

## Die Oxydation von Blei in Wasser bei Gegenwart von atmosphärischem Sauerstoff, 2. Mitt.

Von

Branko S. Brčić, Marko Bule, Jože Šiftar und Anton Urbanc

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Ljubljana

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Dezember 1963)

Der zeitliche Verlauf der Oxydation von granuliertem Blei ist unregelmäßig, weil sich dessen Oberfläche während der Reaktion nicht konstant vermindert. Die Reaktion verläuft an der Luft mit und ohne  $\text{CO}_2$  mit gleicher Geschwindigkeit, weil auch an der Luft nur eine Mischung von Bleioxyd und Hydroxycarbonat entsteht. Auf die geometrische Oberfläche bezogen, hat die Oxydationsgeschwindigkeit unter den beschriebenen Bedingungen eine Größenordnung von  $0,6 \text{ g/dm}^2\text{h}$ . Auch die Abhängigkeit der oxydierten Bleimenge vom Partialdruck des Sauerstoffes (0,00—0,21) wurde bestimmt. Die Bleikonzentration hat in breitem Intervall praktisch keinen Einfluß. Der Lichteinfluß ist positiv, auf die Reaktion in der Dunkelheit bezogen, ist die oxydierte Bleimenge 1,2mal höher. Die Bedingungen für die Herstellung von tetragonalem Bleioxyd, dessen Bildung über das rhombische Bleioxyd verläuft, werden wiedergegeben.

Wie wir schon mitgeteilt haben<sup>1</sup>, wird granuliertes Blei in Wasser unter Einrührung von Luft und intensiver Mischung (mit einem Rührer nach Prof. *Kramaršič*) oxydiert. Das entstandene Produkt ist sehr rein. Die Bedingungen, unter welchen das  $\text{PbO}$  in seiner rhombischen oder tetragonalen Modifikation entsteht, und der Zeitverlauf der Oxydation sind die Hauptfragen dieser Untersuchung.

<sup>1</sup> B. S. Brčić, J. Šiftar und I. Limpel, Corrosion-Anticorrosion [Paris] **6**, 342 (1958).

### Experimenteller Teil

Das verwendete Blei war das gleiche wie bei unserer früheren Untersuchung (rein, silberfrei, Riedel de Haën, Seelze bei Hannover), stammte jedoch aus einer anderen Lieferung. Das Blei wurde durch Sieben auf einem DIN-Siebsatz in mehrere Fraktionen geteilt, wie die nachstehende Tab. 1 wiedergibt.

Tabelle 1. Durch Siebung erhaltene Bleifractionen

Fraktionsnummer	Durch das Sieb DIN	Auf dem Sieb DIN	%
1	10	12	4,4
2	12	16	42,9
3	16	20	43,8
4	20	24	1,6
5	24	30	1,3
6	30	—	6,0

Obwohl 10 kg Blei verwendet wurden, haben sich mengenmäßig für unsere Arbeit nur die Fraktionen 2 und 3 als interessant erwiesen.

Für die Versuche wurde die gleiche Apparatur wie früher<sup>1</sup> verwendet, die Versuchstemperatur war  $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers 3270 U/min. Außer den Versuchen, bei denen die Abhängigkeit der oxydierten Bleimenge von der Konzentration untersucht wurde, haben wir immer eine konstante Bleimenge von 0,175 gAtom auf 1,75 l Wasser verwendet. Alle Versuche wurden in einer sorgfältig kontrollierten Atmosphäre ausgeführt. Für die Versuche in Luft ohne CO<sub>2</sub> wurde das Wasserstrahlgebläse mit einer üblichen CO<sub>2</sub>-Reinigung verwendet. Die Stahlflaschen mit komprimierter Luft hatten eine sehr veränderliche Sauerstoffkonzentration (von 5 bis 20 Vol% O<sub>2</sub>), deswegen waren sie nur für die Untersuchung der Abhängigkeit der oxydierten Bleimenge von der Sauerstoffkonzentration geeignet. Einige Versuche wurden auch in reiner Stickstoffatmosphäre (gereinigt nach Meyer und Ronge<sup>2</sup>) durchgeführt.

Wie wir schon mitgeteilt haben<sup>1</sup>, hat auch das Licht einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Deswegen wurden alle Versuche, wenn das nicht besonders bemerkt ist, in der Dunkelkammer und in einem von außen versilberten Kolben ausgeführt.

