

**Mitteilungen aus dem Laboratorium für Anorganische und  
Physikalische Chemie der Universität Groningen (Holland).**

### **III. Über die binären Systeme der Sulfate, Chromate, Molybdate und Wolframate des Bleies.**

VON F. M. JAEGER UND H. C. GERMS.

Mit 10 Figuren im Text.

§ 1. Nach längerer Verzögerung erscheint diese Veröffentlichung, die den Bericht über die Resultate bringt, die sich bei einer schon 1917 angestellten Untersuchung ergaben. Diese befaßte sich mit den Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen, die bei der Abkühlung von geschmolzenen binären Gemischen von Bleisulfat, Bleichromat, Bleimolybdat und Bleiwolframat auftreten können. Die thermische Analyse wurde ausschließlich nach dem in diesem Laboratorium üblichen Verfahren<sup>1)</sup> ausgeführt, d. h. mit Hilfe einer Kompensationseinrichtung und mit Anwendung von Erhitzungskurven. Ursprünglich sollten auch die als Mineralien auftretenden Calciumsalze der Molybdän- und Wolframsäure berücksichtigt werden, und zwar wegen der Frage nach der isomorphen oder isodimorphen Mischkristallbildung bei diesen zwei, in Symmetrie und Parameterverhältnissen zwar sehr nahe stehenden, aber doch nicht ganz isomorphen Verbindungsgruppen:

Powellit:  $\text{CaMoO}_4$ , tetragonal-pyramidal.

Scheelit:  $\text{CaWO}_4$ , tetragonal-bipyramidal.

Wulfenit:  $\text{PbMoO}_4$ , tetragonal-pyramidal.

Stolzit:  $\text{PbWO}_4$ , tetragonal-pyramidal.

Diese Untersuchungen wären schon deshalb interessant gewesen, da die betreffenden Mineralien in der Natur stets die übrigen in mehr oder weniger großem Prozentsatze in fester Lösung enthalten. Es mußten diese Untersuchungen der entsprechenden Ca-Salze der

---

<sup>1)</sup> F. M. JAEGER, Eine Anleitung zur Ausführung exakter physico-chemischer Messungen bei höheren Temperaturen. Groningen. J. B. WOLTERS (1913).

außerordentlich großen technischen Schwierigkeiten wegen, vorläufig aufgegeben werden. Daher wurden nach der angegebenen Methode nur die betreffenden Bleisalze untersucht; aus leichtverständlichen Motiven wurden dann noch die Bleisulfate und -chromate hinzugenommen. Die Resultate, die sich dabei ergaben, wurden schon früher in einer Doktordissertation von einem der Verfasser veröffentlicht.<sup>1)</sup>

§ 2. Zu den einzelnen Komponenten der hier untersuchten Systeme sei folgendes mitgeteilt:

1. Vom Bleioxyd,  $\text{PbO}$ , werden in der Literatur des öfteren zwei Modifikationen, eine gelbe („Silberglätte“, „Bleiglätte“, „Massicot“) und eine rote („Goldglätte“) genannt; gelegentlich wird auch die Farbe des Bleioxyds mit Rotgelb, Gelbbraun und noch anders angegeben. Ob man es hier aber wirklich mit besonderen Modifikationen zu tun hat, erschien längere Zeit fraglich.<sup>2)</sup> Die neueren Untersuchungen von GEUTHER<sup>3)</sup> und RUER<sup>4)</sup>, die sich mit diesem Gegenstand befaßten, machen aber die Annahme zweier Modifikationen wahrscheinlich, und zwar würde die rote bei niedrigeren und die gelbe bei höheren Temperaturen als die stabile Phase anzusehen sein. Nach den Angaben von GEUTHER und RUER würde das spezifische Gewicht des gelben Oxyds etwas höher als das des roten sein; auch die Löslichkeit des gelben Oxyds wäre in einer Anzahl von Lösungsmitteln merklich größer als die des roten Oxyds anzunehmen. MITSCHERLICH bestimmte die Kristallform des gelben Oxyds als rhombisch, während LUEDECKE die der roten Modifikation als tetragonal feststellte; usw. Jedes Präparat der roten Modifikation liefert, wenn nur genügend hoch erhitzt, bei Abkühlung ein gelbes Oxyd. Bei schneller Abkühlung des geschmolzenen Oxyds entsteht nur gelbes, bei langsamer Abkühlung ein Gemisch von rotem und gelbem Oxyd. Das noch nicht geschmolzene Bleioxyd bleibt auch bei langsamer Abkühlung gelb. Die beiden Modifikationen scheinen zueinander im Verhältnis der Monotropie zu stehen, wobei die Umsetzungsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur abnimmt.

Enantiotropie mit einem Übergangspunkt in der Nähe von  $600^{\circ}\text{C}$

---

<sup>1)</sup> H. C. GERMS, Inaug.-Dissert. Groningen (1917).

<sup>2)</sup> DITTE, *Compt. rend.* **94** (1882), 1310; LE BLANC, DAMMERS Handbuch. II, 2, 520.

<sup>3)</sup> GEUTHER, *Lieb. Ann.* **219** (1883), 56.

<sup>4)</sup> RUER, *Z. anorg. Chem.* **80** (1906), 265.

war aber nicht ausgeschlossen; allerdings wurde an den Erhitzungs- und Abkühlungskurven bei dieser Transformation kein Wärmeeffekt beobachtet und Verzögerungserscheinungen spielen dabei zweifelsohne eine große Rolle. Daß die Geschwindigkeit des Übergangs in der Nähe von  $600^{\circ}\text{C}$  eine merkliche Größe erreicht, wurde durch visuelle Beobachtungen mit Hilfe eines eigens zu diesem Zwecke konstruierten Mikroskopofens festgestellt. Eine bestimmte Menge des roten Oxyds wurde in einem Nichromofen, wie er in dem hiesigen Laboratorium gebräuchlich ist, längere Zeit auf konstanter Temperatur erhitzt; es ergab sich dann, daß die Übergangstemperatur bei enantiotroper Umsetzung bei  $587^{\circ}\text{C}$  liegen muß. Daß die Transformation wirklich reversibel ist, konnte durch Erhitzen des gelben Oxyds in bestimmten Flußmitteln, wie z. B. geschmolzenem Kaliumnitrat, sehr wahrscheinlich gemacht werden.

Alles in allem kann man also sagen, daß die Untersuchungen lehren, daß das Bleioxyd in zwei enantiotropen Modifikationen vorkommt: in einer roten, tetragonalen Form, die unterhalb  $587^{\circ}\text{C}$ , und in einer gelben rhombischen Form, die oberhalb  $587^{\circ}\text{C}$  die stabilere Phase repräsentiert. Die Transformation geht mit starken Verzögerungserscheinungen und kleinen Geschwindigkeiten vonstatten.

Über die Schmelztemperatur des Bleioxyds gehen die zahlreichen Angaben verschiedener Autoren<sup>1)</sup> auch ziemlich stark auseinander; die Werte liegen zwischen  $835$  und  $906^{\circ}\text{C}$ , und schwanken also innerhalb eines Gebietes von nicht weniger als  $71^{\circ}\text{C}$ . Wir haben den Schmelzpunkt des reinen Bleioxyds nach dem hier üblichen Verfahren bestimmt. Ein Handelsprodukt (MERCK) mit  $99,2\%$   $\text{PbO}$  schmolz bei  $877^{\circ}\text{C}$ , ein aus reinem Bleinitrat durch Glühen erhaltenes Oxyd bei  $879^{\circ}\text{C}$  und ein nach GEUTHER aus siedender Bleiacetatlösung mittels Natriumhydroxyd erhaltenes Präparat ebenfalls bei  $879^{\circ}\text{C}$ . In oxydierender Atmosphäre kann man die Schmelzung in reinen Platintiegelchen ganz gut vornehmen, ohne daß die Tiegel merklich angegriffen werden. Die Form der Erhitzungskurven zeigte sich auch in diesem Falle stark von Verun-

---

<sup>1)</sup> DOELTZ u. MOSTOWITSCH, *Metallurgie* 4 (1907), 289; MOSTOWITSCH, ebenda 4 (1907), 647; SCHENCK und RASZBACH, *Ber. d. d. chem. Ges.* 41 (1908), 2917; HILFERT u. WEILLER, ebenda 42 (1909), 2969; COOPER, SHAW u. LOOMIS, ebenda 42 (1909), 3991; RUER, *Z. anorg. Chem.* 49 (1909), 865; KOHLMAYER, *Chem. Ztg.* 36 (1912), 1079; SANDONINI, *Atti R. Acad. de Lincei* 23, I (1914), 959; CUNNINGHAM, *Z. anorg. Chem.* 89 (1914), 48.

reinigungen des Präparats abhängig; bei Verwendung von Abkühlungskurven aber traten stets Unterkühlungen von 5—20° C auf. Die Bestimmung der wahren Schmelztemperatur lieferte in allen Fällen scharf lokalisierte Punkte auf den Erhitzungskurven; die Schmelzwärme ist beträchtlich. Als genaue Schmelztemperatur wurde 879° C festgestellt.

2. Das Anhydrid der Schwefelsäure  $\text{SO}_3$  ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchungen gewesen. Die in Nadeln kristallisierende  $\alpha$ -Modifikation schmilzt bei 17,7° C nach BECKMANN<sup>1)</sup> und nach SANGER und RIEGEL<sup>2)</sup>, während eine Bestimmung von LICHTY<sup>3)</sup> 16,79° C ergab. Die  $\beta$ -Modifikation, welche ein asbestartiges Aussehen hat, entsteht aus der  $\alpha$ -Form unterhalb 27° C. Nach GIRAN<sup>4)</sup> schmilzt sie bei 30° C, nach BECKMANN<sup>5)</sup> bei 40° C. Das Verhältnis der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation zueinander ist noch unsicher, ebenso inwieweit die  $\beta$ -Form als ein Polymer  $(\text{SO}_3)_2$  zu betrachten sei, mit einem Tripelpunktdruck oberhalb 1 Atmosphäre.

