

leicht wie freie Brenztraubensäure von Hefe vergoren wird. Die Ausdehnung der Versuche nach mannigfachen Richtungen entkleidet den Vorgang jeglicher Zufälligkeit. Alle Hefen und Hefezubereitungen bewirken die Zerlegung der Brenztraubensäure in Gegenwart einer äquivalenten oder überschüssigen Menge löslicher schwefligsaurer Salze. Unter günstigen Permeabilitätsverhältnissen, die den osmotischen Bedingungen der Zuckervergärung vergleichbar erscheinen, wird wiederum die Brenztraubensäure-Sulfit-Doppelverbindung trotz ihrer Beständigkeit schneller als die lockere Vereinigung von Zucker mit schwefligsaurem Salz vergoren, in vortrefflichem Einklange mit den Anforderungen, die an ein Durchgangsprodukt zu stellen sind.

Diese Ergebnisse stützen die von uns früher entwickelten Anschauungen auf neue Arten und bilden weitere Grundlagen für die »Acetaldehyd-Brenztraubensäure-Theorie der Gärung«, gegen die bisher kein stichhaltiger Einwand vorhanden ist.

### 123. A. Thiel:

#### Über die vermeintliche Allotropie des Bleis nach Heller.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 19. April 1920.)

#### 1. Die Umwandlung des Bleis und ihre bisherige Deutung.

Vor einigen Jahren hat H. Heller<sup>1)</sup> beobachtet, daß kompaktes Blei, unter angesäuerten Bleisalzlösungen aufbewahrt, nach kürzerer oder längerer Zeit eine auffällige Veränderung erfährt, indem es zunächst rissig und brüchig wird und schließlich zu Pulver zerfällt. Hinter dieser bei Zimmertemperatur stattfindenden Umwandlung vermutete er die Bildung einer allotropen Modifikation des gewöhnlichen Bleis, analog der Entstehung grauen Zinns aus weißem, und übergab das Beobachtungsmaterial E. Cohen, dem rühmlichst bekannten Forscher unserer metastabilen Metallwelt. Dieser hat in Gemeinschaft mit W. D. Helderman über die Untersuchung des vorliegenden Falles berichtet<sup>2)</sup>. Hiernach ist die Sachlage die folgende:

Die Hellersche Umwandlung erfolgt tatsächlich in der von ihrem Entdecker bereits beschriebenen Weise, besonders rasch unter Lösungen von Bleinitrat, aber auch unter sonstigen Bleisalzlösungen. Zum Blankhalten der Oberfläche wird zweckmäßig freie Säure zugesetzt. Eine chemische Reaktion zwischen Blei und Lösung findet

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 89, 761 [1915].

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 89, 733 [1915].

nicht statt. Der schon hieraus sich ergebende Schluß auf einen Fall von Allotropie wird durch die Ergebnisse pyknometrischer und dilatometrischer Messungen bestätigt: das allotrope Blei ist merklich dichter als das gewöhnliche Blei. Der Umwandlungspunkt scheint um 50° herum zu liegen, doch waren die Resultate noch nicht eindeutig, so daß wahrscheinlich verschiedene allotrope Formen existieren. Von der beim Zinn so charakteristischen Impfwirkung findet sich beim Blei keine Andeutung (nach Heller).

## 2. Die Veranlassung zu erneuter Bearbeitung. Das Material.

Der Umstand, daß die Allotropie des Bleis allem Anscheine nach experimentell so leicht zugänglich ist und in so kurzer Zeit bereits augenfällig in die Erscheinung tritt, veranlaßte mich im Frühjahr 1919, diesen Fall an Stelle des experimentell weit spröderen des Zinns für Vorlesungszwecke zu benutzen.

Hierbei stieß ich aber auf unerwartete Beobachtungen, die zu den Angaben der früheren Bearbeiter nicht passen wollten, ja ihnen geradezu widersprachen und jedenfalls darauf hindeuteten, daß der vorliegende Fall noch keineswegs als aufgeklärt gelten dürfe. Hierin bestärkte mich das Ergebnis der Messungen von E. Jänecke<sup>1)</sup>, der beim Blei nur einen Umwandlungspunkt bei etwa 60° festgestellt hat. Danach ist die durch den dilatometrischen Befund von Cohen und Helderman nahegelegte Annahme der Existenz von mehr als zwei polymorphen Bleiformen unzutreffend.

Im Hinblick auf diese Sachlage schien mir eine erneute Untersuchung der Umwandlung des Bleis notwendig und lohnend. Sie erstreckte sich über eine Versuchszeit von etwa 10 Monaten und umfaßte rund 150 Einzelversuche.

Als Material diente in der Mehrzahl der Versuche technisches Weichblei (Wasserleitungsrohr), das sich als sehr rein erwies. In 15 g des Metalles konnte keine der sonst üblichen Verunreinigungen außer Eisen auch nur qualitativ nachgewiesen werden. Der Eisengehalt wurde zu rund 0.005 % bestimmt. Neben diesem technischen Blei wurde auch das Originalpräparat von Kahlbaum benutzt, mit dem auch Cohen und Helderman gearbeitet haben. Wesentliche Unterschiede im Verhalten dieser beiden Bleisorten waren nicht zu erkennen. Ebenso erwies es sich als belanglos, ob das Metall nach dem Umschmelzen beim Erstarren mit kaltem Wasser abgeschreckt wurde, oder nicht. Das Blei wurde in etwa 4 mm dicke Platten gegossen, die nach Bedarf zerschnitten wurden.

