

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. LUDI, H. U. GÜDEL & V. DVOŘÁK, *Helv.* **50**, 2035 (1967).  
 [2] C. K. JØRGENSEN, «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford 1962.  
 [3] D. F. EVANS, D. JONES & G. WILKINSON, *J. chem. Soc.* **1964**, 3164; W. BECK & H. S. SMEDAL, *Z. Naturforsch.* **20b**, 109 (1965).  
 [4] F. H. MOORE, *Acta crystallogr.* **16**, 1169 (1963).  
 [5] H. BÜRKI, *Helv.* **51**, 1381 (1968).  
 [6] Y. OKAYA *et al.*, *Acta crystallogr.* **10**, 798 (1957); N. A. CURRY & W. A. RUNCIMAN, *ibid.* **12**, 674 (1959).  
 [7] R. G. SNYDER & J. A. IBERS, *J. chem. Physics* **36**, 1356 (1962); W. C. HAMILTON & J. A. IBERS, *Acta crystallogr.* **16**, 1209 (1963).

## 155. Über Blei (II)-oxidhydrat der Zusammensetzung $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$

von H. R. Oswald, J. R. Günter und W. Stählin

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Rämistr. 76, 8001 Zürich

(19. VI. 68)

*Summary.* Lead oxide hydrate mentioned in the earlier literature with several formulas between  $\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{PbO}\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  has been synthesized and investigated by high resolution X-ray powder methods, thermogravimetry and infrared spectroscopy. The unit cell was found from 62 powder reflections to be tetragonal with  $a = 8.009 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.312 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $Z = 12$  [ $\text{PbO}\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ ]. These data were confirmed by WEISSENBERG and Precession photographs of single crystals grown as a corrosion product on metallic lead. The space group is  $D_{4h}^8 - P4/mnc$  or  $C_{4v}^8 - P4nc$ . Thermogravimetric measurements, corrected for a slight content of superficially bound carbon dioxide detected by infrared spectroscopy, lead to the most probable formula  $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{PbO}\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ . As infrared spectra show the presence of a HOH deformation vibration, the compound is considered to be an oxide hydrate and not an oxide hydroxide of lead.

**1. Einleitung, Literatur.** – Die Resultate zahlreicher früherer Untersuchungen auf dem Gebiet wasserhaltiger Blei(II)-oxide sind wenig zuverlässig, da häufig schwerlösliche Blei(II)-oxid- oder -hydroxid-Salze, z. B. -carbonate, für wasserhaltige Bleioxide gehalten wurden oder als Verunreinigung auftraten.

So hat COWLEY [1] mit seiner Strukturbestimmung von  $2\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  gezeigt, dass das «Bleihydroxid» von FORDHAM & TYSON [2] in Wirklichkeit Bleihydroxidcarbonat war. Dasselbe gilt für die von TAKAGI [3] bzw. SOLE und YOFFE [4] beschriebenen Verbindungen. Auch das «Bleioxid-monohydrat»  $\text{PbO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  von ROBIN und THÉOLIER [5] wurde durch BRUSSET [6] röntgenographisch als Bleioxidnitrat,  $5\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , erkannt.

Ein anionenfreies wasserhaltiges Bleioxid haben erstmalig KOHLSCHÜTTER & RÖSTI [7] eingehend untersucht, die im System  $\text{PbO}\text{-H}_2\text{O}$  als einzige definierte Verbindung  $3\text{PbO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $2\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  fanden; nach HÜTTIG & STEINER [8] hat aber die einzige unter ähnlichen Bedingungen von ihnen erhaltene Verbindung die Formel  $2\text{PbO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Erste überprüfbare RÖNTGEN-Pulverdaten für eine Verbindung  $5\text{PbO}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  lieferten CLARK & TYLER [9], doch erscheint die vorgeschlagene monokline Elementarzelle wenig gesichert. TODD & PARRY [10] gaben das gleiche Diagramm in verbesserter Form, mit Intensitätsmessungen und befreit von Bleihydroxidcarbonat-Reflexen wieder.

