

Zur Kenntnis der Vorgänge an der Kathode bei der elektrolytischen Nickel-Abscheidung

Doctoral Thesis

Author(s):

Oesterle, Kurt M.

Publication date:

1928

Permanent link:

<https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000103350>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Zur Kenntnis der Vorgänge an der Kathode bei der elektrolytischen Nickel- Abscheidung

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

№ 539 Promotionsarbeit

vorgelegt von

KURT M. OESTERLE, dipl. ing.
aus Bern



Ser.

Kat.

Referent: Herr Prof. Dr. E. Baur

Korreferent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

Vorliegende Arbeit wurde im Anorganischen Institut der
Universität Bern auf Veranlassung von

Herrn Prof. Dr. V. Kohlschütter
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für das stete In-
teresse und die wohlwollende Unterstützung meinen besten
Dank aus.

Auch den Herren Prof. Dr. E. Baur und
Prof. Dr. W. D. Treadwell

danke ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse.

INHALT.

	Seite
EINLEITUNG	1
Theorien der elektrolyt. Metallabscheidung	2
Aten-Boerlage, Lehmann	2
Blum-Rawdon, (Glasstone)	4
Volmer, Kohlschütter, Isgarischew	6
Ingersoll's unmagn. Ni-Filme	9
I. DIE DISPERSE ELEKTROLYT. ABSCHIEDUNG DES Ni	10
Ursachen disperser Metall-Niederschläge:	
Dispersionsmittel: Aten-Boerlage	11
Kohlschütter, Vuilleumier, Stäger	12
Schödl, Jakober (<i>H-Haut</i>)	
Foerster (<i>Ni-hydroxyd</i>)	
Abscheidungspotentiale (Gegenpotentiale)	13
Blum-Rawdon	
Hydride	13
Störung der Kristallgitter durch H	13
Clark-Frölich	
Modifikationen des Ni	14
Jonenadsorptionstheorie von Isgarischew	15
II. UNTERSUCHUNG DER ELEKTROLYT. NIEDERSCHLÄGE	16
1. Potentialbestimmungen (Gasketten-Apparatur)	18
2. Kontraktometrische Versuche	20
3. Magn. Vergleichsmessungen	21
Theorien d. Paramagnetismus	22
Theorien d. Ferromagnetismus	24
Theorie des (Pendel-)Magnetometers	27
III. VERSUCHE	42
Definition des Glanz-Ni und Krist-Ni	43
Disposition der Besprechung der Versuche	43
1. <i>Form und Material der Kathode</i>	44
Einfluss der Wasserstoff-Überspannung der Kathode	45
2. <i>Form und Material der Anode</i>	50
3. <i>Der Elektrolyt</i>	51
a) Allg. Versuchsbedingungen	52
b) Der Abscheidungs Vorgang in wässriger NiCl ₂ -Lösung und dessen Beeinflussung durch Zusätze und Verunreinigungen	54
Pufferlösungen	54
1. Erscheinungen	
a) Abscheidung aus reiner gepufferter NiCl ₂ -Lösung	56
b) Abscheidung aus schutzkolloidhaltiger (Gelatine-)Lösung	57
c) Abscheidung aus NH ₄ Cl-haltiger Lösung	60
Sonderstellung der Glanz-Ni-Bildung	62

IV

2. Deutung der Erscheinungen	62
1. Dispersionsmittel der dispersen Glanz-Ni-Niederschläge	62
Bedeutung des Ni-hydroxydes; (Wanderungssinn) Wirkung an Kathoden	63
2. Wirkung der Schutzkolloide, Wirkung an der Kathode, Wanderungssinn	64
3. Wirkung der NH_4Cl -Zusätze	66
Komplexbildungen, Ionen-hydratation, kontraktometr. Versuche	67
4. Wirkung der H_3BO_3 -Zusätze	70
5. Die Jakoberschen, fremdstoffhaltigen (?) Lösungen	70
6. Einfluss von Elektrolytverunreinigungen (Fe-haltige Anoden)	74
4. Der Einfluss der Stromdichte	76
5. Der Einfluss der Abscheidungstemperatur	78
6. Das Verhalten der Niederschläge bei mech. Beanspruchungen, verschiedener Schichtdicke, erhöhter Temperatur und in starken, magn. Feldern	81
Reihenfolge der elektrolyt. hergestellten Ni-Filme, geordnet nach (wahrscheinlicher) Teilchengrösse	82
1. Mech. Beanspruchung der Niederschläge	83
2. Einfluss der Schichtdicke	85
Umwandlung (Kontrakt.) des Dispersionsmittels	
3. Kritische Schichtdicken	89
Unstetigkeitsgrenzen	90
4. Unmagnetische, elektrolyt. hergestellte Ni-Filme?	91
5. Eigenschaftsänderungen der Niederschläge:	
a) durch Magnetisierung	92
b) durch Erhitzen in N_2 , H_2 und O_2	92
6. Einwirkung von Säuren	94
IV. ZUSAMMENFASSUNG	96

EINLEITUNG.

Das Studium der elektrochemischen Erscheinungen gewährt uns in vielen Fällen Einblicke in das komplexe Wesen chemischer Umsetzungen, in die energetischen Beziehungen chemischer Vorgänge und Zustände, wie sie nur wenig andere Untersuchungsmethoden zu geben vermögen.

Wenn einerseits der grosse Vorzug der elektrochemischen Umsetzungen darin besteht, unter gewissen Bedingungen besonders klar die Beziehungen zwischen Energiegrössen und ihren Wirkungen hervortreten zu lassen, so ist es andererseits wiederum das Charakteristikum dieser Vorgänge, dass der ideale, theoretische Hauptvorgang in den meisten Fällen durch eine Fülle von Nebenerscheinungen verschleiert wird. Die elektrochemische Praxis in Zusammenarbeit mit der theoretischen Forschung hat jedoch insbesondere diese „verschleiernenden“ Neben- oder *Deckvorgänge*¹ der willkürlichen Beeinflussung zugänglich gemacht und regelt mit ihnen die Form und die Eigenschaften des Abscheidungsproduktes.

Damit erwächst den elektrochemischen Studien ein doppeltes Ziel:

Einerseits die Herausarbeitung der formbestimmenden Gesetzmässigkeiten der Deckvorgänge,

andererseits die Unterscheidung von Haupt- und Deckvorgang, die Isolierung der Nebenvorgänge.

Der Erreichung namentlich dieses zweiten Zieles stehen grosse Schwierigkeiten entgegen, und es wird noch eines grossen Erfahrungsmateriales bedürfen, um entscheiden zu können, welcher Vorgangskomplex als Hauptvorgang der elektrochemischen Abscheidung bezeichnet werden darf, und welche andern Vor-

¹ Deckvorgänge: im Sinne des „verdeckens“, d. h. der eigentliche Vorgang wird durch sie der Beobachtung entzogen.

gänge als Deckvorgänge zu betrachten und von ihm fernzuhalten sind als solche, die erst sekundär durch den ursprünglichen Prozess oder durch „Verunreinigungen“ des Elektrolyten erzeugt werden. Die Aufgabe der Elektrochemie muss es sein, den Knäuel der ineinander verflochtenen Deckvorgänge auseinander zu legen und diese selbst soweit wie möglich vom Hauptvorgang zu isolieren. Erst nach dieser Vorarbeit darf man erwarten, dass es den mathematisch-physikalischen Methoden gelingen wird, die Vorstellung über den Mechanismus der Ionenentladung, der Überführung der Ionen in das Atom und das Kristallgitter sicher zu stellen.

1. Das Wesen der elektrochemischen Metallabscheidung als ausgeprägt topochemischer Vorgang² bedingt, dass kleinste Veränderungen im Wirkungsgebiet der elektrolytischen Zelle die grössten Folgen für den Verlauf des Abscheidungs Vorganges und die Eigenschaften seiner Erzeugnisse haben können. Es besteht die Möglichkeit einer Unsumme von Nebenbedingungen und daraus sich entwickelnder Nebenreaktionen oder Deckvorgänge.

Je nach der Art jener Deckvorgänge, welche die speziellen elektrochemischen Experimente zur Erklärung des Ionenentladungsvorganges begleiteten, erhielten auch die daraus resultierenden Theorien ihr verschiedenes Gepräge. Die meisten Arbeiten, namentlich aber die ersten, welche sich mit der Form des Abscheidungsproduktes, z. B. des metallischen Niederschlages, als Funktion der Abscheidungsbedingungen befassten, gingen direkt von einer festen Grundvorstellung von dem Mechanismus des Überganges

Metall-Ion \longrightarrow Metall-Atom im Metallkristall

aus und suchten mit ihr soweit wie möglich die Wirkungen der gewählten Versuchsbedingungen zu erklären.

*Aten und Boerlage*³ und früher schon *O. Lehmann*⁴ betrachten die elektrochemische Metallabscheidung als zusam-

² V. Kohlschütter, Zeitschr. Elektrochem. 33, 272 (1927).

³ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 39, 720 (1920).

⁴ Zeitschr. Kristallogr. 17, 274 (1889).

mengesetzt aus 2 Einzelprozessen: Der Entladung der Ionen zu neutralen Atomen in unmittelbarer Nähe der Kathode, und der Kristallbildung der Metallkristalliten aus dieser an neutralen Metallatomen übersättigten Lösung⁵. Damit führen sie die Metallabscheidung auf einen gewöhnlichen Kristallisationsvorgang zurück. Die mannigfaltigsten Erscheinungen lassen sich dadurch leicht erklären, da alle Faktoren, welche dort berücksichtigt werden müssen, — d. h. alle die die Keimzahl und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit bestimmenden Grössen, wie Übersättigung, Temperatur und Lösungsgenossen —, auch hier von Einfluss sind. Die form- und potentialbestimmenden Einflüsse werden den Eigenschaften und dem Zustande des Elektrolyten bzw. der „übersättigten Lösung in unmittelbarer Nähe der Kathode“ zugeschrieben, und nur soweit von den Kristalleigenschaften abhängig gemacht, als diese die Konzentration der „übersättigten“ Lösung bestimmen. Der zumeist antibate Gang von Abscheidungspotential und Metallkorngrösse wird damit erklärt, das Potential selbst jedoch in das Gebiet der Konzentrationspolarisation verlegt.

Um einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen der Formbildung des Niederschlages und dem Abscheidungspotential zu erhalten, betrachten daher *Blum* und *Rawdon*⁶ die Entladung der Metallionen und die Kristallbildung als einen und denselben Vorgang. Das Ion wird nach ihrer Ansicht auf der Elektrodenoberfläche unter dem Einfluss der Gitterkräfte des Unterlagematerials entladen. Die Gitterkräfte sind für den elektrolytischen Lösungsdruck, das Gegenpotential, mitbestimmend, das seinerseits dafür sorgt, dass die Entladung stets nach den Stellen seines kleinsten Wertes verschoben wird. Scheiden sich die Metallatome dabei unabhängig von schon vorgebildeten Atomen ab, so tritt Keimbildung ein, im andern Fall wachsen sich die schon vorgebildeten Keime unter Anlagerung des zur Abscheidung gelangenden Metalles zu grossen Kristallindividuen

⁵ Vgl. auch W. Pfannhauser: Die Galvanoplastik (1904); Marc, Zeitschr. Elektrochem. 19, 431 (1913).

⁶ Trans. Amer. electrochem. Soc. 44, 390 (1923).

aus. Alle jenen Mittel, welche das Gegenpotential erhöhen, und zwar soweit, dass die differenzierenden Wirkungen der Unterlage nicht mehr zur Geltung kommen, mit andern Worten alle polarisationserhöhenden Umstände werden die Keimbildung unterstützen und die Entstehung feinteiliger Niederschläge fördern.

Ausgehend von diesen Anschauungen entwickeln *Blum* und *Rawdon* eine „genetische Klassifikation“ der typischen Strukturen elektrolytischer Niederschläge, die wohl einen ersten Überblick über die zu erwartenden Niederschlagsformen an Hand der Potentialverhältnisse vermittelt, jedoch oft nicht gestattet, die Abscheidungsformen in ihrer Abhängigkeit von den „äussern Faktoren“, den gegebenen Versuchsbedingungen vorauszu- sehen. Immerhin sprechen die Strom-Spannungskurven mehr für die Ansicht von *Blum* und *Rawdon*, — wie für diejenige von *Lehmann*, *Aten*, *Boerlage* —, d. h. für eine ungestufte Vorgangsfolge, mit andern Worten für eine enge Verknüpfung der Ionenentladung und der Einordnung der Atome in das Kristallgitter. Das Strom-Spannungsdiagramm lässt keinen Raum für abgegrenzte Zwischenstufen von endlich grosser Lebensdauer frei. *Frölich* und *Clark*⁷ präzisieren diesen Gedanken noch schärfer, indem sie die Existenz eines Beweises für einen Zwischenzustand ablehnen, die Berechtigung betonen, Entladung und Einordnung als ein und denselben Prozess anzusehen, und die Abscheidungswiderstände, speziell diejenigen der Metalle der Eisengruppe, nicht den Eigenschaften des Elektrolyten, sondern den Metallen selbst (ev. ihren Hydriden) zuschreiben.

Zu denselben Ansichten gelangen auch *Smits*⁸ und *Glasstone*⁹. Im besondern kommt *Glasstone* mit Hilfe seines speziellen Potentialmessverfahrens, der „Kommutator-Extrapolationsmethode“, zu Überspannungswerten, die von artfremden Zusätzen zum Elektrolyten unabhängig sind. Diese konstanten Überspannungswerte, welche *Glasstone* besonders bei den Metallen der Eisen-

⁷ Zeitschr. Elektrochem. 31, 654 (1925).

⁸ Trans. Farad. Soc. 19, 772 (1924).

⁹ Journ. chem. Soc. London, 2887, 2897 (1926).

gruppe fand, sollen nach seiner Annahme ihren Grund in einer metastabilen Elektronenanordnung des frisch abgeschiedenen Atomes haben, die als solche die Neigung besitzt, in eine stabile Anordnung überzugehen — eine Möglichkeit auf die früher schon *Jakober*¹⁰ hingewiesen hat.

Immerhin stehen die einzig von den Kationen des Elektrolyten abhängigen sog. „Abscheidungspotentiale“ *Glasstones* in gewissem Widerspruch mit der Erfahrung, dass die praktisch gemessenen Ruhepotentiale der Metalle — und namentlich diejenigen der Eisengruppe — von dem p_h des Elektrolyten, von dessen Anionen und Lösungsgenossen abhängig sind. Wenn *Glasstone* für einen Teil der Metallüberspannung, in Übereinstimmung mit andern Forschern¹¹ die *an* der Kathode durch die Elektrolyse entstandene Gashaut verantwortlich macht, und daher intermittierend bei abgeschalteter Elektrolyse die Potentiale misst, so sind diese Potentiale eher als „Ruhepotentiale“ wie als Abscheidungspotentiale aufzufassen. Sie unterscheiden sich jedoch von den gewöhnlichen Ruhepotentialen noch dadurch, dass zur Vermeidung von Depolarisationserscheinungen durch den Extrastrom beim Öffnen des Elektrolysenstromkreises, dieser nicht einfach geöffnet wird, sondern dass im gleichen Augenblicke die elektrolytische Zelle über Widerstand und Selbstinduktivität kurzgeschlossen wird. Damit können aber in diesem Kreise Schwingungen grösserer Frequenzbereiche entstehen, die ähnlich wie Wechselstromüberlagerungen stark depolarisierend wirken¹². Wenn damit nun auch die Konstanz der Überspannung sich auf eine depolarisierte Elektrode bezieht, und nicht mehr auf die Abscheidungspotentiale im üblichen Sinne, so stellt die *Glasstonesche* Arbeit doch einen Ausdruck dar für eine bestehende Anschauungsrichtung, welche für die Überspannungserscheinungen zum grössten Teil die Vorgänge *unmittelbar auf* bzw. *in* der Elektrode verantwortlich

¹⁰ Diss. Bern 1926.

¹¹ Vgl. Newberry, Journ. chem. Soc. London, 105, 2419 (1914).

¹² Vgl. Kohlschütter und Schödl, Helv. chim. Acta V, 490 (1922).

macht, den Abscheidungs Vorgang im Gegensatz zu der *Lehmannschen*¹³ Auffassung also auch dorthin verlegt.

2. Die Lücke zwischen den beiden gegensätzlichen Anschauungen wird durch eine Reihe verschiedener Arbeiten ausgefüllt, wobei sich die einen mehr an diese, die andern mehr an jene Vorstellung anlehnen. Die zwei starren gegensätzlichen Grundanschauungen werden heute nicht mehr in jener exklusiven Weise benutzt, welche jeweiligen die andere Vorstellung ausschliesst, vielmehr wird in weitgehendstem Masse das Wechselspiel zwischen Elektrolyt, Unterlagematerial und äussern Bedingungen berücksichtigt. Dabei wird nach Möglichkeit von mechanischen Vorstellungen über den Entladungsvorgang selbst Abstand genommen, welche, solange es nicht gelingt den Hauptvorgang von den Deckvorgängen getrennt zu erkennen, messend und mathematisch zu verfolgen, vermieden werden sollten.

So entwickelte sich aus der Ansicht *Volmers*¹⁴, „dass die einem Gitter anzugliedernden Bestandteile zunächst noch in einem Zustande kinetischer Beweglichkeit als Adsorptionsschichten an der Kristallfläche vorhanden sind¹⁵, eine Anschauung, welche wohl eine Entladung der der Kathode meist benachbarten Ionen annimmt, aber den Einfluss der Kristallgitter der Abscheidungsunterlage in das Gebiet der Adsorptionsschicht mit den noch mehr oder minder beweglichen neutralen Atomen — den entladenen Ionen — verlegt. Hochdisperse Metallniederschläge, wie sie bei den Eisenmetallen, ferner bei Cr, Cd u. a. auftreten können, sind aufs engste mit dieser Zwischenstufe atomarer Verteilung verknüpft, deren Dispersität je nach der Art des Dispersionsmittels (Wasserstoff, Hydroxyde, Proteinsubstanzen) verschieden lang erhalten bleibt, um erst später in den energieärmeren Zustand grobdisperser Verteilung überzugehen¹⁶.

¹³ Tadashi Onoda (Journ. Fac. Science Imp. Univ. Tokio 1, 223 (1926); C. I. 1129 [1927]) erhält durch anodische Polarisation minimale Werte der Metallüberspannung, die unabhängig von der Vorgeschichte und von frühern Werten sind.

¹⁴ Zeitschr. physikal. Chem. 102, 267 (1922).

¹⁵ Kohlschütter, Zeitschr. Elektrochem. 33, 275 (1927).

¹⁶ Stäger, Helv. chim. Acta III, 584 (1920); Kohlschütter und Schödl,

Der wendepunktsfreie Verlauf der Strom-Spannungskurven für die Elektrolyse einfacher Metallsalzlösungen lässt jedoch die Existenz einer abgegrenzten Zwischenstufe von endlich grosser Lebensdauer, bestehend aus neutralen Atomen, die noch nicht in den Verband der metallischen Bindung eingetreten sind¹⁷, fraglich erscheinen und spricht eher für die Anschauung, welche u. a. *Isgarischew* in seinen Arbeiten „über die Bedeutung der Hydratation und die Adsorption für den Mechanismus der Entstehung der EMKK in Zellen“¹⁸ entwickelt. Ausgehend von der heute immer mehr an Verbreitung gewinnenden Ansicht von der vollständigen Hydratation aller Ionen¹⁹ wird hier die Struktur der Adsorptionsschicht der hydratisierten Ionen und deren orientierende Wirkung auf die unendlich benachbarten Metallatome der Elektrode als ein, das Potential grossenteils bestimmender Faktor angesehen. Mit den Adsorptionserscheinungen sollen auch die Abweichungen der experimentell bestimmbaren Ruhepotentiale von den durch die osmotische Theorie geforderten Potentialwerten erklärt werden. Umgekehrt wird aber auch die Abhängigkeit der Lage der Ionen und ihres Verteilungszustandes vor der Kathode vom Kraftfeld der Elektroden-Kristalliten und zugleich von der *Art* des Elektrolyten und der äussern Bedingungen wohl denkbar. Die Kristallite wirken auf den Bau der Adsorptionsschicht, deren Struktur die Abscheidungsform bedingt. —

Die Entladung der Ionen zu neutralen Atomen und deren Eingliederung in das Kristallgefüge wird somit als *ungestauter* Vorgang aufgefasst, der unter dem Einfluss bestimmter Bedingungen zu verschiedenen Produkten führen kann.

Mit der Annahme von Adsorptionsschichten lassen sich auch die, einen Abscheidungsprozess und dessen Produkt oft vollkommen umgestaltenden Wirkungen erklären, welche kleinste Ver-

Helv. chim. Acta V, 490 (1922); F. Jakober, Diss. Bern 1926; Kohlschütter, Zeitschr. Elektrochem. 33, 275 (1927).

¹⁷ Kohlschütter und Jakober, Zeitschr. Elektrochem. 33, 305 (1927).

¹⁸ Zeitschr. Elektrochem. 32, 281 (1926).

¹⁹ LeBlanc, Trans. Farad. Soc. 9, 251 (1914); Foerster, Elektrochem. wässriger Lösungen, 72, 299, 356 (1923); vgl. auch R. Müller, Der Aufbau der chemischen Verbindungen, 132 (1928).

änderungen der Abscheidungsbedingungen zur Folge haben können. Die Eigenschaften des Elektrolyten gelangen in der Adsorptionsschicht in erhöhtem Masse zur Auswirkung. Die Schicht ist für die Form des aus ihr sich bildenden Niederschlages mitbestimmend. Dieser aber beeinflusst wieder den Aufbau der Adsorptionsschicht. Es wird damit die grosse Wirkung verständlich, welche kleinste Veränderungen auszuüben vermögen.

Durch die kleinste Änderung in den Versuchsvoraussetzungen kann eine Fülle von Erscheinungen erzeugt werden, welche den ursprünglichen Vorgang überdecken und bis zur Unkenntlichkeit verzerren. Auch die Metalle selbst können derartige Sekundär-Vorgänge einleiten, die nun ihrerseits für die diesen Metallen von Natur aus nicht zukommenden Abscheidungsformen bestimmend sind.

Wenn auch zur Charakterisierung eines Elementes im Mendelejeffschen Sinne diejenige Form gehört, in welcher es unter normalen Versuchsbedingungen, also ohne Beobachtung besonderer Vorsichtsmassregeln, in Erscheinung tritt, so dürfte die Lösung der Frage nach dem *physikalisch*-chemischen Mechanismus der elektrolytischen Metallabscheidung doch wesentlich davon abhängen, in wie weit es den chemischen Methoden gelingen wird, den abstrakten physikalischen Überlegungen den Zugang zu diesen Naturvorgängen durch Erkennung der Deckvorgänge als solche und deren Isolierung zu ermöglichen.

Als Deckvorgänge wären dann jene chemischen, speziell topochemischen Vorgänge zu bezeichnen, welche eine Abscheidung des Metalles in seinem energetisch niedrigsten, kristallinen Zustand verhindern.

Ausgehend von diesen Gedanken, erschien es zweckmässig zu untersuchen, ob im Rahmen der im Anorg. Institut der Universität Bern durchgeführten Studien über die morphologisch-genetischen Beziehungen elektrolytischer Metallniederschläge²⁰

²⁰ Kohlschütter und Vuilleumier, Zeitschr. Elektrochem. 24, 300 (1918); Stäger, Helv. chim. Acta III, 584 (1920); Kohlschütter und Stäger, Helv.

aus ihrer Form und ihren Eigenschaften in Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung auf Deckvorgänge geschlossen werden kann.

3. Zu diesen Untersuchungen eignen sich namentlich jene Metalle, deren Abscheidungsart in besonders hohem Masse von den herrschenden Bedingungen abhängig ist und die zugleich durch einige besondere physikalisch-chemische Eigenschaften auffallen: Die *Eisenmetalle*. Sie bieten zufolge ihrer Magnetisierbarkeit gegenüber den unmagnetischen Metallen die Möglichkeit, neben den herkömmlichen Untersuchungsmethoden durch eine weitere Reihe von Messungen charakterisiert zu werden, welche nicht nur auf reinen Oberflächeneigenschaften des Niederschlages beruhen, sondern ihn in seiner Gesamtheit erfassen.

Das besondere Ziel der vorliegenden Arbeit war nun zu prüfen, ob die *magnetischen* Eigenschaften der Eisenmetalle in Funktion der Abscheidungsbedingungen eine derartige Differenzierung aufweisen, dass deren Vergleich mit zur Charakterisierung einer Abscheidungsform und somit auch zur Kennzeichnung der sie erzeugenden Vorgänge verwendet werden können.

Von den Eisenmetallen wurde speziell das Nickel herausgegriffen, denn

erstens erscheint das Eisen für diese Zwecke wenig geeignet, da zufolge der leichten Oxydierbarkeit der Ferro-Elektrolyten und dem kleinen Werte des Löslichkeitsproduktes $C_{Fe} \cdot (C_{OH})^3$ unübersichtliche Verhältnisse auftreten können;

zweitens kam von den beiden noch übrig bleibenden Metallen Kobalt und Nickel namentlich das Nickel in Betracht, weil dadurch zugleich die ursprüngliche Anregung zu dieser Arbeit, die Bildungsmöglichkeit *unmagnetischer*, elektrolytischer Nickelfilme zu prüfen, verfolgt werden konnte.

*Ingersoll*²¹ und seinen Mitarbeitern gelang es durch Katho-

chim. Acta, III, 614 (1920); Kohlschütter und Schödl, Helv. chim. Acta, V, 490 (1922); Kohlschütter und Good, Kohlschütter und Jakober, Zeitschr. Elektrochem. 33, 277, 290 (1927).

²¹ Ingersoll und de Vinney, Physical Review 26, 86 (1925); Ingersoll

denzerstäubung in Wasserstoff- bzw. Edelgasatmosphäre dünnste Nickelfolien auf Glasunterlagen zu erzeugen, die bis zu $1,2 \times 10^{-5}$ cm Dicke sich als unmagnetisch erwiesen.

Ausgehend von der Annahme freier Ionen im Elektrolyten bestand eine, wenn auch recht geringe Wahrscheinlichkeit auf elektrolytischem Wege ebenfalls zu unmagnetischen Nickelfilmen zu gelangen. Wäre dies der Fall, so müsste zwischen der elektrolytischen Niederschlagsbildung und derjenigen aus der Kathodenzerstäubung auf eine gewisse Analogie bezüglich des Zustandes der Nickelatome kurz vor ihrem Eingehen in den Nickelfilm geschlossen werden. Es würde damit die Annahme einer Adsorptionsschicht kinetisch beweglicher Gitterbestandteile, im Sinne eines dem Wachstum der elektrolytisch erzeugten Kristalle vorausgehenden Zustandes, gestützt werden.

I. DIE DISPERSE ELEKTROLYTISCHE ABSCHIEDUNG DES NICKELS.

Bekanntlich fallen die Eisenmetalle durch ihre hohe Metallüberspannung und ihr Vermögen auf, sich ausserordentlich leicht als ein metallisch-hochglänzender, äusserst feinteiliger und dichter Niederschlag abscheiden zu lassen, während sie kristallin (wenigstens im Sinne mikroskopischer Kristallinität) *nur* unter Innehaltung besonderer Bedingungen und Vorsichtsmassregeln erhalten werden können. In dünnsten Schichten bilden diese feinstrukturierten Eisenmetallniederschläge festhaftende Elektrodenüberzüge, die wie *Kohlschütter und Vuilleumier*¹ mit Hilfe ihrer Kontraktometermethode zeigen konnten, vom Augenblick der ersten Niederschlagsbildung an innere Spannungen aufweisen, welche bei zunehmender Schichtdicke das Rollen und Abblättern der Niederschläge verursachen.

Die gegensätzlichen Anschauungen über die elektrolytische Kristallisation als gestufter oder ungestufter Prozess, haben na-

und Hanavalt, *Nature* 119, 234 (1927); C. I. 2397 (1927). Letztere Abhandlung erschien nach Inangriffnahme dieser Arbeit.

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 24, 300 (1928).

turgemäss auch den verschiedenen Deutungsarten dieser glänzenden, feinteiligen Nickelniederschläge hinsichtlich ihrer Bildungsweise ihr Gepräge gegeben.

Unter Innehaltung der gleichen Reihenfolge, wie in der Besprechung der allgemeinen Theorie der Elektrolyse, sei in erster Linie wieder die Vorstellung von der Kristallisation aus einer „atom-übersättigten Lösung“ im Sinne von *Lehmann-Pfannhauser-Aten* angeführt.

Sie betrachtet die Bildung des Glanz-Nickels² als den Ausdruck einer durch *Fremdstoffe* gestörten Kristallisation, die nicht durch absichtliche Zusätze (Kolloide, hochmolekulare Substanzen³ etc.) hervorgerufen zu werden braucht, sondern schon durch solche, die dem Elektrolyten von Natur aus angehören oder bei dem Prozess in ihm oder an der Elektrode selbst entstehen. Eine gewisse Schwierigkeit entsteht dieser Vorstellung in der Erklärung der glänzenden Abscheidung von Metallen mit ausgesprochener Neigung zur Kristallbildung (Ag, Cu) aus ihren alkalischen oder komplexen Lösungen. Denn, aus der theoretisch geforderten, an Atomen verarmten Lösung sollten, im Gegensatz zum Naturvorgang selbst, eher grosse Kristallindividuen ausfallen, ein Widerspruch, der sich nach den neuen Vorstellungen vermeiden lässt.

Eng an die *Aten-Boerlagesche* Vorstellung schliesst sich jene andere vielverbreitete Auffassung an, welche für die hochdispersen Niederschläge eine nicht metallische Adsorptionsschicht verantwortlich macht, in welche hinein der Niederschlag dispers abgeschieden wird. So nahmen *Kohlschütter*, *Stäger* und *Schödl*⁴ zufolge einer die Abscheidung der Eisenmetalle meist begleitenden Wasserstoff-Entladung, als das Dispersionsmittel eine an der Kathode haftende Wasserstoffhaut an. Bestärkt

² Eine abgekürzte Bezeichnung für hochglänzende, bräunlich-violett spiegelnde, mikroskopisch nicht auflösbare Ni-Niederschläge. Sie stehen im Gegensatz zu den metall-grau-glitzernden, mikroskopisch stark strukturierten „kristallinen“ Niederschlägen. Näheres vgl. S. 42.

³ Vgl. z. B. die glättende Wirkung von Kresolsulfonsäure-Zusätzen bei der Elektrolyse von Stannolösungen. Foerster, Zeitschr. Elektrochem. 32, 525 (1926).

⁴ Helv. chim. Acta III, 584 (1920); V, 490 (1922); V, 593 (1922).

wurden sie in dieser Anschauung durch die kornvergrößernde Wirkung der Depolarisatoren, wie Oxydationsmittel und Wechselstromüberlagerung, die sie der Zerstörung der Adsorptionshaut zuschrieben. Der ultramikroskopische Nachweis von Wasserstoffnebeln in der Nähe der Kathoden durch *Kohlschütter*⁵ hat die Ausbildung derartiger Gasadsorptionsschichten besonders wahrscheinlich werden lassen. Dass auch andere Gase die Rolle des Wasserstoffes in der Adsorptionsschicht übernehmen können, hat *Schödl* durch seine Untersuchungen über die Abscheidungsformen auf CO₂-umspülten Kathoden nachgewiesen⁶. Auch *Glasstone*⁷ zieht diese Wasserstoffadsorptionshaut bei den Eisenmetallen zur Erklärung, wenn auch nicht der ganzen, so doch eines Teiles der Metallüberspannung herbei.