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 90, 313 [1915]

Die Mehrzahl der Versuche wurde mit Rücksicht auf die lange Versuchsdauer und die gegenwärtige Schwierigkeiten einer zuverlässigen Thermostatenheizung einfach frei im Zimmer angestellt. Infolgedessen sank die Versuchstemperatur im Winter für längere Zeit auf  $+5^{\circ}$  und sogar bis nahe auf  $0^{\circ}$ . Während des größten Teiles der Versuchsdauer schwankte sie aber nur unbedeutend um  $18^{\circ}$  herum.

Die Bleisalzlösungen, mit denen das Blei behandelt wurde, waren zumeist der von Heller zu seinem Grundversuche benutzten Lösung entsprechend zusammengesetzt. Letztere (die »Hellersche Lösung«) ist eine etwa 1-molare Bleiacetatlösung, die außerdem an Salpetersäure etwa 0.4-normal ist, d. h. im Liter etwa 0.8 Mole Bleiacetat, 0.2 Mole Bleinitrat und 0.4 Mole Essigsäure enthält. Dementsprechend wurden auch sonstige Bleisalzlösungen meistens 1-molar für Bleisalz und 0.4-normal für Säure gemacht.

Meist wurden 8—10 g Metall in etwa 10 ccm Lösung, die sich in einem Reagensglas befand, eingebracht. Vorher wurde das Metall vielfach mit verdünnter Salpetersäure abgeätzt; wesentliche Unterschiede im späteren Verhalten bedingt diese Vorbehandlung aber nicht. Besonders wichtige Versuche wurden in ganzen Reihen von 10—20 Einzelversuchen (gleichzeitig und in gleicher Anordnung) angestellt.

Erfahrungsgemäß kohlensäure-empfindliche Versuche wurden durch Natronkalk zweckmäßig geschützt.

### 3. Die wahre Natur der Bleiumwandlung nach Heller.

#### a) Die Bedeutung des Nitrats für die Umwandlung des Bleis.

Schon bei einigen orientierenden Vorversuchen war es mir aufgefallen, daß die typische Bleiumwandlung, wie Heller sie beschreibt, nur in solchen Bleisalzlösungen einzutreten schien, die nitrathaltig waren. Die von Heller behauptete, allerdings nach ihm mit starker Verzögerung einsetzende Umwandlung auch unter nitratfreien Bleisalzlösungen konnte ich nicht beobachten. Dieser Differenzpunkt schien wichtig genug, einer eingehenden Prüfung unterzogen zu werden. Ich habe daher eine größere Zahl von Versuchen (etwa 50) in dieser Richtung angestellt. Als nitratfreie Bleisalzlösungen dienten dabei Lösungen von Bleiacetat + Essigsäure, Bleichlorid + Salzsäure, Bleinitrit, Bleisilicofluorid + Kieselfluorwasserstoffsäure, Bleiperchlorat + Überchlorsäure. In keiner dieser Lösungen konnte bei Abwesenheit von Nitrat auch nur eine Andeutung von Umwandlung des Bleis wahrgenommen werden, auch unter veränderten Versuchsbedingungen, die erfahrungsgemäß den Eintritt und Fortgang dieser Erscheinung besonders begünstigen (siehe weiter unten). Die

Versuchsdauer betrug bei Zimmertemperatur bis zu 8 Monaten. Nun könnte allerdings der Einwand erhoben werden, daß mangels ausreichender Bleiionen-Konzentration (für Bleiion vermutet Heller eine katalytische Beschleunigung der Bleiumwandlung) der Vorgang mit so großer Verzögerung beginne, daß man die Versuche eben über noch viel längere Zeiträume ausdehnen müsse, um unter derartig ungünstigen Umständen den sichtbaren Beginn der Reaktion feststellen zu können. Das könnte man wohl für die relativ ionenarmen Lösungen (Acetat, Chlorid, Nitrit) gelten lassen, keinenfalls aber für die Lösung des Perchlorats, die bei gleicher Molarität, wie an anderer Stelle gezeigt wird, beträchtlich stärker ionisiert ist, als die des Nitrats.

Es bleibt als zweifelloses Ergebnis aller diese Versuche mithin die Feststellung, daß das Bleinitrat hinsichtlich der Fähigkeit, die Umwandlung des Bleis hervorzurufen (oder zum mindesten auszulösen), eine Sonderstellung unter den Bleisalzen, soweit sie hier untersucht worden sind, einnimmt: Nitratgehalt einer Bleisalzlösung ist Vorbedingung für den Eintritt der Umwandlung von Blei unter einer solchen Lösung.

Schon dieses Ergebnis ist schwer verständlich vom Standpunkte der Allotropie-Auffassung der Bleiumwandlung<sup>1)</sup>; denn es ist schlechterdings nicht einzusehen, welche besonderen Eigenschaften gerade das Bleinitrat befähigen sollten, den Vorgang der allotropen Umwandlung auszulösen oder bis zur Wahrnehmbarkeit zu beschleunigen. Geradezu entscheidende Bedeutung mußte aber dem Verhalten der verschiedenen Bleisalzlösungen gegenüber dem bereits in Umwandlung befindlichen Metall beigemessen werden. Nahm hier unter den geeigneten, d. h. genügend ionenreichen Bleisalzlösungen das Nitrat wiederum eine bevorzugte Stellung ein, so war damit bewiesen, daß der ganze Prozeß der Bleiumwandlung (nicht nur sein Beginn, sondern auch sein Fortgang) ursächlich mit der Gegenwart von Nitrat verknüpft ist.