Die Richtigkeit der von TOLKACHEV *et al.* [11] publizierten vollständigen Strukturbestimmung einer als  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  bezeichneten Verbindung wird von WYCKOFF [12] bezweifelt.

In Anbetracht dieser Unklarheit über Struktur und Zusammensetzung wasserhaltiger Blei(II)-oxide mit weniger als einem Mol Wasser pro Formelgewicht  $\text{PbO}$  haben wir nun eigene Präparate und ein entsprechendes Korrosionsprodukt auf metallischem Blei röntgenographisch, thermogravimetrisch und infrarotspektroskopisch untersucht.

## 2. Präparate und deren Charakterisierung

2.1. *Präparation.* Es wurden folgende Substanzen untersucht:

a) Korrosionsprodukt von metallischem Blei in mit Sauerstoff gesättigter 0,5-proz. Bleinitratlösung unter  $\text{CO}_2$ -Ausschluss. Die Kristalle stellen gegen einen Millimeter grosse, tetragonal verzerrte Oktaeder dar (vgl. Fig. 1). Sie wuchsen während 20 Jahren auf Bleiblechen in zugeschmolzenen Glasampullen<sup>1)</sup>. Zum Teil sind diese Kristalle topotaktisch in rotes Blei(II)-oxid übergegangen. Die weitere Untersuchung dieser Erscheinung ist im Gange.

b) Weisses, mikrokristallines Pulver: 2N Bleiacetatlösung wird mit überschüssigem 2N Ammoniak gefällt. Der Niederschlag aus Bleihydroxidacetat wird ammoniakfrei gewaschen und in 2N Natronlauge bei 45°C bis zur Sättigung gelöst. Das Produkt fällt beim Abkühlen auf Zimmertemperatur aus. Sämtliche Operationen verlangen strengen Ausschluss von  $\text{CO}_2$ .

c) Weisses, mikrokristallines Pulver: Nach KOHLSCHÜTTER und RÖSTI [7] werden 2 ml 2N Bleiacetatlösung zu 100 ml 2N Ammoniak und 4 ml 2N Natronlauge gegeben. Das Produkt fällt sofort aus.  $\text{CO}_2$ -Ausschluss wie bei a) und b).

2.2. *RÖNTGEN-Pulverdiagramme*, aufgenommen mit einer NONIUS-GUINIER-Kamera nach DE WOLFF und  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung, ergaben für die Produkte a) bis c) identische Diagramme. Reflexe von Blei-hydroxid- oder -oxid-Salzen, insbesondere -carbonat und -acetat, fehlen vollständig. Demgegenüber enthielten z. B. nach der Patentschrift der Fa. VARTA A.G. [13] hergestellte Produkte stets basische Salze.

Das RÖNTGEN-Pulverdiagramm entspricht sehr weitgehend dem von TODD und PARRY [10] für 5  $\text{PbO}$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$  angegebenen, welches seinerseits mit demjenigen von CLARK und TYLER [9] übereinstimmt, sofern man von Bleihydroxidcarbonat-Reflexen absieht.

## 2.3. Thermogravimetrie.

Vor der thermogravimetrischen Bestimmung des Wassergehaltes (METTLER Thermoanalyzer) wurden die alkoholfeuchten Proben der Präparate b) und c) über Natronasbest bei Zimmertemperatur/15 Torr getrocknet. Dabei trat keine Strukturveränderung ein. Einwaage: 50 mg, Aufheizgeschwindigkeit: 2° pro Min., Atmosphäre: getrocknete,  $\text{CO}_2$ -freie Luft. Die Wasserabgabe erfolgte in einer Stufe zwischen 140 und 180°C und betrug im Mittel  $2,99\% \pm 0,05\%$  der Einwaage.

