

39. Bildung somatoider Strukturelemente bei der elektrolytischen Metallabscheidung¹⁾

von V. Kohlshütter † und H. Eggenberger.

(25. I. 39.)

I. Einleitung.

Die in der vorausgehenden Mitteilung²⁾ zusammengefassten Erfahrungen lassen die Bildung somatoider Körper auch bei der elektrolytischen Niederschlagung von Metall erwarten, denn die Metallabscheidung ist ein Krystallisationsprozess, der bekanntermassen stark durch kolloide und andere Nebensstoffe beeinflussbar ist. Man wird daher unter denselben Gesichtspunkten, die für isolierte Somatoide gewonnen wurden, an gewisse Niederschlagsbestandteile herantreten. Diese deuten oft schon äusserlich Analogien zu jenen an. Die Erscheinungen werden jedoch durch die speziellen Umstände bei der Elektrolyse in vieler Hinsicht modifiziert. Nicht in erster Linie ist massgebend, dass die Metallabscheidung gerade durch den elektrischen Strom herbeigeführt wird, wohl aber, dass sie an einen bestimmten Ort, die Kathode, gebunden ist und damit zur typischen topochemischen Reaktion wird. Zu den Besonderheiten topochemischer Reaktionen gehört es, dass in vielen Fällen, in denen die Reaktion einen festen Stoff liefert, seine chemische Bildung und morphologische Entwicklung räumlich zusammengelegt werden. Der chemische Prozess führt daher unmittelbarer zu gestaltetem Material, als wenn er von molekularer Zerteilung aus im grossen Raum verläuft, wo Reaktion und Phasenbildung mehr oder weniger gesonderte Vorgänge sind. Infolge der Lokalisierung werden Reaktionsverlauf und -produkt erfahrungsgemäss einerseits strenger reproduzierbar, sozusagen besonders „gesichert“, andererseits können relativ schwache Einflüsse — z. B. von Bedingungsänderungen und Nebensstoffen — stark differenzierende Wirkungen ausüben.

Bei der elektrolytischen Metallabscheidung muss als „Ort“ der Reaktion die Grenzfläche der Kathode zusammen mit der unmittelbar vorgelagerten Lösungsschicht angesehen werden. Diese Schicht soll hier, wie es auch sonst in der elektrochemischen Literatur geschieht, als „Kathodenfilm“ bezeichnet werden. Bei diesem Ausdruck ist nicht an einen materiellen Überzug

¹⁾ X. Mitteilung über Prinzipien der genetischen Stoffbildung. Frühere Mitteilungen: *Helv.* **13**, 929, 978 (1930); **14**, 3, 305, 330, 1215 (1931); **15**, 1425 (1932); **17**, 1094 (1934); **22**, 277 (1939).

²⁾ IX. Mitteilung über Prinzipien der genetischen Stoffbildung, *Helv.* **22**, 277 (1939).

gedacht, etwa an ein beim Stromdurchgang entstehendes reales Diaphragma. Der Kathodenfilm ist auch nicht einfach die Schicht, in der unmittelbar am Metall der steile, als Kathodenpotential gemessene Spannungsabfall erfolgt, und die wahrscheinlich nur wenige Molekeldurchmesser dick ist. Vielmehr wird darunter der dynamisch abgegrenzte Bereich verstanden, der sich schon im ruhenden Elektrolyten immer als eine gegenüber dem Lösungsganzen anders beschaffene Zone ausbildet, dessen Ausdehnung aber mit den Bedingungen der Elektrolyse wechselt. Denn er kommt dadurch zustande, dass ihm die Ionen entnommen werden, die als Metall abgeschieden werden; er verarmt daher an ihnen nach Massgabe der Stromdichte. Andererseits führt ihm die Diffusion Ionen in einem Betrage zu, der von Temperatur und Konzentration des Elektrolyten abhängt. Im bewegten Elektrolyten entspricht dem Kathodenfilm wohl in der Hauptsache diejenige Schicht, die der Kathode anliegt, ohne von der Bewegung der übrigen Flüssigkeit erfasst zu werden. Seine Dicke lässt sich hier bei mässiger Rührungsgeschwindigkeit auf Grund von Potential- und Konzentrationsmessungen auf 10^{-3} cm veranschlagen.

