

Über die Natur der spontanen Strukturänderungen von Nickelniederschlägen.

(Nachwort zu der vorstehenden Arbeit von *H. Stäger*)

von

V. Kohlschütter.

(6. VII. 20.)

Die Versuche von *H. Stäger* liefern, rein experimentell betrachtet, ausser einer allgemeinen Bestätigung der Beobachtungen von *Vuilleumier* den Beweis, dass die Veränderungsfähigkeit elektrolytischer Nickelschichten sowohl durch Erhöhung ihrer Bildungstemperatur, als auch durch Gegenwart oxydierender Agentien beim Abscheidungsprozess und Überlagerung von Wechselstrom über den Kathodenvorgang stark herabgesetzt wird. Ebenso kann durch sie als erwiesen gelten, dass mit der Abnahme der Kontrahierbarkeit die Niederschläge ihre ursprünglich hochdisperse, bei schwächerer mikroskopischer Vergrösserung nicht auflösbare Struktur zugunsten einer zunehmenden Kornvergrösserung bzw. Krystall- und Krystallitbildung verlieren, wofür eine eingehendere metallographische Untersuchung, die im Gange ist, voraussichtlich noch überzeugenderes Material vorzulegen gestatten wird. Schliesslich ist nach den früheren Ausführungen kaum zweifelhaft, dass auch die anormalen Zersetzungsspannungen von Nickellösungen und die Potentialänderungen frisch hergestellter Überzüge mit jenen Wandlungen der Form und des mechanischen Verhaltens in Zusammenhang stehen. Über die Natur der untersuchten Strukturänderung und damit die Voraussetzung des Zustandekommens der veränderungsfähigen Form selbst sowie die Ansatzpunkte ihrer Beeinflussung ist dagegen noch eine Diskussion möglich.

Gestützt auf Erfahrungen an dünnen metallischen und nicht-metallischen Schichten anderer, aber grundsätzlich ähnlicher Entstehungsweise habe ich in der Arbeit mit *Vuilleumier* die spontane Schrumpfung als eine Sinterung, die zur Teilchenvergröberung ohne Lösung des Zusammenhangs der ganzen Schicht führt, angesprochen, wobei an einen in der Hauptsache durch Oberflächenkräfte bedingten Vorgang gedacht war. Gegen diese Auffassung

hat Herr *Podzus*¹⁾ in einer Mitteilung, die sich mit der Arbeit von mir und *Vuilleumier* beschäftigt, und auch auf meine älteren Untersuchungen Bezug nimmt, geltend gemacht, dass über eine Sinterung hochschmelzender fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur nichts Sicheres bekannt sei, und eine solche in diesen Gebieten jedenfalls nur ausserordentlich langsam verlaufen könne. Auch gegenüber den Ergebnissen der Roentgenspektrographie über den Aufbau amorpher Körper müsse es zweifelhaft sein, ob bei gewöhnlicher Temperatur nur unter dem Einfluss der Oberflächenkräfte Körnervereinigen möglich sind; die Veränderungen dünner, durch Zerstäubung von Glimmstromkathoden erzeugter Silberschichten aber, die ich mit *Noll*²⁾ verfolgt und bei der Erörterung über die Nickelniederschläge herangezogen habe, seien wohl hauptsächlich durch Destillationsprozesse zu erklären, da der beobachtete Einfluss des Gases nicht von so entscheidender Wirkung sein könnte, wenn nur Oberflächenkräfte massgebend wären.

Es ist in der Tat nicht ausgeschlossen, dass bei einigen der von mir untersuchten Zerteilungsformen die Teilchenvergrößerung den Umweg über den Dampfzustand nimmt; die ultramikroskopisch nachgewiesene Dispersitätsverminderung in dünnen Häuten von rotem Phosphor³⁾ und der Übergang des dispersen grauen und braunen Arsens in leitende Formen⁴⁾ können z. B. sehr wohl auf diese Weise zustande kommen. Ich halte es aber für unwahrscheinlich, dass dies auch bei den Zerstäubungsschichten von Silber und den sich ganz analog verhaltenden Silberspiegeln, die durch chemische Reduktion aus Lösung abgeschieden werden⁵⁾, zutrifft, und möchte auch für die Kontraktionserscheinungen an den Nickelschichten an der Annahme einer unmittelbaren Teilchenvereinigung festhalten, obgleich es für die Beurteilung des schliesslichen Effektes wohl zunächst gleichgültig ist, welchen Weg der Vorgang nimmt, da auch unter den Voraussetzungen von *Podzus* nach der herkömmlichen Erklärungsweise Unterschiede in der Oberflächenenergie grösserer und kleinerer Teilchen das treibende

¹⁾ Z. El. Ch. **25**, 100 (1919).

