch eigentümliche Deformation die Umrisse quadratischer Tafeln annehmen können, so daß man fragen kann, ob die Zugehörigkeit des PbO_{rot} zum tetragonalen System als kristallographisch tatsächlich begründet anzusehen und nicht vielleicht durch die Ausbildungsform der nach Geuther hergestellten Produkte vorgetäuscht ist. Wir haben uns jedenfalls über den kristallographischen Charakter genau nach Geuthers Vorschrift gewonnener Präparate von scheinbar schön kristallisiertem dunkelrotem Oxyd nicht völlig klar werden können. Die Tafeln zeigen zwischen gekreuzten Nicols keine Auslöschungmaxima, im konvergent polarisierten Licht geben sie das Interferenzbild optisch einachsiger Krystalle. Nach diesem Verhalten wurden sie von Lüdecke¹⁾ als tetragonal betrachtet. Ihre Entstehungsweise läßt aber die Möglichkeit offen, daß das Auftreten der Interferenzbilder auf Aggregatpolarisation beruht, wie sie sich auch sonst bei dispersen Gebilden findet.

c) Zugabe von Bleiacetat zu heißer NH_3 - und verd. NaOH -Lösung führt unmittelbar zu einheitlichen Krystallisationen von gelbem Oxyd, das sich langsam aus der zuerst klar bleibenden Flüssigkeit ausscheidet.

Die Beobachtungen über die Bildung verschiedener Bleioxydformen durch Fällungsreaktionen lassen sich nunmehr folgendermaßen zusammenfassen:

1. Bei direkter und relativ rascher Abscheidung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das Hydrat $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ in kolloid-disperser oder flockiger oder deutlich kristallinischer Form.

2. Gelbes Oxyd bildet sich bei langsamer Ausscheidung aus der Lösung und ist stets gut kristallisiert.

3. Die Bildung von rotem Oxyd erfolgt nicht direkt, sondern anscheinend über das weiße Hydrat. Deutlich kristallines Hydrat verwandelt sich jedoch bei gewöhnlicher Temperatur nicht in rotes Oxyd; erst bei 100° entstehen mehr oder minder vollständig zerfallene Pseudomorphosen nach dem Hydrat. Dagegen tritt es als disperses körniges Umwandlungsprodukt auf, wenn sich das Hydrat primär in kolloider bis flockiger Form bildet. Seine Entstehung scheint daher an einen gewissen minimalen Dispersitätsgrad des Hydrates gebunden zu sein, während dieses durch eine sichtbar kristalline Ausbildung stabilisiert wird.

4. Niemals wurde beobachtet, daß ausgeschiedenes Hydrat irgend einer Dispersitätsstufe in gelbes Oxyd übergeht.

1) l. c.

2. Oxydation von metallischem Blei durch Sauerstoff unter Wasser.

Metallisches Blei vermag bekanntlich Wasser nicht unter Wasserstoff-Entwicklung zu zersetzen, wird aber durch sauerstoffhaltiges Wasser unter Bildung von oxydischen Verbindungen angegriffen, die teils in Lösung gehen, teils sich als Überzug auf dem Metall absetzen.

Da es schwer hält, Wasser völlig CO_2 -frei zu machen, treten hierbei eigentümliche Passivierungs-Erscheinungen auf, die z. T. schuld daran sind, daß die Vorgänge bei der Bleioxydation trotz sorgfälliger Untersuchungen durchaus noch nicht vollständig geklärt sind.

Von solchen Komplikationen, die anfangs sehr störten, waren wir ziemlich frei, als wir auf dem Objektisch eines Mikroskops ein halbkugeliges, planparallel abgedecktes Gefäß von ca. 30 cm mit Gas-Einleitungs- und -Ableitungsrohr anbrachten, in dem kleine Bleiplatten unter Wasser unmittelbar beobachtet werden konnten. Ein sorgfältigst von CO_2 befreiter Luftstrom wurde langsam durch das Wasser geleitet. Die Bleiplatten wurden frisch gegossen und entweder mit ihrer natürlichen glatten Oberfläche oder mit Salpetersäure angeätzt verwendet.

Gewöhnlich ist das Metall schon nach 10 Min. für das bloße Auge matt oder weißlich überzogen und mit gelben, grünlich schimmernden Kryställchen bedeckt, die sich zu größeren gut ausgebildeten Tafeln oder Aggregaten auswachsen können, während an den Ecken und Kanten flockige Formen von weißem Hydrat auftreten. Mikroskopisch zeigt sich dann meist die Fläche zwischen den in die Flüssigkeit hineinragenden gelben Krystallen von einem mennigefarbenen feinkörnigen Belag bedeckt, der in 0.2-n. ammoniakalischer Weinsäure oder sehr verdünnter Essigsäure zurückbleibt, wenn das krystallisierte gelbe Oxyd und das weiße Hydrat in Lösung gegangen sind, hernach aber auch langsam verschwindet. Ein Probeversuch, bei dem Mennige auf dem Blei verrieben und entsprechend behandelt wurde, zeigte, daß jenes rötliche Produkt sicher nicht Mennige ist, da in diesem Falle gut erkennbar braunes PbO_2 hinterblieb. Nach Aussehen und Verhalten muß daher der rote Belag als PbO_{rot} betrachtet werden.