Zustand, Zusammensetzung und Dicke des Kathodenfilms sind für den Abscheidungsvorgang und damit für die Form des Metalls von entscheidender Bedeutung. Er stellt in Verbindung mit dem Kathodenmetall einen parallel zur Kathodenfläche ausgebreiteten Reaktionskleinraum dar, in den die Metallbildung verlegt ist. Die Entladung der Ionen findet auf der Kathode selbst statt, indem das Metall zugleich in die anhaftende Flüssigkeitsschicht hineinwächst. Aber mit der Ionenentladung sind selbst in „reinen“ Elektrolyten ausser den Konzentrationsänderungen durch die Elektrolyse chemische Reaktionen zwangsläufig verbunden, die sich im Film abspielen. Hierzu gehören hydrolytische Spaltungen, die zu basischen Produkten führen und mit der Verarmung an Metallionen an Umfang gewinnen, die Zersetzung komplexer Anionen, die nie fehlende Wasserstoffentladung und anderes. Diese Reaktionen liefern kolloide Substanzen von verschiedener chemischer Natur und Dispersität und schaffen die Voraussetzungen dafür, dass die Krystallisation des Metalls mit „Nebenstoffen“ in eine Wechselwirkung tritt, — gerade so, wie dies bei der Bildung isolierter Somatoide durch Fällungsreaktionen der Fall ist. Schon sehr kleine Mengen von Nebenstoffen, die im Kathodenfilm entstehen, vermögen — dem topochemischen Charakter der Metallfällung entsprechend — grosse Wirkungen auszuüben. Diese Wirkung wird verstärkt, wenn sie als positiv geladene Kolloide durch Kataphorese ebenfalls an die Kathodenfläche gebracht werden.

Der Effekt ist je nach den Bedingungen verschieden. Er kann sich darauf beschränken, dass in bekannter Weise feinkörnige bis

hochdisperse glatte Metallschichten entstehen. Dies wird vor allem dadurch veranlasst, dass der kolloide Stoff die Kathodenfläche in dünnster Schicht netzartig¹⁾ bedeckt, hierdurch eine gleichmässige Verteilung der Keime bedingt und zugleich ihr Wachstum beeinflusst (z. B. behindert). Die Nebenstoffe selbst verfallen in dem Masse, wie sie auftreten, mehr oder minder vollständig ebenfalls der Reduktion, so dass das abgeschiedene Metall in diesem Falle zwei verschiedenen Quellen — den Ionen der Lösung und dem unlöslichen Nebenstoff — entstammt. (Diese „Angliederung des Formungsstoffes“ tritt auch bei den übrigen Somatoiden auf, z. B. beim basischen Aluminiumsulfid²⁾).

In der Art, wie hier beschrieben, werden sich aber die Vorgänge im allgemeinen nur dann abspielen, wenn die Menge der Reaktionsprodukte aus dem Kathodenfilm gering ist. Nimmt ihre Menge infolge der speziellen Bedingungen der Elektrolyse (höhere Temperatur und Stromdichte) zu, und wird daher auch die kataphoretisch angepresste kolloide Schicht dicker und von anderer Struktur, so können Wirkungen hervortreten, in denen die Formung beweglicher Massen durch Oberflächenkräfte die Oberhand gewinnt. In der die Kathode zuerst vielleicht noch zusammenhängend bedeckenden Gelschicht findet eine Aufteilung zu kleinen Raumsystemen in Gestalt von schollen-, tropfen- oder flockenartigen Kleinkörpern statt; die elektrochemische Reduktion dringt gleichzeitig unter Metallkristallbildung in sie ein, wodurch auch eine Verfestigung der Körper eintritt. Damit aber sind die Bedingungen für die Entwicklung somatoider Strukturelemente in sehr ähnlicher Weise wie für die Bildung isolierter Somatoide bei chemischen Fällungsreaktionen gegeben. — Lokale Stromdichteerhöhungen an einzelnen Punkten und an den Rändern der Kathode müssen diese Wirkung steigern.

