

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. Senderens¹⁾ 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. Helderman²⁾ 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. Metzner³⁾ beobachteten Metallabscheidungs-Phänomenen mit

¹⁾ Bl. [3] 11, 424 [1894].

²⁾ Ph. Ch. 89, 741 [1915].

³⁾ C. r. 117, 691 [1893].

vollem Erfolge geschieht, erscheint im Falle des autogenen Bleibaums aussichtslos. So galt denn dieser Fall seitdem immer als ein Paradoxon — ein peinlicher Zustand, der es begreiflich macht, daß der autogene Bleibaum in einem dunklen Winkel der physikochemischen Rumpelkammer ein höchst bescheidenes Dasein fristete. Erst Cohen und Helderman (l. c.) haben dieses Gewächs ans Tageslicht gezogen, seines mystischen Charakters entkleidet und damit wieder zu Ehren gebracht. Sie konnten mit Hilfe ihrer Allotropie-Auffassung der Bleiumwandlung nach H. Heller¹⁾ eine einleuchtende Erklärung der autogenen Bleibaumbildung geben, wonach gewöhnliches, kompaktes Blei als instabile Modifikation die Fähigkeit haben muß, aus Bleisalzlösungen bei Zimmertemperatur Blei (natürlich aber in der stabilen, allotropen Form) abzuscheiden. Denn die Stabilitätsverschiedenheit bedingt, wie man z. B. vom Falle des Zinns her weiß, auch eine gleichgerichtete Verschiedenheit des Edelgrades der Metalle, und so würde bei der autogenen Bleibaumbildung das kompakte, instabile Blei die Rolle des unedleren Metalles spielen und mithin grundsätzlich analog dem Zink oder anderen unedleren Metallen wirken.

Nun ist aber, wie ich durch eingehende Untersuchungen nachgewiesen zu haben glaube²⁾, die Allotropieauffassung des Bleizerfalles nach Heller unhaltbar. Es bliebe aber immerhin noch die Erklärung übrig, daß die nach E. Jänecke³⁾ vorhandene Umwandlungsmöglichkeit des Bleis sich im Sinne der Auffassung von Cohen und Heldermann wenigstens in der Entstehung des autogenen Bleibaums zu erkennen gäbe, wengleich die Beschränkung dieses Phänomens auf eine bestimmte Art von Bleisalzlösungen, wovon noch die Rede sein wird, auch diese Erklärung nicht sehr plausibel erscheinen läßt.

Zur Entscheidung dieser Frage war eine kristallographische Prüfung des autogenen Bleibaums und des Bleibaumes überhaupt unerlässlich. Diese hat auf meine Bitte mein hiesiger Kollege, Hr. Prof. Dr. O. Weigel, Direktor des Mineralogischen Instituts, ausgeführt.

Die Ergebnisse seiner Untersuchung waren nicht nur bestimmend für den Gang meiner Arbeiten betreffend die Bleibaumfrage, sondern lieferten auch für die Prüfung der Allotropie-Auffassung des Bleizerfalles nach Heller, die den Ausgangspunkt der ganzen Untersuchungsreihe bildete, ungemein wertvolle Richtlinien. Es sei mir

¹⁾ Ph. Ch. 89, 761 [1915].

²⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung (Nr. 123).

³⁾ Ph. Ch. 90, 313 [1915].

daher gestattet, Hrn. Kollegen Weigel auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank für seine überaus wertvolle, freundliche Hilfe abzustatten.

Der autogene Bleibaum erscheint in Wachstumsformen von, äußerlich betrachtet, sehr verschiedenartigem Gepräge. Knollige und wärzchenartige Jugendstadien, spießige und endlich ausgesprochen blattartige Formen der späteren Entwicklung lassen sich beobachten. Alle diese Wachstumsformen erscheinen nun aber nach Weigel nicht nur unter sich krystallographisch identisch, sondern identisch auch mit den äußerlich verschiedenen Wachstumsformen des elektrolytischen Bleibaums und endlich identisch mit denjenigen des aus dem Schmelzflusse beim Erstarren krystallisierenden Bleis. Überall handelt es sich augenscheinlich um Krystallbildungen des regulären Systems und zwar um Kombinationen von Oktaeder und Würfel.

Dieses Ergebnis besagt also, daß der allotrope Bleibaum nichts Anderes ist als ganz gewöhnliches Blei, d. h. dieselbe Modifikation, aus der auch das kompakte Metall besteht. Das ist ein Resultat von verblüffender Einfachheit; gleichzeitig wird damit die Allotropieauffassung auch für die autogene Bleibaumbildung endgültig abgetan.