Zur Klärung dieser Frage wurden Bleistücke, die einige Tage lang mit Hellerscher Lösung behandelt worden waren und sich nun in deutlicher Umwandlung begriffen zeigten, nach sorgfältigem Abspülen und Waschen mit verdünnter Säure teils wiederum in nitrat-haltige Lösungen, teils in solche ohne Nitratgehalt gebracht. In einigen Fällen wurde zur Erzielung völlig gleicher Versuchsbedingungen

<sup>1)</sup> Nach mir gewordener Privatmitteilung lassen auch die Erfahrungen der Akkumulatorenpraxis, die ja wegen der Größe des Beobachtungsmaterials und der Länge der Beobachtungszeit besonders beweiskräftig sind, keinen Schluß auf Allotropie-Erscheinungen beim Blei zu.

so verfahren, daß das bereits angegriffene Bleistück halbiert und eine der Hälften in nitrathaltige, die andere in nitratfreie Bleisalzlösung gebracht wurde. Das Ergebnis dieser Versuche war in allen Fällen ganz eindeutig dies, daß die Umwandlung unter nitrathaltigen Lösungen fortschritt und schließlich in der bekannten Weise zu Ende ging, unter nitratfreien aber genau in dem Stadium stehen blieb, das sie vor dem Einbringen in die nitratfreie Lösung bereits erreicht hatte. Die Dauer solcher Versuche betrug bis zu 7 Monaten. Das heißt also, daß die Gegenwart von Nitrat auch für den weiteren Ablauf der Umwandlung des Bleis unerlässlich ist. Diese Tatsache widerspricht aber nach allem, was wir über die Eigentümlichkeiten derartiger allotroper Umwandlungen wissen, durchaus der Allotropie-Auffassung der Bleiumwandlung. Denn es wäre eine ganz unverständliche Besonderheit des vorliegenden Falles, wenn das metastabile Metall in Berührung mit der massenhaft vorhandenen, stabilen, allotropen Modifikation unter einer für dauernde Erhaltung der Impfwirkung und der katalytischen Metallionwirkung so ideal geeigneten Lösung, wie der sauren Bleiperchloratlösung, die Weiterumwandlung verweigerte, während es unter einer um nichts geeigneter erscheinenden nitrathaltigen Lösung in normaler Weise weiterreagiert.

Somit bleibt nur der Schluß übrig, daß, wenn die charakteristische Umwandlung des Bleis erfolgen soll, das Metall gerade mit Nitrat (in Lösung) zusammentreffen muß. Dieser zwangsläufige Zusammenhang läßt sich aber nicht durch die Allotropie-Auffassung erklären, sondern führt mit Notwendigkeit zu der Folgerung, daß zwischen dem Blei und dem gelösten Nitrat eine chemische Reaktion stattfindet. Eine solche ist nun von Cohen und Helderman entschieden in Abrede gestellt worden.

Daß sie die tatsächlich erfolgende chemische Einwirkung des Bleis auf die nitrathaltige Lösung übersehen haben, läßt sich wohl nur so erklären, daß sie relativ große Mengen von Lösung anwandten. Unter diesen Umständen kann die ganz charakteristische Gelbfärbung der Lösung, die Folge der Entstehung des gelben Bleinitrits, wegen zu geringer Intensität der Beobachtung entgehen. Auch die ebenfalls ganz typische Gasentwicklung haben sie nicht beobachtet. Auch in dieser Hinsicht muß ein großes Lösungsvolumen ungünstig wirken. Unerklärlich ist nur, daß ihnen die Gasentwicklung bei höherer Temperatur, die hier sehr lebhaft und bei 100° gelegentlich geradezu stürmisch ist, ebenfalls entgangen ist. Ich konnte bei Zimmertemperatur über etwa 30 g Blei, das mit 20 ccm Hellerscher Lösung bedeckt war, im Verlaufe von 3 Monaten 13.5 ccm Gas (bei

18° und 75 cm Hg feucht gemessen) sammeln; die Analyse ergab 40%  $N_2$  und 60% NO. Viel sicherer, weil auch bei größeren Lösungsvolumina nicht versagend, ist aber endlich die Prüfung der zur Umwandlung hingestellten Bleistücke auf eine etwaige Gewichtsabnahme unter der Bleisalzlösung. Diese ist schon nach wenigen Tagen ganz unverkennbar. Ich habe unter Hellerscher Lösung bei Zimmertemperatur bis zum Beginn des pulverigen Zerfalls des Metalls (der die Gewichtsbestimmungen dann etwas unbequem macht) Gewichtsabnahmen von bis zu 0.6 g auf 8–10 g Metall festgestellt.

Es darf somit behauptet werden, daß die chemische Reaktion zwischen Blei und gelöstem Bleinitrat leicht einwandfrei nachgewiesen werden kann. Unter diesen Umständen wäre es wunderbar, wenn sie nicht auch schon längst genauer bekannt sein sollte. In der Tat wird in den Handbüchern der anorganischen Chemie als wohlbekanntes Tatsache aufgeführt, daß Blei auf Bleinitrat reduzierend wirkt und unter Bildung von Bleinitrit<sup>1)</sup> und sonstigen (gegebenenfalls basischen) Salzen gelöst wird. Diese Reaktion ist von J.-B. Senderens näher untersucht worden<sup>2)</sup>.