Äusserungen des Auftretens somatoider Elemente liegen in wohl-bekanntem Begleiterscheinungen der elektrolytischen Metallabscheidung vor: so im „Rauhwerden“ von Schichten in Abhängigkeit von Stromdichte und Temperatur, ferner in der Entstehung charakteristisch geformter „Auswüchse“, speziell in den sog. „Randknospen“, in der wulstigen Entwicklung mancher Niederschläge und in anderen Störungen. An solche unerwünschte Begleiterscheinungen kann die Untersuchung des Wesens der somatoiden Elemente anknüpfen, zumal es Fälle gibt, in denen sie sich besonders ausgeprägt zeigen und absichtlich hervorrufen lassen. Bei gewissen Metallfällungen baut sich ein ganzer elektrolytischer Niederschlag aus Somatoiden auf, bei anderen kommen sie als vereinzelt, aber normale Bestandteile in einem im übrigen anders strukturierten Gefüge

¹⁾ Siehe auch *Billiter*, Prinzipien der Galvanotechnik, 1934, *Springer*, Wien.

²⁾ *K. Huber*, *Helv.* **18**, 858 (1935).

vor¹⁾). Die charakteristischen Züge, die bei den isolierten Somatoiden angetroffen werden, lassen sich auch in einem solchen Falle nachweisen und aus den Bedingungen ihres Auftretens erklären. So ergibt sich, dass diese Effekte — die jedem, der sich mit elektrolytischen Metallfällungen befasst, geläufig sind — keine speziell elektrochemische Angelegenheit bilden. Infolgedessen können Erfahrungen über sie für die organisierte Kleinkörperbildung überhaupt ausgewertet werden.

Für die Elektrochemie der Metallabscheidung kann das Studium der somatoiden Strukturelemente den praktischen Zweck haben, Störungen, für welche ihr Auftreten verantwortlich zu machen ist, unterdrücken zu helfen, indem man ihr Wesen erforscht. Eine mehr allgemeine Bedeutung kommt solchen Untersuchungen dadurch zu, dass auf Grund morphologischer Erscheinungen gewisse Einblicke in den Zustand des Kathodenfilms erlangt werden. Die somatoiden Strukturelemente geben Aufschluss über Verhältnisse am Ort ihrer Entstehung. Dieser Ort ist eben die kathodische Grenzfläche mit Einschluss des Films. Daher werden durch sie materielle und energetische Diskontinuitäten an der Kathode unmittelbar zur Anschauung gebracht, die auf anderem Wege schwer zu erfassen sind. Mit ihnen muss aber auch da gerechnet werden, wo sie sich nicht in so relativ groben Effekten wie in einer deutlichen Somatoidbildung verraten.

In der vorliegenden Arbeit nun setzten wir uns zum Ziel, die bisher auf wenig Fälle beschränkten experimentellen Grundlagen zu erweitern und an geeigneten Beispielen das Auftreten somatoider Erscheinungen bei elektrolytischen Niederschlägen zu studieren. Hierbei wurden folgende Punkte ins Auge gefasst:

a) Es sollten neue Aufschlüsse über die elektrolytische Somatoidbildung an sich gewonnen werden, indem Fälle untersucht wurden, in welchen sie besonders ausgeprägt hervortritt oder zum Haupteffekt gemacht werden kann. Damit wurde zugleich bezweckt, die Natur der Somatoide überhaupt weiter zu klären und eine ihrem Wesen entsprechende rationelle Betrachtungsweise zu begründen.

b) Die Bedingungen der Abwandlung normaler elektrolytischer Abscheidungsformen zu solchen mit somatoiden Strukturelementen sollten verfolgt, ihre Folgen für die Eigenschaften der Niederschläge festgestellt und Beziehungen zu verwandten Effekten der Niederschlagsgestaltung (z. B. von der Art der „Glanzmetall“-Bildung) ermittelt werden.

c) Die beobachtbaren Erscheinungen sollten nach Möglichkeit in ihrer allgemeinen Bedeutung für die Gewinnung von Ein-

¹⁾ Siehe auch V. Kohlschütter, *Faraday* **31**, 1181 (1935); E. Stocker in einer unveröffentlichten Arbeit, 1935, Bern.

blicken in Zustände und Vorgänge, mit denen an der Kathode eines Elektrolyten zu rechnen ist, nutzbar gemacht werden.

Zur Verwirklichung dieser Absichten wurden einerseits Versuche mit Elektrolyten angestellt, die zwar für die praktische Elektrolyse nicht in Frage kommen, sich aber besonders geeignet erwiesen, ausgesprochen somatoide Metallbildungen zu erzeugen. Andererseits wurden Bäder verwendet, die in der Galvanotechnik für die Abscheidung spezieller Metalle benutzt werden und erfahrungsgemäss einen beträchtlichen Spielraum für die Variation der Niederschlagsform in ihrer Abhängigkeit von den sonstigen Bedingungen bieten.