Da es sich um eine Oberflächenreaktion handelt, war für uns die Oberflächenbestimmung von großer Bedeutung.

Bei der Auswahl der Bestimmungsmethode muß man berücksichtigen, daß die Substanz eine verhältnismäßig kleine Oberfläche hat und daß man deswegen die üblichen Methoden für pulverige Stoffe (die Adsorptionsmessung) nicht anwenden kann. Unter Annahme der Kugelform der Teilchen wurde die geometrische Berechnung der Oberfläche durch Wägen einer bestimmten Zahl der Teilchen verwendet. Die erhaltenen Resultate wurden mit den Messungen einer anderen Oberflächenreaktion ergänzt. Solche Messungen für die Bestimmung der Oberfläche haben schon verschiedene Autoren an-

<sup>2</sup> F. R. Meyer und G. Ronge, Z. angew. Chem. 52, 637 (1939).

gewendet, worüber man bei *Zimens*<sup>3</sup> eine Übersicht findet. So eine Reaktion, die sehr verlockend zu sein scheint, ist das Lösen von Blei in Säuren, doch die Bleiteilchen ballen sich beim Auflösen zusammen. Um das zu vermeiden, wurde die Methode modifiziert: Die Bleieinwaage (ca. 1 g) wurde auf einen Glasfildertiegel 2G3 aufgeschüttet und mit 50 ml 1,00 *n*-HNO<sub>3</sub>, die auf 25°C thermostatiert war, übergossen. Nach 10 Min. wurde die Säure möglichst rasch abgesaugt, die Teilchen wurden dann mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und gewogen. Die Resultate waren auf ± 3% reproduzierbar. Die Versuche der Verdrängung des Kupfers aus der Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung hatten keine befriedigend reproduzierbaren Resultate gegeben.

Für röntgenographische Untersuchungen wurde das Reaktionsprodukt vom Blei dekantiert, was keine experimentelle Schwierigkeit bietet und dann ohne CO<sub>2</sub>-Zutritt filtriert und über einer 30proz. KOH-Lösung (worüber Bleihydroxyd nach *Hüttig* und *Steiner*<sup>4</sup> beständig ist) oder über CaCl<sub>2</sub> im Exsikkator getrocknet. Nach beiden Trocknungsarten wurden die gleichen Resultate erhalten. Der Glühverlust war meistens der Größenordnung 0,1%. Die röntgenographischen Messungen wurden im Nuklearinstitut „*Jožef Stefan*“ auf einer Kristalloflex Apparatur der Firma Siemens & Halske A. G., Berlin, auf dem Goniometer mit Geigerzählerrohr und Cu-Anode durchgeführt.

Für die Kontrolle der Produkte wurde der Glühverlust mit dem Schmelzen der Probe bestimmt. Weiter wurden CO<sub>2</sub> nach *Lunge* und *Rittener*<sup>5</sup>, höhere Bleioxyde jodometrisch nach der Standardmethode für Bleiglätte bestimmt<sup>6</sup>.

### Resultate

In Abb. 1 ist der zeitliche Verlauf der Bleioxydation im Wasser (Fraktion Nr. 2 und 3) an der Luft wiedergegeben. Als Reaktionsprodukt wurde eine Mischung von PbO und 2 PbCO<sub>3</sub> · Pb(OH)<sub>2</sub> analytisch festgestellt. Der Rührer rührt mit der Luft zuwenig CO<sub>2</sub> ein, um eine vollständige Carbonatisierung zu ermöglichen.

Die Tab. 2 gibt die Oxydationsresultate der Fraktion Nr. 2 an der Luft mit und ohne CO<sub>2</sub> wieder.

Tabelle 2. Der Vergleich des Oxydationsverlaufes an der Luft mit und ohne CO<sub>2</sub> (Fraktion Nr. 2)

Reaktionszeit Stdn.	An der Luft oxydiertes Blei %	An CO <sub>2</sub> -freier Luft oxydiertes Blei %	Differenz %
2	12,9	13,2	— 0,3
4	24,2	24,9	— 0,7
6	35,4	35,5	— 0,1
8	46,6	44,1	2,5
12	66,3	66,6	— 0,3
15	80,2	79,4	0,8

<sup>3</sup> *K. E. Zimens* in *Schwab*, Handbuch der Katalyse, Bd. IV, S. 205. Wien, 1943.

<sup>4</sup> *G. F. Hüttig* und *B. Steiner*, Z. anorg. allgem. Chem. **197**, 257 (1931).