Für die vorgeschlagenen Zusammensetzungen der Verbindung (vgl. Abschnitt 1) berechnen sich folgende Wassergehalte (Gew.-%):

|   |                         |               |
|---|-------------------------|---------------|
| 1 $\text{PbO}$ , 1 $\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Pb}(\text{OH})_2$                 | Wassergehalt ber. 7,74% | [11]          |
| 2 $\text{PbO}$ , 1 $\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{PbO}$ , 0,5 $\text{H}_2\text{O}$  | Wassergehalt ber. 3,87% | [8] [14]      |
| 5 $\text{PbO}$ , 2 $\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{PbO}$ , 0,4 $\text{H}_2\text{O}$  | Wassergehalt ber. 3,13% | [9] [10] [13] |
| 3 $\text{PbO}$ , 1 $\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{PbO}$ , 0,33 $\text{H}_2\text{O}$ | Wassergehalt ber. 2,61% | [7]           |

Thermogravimetrisch können die Zusammensetzungen 1  $\text{PbO}$ , 1  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PbO}$ , 0,5  $\text{H}_2\text{O}$  ausgeschlossen werden, nicht dagegen die beiden übrigen.

<sup>1)</sup> Versuch angesetzt durch Herrn H. MAUCH in der Forschungs- und Versuchsanstalt der Generaldirektion der PTT in Bern.

#### 2.4. Infrarotspektrum

Infrarotspektren des Präparates b) wurden nach der CsJ-Pastillentechnik auf dem Gerät BECKMAN IR 12 im Bereich von 4000–200  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen.

Ausser einer OH-Valenzschwingung bei 3280  $\text{cm}^{-1}$ , einer für Hydrate charakteristischen HOH-Deformationsschwingung bei 1660  $\text{cm}^{-1}$  sowie mehreren Metall-Ligand-Absorptionen im langwelligen Teil des Spektrums fällt die Anwesenheit von Carbonatbanden bei 1420 und 1050  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die Präparate haben also nach der Herstellung geringe Mengen Kohlendioxid aufgenommen. Da röntgenographisch noch keine Bleihydroxidcarbonat-Reflexe nachweisbar sind, schätzen wir den  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Proben auf maximal 2%.

Berechnet man den theoretischen Gewichtsverlust von Präparaten der Zusammensetzung  $\text{PbO}$ , 0,4  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{PbO}$ , 0,33  $\text{H}_2\text{O}$  mit je 2% oberflächlich aufgenommenem  $\text{CO}_2$  und unter der Annahme, dass dieses ebenfalls zwischen 140 und 180° wieder abgegeben wird, so erhält man 3,50 bzw. 2,98 Gewichts-%. Der thermogravimetrisch ermittelte Gewichtsverlust von 2,99% spricht demnach eindeutig für die Zusammensetzung  $\text{PbO}$ , 0,33  $\text{H}_2\text{O}$ , und die nachgewiesene HOH-Deformationsschwingung rechtfertigt die vorläufige Bezeichnung der Verbindung als Bleioxidhydrat. Die vollständige Interpretation der IR-Spektren erfolgt im Zusammenhang mit der geplanten Kristallstrukturbestimmung.

### 3. Weitere röntgenographische Untersuchungen

Ausser den mit KCl als Eichsubstanz ausgewerteten GUINIER-Filmen wurde das RÖNTGEN-Diagramm der nach 2.1 b) hergestellten Verbindung auf einem Pulver-Zählrohrgoniometer der Fa. PICKER aufgenommen. Die Tabelle enthält die 62 im  $2\theta$ -Bereich zwischen 0 und 80° beobachteten Reflexe. Zur Kompensation eventueller Orientierungseffekte rechtfertigt es sich, die relativen Intensitäten als Mittelwerte aus den auf einem JOYCE-LOEBL-Mikrodensitometer vermessenen GUINIER-Filmen und den Zählrohrgoniometer-Messungen anzugeben.