So untersuchten wir die Abscheidung von Nickel aus alkoholischen Nickelchloridlösungen, von Kupfer aus Kupfer(I)-jodid in Pyridin und aus Kupfer(II)-acetat, von Silber aus Thioharnstofflösungen und ammoniakalischen Lösungen mit kleinen Gehalten an Fremdmetallen (Zn, Cu), schliesslich die von Silber und Cadmium aus cyankalischen Bädern und von Antimon aus Halogenid- und weinsauren Lösungen.

Hierdurch war es möglich, einen ziemlich ausgedehnten Überblick über das Auftreten somatoider Strukturelemente bei der elektrolytischen Metallabscheidung zu erhalten. Zu den Vorstellungen jedoch, die man sich von den Ursachen und Bedingungen ihres Zustandekommens zu machen hat, führen die Erfahrungen über isolierte Somatoide einfacher Verbindungen und elementarer Stoffe, die bei chemischen Reaktionen in Lösung zur Entwicklung kommen¹⁾.

II. Versuchsteil.

Vorbemerkung. Die verschiedenen Metallniederschläge werden nach dem Elektrolyten, aus dem sie erzeugt wurden, bezeichnet, also „Acetatkupfer“, „Cyanidsilber“ usw. und entsprechend als $[\text{Cu}_{\text{Acet}}]$, $[\text{Ag}_{\text{Cy}}]$ usw. symbolisiert. Als somatoide Strukturelemente in ihnen werden öfters „Randknospen“ und „Flächensomatoide“ gesondert genannt; beide sind jedoch als prinzipiell gleichartige Gebilde zu betrachten, ergänzen sich aber häufig in den Aussagen, die sie infolge von Unterschieden in der Ausbildungsweise durch ihre Form machen.

Die Darstellung der verschiedenen Elektrolyte wird jeweils an entsprechender Stelle besprochen.

Die allgemeine Anordnung für die Elektrolyse selbst war folgende: Der Strom wurde von einem Gefällsdraht mit gewünschter Spannung abgenommen und durch die Elektrolysezelle (Grösse $2\frac{1}{2} \times 2\frac{1}{2} \times 5\frac{1}{2}$ cm oder $3 \times 5 \times 7$ cm) und Strommesser mit verschiedenen Messbereichen geleitet; an der Zelle konnte durch ein Voltmeter die Klemmenspannung gemessen werden. — Die Kathoden bestanden aus verschiedenem Material und hatten gewöhnlich eine „aktive“ Grösse von 4 cm^2 , d. h. 4×1 cm; sie wurden (mit Ausnahme von Platin, das nur geglättet wurde) vor dem Versuche entweder gut poliert oder mit Salpetersäure geätzt, dann mit Alkohol entfettet und zwischen Filtrierpapier getrock-

¹⁾ IX. Mitteilung, l. c.

net. Sie wurden schon vor dem Eintauchen in den Elektrolyten unter Spannung gesetzt und mit ihrer Rückseite an die Wand des Elektrolysiergefässes gepresst; beide Elektroden standen sich im Abstände von etwa $2\frac{1}{2}$, bzw. 3 oder 5 cm gegenüber. Nach erfolgter Elektrolyse wurden die Kathoden zuerst gründlich im Lösungsmittel des angewandten Elektrolyten und darauf in absolutem Alkohol gespült. Zu Anoden wurde immer das abzuschheidende Metall verwendet. — Zur Bestimmung der Stromausbeute wurde ein Silbercoulombmeter in den Stromkreis geschaltet; seine Anode bestand aus einem gerollten Silberstreifen, die Kathode bildete ein kleiner Platintiegel; als Elektrolytflüssigkeit wurde eine 25–30-proz. Silbernitratlösung verwendet. — Wo die Umstände es erforderten, wurde in einer Zelle mit Luftabschluss gearbeitet. — In einigen Fällen wurden die Resultate, die einerseits bei vertikaler, andererseits bei horizontaler Stellung der Kathode gewonnen wurden, miteinander verglichen, wodurch sich ergab, dass die im ersteren Falle stets auftretende Konvektionsströmung längs der Elektroden ohne wesentlichen Einfluss auf die Ausbildung somatoider Elemente war (Tafel I, Fig. 4).