<sup>5</sup> *E. Berl* und *G. Lunge*, Chem. techn. Untersuchungs-Methoden, 8. Aufl., Bd. I, S. 633. Berlin, 1931.

<sup>6</sup> *O. Proske* und *H. Blumenthal*, Analyse der Metalle, 2. Auflage, Bd. I, S. 104. Berlin, 1949.

Bei jeder Fraktion wurde die Menge des oxydierten Bleies für eine 4stdg. Reaktionszeit festgestellt (Tab. 3). Die Resultate wurden außerdem durch die oxydierte Bleimenge pro Oberflächeneinheit ausgedrückt. Die angegebene Oberfläche ist die geometrische. Die Voraussetzung, daß die Teilchen kugelförmig sind, gilt nach einer visuellen Feststellung am besten für die Fraktionen Nr. 2 und 3. Drei andere Fraktionen enthielten reichlich nichtkugelförmige Teilchen, so daß die wahre Reaktionsober-

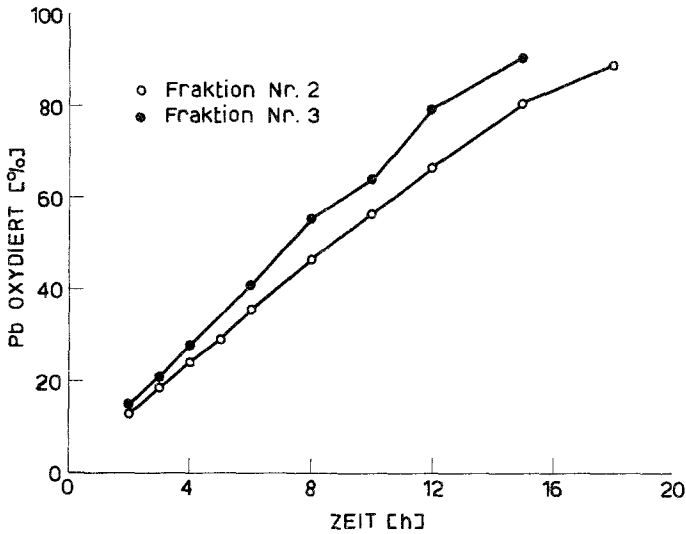


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der oxydierten Bleimenge

fläche größer sein muß. Nach einer bestimmten Reaktionszeit kann die geometrische Oberfläche auf zwei verschiedenen Wegen bestimmt werden,

Tabelle 3. Oxydiertes Blei bei verschiedenen Fraktionen für 4stdg. Reaktionszeit

Fraktionsnummer	Oxydiertes Blei g	Geometr. Oberfläche vor der Reaktion dm <sup>2</sup>	Geometr. Oberfläche nach der Reaktion dm <sup>2</sup>	Oxydiertes Blei g/dm <sup>2</sup> h
1	8,20	3,52	2,97	0,63
2	8,78	4,11	3,41	0,58
3	10,23	4,75	3,80	0,60
4	14,65	6,65	4,71	0,64
5	16,90	7,27	4,78	0,70

entweder durch Zählen und Wägen der nach der Oxydation übrig gebliebenen Teilchen oder rechnerisch, so daß man die gleichmäßige Re-

aktion der Teilchen für die gegebene oxydierte Bleimenge berücksichtigt. Beide Wege wurden verwendet; die Unterschiede betragen höchstens 3%.

Die auf gleiche Art berechneten Resultate der Abb. 1 gibt die Tab. 4 wieder. Aus der Tab. 4 ist ersichtlich, daß die oxydierte Bleimenge nicht

Tabelle 4. Oxydiertes Blei bei verschiedenen Reaktionszeiten

Zeitintervall Stdn.	Oxydiertes Blei g	Durchschnittliche geometr. Oberfläche dm <sup>2</sup>	Oxydiertes Blei g/dm <sup>2</sup> h
Fraktion Nr. 2			
0—2	4,68	3,93	0,60
2—4	4,10	3,58	0,57
4—6	4,06	3,24	0,62
6—8	4,06	2,89	0,71
8—10	3,44	2,54	0,68
10—12	3,70	2,18	0,70
12—15	5,04	1,69	1,00
15—18	3,05	1,18	0,86
Fraktion Nr. 3			
0—2	5,44	4,50	0,60
2—4	4,79	4,03	0,59
4—6	4,67	3,57	0,65
6—8	6,19	3,05	1,01
8—10	3,12	2,59	0,60
10—12	3,51	2,03	0,90
12—15	3,99	1,23	1,08