An Stelle des Wasserstoffes können ferner schwerlösliche Stoffe die Rolle des Dispersionsmittels übernehmen. Auf diese, den Ordnungsprozess der Kristallisation hemmende Wirkung hochmolekularer Körper oder solcher mit niedrigem Löslichkeitsprodukt wies namentlich *Foerster* in seinen Arbeiten über die Abscheidungsformen des Zinns⁸ und über das Verhalten von Nickel-Anoden, sowie in seinen Studien über den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Abscheidung des Nickels⁹ hin. So kann nach *Foerster* bei zu geringem Säuregrad des Elektrolyten Ni(OH)₂ diaphragmenartig die Elektrode überziehen, oder schon bei geringen Mengen mit in das Elektrolytnickel übergehen und die Ausbildung grösserer Kristalle hindern¹⁰. Die Frage, ob jedoch einzig nur die Atoman-

⁵ Zeitschr. Elektrochem. 30, 164 (1924).

⁶ Helv. chim. Acta, V, 490 (1922).

⁷ Journ. chem. Soc. London, 1745, 2926 (1923); 2887, 2897 (1926).

⁸ Zeitschr. Elektrochem. 32, 525 (1926).

⁹ Zeitschr. Elektrochem. 33, 406 (1927), die letztgenannte Arbeit ist nach Abschluss meiner experimentellen Untersuchungen, speziell auch jener über den Einfluss der p_{H} auf die Abscheidungsform des Ni veröffentlicht worden.

¹⁰ Hier dürfte auch jene Erscheinung erwähnt werden, welche darin besteht, dass bei zunehmender Stromstärke der Übergangswiderstand Elektrode—Elektrolyt in den meisten Zellen anfänglich abnimmt, dagegen bei hohen Stromdichten wieder zu hohen Werten übergeht. O. Scarpa führt hiefür als Erklärung die Gegenwart von Oberflächenhäuten an. (Chim. et Ind. 16, No 3, III 488 [1926]; C. I. 2397 [1927]).

ordnung auf der Elektrode oder zugleich auch der Ionenverteilungszustand vor der Elektrode durch die Fremdstoffzusätze gesteuert wird, lässt *Foerster* noch offen.

Diesen Anschauungen entgegengesetzt sind diejenigen, welchen in mehr oder minder ausgesprochener Weise die *Blum-Rawdonschen* Vorstellungen zugrunde liegen.

Hienach soll, wie früher schon ausgeführt wurde, das Abscheidungspotential massgebend sein für die Beibehaltung oder den steten Wechsel des Abscheidungsortes auf der Kathode. Der Grundgedanke aller dieser Theorien ist der, dass die Abscheidung fortwährend an die Stellen mit dem geringsten Potential (Elektrode-Elektrolyt) den Stellen mit der kleinsten Abscheidungsarbeit, verlegt wird. Polarisationserhöhende Mittel werden daher eine stete Verschiebung des Abscheidungsortes und damit einen feinteiligen Niederschlag zur Folge haben. Als Ursache für die Potentialerhöhungen werden neben den lokalen Deckschichten, der Korngrösse, energetisch als das Endprodukt höherwertige Zwischenstufen, wie Metallhydride und Modifikationen, angenommen.

Die Annahme von Hydriden wird durch die beschleunigende Wirkung nahegelegt, welche die Gegenwart von Wasserstoff auf die sonst träge verlaufende Potentialeinstellung der Eisenmetalle ausübt. Wenn auch die Potentiale von Glanz-Ni-Niederschlägen sich durch den höhern Dispersitätsgrad erklären liessen, so sind dem gegenüber doch Metalle bekannt (u. a. Cd), die sich an der Kathode ebenfalls hochdispers und spiegelnd abscheiden lassen, aber nicht ein gleiches Mass von Überspannungen aufweisen. *Foerster*¹¹ betrachtet es daher aus den beiden erwähnten Gründen als denkbar, dass die primär hochdisperse Abscheidung der Eisenmetalle durch instabile Metall-Hydride erzeugt werden kann. *Clark* und *Frölich*¹² sehen die dispersitätsverfeinernde und die Abscheidungspotential erhöhende Wirkung des mitabgeschiedenen Wasserstoffes in dessen störendem Einfluss auf die Kristallstruktur des Unter-

¹¹ *Foerster*, *Elektrochemie wäss. Lösungen*, 381 (1923).

¹² *Zeitschr. Elektrochem.* 31, 649 (1925).

lagematerialies. Sie nehmen dabei an, dass die Kristallstruktur der Elektrode von wesentlichem Einfluss auf das Abscheidungspotential sei und begründen ihre Theorie durch den antipaten Gang von Metall- und Wasserstoffüberspannung.

Wir sehen demnach hier die Ansicht vertreten, dass der Wasserstoff, sei es durch direkte Hydridbildung, sei es durch Störung der Gitterkonfigurationen dispersitäts- und potentialerhöhend wirkt.

Dem gegenüber sind die Anschauungen anzuführen, welche direkte Potentialbeiträge des Wasserstoffes ausschliessen und die Potentialerhöhungen durch verschiedene Metallmodifikationen deuten. Obwohl *Jakober*¹³ in seiner Arbeit zur Erklärung der Kontraktion der hochdispersen Niederschläge sich denjenigen Vorstellungen anschliesst, welche die Adsorptionsschicht als Dispersionsmittel für die Abscheidung annehmen, so finden sich in seiner Abhandlung doch schon Andeutungen für eine labile Zwischenstufe oder Modifikation der Eisenmetalle. *Glasstone* schreibt in noch bestimmterer Weise einen Teil der Metallüberspannungen den adsorbierten Gashäuten zu, den andern Teil jedoch, namentlich bei den Eisenmetallen, einer besondern Modifikation: „Obgleich bei Fe, Co, und Ni der 3-quantige Ring nicht vollständig ist, so wissen wir doch, dass bei diesen Metallen eine Neigung vorhanden ist, Elektronen (metastabil) in den 4-quantigen Ring aufzunehmen“¹⁴. Neuerdings nimmt auch *Foerster*¹⁵ an, dass unter dem Einfluss hoher örtlicher Stromdichten die Metalle der Eisen- und Platingruppe innere Umwandlungen erfahren und dadurch den Zustand der Passivität erlangen können.

Fassen wir zusammen: Bei den Erklärungen der Glanz-Nickelbildung aus den mit ihr verbundenen Erscheinungen heraus treten mehr oder minder ausgeprägt zwei Auffassungen hervor. Bei der einen stehen im Vordergrund die Vorgänge im Elektrolyten bzw. in einer ausgezeichneten Stelle des Elektro-

¹³ Jakober, Diss. Bern, 18 (1926).

¹⁴ Journ. chem. Soc. London, 2887 (1927).

¹⁵ Zeitschr. Elektrochem. 33, 406 (1927).

lyten, bei der andern Auffassung wird das Schwergewicht auf die den Vorgang steuernde Wirkung der Elektrode und ihre Veränderungen gelegt. Für beide Ansichten lassen sich Begründungen und Gegen Gründe anführen. Ein Beweis dafür, dass der reale Vorgang selbst weder durch die eine, noch durch die andere Theorie erfasst werden kann! Vielmehr muss er, wie *Kohlschütter*¹⁶ deutlich gezeigt hat, aus der Vorstellung einer innigen, gegenseitigen Verflechtung beider Vorgänge heraus erklärt werden.

Es darf daher wohl jene die beiden Anschauungen vereinende Ionen-Adsorptionstheorie *Isgarischevs* Anspruch auf eine gewisse Berechtigung machen. Sie lässt sich gemäss den bei der Elektrolyse vorherrschenden Verhältnissen weiterentwickeln durch die Annahme, dass der aus der Adsorptionsschicht heraus durch Ionenentladung sich bildende Niederschlag unter dem Einfluss einer doppelten Mannigfaltigkeit von Faktoren steht:

Auf der einen Seite die Abhängigkeit des Baues der Adsorptionsschicht vom *Elektrolyten*,

d. h. von der Hydratation der Ionen (abhängig von Konzentrationen, Temp.), von Fremdstoffen, von fremden Anionen und Kationen, von schwerlöslichen kolloiden Stoffen, von den *äussern Bedingungen*

d. h. von Temperatur und mechanischen Einflüssen,

auf der andern Seite der Einfluss des *Kristallgefüges* der *Unterlage* (Kathode), der seinerseits durch Dehnung des Kristallgefüges infolge von H-Einlagerungen, durch Bearbeitung der Unterlage, sowie durch *Deckschichtenbildung* variiert werden kann¹⁷ (es sei an die Unterschiede der Abscheidungen auf Al, Pt und Ag erinnert¹⁸).

Es sollte aus dieser Anschauung gefolgert werden können, dass, obschon bei steigender Abscheidungstemperatur (damit

¹⁶ Zeitschr. Elektrochem. 33, 272 (1927).

¹⁷ Eine Korrektur der Nernst'schen Formel nur durch die Adsorptionskonzentration scheint mir im Hinblick auf die Fülle der erwähnten Faktoren, namentlich bei der math. Erfassung des *Abscheidungspotentiales* unvollständig (vgl. auch v. Hipel, Zeitschr. Physik, 45, 471 (1927); C. I. 1264 (1928)).

¹⁸ Clark und Frölich, Zeitschr. Elektrochem. 31, 649 (1925).

ist auch eine Erniedrigung der Oberflächenspannung verbunden) die Korngrösse des Elektrodenniederschlags zunimmt, bei Verringerung der Oberflächenspannung durch geeignete *Elektrolytzusätze* bei *normaler Temperatur* (also keine Temperaturerhöhung!) die Korngrösse abnehmen muss. Denn bei Verringerung der Oberflächenspannung ist auch eine Verringerung der Ionenkonzentration in der Adsorptionsschicht und damit eine Schwächung der gerichteten Abscheidung zu erwarten. Tatsächlich scheint dieser Schluss durch neueste Versuche von *Knudsen*¹⁹ bestätigt zu werden.

II. UNTERSUCHUNG DER ELEKTROLYTISCHEN NIEDERSCHLÄGE.

Die grosse Empfindlichkeit, mit welcher die Abscheidungsform der elektrolytischen Metallniederschläge, insbesondere jene der Eisenmetalle, auf Veränderungen in den Versuchsbedingungen reagiert, erlaubt diese Niederschläge selbst zur Charakterisierung des Abscheidungsprozesses heranzuziehen. Man gelangt auf diese Weise zu einer Art „statischer Untersuchungsverfahren“, die sich an fertig gebildete Reaktions- und Abscheidungsprodukte halten. Sie stehen in einem gewissen Gegensatz zu den mehr „dynamischen“ Methoden, die *während* der Elektrolyse selbst die Vorgänge messend oder beobachtend zu verfolgen suchen.

Bei der statischen Methode, der Untersuchung des Niederschlages, wird man diesen vor allen Dingen der chemischen Analyse, der metallographischen Beschreibung und Strukturbestimmung unterziehen, d. h. Prüfungen, die immerhin wägbarbare Mengen des abgeschiedenen Stoffes voraussetzen. Da aber mit zunehmender Schichtdicke die Niederschläge Veränderungen unterworfen sein können, — wie z. B. dem Abblättern und Rollen, einer zunehmend gerichteten Kristallisation, einer variablen Zusammensetzung der Schichten infolge der wechselnden Wirkung der Unterlage u. a. —, darf über eine gewisse

¹⁹ Arbeiten im Anorganischen Institut der Universität Bern.

Schichtdicke¹ nicht hinausgegangen werden. Damit aber versagen die meisten dieser Methoden, das Arbeitsverfahren muss verfeinert und weitere Eigenschaften des Niederschlages müssen zu seiner Charakterisierung herbeigezogen werden. Besonders fruchtbar erweist sich hier die Strukturbestimmung mit Hilfe der Röntgeninterferenzen, wie sie schon von F. Kirchner², Glocker und Kaupp³, Bozorth⁴, Ingersoll⁵, Hirata⁶, u. a. in diesem Zusammenhang benutzt worden ist.

Ausserdem bietet sich in den physik-chemischen Eigenschaften der abgeschiedenen Metalle, und namentlich in denjenigen der Metalle der Eisengruppe, ein wertvolles Untersuchungsmittel. Es ist jedoch zu bedenken, dass zur richtigen Beurteilung dieser Eigenschaften die Niederschläge vor den Messungen keinen mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt werden dürfen. Sie dürfen also auch nicht von ihrer Unterlage abgelöst werden, da hierdurch ihre Struktur und damit ihre ursprünglichen Eigenschaften zerstört werden können⁷. Dadurch wird die Zahl der zur Untersuchung elektrolytisch erzeugter Metallhäutchen brauchbaren physikalischen Eigenschaften erheblich eingeschränkt; denn oft würde das Unterlagematerial selbst zu den Mess-Resultaten einen derart grossen Beitrag liefern, dass dessen Fehlergrenze die zu messenden Werte weit übertreffen würde, wie dies z. B. bei den Dichte-, Leitfähigkeits- und Elastizitätsbestimmungen der Fall wäre. Es dürfen daher nur solche Messungen benützt werden, zu welchen das Unterlagematerial keine oder dann mit grosser Sicherheit als stets konstant anzunehmende, kleine Beiträge liefert. Aus diesem Grunde wurden in der vorliegenden Arbeit zur Hauptsache nur

1. Potentialbestimmungen,
2. kontraktometrische Beobachtungen und
3. magn. Vergleichsmessungen

¹ In der vorliegenden Arbeit meistens 10^{-4} cm.

² Ann. Phys. 69, 59 (1924).

³ Zeitschr. Physik, 121 (1924).

⁴ Physical Review, 2, 390 (1926).

⁵ Physical Review, 2, 86 (1926), Nature 119, 234.

⁶ Zeitschr. anorgan. Chem. 158, 136 (1926); C.

⁷ s. S. 83.

zur physikalischen Charakterisierung der Niederschläge verwendet.

1. Die Potentialbestimmungen.

Das Potential, welches eine Metallelektrode gegenüber der In-Lösung ihres Salzes einnimmt, ist stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode abhängig. Soll daher das Potential im besondern, ähnlich wie die weiter unten noch zu besprechenden magn. Messungen, zur Kennzeichnung der Form und des Verhaltens des Niederschlages nach dem Abscheidungs Vorgange benutzt werden, so ist es als sog. „Ruhepotential der Elektrode“ zu bestimmen: Es wird das Potential gemessen, welches der metallische Niederschlag zu bestimmten Zeiten nach Beendigung der Abscheidung gegenüber der In-Lösung seines Salzes bei bestimmter Temperatur annimmt.

Da es bei den hier angeführten Versuchen aus apparativen Gründen nicht möglich war, die magnetischen Messungen unter Luftabschluss durchzuführen, so wurden die Potentiale ebenfalls nicht unter *Luftabschluss*, sondern als sog. „Luftpotentiale“⁸ bestimmt. Es war dies um so mehr berechtigt, als die Nickelpotentiale, wie aus den Arbeiten von *B. Neumann*^{9/10}, *A. Schweizer*¹¹, *P. Schildbach*¹², *G. C. Schmidt*¹³ und *H. Eggert*¹⁴ ersichtlich ist, selbst dann Schwankungen unterworfen sind, wenn es auch gelingt, unter Luftabschluss bzw. in inaktiver Atmosphäre zu arbeiten.

Die gemessenen Luftpotentiale zeigten eine Variationsbreite von ± 7 MV, während die einzelnen charakteristischen Werte sich in den Grössenordnungen von 10^1 bis 10^2 MV voneinander unterschieden, sofern es sich nicht direkt um Falschwerte

⁸ Foerster, Elektrochem. wässriger Lösungen, 226 (1923).

^{9/10} Zeitschr. physikal. Chem. 14, 229 (1894).

¹¹ Zeitschr. Elektrochem. 615 (1909).

¹² Zeitschr. Elektrochem. 16, 967 (1910), 22, 977 (1910).

¹³ Zeitschr. physikal. Chem. 106, 105 (1923).

¹⁴ Zeitschr. Elektrochem. 33, 14 (1927).

handelte, die in einer kontinuierlichen Messreihe sich durch ihre nicht reproduzierbare Lage zu erkennen gaben. Als Messelektrolyt, gegen welchen das Potential der Nickelniederschläge bestimmt wurde, diente eine In-NiCl_2 -Lösung¹⁵. Zuzufolge seiner hydrolytischen Spaltung besitzt dieser Elektrolyt eine grössere Wasserstoffionenkonzentration als der entsprechende SO_4 -Elektrolyt. Die Luftpotentiale werden nach *Foerster* durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes erzeugt, welcher die Wasserstoffbeladung der Elektrode auf veränderliche Werte zurückdrängt, die ihrerseits durch Wechselwirkung mit der H^+ -Konzentration der Lösung das Potential der Elektrode bestimmt.

Eine höhere H^+ -Konzentration der Lösung wird die H-Beladung der Elektrode steigern und daher dem Einflusse des Luftsauerstoffes entgegenwirken. In der Tat war es möglich mit einem Chlorid-Elektrolyten rascher Einstellungen kleiner Variationsbreiten zu erhalten, als mit dem entsprechenden Sulfatelektrolyten¹⁶. Dass das Nickel-Potential wesentlich von der H^+ -Konzentration der Messflüssigkeit abhängig ist, erhellt daraus, dass beim Verdünnen des Messelektrolyten mit dest. Wasser die Potentiale zu positiveren Werten übergingen. Zum Beispiel:

pH des Mess-Elektrolyten bei 19° C	E_{H} = Pot. des Niederschlages gegen H-Elektrode
4,69	— 115,5 MV
5,44	— 61,5 MV

Eine gesättigte Kalomelektrode nach Lüers-Lautenschläger¹⁷ diente als Vergleichselektrode und lieferte durch Flüssigkeits- bzw. Baumwollheber und gesättigter KCl -Lösung mit

¹⁵ NiCl_2 -puriss. Merck, Fe u. Co frei.

¹⁶ Der Sulfat-Elektrolyt arbeitet träger, besitzt aber weder passivierende noch aktivierende Wirkungen, eignet sich daher besonders für abs. Potentialmessungen. Richards und Behr (*Zeitschr. physikal. Chem.* 53, 305 (1907)); Sackur (*Zeitschr. Elektrochem.* 10, 843 (1904)). Da die Abscheidungen hier meistens aus Cl^- -haltigem Elektrolyten erfolgten, wurde auch das Ruhepotential gegenüber Cl^- -haltigem Elektrolyten bestimmt.

¹⁷ „Das Elektro-Jonometer nach Prof. Dr. H. Lüers“ (Druckschrift Nr. 303 der Firma F. u. M. Lautenschläger, G. m. b. H., München).

der Ni-NiCl₂-Elektrode verbunden, die EMK, welche in bekannter Weise nach Poggendorf-Du Bois-Reymond mit der EMK eines gesättigten Cadmium-Normalelementes verglichen wurde.

2. Die Kontraktometerversuche.

Die Kontraktometerversuche können als eine Abart der Elastizitätsbestimmungen aufgefasst werden. Dabei wird nicht die elastische Richtkraft bestimmt, mit welcher das deformierte Material seinem ursprünglichen Zustand zustrebt, sondern es wird die Wirkung jener innern Kräfte des Niederschlages beobachtet, unter deren Zwange dieser in die spannungsfreie Form überzugehen vermag. Die innern Kräfte und Spannungen werden zur Durchbiegung dünner Elektroden, auf welchen der Niederschlag einseitig abgeschieden wurde, benutzt, und aus dem Mass der Durchbiegung auf die Struktur des Niederschlages geschlossen. Nach diesem Gedanken arbeitet das von *Kohlschütter* und *Vuilleumier*¹⁸ erstmals benutzte *Kontraktometer*, das, soweit es hier wieder Anwendung fand, in der ihm von *Jakober*¹⁹ gegebenen Gestalt benutzt wurde:

„Eine dünne Platin-Kathode (4 × 1 × 0,005 cm) wird einseitig mit Vaseline bestrichen und derart im Elektrolyten in einer ebenfalls mit Vaseline bestrichenen Silberklammer vertikal eingespannt, dass sie sich horizontal, also senkrecht der Lamellenebene durchbiegen kann. Auf einer darunter befindlichen Skala wird die Grösse der Durchbiegung abgelesen.“ Eine Anordnung, welche einer Drehung der Apparatur um 90° entsprochen hätte, bei welcher demnach die Biegung der Elektrodenlamelle in einer Vertikalebene abgelesen worden wäre, — ähnlich der ursprünglich von *Vuilleumier* angegebenen Apparatur, jedoch ohne Glaszeiger —, hätte sich besser geeignet. Bei dieser Vertikalanordnung wären Knitterungserscheinungen und Unregel-

¹⁸ Zeitschr. Elektrochem. 19, 301 (1918).

¹⁹ Diss. Bern (1926); Kohlschütter und Jakober, Zeitschr. Elektrochem. 33, 291 (1927).

mässigkeiten, wie sie bei der horizontalen Anordnung infolge der bestehenden Torsionsmomente immerhin möglich sind, ausgeschlossen gewesen. Von einer solchen Abänderung wurde jedoch im Interesse des Anschlusses an die *Jakoberschen* Versuche abgesehen.

Bei sämtlichen Versuchen nach dieser oder jener Anordnung liefert das Unterlagematerial, sobald die gleiche Elektrode unter gleicher Vorbehandlung benutzt wird, zu den Messresultaten stets gleiche Beiträge, welche, da die Werte der Durchbiegung nach *Kohlschütter und Vuilleumier* nur untereinander verglichen werden, nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

Den Biegungsprozess, die Auswirkung der innern Spannungen des Niederschlages, schreibt *Kohlschütter*²⁰ einer Sammel- oder Nachkristallisation zu, „die durch die innige Berührung kristalliner Teilchen von u. U. schon kolloiden Dimensionen veranlasst wird, einem Vorgang also, der von den Atom- bzw. Gitterkräften an der Grenzfläche der zu höchster *Nahewirkung* gebrachten Strukturelemente ausgeht.“ Dabei ist wohl denkbar, dass ein Teil des Kontraktionseffektes jener hochdispersen Niederschläge allein schon durch das Schwinden des Dispersionsmittels und der damit verbundenen, gegenseitigen Näherung der Teilchen erzeugt werden kann.

3. Die magnetischen Vergleichsmessungen.

a) Die magnetischen Erscheinungen.

In anscheinend enger Beziehung zur Struktur elektrolytischer Niederschläge stehen deren magnetische Eigenschaften. Bei den meisten Arbeiten über diese Beziehungen — Hysterese-Messungen an dünnen elektrolytisch oder durch „Zerstäubung“ erzeugten Metallfolien²¹ (Ni) — wurde jedoch das Hauptaugenmerk auf die rein physikalischen, magnetischen Eigenschaf-

²⁰ Zeitschr. Elektrochem. 33, 305 (1927).

²¹ Maurain, Journ. Phys. 1, 151 (1902); Kaufmann und Meier, Physikal. Zeitschr. 12, 513 (1911); Tyndall, Physical Rev. 30, 681 (1927); Steinberg, Physical Rev. 21, 22 (1923); Sorensen, Physical Rev. 24, 658 (1924); Edwards, Physical Rev. 29, 321 (1927).

ten gerichtet, während in diesem *Zusammenhang* die *elektrolytische Niederschlagsbildung* nur wenig gestreift wurde. Es schien daher zweckmässig und aussichtsreich, magnetische Messungen ebenfalls wie die Potentialmessungen und die kontraktometr. Versuche zur Charakterisierung der Struktur eines Niederschlages zu benutzen, um hieraus unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen Rückschlüsse auf den Bildungsvorgang zu ziehen.

Die magnetischen Messungen erscheinen insofern zur Kennzeichnung von Niederschlägen besonders geeignet, als sie, ähnlich den Kontraktometermessungen, den *gesamten* Niederschlag heranziehen und nicht nur dessen dünne Oberflächenschicht. Sie ergeben Mittelwerte für den *ganzen* Niederschlag und nicht nur Einzelwerte, welche durch die Eigenschaften kleiner, lokaler Gebiete bestimmt werden.

Bei der Benutzung von Suszeptibilitätswerten zur Untersuchung und Beschreibung einer bestimmten Niederschlagsart, ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Anschauungen über das Zustandekommen der magnetischen Eigenschaften eines Körpers noch voneinander abweichen.

Es kann an dieser Stelle nicht die Aufgabe sein, einen vollständigen Überblick über sämtliche magn. Theorien seit Gilberts Werk „De Magnete (1600)“ zu geben, immerhin mögen einige Arbeiten aus der neueren Zeit gestreift werden, um so eine Vorstellung von den bestehenden Anschauungen über die magnetischen Eigenschaften para- und diamagnetischer Stoffe, speziell über die Bedeutung der Aggregationsform für ihr magn. Verhalten zu gewinnen.

Während paramagnetische Gase²² dem *Curieschen* Gesetze

$$\chi_m = \frac{C_m}{T} \quad \chi_m = \text{„molekulare Suszeptibilität.“}$$

$$C'_m = \frac{G_m^2}{3R} = \text{Curiesche Molekularkonstante.}$$

$$G_{m_0} = \text{magn. Moment pro Grammmolekül bei d. Sättigung.}$$

$$R = \text{Gaskonstante, bezogen auf ein Grammmolekül.}$$

²² Langevin, Ann. Chim. Phys. 5, 70 (1905); vgl. auch J. Würschmidt, Theorien des Magnetismus, „Bericht des Komitees über Theorien des Magnetismus des National Research Council“, S. 76, 136 (1925).

gehorschen, zeigen feste, paramagnetische Stoffe, Abweichungen, entsprechend dem Curie-Weisschen Gesetze,

$$\chi_m = \frac{C_m}{(T + \Delta)}$$

Δ = Konstante, variiert von Atom zu Atom und von der Art, wie es gebunden ist.

die man anfangs der gegenseitigen Beeinflussung der Moleküle zuschrieb. Diese Molekularfeldtheorien mussten jedoch verlassen werden, da sie undenkbar grosse Felder der Atome verlangt hätten, und da Fälle bekannt wurden, in welchen die Abweichungen entgegengesetzt verliefen, als nach dieser Theorie zu erwarten war²³.

Schon die Langevinsche Theorie²⁴ betrachtet die einzelnen, konstitutiven Elementarmagnete als vollkommen gesättigt und einen bestimmten magn. Zustand eines Körpers hervorgebracht durch die Art der Verteilung ihrer magn. Achsen nach den Raumrichtungen. Die Verteilung der Achsenrichtungen im Raum wird durch die einander entgegengesetzten Wirkungen des äussern Feldes und der therm. Bewegungen bestimmt.

Die Anwendung der Quantentheorie auf die Berechnung dieser Verteilungsfunktion ermöglichte J. v. Weysenhoff²⁵, F. Reiche²⁶ u. a. die Vorausberechnung einiger Suszeptibilitäten ohne vom gegenseitigen Einfluss der Elementarmagnete ausgehen zu müssen.

Nach den Angaben von Cabrera²⁷ soll es in neuester Zeit J. Palacios²⁸ gelungen sein, durch quantentheoretische Betrachtung der Atome *selbst*, die Suszeptibilität fester paramagnetischer Stoffe in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu berechnen. Die Abhängigkeit des Paramagnetismus von thermischen und chemischen Einflüssen, sowie die Unveränderlichkeit der Röntgenspektren veranlassen Cabrera und

²³ B. Cabrera, la théorie du paramagnétisme, J. d. phys. 6, 257 (1927).

²⁴ Ann. Chim. Phys. 5, 70 (1905).

²⁵ Ann. Phys. 51, 285 (1916).

²⁶ Ann. Phys. 54, 401 (1917).

²⁷ Journ. Phys. 6, 257 (1927).

²⁸ Journ. Phys. 6, 257 (1927) und R. Acad. Ciencias 22 (1926).

Palacios die *äussern* Elektronenschalen des Atomes als massgebend für dessen magn. Eigenschaften zu betrachten. Für das gleiche magn. Moment sind mehr Elektronenbahnen möglich, als Elektronen für ihre Besetzung im Atom disponibel sind. Je nach der Bahn, welche besetzt wird, ändert sich im Atom die Richtung des magn. Momentes, während dessen absolute Grösse erhalten bleibt, und sämtliche verschieden gerichteten Momente der Atome summiert, ergeben in Richtung und Grösse das magn. Moment des ganzen Körpers. Die Elektronenverteilung der äussersten Schalen ändert sich infolge der Wärmebewegung der Atome, sobald deren Energie bestimmte Quanten überschreitet und die Elektronenhüllen benachbarter Atome bis zur gegenseitigen Störung einander zu nähern vermag²⁹. Die Orientierung der magn. Achse des Atomes ändert sich quantenmässig, ist von der Temperatur, und überdies von dem äussern Feld, den benachbarten Atomen und der chemischen Bindungsweise abhängig. —

Für die grossen Permeabilitäten ferromagnetischer Stoffe wird in noch weitgehendem Masse die Wirkung der Nachbarmoleküle verantwortlich gemacht; eine befriedigende Erklärung der Natur dieser innern, molekularen Felder konnte jedoch noch nicht gefunden werden.

Schon Langevin und Curie erblickten in den hohen Magnetisierungswerten dieser Stoffe den gegenseitigen Einfluss benachbarter Teilchen³⁰. Weiss führte den Begriff des „Molekularen Feldes“ ein, im Sinne einer gegenseitig magnetisierenden Wirkung der Nachbarmoleküle. Für diese Molekularfeldtheorie sprachen hauptsächlich³¹ das Gesetz der korrespondierenden Zustände und der Änderung der Sättigungsintensität mit der Temperatur, die Diskontinuität der spezifischen Wärme beim Umwandlungspunkt ferromagnetischer Stoffe (Curie-Punkt) und die Zusammenhänge zwischen Hysterisis und den magn. Eigenschaften der Kristalle. Gegen diese Anschauung des Weisschen

²⁹ Cabrera, loc. cit.

³⁰ Ann. Chim. et Phys. 5, 289 (1895).

³¹ Würschmidt, loc. cit., p. 141.

Molekular-Feldes machten sich jedoch später die ähnlichen Gründe geltend, wie sie schon bei den paramagnetischen Stoffen angeführt wurden.

Debye³² versuchte daher die grossen Magnetisierungswerte durch die Überlagerung der Wirkung elektr. Dipole zu erklären. Zahlenmässig ergab nach Debye diese Theorie befriedigende Werte, die Annahme einer Dipolwirkung stand aber in Widerspruch zum quadratischen Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Brechungsexponent.

Heute kann auf Grund der vielen Theorien und Versuche allgemein eine Molekularfeldwirkung angenommen werden, deren Wesen aber noch ungeklärt ist.

Auch die Untersuchungen und Theorien zur Erklärung der Magnetisierungskurven ferromagnetischer Körper haben in dieser Hinsicht kein eindeutiges Resultat gezeitigt. Zum erstenmal wurden die Magnetisierungskurven in guter Annäherung von Ewing³³ und auf dieser Grundlage später von Honda und Okubo³⁴ berechnet, indem sie als einzige Zwangskräfte die von den benachbarten Magneten hervorgerufenen Felder berücksichtigten. Dagegen berechneten Weiss³⁵ und später Frivold³⁶ die Hysteresis-Kurve auf Grund der Langevinschen Theorie, d. h. unter Hinzuziehung der Wärmebewegung der Elementarmagnete. Durch Einführung eines sog. „Strukturfeldes“ gelang es Gans³⁷, im Gebiet hoher Temperaturen gültige Zusammenhänge zwischen magnetischen Eigenschaften und Temperatur abzuleiten. Debye räumt jeder dieser Theorien gewisse Vorzüge ein, doch konnte bis jetzt noch keine den Experimenten vollauf genügen.

In neuerer Zeit nimmt Ewing³⁸ die aufeinander einwirkenden Magnete drehbar und im Innern des *gleichen* Atomes angeordnet an.