²⁾ Z. El. Ch. **18**, 419 (1912).

³⁾ *Kohlschütter* und *Frumkin*, Z. El. Ch. **20**, 110 (1914).

⁴⁾ *Kohlschütter*, *Frank* und *Ehlers*, A. **400**, 268 (1913).

⁵⁾ *Kohlschütter* und *Fischmann*, A. **387**, 86 (1912).

Moment sein würden. Auf jeden Fall ist die beobachtete Veränderung dem allgemeineren Begriff der „Sammelkrystallisation“¹⁾ unterzuordnen, unter den auch die isotherme Umkrystallisation über den Dampf oder die Lösung fällt, während ich bei den in Frage stehenden metallischen Schichten an Sammelkrystallisation in einer speziell der „Rekrystallisation“ entsprechenden Form denke. Den Vorgang schlechthin als Rekrystallisation zu bezeichnen, ist insofern nicht ganz angemessen, als es sich ja nicht um die Zurückbildung eines grobkrystallinischen Zustandes handelt, der vorher schon einmal bestanden hat; er weist jedoch nach seinem Wesen und Mechanismus so viel Ähnlichkeit mit der Krystallitbildung beim Erhitzen eines Metallkonglomerates, in dem durch mechanische Deformation eine feine Lamellarstruktur erzeugt worden ist, auf, dass er prinzipiell gleich zu behandeln ist.

Nach der Theorie von *Tammann*²⁾ besteht ein deformiertes Metallstück, z. B. ein ausgewalztes Blech, ein gezogener Draht, aus Lamellenpaketen, die durch Verschiebungen von Teilen der ursprünglichen Krystallite auf Gleitebenen entstanden sind. Auf den Gleitflächen hat eine Lockerung im Molekularzusammenhange des Raumgitters stattgefunden, die noch nicht zu einem solchen Grade fortgeschritten ist, wie an zwei aufeinandergelegten freien Oberflächen, aber sich ihm doch nähert und einen auf Wiederherstellung des Raumgitters hindrängenden Spannungszustand schafft. Beim Erhitzen des Metallstückes hat man daher zwei Vorgänge zu unterscheiden, von denen der eine bei verhältnismässig tiefen Temperaturen eintreten kann und in einer Verkittung von Gleitflächen besteht, während der andere zu einer groben Neukrystallisation führt und erst bei höherer Temperatur in Betracht kommt. Ersterer kann sich z. B. in der Abnahme des Leitungswiderstandes gezogener Drähte oder in einer Schrumpfung dünner Lamellen äussern, letzterer ist mikroskopisch verfolgbar; beide sind aber durch Oberflächenkräfte verursacht und führen zu einer Kornvergrößerung unter Verminderung innerer Oberflächen.

Dem Zustande, den der erstere zur Voraussetzung hat, entspricht nun m. E. die Beschaffenheit eines sehr dünnen, elektro-

¹⁾ *Rinne*, Ber. Sächs. Ges. Wiss. Leipzig, Math.-Phys. Kl. **71**, 81 (1919).

²⁾ *Metallographie* (Leipzig 1914) S. 54 etc.

lytischen Niederschlags. Seine Strukturelemente sind, auch wenn er mikroskopisch noch nicht auflösbar ist, sicher als Krystalle anzusehen, da ja selbst für die prinzipiell in gleicher Weise entstehenden Teilchen kolloider Metallösungen von *Scherrer*¹⁾ die krystalline Natur erwiesen wurde. Wie zwischen den durch Gleitflächenverschiebung bei der mechanischen Deformation entstandenen Teilchen eines gestörten Krystalls die zwar gelockerten, aber noch nicht vollständig aufgehobenen Atomkräfte auf eine Rückbildung des ursprünglichen Verbandes hinwirken, so werden auch im elektrolytischen Niederschlag zwischen sich berührenden Teilchen mit gleicher Raumgitterorientierung Oberflächenkräfte auf Herstellung eines einheitlichen Raumgitters hinarbeiten, die bereits grösser sind, als diejenigen zwischen zwei freien Oberflächen aufeinander gelegter Krystalle, aber noch nicht den Betrag der Kräfte erlangt haben, mit denen im Krystall der Molekularzusammenhalt aufrecht erhalten wird. Je kleiner die primär abgeschiedenen Einzelkryställchen sind, desto mehr werden die beiden oben grundsätzlich auseinander gehaltenen Vorgänge zusammenfallen, desto tiefer wird die Temperatur der vollständigen Rekristallisation bzw. Krystallvergrößerung sein; jedenfalls wird die erste Schrumpfung an den Gleit- bzw. Berührungsflächen leicht in das Gebiet gewöhnlicher Temperatur fallen können.