Hiernach müßte erwartet werden; daß Blei in derselben Weise auch mit bleisalz-freien Nitratlösungen reagiert. Das geschieht in der Tat. Auch Lösungen von Kaliumnitrat, die mit Essigsäure angesäuert sind, wirken auf das Metall unter Gelbfärbung der Lösung und deutlicher Gasentwicklung ein und führen es schließlich ebenso in ein grobes Pulver über wie die Hellersche Lösung. Damit ist bewiesen, daß Bleiion für den Beginn der Bleiumwandlung nicht unbedingt erforderlich ist. Allerdings ist unverkennbar, daß essigsäure Kaliumnitratlösung erst relativ spät, nach 5–6 Tagen, die ersten Spuren der beginnenden Umwandlung erkennen läßt und dann auch weiterhin zunächst noch recht langsam reagiert; erst nach und nach kommt die Reaktion in ein flotteres Tempo. Die Bildung von Bleiion oder auch von Bleinitrit wirkt anscheinend katalytisch auf den Gesamtverlauf des Prozesses. Einzelne Bleistücke können sich sogar monatelang scheinbar indifferent gegen die Lösung verhalten, so daß der Eindruck einer Passivitätsercheinung erweckt wird. Diese könnte allerdings durch die Gegenwart von Bleiion beschränkt oder aufgehoben werden, woraus sich eine gewisse Sonderstellung des Bleinitrats gegenüber den anderen Nitraten erklären würde.

<sup>1)</sup> Angeblich sollen Doppelverbindungen, Nitrit-Nitrate, entstehen. Es dürfte sich hier wohl um Gleichgewichtsercheinungen handeln, deren Untersuchung in Aussicht genommen ist.

<sup>2)</sup> C. r. 104, 504 [1887].

Die Auffassung der Bleiumwandlung als Folge einer chemischen Reaktion zwischen dem Metall und gelöstem Nitrat läßt nun auch eine Beobachtung leicht verständlich werden, die sich vom Standpunkte der Allotropie-Auffassung nur gezwungen deuten ließ. Bei unzureichendem Säuregehalt der Bleisalzlösung bedeckt sich das Blei im Verlaufe seiner Umwandlung mit einer weißlichen Schicht basischer Salze und erfährt dadurch eine praktisch vollständige Unterbrechung seiner Umwandlung. In dieser Erscheinung könnte man als Anhänger der Allotropie-Auffassung die Folge einer Behinderung der sonst fortwährend erfolgenden Keimwirkung der stabilen, allotropen Form auf die instabile, gewöhnliche sehen. Zweifellos wird durch einen solchen Überzug der besonders bequeme Weg der Umwandlung durch den Ionenzustand hindurch versperrt; aber er ist doch nicht der allein mögliche. Außer auf ihm vollzieht sich eine solche allotrope Umwandlung auch auf dem Wege direkter Impfwirkung infolge der Berührung der beiden polymorphen Formen, wie vom Phänomen der »trocknen« Zinnpest her bekannt, und die unmittelbare Berührung zwischen dem instabilen Ausgangsmaterial und der darauf oder darin gewachsenen allotropen Form kann doch durch einen rein äußerlich aufgelagerten Überzug basischer Salze unmöglich völlig verhindert werden. Dagegen kann allerdings ein solcher Überzug, wie allgemein bekannt, ein Metall vor weiterem chemischem Angriff reaktiver Lösungen schützen.

So fügen sich denn alle diese Beobachtungen zu einem ganz veränderten Bilde der Hellerschen Reaktion zusammen, das ganz und gar nicht mehr zur Allotropie-Auffassung von Cohen und Helderman paßt, vielmehr nur mit der Anschauung verträglich erscheint, daß die Umwandlung des Bleis auf dem chemischen Angriff des Metalls durch das gelöste Nitrat beruht.

#### b) Die Natur des metallischen Umwandlungsproduktes.

Für die Beantwortung der Frage, ob im Falle der Bleiumwandlung nach Heller Allotropie vorliegt oder nicht, war naturgemäß von größter Wichtigkeit die Untersuchung des Metallpulvers, das sich unter der Einwirkung nitrathaltiger Lösungen schließlich aus dem kompakten Blei bildet.

Wichtige Aufschlüsse brachte in dieser Hinsicht schon die okulare Betrachtung des in Umwandlung begriffenen Bleis. Die ersten Anzeichen der beginnenden Umwandlung bestehen in einer Auflockerung der Metalloberfläche, die hier und da an dem kompakten Metall auftritt und vielfach die Schnittflächen der Bleistücke bevorzugt. Es bilden sich Risse, die sich augenscheinlich verbreitern und vertiefen;

das Metall löst sich oberflächlich in Schuppen, weiterhin in körnigen Brocken ab und fällt, namentlich bei Erschütterungen, zu Boden; die Oberfläche der Bleistücke weist infolgedessen bald auch Löcher sehr verschiedenen Umfanges auf. Schließlich schreitet die Zermürbung des Metalls soweit in die Tiefe fort, daß die Metallstücke durch und durch aus nur noch lose zusammenhängenden kleinen Brocken bestehen, die beim Schütteln oder beim Drücken zwischen den Fingern auseinanderfallen. Auf das bewaffnete Auge macht die Oberfläche des Bleis im Stadium deutlicher Umwandlung den Eindruck einer aus behauenen Werksteinen von unregelmäßiger Form aufgebauten Wand, die des Mörtels beraubt worden ist: zwischen den einzelnen Bausteinen klaffen tiefe Risse, und stellenweise sind einzelne oder gleich mehrere Steine herausgefallen. Jedenfalls hat man den unabweisbaren Eindruck, daß die Zerlegung des kompakten Bleis in jene Brocken, die schließlich als Umwandlungsprodukt am Boden liegen, nicht durch das Auftreten einer besonderen allotropen Form von individuellen kristallographischen Eigenschaften verursacht wird, daß nicht neue Krystalle entstehen, sondern daß bereits vorhandene kristallinische Gebilde aus ihrem vorher bestehenden mechanischen Zusammenhange gelöst wurden. Wenn eine neue allotrope Form des Bleis entstände, dann müßten sich kristallinische Neubildungen der verschiedensten Größenordnungen, jedenfalls auch ganz kleine Kryställchen, vorfinden. Das ist aber hier nie der Fall; die Zerteilung des kompakten Bleis führt nur zu relativ groben Brocken, welche derbe Körner von unregelmäßig polyedrischer Gestalt mit mehr oder minder weitgehender Abrundung der Begrenzungselemente darstellen. Die Körner selbst sehen durchaus homogen aus. Aus alledem ist zu schließen, daß die Entstehung der Risse im kompakten Metall nicht, wie die Allotropie-Auffassung annimmt, die Folge einer von Volumverminderung begleiteten allotropen Umwandlung, also sekundär ist, sondern daß die Risse primär entstehen, und daß so jene im kompakten Blei schon fertig vorhandenen kristallinischen Körner freigelegt und schließlich isoliert werden, aus denen das Pulver der vermeintlich allotropen Modifikation besteht.