³² P. Debye, Molekulartheorie der magn. Polarisation, Handbuch der Radiologie, Bd. IV (1924).

³³ Würschmidt, loc. cit., p. 135.

³⁴ Würschmidt, loc. cit., p. 167, Science Reports Tohoku Univ. 5, No 3, 153 (1916).

³⁵ Würschmidt, loc. cit., p. 138, Journ. d. phys. 6, 661 (1907).

³⁶ Würschmidt, loc. cit., p. 155, Ann. d. Physik 65, 1 (1921).

³⁷ Würschmidt, loc. cit., p. 162.

³⁸ Phil. Mag. 43, 493 (1922), Handbuch d. Radiologie, IV, 726 (1924).

Auf Grund von Untersuchungen an magn. Kristallen (Pyrrhotit) entwickelt Weiss eine Theorie, wonach in reinen Metallen die einzelnen Kriställchen ähnliche Eigenschaften wie die Pyrrhotitkriställchen besitzen sollen, wonach sie Richtungen verschiedener Magnetisierbarkeit aufweisen, bis zu ihrem Sättigungswert magnetisiert sind, und wonach deren Achsen im unmagnetischen Zustand nach allen Raumrichtungen verteilt sind. Der Magnetisierungsvorgang setzt sich dann nach Weiss zusammen aus einem reversibeln Vorgang, dem Einstellen der magn. Achsen nach gemeinschaftl. Richtung, und einem irreversibeln Prozess, indem in den einzelnen Metallkriställchen, ähnlich, wie bei den Pyrrhotitkristallen, sobald das äussere Feld einen gewissen Wert überschreitet, ein irreversibles Umklappen der Magnetisierung nach der entgegengesetzten Richtung eintritt. Perrin sieht in der Erscheinung, dass ein bei hohen Temperaturen vorhandenes, kleines, remanentes Moment bei Abkühlung ohne äussere Feldwirkung in grössere Werte übergeht, eine Bestätigung der Weisschen Ansicht für die von Anfang an bestehende Sättigung der magnetischen Einzelbereiche. —

Während demnach schon bei den paramagnetischen Stoffen die Nachbaratome und -Moleküle eine gewisse, gegenseitige Wirkung ausüben und damit die magn. Eigenschaften beeinflussen, kommt bei den *ferromagnetischen* Körpern der Struktur, dem Aufbau der Materie eine nicht zu vernachlässigende Bedeutung zu.

Die Magnetisierung ferromagnetischer Körper ist ein unstabiler Zustand, welcher durch makroskopische Einwirkungen, mikrokristalline Veränderungen, durch den Wechsel der Zustandsbedingungen weitgehend beeinflusst werden kann. Denken wir z. B. nur an die Einflüsse von mech. Erschütterungen, von Wechselfeldern, welche dem Magnetisierungsfeld überlagert werden, an die Suszeptibilitätsunterschiede von Kolloiden³⁹; Pulvern und kompaktem Metall. Auch die Arbeiten von Ger-

³⁹ Hagen, Kolloid-Zeitsehr., 13, 4 (1913); Freundlich, Kapillar-Chem. 543 (1923).

lach⁴⁰, Sucksmith und Potter⁴¹ über magnetische Eigenschaften von Eisen und Nিকেleinkristallen sprechen für diese Anschauungen.

So wird man umgekehrt mit einer gewissen Sicherheit bei chemisch gleichartigen ferromagnetischen Metallniederschlägen von der Abnahme ihrer Suszeptibilitäten auf eine lockere, feiner krist. Struktur schliessen dürfen, immerhin ist nach den Ansichten von Oseen⁴² und Rožansky⁴³ die Möglichkeit magn. verschiedener Atomarten für ein und dasselbe Metall in Betracht zu ziehen⁴⁴.

(Pendel)-Magnetometer.

Für die absolute Bestimmung der Suszeptibilität kleiner Mengen ferromagnetischer Stoffe eignen sich am besten die Methoden, welche P. Curie⁴⁵, M. Ch. Maurain⁴⁶, G. Tammann⁴⁷, K. Lewkonja⁴⁸, K. Honda⁴⁹, Kaufmann und Meier⁵⁰, E. P. T. Tyndall⁵¹ u. a. bei ihren Untersuchungen über para- und ferromagnetische Stoffe benutzt haben. Bei der Apparatur dieser Forscher wurde der Probekörper in einer Magnetisierungsspule magnetisiert und sein Feld zur Ablenkung des Magneten eines Torsionsmagnetometers benutzt, wobei die Wirkung der Magnetisierungsspule durch Hilfsspulen kompensiert wurde.

⁴⁰ Physikal. Zeitschr. 26, 914 (1925); C. I. 1770 (1926.); Zeitschr. Physik 39, 327 (1926); C. I. 244 (1927).

⁴¹ Nature, 118, 730 (1926); C. I. 405 (1927).

⁴² Zeitschr. Physik 32, 940 (1925); C. II, 1415 (1925).

⁴³ Physikal. Zeitschr. 27, 779 (1926); C. I, 861 (1927).

⁴⁴ Dieser letzten Ansicht gegenüber dürfte die kurze Lebensdauer geltend gemacht werden, welche den metastabilen Atomzuständen eigen ist (Franck. B. 61, 445 [1928]). Die hier erhaltenen Niederschläge mit ihren stark verschiedenen und *willkürlich* leicht „kippbaren“ Magnetisierungswerten zeichnen sich demgegenüber durch eine *zeitlich* rel. grosse „Stabilität“ aus.

⁴⁵ Ann. Chim. Phys. V, 294 (1895).

⁴⁶ Compt. rend. Acad. Sciences, 131, 410, 880 (1900); Journ. Phys. I, 602.

⁴⁷ Zeitschr. physikal. Chem. 65, 73 (1909).

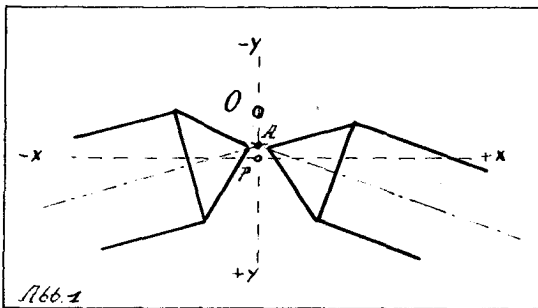
⁴⁸ Zeitschr. anorgan. Chem. 59, 301 (1908).

⁴⁹ Ann. Physik 32, 1003 (1910).

⁵⁰ Physikal. Zeitschr. 12, 513 (1911).

⁵¹ Physical. Rev. 30, 681 (1927).

Bei den kleinen Niederschlagsmengen (ca. 2mg), wie sie bei den vorliegenden Versuchen in Betracht kamen, wäre Maurains Anordnung die günstigste gewesen. Da jedoch einerseits kein Torsionsmagnetometer, sondern nur ein U-förmiger Elektromagnet (ca. 16 000 Gauss bei 1 cm Polspitzendistanz) zur Verfügung stand, andererseits keine absoluten Suszeptibilitätsbestimmungen, sondern nur Vergleichsmessungen vorgenommen werden sollten, wurde ein möglichst einfaches Magnetometer nach dem Curie-Hondaschen Prinzip zusammengestellt. Bei diesem „Magnetometer für paramagn. Stoffe“ wird die Kraft gemessen, mit welcher der Probekörper (Zylinder oder Kugel)



Magnetometer nach Curie-Honda.

o = Probekörper.

in ein unsymmetrisches Feld hineingezogen wird. Durch Erhöhung der Feldstärke und der Feldinhomogenität an der Messstelle können auch bei kleinen Substanzmengen noch messbare Werte erzielt werden.

Gemäss dieser Methode hätte der Niederschlag auf einem Kreiszylinderchen aus unmagnetischem Material abgeschieden und auf diesem in das inhomogene Feld eingebracht werden müssen. Bei einem paramagnetischen Niederschlag hätte dies ohne Bedenken gemacht werden können, jedoch nicht bei ferromagnetischen Körpern. Infolge der grossen Permeabilität μ entsteht an den Begrenzungsflächen des ferromagnetischen Probekörpers scheinbarer, freier Magnetismus, dessen Feld — das Eigenfeld des Körpers — dem äusseren Feld entgegenwirkt und auf diese Weise das wirksame, induzierende Feld schwächt (Wirksames Feld = äusseres Feld — Eigenfeld).

Dieses entmagnetisierende Eigenfeld variiert mit Form und Lage des Probekörpers. Beim erwähnten Kreiszyylinderchen, dessen Achse in der Curie-Hondaschen Anordnung senkrecht den Kraftlinien steht, würde sich die entmagnetisierende Wirkung von Punkt zu Punkt ändern, an allen seinen Stellen würde der Niederschlag verschiedenen Feldern ausgesetzt sein und deren Wirkungen sich gegenseitig überdecken. Die Bestimmung der Magnetisierung als Funktion des erregenden Feldes würde unsicher bzw. unmöglich. Da ferner der Niederschlag für die Untersuchung von seiner Unterlage nicht abgelöst werden durfte⁵², und trotzdem seine mech. Deformation möglich sein musste, wurde die Curie-Hondasche Anordnung wie folgt abgeändert (Abb. 2, 3):

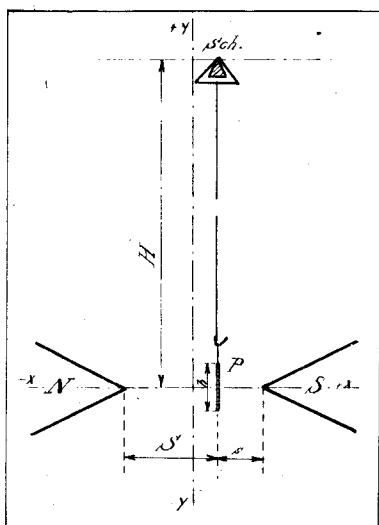


Abb. 2

- P = Probepüttchen
 h = Höhe = Seitenlänge des Plättchens (10 mm)
 Sch = Schneidenaufhängung
 H = r = Abstand Plättchen ÷ Schneide (200 mm)
 N—S = Pole d. Elektromagneten
 S—s = Distanz der Polsitzen — = const. = 25 mm.

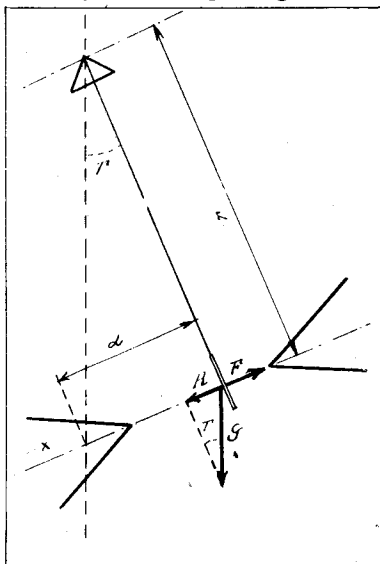
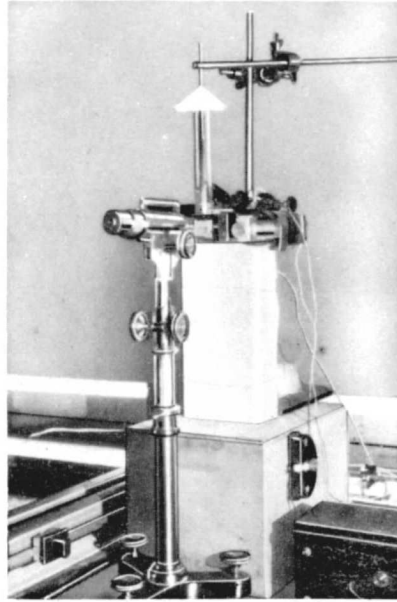


Abb. 3.

- F = Antrieb des Plättchens im Magnetfeld.
 G = Gewicht des Plättchens.
 T = Neigungswinkel d. Magnetometers.
 α = Ablesung am Magnetometer.

⁵² Seite 83—88.



altes Magnetometer

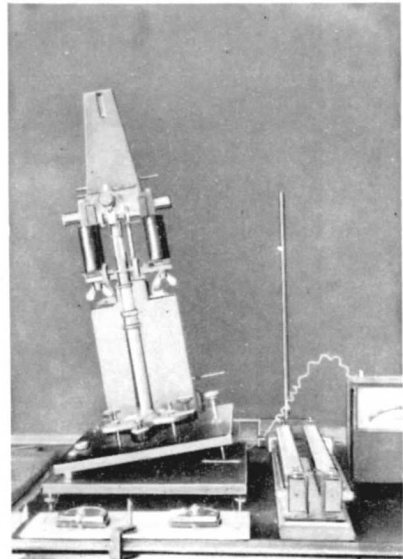
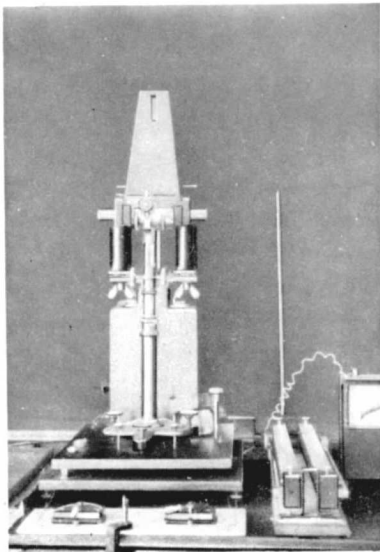


Abb. 4. neues Pendel-(Kipp-)Magnetometer. Abb. 5.

In der Verbindungsachse der beiden Polspitzen des Elektromagneten wird der Probekörper unsymmetrisch aufgehängt und die Kraft bestimmt, mit welcher er im Felde angetrieben wird. Der Probekörper ist ein dünnes, unmagnetisches Platin- (oder Silber-)Plättchen von 1 cm^2 Fläche und $0,05 \text{ mm}$ Dicke, auf welchem der zu untersuchende Niederschlag abgeschieden wird. — Nach *McKeehan*⁵³ sind die Elastizitätseigenschaften des Unterlagematerials von erheblichem Einfluss auf die Magnetisierung der darüber gelagerten Schicht. Aus diesem Grunde wurde Platin als Niederschlagsträger gewählt, um dadurch bis auf wenige Ausnahmen (bei Verwendung der Silber-Niederschlagsträger) stets die gleiche und gleich vorbehandelte Unterlage benutzen zu können. — Mit Häkchen und Rille wird das Probeplättchen verdrehungssicher an einem Bronzedraht aufgehängt, dessen Schneidenaufhängung die senkrechte Lage der Plättchenebene gegenüber der Verbindungsachse der beiden Polspitzen sichert. Die entmagnetisierende Wirkung nimmt bei der Plattenform einen beträchtlichen Wert an, ist jedoch bei dieser Anordnung im ganzen Körper annähernd konstant. In der *Maurainschen* Apparatur tritt eine Entmagnetisierung ebenfalls auf, kann aber dort bis zu einem kleinen Betrage verringert werden, während sie hier geradezu in gewissem Sinne günstig wirkt, indem sie beim Einbringen der dünnen Platte in das Magnetfeld dafür sorgt, dass dieses kaum verändert wird⁵⁴. Als Mass für den Antrieb, welchen das Probeplättchen zwischen den Magnetpolen erfährt, wird der Neigungswinkel α benutzt, um welchen das ganze Magnetometer gekippt werden muss, damit die Gewichtskomponente des Plätt-

⁵³ *Physical. Rev.*, 26, 274 (1925).

⁵⁴ Ein magn. homogener Probekörper in der Form eines gestreckten Ellipsoides würde günstigere (kleinere) Entmagnetisierungswerte aufweisen. Im homogenen Feld ist seine Magnetisierung konstant und berechenbar.

Dieser Idealfall war hier jedoch nicht erreichbar, denn:

1. kann durch die dünnen, magn. Metallabscheidungen auf der Oberfläche eines unmagnetischen Ellipsoides kein magnetisch-homogenes Ellipsoid entstehen;

2. würde ein solches nur in besonders starken Magnetfeldern, wie sie hier nicht erzeugt werden konnten, deren Homogenität nicht stören.

chens in Richtung der Verbindungsachse der beiden Polspitzen dem Antrieb das Gleichgewicht hält. (Abb. 3.) Diese Kompensation ermöglicht innerhalb eines grossen Messbereiches bei allen Bestimmungen an der gleichen Stelle des Feldes arbeiten zu können.

Um einen Begriff von der Arbeitsweise der Apparatur zu bekommen, möge versucht werden, näherungsweise durch eine Gleichung die Kraft F zu bestimmen, mit welcher das Plättchen vermöge seiner, durch die „scheinbare“ Permeabilität μ erzeugten scheinbaren, freien Ladung ω_m im Felde angetrieben wird.

Das Eigenfeld des Plättchens, welches durch den auf seinen Begrenzungsflächen sich befindenden induzierten Magnetismus erzeugt wird, hat eine scheinbare Permeabilität μ des Plättchens zur Folge, die kleiner ist, als die Permeabilität μ_0 ferromagnetischer Körper ohne Eigenfeld.

Bringt man einen magnetisch polarisierbaren Körper in ein Magnetfeld, so wird die ursprünglich herrschende, wirksame Feldstärke \mathcal{H}_0 durch das Eigenfeld \mathcal{H}' um einen Betrag geschwächt, welcher proportional der im Körper vorherrschenden Magnetisierung J' sein wird.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 - \eta J' \quad 55$$

Der Proportionalitätsfaktor η wird Entmagnetisierungsfaktor genannt und schwankt zwischen den Werten 0 für das Toroid und 4π für die in Richtung des Feldes ω -dünne Platte. Die Magnetisierung

$$J' = x \cdot \mathcal{H} = x \cdot \mathcal{H}_0 - \eta x \cdot J'$$

$$J' = \frac{x}{1 + \eta x} \cdot \mathcal{H}_0$$

Die Berechnung der scheinbaren Permeabilität μ geht von der Induktion \mathcal{L} aus. Sie setzt sich zusammen aus der neuen Feldstärke \mathcal{H} und der neuen Magnetisierung J'

⁵⁵ R. Gans, Winkelmann, Handbuch d. Phys. V, 153 (1905).

$$\mathcal{L} = \mathcal{H} + 4\pi \mathcal{J}' = \mathcal{H}_0 + 4\pi \mathcal{J}' - \eta \mathcal{J}' = \mathcal{H}_0 + (4\pi - \eta) \mathcal{J}'$$

Den Wert für $\mathcal{J}' = \frac{x}{1+\eta x} \cdot \mathcal{H}_0$ eingesetzt:

$$\mathcal{L} = \mathcal{H}_0 + \frac{(4\pi - \eta)x}{1 + \eta x} \cdot \mathcal{H}_0$$

$$\mu = \left[1 + \frac{(4\pi - \eta)x}{1 + \eta x} \right] = \frac{1 + 4\pi x}{1 + \eta x} = \text{„scheinbare“ Permeabilität.}$$

Im magnetostatischen Feld gilt allgemein:

$$\operatorname{div} \mathcal{L} = \sigma$$

An der Grenze zwischen dem ferromagnetischen Körper und dem Medium seiner Umgebung macht μ und \mathcal{H} einen Sprung, der an der Grenzfläche das Auftreten von scheinbarem, freiem Magnetismus ω_m zur Folge hat.

Es wird

$$\operatorname{div} \mathcal{L} = 4\pi \omega_m = \operatorname{div}(\mu \cdot \mathcal{H}) \quad \operatorname{div} = \text{Flächendivergenz.}$$

$$\operatorname{div}(\mu \mathcal{H}) = \mu \operatorname{div} \mathcal{H} + \mathcal{H} \operatorname{grad} \mu = 4\pi(\omega_m' + \omega_m'')$$

Der scheinbare, freie Magnetismus erzeugt das schwächende Eigenfeld \mathcal{H}' ; innerhalb des Probekörpers herrscht nicht mehr das ursprüngliche Feld \mathcal{H}_0 , sondern ein kleineres; d. h. die Feldstärke ändert sich an der Grenzfläche sprunghaft und erzeugt eine scheinbare, freie Ladung ω_m' :

$$\operatorname{div} \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \mathcal{H} = \eta \mathcal{H}' = \frac{\eta x}{1 + \eta x} \cdot \mathcal{H}_0$$

$$\omega_m' = \frac{\mu}{4\pi} \cdot \frac{\eta x}{1 + \eta x} \cdot \mathcal{H}_0$$

Und der Sprung der Permeabilität μ lässt eine scheinbare, freie Ladung ω_m'' entstehen:

$$\omega_m'' = \frac{\mathcal{H}_0 \cdot (\mu - 1)}{4\pi}$$

Die totale, scheinbare, freie Ladungsdichte an der Oberfläche wird:

$$\omega_m = \frac{1}{4\pi} \cdot \mathcal{H}_0 \cdot \left(\frac{\mu \cdot \eta x}{1 + \eta x} + (\mu - 1) \right)$$

Bezeichnen wir mit \mathcal{H}_{0I} bzw. mit \mathcal{H}_{0II} die Komponente der Feldstärke \mathcal{H}_0 in Richtung der Verbindungslinie der beiden

Magnetpole, so ist die gleiche Komponente des Antriebes; welchen die scheinbare, freie Ladung im Felde erfährt, für das Oberflächenelement

auf der Seite I (links) des Plättchens

$$df_I = \frac{q_o^2}{4\pi} \cdot \frac{1}{1+\eta x} \left(\frac{\mu \cdot \eta \cdot x}{1+\eta x} + (\mu-1) \right) \cdot do$$

auf der Seite II (rechts):

$$df_{II} = \frac{q_o^2}{4\pi} \cdot \frac{1}{1+\eta' x} \left(\frac{\mu' \cdot \eta' \cdot x}{1+\eta' x} + (\mu'-1) \right) \cdot do$$

$do =$ Oberflächenelement

Da das Probeplättchen im Vergleich zu seiner Fläche sehr dünn ist, dürfen wir angenähert setzen:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu' \\ \eta &= \eta' \end{aligned}$$

Die resultierende Kraft pro Flächeneinheit ist dann

$$df = df_I - df_{II} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\mu \cdot \eta \cdot x}{1+\eta x} + (\mu-1) \right) \left[\frac{q_o^2}{4\pi} - \frac{q_o^2}{4\pi} \right] \cdot do$$

und die Gesamtkraft für das ganze Plättchen:

$$F = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\mu \cdot \eta \cdot x}{1+\eta x} + (\mu-1) \right] \cdot 0 \cdot \frac{\partial \bar{q}_o^2}{\partial x} \cdot \Delta$$

0 bzw. $\Delta =$ Oberfläche bzw. Dicke des Plättchens;

$\bar{q}_o^2 =$ dem quadratischen Mittelwert von q_o über die ganze Plättchenfläche.

Für dünne Platten wird η gross, so dass wir angenähert schreiben dürfen:

$$F = \frac{1}{4\pi} \cdot [\mu + (\mu-1)] \cdot 0 \cdot \frac{\partial \bar{q}_o^2}{\partial x} \cdot \Delta$$

Den Wert für μ eingesetzt:

$$F = \frac{1}{4\pi} [2\mu - 1] \cdot 0 \cdot \frac{\partial \bar{q}_o^2}{\partial x} \cdot \Delta = \frac{1}{4\pi} \left[2 \cdot \left(\frac{1+4\eta x}{1+\eta x} \right) - 1 \right] \cdot 0 \cdot \frac{\partial \bar{q}_o^2}{\partial x} \cdot \Delta$$

$$F = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{1}{x} + (8\eta - \eta) \right] \cdot 0 \cdot \frac{\partial \bar{q}_o^2}{\partial x} \cdot \Delta$$

Diese Gleichung hat den Typus

$$A = c_1 \cdot \frac{z + c_2 \cdot y}{z + y} \cdot H$$

oder $A(z+y) = c_1 \cdot (z + c_2 \cdot y) \cdot H$

$$y \cdot (A + c_1 \cdot H) + z \cdot (A - c_1 \cdot H) - c_1 \cdot c_2 \cdot H = 0$$

d. h. sie ist eine lineare Gleichung mit 2 Unbekannten. Diese könnte man durch einen zweiten Versuch bestimmen, bei welchem der unveränderte Probekörper — so, wie er in der vorhergehenden Messung benutzt wurde — an eine andere Stelle des Feldes gebracht werden muss, wobei aber das Feld selbst so zu verändern ist, dass es an den Meßstellen bei beiden Versuchen den gleichen mittleren Wert aufweist. Dadurch werden die Konstanten A und B in bekannter Weise verändert, die Konstanten c_1 und c_2 haben ohnehin ihre Werte beibehalten, so dass damit y und z bzw. der Entmagnetisierungsfaktor η und die Suszeptibilität α bestimmt werden können. Solche Bestimmungen wurden jedoch unterlassen, da ihre genaue Durchführung ein kompliziertes Messverfahren benötigt hätte — namentlich aber, da der Apparat ja nur ein weiteres Hilfsmittel für den Vergleich der Niederschläge bedeuten und keine absoluten Messungen ermöglichen sollte.

Aus der Gleichung

$$H = \frac{1}{4\pi} \cdot (2\mu - 1) \cdot 0 \cdot \frac{\partial \mathcal{H}_0^2}{\partial x} \cdot A$$

oder

$$\alpha = \frac{\frac{1}{4\pi} \cdot (H - 0 \cdot \frac{\partial \mathcal{H}_0^2}{\partial x} \cdot A)}{2 \cdot 0 \cdot \frac{\partial \mathcal{H}_0^2}{\partial x} \cdot A - \frac{1}{4\pi} \cdot (H + 0 \cdot \frac{\partial \mathcal{H}_0^2}{\partial x} \cdot A) \cdot \eta}$$

ist nicht ohne weiteres ersichtlich, in welcher Weise der Antrieb F und die Suszeptibilität α miteinander verknüpft sind, da der Entmagnetisierungsfaktor η das Auftreten von F in Zähler und Nenner des Ausdruckes für α bedingt.

Da jedoch für Niederschläge gleicher Dicke und unter gleichen Feldbedingungen das Glied

$$\frac{1}{4\pi} \cdot 0 \cdot \frac{\partial \mathcal{H}_0^2}{\partial x} \cdot A = \text{const.}$$

ist, variiert F nur mit dem Ausdruck

$$(2\mu - 1) = \left[2 \left(\frac{1 + 4\sqrt{\eta} x}{1 + \eta x} \right) - 1 \right]$$

Und da η im Maximum den Wert 4π erreichen kann, entspricht stets einer grösseren Suszeptibilität auch ein grösserer Antrieb F.

In Abb. 6 und Tab. I ist der Einfluss des Entmagneti-

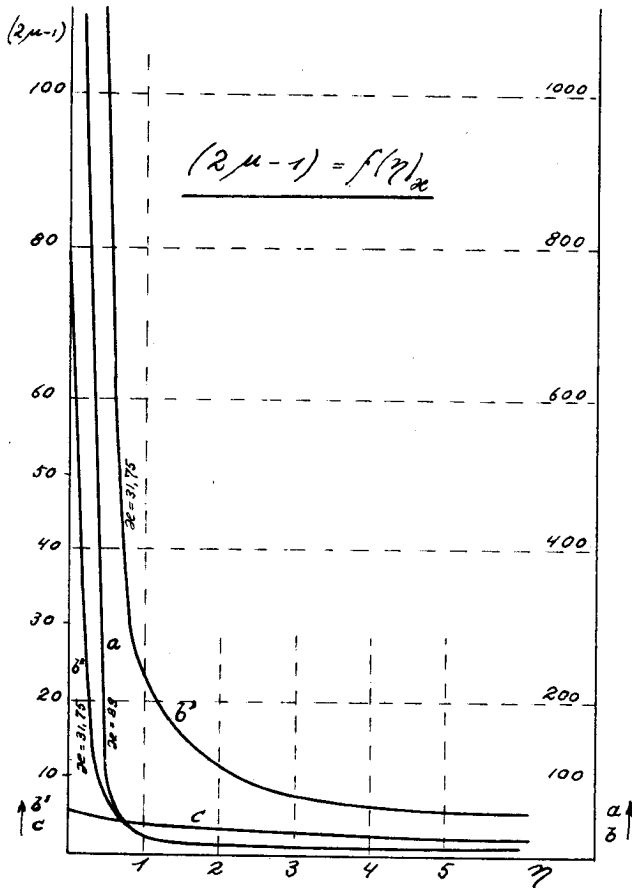


Abb. 6.
Einfluss von η auf $(2\mu - 1)$ bei
verschiedenen Werten von x

sierungsfaktors η auf den Ausdruck $(2\mu-1)$ zur Darstellung gebracht.

Es ist ersichtlich, welchen gewaltigen Einfluss schon kleine Werte des Entmagnetisierungsfaktor haben, und dass in diesem Falle auch bei starken äussern Feldern nur im untern Teil der Magnetisierungskurve gearbeitet, und erst bei kleinster Entfernung von Plättchen und Polspitze das Sättigungsgebiet erreicht wird.

Tab. 1.

Kurve a (M: rechts) (M = Maßstab)	$\eta = 0$	$(2\mu-1) = 2239$
für $\mu = 1120$	1	23,9
$\alpha = 89$	2	11,5
bei $\mathcal{L} = 2800^{56}$	3	7,4
	4	1,0
Kurve b (M: rechts) b' (M: links)	$\eta = 0$	$(2\mu-1) = 799$
für $\mu = 400$	1	23,4
$\alpha = 31,75$	2	11,4
bei $\mathcal{L} = 100$	3	7,32
	4	1,0
Kurve c (M: links)	$\eta = 0$	$(2\mu-1) = 5,1$
für $\mu = 2,6$	1	3,62
$\alpha = 0,127$	2	3,14
bei $\mathcal{L} = 10400,0$	3	2,76
	4	1,0

Damit der Antrieb, welchen geometrisch gleiche Plättchen im Magnetfeld erfahren, zum Vergleich der Suszeptibilitäten benutzt werden kann, müssen die Bestimmungen, wie schon erwähnt, bei gleichen Grössen und an der gleichen Stelle des Feldes ausgeführt werden.

Bei dem vorliegenden Magnetometer wird daher der Antrieb durch eine, innerhalb gewisser Grenzen kontinuierlich veränderliche Gegenkraft kompensiert. Sie entsteht sobald das Magnetometer geneigt wird, und das Feld den Probekörper (Plättchen) wieder in die ursprüngliche Lage gegenüber den Magnetpolen zurückzubringen beginnt. Ihre Grösse ist gleich der Projektion A

⁵⁶ Werte von μ für kompaktes Ni (ellipsoidische Form); Gumlich, Landolt-Börnstein II, 1190 (1923).

des Plättchengewichtes \mathcal{G} (inkl. Niederschlagsgewicht), auf die Richtung des Antriebes (Abb. 3).

In der Gleichgewichtslage ist diese Komponente A gleich dem Antrieb F und der Neigungswinkel α ist direkt sein Mass.