Bei den Angaben über die Stromdichte ist zu beachten, dass der aus Stromstärke und Kathodenfläche berechnete Wert nur Anfangsbedingungen — bzw. grobe Durchschnittsbedingungen — wiedergibt. Die „effektive“ Stromdichte ändert sich mit dem Auftreten der Niederschläge beträchtlich, besonders stark dort, wo Einzelsomatoide in weitem Abstand auftreten, und der Strom daher auf wenig kleine Bereiche konzentriert wird.

Jede Abscheidung in der grossen Zahl von Einzelversuchen wurde einer sorgfältigen mikroskopischen Betrachtung unterworfen und nach Bedarf weitergehend chemisch und röntgenographisch untersucht. Um die Übersicht über das sich häufende Beobachtungsmaterial zu erleichtern, wurden die Resultate bisweilen in „Formdiagramme“ zusammengefasst, die das besondere Verhalten einer grössern Anzahl von Niederschlägen in Abhängigkeit von den Bedingungen ihrer Bildung zu überblicken gestatten.

1. Nickel.

Nickelabscheidung aus äthyl- und methylalkoholischer Nickelchloridlösung.

Anknüpfend an die Versuche von *Schilling*¹⁾, der vor längerer Zeit die kathodische Abscheidung von Metallen aus nichtwässrigen Elektrolyten untersuchte und aus alkoholischen Nickelchloridlösungen als eine für bestimmte Bedingungen typische Niederschlagsform kugelige, weit getrennt über die Kathode verteilte Gebilde erhielt, wurden Versuche mit verdünnten (0,2-n.) äthylalkoholischen Nickelchloridlösungen, sehr geringen Stromdichten (0,25 mA./cm²), unter Verwendung von Platinkathoden, bei ruhendem Elektrolyten und Raumtemperatur, ausgeführt, jedoch abgewandelte Bedingungen zum Vergleich herangezogen. Die Elektrolytlösung wurde durch Auflösen von wasserfreiem Nickelchlorid, hergestellt aus Nickel-hexammin-chlorid nach *Sörensen*²⁾, in absolutem Alkohol erhalten.

Mit diesen Normalbedingungen wurden bei einer Versuchsdauer von 1 Stunde Abscheidungen erzielt, in denen das Nickel in glänzend schwarzen, meist vollkommen glatten Halbkugeln vorlag, die an ihrer Aufsitzfläche teilweise von einem Kranz kleiner Kugeln umrahmt waren. Zwischen ihnen konnten weissliche Flocken eines kataphoretisch zur Kathode gebrachten Materials, des „Formungsstoffes“, beobachtet werden, die teilweise reduziert waren. Dazu war die Kathodenfläche nach dem Trocknen mit einer glasig-durchsichtigen, von Sprüngen

¹⁾ Diss. 1927, Bern.

²⁾ Z. anorg. Ch. 5, 363, 364 (1894).

durchsetzen, dünnen Schicht eines verfestigten Gels überzogen (Tafel I, Fig. 1, 2).

Die zum Vergleiche mit 0,1-n. Lösung angesetzten Versuche ergaben folgende Abscheidungsformen: Dünner, fast farbloser, glasig durchscheinender Film von nichtmetallischem Material; leicht abfallende, wulstige, schwarze Halbkugeln, die meist von Formungsstoff bedeckt waren. Um die Somatoide herum konnte eine Anhäufung an Formungsstoff beobachtet werden.

Der Zusatz von 3 cm³ einer 0,25-n. alkoholischen Salzsäure zu 60 cm³ der 0,2-n. Badlösung bewirkte, dass der Formungsstoff vollständig unterdrückt wurde. Der Niederschlag bestand aus einer glatten, dunkeln, mikroskopisch nicht auflösbaren Abscheidung.

Aus stark gerührter Badlösung wurde ein schwarzer, glänzender, aus kleinsten Kügelchen bestehender und in seinem Aussehen an hingeworfenen Mörtel erinnernder Niederschlag abgeschieden. Die Schlieren folgten der Rührbewegung. Zwischen den Nickelaggregaten beobachtete man eine farblose Schicht glasigen, von Sprüngen durchsetzten Materials, eingetrockneten Gels (Tafel I, Fig. 3).