Tabelle 5. Vergleich der geometrischen Oberfläche mit den Lösungsversuchen in 1 n-HNO<sub>3</sub> (Fraktion Nr. 2)

Reaktionszeit Stdn.	Geometr. Oberfläche dm <sup>2</sup>	Verminderungs- faktor	Pb aufgelöst in 10 Min. mg	Verminderungs- faktor
0	4,11	—	808,6	—
2	3,75	0,91	650,5	0,88
4	3,41	0,91	643,0	0,99
6	3,07	0,90	592,5	0,92
8	2,70	0,88	453,0	0,76
10	2,37	0,88	460,1	1,02
12	1,99	0,84	375,2	0,81
15	1,40	0,70	256,3	0,68

konstant ist, sondern sich mit der Zeit vergrößert, manchmal fast sprungartig. Mikroskopisch konnte man feststellen, daß die Teilchenoberfläche nach längeren Reaktionszeiten nicht mehr glatt ist. Um eine objektive Bestätigung des Oberflächenzustands zu bekommen, wurden Lösungsversuche in 1,00 n-HNO<sub>3</sub> durchgeführt. Die Resultate sind aus Tab. 5

für die Fraktion Nr. 2 ersichtlich; es sind Milligramme des in der Säure nach Ablauf einer gewissen Reaktionszeit binnen 10 Min. bei 25°C gelösten Bleies auf die Einwaage (0,175 g Atom) bzw. die Auswaage wiedergegeben. Es wurde so ein relatives Bild der Oberflächenveränderung erhalten. Zum Vergleich sind in der Tab. 5 auch die Verminderungen der geometrischen Oberfläche für eine bestimmte Menge von oxydiertem Blei gegeben. Es ist zu betonen, daß man beim mehrfachen Lösen derselben Bleieinwaage immer das gleiche relative Bild bekommt, was zeigt, daß

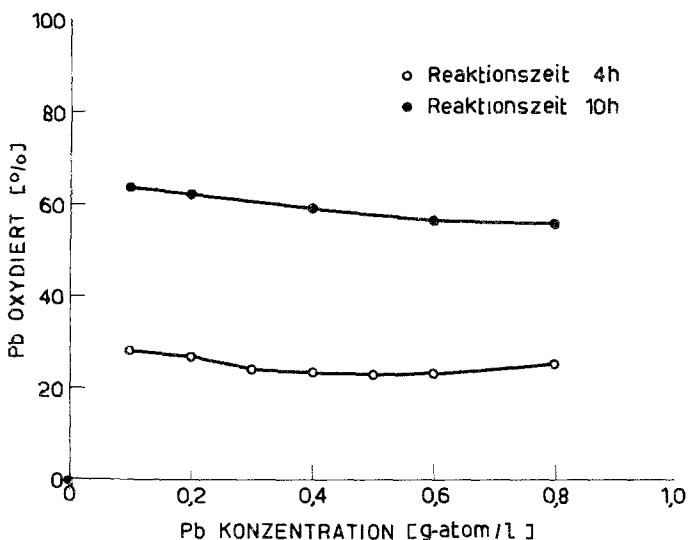


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der oxydierten Bleimenge (Fraktion Nr. 3)

eine eventuelle Verunreinigung der Oberfläche (z. B. PbO) keine Ursache der Unregelmäßigkeiten sein kann.

Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der oxydierten Bleimenge (Fraktion Nr. 3) von der Bleikonzentration an Luft für zwei Reaktionszeiten. In Abb. 3 ist die Abhängigkeit der oxydierten Bleimenge (Fraktion Nr. 2) von dem Sauerstoff-Partialdruck in einer CO<sub>2</sub>-freien Atmosphäre für 4stdg. Reaktionszeit wiedergegeben. Die Versuche in nach Meyer und Ronge<sup>2</sup> gereinigtem Stickstoff gaben 1,4% des oxydierten Bleies (in 4 Stdn.).