Die Krystalle des gelben Oxyds bilden sich, nach ihrer Entwicklungsart zu schließen, zweifellos auf dem Umwege über die nach Pleißners Versuchen zuerst entstehende Hydroxydlösung. Für die Bildung des roten Materials ist charakteristisch, daß seine

Menge im Verhältnis zu den gelben Krystallen immer gering ist, und daß es nur unmittelbar an der Bleioberfläche auftritt. Der Reaktionsverlauf ist daher offenbar der, daß sich, sobald die Sättigung der Lösung an Hydroxyd eingetreten ist, Hydrat als disperse Schicht auf dem Blei abgelagert. Damit aber sind dieselben Bedingungen für eine nachfolgende Dehydratisierung gegeben, wie dann, wenn das Hydrat primär als kolloide Zerteilung in der Flüssigkeit erscheint; sie bestehen darin, daß die umwandlungsfähige Substanz in kleinsten Teilchen, die in nahe Berührung gebracht sind, vorliegt, so daß sich die amphotere Anhydrierung in oder zwischen den Teilchen vollziehen kann, die Reaktion also örtlich gebunden ist.

Die Menge des Hydrats läßt sich bei der unmittelbaren Oxydation von Blei durch geringe Zusätze von NaOH merklich steigern, zugleich wird es dabei in dichtere Form gebracht; die Bildung von krystallisiertem gelbem Oxyd wird stark herabgesetzt, die von rotem gänzlich unterdrückt. Im Sinne der entwickelten Anschauung würde das bedeuten, daß das feste Hydroxyd nicht mehr die für den Eintritt der Wasserabspaltung günstige Teilchengröße besitzt.

3. Pseudomorphe Umsetzung fester Bleiverbindungen.

Bei der topochemischen Umsetzung krystallisierter Verbindungen in flüssigen Reagenzien sind Verlauf und Ergebnis häufig weitgehend anders als bei derselben Reaktion in Lösung. Da für solche Umwandlungen schwerlösliche und gut krystallisierte Substanzen mit nicht zu großen Individuen am geeignetsten sind, haben wir Versuche mit dem Hydrat, Chlorid und Sulfat angestellt. Die Präparate wurden durch Umkrystallisieren und fraktionierte Siebung auf einheitliche Korngröße gebracht und in kohlenstofffreie NH_3 - und NaOH-Lösungen von gewöhnlicher Temperatur eingetragen.

Die folgende Zusammenstellung gibt ein Bild der beobachteten Erscheinungen.

1. $3 \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

NH_3 : 2--12-n.: Keine Veränderung beobachtbar.

NaOH: 2--10-n.: Außer teilweiser Lösung zu Plumbit trat keine Umwandlung ein.

18-n.: Die Flüssigkeit mit dem Hydrat rötet sich. Ein Tropfen zeigt unter dem Mikroskop die kreuzförmigen Kryställchen des Hydrates rotgefärbt, doch konnte nicht entschieden werden, ob eine durchgreifende Umwandlung stattgefunden hat.

2. PbCl_2 .

NH_3 : 2–12-n.: Die ursprünglichen Krystalle werden schwach grünlichgelb und undurchsichtig, verändern sich aber auch bei längerem Verweilen in der Reaktionsflüssigkeit nicht weiter. Nach dem Auswaschen noch starke Cl-Reaktion.

NaOH : 2.5-n.: Einzelne Chloridkrystalle heben sich nach kurzer Zeit durch Rotfärbung von weißgebliebenen ab; die äußere Form ist unverändert. Im ausgewaschenen Produkt noch Cl-Reaktion.

5-n.: Nach wenigen Minuten wird das weiße Chlorid vollkommen rot; nach einer Stunde ist im Produkt kein Cl nachweisbar; die Krystallform ist völlig erhalten.

10-n.: Fast momentan Rotfärbung; das Cl-freie Produkt ist vollständig pseudomorph nach dem Ausgangsmaterial (Fig. 4).

3. PbSO_4 .

NH_3 : 2–12-n.: Das Salz wird nicht angegriffen.

NaOH : 2–5-n.: Keine Umsetzung feststellbar.