Die vollständige Indizierung des Pulverdiagrammes gelang mit einer tetragonalen Elementarzelle, wobei die beobachteten und die berechneten  $\sin^2\theta$ - bzw.  $d$ -Werte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf der elektronischen Rechenanlage CDC der ETH verfeinert wurden.

*Gitterdimensionen:*  $a = 8,009 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,312 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ;  $V = 597,3 \pm 0,7 \text{ \AA}^3$ ; Vertrauensbereich 99,7%. – Mit der gefundenen tetragonalen Symmetrie stimmt auch die Gestalt der unter 2.1. a) beschriebenen Einkristalle (vgl. Fig. 1), sowie die Form und charakteristische Verwachsung der im Elektronenmikroskop abgebildeten Kriställchen des Präparates 2.1. b) sehr gut überein (Fig. 2). Ähnliche Formen haben schon KOHLSCHÜTTER und RÖSTI [7] beobachtet.

Es sind folgende *Dichtebestimmungen* verfügbar: CLARK und TYLER [9]:  $D = 7,73 \text{ g cm}^{-3}$ ; Handbook of Chemistry and Physics [14]:  $D = 7,592 \text{ g cm}^{-3}$  (für « $\text{PbO}$ , 0,5  $\text{H}_2\text{O}$ »); eigene Bestimmung, pyknometrisch in Toluol, mikrokristallines Präparat b):  $D = 7,41 \text{ g cm}^{-3}$ .

Aus unserer Messung berechnet sich die Zahl der Formeleinheiten [ $\text{PbO}$ , 0,33  $\text{H}_2\text{O}$ ] pro Elementarzelle zu  $Z = 11,63$ . Wird  $Z = 12$  gesetzt, ergibt sich die röntgenographische Dichte  $D_x = 7,64 \text{ g cm}^{-3}$ .

Die aus Pulverdaten bestimmte Elementarzelle wurde durch folgende Serien von Einkristallaufnahmen an den unter Zf. 2.1. a) beschriebenen Kristallen bestätigt:

Vollständige Indizierung des RÖNTGEN-Pulverdiagrammes der Verbindung  $PbO$ ,  $0,33 H_2O$  ( $CuK_\alpha$ -Strahlung)