Mehrere Versuche wurden auch mit verschiedener Beleuchtung des nichtversilberten Reaktionskolbens (aus Jenaer Geräteglas 20) bei 4stdg. Reaktionszeit mit der Fraktion Nr. 2 durchgeführt. Auf die Versuche in der Dunkelheit bezogen, wurde bei allen Versuchen bei Beleuchtung eine konstante Erhöhung der oxydierten Bleimenge beobachtet, gleichgültig, ob mit einer 200-, 500- oder 1000 W-Wolframglühlampe, mit einer medizinischen UV-Lampe oder mit diffusem Tageslicht belichtet wurde.

Diese Erhöhung wurde für alle Reaktionszeiten beobachtet. Die Resultate für die Beleuchtung mit einer Wolframglühlampe (500 W) in der Entfernung von 40 cm gibt die Tab. 6 wieder.

Am Anfang wurde immer gelbes Bleioxyd beobachtet. Doch gewöhnlich schlug die Farbe nach 3 bis 4 Stdn. in Rot um. Bei Sauerstoff-Partial-

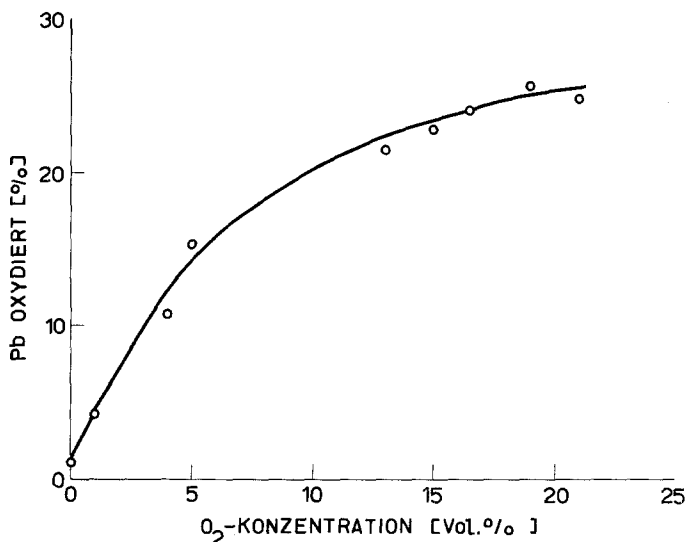


Abb. 3. Abhängigkeit der oxydierten Bleimenge von dem Sauerstoff-Partialdruck (Fraktion Nr. 2, Reaktionszeit 4 Stdn.)

drücken unter 0,15 war dies erst nach längerer Zeit der Fall. Doch auch bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 0,01 (Bleikonzentration 0,5 g Atom/l) färbt sich PbO nach 24 Stdn. rot. Die Reinheit der Modifikationen

Tabelle 6. Der Lichteinfluß auf die oxydierte Bleimenge (Fraktion Nr. 2)

Reaktionszeit Stdn.	Oxydiertes Pb bei Beleuchtung %	Oxydiertes Pb in der Dunkelheit %	Vergrößerungs- faktor
2	14,9	12,7	1,16
4	29,2	24,2	1,21
6	42,0	35,4	1,21
8	55,2	46,6	1,19
10	65,8	56,1	1,17
12	77,5	66,3	1,17

wurde röntgenographisch festgestellt. Auf Grund dessen können wir sagen: Beim Sauerstoff-Partialdruck 0,01 und bei einer Bleikonzentration 0,5 g Atom/l entstand nach 4 Stdn. reines rhombisches PbO, während in

der gleichen Zeit beim Partialdruck 0,16 und der Bleikonzentration 0,1 gAtom/l schon ein Gemenge des rhombischen und tetragonalen PbO entstand. Ein Gemenge entsteht fast immer. Längere Reaktionszeiten und höhere Bleikonzentrationen begünstigen die Bildung des tetragonalen PbO. Ein positiver Einfluß von zum Blei beigegebenem tetragonalem PbO wurde ebenso beobachtet. Ein reines tetragonales PbO entsteht sicher bei der Bleikonzentration 0,5 gAtom/l in 48 Std. oder schon nach 24 Std. bei Anwendung von gebrauchtem Blei oder durch Zusatz von tetragonalem PbO. Mit der Bleikonzentration 0,1 gAtom/l kann man jedoch auch nach 48 Std. kein reines tetragonales PbO erhalten. Leider war es uns wegen der Textur des gebildeten PbO nicht möglich, eine quantitative Bestimmung der Modifikationsverhältnisse in verschiedenen Fällen festzustellen.