10-n.: Das Salz geht restlos in gelbes Oxyd über. Das Endprodukt stellt keine Pseudomorphosen, sondern selbständige, besonders gut ausgebildete, rhombische Krystalle dar. Es findet vorübergehende Lösung statt; Auflösung des Sulfats und Abscheidung des Oxyds folgen sich aber so rasch, daß direkte Umwandlung einzutreten scheint.

4. Thermische Spaltung fester Bleisalze.

Thermische Spaltungen verschiedenartiger fester Verbindungen, die den gleichen Stoff liefern, pflegen besonders ausgeprägte und differenzierte Bildungsformen zu geben. Die formbestimmenden Faktoren liegen außer in den Bedingungen der Dissoziation vor allem in der Art, in der der entstehende Stoff im ursprünglichen Krystall angeordnet ist, und der Natur der austretenden Bestandteile, die gewissermaßen das Bildungsmedium für das neue Produkt abgeben. Die Dissoziationstemperatur wirkt zugleich auf die schließliche Form des sich aus molekularer Verteilung dispers verdichtenden Materials, wenn bei ihr Dispersitätsänderungen durch Sinterungs- und Rekrystallisations-Vorgänge oder chemische Umwandlungen eintreten können.

Mit diesen Verhältnissen ist bei der Bildung von Bleioxyd durch thermischen Abbau von Verbindungen zu rechnen. Wir haben aus diesem Grunde nur das Hydrat, sowie das normale und basische Carbonat für Versuche geeignet gefunden.

Das Hydrat wurde in Bleiacetat mit Barytlauge bei der dreifachen Verdünnung, wie oben angegeben, gefällt, weil es so in größeren Krystallen der schon beschriebenen Zwillingsform erhalten wird. Das normale Carbonat wurde durch Einleiten von CO_2 in verd. Bleiacetatlösung oder mit Ammoniumcarbonat als mikrokry-

stallines körniges Pulver, basisches Bleicarbonat durch CO_2 aus Bleiessig nur undeutlich krystallisiert gewonnen.

Das Hydrat zersetzt sich schon bei 110° leicht und vollständig zu rotem Oxyd, das vollkommen pseudomorph nach dem Ausgangsstoff ist. Bei 650° gehen die Pseudomorphosen von PbO_{rot} in ebenfalls pseudomorphes PbO_{gelb} über; die Individuen sind aber geometrisch nicht mehr gleich, sondern nur ähnlich gestaltet, denn es findet eine Kontraktion statt, die wahrscheinlich nicht durch eine Volumenabnahme beim Übergang $\text{PbO}_{\text{rot}} \rightarrow \text{PbO}_{\text{gelb}}$, sondern durch Sinterung des ursprünglich stark dispersen Inhaltes der Pseudomorphose verursacht ist. (Fig. 2.)

Mit diesen Erscheinungen hängt wohl die Unsicherheit in den Werten für die Dichte zusammen, die von verschiedenen Forschern für beide Bleioxyde ermittelt wurden, und auch, daß fast durchgängig für die gelbe Form eine etwas höhere Dichte angegeben wird, die an sich nicht wahrscheinlich ist.

Bei Gewinnung von PbO durch Zersetzung der Carbonate machen sich Komplikationen dadurch geltend, daß die Temperatur einerseits derjenigen nahe liegt, bei der Mennigebildung eintritt, wenn sie an der Luft erfolgt, andererseits leicht die Umwandlungstemperatur erreicht wird. Entsprechend einer Angabe von Berl und Austerweil¹⁾ konnte aber durch Erhitzen von Carbonat, das in dünner Schicht auf einer Aluminiumplatte ausgebreitet war, bei ca. 400° an der Luft ein rotes Produkt erhalten werden, das bis auf Spuren mennigefrei war. Ein ebenso aussehendes Oxyd entstand im Stickstoffstrom aus beiden Carbonaten, die ebenfalls in dünner Schicht verwendet wurden, bei 450° ; auch die Carbonatspaltung liefert somit PbO_{rot} .

Bei 650° ging auch dieses Material — ebenso wie die dunkelroten Geutherschen Präparate — ohne äußere Formänderung rasch in citronengelbes Oxyd über.

5. Die Oxydation von Bleidampf

wurde nach dem Verfahren von Kohlschütter und Tüscher²⁾ ausgeführt und ist ausführlich beschrieben worden. Sie liefert ein hochdisperses Oxyd von hellgelber Farbe, in dem Krystallformen nicht zu erkennen sind.

Auf die Eigenschaften, durch die sich die verschiedenen Modifikationen und ihre Bildungsformen charakterisieren und unterscheiden lassen, werden wir in einer folgenden Mitteilung eingehen.

Bern, Anorgan. Laboratorium der Universität.

¹⁾ Z. El. Ch. 13, 165 [1907].

²⁾ Z. El. Ch. 27, 225 [1921].