Die Erhöhung der Stromdichte wirkte der Unterteilung des Niederschlages durch Ausbildung der weit getrennten grossen Einzelkörper entgegen. Ein Versuch bei der Stromdichte von 18 mA./cm² ergab folgende Abscheidung: Feinteiliger, olivbrauner Niederschlag, der aus kleinen Somatoiden aufgebaut zu sein schien. An den Rändern gaben sich starke innere Spannungen dadurch zu erkennen, dass der Niederschlag aufblätterte und einzelne Stücke weggeschleudert wurden. Zudem waren an den Rändern dicke Bäuschen zu beobachten, jedoch schien der Niederschlag von Formungsstoff frei zu sein.

Die Durchführung langer Dauerversuche gelang auch bei kleinen Stromdichten nicht, da die Kugeln bald aufplatzten und von der Kathode absprangen. Ein Versuch von 3½ Stunden gab grosse, blau angelaufene Somatoide, die alle infolge grosser innerer Spannungen auf charakteristische Weise, teils horizontal, teils vertikal aufgesprungen und teilweise weggeschleudert waren. Die Halbkugeln hafteten nur lose auf der Kathode, die in ihrer ganzen Ausdehnung von einer äusserst dünnen Nickelschicht und einer ebenfalls dünnen, glasigen Schicht bedeckt war.

Versuche mit horizontalen Elektroden (Nickelanode unten, Platinkathode oben) ergaben bei Normalbedingungen nach 2½ Stunden als Resultat sehr schöne somatoide Niederschläge mit vielen isolierten, meist aufgesprungenen Kugeln (teils ohne, teils mit blauem Anlauf) und eigentümlich ausgebildeten raupenähnlichen Aggregaten (Tafel I, Fig. 4).

Abscheidungsversuche auf mit Filtrierpapier abgeschirmten Kathoden zeigten folgende Ergebnisse: Das Diaphragma wirkte aufteilend: mehr, dafür kleinere Somatoide neben glasigem, von Sprüngen stark durchsetztem Formungsstoff. Dieser Effekt konnte mittels Erhöhung der Stromdichte (bis 2,0 mA./cm²) immer ausgeprägter gestaltet werden (Tafel I, Fig. 5). Wenn nun erst noch gerührt wurde, ergaben sich trotzdem die gleichen Ausscheidungsformen, was dahin gedeutet werden kann, dass hier der Formungsstoff durch das Diaphragma geschützt wird und nicht weggerührt werden kann. Diese Feststellung steht im Gegensatz zum Fall der später zu behandelnden Abscheidungen aus pyridinischer Kupfer(I)-jodidlösung. Letztere benötigen zur Formung mehr kolloides Material; der innerhalb des Diaphragmas vorhandene Formungsstoff reicht gerade noch zu Aufteilung, nicht mehr jedoch zu Formung des Niederschlages (Tafel II, Fig. 11).

Kupfer-, Silber- und Nickelkathoden verhielten sich gleich wie die verwendeten Platinkathoden.

Die glatten Nickelkugeln traten gewöhnlich in auffällig gleicher Grösse auf; Grössenunterschiede kamen vor, wenn die Kugeln in verschiedenem Grade zum Sammelpunkt kleiner Kügelchen wurden, die bei längerer Elektrolyse schliesslich wieder mehr oder weniger

einheitlich überzogen und abgerundet werden konnten. Die beim erwähnten Dauerversuch gewonnenen grossen, blau angelaufenen Körper offenbarten unmittelbar ihren inneren Aufbau aus kleineren kugeligen Strukturelementen, wie ihn Fig. 1 (Tafel I) auch genetisch erkennen lässt.