| Nr. | Int. | $\sin^2 \theta \cdot 10^4$ |           | d ber.      | hkl     | Nr. | Int. | $\sin^2 \theta \cdot 10^4$ |           | d ber.      | hkl         |
|-----|------|----------------------------|-----------|-------------|---------|-----|------|----------------------------|-----------|-------------|-------------|
|     |      | beob.                      | ber.      |             |         |     |      | beob.                      | ber.      |             |             |
| 1   | 11   | 161,5                      | 161,2     | 6,072       | 101     | 32  | 1    | 2128                       | 2128      | 1,671       | 422         |
| 2   | 21   | 185,4                      | 185,4     | 5,663       | 110     | 33  | 15   | 2177                       | 2175      | 1,652       | 215         |
| 3   | 23   | 273,1                      | 274,0     | 4,656       | 002     | 34  | 10   | 2193                       | 2192      | 1,647       | 413         |
| 4   | 100  | 461,1                      | 459,4     | 3,597       | 112     | 35  | <1   | 2306                       | 2301      | 1,607       | 324         |
| 5   | 68   | 464,8                      | 463,5     | 3,582       | 210     | 36  | 18   | 2384                       | 2386      | 1,579       | 501/431     |
| 6   | 37   | 529,2                      | 532,0     | 3,343       | 211     | 37  | 10   | 2474                       | 2471      | 1,551       | 423         |
| 7   | 90   | 643,9                      | 644,8     | 3,036       | 202     | 38  | 1    | 2547                       | 2546      | 1,527       | 305         |
| 8   | 21   | 709,7                      | 709,2     | 2,894       | 103     | 39  | 3    | 2587                       | 2591      | 1,515       | 432         |
| 9   | 90   | 736,8                      | 737,5     | 2,839       | 212     | 40  | 6    | 2641                       | 2639      | 1,500       | 315         |
| 10  | 3    | 904,2                      | 902,6     | 2,566       | 301     | 41  | 10   | 2680                       | 2684      | 1,488       | 512         |
| 11  | 35   | 924,4                      | 927,0     | 2,533       | 310     | 42  | <1   | 2757                       | 2755      | 1,469       | 521         |
| 12  | 23   | 995,0                      | 995,5     | 2,444       | 311     | 43  | 3    | 2840                       | 2837      | 1,447       | 206         |
| 13  | 7    | 1012                       | 1016      | 2,419       | 222     | 44  | 8    | 2927                       | 2929      | 1,424       | 216         |
| 14  | 30   | 1094                       | 1096      | 2,328       | 004     | 45  | 8    | 2954                       | 2950      | 1,419       | 424         |
| 15  | 1    | 1198                       | 1201      | 2,225       | 312     | 46  | 2    | 3022                       | 3026      | 1,401       | 513         |
| 16  | 3    | 1275                       | 1273      | 2,161       | 321     | 47  | 2    | 3151                       | 3152      | 1,374       | 530         |
| 17  | <1   | 1283                       | 1281      | 2,153       | 114     | 48  | 2    | 3220                       | 3219      | 1,359       | 531         |
| 18  | 2    | 1454                       | 1451      | 2,024       | 303     | 49  | 3    | 3241                       | 3240      | 1,355       | 442         |
| 19  | 2    | 1483                       | 1479/1483 | 2,005/2,002 | 322/400 | 50  | 2    | 3302                       | 3304      | 1,341       | 523         |
| 20  | 18   | 1544                       | 1543      | 1,962       | 313     | 51  | 1    | 3335                       | 3337      | 1,335       | 600         |
| 21  | 28   | 1558                       | 1559      | 1,952       | 214     | 52  | 1    | 3422                       | 3426      | 1,317       | 532         |
| 22  | 12   | 1577                       | 1576      | 1,942       | 410     | 53  | 4    | 3451                       | 3449      | 1,312       | 107         |
| 23  | 1    | 1645                       | 1644      | 1,902       | 411     | 54  | 2    | 3567                       | 3566      | 1,291       | 425         |
| 24  | <1   | 1664                       | 1668      | 1,888       | 330     | 55  | 2    | 3702                       | 3708      | 1,266       | 620         |
| 25  | 11   | 1753                       | 1757      | 1,839       | 402     | 56  | 5    | 3771                       | 3768/3775 | 1,256/1,255 | 533/621     |
| 26  | 11   | 1820                       | 1821      | 1,806       | 323     | 57  | <1   | 3824                       | 3819      | 1,247       | 217         |
| 27  | 20   | 1847                       | 1850      | 1,793       | 412     | 58  | 1    | 3867                       | 3869      | 1,239       | 541         |
| 28  | 20   | 1850                       | 1854      | 1,791       | 420     | 59  | <1   | 3956                       | 3949      | 1,227       | 406         |
| 29  | 7    | 1918                       | 1922      | 1,759       | 421     | 60  | 6    | 3986                       | 3982      | 1,222       | 622         |
| 30  | 20   | 1944                       | 1943      | 1,749       | 332     | 61  | 5    | 4037                       | 4043/4030 | 1,213/1,214 | 416/505/435 |
| 31  | 22   | 2022                       | 2023      | 1,714       | 314     | 62  | 1    | 4136                       | 4135      | 1,199       | 336         |

WEISSENBERG ( $h0l$ ), ( $h1l$ ) bis ( $h4l$ ); Precession ( $h0l$ ), ( $hk0$ ), ( $hk1$ ) bis ( $hk3$ ). In Übereinstimmung mit den Pulverdaten ergeben sich folgende systematische Auslöschungen:

$$\begin{aligned} h0l & \text{ nur mit } h+l = 2n \\ (0kl & \text{ nur mit } h+l = 2n) \\ (00l & \text{ nur mit } l = 2n) \\ hhl & \text{ nur mit } l = 2n \\ hkl & \text{ keine Auslöschung} \end{aligned}$$