Durch dieses Ergebnis war nun aber die allgemeine Lage um nichts befriedigender geworden, im Gegenteil: ich befand mich wieder genau an derselben Stelle, wo schon Senderens mit seinen Erklärungsversuchen gescheitert war, und der autogene Bleibaum schien wieder ein Paradoxon werden bzw. weiter bleiben zu sollen. Zur Lösung des Rätsels trug merkwürdigerweise ein neues Paradoxon bei.

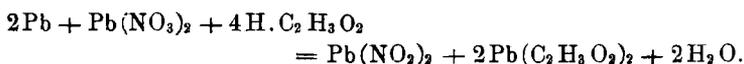
Ich habe beobachtet, daß der autogene Bleibaum je nach der Art der benutzten Bleisalzlösung merkwürdige Verschiedenheiten des Bildungsortes zeigt. Unter Hellerscher Lösung¹⁾ kommt es nach meiner Erfahrung nur relativ selten zur Bleibaumbildung; in 50 von mir untersuchten Fällen beobachtete ich ihn nur zweimal.

Dagegen ist er eine geradezu regelmäßige Begleiterscheinung der Einwirkung angesäuerter Lösungen von reinem Bleinitrat auf kompaktes Blei. Mithin scheint unter Hellerscher Lösung nur geringe, unter reiner Bleinitratlösung aber sehr ausgesprochene Neigung zu autogener Bleibaumbildung vorhanden zu sein.

Nun trat aber merkwürdigerweise der autogene Bleibaum an den aufrecht stehenden Bleistücken (von 4—5 cm Länge) unter Hellerscher Lösung nur am oberen Rande und nur in wenigen Exemplaren, unter reinen Nitratlösungen aber anscheinend wahllos an

¹⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung.

den verschiedensten Stellen in größerer Zahl auf. Diese einerseits singuläre, andererseits ubiquitäre Lokalisation des autogenen Bleibaumes schien zunächst schwer verständlich. Paradox aber mußte auf alle Fälle das Erscheinen des (hier stets ausgesprochen blattförmig ausgebildeten) Bleibaums gerade am oberen Ende der Bleistreifen erscheinen. Daß es in Hellerscher Lösung überhaupt zur autogenen Bleibaumbildung kommen kann, ließ sich allerdings verstehen auf Grund der Beobachtung, daß im Verlaufe der chemischen Reaktion zwischen Lösung und Metall¹⁾ Konzentrationsdifferenzen in der Lösung entstehen. Die genannte Reaktion läßt sich wohl im wesentlichen in die Formel fassen:



Man erkennt ganz deutlich, daß im Verlaufe der Einwirkung sich die verbrauchte, gelb gefärbte Lösung zu Boden senkt. Daß sie spezifisch schwerer ist als vor der Reaktion, ist bei der bedeutenden Zunahme der Bleisalz-Konzentration selbstverständlich. Die gelbe Lösung, deren Menge allmählich zunimmt, bleibt denn auch zunächst ziemlich scharf von der nur schwach gelblich gefärbten übrigen Lösung getrennt; bei leichtem Schütteln zeigen sich Konzentrationschlieren. Allmählich tritt durch Diffusion und weitere Reaktion durchgreifende Vermischung ein. Die Entstehung des singulär lokalisierten Bleibaums fällt in die Frühstadien der Reaktion zwischen Lösung und Metall. Was hier paradox erscheint, ist die Tatsache, daß sich der autogene Bleibaum gerade unter der noch wenig verbrauchten, also verdünnteren Hellerschen Lösung bildet, während man doch im Sinne der Theorie kurzgeschlossener Konzentrationsketten, entsprechend den Versuchen von Ditte und Metzner (siehe oben), seine Entstehung an der Stelle größter Bleisalz-Konzentration, hier also am unteren Ende der Bleistreifen, erwarten sollte. Dieser vermeintliche Widerspruch ließ sich jedoch in sehr einfacher Weise beseitigen. Bekanntlich kommt es bei Konzentrationsketten dieser Art nicht auf Salzkonzentrationen an sich an, sondern auf Ionenkonzentrationen, und diese können, wie sich auch in unserem Falle zeigte, sehr wohl in entgegengesetztem Sinne verschieden sein wie die Salzkonzentrationen. Zur Klärung des Sachverhaltes wurden galvanische Ketten vom allgemeinen Schema Blei/Bleisalzlösung A/Kaliumnitratlösung, gesättigt/Bleisalzlösung B/Blei untersucht. Die gemessenen elektromotorischen Kräfte sind in der nachfolgenden kleinen Tabelle zusammengestellt. Als Bleisalzlösung A diente überall molare

¹⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung.