Quantitative Versuche mit Niederschlägen (Bestimmung der Stromausbeute) ergaben bei Normalbedingungen diese Ergebnisse:

Versuch	1	2
Abscheidung im Silbercoulombmeter	0,0224 g Ag = 0,0061 g Ni	0,0200 g Ag = 0,0054 g Ni
Stromausbeute	94,5% (0,0058 g Ni)	81,3% (0,0044 g Ni)
davon Nickel	74,1% (0,0043 g)	86,4% (0,0038 g)
davon Nickelchlorid . .	11,8% (0,0007 g)	13,6% (0,0006 g)

Beim gelinden Erhitzen in Schmelzpunktkapillaren glühten abgestreifte Körper plötzlich auf und wurden blank. Es blieb unentschieden, ob die Erscheinung den bekannten Verglimmeffekten gewisser Oxyde¹⁾ und des amorphen, explosiven Antimons²⁾ an die Seite zu stellen und auf plötzliche Rekristallisation zurückzuführen sei. Jedenfalls war sie mit der Reduktion von oxydischen Bestandteilen durch miteingeschlossenen Alkohol verbunden, der in zugeschmolzenen Kapillaren auch als Flüssigkeit neben einem kleinen Sublimat von Nickelchlorid beobachtet werden konnte. Auch beim gelinden Erhitzen eines somatoiden Niederschlages auf Platin trat aus den Nickelkugeln Nickelchlorid und Flüssigkeit (Aldehyd) aus. Nach dem Wegdampfen der Flüssigkeit blieb um die Körperchen herum eine grünlliche, glasige Abscheidung von Nickelchlorid zurück.

Debye-Scherrer-Diagramme der unmittelbar durchleuchteten Körperchen zeigten diffuse Innenschwärzung, verbreiterte Linien und ein unvollständiges Nickelspektrum, was den dispersen und schlecht kristallisierten Zustand des Metalls anzeigt. Nach dem Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen ergaben durchleuchtete Nickelsomatoide dagegen ein gut ausgebildetes, vollständiges Nickeldiagramm.

In dem an der Kathode mitabgeschiedenen, nichtmetallischen Material muss morphologisch der „flockige“ von dem glasigen, gelartig verfestigten Formungsstoff unterschieden werden, obwohl beiden die gleiche Stoffart zugrunde liegen mag. Letzterer trat in verdünnter Lösung (0,1-n.) fast allein auf; in der 0,2-n. Lösung kam ersterer noch hinzu. Die chemische Natur liess sich nicht mit Sicherheit ermitteln. Glasige Splitter, im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, färbten sich schwarz unter Abgabe von Alkohol und einem Sublimat von Nickelchlorid. Röntgendiagramme von beiden Formen schienen übereinzustimmen mit dem eines analogen Produktes der Elektrolyse in methylalkoholischer Lösung und eines in wässriger Lösung erhaltenen, schlecht kristallisierten basischen Nickelchlorids, das von *Collet* in anderem Zusammenhange³⁾ bearbeitet wurde. Die Bil-

¹⁾ *Böhm*, Z. anorg. Ch. **149**, 217 (1925).

²⁾ *Gore*, Phil. Mag. [4] **9**, 73 (1855).

³⁾ Diss. 1937, Bern.

dung eines basischen Salzes in der alkoholischen Lösung ist aber nicht ohne weiteres verständlich, so dass die Frage offen bleibt, welche chemische Zusammensetzung der Formungsstoff aufweist. Beide nichtmetallischen Begleitstoffe konnten in teilweise reduziertem Zustande beobachtet werden, ein Zeichen, dass die Nickelbildung unmittelbar von ihnen ausgehen kann. Man sieht zugleich, dass die Aufteilung der Schicht schon während der Elektrolyse eingetreten ist.

Abscheidungen aus methylalkoholischem Elektrolyten ergaben unter starker Gasentwicklung graue, glatte, mikroskopisch nicht oder kaum auflösbare Niederschläge, die unten und an den Rändern knollige, wulstige Aggregate aufwiesen. Beim Trocknen der Niederschläge zeigte sich, dass sich auf der Metallabscheidung noch eine Schicht grünen gelartigen Formungsstoffes befand, die, eingetrocknet, grosse innere Spannungen aufwies und sich deshalb in viele Teile spaltete und stellenweise aufrollte (Tafel I, Fig. 6).

(Konz. 0,2-n., D_K 20 mA./cm², Dauer 6 Minuten.)

2. Kupfer.

a) Kupferabscheidung aus pyridinischer Kupfer(I)-jodidlösung.

Schilling (l. c.) hat im Rahmen seiner Untersuchungen ebenfalls aus einer gesättigten Kupfer(I)-jodid-Pyridinlösung (0,09-n.) bei einer Stromdichte von 0,83 mA./cm² glatte, runde, halbkugelartige, dunkelblau angelaufene Gebilde erhalten.