Daraus folgt die Raumgruppe Nr. 128 der Int. Tabellen [15]:  $D_{4h}^6 - P4/mnc$  oder die röntgenographisch nicht davon unterscheidbare nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe Nr. 104:  $C_{4v}^6 - P4nc$ . Aus der Raumgruppenbestimmung ergibt sich nochmals ein Argument zur Unterscheidung zwischen den möglichen Zusammensetzungen:

PbO, 0,4 H<sub>2</sub>O: Zellinhalt 12[PbO, 0,4 H<sub>2</sub>O] entsprechend 4,8 H<sub>2</sub>O pro Zelle und

PbO, 0,33 H<sub>2</sub>O: Zellinhalt 12[PbO, 0,33 H<sub>2</sub>O] entsprechend 4 H<sub>2</sub>O pro Zelle.

Die erwähnten Raumgruppen enthalten nur 16-, 8-, 4- und 2-zählige Lagen. Die Zusammensetzung PbO, 0,33 H<sub>2</sub>O oder 3 PbO, H<sub>2</sub>O wird damit wahrscheinlicher.

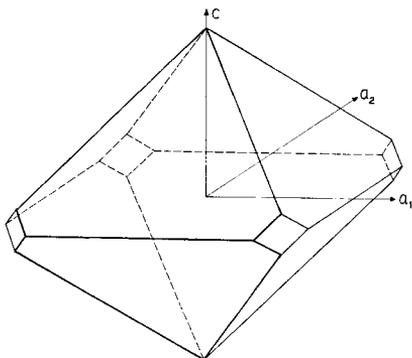


Fig. 1. Morphologie der als Korrosionsprodukt auf metallischem Blei gewachsenen Kristalle von 3 PbO, H<sub>2</sub>O

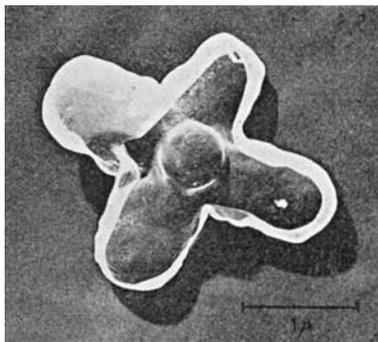


Fig. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines durch Fällung hergestellten, verzwilligten Bleioxidhydrat-Kristalls  
Aufnahme HITACHI HU 125 S, mit Chrom beschatteter Kohle-Hüllabdruck

**4. Diskussion.** – Aus einer Literaturübersicht und den vorliegenden Resultaten ergibt sich, dass KOHLSCHÜTTER und RÖSTI [7], HÜTTIG und STEINER [8], TODD und PARRY [10] und die Autoren dieser Arbeit alle das gleiche, wasserhaltige Blei(II)-oxid untersucht, aber verschiedene Wassergehalte gefunden haben. Auch CLARK und TYLER [9] bearbeiteten die gleiche Verbindung, doch kann die von ihnen aus Pulverdaten vorgeschlagene monokline Elementarzelle nicht bestätigt werden. Es ergibt sich sowohl aus hochaufgelösten RÖNTGEN-Pulveraufnahmen als auch aus Einkristalldaten die folgende tetragonale Elementarzelle:

$$\begin{aligned} a &= 8,009 \pm 0,003 \text{ \AA} & Z &= 12[\text{PbO}, 0,33 \text{ H}_2\text{O}] \\ c &= 9,312 \pm 0,005 \text{ \AA} & D &= 7,41 \text{ g cm}^{-3} \\ V &= 597,3 \pm 0,7 \text{ \AA}^3 & D_x &= 7,64 \text{ g cm}^{-3} \end{aligned}$$

