

umkrystallisiert; er bildet Rosetten glänzender Nadeln, schmilzt bei 173—174<sup>0</sup> und ist fast unlöslich in Wasser und kaltem Äther, ziemlich leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Fehlingsche Lösung reduziert er nicht.

0.0871 g Sbst.: 0.2076 g CO<sub>2</sub>, 0.0412 g H<sub>2</sub>O. — 0.0706 g Sbst.: 8.3 ccm N (18°, 755 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 65.18, H 5.47, N 7.76.

Gef. „ 65.00, „ 5.29, „ 7.91.

Zur Bereitung des Phenyl-hydrazons wurden 4 g des Keto-esters in möglichst wenig Eisessig gelöst und mit 1 g Phenyl-hydrazin einige Minuten erwärmt. Auf raschen Zusatz von wenig Wasser fiel das gebildete Hydrazon als gelber pulveriger Niederschlag aus, der abfiltriert und aus wenig absol. Alkohol umkrystallisiert wurde; aus diesem Lösungsmittel krystallisiert es in kleinen, schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmp. 221—222<sup>0</sup>; es ist unlöslich in Wasser, mäßig schwer löslich in absol. Alkohol.

0.0319 g Sbst.: 0.0794 g CO<sub>2</sub>, 0.0161 g H<sub>2</sub>O. — 0.0732 g Sbst.: 7.6 ccm N (18°, 751 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 68.08, H 5.71, N 12.22.

Gef. „ 67.89, „ 5.64, „ 12.03.

### 307. A. Thiel: Weiteres über Disglomeration und autogene Bleibaum-Bildung.

[Aus d. Physikalisch-chemischen Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 1. September 1921.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich über den Zerfall regulinischer Metalle in Einzelkrystalliten unter der Einwirkung geeigneter Reagenzien berichtet und durch diesen von mir Disglomeration genannten Vorgang die früher auf vermeintliche Allotropie zurückgeführten Veränderungen erklären können, welche Blei unter nitrathaltigen Lösungen erleidet. Außer am Blei konnte die Disglomeration auch am Kupfer beobachtet werden, und es wurde damals als wahrscheinlich bezeichnet, daß im Grunde jedes regulinische Metall zu der genannten Veränderung befähigt ist, wenn nur ein geeignetes Angriffsmittel zur Verfügung steht.

Neuerdings habe ich nun im Zinn ein weiteres Beispiel für Disglomeration gefunden. Eine Lösung von Zinnchlorür hatte während der Kriegsjahre in Berührung mit einigen Stangen Zinn (aus reinsten Handelsware gegossen) in lose verstöpselter Flasche gestanden. Es hatten sich durch Luft-Oxydation größere Mengen

<sup>1)</sup> B. 53, 1052 [1920].

Ziinsäure gebildet, und das Metall erwies sich als stark korrodiert und zu einem beträchtlichen Teile gelöst. Die Auflockerung des regulinischen Gefüges bot genau dasselbe Bild, wie es vom Blei her bekannt ist, und am Boden fand sich reichlich Disglomerat in Form der charakteristischen zackigen Brocken. In diesem Falle ist ja an sich der Gedanke an eine Mitwirkung der wohlbekannten Allotropie des Metalls von vornherein nicht von der Hand zu weisen. Doch spricht die thermische Vorgeschichte des Phänomens gegen die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von grauem Zinn, und die genaue Betrachtung des groben Metallpulvers läßt vollends keinen Zweifel, daß es sich hier einfach um Krystalliten von weißem, tetragonalem Zinn handelt, die aus dem aufgelockerten Gefüge des regulinischen Metalls herausgefallen sind.

Besonderes Interesse beanspruchte die Frage, wie sich einheitliche Krystalle oder Krystalliten von Blei bei der Einwirkung disglomerierender Agenzien verhalten. Disglomeration ist hier selbstverständlich nicht zu erwarten, vielmehr eine zwar nicht gleichförmige, aber doch ohne Zerbröckelung verlaufende Auflösung. Das zu Versuchen in dieser Richtung benutzte Material verdanke ich der Akkumulatoren-Fabrik A.-G. in Hagen, die freundlicherweise auf meine Bitte durch geeignete thermische Behandlung besonders große Krystalliten von Blei züchtete (bis zu mehreren Zentimetern Länge und Dicke). Ich sage der genannten Firma auch an dieser Stelle für ihr förderndes Interesse besten Dank.

Stücke von diesen Krystalliten wurden bei Zimmertemperatur mit Hellerscher Lösung behandelt und reagierten schon nach kurzer Zeit deutlich unter Gelbfärbung der Lösung mit dem Bleinitrat. Nach einer Einwirkungsdauer von mehreren Wochen erwies sich die Oberfläche des Metalls als stark korrodiert, zeigte aber, wie erwartet, keine Spur von Disglomeration, d. h. also kein Hervortreten von Krystallitengrenzen in Gestalt tiefer Risse. Dagegen fand sich auch hier am Boden eine erhebliche Menge Metallpulver vor, und weitere Mengen davon ließen sich bei leichtem Schaben von der zerfressenen Oberfläche abkratzen. Es mußte zunächst unverständlich scheinen, wie das anfangs auftretende normale Bild der Korrosion einheitlicher Krystallflächen (Ausbildung von Ätzgruben in regelmäßiger Anordnung) in dieser merkwürdigen Weise ausarten konnte.