3. Das äußerst hygroskopische Chromsäureanhydrid,  $\text{CrO}_3$ , kristallisiert in roten Prismen, die nach NORDENSKJÖLD<sup>6)</sup> dem rhombischen System angehören. Wie auch von GROSCHUFF<sup>7)</sup> gefunden wurde, wird die Substanz, namentlich wenn sie feucht ist, schon unterhalb 40° C merklich zersetzt. Das Trocknen der Substanz wird selbst in ozonhaltendem Sauerstoff stets von Zersetzung begleitet. Für die Untersuchung wurde stets nur ein völlig trockenes Präparat der Firma MERCK benutzt. Für den Schmelzpunkt gibt TRAUBE<sup>8)</sup> eine Temperatur zwischen 180 und 190° C an, ZETTNOW<sup>9)</sup> 193° C; GROSCHUFF<sup>10)</sup> 196° C mit der Bemerkung, daß die Temperatur wahrscheinlich noch etwas höher liege. Nach unserer Methode ergab sich für dieselbe 198° C; die latente Schmelzwärme ist sehr groß. Bei der Abkühlung der geschmolzenen Substanz treten Unterkühlungen bis zu einem Betrag von 23° C ein, weil die Kristallisation nur sehr langsam stattfindet. Die Zersetzung hat offenbar nur ge-

<sup>1)</sup> BECKMANN, *Z. anorg. Chem.* 77 (1912), 90.

<sup>2)</sup> SANGER und RIEGEL, *Z. anorg. Chem.* 80 (1913), 257.

<sup>3)</sup> LICHTY, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 34 (1912), 1440.

<sup>4)</sup> GIRAN, *Journ. Chem. Soc. London* 57 (1913), 338.

<sup>5)</sup> BECKMANN, l. c.

<sup>6)</sup> NORDENSKJÖLD, *Lieb. Ann.* 114 (1868), 612.

<sup>7)</sup> GROSCHUFF, *Z. anorg. Chem.* 58 (1908), 108.

<sup>8)</sup> TRAUBE, *Lieb. Ann.* 66 (1848), 165.

<sup>9)</sup> ZETTNOW, *Pogg. Ann.* 143 (1871), 474.

<sup>10)</sup> GROSCHUFF, l. c.

ringen Einfluß auf den Schmelzpunkt, selbst nach einer 10 Minuten andauernden Erhitzung auf  $250^{\circ}\text{C}$  war die Schmelztemperatur noch  $198^{\circ}\text{C}$ . Polymorphe Umsetzungen treten nicht auf, wie Erhitzungsversuche oberhalb  $100^{\circ}\text{C}$  und dilatometrische Versuche unterhalb  $100^{\circ}\text{C}$  mit hochsiedendem Petroleum als Dilatometerflüssigkeit auswiesen.

4. Auch das Studium des Molybdänsäureanhydrids,  $\text{MoO}_3$ , zeigte, daß dasselbe keine polymorphen Übergänge aufweist. Das Handelspräparat (DE HAËN) konnte gereinigt werden durch Überführung in das Ammoniumsalz, Umkristallisieren desselben und Erhitzen oder durch Überführen in Mercuriomolybdat nach TREADWELL<sup>1)</sup>, und Austreiben des Quecksilbers durch Erhitzen. Nach Umschmelzen des erhaltenen Produktes ist dasselbe grauweiß und strahlig kristallisiert.

Der Schmelzpunkt, in obengenannter Weise bestimmt, liegt bei  $795^{\circ}\text{C}$ ; die Schmelzwärme ist beträchtlich. Auch tritt hier bei der Abkühlung des geschmolzenen Präparates beträchtliche Unterkühlung auf. Schon  $50^{\circ}$  unterhalb des Schmelzpunktes fängt das Anhydrid merklich zu sublimieren an. Die von uns gefundene Schmelztemperatur von  $795^{\circ}\text{C}$  differiert nur wenig von den Bestimmungen von GROSCHUFF<sup>2)</sup>:  $791^{\circ}\text{C}$ , etwas mehr von einer von CARNELLY<sup>3)</sup> nach kalorimetrischer Methode bestimmten Temperatur von  $759^{\circ}\text{C}$ . GROSCHUFFS Präparat, das eine gelb gefärbte Schmelze lieferte, scheint analytisch nicht ganz rein gewesen zu sein.

5. Das Wolframsäureanhydrid,  $\text{WO}_3$ , kristallisiert nach NORDENSKJÖLD<sup>4)</sup>, wie das  $\text{MoO}_3$ , rhombisch. Zur Untersuchung gelangte ein Produkt von DE HAËN, welches auf 0,05% Eisen nach, rein war. Das Pulver ist zitronengelb, die geschmolzene Masse grün, es ist in der Nähe des Schmelzpunktes noch flüchtiger als das  $\text{MoO}_3$ ; bei  $1200^{\circ}\text{C}$  z. B. sublimierte schon 35% innerhalb von 10 Minuten. Dieser Umstand, sowie die nicht sehr große Schmelzwärme verursachen bei der Bestimmung der Schmelztemperatur eine Unsicherheit von etwa  $1^{\circ}\text{C}$ . Der wahrscheinlichste Wert der Schmelztemperatur ist  $1473^{\circ}\text{C}$ ; bei der Abkühlung des geschmolzenen Produktes treten große Unterkühlungen ein, die sich bis zu  $80^{\circ}\text{C}$

<sup>1)</sup> TREADWELL, Quantitat. Analyse, 5. Ausg., S. 238.

<sup>2)</sup> GROSCHUFF, Z. anorg. Chem. 58 (1908), 113.

<sup>3)</sup> CARNELLY, Journ. Chem. Soc. London 33 (1876), 273.

<sup>4)</sup> NORDENSKJÖLD, Pogg. Ann. 114 (1863), 623.

steigern können, worauf aber spontane und schnelle Kristallisation einzutreten pfllegt.

Wie beim  $\text{MoO}_3$  treten auch beim Wolframsäureanhydrid keine polymorphen Übergänge unterhalb der Schmelztemperatur auf.

Die Schmelzpunkte der vier Säureanhydride steigen in regelmäßiger Reihenfolge mit dem Atomgewicht der bez. Elemente:

Atomgewicht: S = 32. Cr = 52. Mo = 96. Wo = 184.

Schmelzpunkt:

$\text{SO}_3 = \begin{cases} 17,8^\circ \text{ C.} \\ 40^\circ \text{ C.} \end{cases}$   $\text{CrO}_3 = 198^\circ \text{ C.}$   $\text{MoO}_3 = 795^\circ \text{ C.}$   $\text{WO}_3 = 1473^\circ \text{ C.}$

Relativ liegt der Schmelzpunkt des  $\text{MoO}_3$  abnorm hoch; vielleicht, daß der Molekularzustand bei diesem Oxyd etwas abweichend im Vergleich mit dem der drei übrigen ist.

### § 3. Die binären Systeme des Bleioxyds und der Säureanhydride.

I. Mit dem System  $\text{PbO-SO}_3$  hat man sich schon mehrfach wegen der technischen Röstprozesse<sup>1)</sup> des Bleisulfids beschäftigt. SCHENCK und RASZBACH erhitzten Gemische von  $\text{PbO}$  und  $\text{PbSO}_4$  im Heraeusofen und arbeiteten mit Abkühlungskurven. Obgleich die Resultate zufälligerweise insoweit mit unseren Annahmen übereinstimmen, als es die hierbei auftretenden Verbindungen betrifft, so sind ihre „Gleichgewichtstemperaturen“ fast alle etwa  $10^\circ \text{ C}$  niedriger als die von uns bestimmten, — eine Folge der bei der Abkühlung auftretenden Verzögerungserscheinungen.

Es wurden nur Gemische untersucht, die 50% und mehr  $\text{PbO}$  enthielten. Die Mischung und Homogenisierung der Schmelzmassen muß sorgfältig geschehen nach dem früher angegebenen Verfahren<sup>2)</sup>, namentlich, wo es sich um die Gemische mit vielem  $\text{PbSO}_4$  handelt, da diese Verbindung in der Hitze teilweise zersetzt wird. Keine Mischung wurde untersucht ohne chemische Analyse derselben.

Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt und graphisch in der Fig. 1 wiedergegeben.

Es ist daraus ersichtlich, daß in Wirklichkeit hier vier verschiedene Verbindungen:  $\text{Pb}_4\text{SO}_7$ ,  $\text{Pb}_3\text{SO}_6$ ,  $\text{Pb}_2\text{SO}_5$  und  $\text{PbSO}_4$  auftreten können.

Die Verbindung  $\text{Pb}_4\text{SO}_7$  hat keinen reellen Schmelzpunkt, aber sie wird als feste Phase ausgeschieden aus Gemischen, deren Zu-

<sup>1)</sup> SCHENCK u. RASZBACH, *Ber. d. d. chem. Ges.* 41 (1908), 2917; W. REINDERS, *Z. anorg. Chem.* 93 (1915), 213.

<sup>2)</sup> F. M. JAEGER, Eine Anleitung, usw. (1913), S. 69.

Binäres Schmelzdiagramm von Bleioxyd und Bleisulfat.

Zusammensetzung in Mol.-Proz. PbO	Erster Effekt	Zweiter Effekt	Dritter Effekt
100	879	—	—
90	834	840	—
80	835	888	—
82,5	897	—	—
75	897	953	—
70	450	897	960
66,7	450	961	—
60	450	950	—
55	450	950	970
50	977	—	—
40	960	970	—
30	864	960	1006
20	864	959	1092
5	864	957	—
0	864	(1170)	—

sammensetzung zwischen 89% und 77,5% (Mol.-Proz.) PbO, bzw. 11 und 22,5% (Mol.) PbSO<sub>4</sub> liegt (*EF*). Bei 897° C zersetzt es sich in Pb<sub>3</sub>SO<sub>6</sub> und eine Flüssigkeit *F*; das Eutektikum *E* liegt bei 89 Mol.-Proz. PbO und 11% PbSO<sub>4</sub> und bei 835° C. Gemische mit größerem Gehalt an PbO als 89% setzen festes PbO ab; zwischen Pb<sub>4</sub>SO<sub>7</sub> und Pb<sub>3</sub>SO<sub>6</sub> liegt kein Eutektikum.