Also:

$$F = A = \mathcal{G} \cdot \sin i'$$

für kleine Ausschlagswinkel⁵⁷ ist

$$\operatorname{tg} T' = \frac{\alpha}{r} \approx \sin T' \quad F = \frac{\alpha}{r} \cdot \mathcal{G}$$

Im Magnetometer wird der Ausschlag α gemessen:

$$\alpha = \frac{1}{4\pi} \left[2 \cdot \left(\frac{1+4\pi x}{1+\pi x} \right) - 1 \right] \frac{r}{\mathcal{G}} \cdot 0, \frac{\partial \bar{\mathcal{G}}^2}{\partial x} \cdot \Delta + \mathcal{L}$$

Abb. 7 gibt den experimentell⁵⁸ bestimmten Verlauf der Feldlinien gegenüber dem Probekörper in den verschiedenen La-

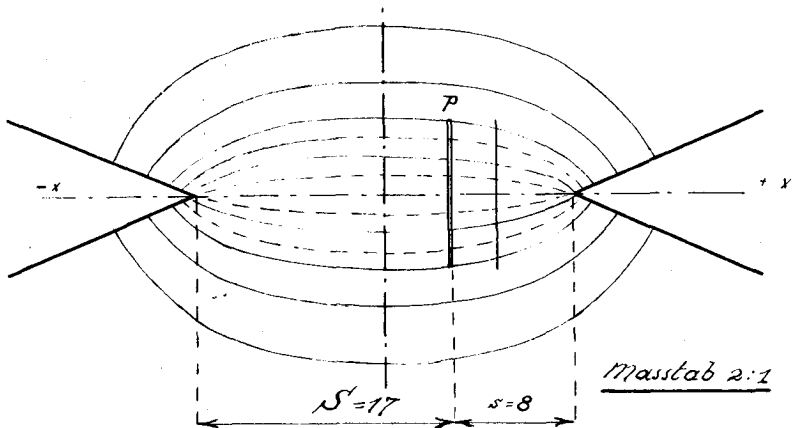


Abb. 7.
Kraftlinienbild des Magnetometers.

⁵⁷ der max. gemessene Winkel betrug 40'.

⁵⁸ Kraftlinienbild bei eingebrachtem Probekörper, erhalten durch Aufstreuen kleinster Mengen feinen Eisenpulvers auf horizontale Unterlage, welche sich auf der Höhe der Verbindungsachse der beiden Polspitzen befindet.

gen wieder. Hieraus lassen sich für jede Lage nach bekannter Methode die Werte der Feldstärke längs der Plättchenoberfläche

(Abb. 8) und des Ausdruckes $\frac{\partial \bar{H}_0^2}{\partial x} = \varphi(s)$ (Abb. 9) bestimmen.

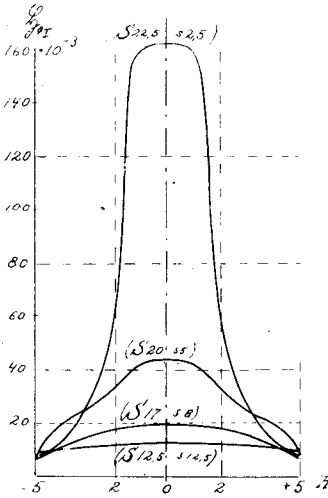


Abb. 8.

Verlauf der Feldstärke \bar{H}_0 längs d. Plättchenoberfläche.

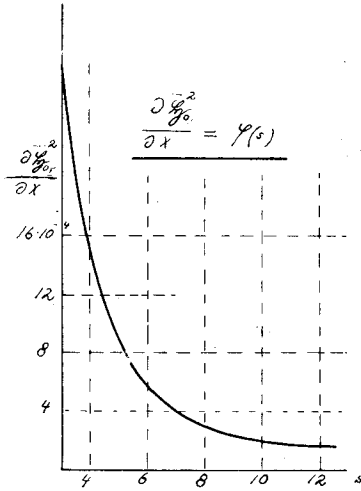


Abb. 9.

$\frac{\partial \bar{H}_0^2}{\partial x}$ als Fkt. des Abstandes Plättchen — Magnetpol.

Die Kurven geben nur den relativen Verlauf der Größen und nicht ihren Absolut-Wert an.

Aus der Gleichung für F (S. 34) und dem Verlauf der Kurve $\frac{\partial \bar{H}_0^2}{\partial x} = \varphi(s)$ erkennt man, dass gewisse labile Stellungen des Plättchens auftreten können. In der Nähe der Magnetpole und bei grossen Suszeptibilitätswerten kann der Antrieb derart gross werden, dass bei einer nur ganz geringen Überschreitung der Gleichgewichtslage der Antrieb die Gegenkraft stark übertrifft, das Plättchen dadurch an den Pol herangerissen wird und dort „kleben“ bleibt.

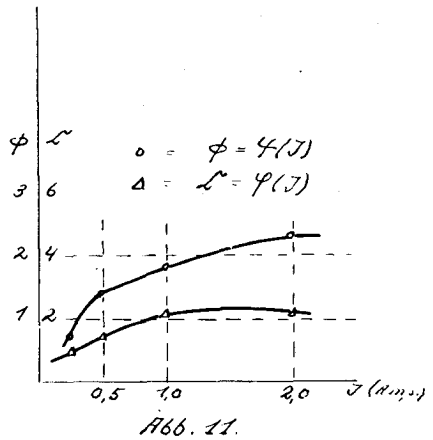
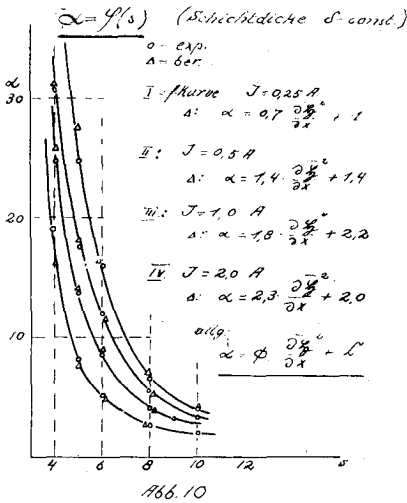
Multipliziert man die aus der Abb. 7 berechnete Kurve $\frac{\partial \bar{H}_0^2}{\partial x} = \varphi(s)$ jeweilen mit konstanten Faktoren, so erhält man eine

Kurvenschar, die in Krümmung und Neigung sich mit den experimentell bestimmten Kurven

$$\alpha = f\left(\frac{s}{\xi}\right) = f\left(\frac{s}{J}\right) = f(s)J \quad 53$$

decken lassen (Abb. 10).

In dem konstanten Faktor ist nach der Gleichung von S. 38 ($\alpha = \frac{\xi}{\sqrt{2}} L \dots J \dots$) die Suszeptibilität implizit enthalten. Daher muss er für alle Kurvenscharen entweder konstant sein, oder er muss bei ferromagnetischen Körpern als Funktion von ξ bzw. J aufgetragen (Kurve o, Abb. 11) eine ähnliche Kurve, wie diejenige der Suszeptibilität ergeben. Sein Verlauf weist darauf



hin, dass bei der vorliegenden Anordnung, wie schon auf S. 37 erwähnt wurde, im untersten Teil der Magnetisierungskurve gearbeitet wird.

Das konstante Zusatzglied \mathcal{L} zeigt einen ähnlichen Verlauf

⁵³ Da bei den Versuchen im untersten Teil der Magnetisierungskurve des Elektromagnet-Eisens gearbeitet wurde, kann das von ihm erzeugte Feld proportional seiner Amp-Windungszahl angenommen werden.

(Kurve Δ Abb. II) und dürfte auf remanenten Magnetismus zurückzuführen sein.

Die Übereinstimmung zwischen experimenteller und theoretischer Kurve des Magnetometerausschlages erlaubt die Gleichung

$$d = \frac{1}{4\pi} \left[2 \left(\frac{1 + 4\pi\alpha}{1 + \eta\alpha} \right) - 1 \right] \cdot \frac{r}{g} \cdot 0 \cdot \frac{\partial \bar{H}_0^2}{\partial x} \cdot \Delta + \mathcal{L}$$

als das Arbeitsprinzip des Magnetometers zu betrachten und im folgenden den einzelnen magn. Ergebnissen das ihnen zukommende Gewicht beizumessen.

Aus apparativen und experimentellen Gründen arbeitet das Magnetometer unter Luftzutritt zum Messobjekt. Bei Messungen unter Luftabschluss, z. B. unter einem Flüssigkeitsspiegel hätte zur Vermeidung der störenden Oberflächenspannungen ein Elektrolysiertrog benutzt werden müssen, dessen Grösse der Erzeugung genügend starker Felder Schwierigkeiten geboten hätte. Wurden die reaktionsfähigsten Nickelniederschläge nach ihrer Abscheidung sofort in das Magnetometer eingebracht, gemessen und dann bei abgeschaltetem Magnetfeld sich selbst überlassen, so zeigten sie auch nach Stunden in magn. Hinsicht keine sicher feststellbaren Veränderungen. Die Ablesungen schwankten nur sehr wenig; wurden z. B. Nickelniederschläge jeweilen für jede Messung unter gleichen Bedingungen neu abgeschieden, so wichen die Werte nur 1 bis max. 3 % voneinander ab, und die Ablesungen für den gleichen Niederschlag, der mehrere Male aus dem Magnetometer herausgenommen, wieder eingesetzt und dann gemessen wurde, schwankten um weniger als 0,5 %.

Es sei noch einmal hervorgehoben, dass die Elastizitätsbestimmungen nach *Kohlschütter-Vuilleumier*, sowie die Potential- und Suszeptibilitätsmessungen keinen Anspruch auf absolute Werte machen, sondern *nur* dem gegenseitigen Vergleich der Niederschläge, im Sinne einer „Reaktion auf ihren Aufbau“ dienen sollen.

III. VERSUCHE.

Wenn in den folgenden Ausführungen versucht wird, die Erscheinungsformen des elektrolytisch abgeschiedenen Nickels von einem einheitlichen Standpunkt aus zu erklären, so geschieht es, um zu zeigen, dass selbst bei Wahrung grösstmöglicher Einfachheit, grösster Einheitlichkeit die realen, elektrolytischen Abscheidungsvorgänge weit entfernt sind von dem idealen Vorgang, der „Entladung des Metallions“, dass sie vielmehr als ein Gewirr ineinander verwobener, in stetem Wechsel ihrer Bedeutung stehender Vorgänge erscheinen.

Aus den Versuchen mag hervorgehen, dass als Standpunkt jener gewählt werden kann, welcher die glänzenden Nickel-Niederschläge als eine Abart des gewöhnlichen kristallinen Metalles auffasst, d. h. als eine durch flüssig-festes (nicht gasförmiges) Dispersionsmittel gehemmte, kristalline Metallabscheidung.

Wie schon erwähnt, stellen die elektrolytischen Niederschläge der Eisenmetalle, im besondern jene des *Nickels* eine Aggregationsform der Materie dar, welche in ihrer Entstehung und ihrem spätern Verhalten einer chemischen und physikalischen Beeinflussung leicht zugänglich ist. Dabei können die Versuchsbedingungen derart aufeinander abgestimmt sein, dass gewisse „Schwellenwerte“ erreicht werden. Bei ihrer Überschreitung können infolge minimaler Versuchsabänderungen die Niederschlagsformen ihr ursprüngliches Aussehen und Verhalten vollständig verlieren und zu grundsätzlich neuartigen Formen umgestaltet werden.

Die eine Form — die normale — kennzeichnet sich durch ein in allen Glanzabstufungen glitzerndes, grobteiliges Kristallgefüge, welches sich auf dem Unterlagematerial an kristallographisch besonders ausgezeichneten Stellen abscheidet. Das mikroskopische Bild¹ erscheint als ein wabenartig, aus scharf begrenzten Feldern zusammengefügtes Mosaik, lebhaft marmoriert, gleich den Figuren geätzter Metallschliffe.

Dem gegenüber fällt die andere Niederschlagsform — die „beeinflusste“ — durch ihren einheitlichen Hochglanz auf, der

¹ 250fache Vergrösserung.

je nach den Abscheidungsbedingungen vom gedämpften Braun bis zum hellen Blauviolett in allen Farbabstufungen aufleuchten kann. Im Mikroskop¹, opak beleuchtet, erscheint dagegen nicht mehr das schöne Bild der erst erwähnten kristallinen Form. Das Gesichtsfeld ist gleichmässig braun gefärbt, entweder auf der ganzen Fläche ohne Unterbruch, oder die braune Ebene ist von wenigen, breiten, dunkeln Kanälen durchzogen, deren dumpfes Grau — die Farbe der Unterlage — die Eintönigkeit des Eindrucks nicht zu unterbrechen vermag. Diese braunen Felder, der Ort des abgeschiedenen Metalles, sind gleichmässig hell oder dann nur gegen die Ränder hin kontinuierlich abgetönt, eine Metallstruktur ist nicht zu erkennen, die braunen Flecke sind mikroskopisch nicht weiter auflösbar.

Der Einfachheit halber sind diese beiden Niederschlagsformen im weitern als „*kristallines Nickel*“ (Krist.-Ni) und „*Glanz-Nickel*“ (Glanz-Ni) bezeichnet.

Auch in ihrem sonstigen Verhalten zeigen die beiden Niederschlagsformen deutliche Unterschiede. Während jener leicht und rasch mit Säuren reagiert (S. 95), grosse Magnetisierbarkeit (S. 56, 71, 78) und bei kleinen Schichtdicken (S. 86) rel. edle Ruhepotentiale aufweist (S. 86), zeichnet sich demgegenüber dieser durch eine gewisse Reaktionsträgheit (S. 96), kleinere Magnetisierbarkeit (S. 87) und um wenig unedlere Ruhepotentiale (S. 87) aus.

Wählt man die Versuchsbedingungen unter Berücksichtigung der erwähnten Schwellwerterscheinungen, so brauchen die Versuche zur Erzeugung verschiedenartiger Niederschlagsformen nur wenig abgeändert zu werden. Aus diesem Grunde erscheinen sie hier als *Variation* eines bestimmten Grundversuches, und es ist daher auch zweckdienlich, bei den Besprechungen der Abscheidungsfaktoren in erster Linie auf diesen Grundversuch zurückzukommen, um erst hieran die andern Versuche anzuschliessen. Es erwies sich überdies als vorteilhaft, die Beobachtungen nicht nach der Reihenfolge der Experimente, sondern nach den Abscheidungsfaktoren zu ordnen.

1. Die Form und das Material der Kathode.

Für die Wahl von Form und Grösse der Kathode war das Magnetometer ausschlaggebend. Der Verlauf seines Magnetfeldes bestimmt die Grösse des Probekörpers und damit auch die Grösse der Elektrodenfläche. Sie betrug 1 qcm, entsprechend einer Oberfläche von 2 qcm.²

Während der Elektrolyse bedeckte der Elektrolyt die Kathode, die nur durch ein dünnes, schmales Metallband oder -Drähtchen mit dem als Klemmzange ausgebildeten Elektrodenhalter verbunden war, vollständig. Dadurch konnten die häufigen, schädlichen Störungen der Grenzlinie „Elektrodenfläche-Elektrolytoberfläche“ (gegen Luft!) auf ein Minimum reduziert werden. Eine weitere Isolierung der Stromzuführungen oder der Elektrodenkanten verbot sich dadurch, dass einerseits mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit des Magnetometers keine Mehrbelastung des Probekörpers durch „Isolatoren“ eintreten durfte, andererseits aber isolierende Anstriche aus Vaseline, Lack oder Paraffin oft unliebsame Veränderungen des Elektrolyten durch Abgabe von kolloiden Bestandteilen hervorrufen konnten. Dank der Verwendung kleiner Stromdichten³ und der Beschränkung auf dünnste Niederschlagsschichten (ca. 10^{-4} cm)⁴ fiel die Wirkung der Stromlinienkonzentration nach der Mitte der Kathodenfläche rasch ab; Unregelmässigkeiten im Niederschlag traten nur in vereinzelt Fällen und ausschliesslich in unmittelbarer Nähe der ungeschützten Elektrodenkanten auf.

Der grosse Einfluss, den die Unterlage, ihr Material und ihr Gefüge auf den Abscheidungsprozess ausübt, verlangt Kathoden aus beständigem Material oder solche deren Herkunft für jeden Versuch stets gleiche Beschaffenheit verbürgt. Es ist dies notwendig, da der elektrolytische Niederschlag bis zu einer gewissen Schichtdicke sich in gleicher Weise, wie das Kristallgefüge der Unterlage anordnet, m. a. W. dessen Fortsetzung in den Elektrolyten hinein bildet. Werden die Wirkungen der Unterlage durch

² Vgl. S. 31, 38.

³ Vgl. S. 52, 76.

⁴ Vgl. S. 85.

eine Deckschicht geschwächt, so wird auch das ordnende Prinzip für den Niederschlag verringert; es entsteht ein feinkörniges Metallgefüge. *Clark* und *Frölich* haben dies besonders an Unterschieden von Abscheidungen auf Pt und oxydüberzogenem Al zeigen können.

Weiter muss eine Mischkristallbildung zwischen Unterlage-material und dem sich darauf abscheidenden Metall nach Möglichkeit vermieden werden. Denn erstens lässt sich ihre einseitige Beeinflussung der Abscheidungsbedingungen kaum unterdrücken, und zweitens sind die teilweise legierten Metallniederschläge, insbesondere ihr magn. Verhalten, zur Erreichung auswertbarer Angaben wenig geeignet.

Aus diesen Gründen fiel die Wahl auf Pt bzw. auf Ag als Kathodenmaterial⁵.

Beide Metalle weisen nach *Tammann*⁶ gegenüber Ni die grössten Mischungslücken auf. Allerdings stehen sie zueinander durch ihre Wasserstoffüberspannung in einem gewissen Gegensatz.⁷ Nach *Foerster* beträgt die Wasserstoffüberspannung für

glattes Pt	80 MV
„ Cu	415 „
„ Ag	495 „

Das billigere Cu wäre in dieser Hinsicht dem Ag vorzuziehen gewesen, musste jedoch im Hinblick auf seine leichte Oxydierbarkeit und Mischkristallbildungsfähigkeit mit Ni, gegenüber dem Ag zurücktreten.

Die formbestimmende Eigenschaft, welche der Wasserstoffüberspannung einer Kathode bei Bildung elektrolytischer Metallniederschläge zugeschrieben werden muss, wird in verschiedenster Weise gedeutet.

1. Durch die Anschauung von *Kohlschütter* und *Jakober*⁸,

⁵ Die Verwendung von Ag war durch die auf S. 93/94 angeführten Erhitzungsversuche geboten.

⁶ G. Tammann, *Lehrbuch der Metallographie*, 252 (3. Aufl.).

⁷ Foerster, *Elektrochem. wäss. Lösungen*, 310 (1923).

⁸ *Zeitschr. Elektrochem.* 33, 290 (1927); *Jakober*, *Diss. Bern*, 15 (1926).

welche einer höhern Wasserstoffüberspannung die vollkommene Ausbildung einer Wasserstoff-Adsorptionshaut an der Kathode zuschreibt. Diese, bei der Elektrolyse durch H-Mitentladung erzeugte H-Haut wirkt als Dispersionsmittel für den Metallniederschlag und kann die Lebensdauer seines hochdispersen Zustandes erhöhen. Demnach sollte einer *höhern* H-Überspannung das Auftreten eines *feinkörnigeren* Niederschlages parallel gehen und nach den Vorstellungen über den Kontraktionsvorgang⁹ eine Vergrößerung des Kontraktionseffektes hervorrufen.

2. kann nach *Clark* und *Frölich*¹⁰ die Ursache geringerer H-Überspannung eine Mischkristallbildung zwischen dem entladenen H und dem Metall der Kathode sein; ihr Kristallgitter wird gestört, und das neue Gitterfeld vermag nicht mehr in gleicher Weise ordnend auf die Metallabscheidung einzuwirken. Die Bildung grosser Kristallindividuen bleibt aus. Nach dieser Ansicht wäre ein Parallelismus zwischen der H-Überspannung der Unterlage und der Korngrösse des Niederschlages zu erwarten:

„Auf Metallen mit kleinerer Wasserstoffüberspannung werden kleinere Kristalle, d. h. feiner strukturierte Niederschläge abgeschieden.“

Die diesbezüglichen Versuche zeitigten Resultate, welche den Erwartungen der *Clark-Frölichschen* Anschauung entsprechen.

Schon *Jakober*¹¹ erhielt bei allen seinen Versuchen über die Kontraktion von Glanz-Ni-Niederschlägen statt, wie nach der i. Anschauung zu erwarten war, auf Metallen mit höherer H-Überspannung eine Vergrößerung, stets eine Verminderung der Kontraktionseffekte (Tab. 2).

Tab. 2. Elektrolyt: n-NiCl₂, n-NH₄Cl
D_k = 3 MA/qcm; t = 3 min.; Temp. = 18—20° C.

Material der Kath.	H-Überspg. des glatten Metalles	Kontraktion in Skalenteilen
Pt	80 MV	13,5
Cu	415 MV	8,6
Ag	495 MV	8,4
Material der Kath.		

⁹ Kohlschütter und Jakober, Zeitschr. Elektrochem. 33, 305 (1927).

¹⁰ Zeitschr. Elektrochem. 31, 654 (1925).

¹¹ Diss. Bern. 34 (1926).

Der Verlauf der Ruhepotentiale und der Magnetisierbarkeit der Niederschläge gibt das gleiche Bild:

„Zunehmende „Körnung“ des Niederschlages bei zunehmender H-Überspannung des Unterlagemetalles“ (Tab. 3 und 4).

Tab. 3. Elektrolyt: Ges. Ni-Cl₂, 2% H₃BO₃ p_H = 6,0
(Beimengungen eines Fremdstoffes [S. 70])
D_K = 25 MA/qcm; t = 3 min.; Temp. = 18–20° C

Glanz-Ni I¹²

Material der Kath.	H-Überspannung	Ruhepot. E _H MV	Magnetometerausschläge Einstellung: S15s6, J=1,0
Pt	80 MV	–124 MV	6,3–(7,8)
Cu	415 MV		6 — 7
Ag	495 MV	ca. — 90 MV	7 — 8

Tab. 4. Elektrolyt: 0,9 n-NiCl₂, ln-NH₄Cl, acetatgepuffert p_H = 3,39
frei von Schutzkolloid
D_K = 25 MA/qcm; t = 3 min.; Temp. = 18–20° C.

Glanz-Ni II¹²

Material der Kath.	H-Überspannung	Ruhepot. E _H MV	Magnetometerausschläge Einstellung: S17s8, J=0,5
Pt	80 MV	–60 MV	1,95–2,05
Ag	495 MV	–26,5 MV	2,6

Ohne Berücksichtigung der magn. Messungen liessen sich die Kontraktionsverminderungen bei Metallen mit grösserer H-Überspannung entsprechend der 1. Anschauung (der H-Haut-Theorie) durch feiner strukturierte Metall-Abscheidungen erklären:

Es könnte ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der H-Überspannung und der bei der H-Entladung an der Elektrode adsorbierten H-Haut angenommen werden, in dem Sinn, dass einer Vergrösserung der H-Überspannung ein stärkeres Ausmass der H-Haut zugeordnet wäre. In ihrer Eigenschaft als Dispersionsmittel der dispersen Metallabscheidung würde diese H-Haut den kolloiden Niederschlag verdünnen. Die Metallteilchen würden weiter von einander entfernt, ihre gegenseitige Einwirkung und dadurch auch die Kontraktion des Niederschlages verkleinert werden.

¹² Bezeichnung vgl. S. 82.

Indessen weist schon das Aussehen der Niederschläge auf das Vorherrschen anderer Verhältnisse. Je höher die H-Überspannung ist, umso weniger spiegelnd fällt der Niederschlag aus. Auf Pt entsteht der hochglänzende, stark spiegelnde Niederschlag, auf Cu erscheint sein Gleissen schon stark gedämpft, dafür hellt sich die bräunliche Tönung auf, und auf Ag ist ein Niederschlag von beginnender Körnung und metallischem Grau zu erkennen.

Auch der Verlauf der Magnetometerausschläge, sowie die Potentialmessungen berechtigen dazu, auf Metallen mit grösserer H-Überspannung die Bildung grösserer Kristallite, d. h. bei konstant bleibender Metallmenge Niederschläge von geringerer Oberflächenentwicklung anzunehmen. Solche Niederschläge werden naturgemäss zur „Sammel- oder Nachkristallisation“¹³ weniger befähigt sein und damit auch kleinere Kontraktionsfähigkeit aufweisen: „Kontraktion, Teilchengrösse und H-Überspannung der Unterlage stehen in unmittelbarem Zusammenhang!“

Es möge schliesslich noch eine Beziehung angeführt werden, die zur Stützung der H-Haut-Theorie herbeigezogen werden könnte:

H-Einlagerung in Glanz-Ni-Niederschläge durch kath. Polarisation erhöht deren Ruhe-Potentiale (Tab. 5).	Glanz-Ni-Niederschläge auf Metallen mit höherer H-Überspannung haben höhere (edlere) Ruhe-Potentiale (Tab. 4).
---	--

dem widerspricht aber:

H-Einlagerung in Glanz-Ni- sowohl als auch in Krist-Ni-Niederschläge durch kath. Polarisation, erniedrigt deren Magnetisierbarkeit (Tab. 5).	Glanz-Ni-Niederschläge auf Metallen mit höherer H-Überspannung besitzen grössere Magnetisierbarkeit (Tab. 4).
--	---

Tab. 5. Kathodische Polarisation elektrolytischer Nickel-Niederschläge.
Elektrolyt: 2n-H₂SO₄
D_K = 0,1 Amp/qcm; t = 10 min; Temp. = 18° C.

Glanz-Ni I ¹ (Koll.-haltig)		Krist.-Ni II ¹⁴ (erzeugt bei 90° C)	
Ruhepot. E _H	Magn.-Ausschl. S15s6 J=1,0	Ruhepot. E _H	Magn.-Ausschl. S15s6 J=1,0
vor Polaris.			
- 18,7 MV	7,3	+ 137,2 MV	17,3
nach Polaris.			
- 15,3 MV	5,6—5,9	+ 90 MV	11,5

¹³ Kohlschütter und Jakober, Zeitschr. Elektrochem. 33, 305 (1927).

¹⁴ Bezeichnung vgl. S.82.

Es muss daher gefolgert werden (siehe S. 48)¹⁵, dass den Kontraktionsverminderungen *nicht* die Wirkung vermehrten H-Gehaltes eines feiner dispersen Niederschlages zugrunde liegt, sondern eine *grob disperse Verteilung* des abgeschiedenen Metalles. (Die Fähigkeit des Wasserstoffes, den Metallen, dem Glanz-Ni und dem Krist.-Ni, bei kathodischer Polarisierung sein H-Potential aufzudrücken (Tab. 5), ist eine Erscheinung für sich, die nicht zum Nachweis eines hochdispersen Niederschlages herbeigezogen werden kann.)

Mit dieser Erkenntnis ist auch die Möglichkeit gegeben, die Rückwirkung der Niederschläge auf die weitere Metallabscheidung, d. h. die erwähnte Steigerung der Wirkung kleinster Veränderungen¹⁶ zu deuten:

Die Metallabscheidung aus wässriger Lösung ist in den meisten Fällen von einer kathodischen H-Entladung begleitet, die an der Kathode eine bestimmte OH'-Konzentration erzeugt. Steigt die H-Überspannung einer Elektrode, so wird bei konstant gehaltener kathodischer Stromdichte im gleichen Masse die H-Entladung zugunsten der Metallabscheidung zurückgehen. Dadurch wird aber auch die OH'-Konzentration in der Umgebung der Kathode vermindert werden, und sofern die OH-Ionen aus der Ni-Lösung Nickelhydroxyd zu bilden vermögen, so wird auch dessen Neubildung gemäss dem Massenwirkungsgesetze zurückgehen müssen. Da aber Nickelhydroxyd gleich wie andere Fremdstoffe die Metallkristallisation zu hemmen vermag¹⁷, wird in dem Masse wie die Menge des Nickelhydroxyds zurückgeht, die Möglichkeit der ungestörten Kristallisation erhöht werden. Der Niederschlag wird als Folge der erhöhten H-Überspannung grobkörniger, kristalliner ausfallen. Seine Oberflächenentwicklung ist verkleinert worden. Damit steigt aber wieder dessen H-Überspannung, der Niederschlag wird wieder grobkörniger werden u. s. w. u. s. w.

¹⁵ Vgl. S. 62.

¹⁶ Vgl. S. 8.

¹⁷ Vgl. S. 61.

Im umgekehrten Sinne wäre die Bildung feinteiliger Niederschläge zu denken¹⁸.

Fassen wir zusammen: Durch die magnetische Methode wird die Annahme bestätigt, dass bei der elektrolytischen Metallabscheidung aus wässriger Lösung die *Wirkung erhöhter H-Überspannung* einer Kathode *nicht* in einer Verstärkung der adsorbierten Wasserstoffhaut gesucht werden kann. Sie äussert sich vielmehr, wie schon die Betrachtung der Niederschläge nahelegt, in der Veränderung der kathodischen Abscheidungsbedingungen derart, dass *diese* einen grob dispersen Niederschlag hervorrufen.

2. Die Form und das Material der Anode.

Zu Beginn der Versuche wurden als Anoden 2 Rein-Nickel-Walzbleche von ca. 12 qcm Fläche benutzt¹⁹. Sie wurden in der Elektrolysezelle an gegenüberliegenden Gefässwandungen parallel zu einander befestigt und in ihrer Mitte die Kathode eingesetzt.

Die im Handel erhältlichen Rein-Nickel-Bleche enthalten in der Regel bis 1% Verunreinigungen, meist auch Eisenbeimengungen. Zwecks Aufrechterhaltung der Elektrolyt-Reinheit mussten daher in den spätern Versuchen die Walz-Nickelanoden durch eigens aus reinster Fe- und Co-freier NiCl₂-Lösung²⁰ elektrolytisch abgeschiedene Anoden ersetzt werden. Sie wurden bei

¹⁸ Neuere Arbeiten von Liebreich und Wiederholt (Zeitschr. Elektrochem. 34, 28 (1928)), welche die kath. Aktivierung und die kath.-H-Überspannung behandeln und nur das Einsetzen der alleinigen H-Entladung verfolgen, schreiben für die *ersten* Abscheidungsstadien der hohen H-Überspannung die Bildung dicker, poröser Hydroxyddeckschichten, und der niedrigeren H-Überspannung die Entstehung gleichmässiger kompakter Schichten zu.

¹⁹ Bezüglich ihrer anodischen Löslichkeit konnten sie ohne weitere Vorarbeiten verwendet werden. Sie brauchten also nicht umgeschmolzen zu werden, da in Cl⁻-haltigen Elektrolyten (und nur solche wurden hier benutzt) Guss- als auch Walz-Elektroden anodisch aktiv in Lösung gehen. (Vgl. auch O. Sackur, Zeitschr. Elektrochem. 14, 607 [1908], F. Foerster, Zeitschr. Elektrochem. 33, 407 [1927]).

²⁰ Niccolum chloratum puriss. cryst. Merck.

einer Badtemperatur von 70° C und $D_k = 25 \text{ MA/qcm}$ als dichte, matte und feinkörnige Überzüge von Pt-Lamellen hergestellt und gingen während der Versuche ohne zu blättern, anodisch gleichmässig wieder in Lösung.

Die Erscheinungen, die bei Verwendung von unreinen Anoden infolge Störung der Elektrolytzusammensetzung eintraten, mögen als zu den Wirkungen des Elektrolyten gehörend erst im nächsten Abschnitt behandelt werden.

3. Der Elektrolyt.

a) Allgemeine Versuchsbedingungen.

Als Basis für sämtliche Versuche diente der reine NiCl_2 -Elektrolyt ohne SO_4^{--} -Gehalt, wie er schon in den frühern Arbeiten von *Kohlschütter*, *Vuilleumier* und *Jakober* benutzt worden ist.

Diese Wahl geschah einerseits im Interesse einer Vergleichsmöglichkeit mit diesen Arbeiten, andererseits aber bot der Chlorid-Elektrolyt gegenüber den andern eine Reihe von Vorteilen.

α) Bei Verwendung von Cl^- -haltigen Elektrolyten gehen die Anoden stets aktiv in Lösung²¹. Damit wird die Ni^{++} -Konzentration des Bades dauernd aufrechterhalten. Eine Regelung der H^+ -Konzentration durch verschiedene Aktivität der Anode hätte sich bei den hier verwendeten, kleinen Elektrodenflächen, den geringen Stromdichten und den relativ kurzen Elektrolysezeiten nur schwierig durchführen lassen. In allen den Fällen, in welchen eine besondere Konstanz der pH erwünscht war, mussten daher die Bäder mit Pufferlösungen²² versetzt werden.