Bleiperchloratlösung, als Elektrodenmaterial technisches Weichblei in Blechform. Der Sinn der EK war überall der, daß die Elektrode in Lösung A positiver Pol der Kette, also Niederschlags Elektrode, war.

Lösung B	EK (Volt)
Bleinitrat, molar	0.026
Bleiacetat, molar	0.063
Hellersche Lösung, frisch	0.051
Hellersche Lösung, vollkommen verbraucht ¹⁾	0.061

>Diff.: 0.010

Aus vorstehender Tabelle ist zunächst zu entnehmen, daß Bleiperchlorat bei gleicher Molarität beträchtlich stärker ionisiert ist als Bleinitrat²⁾, dieses aber — was übrigens schon bekannt war — wiederum viel stärker als Bleiacetat. Ferner ist, was uns hier am meisten interessiert, die Konzentration des Bleiions in frischer Hellerscher Lösung merklich höher als in verbrauchter, obwohl letztere nicht nur 1-molar, sondern 1.4-molar ist. Es rührt das natürlich daher, daß das Bleinitrat ein so viel stärkerer Elektrolyt ist als Bleiacetat und auch als Bleinitrit. Ja, letzteres ist nach vorläufigen Versuchen wahrscheinlich ein noch schwächerer Elektrolyt als Bleiacetat³⁾. Damit ist aber die Bildung des autogenen Bleibaums unter Hellerscher Lösung am oberen Ende der Bleistreifen vollkommen aufgeklärt und in Übereinstimmung mit der Theorie der kurzgeschlossenen Ionenkonzentrationsketten befunden worden.

Gleichzeitig wird verständlich, daß unter Hellerscher Lösung augenscheinlich eine viel geringere Neigung zur Bildung autogener Bleibäume herrscht, als unter angesäuerten Lösungen von reinem Bleinitrat. Das Maß dieser »Neigung« ist ja die im Maximum verfügbare EK der sich bildenden Ionenkonzentrationsketten. Wie aus der Tabelle ersichtlich, stehen unter Hellerscher Lösung günstigstenfalls 10 Millivolt zur Verfügung, unter reiner Bleinitratlösung von gleicher Molarität aber, wie eine kleine Überschlagsrechnung ergibt, mit der Menge und Art der zugefügten Säure veränderliche Spannungen, nach vorläufiger Schätzung im günstigsten Falle etwa 40 Millivolt (vielleicht aber noch mehr). Damit ist auch diese Differenz erklärt.

Es bleibt noch übrig die Erklärung des ubiquitären Charakters der autogenen Bleibaumbildung unter reinen Nitratlösungen. Man könnte zunächst daran denken, daß hier eben vielfach an verschiedenen Stellen der Bleioberfläche Ionenkonzentrationsdifferenzen von aus-

¹⁾ Aus Bleiacetat und Bleinitrit künstlich hergestellt.

²⁾ Wegen der Bedeutung dieser Feststellung vergl. die voranstehende Mitteilung.

³⁾ Die genauere Untersuchung des nitratfreien Bleinitrits, das bisher kaum jemals bearbeitet worden sein dürfte, ist beabsichtigt.

reichendem Betrage wahllos entstehen und so die Vorbedingungen für die autogene Bleibaumbildung liefern. Eine solche Annahme wäre recht unwahrscheinlich, weil die einmal gebildeten Bleibaumkeime eine sehr ausgesprochene Befähigung zu weiterem Wachstum zeigen und vielfach sogar beträchtliche Größe erreichen. Eine andere Möglichkeit der Erklärung wäre die der Annahme einzelner Stellen unedleren Charakters in der Oberfläche des kompakten Metalls.

Auch dieser Erklärungsversuch, der wegen des in unserem Falle nachgewiesenen Eisengehaltes des Bleis an sich zulässig erscheint, muß abgelehnt werden, weil meine Versuche, übrigens in Übereinstimmung mit denen von Senderens¹⁾, gezeigt haben, daß die autogene Bleibaumbildung nur unter nitrathaltigen Lösungen eintritt²⁾.