Das Pb<sub>3</sub>SO<sub>6</sub> schmilzt bei 961° C (*W*), und hat eine Übergangstemperatur bei 450° C; die Verbindung ist in der Schmelze stark dissoziiert. Sie scheidet sich aus Schmelzen ab, deren Zusammensetzung zwischen 77,5 und 60 Mol.-Proz. PbO liegt (*FW* und *WP*); das Eutektikum mit Pb<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> liegt bei 950° C (*P*), und einer Zusammensetzung von 60 Mol.-Proz. PbO.

Die Verbindung Pb<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>, in der Natur als das Mineral Lanarkit vorkommend, ist monoklin und schmilzt bei 977° C (*V*); sie ist in der Schmelze weniger dissoziiert als Pb<sub>3</sub>SO<sub>6</sub>. Das Eutektikum zwischen beiden liegt bei 60% PbO und das zwischen Pb<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> und PbSO<sub>4</sub> bei 960° C und einer Zusammensetzung von 34 Mol.-Proz. PbO (*T*). Sie bildet sich deshalb aus den Schmelzen entlang der Kurven *PV* und *VT*. Wenn die Schmelzen mehr als 66 Mol.-Proz. PbSO<sub>4</sub> enthalten, setzen sie beim Abkühlen reines PbSO<sub>4</sub> ab.

Das Bleisulfat, PbSO<sub>4</sub>, kommt in der Natur vor als das rhombische Mineral Anglesit; das Auftreten einer monoklinen Modifikation (*SARDINIAN*, *GROTH*) erscheint zweifelhaft. Es wurde künstlich von *BECQUEREL*<sup>1)</sup> und von *MANROSS*<sup>2)</sup> gewonnen, und mehr-

<sup>1)</sup> *BECQUEREL*, *Lieb. Ann.* 84 (1853), 199.

<sup>2)</sup> *MANROSS*, *Lieb. Ann.* 82 (1852), 348.

mals aus Lösungen dargestellt. Bei  $1135^{\circ}\text{C}$  zersetzt sich das Sulfat schnell, wobei gleichzeitig  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  entstehen, — eine Dissozia-

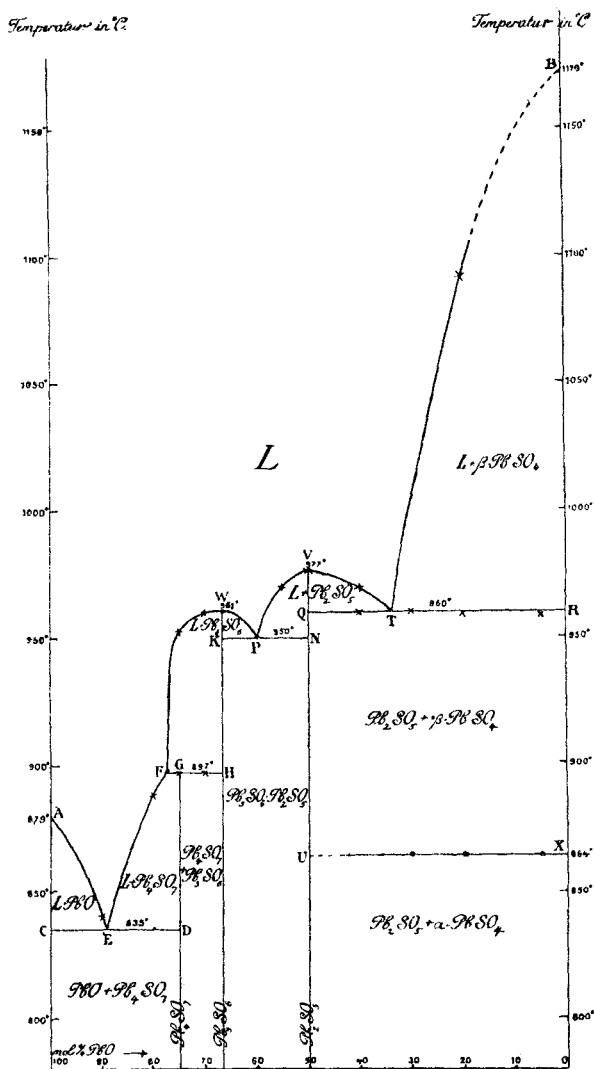


Fig. 1. Das System  $\text{Pb}-\text{PbSO}_4$ .

tion, die nach **BODENSTEIN** und **POHL**<sup>1)</sup> schon bei  $700^{\circ}\text{C}$  bemerkbar ist. Bei  $1135^{\circ}\text{C}$  war von einem abgeschreckten Präparat innerhalb kurzer Zeit schon 13% zersetzt. **HOFMANN** und **WANJUKOW**<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> **BODENSTEIN** und **POHL**, Z. f. Elektrochem. 11 (1905), 373.

<sup>2)</sup> **HOFMANN** und **WANJUKOW**, Centralbl. 1915, II, 385.



setzen den Beginn der Dissoziation des Bleisulfats schon bei  $637^{\circ}\text{C}$  an. GRAHMAN<sup>1)</sup> gibt an, daß sich die Verbindung zwischen  $900$  und  $1000^{\circ}\text{C}$  schnell zersetzt. Wir fanden, daß bei einer Erhitzung während einer Stunde bei:

1003° C	zersetzt waren:	2,1%
1044	„ „	7,9
1063	„ „	19,5
1100	„ „	29,0

so dass die Dissoziation offenbar etwas unterhalb  $1000^{\circ}\text{C}$  einsetzt. Bei gleichbleibender Temperatur ( $1044^{\circ}\text{C}$ ) ergab sich die Zersetzung etwa proportional der Erhitzungsdauer (31,5—119 Minuten); das entstandene  $\text{PbO}$  bildet mit der Verbindung den Körper  $\text{Pb}_2\text{SO}_5$ .

Aus diesem Verhalten wird es deutlich, daß eine direkte Schmelzpunktsbestimmung des Bleisulfats in dieser Weise nicht möglich ist. RAMSAY und EUMORFOPOULOS<sup>2)</sup> geben zwar dafür  $937^{\circ}\text{C}$  an, BOUSSINGAULT<sup>3)</sup>  $1010^{\circ}$ , GRAHMAN<sup>4)</sup>  $1080^{\circ}\text{C}$ , SCHENCK und RASZBAH<sup>5)</sup> oberhalb  $1100^{\circ}\text{C}$ . Die wahre Temperatur liegt sicher oberhalb  $1135^{\circ}\text{C}$ ; eine Extrapolation der Schmelzkurve führt zu einem Wert von  $1170^{\circ}\text{C}$ . Es scheint, daß die Schmelzwärme des Sulfats nur klein ist.

Das Bleisulfat ist dimorph. Die Übergangstemperatur der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Modifikation liegt nach SCHENCK bei  $850^{\circ}\text{C}$ , nach BOUSSINGAULT bei  $856^{\circ}$ , nach GRAHMAN bei  $852^{\circ}\text{C}$ . Die  $\beta$ -Modifikation, welche bei höheren Temperaturen die stabilere Form ist, ist nach GRAHMAN wahrscheinlich monoklin. Wir fanden für die Übergangstemperatur im Mittel  $864 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ; die Transformationswärme ist erheblich. Die Umsetzung ist reversibel; bei der Abkühlung treten Verzögerungen bis  $10^{\circ}\text{C}$  ein.

Ein natürlicher Anglesit von Monte Poni auf Sardinien ergab nur einen Effekt bei  $866^{\circ}\text{C}$  (polymorphe Umwandlung?); bei weiterem Erhitzen wurde sehr schnell  $\text{SO}_3$  abgespalten.

II. Das System  $\text{PbO}-\text{CrO}_3$  bot wegen der Zersetzbarkeit des  $\text{CrO}_3$  große Schwierigkeiten. Sowohl Gemische, welche reich an  $\text{CrO}_3$  sind als auch solche, die viel  $\text{PbCrO}_4$  enthalten, zersetzen sich

<sup>1)</sup> GRAHMAN, *Z. anorg. Chem.* 81 (1913), 257.

<sup>2)</sup> RAMSAY und EUMORFOPOULOS, *Phil. Mag.* 41 (1896), 360.

<sup>3)</sup> BOUSSINGAULT, *Att. R. Acad. d. Lincei* (5) 21, II (1912), 240.

<sup>4)</sup> GRAHMAN, *l. c.* S. 259.

<sup>5)</sup> SCHENCK und RASZBAH, *l. c.* S. 2913.

schon unterhalb  $200^{\circ}$  C, wodurch das System den Charakter eines ternären erhält, oder, — wenn sämtlicher Sauerstoff abgegeben ist — den eines binären Systems:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{PbCrO}_4$ . Es wurden deshalb nur die Gemische, die aus PbO und  $\text{PbCrO}_4$  zusammengesetzt sind, der Untersuchung unterworfen. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate, welche in Fig. 2 graphisch dargestellt sind.

Binäres System von Bleioxyd und Bleichromat.

Zusammensetzung in Mol.-Proz. PbO	Erster Effekt	Zweiter Effekt	Dritter Effekt	Vierter Effekt
100	879	—	—	—
94	784	840	—	—
90	786	801	—	—
85	785	813	—	—
82,5	785	815	—	—
80	815	830	—	—
78	744	815	838	—
75	745	815	846	—
72,5	—	815	—	—
71,5	744	854	—	—
70	744	841	850	—
66,7	744	841	865	—
62,5	744	840	896	—
60	744	841	905	—
56	744	839	913	—
50	920	—	—	—
43	700	785	817	914
33,3	701	786	820	—
30	701	785	822	—
25	701	786	820	—
15	701	785	820	—
8	700	785	820	—
3	699	784	819	—
0	707	783	844	—

Auch hier sind offenbar vier Verbindungen  $\text{Pb}_5\text{CrO}_8$ ,  $\text{Pb}_7\text{Cr}_2\text{O}_{13}$ ,  $\text{Pb}_2\text{CrO}_5$  und  $\text{PbCrO}_4$  existenzfähig. Die Verbindung  $\text{Pb}_5\text{CrO}_8$  hat keinen reellen Schmelzpunkt und ist nur unterhalb  $815^{\circ}$  C. existenzfähig. Sie scheidet sich aus Schmelzen aus, die 89—82,5 Mol.-Proz. PbO enthalten (EY). Bei  $815^{\circ}$  C setzt sie sich in eine Flüssigkeit Y und festes  $\beta\text{-Pb}_7\text{Cr}_2\text{O}_{13}$  um. Wenn die Schmelzen mehr als 89% enthalten, setzen sie nur festes PbO ab. Die Neigung zur Unterkühlung ist bei diesen Gemischen zwar nicht so groß, aber die Kristallisationsgeschwindigkeit ist nur sehr gering, so daß auch hier der Gebrauch von Abkühlungskurven zu falschen Resultaten führen muß. Oberhalb der Verflüssigungstemperatur setzt bald Sauerstoffabspaltung ein.