Weiteres Material lieferte die Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf den Umwandlungsvorgang. Nach Cohen und Helderman liegt in der Nähe von 50°, nach Jänecke bei etwa 60° ein Umwandlungspunkt. Oberhalb dieser Temperatur soll das gewöhnliche, kompakte, unterhalb davon das allotrope Blei stabil sein. Wenn die Umwandlung des kompakten Bleis nach Heller auf der Entstehung der allotropen Modifikation beruht, wie Cohen und Helderman annehmen, müßte diese Umwandlung sich auf das Temperaturgebiet unterhalb von 60° beschränken. Das ist jedoch nicht der Fall. Bei

100° verläuft die Reaktion zwischen Blei und nitrathaltigen Lösungen genau so unter typischem Hellerschem Zerfall, wie bei Zimmertemperatur, nur mit dem Unterschiede, daß die Reaktion bei 100° schon in Tagen so weit fortschreitet, wie bei Zimmertemperatur in Monaten. Die charakteristische Gelbfärbung ist hier schon nach einigen Minuten deutlich zu erkennen; die Gasentwicklung, wie bereits oben erwähnt, überaus lebhaft. Auch insofern entspricht die Umwandlung des Bleis bei 100° vollkommen derjenigen bei Zimmertemperatur, als für ihren Eintritt und Verlauf die Gegenwart von Nitrat unerläßliche Vorbedingung ist. Unter angesäuertem Bleiacetat und Bleiperchlorat war auch nach mehrtägiger Behandlung bei 100° keine Spur von Bleizerfall zu erkennen, eine indirekte Bestätigung des negativen Ergebnisses der gleichartigen Versuche bei Zimmertemperatur.

Die Ausscheidung großer Mengen basischer Salze nötigte bei den Versuchen bei 100° zu mehrfacher Reinigung des Metalls (mit verdünnter Überchlorsäure); daß die Lösung hier sehr rasch verbraucht war und dann durch frische ersetzt werden mußte, sei nur nebenher erwähnt.

Der beobachtete Einfluß höherer Temperatur auf die Umwandlungserscheinung des Bleis spricht also ganz eindeutig gegen die Auffassung, daß eine Allotropie des Bleis nach Cohen-Helderman und Jänecke Ursache des Bleizerfalls nach Heller sei. Letzterer hat mit denjenigen Umwandlungserscheinungen, für die eine Gleichgewichtstemperatur bei etwa 60° ermittelt worden ist, garnichts zu tun.

Als weiteres Beweismittel für die Richtigkeit der soeben aufgestellten Behauptung seien endlich auch die Ergebnisse elektromotorischer Versuche aufgeführt. Allotrope Modifikationen eines Metalls müssen sich als energetisch verschiedenartige Systeme abseits von der Gleichgewichtstemperatur (dem Umwandlungspunkte) elektromotorisch verschieden verhalten. Das ist in der Tat im Falle des Zinns festgestellt worden. Die jeweils instabile Form ist unedler als die stabile, und darauf beruht die Existenz von Umwandlungselementen, deren EK beim Durchgang durch den Umwandlungspunkt Null wird und weiterhin ihr Vorzeichen umkehrt.

Im Falle des Bleis war angesichts der augenscheinlich recht beträchtlichen Neigung zur Umwandlung bei Zimmertemperatur (d. h. etwa 40° unterhalb des Umwandlungspunktes) eine ansehnliche Potentialdifferenz zwischen kompaktem und »allotropem« Metall unter gemeinsamer Lösung zu erwarten; erweist sich doch schon bei dem augenscheinlich viel umwandlungsträgeren Zinn die gewöhnliche, kompakte Form nur 20° unterhalb des Umwandlungspunktes um 0.0015 Volt unedler als die allotrope, graue Modifikation.

Die Messung ergab jedoch beim Blei praktisch identisches elektromotorisches Verhalten der beiden Formen. Als einerseits kompaktes Blei und andererseits das aus diesem Material durch Hellerschen Zerfall gewonnene Pulver unter 1-molarer Bleiperchlorat-Lösung zu einem galvanischen Element zusammengefügt wurden, war keine definierte EK von höherem Betrage als etwa in der Größenordnung  $10^{-5}$  ÷  $10^{-4}$  Volt nachweisbar, selbst bei tagelangem Stehen. Andererseits sprach die genannte Kette auf einseitige Änderungen der Bleisalz-Konzentration sofort in richtiger Weise an. Hieraus ist zu schließen, daß das kompakte und das vermeintlich allotrope, zerfallene Blei in Wirklichkeit wesentlich identisch sind, ihre Verschiedenheit also lediglich eine solche der äußeren Form ist.