Entscheidende Bedeutung messe ich der Feststellung bei, daß auch unter Nitratlösungen, die durch einen kräftigen Luftstrom dauernd gerührt wurden, Ansätze zu autogener Bleibaumbildung auftraten; jedoch fielen diese Keimanlagen hier sehr rasch der Zerstörung anheim, weil unter diesen Umständen die ganze natürliche Oberfläche des Bleis besonders schnell zugrundeging. Daß derartige Ansätze aber überhaupt entstehen konnten, ist ein schlagender Beweis dafür, daß die Ursache ihrer Entstehung nicht allein an der Oberfläche des kompakten Bleis zu suchen ist. Die Erklärung ergibt sich ganz zwanglos aus meiner Theorie der Disglomeration³⁾. Wenn die nitrathaltige Lösung in die Räume zwischen den einzelnen Krystalliten eindringt, müssen lokale Ionenkonzentrationsketten entstehen. Denn das Nitrat der Flüssigkeitseinschlüsse im zerfressenen Metall wird rasch verbraucht ohne die Möglichkeit eines ergiebigen Austausches gegen die noch weniger verbrauchte Lösung in der äußeren Umgebung des Metalls, und so wird denn eine eigenartige Form von kurzgeschlossenen Ionenkonzentrationsketten entstehen, die sich folgendermaßen schematisch darstellen läßt:



¹⁾ Bl. [3] 11, 424 [1894].

²⁾ Bei Versuchen mit Bleiperchlorat bei 100° wurden allerdings Erscheinungen beobachtet, die ein ähnliches Phänomen vortäuschen können. Nach meiner Meinung handelt es sich dabei aber um die Folge ungleichförmiger Erwärmung, d. h. um eine besondere Form des Ludwig-Soretischen Phänomens. Diese Angelegenheit wird noch verfolgt.

³⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung.

Daß die dergestalt zu erklärende ubiquitäre Bleibaumbildung nicht auch unter Hellerscher Lösung beobachtet worden ist, läßt sich verstehen. Denn hier ist eben die »Neigung« dazu an sich viel geringer, und so werden denn gelegentlich vielleicht vorhandene, wenig ins Auge fallende Ansätze durch das ihnen verderbliche Endstadium der Disglomeration überholt.

Man kann sich durch den Versuch leicht davon überzeugen, daß sich Bleibäume in der kurzgeschlossenen Kette

Hellersche Lösung, frisch | Bleistange | Hellersche Lösung, verbraucht
 nur mühsam, in der Kette

Bleinitrat a molar	Bleistange	Bleinitrat a molar
-----------------------	------------	-----------------------

aber mit großer Leichtigkeit bilden, wenn man eine Bleistange je zur Hälfte mit den genannten Lösungen umgibt (in einem starkwandigen Reagenzrohre), wobei zur mechanischen Trennung der Flüssigkeiten ein kräftig zusammengedrückter Wattebausch dienen kann.

Eine Prüfung der hier entwickelten Disglomerationstheorie der ubiquitären Bleibaumbildung wäre in der Weise möglich, daß man nicht disglomerierbares Blei (am besten also einen einheitlichen Krystall) Versuchsbedingungen aussetzt, die der ubiquitären Bleibaumbildung erfahrungsgemäß günstig sind. Unter diesen Umständen müßte das Phänomen stets ausbleiben. Diese Prüfung wird erfolgen, sobald geeignetes Versuchsmaterial zur Verfügung steht.

Völlig klar ist nun aber auch, warum die autogene Bleibaumbildung auf nitrathaltige Lösungen (oder analoge Fälle) beschränkt ist: nur hier bilden sich in ursprünglich homogener Lösung und bei Temperaturkonstanz automatisch diejenigen Konzentrationsdifferenzen aus, welche zur autogenen Entstehung des Bleibaums unerläßlich sind.

Damit dürfte die »Bleibaum-Frage« restlos gelöst sein.

Zusammenfassung.

1. Die »autogene« Bildung des Bleibaums ist kein Paradoxon, sondern findet ihre Erklärung im Sinne der Theorie kurzgeschlossener Lokalelemente.
2. Diese sind aber nicht Umwandlungselemente vom Zinntypus, sondern Ionenkonzentrationsketten.
3. Nur in nitrathaltigen Lösungen (oder in analogen Fällen) können die erforderlichen Differenzen der Bleiionen-Konzentration automatisch entstehen.
4. Die ubiquitäre Bleibaumbildung erfolgt nur im Anschluß an die vorbereitende Wirkung der Disglomeration.