Die Verbindung  $\text{Pb}_7\text{CrO}_{13}$  schmilzt bei  $854^\circ \text{C}$  und ist in der Schmelze relativ schwach dissoziiert. Sie zeigt eine reversible polymorphe Umwandlung bei  $744^\circ \text{C}$ ; die Umwandlungstemperatur wird

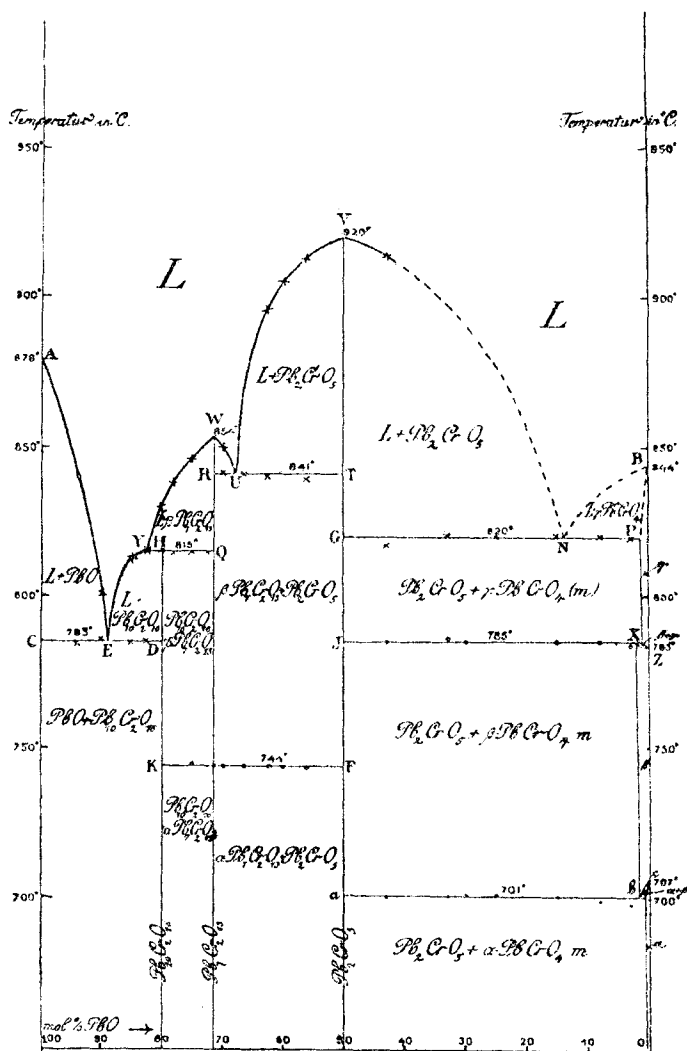


Fig. 2. Das System  $\text{PbO}-\text{PbCrO}_4$ .

durch Beimischung von  $\text{Pb}_5\text{CrO}_5$  offenbar nicht geändert. Die Transformationswärme ist ansehnlich. Die feste Verbindung scheidet sich ab aus Gemischen, die zwischen 82,5 und 68%  $\text{PbO}$  enthalten (*YW* und *WV*). Mit  $\text{Pb}_5\text{CrO}_8$  bildet sie kein eutektisches Gemisch, mit

$\text{Pb}_2\text{CrO}_5$  aber ein Eutektikum bei  $841^\circ\text{C}$  und der Zusammensetzung 68 Mol.-Proz.  $\text{PbO}$  (U). Auch hier ist die Unterkühlung noch unbedeutend.

Das  $\text{Pb}_2\text{CrO}_5$  schmilzt bei  $920^\circ\text{C}$  und zeigt keine polymorphen Umwandlungen. Das Eutektikum mit  $\text{PbCrO}_4$  liegt bei  $820^\circ\text{C}$  und einer Zusammensetzung, die der Sauerstoffentwicklung wegen nur annähernd bestimmbar ist, und vielleicht bei etwa 15%  $\text{PbO}$  gelegen sein mag. Die Stabilität des  $\text{Pb}_2\text{CrO}_5$  nimmt also auf Zusatz von  $\text{PbO}$  zu. Sie ist aus Lösungen erhältlich als „Chromrot“ oder „Chromorange“, und zwar in prismatischen Nadeln.

Das Bleichromat,  $\text{PbCrO}_4$ , kommt in der Natur vor als Mineral unter dem Namen Krokoid. Es ist monoklin und hat tafelförmigen Habitus; 1797 wurde darin das Chrom als Element von VAUQUELIN entdeckt. Es ist vielfach künstlich hergestellt worden, so von MANROSS<sup>1)</sup>, VOHL<sup>2)</sup>, DREVERMANN<sup>3)</sup>, MAYER<sup>4)</sup>, DE SCHULTEN<sup>5)</sup>, BOURGEOIS<sup>6)</sup>, CESARÒ<sup>7)</sup> u. a. Die Farbe des als Farbstoff benutzten amorphen Bleichromats ist abhängig von der Konzentration und Temperatur der Lösungen<sup>8)</sup>, woraus es entstanden ist. Von GRAHMAN<sup>9)</sup> u. a. wurde das Bleichromat als wahrscheinlich dimorph erachtet; neben der monoklinen Krokoidform wurde die Existenz einer mit Cölestin, Baryt und Anglesit isomorphen rhombischen Modifikation erwartet. In dem tetragonalen Wulfenit kommt oft Bleichromat vor, so daß von Groth<sup>10)</sup> eine Trimorphie nicht als unmöglich, aber doch als unwahrscheinlich dahingestellt wurde. Die hier durchgeführten thermischen Untersuchungen aber beweisen, daß das Bleichromat tatsächlich trimorph ist. Die Verbindung, welche bei  $844^\circ\text{C}$  unter Sauerstoffabspaltung schmilzt, hat eine monokline  $\alpha$ -Modifikation, die unterhalb  $707^\circ\text{C}$  stabil ist, eine  $\beta$ -Form, die zwischen  $707^\circ$  und  $783^\circ\text{C}$  stabil ist, und eine  $\gamma$ -Modifikation, welche oberhalb  $783^\circ\text{C}$  die stabilere Phase darstellt. Die Umsetzung  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  ist von einem äußerst kleinen Wärmeeffekt begleitet, und zwar ist die Umsetzung

<sup>1)</sup> MANROSS, *Lieb. Ann.* 82 (1852), 359.

<sup>2)</sup> VOHL, *Lieb. Ann.* 88 (1853), 114.

<sup>3)</sup> DREVERMANN, *Lieb. Ann.* 89 (1853), 36.

<sup>4)</sup> MAYER, *Ber. d. d. Chem. Ges.* 36 (1903), 1743.

<sup>5)</sup> DE SCHULTEN, *Bull. de la Soc. Minér.* 27 (1904), 129.

<sup>6)</sup> BOURGEOIS, *Bull. de la Soc. Minér.* 10 (1887), 187.

<sup>7)</sup> CESARÒ, *ibidem*.

<sup>8)</sup> FREE, *Journ. of Phys. Chem.* 13 (1909), 114.

<sup>9)</sup> GRAHMAN, *Z. anorg. Chem.* 81 (1913), 306.

<sup>10)</sup> GROTH, *Z. f. Kryst.* 7 (1882), 592.

schärfer ausgeprägt in den binären Gemischen der Substanz mit  $\text{PbO}$  oder  $\text{PbMoO}_4$  als in der reinen Substanz. Die Umsetzung bei  $783^\circ \text{C}$  ist von einem größeren Wärmeeffekt begleitet als die vorige, zeigt aber eine etwas größere Verzögerung beim Abkühlen als die erste. Der erste Effekt wird durch Zusatz von  $\text{Pb}_2\text{CrO}_5$  um  $6^\circ$  erniedrigt, der zweite um  $2^\circ$  erhöht.

Bei zwei Krokoiten (von Dundas in Tasmanien<sup>1)</sup> und Beresowsk<sup>2)</sup> im Ural) wurde nur die zweite Umwandlung und zwar bei  $792^\circ \text{C}$  beobachtet; die gefundenen Schmelztemperaturen waren  $835^\circ$  bzw.  $839^\circ \text{C}$ ., also 4— $9^\circ$  niedriger als bei dem chemisch reinen Bleichromat.

Zu der Frage, ob basische Bleichromate von der gefundenen Zusammensetzung in der Natur vorkommen, sei folgendes bemerkt. Der bei Pretoria gefundene Phönicochroit oder Melanochroit würde nach DAWSON<sup>3)</sup> die Zusammensetzung  $\text{PbO} \cdot 2\text{PbCrO}_4$  haben, nach anderen  $2\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$ . Aus trocknen Schmelzen können sich offenbar feste Phasen dieser Zusammensetzung nicht gebildet haben. BECQUEREL<sup>4)</sup>, MEUNIER<sup>5)</sup>, DREVERMANN<sup>6)</sup> wollen aus Lösungen neben  $\text{PbCrO}_4$  ebenfalls Verbindungen erhalten haben, die mit diesem Mineral übereinstimmen sollten. Die unter sich weit differierenden angeblichen Zusammensetzungen des Minerals machen es immerhin recht fraglich, ob man es hier wirklich mit einer einheitlichen Substanz zu tun hat.