β) Die Hydrolyse des NiCl_2 verleiht seinen Lösungen eine grössere H^+ -Konzentration, die erfahrungsgemäss²³ die Bildung kristalliner Niederschläge fördert. Der Chlorid-Elektrolyt

²¹ O. Sackur, *Zeitschr. Elektrochem.* 14, 607 (1908).

²² Vgl. S. 55.

²³ Vgl. S. 56, 70.

ist auf Zusätze empfindlicher, er befindet sich noch unterhalb des „Abscheidungsschwellenwertes“ Krist.-Ni — Glanz-Ni.

ℓ) Ferner nimmt die Fähigkeit zweiwertiger Metalle aus der wässrigen Lösung ihrer Salze kristalline Niederschläge abzuscheiden zu mit der Abnahme ihrer Neigung zur Selbstkomplexbildung²⁴:

Abnahme der Selbstkomplexbildung

→
Acetat, Sulfat, Chlorid, Nitrat.

Das Nitrat wäre in dieser Hinsicht dem Chlorid vorzuziehen gewesen, musste aber wegen seiner passivierenden Wirkung auf die Anode ausser Betracht fallen.

In der Tat sind aus reinen Chlorid-Lösungen auch bei Zimmertemperatur noch kristalline Nickelabscheidungen erhältlich, während Sulfat-Lösungen meist nur Glanz-Ni-Niederschläge liefern. Immerhin konnten auch aus dem Chlorid-Elektrolyten bei Zimmertemperatur durch kleinste Badzusätze Glanz-Ni-Niederschläge erzeugt werden.

Soweit nichts Besonderes angegeben ist, beziehen sich daher die Versuche stets auf Zimmertemperatur und auf reines NiCl_2 , als „Urlösung“.

Als kathodische Stromdichte (D_k) wurde 25 MA/qcm gewählt. Es ist dies die höchstzulässige Stromdichte, bei welcher noch regelmässige Niederschläge erhalten werden konnten²⁵.

Zur Vermeidung von Konzentrationspolarisationen wurde die Kathode von einem schwach perlenden N_2 -Strom umspült.

²⁴ Vgl. Foerster, Elektrochem. wäss. Lösungen, 133 (1923), vgl. S. 70.

²⁵ Die Wahl kleinerer Stromdichten zur Unterdrückung der H-Mit-entladung schien wenig aussichtsreich, da nach den Versuchen von Kohlschütter und Jakober schon bei kleinstem D_k stets H-Mitentladung eintritt. Soweit die dort beobachteten Kontraktionseffekte auf die Folgen der H-Mitabscheidung, d. h. auf die Erhöhung der OH' -Konzentration an der Kathode zurückgeführt werden dürfen, tritt diese schon bei kleinstem D_k ein, indem auch bei diesen Werten merkliche Kontraktionen registriert werden konnten.

Zum gleichen Ergebnis führen ebenfalls neueste Versuche von Liebreich und Wiederholt (Zeitschr. Elektrochem. 34, 28 (1928), nach welchen überdies durch Aufnahme von H in den Niederschlag eine Mitentladung von H schon vor der sichtbaren H-Entladung eintritt.

Die Konstanz der H^+ - und Ni^{2+} -Konzentration des Elektrolyten sicherten Kontrollmessungen vor und nach jeder Versuchsreihe.

Bei der Annahme einer 100%igen Stromausbeute können bei $D_k = 25 \text{ MA/qcm}$ und einer Elektrolysendauer von $t = 3 \text{ min}$ im Maximum Schichten von $1,61 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ Dicke entstehen, wenn für die Dichte des Nickelniederschlags jene des kompakten Metalles gesetzt wird²⁶. Damit bleiben die Niederschläge unter einer kritischen Schichtdicke von $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, oberhalb welcher *Bozorth*²⁷ auf röntgenographischem Wege bestimmte Kristallitorientierungen des Niederschlages nachweisen konnte.

Die kleinen Abscheidungszeiten von 3 min und weniger haben überdies den Vorteil, dass die aus dem Elektrolyten abgeschiedenen Mengen sehr gering sind und daher dessen Ni^{2+} -Konzentration auch bei Verwendung kleiner Bäder leichter aufrechterhalten werden kann. Daher wurden nur 50—60 cm³ Lösung pro Bad verwendet und dafür nach jeder Messreihe der Elektrolyt vollständig erneuert. Die verschiedenen Lösungen wurden durch entsprechende Mischung und Verdünnung von Stammlösungen hergestellt.

Mit Rücksicht auf die magn. Effekte, welche nach den von *Maurain*²⁸, *Sorensen*²⁹, *Ingersoll*³⁰ u. a. auf verschiedenartigem Wege gefundenen Resultaten schon bei 10^{-5} cm kritische Nickelschichtdicken ergaben, mussten die vorliegenden Versuche auch auf die dünnen Schichten, d. h. auf die kürzesten Abscheidungszeiten ausgedehnt werden³¹.

Der Gang einer Messung gestaltete sich wie folgt: *Vor* jeder Abscheidung wurde die Pt-Kathode in konzentrierter HNO_3 ausgekocht, hierauf leicht gegläht und geglättet. *Nach* der Abscheidung wurde die nickelüberzogene Elektrode durch

²⁶ Schichtdickenbestimmung, wie sie entsprechend den Literaturangaben bei diesen Arbeiten* allgemein üblich ist. * s. Anm. 27—30.

²⁷ Physical Rev. 24, 764 (1924).

²⁸ Journ. Phys. I, 151 (1902).

²⁹ Physical Rev. 24, 658 (1924).

³⁰ Physical Rev. 26, 86 (1926).

³¹ Vgl. S. 85 ff.

Abspülen mit dest. Wasser und vorsichtigstem Abtupfen mit Filtrierpapier von anhaftendem Elektrolyt befreit und hierauf in das Magnetometer bzw. das Potentiometer eingehängt.

Trotz des Aufenthaltes des Niederschlages an der Luft wiesen die Ruhopotiale nur Schwankungen von $\pm 7 \div$ max. 10 MV auf, während bei den magnetischen Eigenschaften solange wenigstens der Niederschlag keinen Erwärmungen ausgesetzt wurde, überhaupt kaum wahrnehmbare Veränderungen festzustellen waren³². Immerhin wurden in der Regel die Messungen zur Sicherheit zweimal wiederholt, deren reproduzierbare Werte gemittelt und erst diese Ergebnisse als eigentliches Beobachtungsmaterial verwendet.

b) *Der Abscheidungs Vorgang in wässriger NiCl₂-Lösung und dessen Beeinflussung durch Zusätze und Verunreinigungen.*

1. *Erscheinungen:* die eingehenden Versuche *Engemanns*³³ über die Abscheidungsformen des Ni aus eisenfreien und eisenhaltigen Ni-Lösungen verschiedenen Säuregrades haben gezeigt, dass bei „neutralen“ Lösungen meist übermässige Ni-hydroxydbildungen die Metallabscheidung begleiten, wenn nicht nahezu unterdrücken.

Die hier verwendeten Ni-Lösungen wurden daher nach Möglichkeit *schwach* sauer gehalten, sei es durch Pufferung mit H₃BO₃, (NH₄Cl) oder durch Verwendung der von *Walpole*³⁴ angegebenen, auf Verdünnung wenig empfindlichen Acetatpuffern. Mit letzteren wurden die Ni-Lösungen auf verschiedene p_H-Werte von p_H = 1—6 eingestellt, so dass sie damit die *Jakober*-schen Lösungen

I. In NiCl ₂ , 0,5% H ₃ BO ₃	p _H = 3,47
II. In NiCl ₂ , 1n NH ₄ Cl	p _H = 3,43

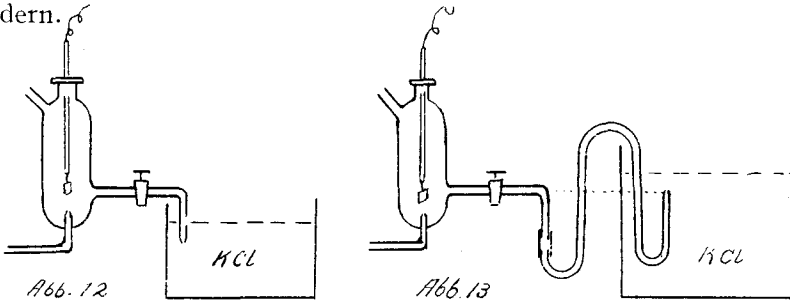
nach beiden Seiten weit überragten.

³² Es stimmt dies überein mit dem Verhalten von Eisenmetall-Niederschlägen, welche Tyndall und Sorensen auf elektrolytischem Wege oder durch Zerstäubung im Vakuum erhielten. Beim Aufbewahren an der Luft erfuhren sie keinerlei magn. Veränderungen. Im Gegensatz dazu erzeugten Kaufmann und Meier (Physikal. Zeitschr. 12, 513 [1911]) durch Elektrolyse H-haltige Fe-Niederschläge, die an der Luft rosteten.

³³ Zeitschr. Elektrochem. 17, 910 (1911).

³⁴ Journ. chem. Soc. London 103, 2501 (1914).

Die p_H -Werte der Puffer und der gepufferten Lösungen wurden in der Gaskette mit der Wasserstoff-Elektrode nach der üblichen Kompensationsmethode potentiometrisch³⁵ bestimmt. Dabei musste ein doppelt U-förmig gebogener Glas-Ansatz (Abb. 13) an die gewöhnliche Lüers-Lautenschlägersche Wasserstoff-Elektrode (Abb. 12) angesetzt werden, um das störende Ausfließen der spezifisch schweren Ni-Lösungen aus der Elektrode und das Aufsteigen von KCl aus dem Trog in diese hinein zu verhindern.



Die in den KCl-Trog tauchende, nach oben gerichtete Glasrohrmündung bewirkte zugleich, dass beim Einsetzen der Elektrode in die Gaskette schädliche Luftblasen weder mitgerissen werden noch an der Mündung kleben bleiben konnten.

Die Eigenschaften der aus diesen reinsten Fe- und Co-freien $NiCl_2$ -Lösungen erhaltenen Niederschläge sind im folgenden als Funktion der p_H -Werte zusammengestellt (Tab. 6, Abb. 14).

Tab. 6. Elektrolyt: 0,925 n- $NiCl_2$, acetatgepuffert.
 $D_K = 25$ MA/qcm; $t = 3$ min; Temp. = 16°: Pt-Kathode.

p_H	Ruhepot. Eh MV	Magnetometeraus- schläge Einstellung: S17s8, J=0.5	Beschaffenheit des kath. Niederschlages
2,45	+ 36,4	2,75	krist.-Ni
3,6	+ 18,1	2,85	"
4,34	- 21,7	2,9	"
4,7	-161,7	0,8	nur an einigen, wenigen Stellen ist krist.-Ni. Sonst über ganze Elektrode Netzwerk dünner, grüner Kristalle. Stark sichtbare H_2 -Entwicklung.
5,85	+ 8,9	0,1	Niederschlag grün. Stellenweise schwarze Flecken, selten einzelne Metallkörnchen (?). Überaus starke H_2 -Entwicklung, derart, dass Lösung getrübt.

³⁵ Vgl. „Potentialbestimmungen“, S. 18-20.

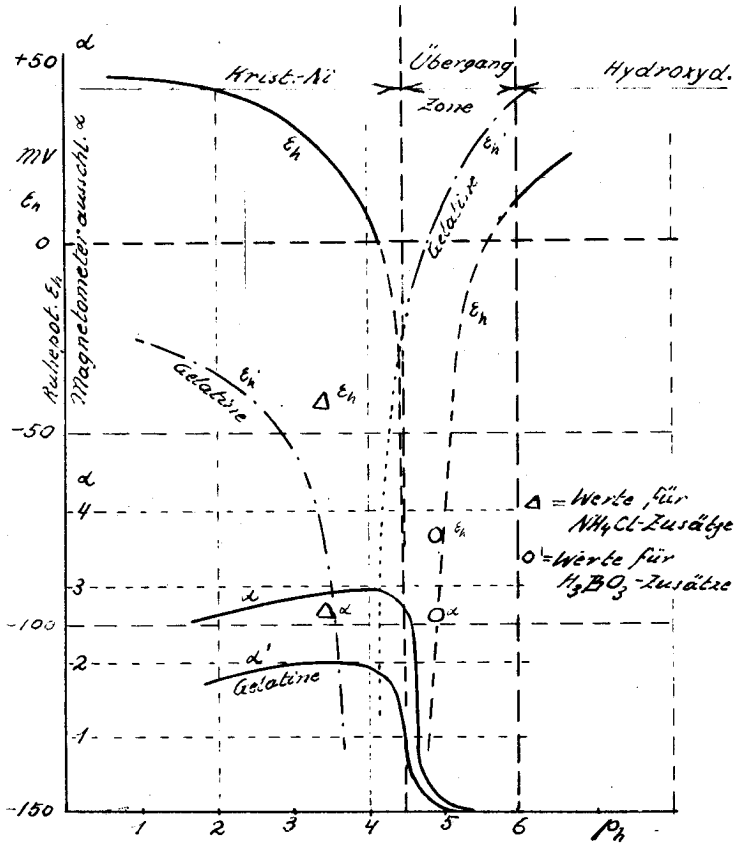


Abb. 14. (Tab. 6)

Zwei mehr oder minder scharf ausgeprägte Grenzen scheinen das durch die Versuche abgetastete Gebiet in 3 Zonen³⁶ zu scheiden. Die 1. unterste Zone wird nach oben durch $p_H = 4,5$ abgegrenzt. In ihr wird das Metall stets kristallin, und zwar mit steigendem p_H immer feinteiliger abgeschieden, bis dass bei dem Werte $p_H = 4,5$

die 2. Zone, eine Art Übergangszone, beginnt. In diesem Gebiet wird kathodische Wasserstoffentwicklung sichtbar, und die Me-

³⁶ Es sei schon hier darauf aufmerksam gemacht, dass die Lage der Zonen für die Zusammensetzung des betr. Elektrolyten spezifisch ist.

tallabscheidung ist von einer deutlichen Ausscheidung von Ni-hydroxyd³⁷ begleitet, das anfangs kleinfleckig, dann aber mit steigendem p_H immer schuppiger die Kathodenfläche überzieht. Anfänglich ist noch ein körniger, ziemlich dichter Niederschlag zu erkennen, der aber immer lichter wird, in dem Masse wie die p_H -Zahl steigt und die Hydroxydabscheidung zunimmt. Bald können nur noch wenige Metallkörnchen ausgezählt werden und schliesslich verschwinden bei dem Grenzwert $p_H = 6$ auch diese.

Mit dieser Grenze wird die 3. Zone erreicht, jene der reinen Hydroxydabscheidung.

Im Gebiete der kristallinen Metallniederschläge besitzen diese relativ edle aber scharf ausgeprägte, reproduzierbare Ruhepotentiale und erzeugen deutliche, positive Magnetometeraussschläge. Mit dem Eintritt in die Übergangszone fallen die Magnetometeraussschläge steil ab, um schliesslich bei überwiegendem Hydroxydgehalt des Niederschlages sich dem Nullwert zu nähern. Gleichzeitig unterliegen die Ruhepotentiale starken Schwankungen, sind immer schwieriger reproduzierbar, bis oberhalb $p_H = 6$ wieder oxydische Potentialwerte gemessen werden.

Die Lage der Zonen in bezug auf die p_H -Skala ist nicht fest, sondern variiert mit dem Ni-Gehalt und der Zusammensetzung des Elektrolyten. Mit zunehmender Ni-Konzentration verschieben sich alle Zonen nach links, nach dem Gebiete grösserer H^+ -d. h. kleinerer OH^- -Konzentration.

Wenn auch aus diesen reinsten, von kolloiden und hochmolekularen Stoffen freien Lösungen *nie* glanz-Ni-artige Niederschläge erhalten wurden, so genügen doch schon minimalste Zusätze dieser Stoffe, um eine vollkommene Wandlung der Erscheinungen herbeizuführen. Schon der Zusatz nur *eines* kleinen Tropfens 4%iger Gelatinelösung zu 50—60 cm³ Elektrolyt (entspricht 0,0003% Gelatine) genügt, um diesen für die Erzeugung von hochglänzenden, zusammenhängenden Niederschlägen zu befähigen. Diese neue, glänzende Niederschlagsform ist nun das anfangs (S. 43) erwähnte Glanz-Ni, eine bräunlich spiegelnde,

³⁷ Über die Berechtigung der Annahme von Hydroxydabscheidungen vgl. S. 62.

an der Kathode fest haftende, zusammenhängende Haut von mehr oder minder metallischem Aussehen. Der dünnschichtige, glatte Glanz-Ni-Niederschlag unterscheidet sich immerhin noch wesentlich von den gewöhnlichen, stark gelatinehaltigen „Glanz-Niederschlägen“. Diese letzteren entstehen nur bei grossen Gelatinekonzentrationen und erwecken den Eindruck einer plötzlich erstarrten, glänzenden, dickflüssigen Schmelze. Wenn auch diese Niederschläge mit Recht, einfach als eine Steigerung der durch den minimalen Gelatinezusatz erzeugten Niederschläge aufgefasst werden könnten, so erscheint es doch im Rahmen dieser Arbeit, im Hinblick auf die Untersuchung der sekundär ausgelösten Vorgänge zweckmässig, das gelatine-arme, dünnschichtige Glanz-Ni nur als eine Variation der kristallinen, hydroxydhaltigen Form aufzufassen.

Den Zusammenhang der beiden Niederschlagsformen zeigt der Vergleich von Niederschlägen, die aus dem gleichen Elektrolyten mit und ohne Gelatine-Zusatz erhalten wurden (Tab. 7, Abb. 14).

Tab. 7. Elektrolyt: 0,925 n-NiCl₂, acetatgepuffert.
D_k = 25 MA/qcm; t = 3 min; Temp. = 16–18°; Pt-Kathode.

a) ohne Gelatinezusatz.

Ph	Ruhepot. E _h MV	Magnetometerausschl. Einstellung: S17 s8, J = 0.5	Beschaffenheit des Niederschlages	Feste Ausscheidungen im Bad nach Elektrolyse
2,45	+ 38	2,75	kristallin, glitzernd, hell metall. grau	+
2,58	+ 33	2,8	do.	+
4,34	— 21,7	2,92	do.	+
4,39	— 22	2,9	kristallin, glitzernd, nicht mehr zusammenhängende Schicht.	+
4,67	— 158	1,0	wenige Körnchen Krist. Ni, Netzwerk, dünner, grüner Kriställchen. Starke H ₂ Entwicklung, feine, dichte Bläschenbildung.	—
5,94	+ 9	0,1	Stark grüne, matte, dichte Schicht, darin wenige Metallkörnchen. Sehr starke, feine H ₂ Entwicklung, dass Lösung davon trüb.	—

b) mit Gelatinezusatz.

Ph	Ruhepot. E _h MV	Magn.-Ausschl. Einstellung: S17s8, J = 0,5	Beschaffenheit des Niederschlags (an der Kath.)	ohne Schaumbildung an Kath. oder Anode	festе Ausscheidungen im Bad nach Elektrolyse
2,45	—	—	—	—	(—)
2,58	— 40	1,9	metall. grau-blau glänzender Niederschlag (nicht Hochglanz)	ohne Schaumbildung an Kath. oder Anode	(—)
4,34	—	—	—	—	—
4,39	— 133	1,75	hochglänzender, bräunlich spiegelnder Niederschlag. Wenige grosse H-Bläschen haften an der Kathode.	An der Kathode haften Gasbläschen.	—
(4,52)	—	—	bräunlich glänzender, spiegelnder Niederschlag, darin einzelne Flecken von krist.-Ni.	An der Anode haften Gasbläschen.	—
4,67	— 12,7	0,4	Netzwerk grüner, dünner Kriställchen. Darin fleckenhaft verteiltes Krist.-Ni.	Gelatine-Schaum an der Anode.	—
4,59	+ 35,7	0,15	Starke H ₂ Entwicklung, feine, dichte Bläschenbildung (haften nicht!) grüne, matte, schuppige Schicht. Sehr starke H ₂ Entwicklung in feinen Bläschen.	Starke Gelatine-Schaumbildung an der Anode.	+

Bei diesen Versuchen ist bemerkenswert, wie unterhalb $p_h=4,5$ *augenblicklich* mit dem Zusatz von Gelatine, an der Kathode Glanz-Ni-Niederschläge abgeschieden werden, deren Feinteiligkeit sich in ihrem Aussehen, in kleinern Magnetometerausschlägen (bei gleicher Niederschlagsmenge) und in unedleren Potentialen äussert. Offenbar vermochte die Gelatine den Abscheidungsvorgang an der Kathode zu beeinflussen. Mit dem aber, dass der Wert $p_h=4,5$ in steigendem Sinne überschritten wird, verschwindet die Gelatinewirkung an der Kathode, eine Niederschlagsbildung setzt ein, — z. T. kristallin, z. T. hydroxydisch —, wie sie bei den gleichen p_h -Werten in der gelatinefreien Lösung erhalten wurde. Dafür erscheinen an der Anode kleine, festsitzende Glasbläschen, die bei steigendem p_h an Zahl stark zunehmend, zu weiss-grünlichen Schaumgebilden führen; m. a. W. die Gelatine beteiligt sich an den Anodenvorgängen.

Mit steigendem p_h , d. h. mit sinkender H-Konzentration wird die Gelatine umgeladen und ihr Wanderungssinn dreht sich um.

Durch den Gelatinezusatz verschieben sich in der kurvenmässigen Darstellung (Abb. 14) die Zonen nach links, in Richtung abnehmender OH' -Konzentration. Die Bildung der glänzenden, hochdispersen Niederschläge tritt schon bei p_h -Werten ein, die in gelatinefreier Lösung noch lange nicht zur Ausscheidung von Hydroxyd ausgereicht hätten.

Während *Jakober*³⁸ in H_3BO_3 -gepufferten $NiCl_2$ -Lösungen ebenfalls Glanz-Ni-Niederschläge erhielt, rief hier der *alleinige* Zusatz von Borsäure kein Glanz-Ni hervor, sondern erhöhte nur den p_h -Wert der $NiCl_2$ -Lösungen.

Dagegen lieferten in Übereinstimmung mit *Jakober* NH_4Cl -Zusätze ($\ln-NH_4Cl$) schöne, bläulich-violett *spiegelnde*, kontraktionsfähige Kathodenüberzüge.

NH_4Cl bewirkt „ähnlich“ wie Gelatine eine Verschiebung der Zonen zu kleinern p_h -Werten, immerhin steht seine Wirkung hinter derjenigen der Gelatine zurück. In ihrem Aussehen gleichen sich die beiden Glanz-Ni-Arten sehr, weisen aber dennoch einige Unterschiede auf:

³⁸ Diss. Bern, 30 (1926), Zeitschr. Elektrochem. 33, 291 (1927).

Tab. 8.	Glanz-Ni durch NH_4Cl -Zusatz $p_h = 3,48$	Glanz-Ni durch Gelatinezusatz $p_h = 3,48$
Aussehen	bläulich spiegelnd Matt-Glanz Körnung eben noch wahrnehmbar	braun-violett spiegelnd Hoch-Glanz optisch nicht auf- lösbar
Ruhepot.	$E_h = -42,3 \text{ MV}$	$E_h = -80 \text{ MV}$
Magnetometer- Ausschlag Einstellung S17s8, $J=0,5$	2,7	2,0

Gegenüber mechanischen Beanspruchungen verhalten sich die beiden Niederschläge sehr verschieden, und zwar in einer Weise, welche das Miteingehen der Gelatine in den Niederschlag leicht erkennen lässt:

Beim *Biegen* der Elektrode, auf welcher das durch NH_4Cl -Zusatz erzeugte Glanz-Ni abgeschieden ist, erleidet dieses starke Veränderungen. Sein Ruhepotential geht zu edleren Werten über; sein Magnetometerausschlag vervielfacht sich, d. h. dem gleichen Felde ausgesetzt ist seine Magnetisierbarkeit gestiegen³⁹.

Im Gegensatz hiezu werden die aus gelatinereichen Lösungen abgeschiedenen Glanz-Ni-Niederschläge durch diese mech. Eingriffe kaum beeinflusst. Potential und Magnetometerausschlag bleiben konstant, oder sind nur wenig angestiegen.

Es scheint, dass die Gelatine⁴⁰ die Dispersität des Niederschlages — sei es das Metall selbst, oder sei es das Dispersionsmittel — vor Veränderungen schützt. Dem Niederschlag bleibt eine gewisse „inkompressible Beweglichkeit“ erhalten.

³⁹ Dass die grössern Magnetometerausschläge *nicht* eine Folge der neuen geometrischen Form des Probepfättchens sind, wurde durch Kontrollversuche sichergestellt: Niederschläge, die auf gekrümmten Elektroden abgeschieden und nachher erst gestreckt wurden, wiesen ebenfalls Vervielfachungen ihrer Magnetometerausschläge auf. Voraussetzung war jedoch dabei, dass auf der Elektrode *beidseitig* abgeschieden wurde, d. h. dass bei der Deformation *einer* der beiden Niederschläge komprimiert werden musste.

⁴⁰ Der Gelatinegehalt eines Niederschlages lässt sich in der Regel durch den bei dessen Erhitzen auftretenden „Horngeruch“ leicht nachweisen. Die kleinen Gelatine-Mengen jedoch, um die es sich hier handelte, liessen sich auf diese Weise nicht nachweisen, und nur die magnetischen Messungen erlaubten ihre Gegenwart in den betr. Niederschlägen anzunehmen.

In den bis dahin besprochenen Versuchen nehmen die beiden hochdispersen Glanz-Ni-Niederschläge eine ausgesprochene Sonderstellung ein. Ihr vollständig reproduzierbares Auftreten ist an ein eng begrenztes p_H -Gebiet des Nickelbades gebunden und wird überdies erst durch die Gegenwart besonderer Stoffe ermöglicht. Sie können daher füglich als Abarten der gewöhnlichen kristallinen Niederschlagsbildung bezeichnet werden, als Produkte einer durch überlagerte Vorgänge gestörten, normalen Metallabscheidung.

2. *Deutung der Erscheinungen.* Es wäre nun festzustellen, welche Vorgänge und Stoffe hier als die eigentlich „störenden“ anzusehen sind.

1. Die „Zonenverschiebung“ sagt aus, dass mit steigender Ni^{2+} -Konzentration feinteilige Niederschläge bei immer grösserer H^+ -Konzentration, d. h. bei immer kleinerer OH^- -Konzentration zu entstehen vermögen.

Unter der Voraussetzung *konstanter* Ni^{2+} -Konzentration bedeutet die Gleichläufigkeit von Kristallgrösse (d. Niederschlages) und H^+ -Überspannung (d. Unterlagematerials)⁴¹ ebenfalls nichts anderes, als dass bei sinkender H^+ -Überspannung, m. a. W. bei zunehmender Konzentration der elektrolytisch im Kathodenraum erzeugten OH^- die Bildung von Glanz-Ni erleichtert wird. Als Dispersionsmittel für die Glanz-Ni-Metallabscheidung mag daher statt H^+ eher jener andere Körper in Betracht gezogen werden, dessen Bildung umgekehrt proportional der H^+ -Konzentration, d. h. direkt proportional der OH^- -Konzentration und proportional der Ni^{2+} -Konzentration ist, nämlich *Nickelhydroxyd*⁴².

Es entspricht dann auch vollkommen dem Massenwirkungsgesetz, wenn mit zunehmender Ni^{2+} -Konzentration die Bildung von Ni-hydroxyd und daher auch die Entstehung von Glanz-Ni bei immer kleinerem p_H des Elektrolyten aufzutreten vermag.

In den ersten Abscheidungsstadien wird sich Nickel-Hydroxyd-Sol bilden. Dieses könnte kataphoretisch auf die Kathodenoberfläche niedergeschlagen werden und dort in kolloider

⁴¹ Vgl. S. 45 ff.

⁴² Vgl. S. 49.

Verteilung die Rolle eines Dispersionsmittels für das dispers abgeschiedene Metall übernehmen.

Dass dies aber nicht ohne weiteres eintritt, dafür sorgt einerseits der in Abhängigkeit von p_h wechselnde Wanderungssinn des Nickelhydroxydes und andererseits dessen Unbeständigkeit, dessen leichte Koagulierbarkeit.

Aus der 1 normalen, acetatgepufferten NiCl_2 -Lösung lässt sich das Metall *unterhalb des Grenzwertes* $p_h = 4,35$ dicht, körnig, sogar oft glitzernd auf der Kathode abscheiden. Nach der Elektrolyse zeigen sich Trübungen im Elektrolyten, die langsam zu Boden schweben und zum Bodensatz werden. *Oberhalb 4,4* ist die Metallabscheidung begleitet von einer starken H_2 -Entwicklung in Form eines Sprühregens von unzähligen, über die ganze Kathodenfläche dicht verteilten, winzigen H_2 -Bläschen. Die bodensatzartigen Trübungen des Elektrolyten bleiben aus, dafür erscheint auf der Kathode selbst ein grün-schuppiger, kristalliner, oder aus Gel-Blättchen bestehender Überzug. In dieser grünen Schuppenhaut ist das Metall körnig abgeschieden, und zwar in umso geringerer Masse, je höher p_h gewählt wird. Bei allzu hohem p_h ist überhaupt kein Metall im Niederschlag mehr zu erkennen, die Haut besteht grösstenteils nur aus Hydroxyd. Dem Rückgang der Metallabscheidung entspricht der plötzliche Abfall der Magnetometerausschläge.

Durch die hohen p_h -Werte wurde die Hydrolyse des NiCl_2 dermassen erhöht, wurde die Menge des kataphoretisch an die Kathode getriebenen, ungeschützten Ni-hydroxyd-Soles soweit vermehrt, dass dort Ni-hydroxyd ausfällt oder durch geringste kathodische Erhöhung der OH' -Konzentration zum Ausfallen gebracht wird. Das ausgefällte Ni-hydroxyd bildet dann die Bausteine des erwähnten, grün-schuppigen, kristallinen Kathodenüberzuges.

Mit der Hydroxydausscheidung ist aber die p_h -Zahl wieder gefallen, die H_2 -Entwicklung setzt in erhöhtem Mass ein und kann dabei selbst den grössten Teil der Stromarbeit übernehmen. Die Metallabscheidung wird zurückgedrängt, die Ni'' -Zahl in geringerer Masse wie die H' -Zahl vermindert, so dass wieder

Hydroxyd ausfallen muss, u. s. w., u. s. w., bis dass es schliesslich unmöglich wird zu erkennen, was Ursache, was Wirkung ist.

Unzweideutig aber ist, dass in der 1 normalen, acetatgepufferten NiCl_2 -Lösung im Grenzgebiet $p_{\text{H}}=4,35-4,5$ das Ni-hydroxyd-Sol seinen Wanderungssinn wechselt:

Das eine Mal erzeugt es auf der Kathode den grünen, schuppigen Niederschlag und die Lösungen bleiben nach der Elektrolyse frei von Bodensatz.

Das andere Mal fehlt der grüne Kathodenüberzug, es bildet sich der metallische, dichte Niederschlag, dafür aber sind die gebrauchten Elektrolyte getrübt von dem langsam absinkenden Bodensatz. Ob bei dessen Bildung im Anodenraum die Anode selbst damit überzogen wurde, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Ferner konnte auch nur vermutet werden, dass bei diesem Vorgange *nicht* alles Ni-hydroxyd nach der Anode abwandert, sondern dass auch ein kleiner Teil im Kathoden-Niederschlag eingeschlossen wird.

