

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 2PbCO_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» PbO , H_2O oder $\text{Pb}(\text{OH})_2$ von ROBIN und THÉOLIER [5] wurde durch BRUSSET [6] röntgenographisch als Bleioxidnitrat, 5PbO , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 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 3PbO , H_2O bzw. 2PbO , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ fanden; nach HÜTTIG & STEINER [8] hat aber die einzige unter ähnlichen Bedingungen von ihnen erhaltene Verbindung die Formel 2PbO , H_2O . Erste überprüfbare RÖNTGEN-Pulverdaten für eine Verbindung 5PbO , $2\text{H}_2\text{O}$ 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 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 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 Glasampullen¹⁾. 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 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. CO_2 -Ausschluss wie bei a) und b).

2.2. *RÖNTGEN-Pulverdiagramme*, aufgenommen mit einer NONIUS-GUINIER-Kamera nach DE WOLFF und CuK_α -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 PbO , 2 H_2O 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 Thermoanalyser) 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, 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 PbO , 1 H_2O oder $\text{Pb}(\text{OH})_2$	Wassergehalt ber. 7,74%	[11]
2 PbO , 1 H_2O oder PbO , 0,5 H_2O	Wassergehalt ber. 3,87%	[8] [14]
5 PbO , 2 H_2O oder PbO , 0,4 H_2O	Wassergehalt ber. 3,13%	[9] [10] [13]
3 PbO , 1 H_2O oder PbO , 0,33 H_2O	Wassergehalt ber. 2,61%	[7]

Thermogravimetrisch können die Zusammensetzungen 1 PbO , 1 H_2O und PbO , 0,5 H_2O ausgeschlossen werden, nicht dagegen die beiden übrigen.

¹⁾ 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 cm^{-1} aufgenommen.

Ausser einer OH-Valenzschwingung bei 3280 cm^{-1} , einer für Hydrate charakteristischen HOH-Deformationsschwingung bei 1660 cm^{-1} sowie mehreren Metall-Ligand-Absorptionen im langwelligen Teil des Spektrums fällt die Anwesenheit von Carbonatbanden bei 1420 und 1050 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 CO_2 -Gehalt der Proben auf maximal 2%.

Berechnet man den theoretischen Gewichtsverlust von Präparaten der Zusammensetzung PbO , 0,4 H_2O bzw. PbO , 0,33 H_2O mit je 2% oberflächlich aufgenommenem 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 PbO , 0,33 H_2O , 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 2θ -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 « PbO , 0,5 H_2O »); eigene Bestimmung, pyknometrisch in Toluol, mikrokristallines Präparat b): $D = 7,41 \text{ g cm}^{-3}$.

Aus unserer Messung berechnet sich die Zahl der Formeleinheiten [PbO , 0,33 H_2O] 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_α -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	1733	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:

$PbO, 0,4 H_2O$: Zellinhalt $12[PbO, 0,4 H_2O]$ entsprechend 4,8 H_2O pro Zelle und

$PbO, 0,33 H_2O$: Zellinhalt $12[PbO, 0,33 H_2O]$ entsprechend 4 H_2O pro Zelle.

Die erwähnten Raumgruppen enthalten nur 16-, 8-, 4- und 2-zählige Lagen. Die Zusammensetzung $PbO, 0,33 H_2O$ oder $3 PbO, H_2O$ wird damit wahrscheinlicher.

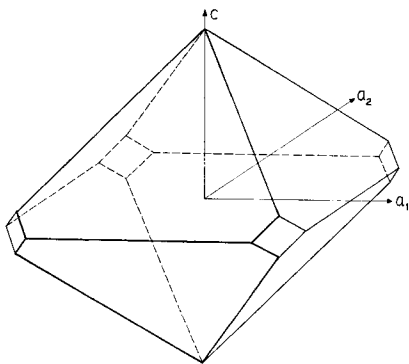


Fig. 1. Morphologie der als Korrosionsprodukt auf metallischem Blei gewachsenen Kristalle von $3 PbO, H_2O$

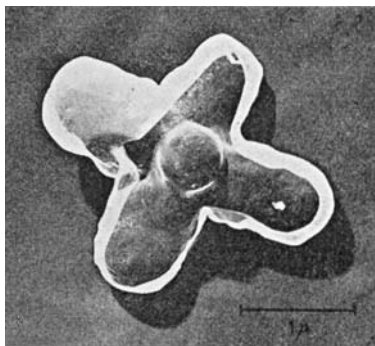


Fig. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines durch Fällung hergestellten, verzwilligten Bleioxidhydrat-Kristalls
Aufnahme HITACHI HU 125 S, mit Chrom beschatteter Kohle-Hüllabdruck

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:

$$\begin{aligned} a &= 8,009 \pm 0,003 \text{ \AA} & Z &= 12[PbO, 0,33 H_2O] \\ c &= 9,312 \pm 0,005 \text{ \AA} & D &= 7,41 \text{ g cm}^{-3} \\ V &= 597,3 \pm 0,7 \text{ \AA}^3 & D_x &= 7,64 \text{ g cm}^{-3} \end{aligned}$$

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 PbO , $0,33 \text{ H}_2\text{O}$ oder 3 PbO , H_2O . Dies stimmt mit der von KOHLSCHÜTTER und RÖSTI [7] gefundenen Zusammensetzung überein, nicht aber mit den Analysenergebnissen der anderen Autoren (PbO , $0,5 \text{ H}_2\text{O}$ bzw. 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 PbO , H_2O 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 $\text{PbO-H}_2\text{O}$ 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.