An einem natürlichen Melanochroit von Beresowsk im Ural wurde ein Effekt bei  $745^\circ \text{C}$  beobachtet, während bei  $830^\circ \text{C}$  eine Zersetzung eintrat. Sowohl der Tiegel als das Thermoelement erschienen stark angegriffen, wobei offenbar metallisches Blei im Spiel war. Der Übergang bei  $745^\circ \text{C}$  läßt hier mit Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein der Verbindung  $\text{Pb}_7\text{Cr}_2\text{O}_{18}$  schließen.

III. Das System  $\text{PbO}—\text{MoO}_3$  bot bei der Untersuchung wegen der großen Flüchtigkeit des  $\text{MoO}_3$  bei höheren Temperaturen Schwierigkeiten, die auch nach Zusatz von  $\text{PbO}$  sehr störend blieben.

<sup>1)</sup> LIVERSIDGE fand: 66,86%  $\text{PbO}$ ; 30,99%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 1,02%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; s. Z. f. Kryst. 28 (1897), 220.

<sup>2)</sup> BAEHRWALDT, Z. f. Kryst. 7 (1882), 170 fand: 68,82%  $\text{PbO}$ ; 31,16%  $\text{CrO}_3$ .

<sup>3)</sup> DAWSON, Miner. Mag. 6 (1885), 18.

<sup>4)</sup> BECQUEREL, Compt. rend. 63 (1886), 1.

<sup>5)</sup> MEUNIER, Compt. rend. 87 (1878), 656.

<sup>6)</sup> DREVERMANN, Lieb. Ann. 89 (1854), 1.

Darum wurden die Schmelzmassen jedesmal in folgender Weise analysiert: Durch Lösen in siedender Salpetersäure und Zusatz von  $\text{Na}_2\text{S}$  im Überschuß wurde sämtliches Pb als  $\text{PbS}$  übergeführt, während das Molybdän als Sulfosalz in Lösung blieb. Das Blei wurde als Sulfat bestimmt; die Lösung des Sulfosalzes mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und in geschlossener Flasche einige Stunden erhitzt, das Molybdänsulfid in einem Gooch'schen Tiegel gesammelt und als  $\text{MoO}_3$  bestimmt. Es ergab sich, daß die Änderung der Zusammensetzung der Schmelzen so schnell stattfand, daß auch hier die Untersuchung am Ende auf die Gemische von  $\text{PbO}$  und  $\text{PbMoO}_4$  beschränkt werden mußte, welche sich ohne Zersetzung von vornherein schmelzen ließen.

Die so erhaltenen Daten sind in folgender Tabelle zusammengestellt und graphisch in Fig. 3 wiedergegeben.

Binäres Schmelzdiagramm von Bleioxyd und Bleimolybdat.

Zusammensetzung in Mol.-Proz. $\text{PbO}$	Erster Effekt	Zweiter Effekt
100	879	—
95	751	855
90	761	815
85	762	841
80	762	879
70	761	921
60	757	939
50	951	—
45	932	944
40	933	—
35	933	972
30	933	998
20,3	933	1031
10	932	1052
0	1065	—

Es ergibt sich, daß hier nur zwei Verbindungen:  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$  und  $\text{PbMoO}_4$  vorhanden sind.

Die Verbindung  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$  schmilzt bei  $951^\circ \text{C}$  und dissoziiert sich in der Schmelze nur relativ wenig. Mit  $\text{PbO}$  bildet sie ein Eutektikum bei  $762^\circ \text{C}$  und bei einer Zusammensetzung von 87,5 Mol.-Proz.  $\text{PbO}$  und 12,5 Mol.-Proz.  $\text{PbMoO}_4$ ; andererseits liegt das Eutektikum zwischen der Verbindung und dem Bleimolybdat bei  $933^\circ \text{C}$  und einer Zusammensetzung von 40 Mol.-Proz.  $\text{PbO}$ . Die Schmelzpunktserniedrigung des  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$  durch Zusatz von  $\text{PbO}$  ist daher etwa zehnmal größer als die, welche ein Zusatz von Bleimolybdat veranlaßt.

Die Verbindung  $\text{Pb}_2\text{MoO}_6$  zeigt keine polymorphe Umwandlungen. Übrigens sind die Wärmeeffekte überall klein, und bei Ab-

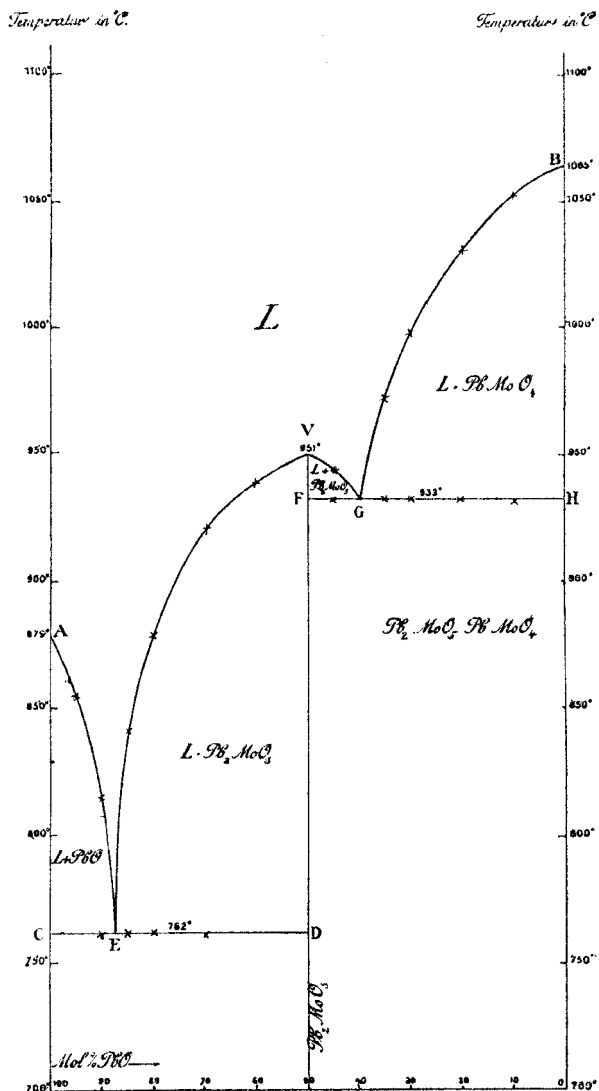


Fig. 3. Das System  $\text{PbO}$ – $\text{PbMoO}_4$ .

kühlungsversuchen treten fast ausnahmslos Unterkühlungen bis 10 $^{\circ}\text{C}$  auf, ohne daß bei erfolgter Kristallisation die Temperatur nachher merklich ansteigt.

Aus Schmelzen, die mehr als 87,5% PbO enthalten, scheidet sich reines Bleioxyd als primäre feste Phase aus, während aus Schmelzen mit mehr als 60 Mol.-Proz.  $\text{PbMoO}_4$  sich reines Bleimolybdat ausscheidet.

Das Bleimolybdat  $\text{PbMoO}_4$  kommt in der Natur als das Mineral Wulfenit vor, welches tetragonal-pyramidal kristallisiert und deshalb kristallographisch von den Sulfaten und Chromaten der Erdalkalimetalle abweicht. Über die Ursache der gelben oder orangen Färbung des Wulfenits gehen die Ansichten noch auseinander. Reines Bleimolybdat ist weiß; VON ZEPHAROVITSCH<sup>1)</sup> meint auf Grund seiner Analysen, daß Beimengung von CuO die Ursache der Farbe ist, SCHULTZE<sup>2)</sup>, daß ein Gehalt an Phosphorsäure dafür verantwortlich ist, und SMITH<sup>3)</sup> schreibt dieselbe einem Gehalt an Vanadiumoxyd zu.

Oft auch wird die Beimengung von Chromat (Chromowulfenit) als Ursache der Färbung hervorgehoben, was mit Rücksicht auf die Trimorphie des Bleichromats verständlich wird. Jedoch es analysierte GROTH<sup>4)</sup> Kristalle eines gefärbten Wulfenits ohne Chromgehalt, so daß er die Färbung organischen Substanzen zuschreibt. DITTLER<sup>5)</sup> aber bestreitet diese Auffassung und meint, daß eine Eigenfarbe, als Folge der Anwesenheit von gelbem Molybdänoxyd, vielleicht gesteigert durch eventuell anwesendes Chrom, die Ursache ist. Geschmolzenes und wieder erstarrtes Bleimolybdat zeigt tatsächlich einen wachsgelben Farbton.

Künstlich wurde Wulfenit dargestellt von MANROSS<sup>6)</sup>, SCHULTZE<sup>2)</sup>, CESARÒ<sup>7)</sup> und DITTLER<sup>8)</sup>, und zwar aus Lösungen. Für unsere Versuche wurde das Bleimolybdat hergestellt durch Präzipitieren einer Lösung von Natriummolybdat mit Bleiacetat oder durch Lösen von  $\text{MoO}_3$  in verdünntem Ammoniak, Ansäuern mit Essigsäure und Präzipitieren der siedenden Lösung mit Bleiacetat (MERCK). Die weiße Substanz wird im Lichte hellviolett gefärbt; sie enthielt 61,32% PbO und 38,55  $\text{MoO}_3$ .

Der Schmelzpunkt des reinen Bleimolybdats wurde bestimmt auf 1065° C: polymorphe Umwandlungen wurden nicht beobachtet.

<sup>1)</sup> VON ZEPHAROVITSCH, *Z. f. Kryst.* 8 (1883), 583.

<sup>2)</sup> SCHULTZE, *Lieb. Ann.* 126 (1863), 49.

<sup>3)</sup> SMITH, *Journ. Am. Chem. Soc.* 20 (1855), 245.

<sup>4)</sup> GROTH, *Z. f. Kryst.* 7 (1882), 592.

<sup>5)</sup> DITTLER, *Z. f. Kryst.* 53 (1914), 162.

<sup>6)</sup> MANROSS, *Lieb. Ann.* 81 (1852), 219.

<sup>7)</sup> CESARÒ, *Bull. Acad. R. de Belgique* (1905), 327.

<sup>8)</sup> DITTLER, *Z. f. Kryst.* 54 (1915), 336.