Die Erklärung für diese neuartige Zerfallserscheinung ergab sich im Zusammenhange mit Versuchen über das Verhalten einheitlicher Krystalliten hinsichtlich der ubiquitären Bil-

dung von autogenem Bleibaum. Auf Grund meiner früheren Untersuchungen über die autogene Bleibaum-Bildung<sup>1)</sup> hatte ich angenommen, daß Vorbedingung für die ubiquitäre Entstehung des Bleibaums die Disglomeration sei, diese Form der Bleibaumbildung also nur auf regulinischem Blei auftreten könne. Wider alles Erwarten zeigten nun aber auch Stücke der oben erwähnten großen Krystalliten unter einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Bleinitrat die schönste Bleibaum-Bildung an wahllos über die ganze Oberfläche verstreuten Stellen. Damit ist erwiesen, daß Disglomeration keine unerläßliche Vorbedingung für das in Rede stehende Phänomen ist. Andererseits muß, wenn diese Form der Bleibaum-Bildung verständlich sein soll, auch am einheitlichen Bleikrystall die Möglichkeit zur Ausbildung kurzgeschlossener Ionenkonzentrationsketten gegeben sein (vgl. die Erklärung des Vorganges in der oben zitierten früheren Mitteilung). Die Lösung des scheinbaren Widerspruchs ergab sich durch die Beobachtung, daß die Bleibaum-Bildung immer erst dann einsetzte, wenn sich die Oberfläche des Metalls mit einer weißlichen Haut basischer Salze zu überziehen begann.

Ein solcher Überzug ist geeignet, das darunter liegende Metall gegen das Herantreten von gelöstem Bleisalz durch Konvektion vollkommen zu schützen und auch das Herandiffundieren von Bleiionen beträchtlich zu erschweren. So wird denn unter der Salzhaut die Lösung bald im wesentlichen nur Bleinitrit enthalten und mithin bleiionen-arm sein, während die äußere Lösung noch Bleinitrat und damit eine bedeutend höhere Bleiionen-Konzentration aufweisen wird. Bildet sich nun an einer noch nicht oder zufällig besonders dünn bedeckten Stelle der Metalloberfläche unter der Wirkung des Gefälles der Bleiionen-Konzentration ein Bleibaum-Ansatz, so wird dieser auch die Möglichkeit zu weiterem Wachstum finden. Denn selbst durch die dickeren Stellen der Salzhaut findet augenscheinlich noch, wenn auch in stark beschränktem Umfange, Diffusion statt, welche ja Vorbedingung für die Stromleitung in der so gebildeten kurzgeschlossenen Konzentrationskette ist. Hierauf läßt die fortschreitende Verdickung der Salzhaut infolge weiterer Reaktion auch des bedeckten Metalls mit der umgebenden Lösung schließen.

Die so gebildeten Bleibäume brauchen nur mit ganz feinen Wurzeln der metallischen Unterlage aufzusitzen und scheinen in der Tat am Grunde sehr zerbrechlich zu sein; denn bei dem Ver-

<sup>1)</sup> B. 53, 1066 [1920].

suche, das Metall und seine Oberflächengebilde von der Salzhaut durch Behandlung mit verd. Säure zu befreien, werden die Bleibäume fast regelmäßig durch die sich ansetzenden Gasblasen von der Unterlage losgerissen. Dagegen gelingt die Reinigung befriedigend durch Behandlung mit Alkalilauge.

Die Bedeckung des Metalls mit einem Überzuge basischer Salze liefert nun weiterhin auch die Erklärung für die merkwürdige Form der Korrosion der Krystalliten. Sie kommt vermutlich in der Weise zustande, daß die zwischen den Ätzgruben stehenden Leisten durch Kappen aus basischem Salz vor der gleichmäßigen Abtragung durch chemischen Angriff geschützt werden. So entstehen säulenförmige Metallreste, die später im Grunde von der Seite her angegriffen werden, abfallen und so das oben erwähnte feine Metallpulver liefern.

So erscheint denn die Mitwirkung der Salzhaut als wesentlicher Faktor beim Zustandekommen der besonderen Form des Angriffs, den einheitliche Bleikrystalliten durch geeignete Reagenzien erfahren, und bei der zunächst unerwarteten ubiquitären Bleibaum-Bildung an demselben Material. Daß die Salzhaut die letztgenannte Erscheinung auch beim regulinischen Blei bedingen kann (obwohl hier auch die Bildung von Rissen durch die Disglomeration — nach der früheren Auffassung — wirksam sein kann), liegt auf der Hand.

---

### 308. Ernst Mohr: Über die Genauigkeit der Dumasschen Bestimmungsmethode des Stickstoff-Gehaltes sehr stickstoffreicher Verbindungen.

(Eingegangen am 5. September 1921.)

Bei den folgenden Betrachtungen, die durch die immer mehr zunehmende Anzahl sehr stickstoff-reicher Verbindungen veranlaßt wurden, sollen nur diejenigen Fehler und ihr Einfluß auf das Resultat der Stickstoff-Bestimmungen in Betracht gezogen werden, die bei der Substanzwägung, bei der Ablesung des Stickstoff-Volumens, der Temperatur und des Luftdruckes gemacht werden. Im allgemeinen werden die Wägungen auf 0.1 mg genau ausgeführt. Das Volumen bestimmt man meist auf 0.1 oder 0.05 ccm genau, Temperatur und Druck auf ganze Celsius-Grade bzw. Millimeter Quecksilbersäule. Diese Genauigkeit genügt zwar bei Substanzen, deren Stickstoff-Gehalt 20 oder 25% nicht allzusehr übersteigt, bei wesentlich stickstoff-reicheren Verbindungen aber nicht. Da diesem Punkt, wie es scheint,