2. Weiter zeigen die Versuche (Tab. 6 und 7, Abb. 14, S. 55, 58) wie sprunghaft anderer Art die Erscheinungen werden, sobald nur kleine Mengen von Gelatine, und vermutlich auch irgend eines andern (gleich wandernden) Schutzkolloides zugefügt werden.

Derartige *stabile* Kolloide schützen einerseits das Ni-hydroxyd vor dem Ausfallen aus der Lösung, d. h. sie verhindern die Bildung der erwähnten Bodensätze (S. 63).

Sie schützen aber auch das Ni-hydroxyd-Sol vor Koagulation in den kathodenbenachbarten Schichten.

Das geschützte Ni-hydroxyd-Sol wird zum Dispersionsmittel des aus dem Ionenzustand entladenen, dispers auf der Kathode niedergeschlagenen Metalles. Es entsteht ein feinteiliger Oberflächen-hochentwickelter Niederschlag, dessen geringe H-Überspannung die OH' -Konzentration indirekt erhöht; und *diese* verstärkt wieder die Bildung des Dispersionsmittels.

Der einmal gestörte, früher normale Abscheidungs Vorgang erzeugt selbst weiter seine Störungsfaktoren, die, solange keine

neuen Störungen auftreten, sich von Schicht zu Schicht anreichern müssen⁴³.

Die geringen Mengen an Gelatine, die hier genügen, um die Erscheinungsformen von Grund auf umzugestalten, lassen in ihr eher die Wirkung des Schutzkolloides wie die Betätigung als Dispersionsmittel selbst erblicken. Damit soll aber nicht gesagt sein, dass die Gelatine nicht auch mit in die Niederschläge eingehen kann. Es zeigt sich dies ja besonders in der Stabilität der Eigenschaften solcher Niederschläge bei ihrer mechanischen Beanspruchung⁴⁴.

Erhöht man den Gelatinegehalt des Elektrolyten, so werden auch die Niederschläge gelatinereicher werden. Durch stete Steigerung erhält man eine Reihe von Niederschlagsformen, in welchen der Gelatine-Einfluss immer schärfer hervortritt und als deren Endglied schliesslich die gewöhnlichen, dickschichtigen, oft knolligen, durch die Gelatine selbst dispers gehaltenen⁴⁵ „Glanz-Metall-Niederschläge“ angesehen werden mögen.

So stark die Schutzwirkung der Gelatine in den meist verwendeten schwach sauren Bädern ist, so nimmt sie doch mit steigendem p_h rasch ab.

Wie aus der Tab. 7b (S. 59) hervorgeht, dreht sich in der 1 normalen, acetatgepufferten $NiCl_2$ -Lösung ihr Wanderungssinn bei $p_h = 4,5$ um. *Unterhalb* dieser Grenze betätigt sie sich dispersitätserhöhend an der Kathode; *oberhalb* 4,5 ruft sie an der Anode Schaumbildungen hervor.

Mit dem Augenblick, da die Gelatine nach der Anode wandert, macht sich auch ihr Fehlen an der Kathode geltend. Es bildet sich hier der grünl. hydroxyddurchsetzte körnige Niederschlag, genau gleich, wie wenn überhaupt kein Kolloid dem Elektrolyten zugesetzt worden wäre⁴⁶.

⁴³ Vgl. hierzu das Verhalten der Niederschläge bei verschiedenen Schichtdicken, S. 85 ff. Foerster, Zeitschr. Elektrochem. 33, 419 (1927) Anreicherung von Hydroxyd in den Niederschlägen bei wachsender Schichtdicke.

⁴⁴ Vgl. S. 61, 83.

⁴⁵ Nicht unähnlich dem Fall der „Goldgelatine“. Kohlschütter, Erscheinungsformen der Materie, 284 (1917).

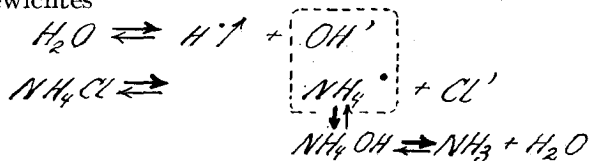
⁴⁶ Die kataphoretische Wanderung der Kolloide und deren Einfluss auf den Abscheidungs Vorgang lassen die Wirkung von Depolarisatoren,

Annähernd im ganzen Gebiet von $p_h = 1$ bis 6 zeigen die Gelatine und das Ni-hydroxyd in 1 normaler, acetatgepufferter $NiCl_2$ -Lösung entgegengesetzten Wanderungssinn. Nur in einem kleinen Gebiet bei $p_h = 4,4$ werden sie im Spannungsgefälle in gleicher Weise nach der Kathode hin verschoben.

Möglicherweise erklärt sich damit die Erscheinung, dass einerseits bei $p_h = 4,4$ die *kleinsten* Gelatinezusätze genügen, um das schönste, feinste, blauviolett spiegelnde Glanz-Ni zu erzeugen, und dass andererseits in saurerer Lösung vermöge der verschiedenen Polaritäten die Gelatine das Ni-hydroxyd umzuladen vermag und es zur Kathode wandern lässt.

3. Von diesen Erscheinungen etwas abweichend sind die Vorgänge, welche durch NH_4Cl -Zusätze hervorgerufen werden. Das NH_4Cl vermag selbst bei *fehldem* Schutzkolloid die Abscheidung eines blau-violetten, kontraktionsfähigen Glanz-Ni zu verursachen. Dabei ist die H_2 -Mitentladung auf wenige, kleine Gasbläschen beschränkt, die langsam aus der Kathodenoberfläche hervorzuperlen scheinen.

Jede noch so kleine H_2 -Entladung an der Kathode vermindert in deren unmittelbarer Umgebung die H^+ -Konzentration. Aus dem zugesetzten NH_4Cl wird durch Verschiebung des Gleichgewichtes



eingeleitetem CO_2 und Wechselstromüberlagerung in einem andern Lichte erscheinen (Stäger, Helv. chim. Acta, III, 584 [1920]; Kohlschütter und Schödl, Helv. chim. Acta, V, 490 [1922]):

Durch kathodische Depolarisatoren wird die H^+ -Konzentration an der Kathode erniedrigt, durch Einleiten von CO_2 erhöht. Bei der Annahme geringster Mengen eines kolloiden Stoffes* im Elektrolyten wird durch die Erhöhung oder Erniedrigung der H^+ -Konzentration an der Kathode dessen Wanderungssinn verändert, was die Bildung oder das Ausbleiben von Glanz-Ni-Niederschlägen hervorrufen kann.

Bei Wechselstromüberlagerung besteht die Möglichkeit, dass durch ständige Umladung und Umkehr des Wanderungssinnes die Ausbildung einer regelmässigen Dispersionsmittelschicht überhaupt unterbunden wird, und schon dadurch die Glanz-Ni-Bildung mehr oder minder verunmöglicht wird.

* Vgl. Versuche mit den „alten“ Jakober-Lösungen, S. 70.

NH₃ entwickelt, welches in der Kathodenschicht mit dem NiCl₂ zu dem wenig dissoziierten Ammoniakkomplex Ni(NH₃)₆Cl₂ zusammentreten kann. Damit wird die Zahl der freien Ni-Ionen in der zur Kathode unmittelbar benachbarten Schicht vermindert. Die Hydratation ihrer Ni-Ionen wird erhöht und die Abscheidung eines kristallographisch geordneten Niederschlages erschwert. Infolge der Verarmung an „freien“ Ni-Ionen kann überdies nur wenig Ni-hydroxyd gebildet werden, d. h. das auf der Kathode für den Niederschlag verfügbare Dispersionsmittel muss abgenommen haben. Die Dispersität des Niederschlages wird im Vergleich mit jener des stark hydroxydhaltigen, durch Gelatinezusatz erzeugten Glanz-Ni kleiner sein; der Niederschlag bildet ein Mittelglied zwischen dem gelatine-erzeugten „Hochglanz“-Glanz-Ni und dem Krist.-Ni. Er ist mehr mattglänzend, dafür aber, weil hydroxydärmer, weniger braunstichig.

Das wenige, ungeschützte Hydroxyd wird ihn auch weniger zu stabilisieren vermögen, und die Kontraktionseffekte müssen gegenüber jenen des gelatinehaltigen Glanz-Ni (erzeugt aus Elektrolyten gleicher H⁺-Konzentration) grösser sein (Tab. 9, Abb. 15).

Tab. 9. Kontraktionseffekte von Glanz- und Krist.-Ni⁴⁷
 D_k = 5 MA/qcm (im Anschluss an Versuche von Jakober)
 t = 10 min; Temp. = 20–21°.

a) Elektrolyt: 0,925 n-NiCl₂, acetat-gepuffert.

p _H	Kontraktometerausschlag
2,45	2,5
3,43	2,8
4,33	2,66
4,7	1,2
5,85	0,1

Steilabfall der Kontraktometeraus-
 schläge infolge starker Hydroxyd-
 abscheidung.

b) Elektrolyt: 0,925 n-NiCl₂, acetat-gepuffert.

p _H	Kontraktometerausschlag
2,58	9,1
3,47	9,9
4,45	11,7
4,67	4,6

Steilabfall der Kontraktometeraus-
 schläge infolge Wanderung der Ge-
 latine an die Anode und starker
 Hydroxydabscheidung auf der Kath.

⁴⁷ Bezeichnung vgl. S. 82.

c) Elektrolyt: 0,925 n-NiCl₂,
n-NH₄Cl, acetatgepuffert.
p_H Kontraktometerausschlag

p _H	Kontraktometerausschlag
3,39	11,3

d) Elektrolyt: 0,925 n-NiCl₂,
n-NH₄Cl, acetatgepuffert.
0,0003 % Gelatinegehalt.
p_H Kontraktometerausschlag

p _H	Kontraktometerausschlag
3,43	15,3

(Die in den grössern Kontraktometerausschlägen sich äussernde grössere Neigung zum Abblättern und die geringe sichtbare H₂-Entwicklung bei der Elektrolyse in NH₄Cl-haltigen Lösungen legen die Vermutung nahe, dass hier der entladene H₂ selbst durch Eindringen in das Metallgitter die Dispersität und die Kontraktion mitbestimmen kann. Sichere Schlüsse hierüber konnten allerdings aus den Versuchen nicht gezogen werden.)

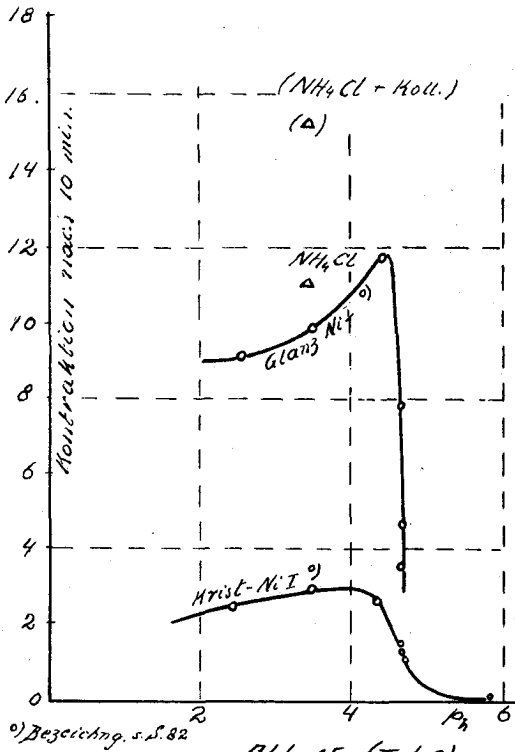


Abb. 15 (Tab. 9).

Durch den NH₄Cl-Zusatz ist ein weniger hoch disperser Niederschlag als mit Gelatine erzeugt worden. Er wird daher auch nicht im gleichen Masse auf den Abscheidungsprozess

rückwirken und es ist zu erwarten, dass in der Folge der Abscheidungen von Schicht zu Schicht das Hydroxyd nicht in der gleichen Steigerung angehäuft werden wird.

Der metallische Niederschlag wird nicht in der gleichen Weise durch das Übermass an Dispersionsmittel verdünnt werden, d. h. es wird sich mit der Zeit kein Abfall in den Kontraktionszunahmen einstellen, sondern die steten Zunahmen werden erhalten bleiben (Tab. 10, Abb 16).

Tab. 10. Zeitlicher Verlauf der Kontraktion in verschiedenen Lösungen.
 $D_k = 5 \text{ MA/qcm}$; Temp. = 21°.

Zeit	0,025 n-NiCl ₂ , n-NH ₄ Cl acetatgepuffert, $p_H = 3,39$	0,025 n-NiCl ₂ 0,0003 % Gelatine, acetat- gepuffert, $p_H = 3,47$	0,25 n-NiCl ₂ , 0,1 n CH ₃ COOH + Kolloid (?), $p_H = (?)$ Stäger, Halv. Chim. Acta III, 590 (1929)
0'	Kontrakt. = 0	Kontrakt. = 0	0'
2'	1,2	2,1	2'
5'	3,6	4,8	4'
10'	12,2	9,7	6'
15'	20,6	15,0	10'
20'	28,7	20,2	20'
25'	37,0	—	—

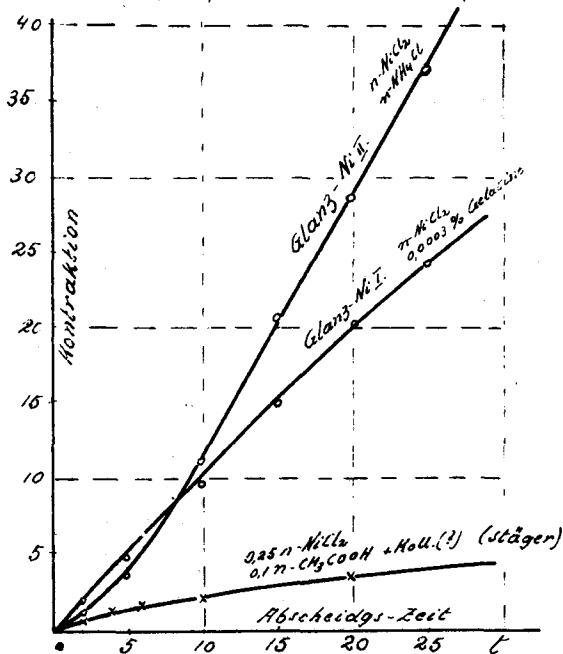


Abb. 16. (Tab. 10).

Ähnlich dem Einfluss der Ammoniakkomplexe kann man sich jenen der Selbstkomplexbildung denken, und es lässt sich verstehen, warum die zur Selbstkomplexbildung besonders befähigten Sulfatlösungen⁴⁸ leicht regelmässige, dichte, feinteilige Niederschläge erzeugen können.

4. Durch Zusetzen von H_3BO_3 zu schutzkolloidfreiem, acetatgepuffertem Elektrolyten wird im Gegensatz zum NH_4Cl kein Glanz-Ni hervorgerufen. Es wird nur die Übergangszone Krist.-Ni-hydroxydische Abscheidung nach rechts, d. h. zu grössern p_h -Werten verschoben. Da die H_3BO_3 weniger dissoziiert ist als die Essigsäure, äussert sich die Gegenwart der ersteren nur wenig in der p_h -Einstellung des Elektrolyten. Jedoch in der Umgebung der Kathode stellt die H_3BO_3 ein beträchtliches H^+ -Reservoir dar. Und durch die *beiden* Erscheinungen wird die Grenze zwischen beginnender hydroxydischer Abscheidung und dem metallischen Niederschlag anscheinend in das Gebiet geringeren Säuregrades verschoben.

Eine Komplexbildung wie die Ni-Ammoniakverbindung ist nicht zu erwarten, und damit ebensowenig eine Erhöhung der Ni^{2+} -Hydratation. Die kathodenbenachbarte Ni-Ionenschicht bleibt dem Einflusse der Kathodenkristalle zugänglich.

Ein geringer Gelatinezusatz begünstigt aber auch hier die Dispersionsmittelbildung und lässt sofort das Glanz-Ni entstehen.

5. a) Es führt dies zum Schluss, dass in den Lösungen, welche *Jakober* benutzt hatte, und aus welchen bei NH_4Cl - wie auch bei H_3BO_3 -Gehalt stets regelmässige, kontraktionsfähige Glanz-Ni-Niederschläge erhalten wurden, *minimalste* Mengen eines kolloiden Stoffes vorhanden sein mussten.

Ni-Lösungen, welche aus dem gleichen Ausgangsmaterial hergestellt wurden, wie es *Jakober* verwendet hatte⁴⁹, zu deren Herstellung also nicht „neues“ $NiCl_2$ verwendet wurde, ergaben

⁴⁸ Foerster, Elektrochem. wäss. Lösungen, 183 (1923).

⁴⁹ $NiCl_2$ puriss. Merck. im Institut längere Zeit gelagert! In bezug auf Fe- und Co-Verunreinigungen verhielten sich beide Lösungen, die „alten Jakoberschen“ und meine „neuen“ *gleich*; in beiden waren keine Verunreinigungen nachzuweisen. In ihrer Farbe jedoch war ein Unterschied zu bemerken: Die „alten“ Lösungen waren gelbgrün, und die „neuen“ blaugrün.

daher in voller Übereinstimmung mit *Jakober*, bei NH_4Cl - und H_3BO_3 -Zusatz das schönste Glanz-Ni. Weiter wurden Niederschläge aus „alten“, Jakoberschen⁴⁹ acetatgepufferten Lösungen hergestellt und die sämtlichen, bei den genau gleich wie früher⁵⁰ gehaltenen elektrischen und thermischen Abscheidungsbedingungen gewonnenen Niederschläge magnetometrisch untersucht. Die Ergebnisse, bei gleich wie früher⁵⁰ eingestelltem Magnetometer (Sr7s8 , $J = 0,5$) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (Tab. II, Abb. 17).

Tab. II. Elektrolyt: 0,925 n-NiCl₂, acetatgepuffert, fremdstoffhaltig.
 $D_K = 25 \text{ MA/qcm}$; $t = 3 \text{ min}$; Temp. = 16–18°; Pt-Kathode.

p_H	Ruhepot. E_H MV	Magnetometerauschl. Einstellung: 517 s8, $J = 0,5$	Beschaffenheit des Niederschlages	Feste Ausscheidungen im Elektrolyt nach Elektrolyse
2,45	— 2,5	5,0	anscheinend kristall. metallisch weiss-grau und matt glänzender Niederschlag. Keine sichtbare H_2 -Entwicklung.	—
3,32	— 10	5,45	dito.	—
4,33	— 20	5,6	Krist.-Ni. Metallkörnchen auf braun schimmerndem Hydroxyd (?) (Mikr.)	—
5,43	— 63	3,7	Glanz-Ni (mikr. nicht auflösbar), fleckenhaft verteilt. Dazwischen Metallkörnchen. Hochglanz blauviolett.	+
5,83	— 122	2,6 (0,4)	braun-violettes Glanz-Ni. Schwache H_2 -Entwicklung. Dort wo Gasblasen an der Kathode festsaßen, sind kugelige Erhöhungen.	+

Bei diesen Versuchen fällt besonders auf:

I. wird innerhalb den p_H -Werten, welche früher die „Übergangszone“, vom krist.-metallischen zum hydroxydischen Niederschlag (in Abb. 14: Gebiet von $p_H = 4,4$ bis ca. 6) umgrenzten, hier nun Glanz-Ni abgeschieden, dessen Aussehen dem oben erwähnten Gelatine-Glanz-Ni ähnlich ist. Hatte letzteres sein Existenzgebiet unterhalb $p_H = 4,5$, so entsteht jetzt in dieser Zone nur Krist.-Ni. Es erscheinen die Zonen der Gelatinewirkung und jene des hier wirksamen Stoffes miteinander vertauscht.

⁵⁰ Vgl. S. 55.

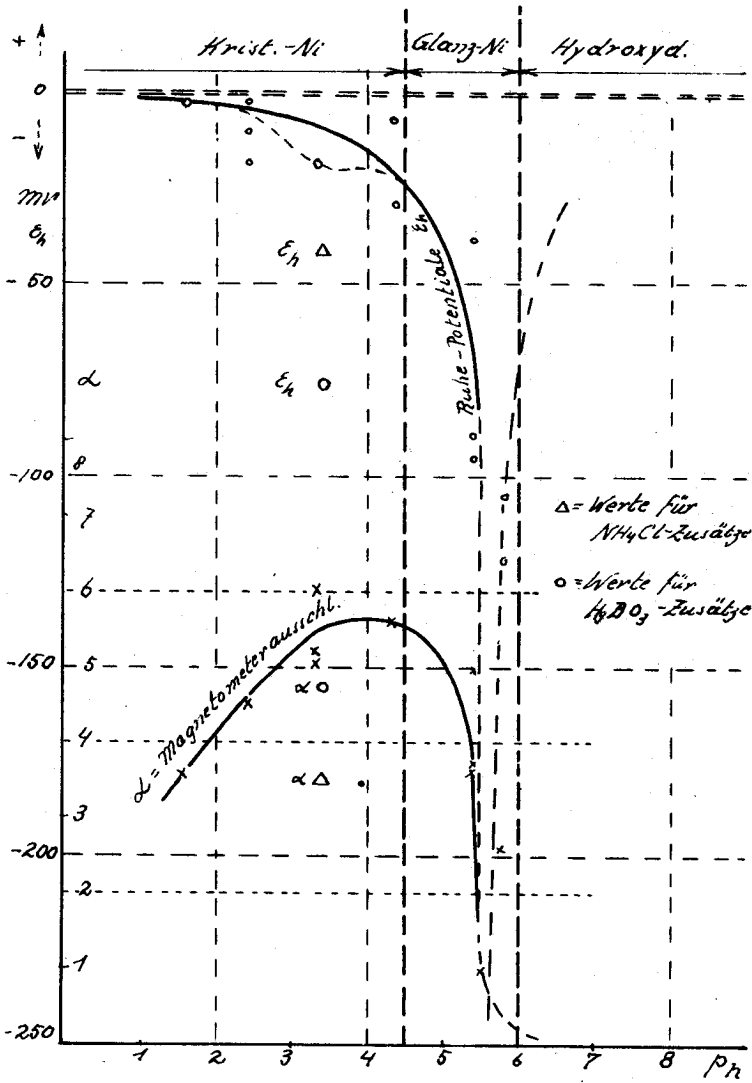


Abb. 17 (Tab. 11)

2. vermögen NH_4Cl - sowohl als auch H_3BO_3 -Zusätze im „stark“ sauren Gebiet Glanz-Ni zu erzeugen.
3. ist die Glanz-Ni-Zone im Vergleich zu den übrigen Zo-

nen klein, so dass auch hier, wie früher, die kristalline Abscheidungsform als die normale anzusprechen ist. Das Glanz-Ni ist eine Sondererscheinung, eine Folge von Störungsvorgängen, die anscheinend besonders leicht ausgelöst werden können.

4. weisen namentlich in den Grenzen von $p_h=4,5-6$ die Ruhepotentiale geringere Schwankungen als bei den hydroxydischen Abscheidungen auf.

5. sind merkwürdigerweise die Magnetometerausschläge sämtlicher Niederschläge grösser als es bei Verwendung der „neuen“ Lösungen der Fall war.

5. b) der Vertauschung der Glanz-Ni-Zonen (Ziff. 1) entspricht ein verschiedener Wanderungssinn von Gelatine und unbekanntem Fremdstoff. Dass es sich im zweiten Fall (Fremdstoff) ebenfalls um einen Schutzkörper (sei es ein Kolloid oder irgend ein hochmolekularer Stoff) handeln muss, dafür spricht, dass einerseits wie bei Gelatinezusatz auch hier innerhalb weiter p_h -Grenzen die Bildung von festen Ausscheidungen im Elektrolyten (nach der Elektrolyse, als sog. Bodensätze) verhindert wird, dass es andererseits aber auch in einigen, wenigen Fällen gelang, durch mehrmaliges Umkristallisieren, aus diesen Lösungen Elektrolyte zu erhalten, in welchen bei $p_h > 4,5$ die Glanz-Ni-Bildung ausblieb.

Das rel. hohe Ruhepotential⁵¹, die grossen Magnetometerausschläge und die starken Kontraktionen (Tab. 12)

Tab. 12. Vergleich von Kontraktionen verschiedener Lösungen.
 $D_k = 5 \text{ MA/qcm}$; $t = 3 \text{ min}$; Temp. = 18° ; Pt-Kathode.

	NH ₄ Cl-Zus. $p_h = 3,43$	Gelatine-Zus. $p_h = 3,47$	Ohne Gelatine $p_h = 3,47$
„alte“ Jakober-Lösungen ⁵¹	37	—	21,4
„neue“ Lösungen ⁵²	28,7	20,2	(ca. 4,3)

lassen vermuten, dass es sich hier um einen dispersen, aber dichten Niederschlag handelt, einer durch wenig Dispersionsmittel (Hydroxyd) dispers gehaltenen Metallverteilung, ähnlich den

⁵¹ Vgl. S. 55.

⁵² Vgl. S. 50/51.

Niederschlägen, welche sich aus den „neuen“, NH_4Cl -haltigen Lösungen erzeugen liessen.

Die Natur des betreffenden Schutzstoffes, welcher die Bildung des Dispersionsmittels auszulösen vermag, ist allerdings noch nicht geklärt.

Wie dem auch sei, so erkennt man doch an den wohl reproduzierbaren Erscheinungen, dass es sich hier nicht um Zufallseffekte, erzeugt durch beliebige Verunreinigungen, handeln kann, sondern, dass sich hier reproduzierbare, gesetzmässige, aber auch komplizierte Vorgänge auswirken.

6. Die Gesetzmässigkeit dieser Vorgänge erhellt u. a. auch aus dem stetigen Wechsel der Erscheinungen, welchen stetig zunehmende Elektrolytverunreinigungen hervorrufen:

Die anfangs verwendeten Fe-haltigen Walz-Ni-Anoden gaben während der Elektrolyse ständig Fe an den Elektrolyten ab.

Das kleine Löslichkeitsprodukt des Eisenhydroxyds bewirkt, dass schon geringe OH' -Konzentrationen genügen, um die Eisenhydroxydbildung bis zur beginnenden Ausscheidung zu treiben. Umgekehrt wird bei konstantem p_{H} innerhalb bestimmter Grenzen der zunehmende Fe-Gehalt des Elektrolyten zunehmende Hydroxydbildung zur Folge haben⁵³. Ist das Hydroxyd durch Schutzstoffe vor Koagulation geschützt, so wird es gleich dem Ni-hydroxyd zum Dispersionsmittel des abgeschiedenen Ni werden.

Die Gegenwart von Fe im Elektrolyten wird daher im allgemeinen die Dispersität der Ni-Niederschläge erhöhen, ihre Magnetisierbarkeit erniedrigen und den Niederschlägen entsprechend unedlere Potentiale erteilen (Tab. 13).

Tab. 13. Elektrolyt: ges. NiCl_2 , 2% H_3BO_3 , $p_{\text{H}} = 4,1$
 $D_{\text{k}} = 25 \text{ MA/qcm}$; $t = 3 \text{ min}$; Temp. = 19° ; Pt-Kathode.

a) Walz-Ni-Anode

	Ruhepot.* E_{h} MV	Magnetometerausschläge Einstellung: S15s6, $J = 1,0$
1. Versuch	-125,5	8,1
2. Versuch	-144,2	7,8
3. Versuch	-176,5	6,8

⁵³ Vgl. auch Foerster, Zeitschr. Elektrochem. 33, 419 (1927).

b)	Walz-Ni-Anode	Elektrolyt. hergestellte ⁵⁴
	Ruhepot.*	„Rein-Ni“-Anode
	Eh MV	Ruhepot.*
		Eh MV
1. Versuch	—130	—125
2. Versuch	—145	—135
3. Versuch	—164	—129
4. Versuch	—172	—133
5. Versuch	—	—127 Eh=—129,8 MV

* Ruhepot. des kathodischen Ni-Niederschlags.

Fassen wir zusammen: Die Gesamtheit der angeführten Versuche, die *Erscheinungsform elektrolytischer Ni-Niederschläge in ihrer Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung* rechtfertigt die Ansicht, dass auch beim Ni die grob-kristalline Form als die normale anzusehen ist. Sie ist das Produkt des *eigentlichen* Abscheidungs Vorganges, während die feinstrukturierten Niederschläge die Summation einer Fülle von unzähligen Nebenvorgängen darstellen, die unmittelbar an die Kathode oder in ihre nächste Nähe verlegt gedacht werden müssen. Es fragt sich sogar, ob die Ni-Abscheidungen nicht mit denjenigen des Silbers verglichen werden dürften, das ja für seine Fähigkeit zur Kristallbildung bekannt ist.

Es wäre dann nur die *besondere* Eigenart des Nickels, die Nebenvorgänge leichter auszulösen, dadurch dass es selbst die hierfür notwendigen Produkte erzeugt, oder dass es mit Fremdstoffzusätzen leichter abscheidungshemmende Verbindungen einzugehen vermag.

Das Ausmass, in welchem diese Störungen aufzutreten vermögen, ist abhängig von der Zusammensetzung des Elektrolyten, d. h. von seiner Konzentration, der Art der Anionen und Zusätze. Mit ihrer Variation verschieben sich die Grenzen, welche die Bildungsbereiche der verschiedenen Abscheidungsformen trennen. Und mit zunehmender Entfernung von diesen Grenzen sind die Abscheidungs Vorgänge gegen Störungen unempfindlicher.

⁵⁴ Vgl. S. 50.

4. Der Einfluss der Stromdichte.

Trotzdem die Untersuchungen „über den Einfluss der kathodischen Stromdichte auf die Abscheidungsformen“ in der Literatur besonders zahlreich vertreten sind, so mögen dennoch diese Beziehungen im Rahmen der hier benutzten Vorstellungen kurz gestreift werden. Ist doch die Entstehung des Glanz-Ni das Beispiel einer besondern Klasse der Niederschlagsbildung — des Zusammenwirkens mehrerer, gleichzeitig sich vollziehender Abscheidungs Vorgänge.

Sobald die Metallabscheidung der konstant gehaltenen, totalen Stromstärke nicht mehr voll genügen kann, übernehmen die entsprechend verstärkten, parasitären, zumeist mit Gas-Entwicklung verbundenen Vorgänge den überschüssigen Teil der Stromarbeit⁵⁵. Es können sich dadurch Nebenprodukte bilden, welche die Form des Niederschlages entscheidend beeinflussen.

Die vorhergehenden Ausführungen haben nahegelegt, das Glanz-Ni als eine durch Dispersionsmittel dispers gehaltene Metall-Fällung aufzufassen. Die kontraktometrischen Versuche von *Kohlschütter*, *Vuilleumier*, *Jakober* u. a. zeigten, dass die Bildung des Dispersionsmittels von Beginn der ersten Abscheidung an und auch bei kleinsten Stromdichten einsetzt⁵⁶. Es war mithin nicht zu erwarten, dass durch Herabsetzen der Stromdichten die Dispersionsmittelbildung — weniger allgemein ausgedrückt die Hydroxydbildung — vollkommen zu unterdrücken sei. Um die Abscheidungszeiten nach Möglichkeit zu verkürzen, wurden infolgedessen die Stromdichten bis zu den höchst zulässigen Grenzen gesteigert, zu Werten, die bei den gewählten Elektrolyten und Abscheidungsbedingungen eben noch regelmässige Niederschläge erzeugen liessen. ($D_k = 25 \text{ MA/qcm}$).