DITTLER fand bei einem Wulfenit von Arizona im Mikroskopfen 1060° C, ein anderes Mal 1070° C. Die latente Schmelzwärme ist klein; die Unterkühlung beim Abkühlen der geschmolzenen Masse war jedoch gering, höchstens 2° C. Die erstarrte, strahlig-kristallinische Masse ist ebenfalls lichtempfindlich; sie wird im Sonnenlicht dunkel, fast schwarz gefärbt.

Von natürlichen Wulfeniten wurden noch untersucht solche von Arizona (Red Cloud und Mammoth Mines), von Schwarzenbach und von Las Cruces in Mexiko; die beiden ersten schmolzen bei 1064, letztere bei 1060° C. Auch hier waren die Schmelzeffekte scharf auf den Erhitzungskurven lokalisiert.

IV. Für das System  $\text{PbO}—\text{WO}_3$  gilt der Hauptsache nach das beim vorigen System bemerkte, so daß auch hier nur die Gemische aus  $\text{PbO}$  und  $\text{PbWO}_4$  zur Untersuchung gelangten. Die von TREADWELL empfohlene Methode der Analyse (Eindampfen mit  $\text{HNO}_3$ ) war für geglühte Mischungen nicht recht brauchbar, und gab zu hohe Zahlen für  $\text{WO}_3$ . Schließlich gelang es, gute Zahlen zu bekommen durch Aufschließen der geglühten Massen mit Kaliumhydrosulfat und Lösen in starker Natronlauge. Das Blei wurde als  $\text{PbS}$  gefällt durch Zusatz eines Überschusses von  $\text{Na}_2\text{S}$ , wobei das Wolfram als Sulfosalz in Lösung bleibt. Jedoch blieb dies Sulfosalz auch beim Ansäuern zum Teil in Lösung, so daß jetzt die  $\text{WO}_3$ -Bestimmung zu kleine Zahlen gab. Es wurde daher nur das Blei als Sulfat bestimmt, was für unsere Zwecke ausreichte.

Die erhaltenen Daten sind in folgender Tabelle zusammengestellt und in Fig. 4 graphisch wiedergegeben.

Binäres Schmelzdiagramm von Bleioxyd und Bleiwolframat.

Zusammensetzung in Mol-Proz. $\text{PbO}$	Erster Effekt	Zweiter Effekt	Dritter Effekt
100	879	—	—
90	721	815	—
85	722	770	—
80	722	780	—
70	722	855	—
60	722	886	—
50	899	—	—
45	—	891	915
40	—	892	981
30	—	892	1038
15	877	891	1087
5	877	890	—
0	877	1123	—

Auch hier bildet sich neben  $\text{PbWO}_4$  nur eine zweite Verbindung:  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ .  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  schmilzt bei  $899^\circ\text{C}$  und zeigt keine

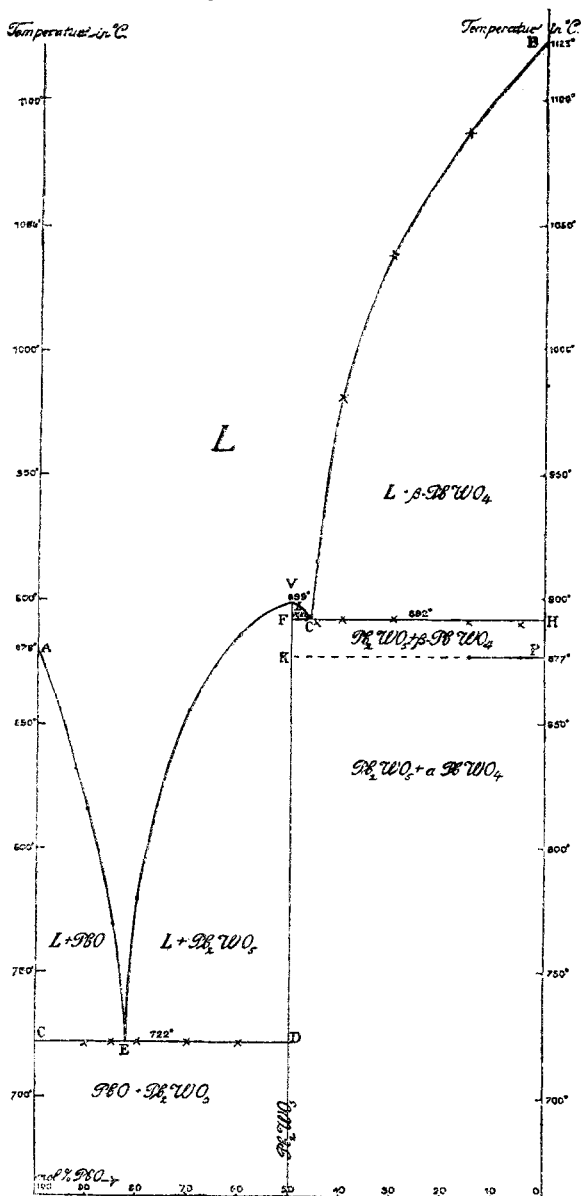


Fig. 4. Das System  $\text{PbO}-\text{PbWO}_4$ .

polymorphen Umwandlungen; sie scheidet sich ab aus Gemischen mit einer Zusammensetzung von 82,5—46 Mol.-Proz.  $\text{PbO}$ . Schmelzen,

die reicher an  $\text{PbO}$  sind als 82,5%, setzen nur reines  $\text{PbO}$  ab; solche mit mehr als 54%  $\text{PbWO}_4$ , nur Bleiwolframat.

Das Bleiwolframat  $\text{PbWO}_4$  schmilzt bei 1123° C; die latente Schmelzwärme ist geringer als beim Molybdat, während die auftretenden Unterkühlungen etwa von derselben Größe sind. Bei 877° C tritt reversible Umwandlung ein, wobei das  $\beta\text{-PbWO}_4$  in eine bei niederen Temperaturen stabilere  $\alpha$ -Modifikation übergeht. Die Umwandlungstemperatur wird von beigemischtem  $\text{PbO}$  nicht beeinflusst. ZAMBONINI<sup>1)</sup> fand für den Schmelzpunkt 1125° C.

Das Bleiwolframat findet sich in der Natur als Mineral, nämlich als tetragonal-pyramidal kristallisierender Stolzit; daneben wird noch eine monokline Modifikation, der Raspit, beschrieben.

Künstlich wurde Stolzit von MANROSS<sup>2)</sup> und von GEUTHER und FORSBERG aus Lösungen dargestellt. Das für unsere Untersuchungen nötige reine Bleiwolframat wurde hergestellt in analoger Weise wie beim Molybdat; es enthielt 48,96%  $\text{PbO}$  und 50,85%  $\text{WO}_3$ . Die Wärmetönung beim Schmelzen war gering, noch kleiner die bei der Umwandlung bei 877° C, so daß auch hierbei größere Quantitäten benutzt werden mußten. Zusatz von Bleisulfat läßt die Umwandlung schärfer hervortreten; dagegen wird dieselbe durch Zugabe von  $\text{PbMoO}_4$  und  $\text{PbCrO}_4$  gänzlich verwischt. Die geschmolzene und erstarrte Masse ist schön kristallinisch und hat grauweiße Farbe.

§ 4. Wir werden jetzt dazu übergehen, die Resultate mitzuteilen, welche erhalten wurden bei der paarweisen Kombination der Sulfate, Chromate, Molybdate und Wolframate des Bleies untereinander.

### 1. Das System $\text{PbSO}_4\text{—PbCrO}_4$ .

Die Zersetzlichkeit der beiden Komponenten vor dem Schmelzen ist Schuld daran, daß das erhaltene Schmelzdiagramm in diesem Falle bloß einen schematischen Charakter besitzt (Fig. 5). Die in der Figur wiedergegebenen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Große Schwierigkeiten machte es, die Massen genügend homogen zu erhalten; die Erhitzungskurve konnte bei jedem Gemisch nur ein einziges Mal bestimmt werden, weil sich die Natur der Gemische infolge der eintretenden Zersetzung allzusehr änderte.

Aus den Daten ist ersichtlich, daß Bleisulfat und Bleichromat eine Mischkristallreihe mit Lücke bilden, welche eine Umsetzungs-

<sup>1)</sup> ZAMBONINI, *Att. R. Acad. Lincei* (5) 22 I (1912), 519.

<sup>2)</sup> MANROSS, *Lieb. Ann.* 82 (1851), 357.

temperatur von 985° C hat. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit, welche mit den Grenzmischkristallen  $M_1(\gamma\text{-PbCrO}_4)$  und  $M_2(\beta\text{-PbSO}_4)$

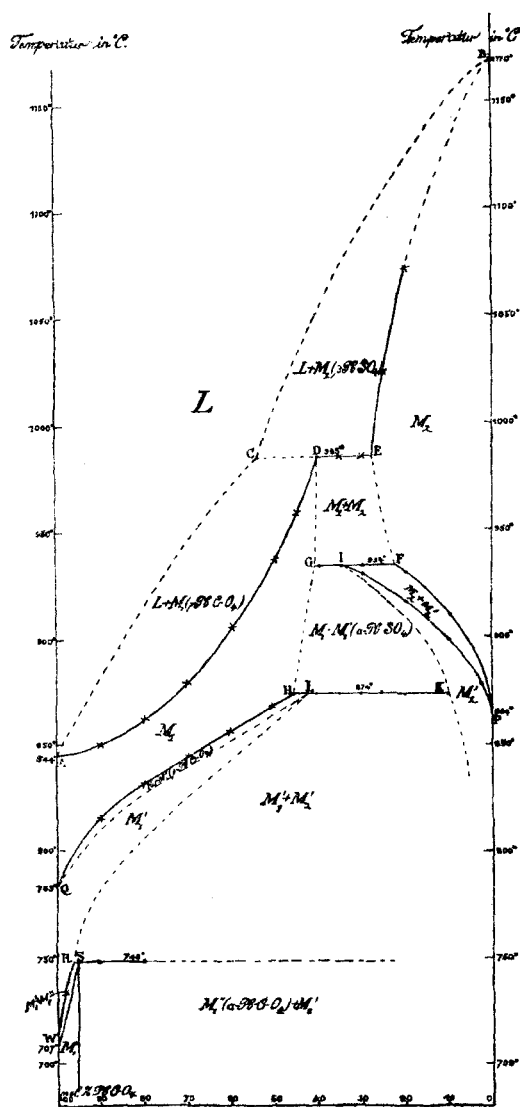


Fig. 5. System  $\text{PbSO}_4\text{--CrO}_4$ .

ein deutliches Temperaturintervall aus, um bei 45 Mol.-Proz.  $\text{PbCrO}_4$  wieder völlig scharf zu werden. Bei 874° C ist ein Dreiphasengleichgewicht zwischen  $M_1$ ,  $M_1'$  und  $M_2'$  ( $\gamma\text{-}\beta\text{-}\alpha$ -Typus) möglich, bei 748° C ein solches zwischen  $M_1'$ ,  $M_1''$  ( $\alpha\text{-PbCrO}_4$ ) und  $M_2'$  ( $\beta\text{-}\alpha\text{-}\alpha$ -Typus).