Raumgruppe (aus Einkristalldaten):  $D_{4h}^6 - P4/mnc$  oder  $C_{4v}^6 - P4nc$

Nach thermogravimetrischen Messungen, die für einen geringen, infrarot-spektroskopisch nachgewiesenen Gehalt an oberflächlich aufgenommenem Kohlendioxid korrigiert wurden, und aus den kristallographischen Daten lautet die wahrscheinlichste Zusammensetzung der Verbindung  $\text{PbO}$ ,  $0,33 \text{ H}_2\text{O}$  oder  $3 \text{ PbO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Dies stimmt mit der von KOHLSCHÜTTER und RÖSTI [7] gefundenen Zusammensetzung überein, nicht aber mit den Analysenergebnissen der anderen Autoren ( $\text{PbO}$ ,  $0,5 \text{ H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{PbO}$ ,  $0,4 \text{ H}_2\text{O}$ ). Eine Verunreinigung der betreffenden Präparate durch zusätzlich adsorbiertes Wasser ist wahrscheinlich.

Aus den Infrarotspektren ergeben sich starke Hinweise zur Formulierung der Verbindung als Bleioxidhydrat  $3 \text{ PbO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und nicht als Bleioxidhydroxid  $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ . Zur endgültigen Beantwortung dieser Frage sind weitere Untersuchungen notwendig.

Die Existenz weiterer Verbindungen im System  $\text{PbO}-\text{H}_2\text{O}$  ist möglich. Insbesondere scheinen TOLKACHEV *et al.* [11] bei ihrer Strukturbestimmung eine wasserreichere Verbindung  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  untersucht zu haben. Zwischen ihrer Elementarzelle und den röntgenographischen Daten der von uns bearbeiteten Verbindung konnte keine Beziehung hergestellt werden.

Die Autoren sind Herrn H. MAUCH von der Forschungs- und Versuchsanstalt der Generaldirektion der PTT in Bern für die Überlassung von Einkristallen aus Korrosionsversuchen sehr zu Dank verpflichtet. Ferner verdanken wir die Mitarbeit der Herren E. DUBLER und A. SCHUBIGER vom Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich bei der Aufnahme der Thermogramme sowie bei präparativen Arbeiten. Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG wird für finanzielle Hilfe im Rahmen des Projektes Nr. 4790.2 bestens gedankt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. M. COWLEY, *Acta crystallogr.* **9**, 391 (1956).
- [2] S. FORDHAM & J. T. TYSON, *J. chem. Soc.* **1937**, 483.
- [3] R. TAKAGI, *Naturwiss.* **43**, 322 (1956).
- [4] M. J. SOLE & A. D. YOFFE, *Nature* **198**, 1262 (1963).
- [5] J. ROBIN & A. THÉOLIER, *Bull. Soc. chim. France* **1956**, 680.
- [6] H. BRUSSET, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 1127.
- [7] V. KOHLSCHÜTTER & H. RÖSTI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **56**, 275 (1923).
- [8] F. HÜTTIG & B. STEINER, *Z. anorg. allg. Chem.* **197**, 257 (1931).
- [9] L. CLARK & W. P. TYLER, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 58 (1939).
- [10] G. TODD & E. PARRY, *Nature* **202**, 386 (1964).
- [11] S. S. TOLKACHEV, E. V. STROGANOV & I. I. KOZHINA, *Vestnik Leningrad Univ.* **13**, Nr. 16, Ser. Fiz. i Khim. Nr. 3, 134 (1958).
- [12] R. W. G. WYCKOFF, «Crystal Structures», 2nd ed., vol. 3, p. 532, Interscience, New York & London 1965.
- [13] VARTA A.G., *Brit. Pat.* 928126 (6. 6. 63).
- [14] «Handbook of Chemistry & Physics», 44th ed., Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland 1963.
- [15] «International Tables for X-ray Crystallography», Vol. I, 2nd ed., Kynoch Press, Birmingham 1965.