Steigerungen über, oder Verminderungen unter diesen Betrag zeitigten einfach Werte, welche einer Erhöhung oder Verminderung des Dispersionsmittels, *in* welches *hinein*⁵⁷ und einer

⁵⁵ Foerster, Elektrochem. wäss. Lösungen, 377 (1923).

⁵⁶ In den neuen Versuchen von Liebreich und Wiederholt (Zeitschr. Elektrochem. 34, 28 (1928) findet sich hiefür eine weitere Bestätigung.

⁵⁷ Vgl. Dispersionsmittelhaut (Hydroxyd) auf der Kathode und deren Rückwirkung auf die Nd.-Form, S. 64 ff.

Verdünnung oder Konzentration der Ni-Ionen in der Schicht, aus welcher heraus⁵⁸ elektrolysiert wurde, entsprachen.

Aus Ni-Lösungen, welche nur die Bildung kristalliner Niederschläge zuließen, bewirkte eine Erhöhung der Stromdichte nur eine erhöhte Hydroxydabscheidung, während die Körnung annähernd konstant blieb (Tab. 14a):

Tab. 14a. Einfluss der Stromdichte (kath.) auf die Krist.-Ni-Bildung.
 Elektrolyt: 0,925 n-NiCl₂, acetatgepuffert, p_h = 4,33.
 Elektrizitätsmenge = 150 MAmin/qcm; Temp. = 18°; Pt-Kath.

D _k MA/qcm	Ruhepot. E _h MV	Magn.-ausschl. Einstellung: S17s8, J = 0,5	Beschaffenheit des Niederschlages
12,5	—61	5,5	Krist-Ni
25	—65	4,6	Krist-Ni
30	—63	2,3	beginnende Hydroxydabscheidung.
50	—61	0,6	starke Hydroxydabscheidung, annähernd keine Metallabscheidung. (Sehr starke H ₂ -Entwicklung.)

Dagegen erhöht in NH₄Cl-haltigen Elektrolyten grössere Stromdichte die OH'-Konzentration, diese die Bildung des komplexen Ni-Ammoniakates, u. s. w. (vergl. S. 66). Im Niederschlag ist eine Vermehrung des Dispersionsmittels, eine Verfeinerung des Metallniederschlages zu erwarten. Die von *Jakober* beobachteten Kontraktionsverminderungen⁵⁹ sprechen überdies für das Zurückbleiben der Metallabscheidung hinter der H₂-Entladung.

Tab. 14b. Einfluss der Stromdichte (kath.) auf die Glanz-Ni-Bildung.
 Elektrolyt: 0,925 n-NiCl₂, n-NH₄Cl, acetatgepuffert, p_h = 3,39.
 Elektrizitätsmenge = 150 MAmin/qcm; Temp. = 18°; Pt-Kath.

D _k MA/qcm	Ruhepot. E _h MV	Magn.-ausschl. Einstellung: S17s8, J = 0,5	Beschaffenheit des Niederschlages
12,5	—62	4,35	Glanz-Ni
50	—107	4,2	"
100	—109	3,8	"
250	—125	3,5	"
500	—153	3,8	Niederschlag matt, grünlich-weiss, körnig (Hydroxyd?), ob kristallin oder nicht kann nicht erkannt werden.

⁵⁸ Vgl. Komplexbildung und Hydratation bei gleichzeitiger Hydroxydbildung, S. 66.

⁵⁹ Diss. Bern, 34 (1926).

5. Der Einfluss der Abscheidungstemperatur.

So weitgehend auch der Einfluss von Temperaturerhöhungen auf die Gestaltung der Elektrolysenprodukte ist, so zeigten die hier benutzten Nickel-Niederschläge bei Temperaturschwankungen von $\pm 5^\circ$ derart geringe, oft kaum feststellbare Unterschiede, dass in den meisten Fällen von der Benutzung eines Thermostaten abgesehen werden konnte. Bei erhöhten Abscheidungstemperaturen genügte den Anforderungen nach reproduzierbaren Niederschlagsformen ein grosses Wasserbad, in welches die Elektrolysezelle eingesetzt wurde.

Bei der Abscheidung aus NH_4Cl -freiem Elektrolyten erhöht sich parallel mit steigender Temperatur die Menge des niedergeschlagenen Metalles. Sind die Lösungen überdies frei von Gelatinezusätzen, so erhöht sich auch der Grad der Niederschlagskörnung (Tab. 15).

Tab. 15. Elektrolyt: ges. NiCl_2 , 2% H_3BO_3 ; $p_{\text{H}} = 4,1$
 $D_{\text{K}} = 25 \text{ MA/qcm}$; $t = 3 \text{ min}$; Pt-Kathode.

Temp.	Ruhepot. E _h MV	Magn.-ausschl. Einstellung: S10s6, J = 0,5	Beschaffenheit des Niederschlags	Gew. mg
19°	-123	4,0	Glanz-Ni	2,679
93°	+ 66	12,9	Krist-Ni	2,684

Dagegen bleibt bei starken Gelatinezusätzen (0,1% Gelatine) die feine Niederschlagsform auch bei erhöhter Abscheidungstemperatur erhalten. Die Niederschläge behalten ihren Glanz und ihre braunstichige Farbe. Offenbar vermag die Gelatine auch bei erhöhter Temperatur selbst weiter schichtbildend, als Dispersionsmittel zu wirken und das Zurückgehen der Hydroxydbildung zu verschleiern.

Demgegenüber weisen die Niederschläge, welche aus NH_4Cl -haltigen Elektrolyten erhalten werden, bei gleicher kathodischer Stromdichte mit zunehmender Abscheidungstemperatur annähernde Konstanz der Niederschlagsgewichte auf. Das Ruhepotential geht stetig von unedlen zu edleren Werten über, während die Magnetometerausschläge ein ausgesprochenes Minimum aufweisen (Tab. 16, Abb. 18).

Es ist anzunehmen, dass mit zunehmender Temperatur die Hydratations- und Adsorptionerscheinungen⁶⁰, sowie die durch NH_4Cl -Zusatz verursachten, komplexen Bindungen der Ni-Ionen⁶¹ abnehmen.

Tab. 16. Elektrolyt: 0,925 n-NiCl₂, n-NH₄Cl, acetatgepuffert, $p_{\text{H}} = 3,39$ (3,48).
 $D_{\text{K}} = 25 \text{ MA/qcm}$; $t = 3 \text{ min}$; Pt-Kathode.

Temp. °C	Ruhepot. E _h MV	Magn.-ausschl. Einstellung: S17s8, J = 0,5	Beschaffenheit des Niederschlages	Gew. mg
18	(- 88,5) (- 42,3)	2,8	Glanz-Ni metall. Glanz grau-blau.	2,6
24,5	- 76	2,75	Glanz-Ni	2,6
33,5	- 55,8	2,5	Glanz-Ni violett-braun	2,6
45	- 41,8	2,5	Glanz-Ni, braun-violett	2,6
51	- 21,8	2,25	Glanz-Ni, braun-violett	2,6
52	- 4,8	2,4	Glanz-Ni, braun-violett	2,6
60	- 5,8	2,2	Glanz-Ni, braunstichig	2,6
64,5	+ 4,2	2,5	Glanz-Ni, braunstichig	2,6
73	- 3,2	2,0	Matt-Glanz, hellbraunstichig	2,6
79,5	+ 18,8	2,4	Mattes Krist-Ni, mit schwach hellbraunen „Anlauffarben“.	2,7
87	+ 38,8 (+ 20,5)	3,1 (2,8)	Krist-Ni, metall. Aussehen	2,7

Bei Zimmertemperatur ist an der Kathode eine rel. geringe Konzentration freier Ni-Ionen und eine adsorbierte Schicht⁶² hydratisierter und komplex gebundener Ionen zu erwarten. Beide verursachen eine Erhöhung der H₂-Überspannung, d. h. eine Verminderung der H₂-Entladung, welche ihrerseits mit der S. 49/62 erwähnten Abnahme der Hydroxybildung verknüpft ist. Aber auch für das Metall bestehen Überspannungen, und in dem Masse wie die H₂-Überspannung diejenige des Metalles übertrifft, werden entsprechend grössere Mengen des feinverteilten Metalles abgeschieden.

Steigt die Abscheidungstemperatur (45—70°), so nimmt die H₂-Entwicklung zu, die Niederschläge werden braunstichiger, ihr Ruhepotential geht zu edleren Werten über, die Magneto-

⁶⁰ Nernst, Theor. Chemie, 134, 423 (10. Aufl.).

⁶¹ Ephraim, Anorg. Chemie, 486 (3. Aufl.).

⁶² Isgarischew, Zeitschr. Elektrochem. 32, 281 (1926).

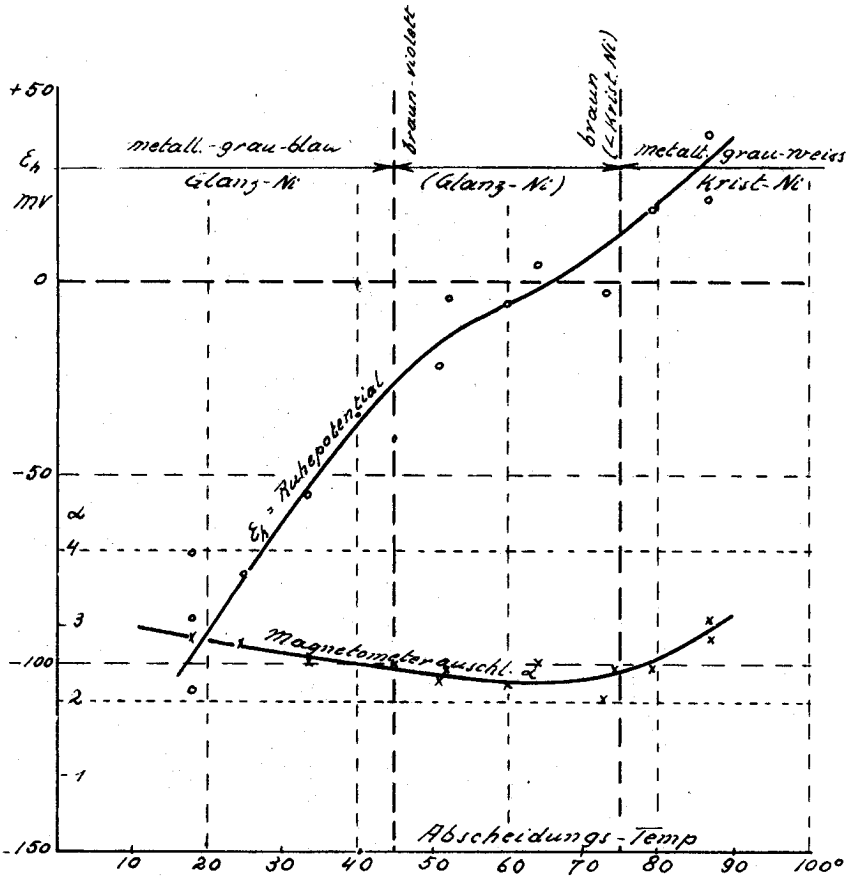


Abb. 18 (Tab. 16)

meterausschläge jedoch nehmen ab. Im Mikroskop erscheint der Niederschlag braunfleckig, durchsetzt von wenigen Körnchen abgeschiedenen Metalles.

Anscheinend ist durch die Temperatursteigerung die H-Überspannung herabgesetzt worden, wodurch die Hydroxydbildung erhöht wurde. Im gleichen Masse musste aber die *Metallabscheidung zurückgehen*, trotzdem auch für sie durch die Erleichterung der NH_3 -Abspaltung aus dem Ni-Ammoniakkomplex die Abscheidungswiderstände verringert wurden.

Die Temperaturerhöhung hat durch Verminderung der physikalischen und chemischen Abscheidungs widerstände sowohl die H_2 -Entladung als auch die Metallabscheidung erleichtert. In dem Masse, wie mit steigender Temperatur die H_2 -Entladung die Metallabscheidung zu überwiegen vermag, wird die Hydroxydbildung gesteigert werden. Aber auch in dem Masse, wie mit noch weiter gesteigerter Temperatur die Widerstände für die Metallabscheidung auf jene der H_2 -Entladung herabsinken, wird diese zugunsten der nun stärker „kristallisierenden“ Metallabscheidung zurückgehen müssen.

Es ist damit verständlich (vgl. Abb. 18), dass die Steigerung der Abscheidungstemperatur anfänglich stark hydroxydhaltige, mit Metall schwach durchsetzte Schichten erzeugt, dass aber im weiteren Verlaufe der Steigerung die grobkristalline Metallabscheidung wieder anzuwachsen und die Hydroxydbildung zu verdrängen scheint.

Dass aber bei dieser Temperatur die abgeschiedene Menge den Anfangswert dennoch nicht zu übersteigen vermag, wird wohl durch den erst bei *noch höherer* Temperatur voll einsetzenden Zerfall⁶³ des Ni-Ammoniakkomplexes erklärt werden müssen.

6. Das Verhalten der Niederschläge bei mechanischen Beanspruchungen, verschiedener Schichtdicke, erhöhter Temperatur und in starken magnetischen Feldern.

Gemäss der Abhängigkeit der Niederschlagsform von den Abscheidungsbedingungen,

gemäss der Art ihres Aussehens und den Äusserungen ihrer potentialbestimmenden, magnetischen und kontraktometrischen Eigenschaften,

lassen sich die besprochenen Niederschläge entsprechend ihrem Aufbau zu einer Reihe — nach wachsender, wahrscheinlicher Teilchengrösse der Metallausscheidung geordnet — zusammenstellen (Tab. 17):

⁶³ Zerfallstemp. 173,5°; (festes $NiCl_2[NH_3]_6$): Ephraim, Anorg. Chemie, 486 (3. Aufl.).

Tab. 17. Zusammenstellung einiger elektrolytisch auf Pt-Kathoden niedergeschlagener Ni-Filme (Dicke $\leq 2 \cdot 10^{-4}$ cm), geordnet nach wachsender Teilchengröße des abgeschiedenen Metalles.

↓ zunehmende
Teilchengröße.

1. (Gelatine)-Glanz-Ni (Glanz-Ni I).

Abscheidungsbedingungen:

Elektrolyt: wässrige In-NiCl₂-Lösung,
acetatgepuffert, $p_H \leq 4,5$ bzw. $\leq 5-6$;
Zusatz von kolloid wirkenden Schutzstoffen.
Badtemp. = 18° $D_k = 25$ MA/qcm.

Beschaffenheit des Niederschlages:

metallischer Hochglanz (Spiegel), braunstichig bis braun-violett;
Struktur mikroskopisch nicht auflösbar;
kontraktionsfähig;
hochdispers, rel. stabiler (vgl. Nr. 2) Niederschlag;
Dispersionsmittel: Durch Schutzstoff geschütztes koll. Ni-hydroxyd.

2. (NH₄Cl)-Glanz-Ni (Glanz-Ni II).

Abscheidungsbedingungen:

Elektrolyt: wässrige In-NiCl₂-Lösung;
acetatgepuffert, $p_H \approx 3,4$;
Zusatz von NH₄Cl (In-NH₄Cl);
frei von Schutzkolloiden.

Badtemp. = 18° $D_k = 25$ MA/qcm.

Beschaffenheit des Niederschlages:

metallischer Glanz (Spiegel) (geringer als bei Nr. 1), blau-violett;
Struktur an der Grenze der mikroskopischen Auflösbarkeit;
stark kontraktionsfähig;
dispers, rel. wenig stabiler Niederschlag;
Dispersionsmittel: geringe Mengen Ni-hydroxyd.

3. (schwach)-kristallines Ni (Krist-Ni I).

Abscheidungsbedingungen:

Elektrolyt: wässrige In-NiCl₂-Lösung;
acetatgepuffert, $p_H \leq 4,5$;
keine Zusätze von Schutzkolloiden oder NH₄Cl.

Badtemp. = 18° $D_k = 25$ MA/qcm.

Beschaffenheit des Niederschlages:

Matt-Glanz;
metallisch grau;
körnig-kristall. Metallabscheidung, durchsetzt von kleinen, grünlichen
Flecken von Hydroxyd;
geringe Kontraktionsfähigkeit;
grob disperser rel. stabiler Niederschlag;
kein eigentliches Dispersionsmittel.

4. (stark)-kristallines Ni (Krist-Ni II).

Abscheidungsbedingungen:

Elektrolyt: wässrige In-NiCl₂-Lösung;
acetatgepuffert, p_h \leq 4,5;
keine Zusätze von Schutzkolloiden oder NH₄Cl.

Badtemp. = 80—90°. D_k = 25 MA/qcm.

Beschaffenheit des Niederschlages:

metallisch grau-weiss glitzernd;
kristallin;

stark strukturiert. Abscheidungen an kristallographisch besonders ausgezeichneten Stellen der Unterlage. (Marmoriert.)

verschwindende Kontraktionsfähigkeit;

gröbste disperser, rel. stabiler Niederschlag;

kein eigentliches Dispersionsmittel;

(annähernd rein metallisch?).

Einige, nur in mehr orientierendem Sinne durchgeführte Beobachtungen über Wirkungen äusserer Einflüsse auf die fertig abgeschiedenen Niederschläge mögen diese Anordnung bestätigen.

I. *Mechanische Beanspruchungen* der Niederschläge, hervorgerufen durch Biegen der Elektroden mitsamt den Niederschlägen, erhöht ihre Magnetisierbarkeit. Dass es sich dabei nicht allein um einen durch die neue geometrische Form der Probestücke erzeugten Feldeffekt des Magnetometers handelte, wurde durch einen Gegenversuch sichergestellt, bei welchem auf der gekrümmten Elektrode abgeschieden, diese dann gestreckt und erst hierauf in das Magnetometer eingehängt wurde. Auch hier traten qualitativ die gleichen Ausschläge auf.

Mit der Natur des Niederschlages schwankt indessen seine mechanische Beeinflussbarkeit.

Während gelatine-haltige Glanz-Ni-Niederschläge sich Biegungsspannungen gegenüber annähernd indifferent verhalten, nimmt bei den andern Niederschlägen die Magnetisierungserhöhung bei gleicher mechanischer Beanspruchung zu in der Reihenfolge:

Glanz-Ni I — Glanz-Ni II — Krist.-Ni.

Dabei geht das Potential parallel mit zunehmenden Magnetometerausschlägen zu edleren Werten über.

Z. B.	Ruhepot. E _h MV	Magnetometerausschläge
<i>Krist-Ni II</i>		
vor mech. Beanspruchung	+ 8,7 ⁶⁴	2
nach mech. Beanspruchung	+ 60	> 40
<i>Glanz-Ni I</i>		
vor mech. Beanspruchung	-49,3	2
nach mech. Beanspruchung	-31,7	ca. 40

Würde es sich hier um die Deformation eines festen, kristallinen Gefüges handeln, so müsste nach *Tammann*⁶⁵ eine Deformation des Gefüges infolge der Bildung von Zwillinglamellen von einer Abnahme der Permeabilität μ — d. h. der magn. Induktion — begleitet sein. Das Biegen der Niederschläge müsste eine Abnahme der Magnetometerausschläge hervorrufen. Das gegenteilige Verhalten der Niederschläge lässt eher vermuten, dass durch das Biegen der Elektroden eine Kompression der Niederschläge eintritt, welche die Raumerfüllung des Dispersionsmittels verringert und damit die Metallverteilung verdichtet.

Die Schutzwirkung der Gelatine muss somit darin gesehen werden, dass, auch wenn durch das Biegen der Elektrode die eine Längenausdehnung des Niederschlages verkleinert wird, sein Volumen und damit auch seine ursprüngliche Dichte aufrechterhalten bleibt. Möglicherweise sichert die Gelatine dem Niederschlag eine gewisse Beweglichkeit.

Aus der Metallographie ist der folgende Effekt bekannt: Zunehmende Deformation eines metallisch, kristallinen Gefüges bewirkt anfänglich eine Volumverminderung und hierauf eine Volumerhöhung⁶⁶, d. h. eine Dichteerhöhung, gefolgt von einer Dichteverminderung.

Durch starkes Reiben eines Krist.-Ni-Niederschlages mit einem Glasstab auf einer Glasunterlage konnte ein ähnlicher Effekt auf die magnetischen Erscheinungen übertragen werden:

Magnetometerausschläge zunehmende Bearbeitung
 0,8 $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$ 7,5 $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$ 0,8
 1,2 \rightarrow 4,5 \rightarrow 6,5 \rightarrow 18,0 \rightarrow 4,5

⁶⁴ Vgl. S. 90.

⁶⁵ Tammann, Lehrbuch der Metallogr., 167 (1923).

⁶⁶ Tammann, Lehrbuch der Metallogr., 137 (1923).

Da allerdings mit dieser Art der mechanischen Beanspruchung nicht alle Teilchen des Niederschlages erfasst werden können, so hatte eine nachträgliche Biegung der Elektrode, doch noch eine Erhöhung der Magnetometerausschläge (bis ca. 40 Skalenteile) zur Folge, welche erst wieder durch eine nachträgliche Lockerung des Niederschlages mit Hilfe Wiedergeraderichtens der Lamelle vermindert werden konnte (auf ca. 16 Skalenteile).

2. Mit den kontraktometrischen Versuchen haben *Kohlschütter* und *Vuilleumier*⁶⁷ die innern Spannungen der Glanz-Ni-Niederschläge veranschaulicht.

Bei zunehmender *Schichtdicke* nehmen die Kontraktionen, die Spannungen zu. Vermag aber die Unterlage ihrem Zuge nicht zu folgen, so werden im Niederschlag Risse entstehen müssen⁶⁸.

Rissbildung kommt aber einer Kontraktion, einer Kompression der elektrolytisch abgeschiedenen Metallfolie gleich wobei sich ihre Strukturänderung u. a. auch in der soeben angeführten Variation ihrer magnetischen Eigenschaften äussern muss. Es wird mithin schon aus diesem Grunde kaum möglich sein, in dickern Schichten gleichgebaute Niederschläge, wie die der ersten dünnen Lagen zu erhalten; ganz abgesehen davon, dass sich mit dem Anwachsen der Schichtdicke der Einfluss des Unterlagegefüges verwischen muss.

Die zwei an Krist-Ni I (Tab. 18 Abb. 19) und Glanz-Ni II⁶⁹ (Tab. 19, Abb. 20) aufgenommenen Kurven mögen die namentlich beim stark kontraktionsfähigen Glanz-Ni deutlich hervortretenden Abweichungen veranschaulichen.

⁶⁷ Zeitschr. Elektrochem. 24, 300 (1918).

⁶⁸ Foerster, Zeitschr. Elektrochem. 33, 420 (1927).

⁶⁹ Bezeichnung vgl. S. 82.

Tab. 18. Veränderung eines Krist-Ni-Niederschlag (Krist-Ni I) bei zunehmender Schichtdicke.

Elektrolyt: 0,925 n-NiCl₂, acetatgepuffert. p_H = 4,33.

D_K = 25 MA/qcm; Temp. = 20°; Pt-Kathode.

Schichtdicke cm	Ruhepot. E _H MV	Magn.-ausschl. gefunden	(Einstellg.: S17s8, J = 0,5) berechnet (Theor.)
1,2 · 10 ⁻⁵	+ 18,2 (+69)	1,2 (1,4)	0,2
1,3 · 10 ⁻⁴	- 21,2 (-32)	2,45	2,6
2,3 · 10 ⁻⁴	- 45	2,7	—
2,3 · 10 ⁻⁴	- 40,8	5,5	—
2,9 · 10 ⁻⁴	- 82,9 (-35)	6,95 (5,5)	5,5
3,45 · 10 ⁻⁴	- 50,2	6,5	—
3,88 · 10 ⁻⁴	- 70,1	7,6	—
6,2 · 10 ⁻⁴	-115	10,0	11,3
7,8 · 10 ⁻⁴	(-132)	13,2	—
11,7 · 10 ⁻⁴	-160	18,6	20,2
15,1 · 10 ⁻⁴	-170	24,8	—
19,4 · 10 ⁻⁴	-185	32,2	—
23,3 · 10 ⁻⁴	-190	40	36,3

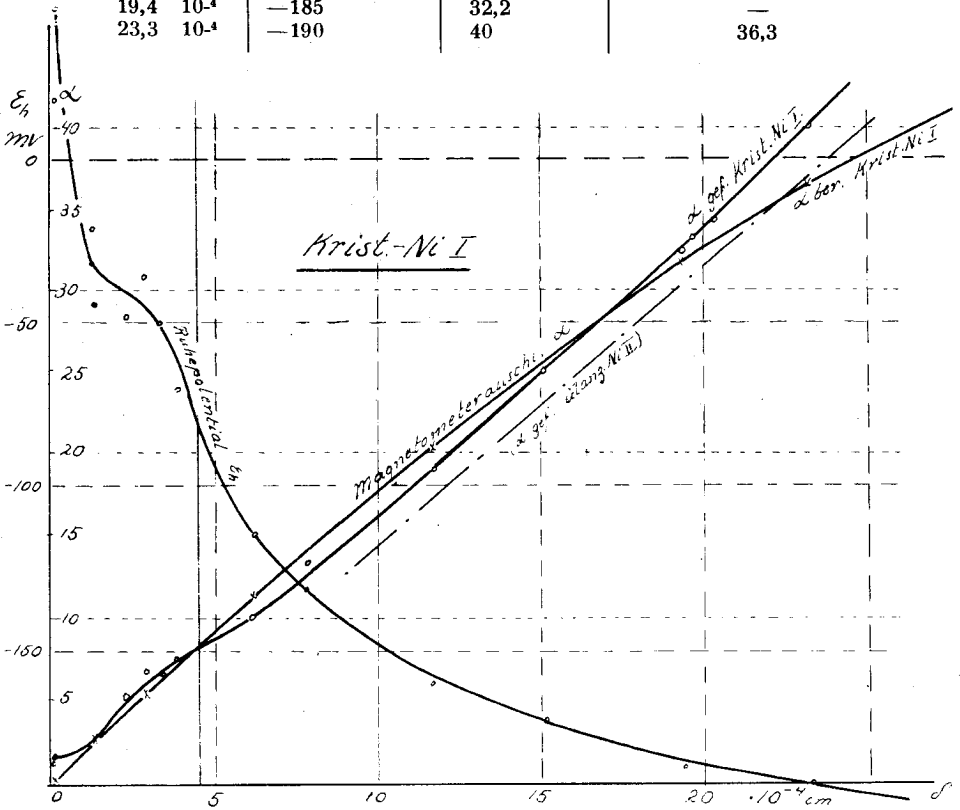


Abb. 19 (Tab. 18)

Tab. 19. Veränderung eines Glanz-Ni-Niederschlag (Glanz-Ni II) bei zunehmender Schichtdicke.

Elektrolyt: 0,925 n-NiCl₂, n-NH₄Cl, acetatgepuffert.

$p_H = 3,39$.

$D_k = 25$ MA/qcm; Temp. = 20°; Pt-Kathode.

Schichtdicke cm	Ruhepot. E _h MV	Magnetometerausschläge		
		Einstellung: S17s8, J = 0,5 gefunden	berechnet	
1,7 · 10 ⁻⁵	+ 4,3	1,2	0,23	
1,0 · 10 ⁻⁴	— 52	1,9	—	
1,5 · 10 ⁻⁴	— 58	2,0	2,0	
2,9 · 10 ⁻⁴	— 56	3,1	3,8	
4,1 · 10 ⁻⁴	— 60	4,2	—	
5,1 · 10 ⁻⁴	— 66	6,1	6,31	
8,1 · 10 ⁻⁴	— 81	11,5	—	
11,9 · 10 ⁻⁴	— 97,7	17,5	14	beginnende Rissbildg.
15,6 · 10 ⁻⁴	— 110	23,5	—	
18,8 · 10 ⁻⁴	— 114	29,6	—	
23,4 · 10 ⁻⁴	— 117,5	36,8	24,8	starke Rissbildung. Beginn des Abblätterns. Im Moment des Aufrollens d. Niederschlag Übergang zu starken Magn.-ausschl.

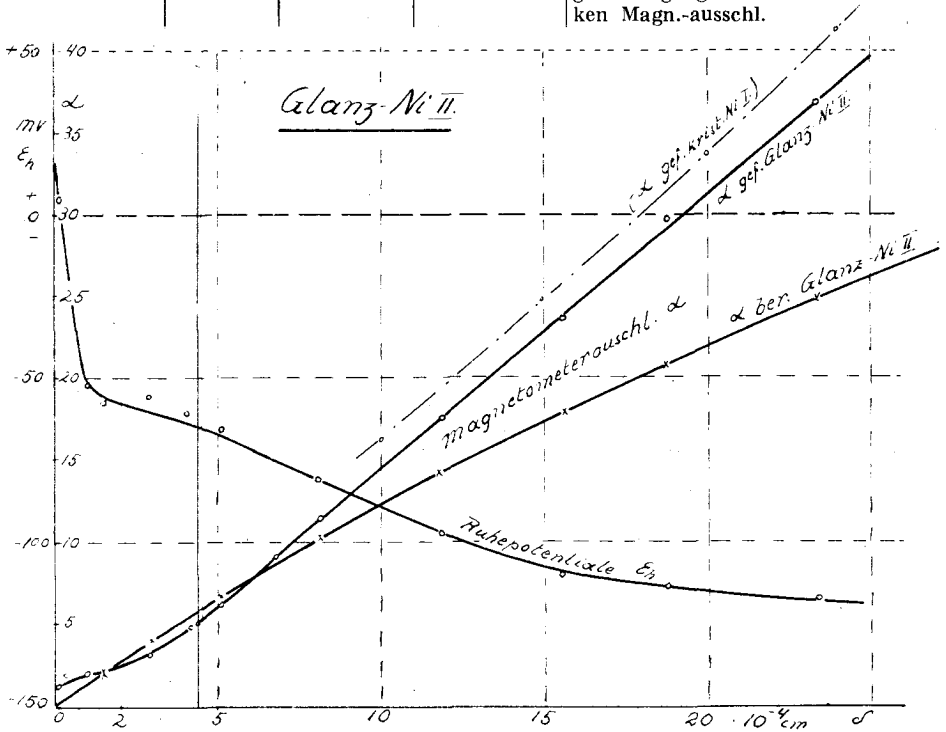


Abb. 20 (Tab. 19)

Die Kurven sind als Funktion der Schichtdicke aufgetragen und mit jenen „theoretischen Kurven der Magnetometerausschläge“ verglichen, die sich gemäss der Magnetometergleichung⁷⁰ berechnen lassen, unter der Annahme, dass die Magnetisierungsverhältnisse des Niederschlages von den ersten, dünnen Schichten an (ca. $1,5 \cdot 10^{-4}$ cm) beim Übergang zu grössern Schichtdicken konstant bleiben. Die Schichtdicken sind nach der gleichen Methode bestimmt worden, wie sie bei allen andern Arbeiten⁷¹, wo Schichtdickenbestimmungen auftreten, üblich ist: Dem Niederschlag wird das spez. Gewicht des kompakten Metalles zugeschrieben und hiemit bei bekannter Menge und gegebener Fläche (Elektrodenfläche) die Schichtdicke berechnet⁷².

Der Unterschied der beiden Niederschläge tritt in den Kurven deutlich hervor. Im Gebiet der kleinen Schichtdicken sind die Unterschiede am schärfsten, verwischen sich aber immer mehr mit dem Übergang zu grössern Dicken.

Das leicht kontrahierbare Glanz-Ni-II wechselt unter Rissbildung seine ursprünglichen Magnetisierungsverhältnisse, entfernt sich immer mehr von der „*theor. Magnetisierungskurve*“⁷³, um schliesslich einen ähnlichen Verlauf wie derjenige des Krist.-Ni-I zu nehmen⁷⁴.