Binäres Schmelzdiagramm von Bleisulfat und Bleichromat.

Zusammensetzung in Mol.-Proz $\text{PbCrO}_4$	Erster Effekt	Zweiter Effekt	Dritter Effekt
100	707	783	844
90	748	816	850
80	748	813	861
70	844	879	—
60	856	906	—
50	868	937	—
45	847	959	—
40	974	934	985
35	874	934	985
30	874	930—934	985
25	875	924—934	1025
20	873	916—930	1073
10	973	898—911	—
3	877	—	—
0	864	1170	—

im Gleichgewicht ist, konnte wegen der eintretenden Zersetzung nicht bestimmt werden. Die Mischkristalle aber enthalten 40 Mol.-Proz. Bleichromat. Bei Abkühlung ändert sich ihre Zusammensetzung und bei 934° setzen sie sich um in Kristalle des  $\alpha$ -Typus  $M_2$  (J). Mit dieser Umlagerung ist eine ansehnliche Wärmetönung verbunden, wie sie auch beim Übergang vom reinen  $\alpha\text{-PbSO}_4$  in  $\beta\text{-PbSO}_4$  auftritt. Dieser Effekt ist beim  $\text{PbSO}_4$  vollkommen scharf, dehnt sich aber bei den Mischungen über

Verunreinigungen von Anglesit mit Bleichromat, oder von Krokoit mit Bleisulfat sind mineralogisch nicht beschrieben worden.

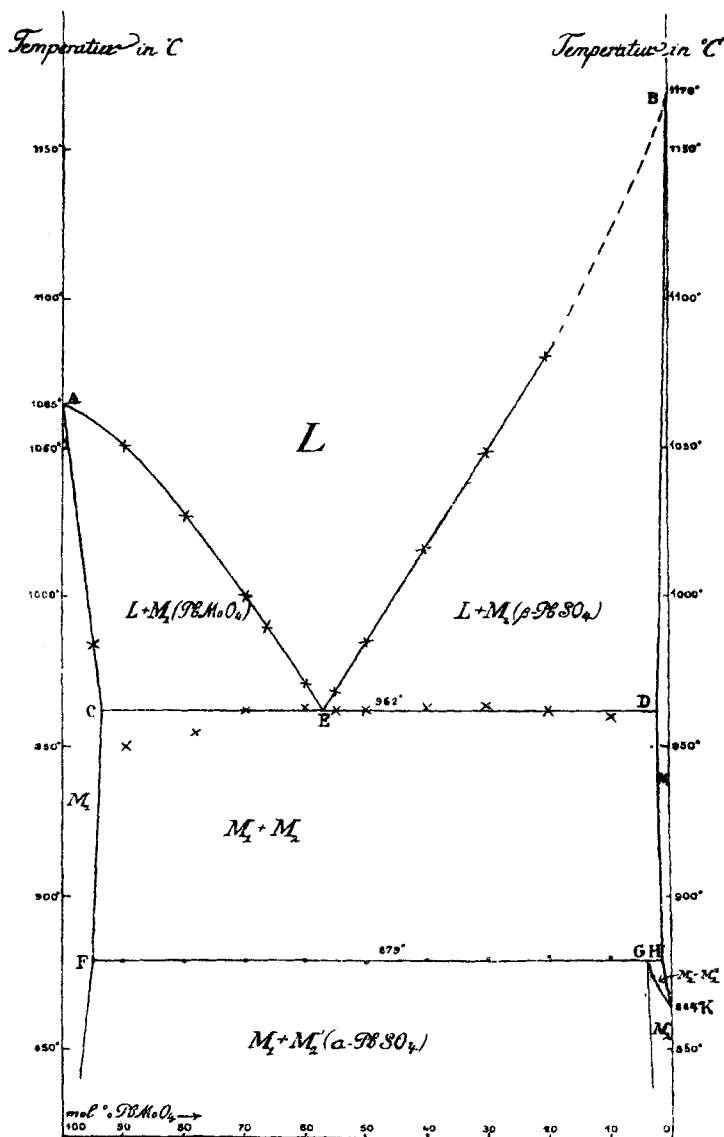


Fig. 6. Das System  $\text{PbSO}_4$ — $\text{PbMoO}_4$ .

## 2. Das System $\text{PbSO}_4$ — $\text{PbMoO}_4$ .

Die Untersuchungen dieses Systems konnten ohne große Schwierigkeiten durchgeführt werden. Nur als der Sulfatgehalt 80% über-

stieg, machte sich die Zersetzung des Bleisulfats störend geltend, so daß die Endschmelztemperatur hierbei unbestimmt bleiben mußte. Die Wärmetönungen sind klein; die Unterkühlung bei Abkühlungsversuchen betrug meist etwa  $2^{\circ}$ , und bei der eutektischen Erstarrung etwa  $15^{\circ}$  C. Die gefundenen Werte sind in untenstehender Tabelle zusammengestellt und in Fig. 6 graphisch wiedergegeben.

Binäres Schmelzdiagramm von Bleisulfat und Bleimolybdat.

Zusammensetzung in Mol.-Proz. $\text{PbMoO}_4$	Erster Effekt	Zweiter Effekt	Dritter Effekt
100	1065	—	—
95	984	1059	—
90	979	950	1051
80	879	958	1027
70	879	962	1000
60	879	963	971
55	879	962	968
50	878	962	985
40	879	963	1016
30	880	963	1048
20	880	962	1080
10	880	959	—
3	874	950	—
0	864	1170	—

Im flüssigen Zustande sind die Komponenten offenbar in allen Verhältnissen mischbar. Entlang der Kurve  $AE$  scheiden sich bei der Abkühlung Mischkristalle  $M$  ab, deren Zusammensetzung durch  $AC$  angegeben wird; ebenso entlang der Kurve  $BE$  Mischkristalle  $M$  von der Zusammensetzung  $BD$ . Das Eutektikum  $E$  enthält 57 Mol.-Proz. Bleimolybdat; die eutektische Temperatur ist  $962^{\circ}$  C. Bei dieser Temperatur enthalten die Mischkristalle, welche mit  $E$  koexistieren, bzw. 6 Mol.-Proz. Sulfat ( $C$ ) und 2 Mol.-Proz. Molybdat ( $D$ ). Bei der Abkühlung ändert sich ihre Zusammensetzung entlang  $CF$  und  $DH$ , um bei  $879^{\circ}$  C miteinander Mischkristalle  $M_2'$  ( $\alpha$ -Typus des Bleisulfats) zu bilden ( $G$ ).

### 3. Das System $\text{PbSO}_4$ — $\text{PbWO}_4$ .

Die gewonnenen Resultate sind in der Hauptsache nach völlig analog denjenigen, welche oben beschrieben wurden. Sie sind in folgender Tabelle zusammengestellt, während die Fig. 7 eine graphische Vorstellung der Schmelzerscheinungen gibt.

Aus den homogenen Schmelzen scheiden sich bei der Abkühlung entlang  $AE$  Mischkristalle ab, deren Zusammensetzung durch  $AC$  angegeben wird; ebenso entlang  $BE$  solche von der Zusammen-



## Binäres Schmelzdiagramm von Bleisulfat und Bleiwolframat.

Zusammensetzung in Mol.-Proz. $\text{PbWO}_4$	Erster Effekt	Zweiter Effekt	Dritter Effekt	Vierter Effekt
100	877	1123	—	—
97	860	—	—	—
90	860	1070	—	—
85	859	876	1042	1071
80	858	876	1011	1059
75	858	876	985	—
70	859	876	994	1034
60	859	875	995	1010
50	858	875	995	—
45	—	—	995	1007
40	859	874	995	1020
30	860	874	996	1052
20	859	973	995	1086
10	—	874	995	1130
2	868	—	—	—
0	864	1170	—	—

mit solchen ( $\beta$ - $\text{PbSO}_4$ -Typus), die 7 Mol.-Proz.  $\text{PbWO}_4$  führen. Bei sinkender Temperatur ändert sich ihre Zusammensetzung entlang  $CR$  und  $DY$ . Bei  $875^\circ \text{C}$  transformieren sich die Kristalle des  $\beta$ -Sulfat-typus in solche des  $\alpha$ -Typus; es ist also ein Dreiphasengleichgewicht vorhanden zwischen  $\beta$ -Wolframatkristallen mit 10 Mol.-Proz.  $\text{PbSO}_4$ ,  $\beta$ -Sulfatkristallen mit etwa 5 Mol.-Proz. Wolframat und  $\alpha$ -Sulfatmischkristallen mit ungefähr 6 Mol.-Proz.  $\text{PbWO}_4$ . Bei  $859^\circ \text{C}$  erfolgt dann die Umsetzung der  $\beta$ -Wolframatkristalle in solche des  $\alpha$ -Typus, wodurch hier wieder drei Arten von Mischkristallen nebeneinander bestehen. Die Wärmetönungen ergaben sich alle als klein; die Umwandlungen bei  $875^\circ \text{C}$  aber sind von einem beträchtlichen, diejenigen bei  $859^\circ \text{C}$  von einem geringeren Wärmeeffekt begleitet. Der Übergang  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Wolframat tritt viel schärfer in den Vordergrund bei Mischungen mit  $\text{PbSO}_4$  als in der reinen Substanz.