Der Glühverlust der meisten Präparate des reinen tetragonalen PbO war 0,10 bis 0,11%. Ebenso ist auch die Menge der höheren Bleioxyde konstant: 0,30% als PbO<sub>2</sub> für 24-, 48- oder 96stdg. Versuche bei der Bleikonzentration 0,5 gAtom/l. Unsere Präparate enthielten also maximal 0,08 bis 0,09% H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>.

### Diskussion

Die Abb. 1 und noch anschaulicher die Daten der Tab. 4 zeigen, daß es mit der Zeit unter unseren Reaktionsbedingungen nicht zur erwarteten Verminderung der oxydierten Bleimenge kommt. Die mikroskopische Beobachtung der Bleiteilchen nach verschiedenen Reaktionszeiten und die Daten der Tab. 5 zeigen, daß die Ursache davon die unregelmäßige Oberflächenveränderung ist. Zu einer analogen Oberflächenvergrößerung kommt es wahrscheinlich auch nach anderen Reaktionszeiten, die in der Tab. 5 nicht erfaßt sind. Es wäre schwer, die Oberflächenveränderungen für kleinere Intervalle der Reaktionszeiten festzustellen. Von den Daten der Tab. 3 und 4 ausgehend, kann man annehmen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit unter unseren Bedingungen eine Größenordnung von 0,6 g/dm<sup>2</sup>h (auf die geometrische Oberfläche bezogen) aufweist.

Aus der Tab. 2 folgt, daß zwischen der Oxydationsgeschwindigkeit an Luft und an gereinigter Luft kein Unterschied besteht. Eine einfache Rechnung zeigt, daß der Rührer mit der Luft zu wenig CO<sub>2</sub> einrührt, um das Bleioxyd in basisches Carbonat umzusetzen. Bei unserer ersten Arbeit<sup>1</sup> wurde in einer unkontrollierten Laboratoriumsatmosphäre, die reich an CO<sub>2</sub> war, gearbeitet, weshalb die Resultate höher sind. Die Abb. 2 zeigt auch einen sehr geringen Einfluß der Bleikonzentrationserhöhung, was wichtig wäre, wenn man dieses Verfahren für die Herstellung größerer Bleioxydmengen anwenden würde. Interessant ist auch die nichtlineare Abhängigkeit der oxydierten Bleimenge vom Sauerstoff-Partialdruck, die auf der Abb. 3 wiedergegeben ist und was zu einem



Befund von *Burns*<sup>7</sup> im Gegensatz steht; doch weichen unsere Reaktionsbedingungen extrem von seinen ab.

Interessant ist auch der Lichteinfluß, der die oxydierte Bleimenge, auf die Reaktion in Dunkelheit bezogen, 1,2mal erhöht. In einem bestimmten Intervall ist die Oxydation auch von der Beleuchtungsstärke unabhängig.

Bei unseren Versuchen konnte man kein hydratisiertes Bleioxyd als Oxydationsprodukt feststellen. Den röntgenographischen Untersuchungen nach entsteht das tetragonale PbO über dem rhombischen. Es ist bekannt, daß das tetragonale PbO die stabilste Phase von allen Modifikationen des Bleioxydes und Bleihydroxydes ist. Interessant sind auch die, zwar kleine, oxydierte Bleimenge bei den Versuchen in reinem Stickstoff und die kleine Menge der höheren Bleioxyde in den Reaktionsprodukten, womit die Bildung kleiner Wasserstoffperoxydmengen bei der Reaktion nachgewiesen ist. Diese beiden Tatsachen führen zu einem Reaktionsmechanismus im System  $Pb-H_2O-O_2$ , wie er von *Karšulin*<sup>8</sup> vorgeschlagen wurde. Es sei noch bemerkt, daß auch *Mayne*<sup>9</sup> bei seinen Versuchen, wo zwar der Sauerstoff-Partialdruck nicht gemessen wurde, das Entstehen eines PbO gelber oder roter Farbe beobachtet hat, genauso, wie wir es bei verschiedenen Sauerstoff-Partialdrücken festgestellt haben.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds „*Boris Kidrič*“.

<sup>7</sup> *R. M. Burns*, Bell System Techn. J. **15**, 603 (1936).

<sup>8</sup> *M. Karšulin*, Rad Jugoslav. Akad. Znanosti i Umjetnosti [Zagreb] **314**, 187 (1957).

<sup>9</sup> *U. R. Evans*, Metallic Corrosion, Passivity and Protection, 2nd Ed., S. 353. London: Arnold & Co., 1946.