Durch Messungen von *Schottky*²⁾ ist bewiesen, dass die Schrumpfung dünner Lamellen auf der Wirkung von Gleitflächen beruht und ihre Kräfte sehr viel grösser als die Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten sind. Die an den elektrolytischen Nickelschichten beobachteten, ihrer Entstehung unmittelbar folgenden Kontraktionserscheinungen sind daher fast notwendig als Äusserungen derselben Oberflächenkräfte anzusehen, die ins Spiel treten müssen, sobald die Primärkryställchen des Niederschlags unter einer gewissen Grösse bleiben. Die nächste Frage ist dann nur, warum beim Nickel, im Gegensatz zu anderen Metallen, der kathodische Niederschlag nicht von vornherein zu grösseren Krystallen heranwächst, sondern zunächst bei sehr viel kleineren Dimensionen der Strukturelemente festgehalten, die Ausbildung der Gleichgewichtsformen also erschwert werden kann.

¹⁾ Gött. Nachr. 1918, 1.

²⁾ Vergl. *Tammann*, Metallographie, S. 77.

Die Ursache wurde von mir und *Vuilleumier* in der Wasserstoffhaut gesucht, die bei Metallen mit so hoher Überspannung wie Nickel an der Kathode anzunehmen ist und gewissermassen das Medium bildet, in dem die Metallabscheidung erfolgt.

Die Gashaut hindert schon die Atome, sich im Kraftfelde der Elementarkrystalle dem Raumgitter einzugliedern, sie hält auch die Teilchen in einem gewissen Abstand voneinander und schwächt, indem sie so materiell die Trennungsflächen zwischen gleich orientierten Kryställchen verstärkt, die Atomkräfte, die die Teilchen in einen einheitlichen Raumgitterverband zu ziehen trachten, mit andern Worten: sie wirkt auch der Sammelkrystallisation entgegen.

Solche Gasadsorptionshäute müssen auch die submikroskopischen Teilchen in einem gasförmigen Medium umgeben, und der von *Podzus* nicht recht verständlich gefundene Einfluss des Gasdruckes auf die Schrumpfung der dispersen Silberschichten scheint mir durchaus damit erklärbar, dass sich eine Gashaut in die bei sehr kleinem Druck gebildete hochdisperse Metallschicht, solange sie eben noch nicht gesintert ist, einschieben und die Sinterung verzögern kann. Miss *Hobbs*¹⁾, die die Änderung des Widerstands dünner Platin- und Palladiumschichten untersucht und sich meiner Auffassung der Vorgänge angeschlossen hat, beobachtete sogar eine Zunahme des Widerstands bei Zulassung von Gas in das Versuchsgefäss, die sie ebenfalls auf eine Adsorption des Gases durch die Metallhaut zurückführt.

Die Unterdrückung der Schrumpfungerscheinung bei den Versuchen von *Stäger* hat vielleicht keine einheitliche Ursache.

Möglicherweise wirkt die Erhöhung der Temperatur weniger auf die Ausbildung der Wasserstoffhaut, als auf die Faktoren des Krystallisationsprozesses, wobei an eine Herabsetzung der Kernzahl, vor allem aber an eine Steigerung der Krystallisationsgeschwindigkeit gedacht werden muss, die beide die Zahl der den Gleitflächen gestörter Krystalle entsprechenden Berührungsflächen der Strukturelemente des Niederschlags vermindern und dadurch die Kontraktionsfähigkeit der Schicht verringern müssen. Der Einfluss von Depolarisatoren und überlagertem Wechselstrom dagegen kann sich wohl kaum auf etwas anderes als die Besei-

¹⁾ Ph. Mag. [6] 32, 141 (1916).

tigung des Wasserstoffbelags richten, durch die die Atomkräfte zwischen den sich berührenden Einzelkryställchen zur Betätigung kommen.