4. Das System  $\text{PbCrO}_4$ — $\text{PbMoO}_4$ .

Auch hier liefert die Zersetzung des Chromats unterhalb seines Schmelzpunktes Schwierigkeiten bei dem Studium der binären Schmelzen, so daß auch in diesem Falle das Diagramm der Fig. 8 einen mehr oder weniger hypothetischen Charakter trägt.

Der Schmelzpunkt des Bleichromats wird durch Zusatz von Bleimolybdat nur um  $6^\circ \text{C}$  erniedrigt. Die Mischbarkeit im festen Zustande ist an der Seite des Chromats nur gering, größer an der Molybdatseite.



Die Zusammensetzung der Grenzmischkristalle bei  $838^{\circ}\text{C}$  ist 48 Mol.-Proz.  $\text{PbCrO}_4$ , während die der zweiten Art nicht genau

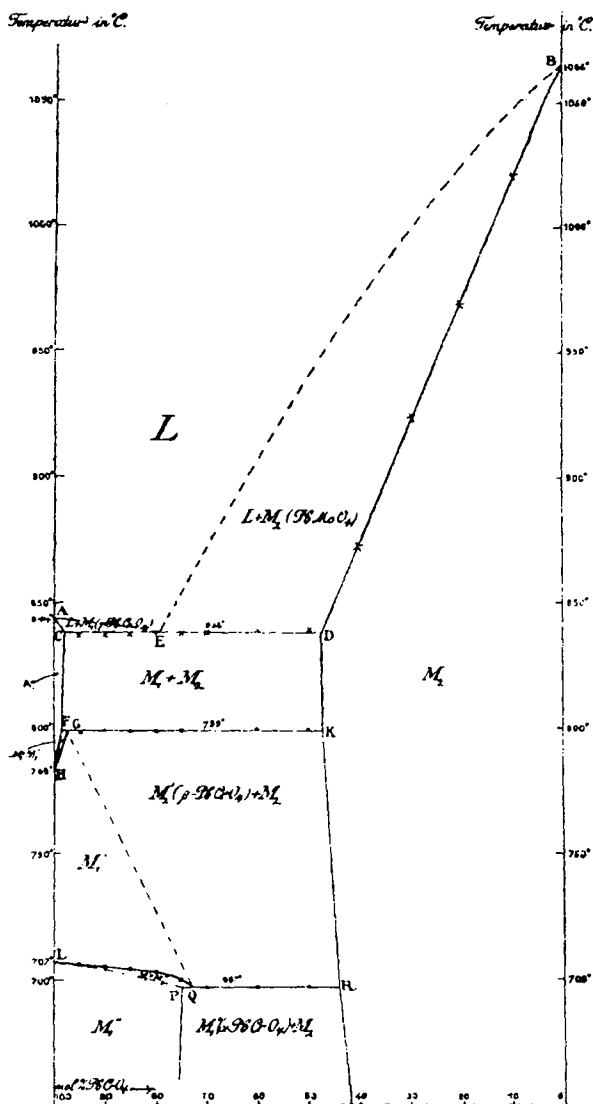


Fig. 8. Das System  $\text{PbCrO}_4$ – $\text{PbMoO}_4$ .

angegeben werden kann. Bei  $799^{\circ}\text{C}$  wandeln sich die  $\gamma$  Chromatmischkristalle in solche des  $\beta$ -Typus um, diese Umwandlung ist nur von einem sehr geringfügigen Wärmeeffekt begleitet; die letzten

## Binäres Schmelzdiagramm von Bleichromat und Bleimolybdat.

Zusammensetzung in Mol.-Proz. $\text{PbCrO}_4$	Erster Effekt	Zweiter Effekt	Dritter Effekt
100	707	783	844
95	706	798	837
90	705	799	837
85	704	799	837
80	703	799	838
75	700	799	838
70	697	—	838
60	697	800	839
50	697	800	839
40	872	—	—
30	924	—	—
20	969	—	—
10	1021	—	—
0	1085	—	—

Mischkristalle verwandeln sich dann bei  $697^\circ \text{C}$  wieder in solche des  $\alpha$ -Typus um, mit etwa 85 bzw. 44 Mol.-Proz.  $\text{PbCrO}_4$ . Schon SCHULZE<sup>1)</sup> bewies, daß Bleichromat und Bleimolybdat bei Zimmertemperatur Mischkristalle bilden können, welche tetragonal waren, mit maximal 34 Mol.-Proz.  $\text{PbCrO}_4$ , und monoklin, mit in maximo 16% des Chromats.

5. Das System  $\text{PbCrO}_4$ — $\text{PbWO}_4$ .

Die in diesem System erhaltenen Resultate sind natürlich noch weniger vollständig als im vorigen; sie sind in untenstehender Tabelle zusammengestellt.

## Binäres Schmelzdiagramm von Bleichromat und Bleiwolframat.

Zusammensetzung in Mol.-Proz. $\text{PbCrO}_4$	Erster Effekt	Zweiter Effekt
100	—	844
95	837	—
90	837	—
80	837	—
70	837	—
60	837	—
50	837	—
40	—	848
30	—	933
20	—	1016
10	—	1075
0	—	1123

Was aus den spärlichen Daten noch ersichtlich ist, läßt sich darin zusammenfassen, daß beide Salze offenbar eine Mischungsreihe

<sup>1)</sup> SCHULZE, *Lieb. Ann.* 126 (1863), 49.

mit Lücke von der Art bilden, wie sie im vorigen System erwähnt wurde. Die eutektische Temperatur liegt bei  $837^{\circ}\text{C}$ ; die Zusam-

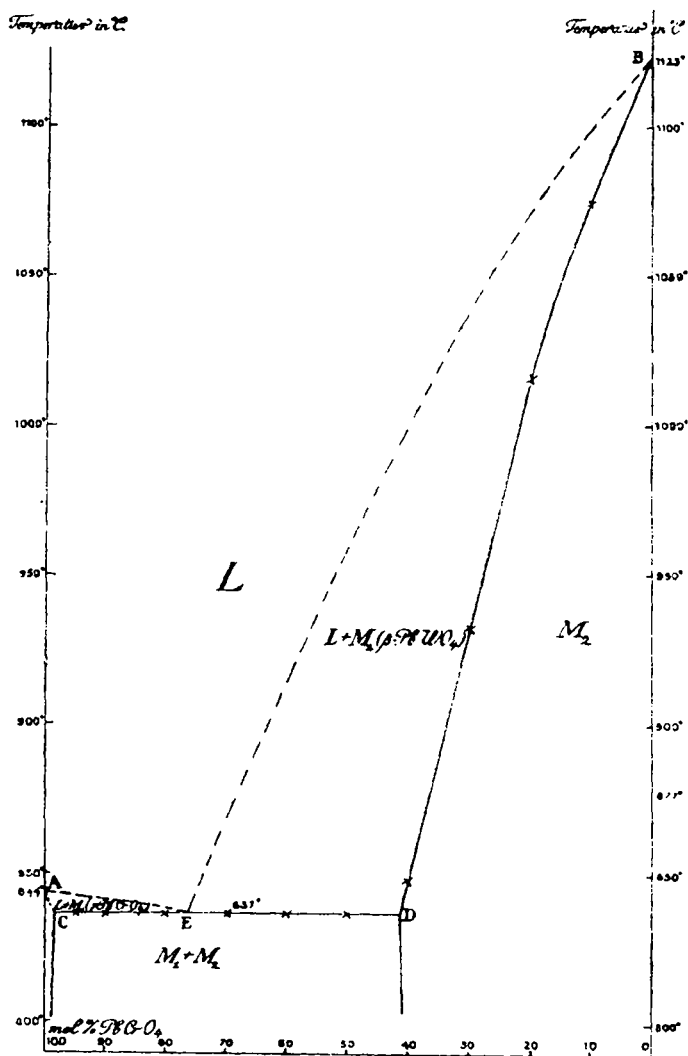


Fig. 9. Das System  $\text{PbMoO}_4$ — $\text{PbWO}_4$ .

mensetzung der Grenzmischkristalle vom  $\beta$ -Typus (D) ist 41 Mol.-Proz.  $\text{PbCrO}_4$  (Fig. 9).

Weder das Molybdat noch das Wolframat zersetzen sich beim Schmelzen, so daß die Gleichgewichte in diesem binären System sehr gut bestimmbar waren. Die große Ähnlichkeit der beiden Salze



$\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Wolframats konnte aber, selbst bei größeren Quantitäten der Mischungen, nicht konstatiert werden.

Die Figur lehrt, daß hier eine isodimorphe Mischungsreihe mit einer Übergangstemperatur von  $1082^{\circ}$  C vorliegt. Die Schmelze C, welche mit den zwei Arten von Mischkristallen koexistiert, enthält 75 Mol.-Proz.  $\text{PbMoO}_4$ , während die beiden Grenzmischkristalle bei dieser Temperatur 56, bzw. 41 Mol.-Proz.  $\text{PbMoO}_4$  enthalten.

Verunreinigungen von Wulfenit mit  $\text{WO}_3$  oder von Stolzit und Raspit mit  $\text{MoO}_3$  sind mineralogisch nicht beschrieben worden.

#### **Zusammenfassung.**

Es wurden die Übergangs- und Schmelzerscheinungen von  $\text{PbO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  und  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4$  und  $\text{PbWO}_4$  bestimmt. Bleioxyd, Bleisulfat und Bleiwolframmat sind dimorph; Bleichromat ist trimorph. Bleioxyd und Bleisulfat, und ebenso Bleioxyd und Bleichromat bilden drei Verbindungen, Bleioxyd und Bleimolybdat, bzw. -Wolframmat, bilden eine Verbindung miteinander. Die Sulfate, Chromate, Molybdate und Wolframate bilden miteinander paarweise Mischkristallreihen mit Lücke; die bez. Umwandlungen der Mischkristalle wurden dabei gleichfalls festgestellt.

*Groningen (Holland), Laboratorium für anorganische und physikalische Chemie der Universität, Mai 1921.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juni 1921.

---