Übrigens hat sich E. Cohen<sup>1)</sup> in Gemeinschaft mit K. Inouye früher der gleichen Methode bedient, um die energetische Identität verschieden aussehender, von anderer Seite als verschieden im Sinne allotroper Modifikationen angesprochener Abscheidungsformen des elektrolytischen Bleis zu beweisen.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß das metallische Reaktionsprodukt der Bleiumwandlung nach Heller nichts Anderes ist als gewöhnliches Blei, d. h. nur eine besondere mechanische Zerteilungsform des kompakten Ausgangsmaterials. Die Bleiumwandlung nach Heller beruht also nicht auf der Entstehung einer neuen, allotropen Modifikation, sondern ist einfach eine Art chemischer Zerkleinerung des Bleis.

#### c) Die Disglomeration als Ursache des Bleizerfalls.

Oben war bereits ausgeführt worden, daß bei der wohlbekannten Reaktion zwischen Blei und nitrathaltigen Lösungen, augenscheinlich unter der oxydierenden Wirkung des Nitrats, in der Oberfläche des Metalls zahlreiche Risse sichtbar werden, die sich verbreitern und vertiefen und schließlich das ganze, vorher kompakte Metall in eine poröse, schwammartige, bröckelige Masse verwandeln. Es entsteht die Frage, warum sich der chemische Angriff des Bleis durch die Nitratlösung gerade in dieser eigenartigen, zunächst recht ungewöhnlich erscheinenden Weise vollzieht.

Die Antwort darauf liefert ebenfalls die mikroskopische Betrachtung des angegriffenen Metalls und zwar durch die oben schon besprochene Erkenntnis, daß sich die Risse zwischen homogen aussehenden, im kompakten Metall augenscheinlich fertig vorhanden gewesenen Strukturelementen, den uns schon bekannten krystallinischen Körnern, erstrecken.

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 74, 202 [1910].

Es drängt sich hier geradezu der Schluß auf, daß die krystallinischen Körner die wohlbekanntesten Bausteine aller regulinischen, d. h. aus dem Schmelzflusse erstarrten, Metalle, die sogenannten Krystalliten<sup>1)</sup>, sind, und daß sich die Risse längs den Grenzen der Krystalliten bilden, da, wo das auch in »reinen« Metallen niemals fehlende, feinkörnige Eutektikum sitzt. Dieses wird, wenn die Verunreinigungen des Grundmetalls chemisch leichter angreifbar sind, das am wenigsten widerstandsfähige Strukturelement des regulinischen Metalls darstellen und daher am raschesten dem Angriffe geeigneter Reagenzien erliegen. Erleichtert wird das Vordringen reaktiver Lösungen längs den Grenzen der Krystalliten sicherlich auch durch die dort vielfach von Anfang an schon vorhandenen Spalten, die Folge einer beim Erstarren eintretenden Kontraktion<sup>2)</sup>. Auf diese Weise werden die Krystalliten schließlich von allen Seiten von der angreifenden Lösung umfaßt und aus ihrem gegenseitigen Zusammenhange gebracht. Es ist klar, daß das mit Eutektikum gekittete Krystallitenkonglomerat, das ein regulinisches Metall darstellt, dadurch seinen inneren Zusammenhalt verlieren und sich in eine poröse, bröckelige Masse umwandeln muß.

Ich schlage für diesen Lockerungs- und Zerstörungsprozeß des natürlichen Gefüges regulinischer Metalle die Bezeichnung *Disglomeration* (Entkittung) vor. Das vermeintlich allotrope Blei nach Heller ist demnach das Disglomerat des gewöhnlichen, kompakten regulinischen Metalls.

Vom Standpunkte der vorstehenden Auffassung wird nun auch eine Beobachtung verständlich, die befremdlich erschien, solange man die Allotropie-Auffassung von Cohen und Helderman gelten ließ. Das in deutlicher Umwandlung nach Heller begriffene Blei zeigte, äußerlich sorgfältig abgewaschen und dann in verdünnte Säurelösung (z. B. Essigsäure) gebracht, eine sehr lange anhaltende Gasentwicklung. Diese erklärt sich nun einfach so, daß die Säure nach und nach in die noch mit reduzierter, also nitrithaltiger Reaktionslösung gefüllten, tiefen Spalten des noch zusammenhängenden Disglomerats eindringt und dort das Nitrit unter Entbindung von Stickoxyd zersetzt.

<sup>1)</sup> Siehe G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie (Leop. Voß, 1914).

<sup>2)</sup> Darauf, daß auch das kompakte Blei solche Spalten enthält, dürfte die Beobachtung von Cohen und Helderman zurückzuführen sein, daß zerfallenes Blei ein wenig dichter ist als kompaktes (auch das Feilicht kann noch Spalten enthalten!).

Die Disglomerations-Theorie läßt sich in verschiedener Weise auf ihre Richtigkeit prüfen.

Zunächst müßte es möglich sein, die Disglomeration des Bleis auch mit anderen Mitteln, nicht nur durch Einwirkung von Nitratlösungen, in die Erscheinung zu rufen. Hierbei erhebt sich die Frage, welche Vorbedingungen ein brauchbares Disglomerationsmittel erfüllen muß. Nun, es muß das Metall genügend rasch angreifen, damit in absehbarer Zeit merkliche Wirkungen erzielt werden, es darf andererseits nicht zu schnell reagieren, damit die in die Tiefe gehende Wirkung den nötigen Vorsprung erhält. Außerdem dürfen sich natürlich keine schwer löslichen Reaktionsprodukte bilden, welche die Oberfläche des Metalls überziehen und vor weiterer Einwirkung der Lösung schützen. Beim Blei sind alle diese Bedingungen zusammen anscheinend nur schwierig zu erfüllen, und so kommt es, daß gelöstes Nitrat bisher noch das einzige brauchbare chemische Disglomerationsmittel geblieben ist.