Dass elektrolytische Nickelniederschläge selbst nach der Sinterung noch Gase durch Adsorption an ihren dispersen Teilchen aufnehmen können, geht aus Versuchen hervor, über die *A. Nügeli* demnächst in anderem Zusammenhange berichten wird.

Solche Schichten vermögen nämlich in ihrem Innern die Kohlenoxydspaltung zu katalysieren, und aus der Form und Verteilung der Kohle im Niederschlag lassen sich Schlüsse auf die Struktur des letzteren ziehen. Es zeigt sich, dass der Effekt nur bei ursprünglich dispersen Niederschlägen auftritt und nur in den ihrer Unterlage nächstliegenden Schichten, die auch nach der spontanen Schrumpfung immer noch verhältnismässig feine Teilchen enthalten, während in den weiter nach aussen liegenden, zunehmend gröber dispersen und daher weniger sinterungsfähigen Teilen das Adsorptionsvermögen für Kohlenoxyd und damit die Kohlenstoffabscheidung rasch abnimmt und verschwindet, so dass auch an der Aussenfläche kein Kohlenstoffbeschlag erscheint. Bei Niederschlägen, in denen von vornherein z. B. durch Überlagerung von Wechselstrom die Krystallbildung befördert und die Schrumpfungsfähigkeit aufgehoben wurde, tritt überhaupt keine CO-Zersetzung ein.

Die Gasadsorptionshäute sind in ihrer Wirksamkeit einigermaßen den Wasserhüllen vergleichbar, die man für kolloide Teilchen in mehr oder minder starker Ausbildung anzunehmen pflegt. Nach der *Zsigmondy-Smoluchowsky'schen* Theorie beruht die Elektrolytkoagulation darauf, dass Attraktionskräfte zwischen den Teilchen, die durch elektrische Abstossungskräfte kompensiert sind, nach der Entladung der Teilchen unter das kritische Potential eine Teilchenvereinigung herbeiführen.

Wasserhüllen um die Teilchen müssen diese Wirkung schwächen, und die Koagulation tritt nur ein, wenn die anziehenden Kräfte sie zu durchschlagen vermögen. Die Attraktionskräfte können wohl mit den Kräften des molekularen Feldes um den Krystall identifiziert werden, und dies legt nahe, den ganzen Vorgang der Schrumpfung, wie er bei den Nickelschichten vorliegt, der Koagulation von Metallsolen noch näher zu rücken und die gegenseitige elektrostatische Abstossung, die sie als Teile der

polarisierten Kathode erfahren, als Widerstand gegen die Krystallvergrösserung in Betracht zu ziehen. Die Möglichkeit eines solchen Effektes wurde bei der Untersuchung des Verhaltens des sogenannten schwarzen Silbers diskutiert¹⁾ und kommt für dieses jedenfalls in Frage. Die Voraussetzungen sind dort aber immerhin etwas andere, und die Erscheinungen sind nicht ganz die gleichen. Ich glaube daher, dass die Schrumpfung der Nickelschichten, so wie es oben geschehen ist, mehr der Rekrystallisation als der Koagulation an die Seite gestellt werden muss und gemäss den neueren krystallographischen Anschauungen als eine unmittelbare Wirkung des molekularen Feldes der Krystalle anzusehen ist²⁾, wenn auch Übergänge zwischen beiden Vorgängen existieren werden.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität,
Mai 1920.

¹⁾ *Kohlschütter und Toropoff*, Z. El. Ch. **19**, 161 (1913).

²⁾ Vergl. *Gross*, Jahrb. Radioakt. und Elektronik **15**, 270 (1918).

Zur Kenntnis der Polysaccharide I. Methylierung der Stärke¹⁾

VON

P. Karrer.

(12. VII. 20.)

Über die Konstitution und den Aufbau komplizierterer Polysaccharide wie Dextrine, Stärke, Cellulose sind viele, z. T. recht verschiedenartige Auffassungen vertreten worden. Man war sich hierbei besonders auch über die Molekulargrösse solcher Stoffe nicht einig. Während die einen für Dextrine, Stärke und Cellulose

¹⁾ Eine Arbeit von *K. Hess*, Z. El. Ch. **26**, 232 (1920) über Cellulose veranlasst uns zu dieser vorläufigen Mitteilung über ein Gebiet, das wir schon seit einiger Zeit bearbeiten.