Weniger klar ist der Verlauf der Ruhepotentiale! Vor allem geht aus beiden Kurven hervor, dass — namentlich in den ersten Schichten — es sich nicht um die reine Metallwirkung handeln kann, sondern dass man es mit einem zusammengesetzten Effekt (vermutlich Oxydationserscheinungen) zu tun haben muss.

⁷⁰ Vgl. S. 41.

⁷¹ Vgl. Arbeiten von Maurain, Bozorth, Ingersoll, Sorensen, Edwards (s. S. 90).

⁷² Man begeht dadurch Fehler, da ja die Niederschläge hydroxydhaltig sind. Die Bestimmungen wurden jedoch gleichwohl in dieser Weise durchgeführt, einerseits im Interesse des Anschlusses an die unter Ziff. 71 genannten Arbeiten, andererseits, weil die gewählten Niederschläge von allen Glanz-Niederschlagsarten die geringsten Mengen Hydroxyd aufweisen dürften.

⁷³ d. i. die unter Ziff. 70 genannte Kurve.

⁷⁴ Es ist anzunehmen, dass auch beim Krist.-Ni-I durch kleine Kontraktionen minimale Rissbildungen eintreten können, die jedoch infolge der körnigen Struktur nicht zu erkennen sind.

Mit wachsender Schichtdicke strebt das Ruhepotential des Krist.-Ni dem eigentlichen Ni-Potential zu.

Das Ruhepotential des Glanz-Ni, anfänglich bei negativeren Werten als dasjenige des Krist.-Ni, bleibt mit zunehmender Schichtdicke hinter diesem zurück, um sich schliesslich einem mehr oder minder deutlich ausgeprägten Grenzwert zu nähern.

3. Das Auftreten von *kritischen Schichtdicken*, wie sie von verschiedenen Forschern beobachtet worden sind (vgl. Zusammenstellung Tab. 20, S. 90), kann aus den beiden Kurventafeln (Abb. 19 und 20) ebenfalls herausgelesen werden.

Man erkennt, dass bei der Schichtdicke $d = 4,5 \cdot 10^{-4}$ cm die Kurven ihren Charakter wechseln. Oberhalb dieser Grenze sind sie regelmässiger und in ihrem Verlauf einfacher, wie bei Werten unterhalb $4,5 \cdot 10^{-4}$ cm. In ihrer Grössenordnung stimmt diese Grenze mit jener krit. Schichtdicke überein, welche *Bozorth* als die röntgenographische Sichtbarkeitsgrenze der Kristallstruktur von Ni-Filmen fand.

Weiter zeigten aber die Untersuchungen von *Maurain*, *Ingersoll*, *Sorensen* u. a., dass bei $1 \cdot 10^{-5}$ cm noch eine zweite kritische Schichtdicke existieren muss. Aus den Magnetometerkurven (Abb. 19 und 20) ist ersichtlich, dass hier selbst bei Schichtdicken von $1 \div 2 \cdot 10^{-5}$ cm noch deutlich, endliche und positive Magnetisierungswerte beobachtet werden konnten. Bei der Filmdicke 0 cm muss aber die Kurve der Magnetometerausschläge durch 0 hindurch gehen. Es muss hieraus geschlossen werden, dass in dem Gebiet von 0 bis $1 \div 2 \cdot 10^{-5}$ cm als *wahrscheinlicher, oberer Grenze* die Magnetometerkurven einen Verlauf aufweisen, der sich von demjenigen in den beiden andern Gebieten scharf unterscheiden muss. Denn, um die den Dicken von $1 \div 2 \cdot 10^{-5}$ cm zugeordneten Werte zu erreichen, müssen die Kurven der Magnetometerausschläge bei den ersten, dünnsten Niederschlagsschichten rascher ansteigen, als bei den spätern. M. a. W. besitzen die ersten, dünnsten Ni-Filme grössere Magnetisierbarkeit, als die darauf später abgeschiedenen.

4. *Unmagnetische, elektrolytisch* hergestellte Ni-Filme, wie

Kritische Schichtdicken von Nickelfolien.

Tab. 20.

Verfasser	Darstellungs- Methode des Films	Krit. Dicke cm	Art des Erscheinungssprunges an der krit. Grenze d_k
C. R. Maurain Journ. Phys. 1, 151 (1902)	elektrolyt.	$2 \cdot 10^{-6}$	unterhalb d_k keine eindeutigen, einfachen Magnetisierungsverh. mehr, aber immer noch paramagn.
Bozorth Zeitschr. Elektrochem. 33, 21 (1927)	elektrolyt.	$2:130 \cdot 10^{-4}$	unterhalb d_k röntgenographisch keine krist. Struktur mehr nachweisbar.
C. R. Ingersoll Physical Rev. 26, 86	Kathoden- Zerstäubung	$1,2 \cdot 10^{-5}$	unterhalb d_k erweisen sich die Filme, zwischen die Pole eines Elektromagn. eingehängt, als unmagnetisch.
Sorensen Physical Rev. 24, 658 (1924)	elektr. Glüh- zerstäubung.	$2,0 \cdot 10^{-6}$	unterhalb d_k nimmt Coerzitivkraft sprunghaft grössere Werte an. Hoher elektr. spez. Widerstand (Steinberg, Physical Rev. 61, 22 [1923]).
R. L. Edwards Physical Rev. 29, 321 (1927)	elektr. Glüh- zerstäubung.	keine	

Schichtdickenbestimmung durch Wägung des Niederschlages und Benutzung
des spez. Gewichtes von kompakter Ni.

sie *Ingersoll* durch Kathodenzerstäubung erhalten hatte, traten nie auf. Dafür, dass solche noch in dem Gebiet der kleinsten Schichtdicken unterhalb 10^{-5} cm möglich sind, ist keine grosse Wahrscheinlichkeit vorhanden. Dies um so mehr, als auch sämtliche Forscher von den ersten, elektrolytischen Niederschlägen an, stets Paramagnetismus beobachten konnten⁷⁵.

Eine weitere Reihe von Experimenten, veranlasst durch die Suche nach unmagnetischen, elektrolyt. Ni-Filmen führte infolgedessen ebensowenig zum Ziele:

Um Polarisationen und Richteffekte nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde aus heisser, konzentrierter, reiner NiCl_2 -Lösung durch kurzzeitige Stromstösse von $\frac{1}{25}$ " bis $\frac{1}{50}$ " Dauer elektrolysiert. Es entstanden aber entweder nur magn. Ni-Filme oder dann nur schwach magnetische, aber stark hydroxydische Abscheidungen⁷⁶.

5. Wenn sich auch die dünnsten, elektrolytisch hergestellten Ni-Filme *nicht* durch ein unmagnetisches Verhalten zu charakterisieren scheinen, so geht aus den z.T. schon erwähnten (S. 83) Versuchen hervor, dass sie dennoch als eine *nicht stabile* und noch *Umwandlungen* fähiger Niederschlagsform bezeichnet werden müssen.

Schon in den Versuchen über den Einfluss mechanischer Deformationen erscheint die strukturelle Bedingtheit ihrer Umwandlungen. Bis zu einem gewissen Grade sind die Eigenschaftsänderungen der Niederschläge reversibel, aber eine vollkommene Rückgängigkeit war nie zu erreichen; kann sie doch schon durch die alleinige Veränderung ihrer Dispersionsmittel ausgeschlossen werden.

5 a. Erscheinungen ähnlich jenen der mechanisch erzeugten

⁷⁵ Verschieden magn. Modifikationen, ähnlich jenen des Eisens sind beim Nickel röntgenographisch *nicht* festgestellt worden. P. Debye, Molekulartheorie d. magn. Polarisation. (Handbuch der Radiologie, Bd. VI [1924]).

⁷⁶ Nur in einigen, wenigen Fällen bei der Abscheidung von Krist-Ni II (Bezeichnung vgl. S. 82) schienen unmagnetische, metall. Filme auch in grösserer Schichtdicke gebildet worden zu sein. Doch erwiesen sich diese Erfolge als gewöhnliche Beobachtungsfehler, erzeugt durch eine anfänglich zu geringe Torsionssicherheit der Probekörperaufhängung.

Umwandlungen können durch *Magnetisieren* mit Hilfe starker Felder und Erhitzen der Niederschläge hervorgerufen werden.

Wurde eine frisch niedergeschlagene Ni-Folie an die Polspitze des erregten Elektromagneten angelegt, so stieg dadurch ihre Magnetisierbarkeit auf das Vielfache, ohne dass der Niederschlag dabei selbst permanent magnetisch geworden wäre.

Solange die Niederschläge nicht erhitzt worden waren, blieben die Werte des Glanz-Ni stets hinter jenen des Krist.-Ni zurück. Wurden aber die Folien vor der Magnetisierung in Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre erhitzt, so erreichten die Magnetisierungen der beiden Niederschlagsformen mit wenigen Ausnahmen gleiche Werte.

Umwandlung durch magn. Feld.

	Magnetometerausschl. Glanz-Ni II auf Ag	Einstellg.: S17s8, J = 0,5. Krist.-Ni I auf Ag ⁷⁷
vor Magnetisierung	2,7	4,1
nach Magnetisierung	12,0	17,6
30' langes Erhitzen im N ₂ -Strom und nach- trägl. Magnetisierung	42,2	41,9

5 b. Durch *alleiniges Erhitzen* in N₂- oder H₂-Atmosphäre werden annähernd gleiche Effekte erreicht. Doch sind die hervorgerufenen Magnetisierungsänderungen von Grad und Dauer der Erhitzung stark abhängig. Bei dem verwendeten Heizofen, einem elektr. beheizten Heraeus-Verbrennungsofen, konnten überhaupt kaum genau reproduzierbare Zahlenwerte erreicht werden. Immerhin prägte sich ein bestimmter charakteristischer Verlauf aus, als dessen Wiedergabe zwei Beispiele angeführt sein mögen.

Umwandlung durch Erhitzen (Stickstoff-Atmosphäre).

	Magnetometerausschl. Glanz-Ni II auf Ag	Einstellg.: S17s8, J = 0,5. Krist.-Ni I auf Ag ⁷⁸
vor Erhitzen	2,4	2,6
30' langes Erhitzen im N ₂ -Strom, unter 360°	11,5	16,6
vor Erhitzen	2,4	2,5
30' langes Erhitzen im N ₂ -Strom, über 360°	4,0	12,4

⁷⁷ Bezeichnung vgl.) S. 82.
⁷⁸ Bezeichnung vgl.)

Bei stärkerem Erhitzen scheinen sich die Niederschläge trotz Fernhalten von O_2 zu oxydieren. Sie zeigten starke Anlauffarben und ihre Magnetometerausschläge fielen ab. Bei Verwendung von H_2 an Stelle von N_2 verschwanden wohl die Anlauffarben, aber die Unregelmässigkeit der Erniedrigungen blieb erhalten.

Umwandlung durch Erhitzen (Wasserstoff-Atmosphäre).

	Magnetometerausschl. Glanz-Ni II auf Ag	Einstellg.: S17s8, J = 0,5. Krist.-Ni I auf Ag ⁷⁸
vor Erhitzen	2,25	3,1
30' langes Erhitzen im H_2 Strom über 360°	26,3	7,8 26,1

Erhitzen im Sauerstoffstrom oxydierte *sämtliche* Niederschläge, und die Magnetometerausschläge wurden verschwindend klein!

Wie weit die obgenannten Magnetisierungsänderungen wieder rückgängig gemacht werden können, mag das folgende Beispiel zeigen:

Einfluss äusserer Einwirkungen auf die magnetischen Eigenschaften von
Krist.-Ni I (auf Ag) ⁷⁹.

Art der Einwirkung	Magnetometerausschläge Einstellung: S17s8, J = 0,5.
1. nach der Abscheidung	2,5
2. 30' langes Erhitzen im N_2 Strom über 360° (ca. 420°)	12,4
3. mech. Beanspruchung (Biegen)	3,0
4. 15' langes Erhitzen im N_2 Strom, über 360°	7,1
5. starkes Magnetfeld	28,0
6. mech. Beanspruchung	7,1
7. starkes Magnetfeld	22,4
8. mech. Beanspruchung	7,1
9. Magnetfeld	21,3
”	·
”	·
”	·

6. Die Wandlungen, welchen die dispersen Glanz-Ni-Niederschläge infolge äusserer Einwirkungen unterworfen sind, legen

⁷⁹ Bezeichnung vgl. S. 82.

die Auffassung nahe, in ihnen weniger die Äusserung des Metalles selbst, als die Folge von strukturellen Veränderungen innerhalb des Niederschlages zu erblicken.

Wie weit diese im einzelnen von der dispersen Phase bestritten werden, konnte durch die Versuche nicht ermittelt werden⁸⁰. Es ist aber mit Rücksicht auf die Vorstellung von Natur und Bedeutung des Dispersionsmittels anzunehmen, dass auch dieses einen wesentlichen Beitrag zu den Umwandlungsercheinungen zu liefern vermag; muss es doch als ein selbst wandlungsfähiges, kolloides Metallhydroxyd angesehen werden.

Es sei erinnert an die Abhängigkeit der Niederschlagsform von der H-Überspannung des Unterlagematerials, von dem p_H - des Elektrolyten, von seinen Zusätzen (Schutzkolloid), von Temperatur und Stromdichte;

es sei weiter auch erinnert an die eben angeführten Wirkungen, welche mechanische Beanspruchungen auf die Niederschläge auszuüben imstande sind⁸¹.

Endlich möge noch als weitere Ergänzung das Verhalten der Niederschläge gegenüber der Einwirkung von Säuren gestreift werden:

Gegenüber Säuren verhält sich das Krist.-Ni aktiver als das Glanz-Ni. Man erkennt dies schon von blossen Auge beim Eintauchen der Niederschläge in heisse, konzentrierte HNO_3 .

Durch Lösen gleich schwerer Metallniederschläge in HCl (spez. Gew. 1,12) konnte die Erscheinung in einem besondern Apparat zur genauen Messung kleinster Gasmengen (Abb. 21) zahlenmässig festgehalten werden (Abb. 22).

Beim Glanz-Ni wird der Lösungsvorgang in den tiefern Schichten durch das vorhandene Dispersionsmittel erschwert. Überdies aber besteht noch die Möglichkeit, dass beim Glanz-

⁸⁰Es wäre dies wohl eher die Aufgabe röntgenographischer Untersuchungen.

⁸¹An dieser Stelle sei ein weiterer kleiner Versuch erwähnt, der eine hübsche Bestätigung für die obige Auffassung liefern würde, der aber nicht als vollwertiges Beweisstück angeführt werden darf, da der qualitative Effekt nicht mit Sicherheit reproduziert werden konnte:

Wurde ein (kontrahierter) Glanz-Ni-Niederschlag mit KJ-Lösung betupft, so konnte in einigen Fällen an den Rändern des Tropfens Gelbfärbung beobachtet werden, und zugesetzte Stärke zeigte schwache Bläuung.

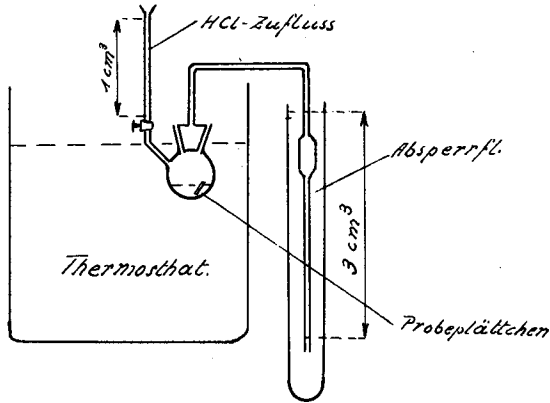


Abb. 21

Zeitlicher Verlauf der entw. H_2
Menge beim Lösen von Krist.- und
Glanz-Ni in HCl (spez. Gew. 1,12).

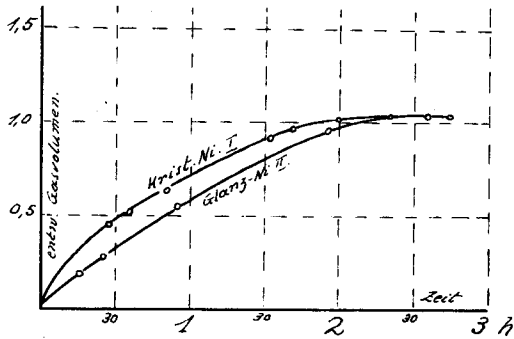


Abb. 22

Ni infolge seiner grössern Oberflächenentwicklung anfänglich eine teilweise Aufnahme des Wasserstoffes durch das Metall selbst erfolgt, welche die während der ersten Stadien abgegebene Gasmenge um den entsprechenden Betrag vermindert.

IV. ZUSAMMENFASSUNG.

I. Problemstellung.

1. Bei der Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen können die Metalle in den mannigfaltigsten Formen zur Abscheidung gebracht werden.

Während eine Gruppe von Metallen — Cd, Zn, Sn, Ag — sich durch ein ausgesprochenes Kristallisationsvermögen auszeichnet, lassen sich die Metalle der Eisengruppe, sowie Pd und Cr *ausser* in kristalliner Form *besonders leicht* in zusammenhängenden, spiegelnden Schichten von kaum erkennbarer Struktur abscheiden.

Der topochemische Charakter der elektrolytischen Metallabscheidungen bedingt, dass schon kleinste Veränderungen der Versuchsbedingungen genügen können, um derartige, vollkommen andersgestaltete Abscheidungsformen entstehen zu lassen.

2. Es muss mithin angenommen werden, dass der reale, elektrolytische Abscheidungsprozess ein Zusammenwirken mehrerer Vorgänge ist und durch den idealen Ausdruck des Überganges

Metall-Ion \longrightarrow Metall-Atom im Metallkristall
nicht vollkommen wiedergegeben wird.

Vielmehr ist noch eine Reihe von „*Deckvorgängen*“ (im Sinne des „Verdeckens“, d. h. der eigentliche Vorgang der Metallabscheidung wird durch den verdeckenden Nebenvorgang der *Beobachtung* entzogen) anzunehmen — Deckvorgänge, welche die Metallabscheidung begleiten und ihr ein von Fall zu Fall verschiedenes Gepräge zu geben vermögen.

3. Je nachdem welche besondern Zusammenhänge von Abscheidungsbedingungen und Abscheidungsform näher betrachtet wurden, ergaben sich die verschiedenen Theorien der Metallabscheidung:

a) Die einen betrachten die Entladung der Metallionen und die Eingliederung der Metallatome in das Kristallgefüge des festen Metalles als einen ungestuften, untrennbaren, einheitlichen Prozess.

b) Andere wieder nehmen einen gestuften Vorgang an, als dessen eine Stufe sie die Entladung des Ions zum neutralen Metallatom und als weitere Stufe dessen nachträgliche Einordnung in das Kristallgefüge ansehen.

c) Und schliesslich wurden zur Erklärung all' der mannigfaltigen Erscheinungsformen weitere Betrachtungsweisen herbeigezogen, welche zwischen den beiden gegensätzlichen Vorstellungen eine mehr oder minder deutlich ausgeprägte Mittelstellung einnehmen.

4. Die Kenntnis der Vorgänge der elektrolytischen Metallabscheidung wird aber um so mehr erleichtert werden, eine abstrakte, physikal.-chem. Behandlung wird um so eher möglich sein, als es gelingen wird, die Hauptvorgänge neben den verschleiern den Deckvorgängen zu erkennen und von ihnen zu isolieren.

5. Die vorliegende Arbeit hatte daher zum *Ziel* zu untersuchen, ob im Rahmen der im Anorganischen Institut der Universität Bern durchgeführten Studien über die morphologisch-genetischen Beziehungen elektrolytischer Metallniederschläge aus ihrer Form und ihren Eigenschaften in Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung darauf geschlossen werden kann, welche Vorgänge als die normale Metallabscheidung anzusprechen sind und welche Erscheinungen zu den „verdeckenden Vorgängen“ gerechnet werden müssen, d. h. welches Haupt- und welches Deckvorgänge sind.

6. Zu diesen Untersuchungen wurde die Gruppe der Eisenmetalle herbeigezogen und aus ihr das *Nickel* als das geeignetste Metall herausgegriffen. Es geschah dies, weil sich die Eisenmetalle bei der elektrolytischen Abscheidung durch eine besonders grosse Empfindlichkeit gegenüber Veränderungen in den Versuchsbedingungen auszeichnen, und weil überdies ihre Magnetisierbarkeit erlaubt, die Niederschläge durch eine weitere Reihe von Messungen zu charakterisieren, die nicht nur auf deren reinen Oberflächeneigenschaften beruhen, sondern sie in ihrer Gesamtheit erfassen.

7. Ein besonderes Ziel der Arbeit war zu prüfen, ob die magnetischen Eigenschaften der Eisenmetalle in Funktion der

Abscheidungsbedingungen eine derartige Differenzierung aufweisen, dass deren Vergleich mit zur Charakterisierung einer Abscheidungsform und zur Kennzeichnung der sie erzeugenden Vorgänge verwendet werden kann.

8. Gleichzeitig konnte damit eine ursprüngliche Anregung zu dieser Arbeit verfolgt werden, nämlich die Prüfung der Bildungsmöglichkeit *unmagnetischer* Nickelfilme auf elektrolytischem Wege, analog den unmagnetischen Nickelfilmen, welche *Ingersoll* durch Kathodenzerstäubung in Wasserstoff- oder Edelgasatmosphäre auf Glasunterlagen zu erzeugen vermochte.

II. Untersuchungsmethoden.

1. *Kohlschütter* und seine Schüler haben gezeigt, dass die auf elektrolytischem Wege zumeist *glänzend* erhaltenen Nickelniederschläge hochdisperse Metallabscheidungen sein müssen, die von den ersten Abscheidungen an innern Spannungen unterworfen sind, unter deren Einfluss sie, namentlich bei grössern Schichtdicken, Umwandlungen erleiden.

Röntgenographische Untersuchungen durch *Bozorth* ergaben, dass diese Nickelniederschläge erst von einer kritischen Schichtdicke von $2 \cdot 10^{-4}$ cm an einen kristallographischen Orientierungseffekt aufweisen.

2. Somit durften sich die Untersuchungen nur auf die dünnsten Niederschlagsschichten erstrecken, wenn nicht Wirkungen von Vorgängen mitgemessen werden sollten, die nicht mehr zum eigentlichen Abscheidungsprozess selbst gehören. Weiter durften die Niederschläge keinen mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt werden, so dass schliesslich die Zahl der brauchbaren Untersuchungsmethoden erheblich eingeschränkt war.

Neben den Beobachtungen über das Aussehen der Niederschläge wurden zu ihrer Charakterisierung zur Hauptsache nur Potentialbestimmungen

kontraktometrische Versuche (nach *Kohlschütter-Vuilleumier*) und magnetische Vergleichsmessungen herbeigezogen.

3. Die magnetischen Vergleichsmessungen erfolgten in einem aus einfachsten Mitteln hiezu besonders angefertigten (Pendel-)Magnetometer.

(Ein Abschnitt der vorliegenden Arbeit ist der Untersuchung gewidmet, wie weit die gemessenen magnetischen Unterschiede auf strukturelle Verschiedenheiten der Niederschläge zurückgeführt werden dürfen.)

4. Die *Auswertung der Experimente* wurde nach Möglichkeit von einem einheitlichen Standpunkt aus unternommen, um zu zeigen, dass selbst bei Benutzung einheitlicher Vorstellungen die realen elektrolytischen Abscheidungsvorgänge weit entfernt sind von dem einfachen, idealen Ionen-Entladungsvorgang, dass sie vielmehr als eine Folge ineinander verwobener, in stetem Wechsel ihrer Bedeutung stehender Vorgänge erscheinen.

Als Ausgangspunkt für die Betrachtungen diene die Vorstellung, welche die glänzenden Nickel-Niederschläge als eine Abart des gewöhnlichen kristallinen Metalles auffasst, d. h. als eine durch flüssig festes Dispersionsmittel gehemmte, kristalline¹ Metallabscheidung.

Dabei ist in Betracht zu ziehen, dass eine Reihe von Faktoren, wie u. a. die Gegenwart des Wasserstoffes in den Niederschlägen, nicht berücksichtigt wurde; Faktoren, die auch ihrerseits für Form und Eigenschaft des Abscheidungsproduktes mitbestimmend sind.

III. Ergebnisse der Untersuchungen.

I. Die Frage, ob auf elektrolytischem Wege vollkommen *unmagnetische* Nickelfilme erhalten werden können, muss verneinend beantwortet werden.

Bei den Versuchen über die Eigenschaften von *elektrolytisch* hergestellten, bei verschiedenen Abscheidungsbedingungen und in veränderlichen Schichtdicken gewonnenen Nickelniederschlägen gelang es *nie* vollkommen *unmagnetische* Nickelfilme zu

¹ Kristallin im Sinne mikroskopisch erkennbarer Kristallinität.

erhalten. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich solche bilden können, erscheint gering.

Wohl aber sind die hochglänzenden, mikroskopisch nicht auflösbaren Nickelniederschläge *weniger magnetisch* als das kristallin (im Sinne einer mikroskopisch erkennbaren Kristallitstruktur) abgeschiedene Nickel und bedeutend weniger magnetisch als das kompakte (mechanisch bearbeitete) Nickel.

Die Glanz-Nickel-Niederschläge (s. S. 82) stellen somit ein Zwischenglied zwischen den *Ingersoll'schen* unmagnetischen, höchstdispersen Nickelfilmen und den kristallinen (s. o.), grobdispersen, stark magnetischen Nickelabscheidungen dar.

2. Es war zu untersuchen, ob sich die verschiedenen Abscheidungsformen auf Grund ihrer Magnetisierbarkeit unterscheiden lassen.

Aus den Versuchen ist ersichtlich, dass in den magnetischen Untersuchungen ein *weiteres* Hilfsmittel gegeben ist, um die verschiedenen Niederschlagsformen entsprechend ihrer verschiedenen Bildungsweisen zu kennzeichnen.

Insbesondere konnte durch die *magnetischen Messungen* gezeigt werden, dass die elektrolytisch gewonnenen Nickelfilme nicht stabile, sondern noch wandlungsfähige Niederschlagsformen darstellen. Unter dem Einfluss äusserer Einwirkungen erfahren die Niederschläge Umwandlungen, die nur zum Teil reversibel sind, und die namentlich in der *Änderung ihrer magnetischen Eigenschaften* deutlich zu erkennen sind.

Es ist damit ein *weiteres* Kennzeichen für den metastabilen, *hochdispersen* Verteilungszustand der glänzenden, mikroskopisch nicht auflösbaren, elektrolytisch gewonnenen Nickelfilme gegeben.

3. Es bestanden über die Natur des Dispersionsmittels dieser hochdispersen Nickelniederschläge die beiden gegensätzlichen Anschauungen, welche einerseits als Dispersionsmittel Wasserstoff und andererseits kolloides Nickelhydroxyd annehmen.

Die vorliegenden Untersuchungen über die Abscheidungsformen als Funktion der Elektrolytzusammensetzung haben

ergeben, dass zur Hauptsache als Dispersionsmittel kolloides Nickelhydroxyd angenommen werden muss.

Die Bildung des Nickelhydroxydes ist ein Vorgang, der bei der Elektrolyse wässriger Lösungen des Nickels *besonders leicht* eintritt. Entweder reicht zu dessen Entstehung allein schon die *Art des Elektrolyten und seiner Zusätze* aus, oder dann genügt eine lokale, durch die Elektrolyse hervorgerufene Erhöhung der OH'-Konzentration an der Kathode. Wenn *keine* besondern Vorsichtsmassregeln eingehalten werden, überschreitet das kataphoretisch in unmittelbarer Nähe der Kathode angehäufte Nickelhydroxydsol seine Flockungsgrenze (flockt aus) und kann dann nicht mehr als Dispersionsmittel für den Metallniederschlag in Betracht kommen.

Damit dies trotzdem möglich wird, muss die „Fällung“ durch die Gegenwart von Schutzkolloid verhindert werden. Die Schutzkolloide und das Nickelhydroxyd sind aber in ihrem kataphoretischen Wanderungssinn selbst wieder von der Zusammensetzung und der p_H -Zahl des Elektrolyten abhängig.

4. Über die als normal anzusprechende Form der Nickel-Niederschläge, die elektrolytisch aus kalter, wässriger Lösung gewonnen werden, sind die Ansichten geteilt.

Nach der einen Auffassung ist die grobdisperse, kristalline (s. o.) Abscheidung die normale Form, nach der andern Ansicht ist es die hochdisperse, glänzende.

Die vorliegenden Untersuchungen führen zu dem Schlusse, dass die grob-kristalline (s. o.) Abscheidungsform die *normale* (Hauptform) ist, und dass die Glanz-Niederschläge nur die Folge von *Störungen*, von *Deckvorgängen* (s. o.) sind, welche neben der eigentlichen Metallabscheidung auftreten und deren normalen Verlauf der Beobachtung entziehen.

Zufolge des topochemischen Charakters der elektrolytischen Metallabscheidung genügen schon *minimalste* Elektrolytzusätze oder die Elektrodenvorgänge selbst, um diese Störungen hervorzurufen. Die Häufigkeit der Störungen ist zum grossen Teil abhängig von den besondern Atomeigenschaften des abzuscheidenden Metalles; insbesondere wird sie beim Nickel

durch die leichte Bildungsmöglichkeit des Nickelhydroxydes verursacht.

5. Zur Erklärung der Eigenschaftsänderungen und Umwandlungen, welchen die glänzenden, hochdispersen Nickelniederschläge leicht unterworfen sind, ist die Herbeiziehung verschiedener *Nickel-Modifikationen nicht notwendig*.

Vielmehr können sie durch Veränderungen des Dispersionsmittels erklärt werden; Veränderungen, welche durch die Metallverteilung des Niederschlages selbst oder durch äussere Einflüsse (Änderung des umgebenden Mediums, mech. Eingriffe etc. etc.) hervorgerufen werden können. Die *Metallteilchen* werden durch die Änderung des Dispersionsmittels zu intensiver Nahewirkung gebracht, zur Sammel- oder Nachkristallisation befähigt und bewirken *hierdurch* die Umwandlungen der Metall-Niederschläge.

LEBENS LAUF.

Der Unterzeichnete wurde als Sohn von Prof. Dr. Otto Adolf Oesterle von Bern und seiner Ehefrau Augusta Oesterle geb. Flückiger von Burgdorf am 30. April 1901 in Bern geboren. —

Er besuchte das Städt. Progymnasium in Bern bis zum Jahre 1914.

In diesem Jahre trat er infolge der Berufung seines Vaters an die Kaiser Wilhelms Universität Strassburg i/E. in die dortige „Oberrealschule beim Kaiserpalast“ ein.

Nach der im Jahre 1918 erfolgten Übersiedelung der Eltern nach Bern wurde er in die zweit oberste Klasse des dortigen Städtischen Gymnasiums aufgenommen und bestand im Herbst 1919 das Maturitätsexamen.

Hierauf erfolgte der Eintritt in die Eidg. Technische Hochschule in Zürich (Maschineningenieurschule, Abteilung für Elektroingenieure). Nach dem zweiten Vordiplom (1921) lag er während eines Jahres in den Ateliers de Sécheron in Genf der praktischen Tätigkeit ob.

Alsdann setzte er seine Studien an der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich fort, bis zu deren Abschluss durch das Diplom als Elektroingenieur (Dezember 1924).

Zur Erwerbung chemischer Kenntnisse bezog der Unterzeichnete im Sommersemester 1925 die Universität Bern. Während dieser Zeit betätigte er sich neben seinen Studien, als Assistent von Prof. Dr. V. Kohlschütter, mit dem Aufbau einer Röntgenanlage für chemisch-morphologische Zwecke und schloss seine Studien mit vorliegender Promotionsarbeit ab.

Bern, im Juni 1928.

Kurt M. Oesterle.