Aber als ein bei der Mehrzahl der Metalle verwendbares Angriffsmittel steht ja noch die anodische Auflösung zur Verfügung. Diese bietet neben dem Vorteile, nicht an einen bestimmten Elektrolyten gebunden zu sein, sondern unter vielen brauchbaren wählen zu können, den weiteren, daß die Schnelligkeit des Angriffs mit Hilfe der angewandten Stromdichte bequem dosiert werden kann. Beim Blei wurde die Wirkung dieses Disglomerationsmittels durch Elektrolyse einer mit Überchlorsäure angesäuerten Bleiperchlorat-Lösung zwischen Bleielektroden (wirksame Anodenoberfläche 10 qcm) geprüft. In die elektrolytische Strombahn wurde ein capillares Stück eingeschaltet, so daß die Stromstärke bei 10 Volt Badspannung nur 0.01 Ampere betrug.

Nachdem die Elektrolyse bei Zimmertemperatur 4 Wochen lang durchgeführt worden war, erwies sich die Anode als deutlich disglomeriert. Es kam jedoch hier nicht zu einem vollkommenen Zerfall in Pulver, sondern nur zu einer starken Zerklüftung des Anodenmetalls. Augenscheinlich haftet der elektrolytischen Disglomeration bei ihren zweifellosen sonstigen Vorzügen doch der Übelstand an, daß der Strom sich selbsttätig die Bahnen geringsten Widerstandes sucht, bei fortschreitender Zerklüftung dann also nicht mehr die leichter angreifbaren Tiefenpartien des Metalls, sondern die stehengebliebenen Krystalliten bevorzugt und somit eine nivellierende Wirkung ausübt, die eine durchgreifende Disglomeration verhindert. Immerhin hatte sich unter der Anode eine beträchtliche Menge Metallpulver abgesetzt. Diese Erscheinung ist ja als Bildung von »Anodenschlamm« in der praktischen Elektrolyse wohlbekannt und auch bisher schon im we-

sentlichen in der hier ausgeführten Weise erklärt worden<sup>1)</sup>. Daß es dabei nicht zu durchgreifender Disglomeration kommen kann, ist aber wohl erst durch den Vergleich mit dem von Heller entdeckten chemischen Seitenstück ganz klar geworden.

Weiterhin verlangt die Theorie der Disglomeration, daß ihr nur regulinische Metalle unterworfen sind, nicht aber einheitliche Krystalle oder krystalline Gebilde. Demnach dürfte Blei in homogen krystallinischem Zustand keine Disglomeration zeigen. Das läßt sich in der Tat sehr leicht als richtig erweisen.

Schon das endgültige Disglomerat des kompakten Bleis, das mehrfach erwähnte grobe Pulver, liefert dadurch, daß es eben ein grobes Pulver bleibt, den verlangten Beweis. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß dieses Pulver, beim Einbringen in frische Nitratlösung in normaler Weise chemisch reagiert, daß aber die einzelnen Körner als kompakte Gebilde erhalten bleiben und nicht ihrerseits etwa weiter disglomeriert werden, sondern als Ganzes in Lösung gehen. Ebenso verhalten sich die Bleikrystalle, die in schöner Ausbildung und ansehnlicher Größe durch elektrolytische Abscheidung als »Bleibaum« erhalten werden. Letzterer besteht aus Ketten lose aneinander sitzender Einzelkrystalle. Unterwirft man solchen »Bleibaum« der Einwirkung Hellersche Lösung (in der Kälte oder in der Hitze), so zerfällt er allerdings ebenfalls, aber nur bis in die Einzelkrystalle. Diese verhalten sich ihrerseits ebenso, wie oben bei den Krystalliten geschildert. Sie reagieren chemisch in normaler Weise mit der Nitratlösung, werden aber ihrerseits nicht disglomeriert, sondern bedecken sich nur mit zahlreichen Ätzgruben.

Man kann die Undisglomerierbarkeit krystallisierten, nicht regulinischen Metalles geradezu benutzen, um regulinisches Metall vor der Disglomeration zu schützen. Überzieht man z. B. gewöhnliches Blei zum Teil mit einem feinkrystallinischen Überzug von Elektrolytblei, etwa aus angesäuerter, gelatinehaltiger Bleisilicofluorid-Lösung (nach Betts)<sup>2)</sup>, und bringt das Metall dann in Hellersche Lösung, so verfällt der nichtüberzogene Teil in gewöhnlicher Weise der Disglomeration, während der elektrolytisch verbleite Teil davor geschützt ist.

Endlich läßt die Theorie der Disglomeration vorhersehen, daß es sich hier um eine Erscheinung handelt, die nahezu allgemein verbreitet sein muß. Es müßten sich also außer dem Blei noch zahlreiche Fälle von Disglomerierbarkeit der Metalle auffinden lassen. In

<sup>1)</sup> F. Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen (2. Aufl.), S. 340 ff.

<sup>2)</sup> Siehe M. Schlötter, Galvanostegie, I. Teil, S. 200 (Knapp, Halle 1910).

der Tat habe ich nach einigem Probieren z. B. auch umgeschmolzenes Kupfer disglomerieren können. Es gelingt dies, wenn auch nicht ganz mühelos, durch Behandeln mit ammoniakalischer Persulfatlösung. Freilich gehört das Kupfer zu denjenigen Metallen, bei denen Umwandlungserscheinungen nachgewiesen sind, und es wäre darum hier der Einwand möglich, daß eine solche Umwandlungserscheinung zum mindesten an dem Zerfallsvorgange mitbeteiligt sei. Bei der weitverbreiteten Metastabilität unserer Metallwelt dürfte es auch nicht ganz leicht sein, einen in dieser Hinsicht von vornherein unverdächtigen Fall aufzufinden. Man müßte dann in jedem Einzelfalle, wie ich es beim Blei getan zu haben glaube, den Nachweis führen, daß die etwaige Polymorphie mit der Zerfallserscheinung nichts zu tun hat, letztere also eine reine Disglomerationserscheinung ist. Notwendig ist ferner aber auch, damit Disglomeration erfolgen kann, daß das Eutektikum leichter chemisch angreifbar ist, als die Krystalliten; auch hieraus ergibt sich eine gewisse Einschränkung der Zahl der möglichen Fälle. Schließlich muß man auch ein brauchbares Disglomerationsmittel finden, und das wird in vielen Fällen die schwierigste Aufgabe sein. So steht dann die Entdeckung weiterer Beispiele, die man als ideale Fälle von Disglomeration bezeichnen könnte, noch aus. Ich beabsichtige, planmäßig danach zu suchen und die Disglomeration auch messend zu verfolgen, ferner die Untersuchung auch auf nichtmetallische, regulinische Gebilde, wie erstarrte Salzschnmelzen u. dergl., auszudehnen.

#### 4. Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

Die von Heller beobachtete Umwandlung des gewöhnlichen, kompakten Bleis in eine brüchige Masse, die schließlich zu Pulver zerfällt, ist nicht die Folge der Entstehung einer neuen, allotropen Modifikation.

Es handelt sich dabei vielmehr um die Wirkung einer chemischen Reaktion zwischen dem Metall und der es umgebenden Lösung.

Diese Reaktion löst aus dem kompakten Blei vornehmlich das Eutektikum heraus und läßt die Krystalliten isoliert zurück: Disglomeration.

Nur regulinische Metalle unterliegen der Disglomeration; diese ist vermutlich eine weit verbreitete Erscheinung.

#### Nachschrift bei der Korrektur.

Nach Abschluß meiner Untersuchungen erhielt ich von Hrn. Dr. A. E. Lange, Vorstand des physikalischen Laboratoriums der Akkumulatoren-Fabrik A.-G. in Hagen, auf meine Anfrage die Mitteilung, daß er bereits im Jahre 1915 den Bleizerfall nach Heller eingehend studiert hat und dabei durchaus zu gleichen (jedoch unveröffentlichten) Ergebnissen gelangt ist, wie ich. Ich habe Gelegenheit gehabt, sein Versuchsmaterial, das insbesondere

auch schöne Beispiele für durchgreifende elektrolytische Disglomeration enthält, zu besichtigen. Auch sonst hat sich in keinem einzigen Falle auf dem gesamten, ausgedehnten Gebiete der Akkumulatorenpraxis irgend ein Anhalt für das Auftreten von Allotropie-Erscheinungen beim Blei ergeben.

#### 124. A. Thiel: Die Beantwortung der Frage nach den Entstehungsursachen des autogenen Bleibaums.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 20. März 1920.)

Bringt man in Lösungen von Bleisalzen Zink oder sonst ein Metall von höherer Lösungstension als Blei, so scheidet sich bekanntlich auf dem unedleren Metalle Blei ab, und zwar vielfach in grobkristallinischen, verästelten Wachstumsformen, für die sich die Bezeichnung Bleibaum eingebürgert hat. Dieselben Wachstumsformen zeigen sich, wie zu erwarten, auch bei der elektrolytischen Abscheidung des Bleis, ja hier mit besonderer Vorliebe (elektrolytischer Bleibaum), weshalb besondere Maßnahmen nötig werden, falls man feinkristallinische Niederschläge von mehr flächenhafter Ausbildung zu erhalten wünscht. Man kann an den Bleibäumen im einzelnen bald spießig-derbe, bald blattartig dünne Gebilde beobachten. Entscheidend für das Auftreten der einen oder der anderen Art sind die Abscheidungsbedingungen, wie die Bildungsgeschwindigkeit, Verarmungsvorgänge usw.

Keine dieser Erscheinungen kann aber als besonders auffällig oder gar befremdlich bezeichnet werden.

Dagegen tritt durchaus unerwarteterweise, wie zuerst J.-B. Senderens<sup>1)</sup> beobachtete, die Abscheidung von Blei in der charakteristischen Form des Bleibaums auch dann ein, wenn man Blei selbst in gewisse Lösungen seiner Salze bringt. Diese Tatsache ist von anderer Seite, z. B. auch von E. Cohen und W. D. Helderman<sup>2)</sup> bestätigt worden. Ich nenne diese Art von Bleibaum, die ein physikochemisches Kuriosum bildet, den autogenen Bleibaum. Schon sein Entdecker bekennt, daß er eine Erklärung für die Entstehung des autogenen Bleibaums nicht habe finden können; denn ein Versuch, hierzu die Theorie der kurz geschlossenen Ionenkonzentrationsketten heranzuziehen, wie das bei den von A. Ditte und R. Metzner<sup>3)</sup> beobachteten Metallabscheidungs-Phänomenen mit

<sup>1)</sup> Bl. [3] 11, 424 [1894].

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 89, 741 [1915].

<sup>3)</sup> C. r. 117, 691 [1893].