Als nützlich für die Beurteilung der uns jetzt speziell interessierenden Fragen mag auf die Potentialmessungen hingewiesen werden, die *R. Müller* und *Konetschnigg*¹⁾ in gesättigter Pyridinlösung vorgenommen hatten. *R. Müller* stellte in der Zersetzungskurve einen Anstieg bei 0,5 Volt fest, den er auf die Reduktion immer vorhandener Spuren von Kupfer(II)-jodid zurückführen zu müssen glaubte. Die Kurve durchläuft ein ausgesprochenes Maximum und steigt bei 2,8 Volt zum zweiten Male an, was der Abscheidung von metallischem Kupfer entspricht. Das Maximum tritt bei der Kathodenkurve noch ausgeprägter auf (der erste Anstieg der Kathodenpotentiale erfolgt bei +0,4, der zweite bei -0,2 bis -0,3 Volt, bezogen auf die wässrige Wasserstoff-Normalelektrode), während die Anodenkurve es nicht zeigt. Es liegt in der Tat nahe, das kathodische Maximum auf die Reduktion von Cu^{++} zu Cu^+ zurückzuführen, doch ist es nicht ausgeschlossen, dass ein anderer Vorgang — etwa die primäre Bildung einer festen, erst weiterhin reduzierten Verbindung aus dem Kupfer-Pyridinkomplexsalz (Abscheidung des „Formungsstoffes“) — dafür verantwortlich gemacht werden kann.

R. Müller weist darauf hin, dass Kupfer in Pyridin — entsprechend einer sehr geringen Kupfer-Ionenkonzentration — ein weit unedleres Potential als in Wasser zeigt, wo das Normalpotential +0,3 Volt beträgt.

Das Kupfer erhielt *Müller* als „rötlichen, schwammigen und nicht festhaftenden Niederschlag“.

Der Elektrolyt wurde durch Auflösen von geglühtem, nach *Duflos*²⁾ hergestelltem Kupfer(I)-jodid in reinstem, wasserfreiem Pyridin (*Merck*) bereitet.

Die Leitfähigkeit der Lösung war sehr klein. Ihre Dichte betrug bei 22° C. 1,117, während bei derselben Temperatur für diejenige des reinen Lösungsmittels der Wert 0,983 gefunden wurde; die Viskositäten — gemessen an der Ausflussgeschwindigkeit — der Kupfer(I)-jodid-Pyridinlösung und des reinen Pyridins verhielten sich wie 1,54:1,00. Es war zu erwarten, dass besonders die verhältnismässig hohe Viskosität der Elektrolytflüssigkeit sich auch in der Abscheidungsform auswirken würde.

¹⁾ M. 44, 238 (1923).

²⁾ A. 39, 253 (1841).

Vorversuche ergaben, dass sich die ausgesprochen somatoide Abscheidung in Einzelindividuen nur bei der grösstmöglichen Konzentration (0,09-n.) erreichen liess, wie der Vergleich der Ausscheidungsformen bei geringeren Konzentrationen, aber sonst gleichen Bedingungen zeigte: Geringere Konzentrationen (0,07- und 0,05-n.) ergaben schlieren- und flockenartige Abscheidungen.

Auch ein in Spuren wasserhaltiger Elektrolyt zeitigte Misserfolge, und Versuche mit Zusätzen von 0,3, 1,0, 1,5 und 5% Wasser zur Elektrolytlösung ergaben rauhe, verschmierte und schwammige, grünschimmernde Niederschläge mit dendritischen Randbäumchen.

Die Kupfer(I)-jodid-Pyridinlösung veränderte sich an der Luft sehr schnell; schon nach 24 Stunden hatte sich eine beträchtliche Menge eines schwarzen Komplexsalzes, wahrscheinlich Kupfer(I)-Kupfer (II)-Jodid enthaltend, ausgeschieden. Die anfänglich hellgelbe Farbe der Lösung ging dabei über eine grüngelbe allmählich in ein schmutziges Oliv über. Infolgedessen wurde eine Elektrolysezelle mit Luftabschluss verwendet.

Die „Normalbedingungen“ zur Erzielung somatoider Niederschläge waren folgende: D_K : 0,15 mA./cm², Elektrolysdauer: 90 Minuten, unbewegter Elektrolyt, Zimmertemperatur, Abscheidung auf Kupferkathode (Tafel I, Fig. 7).

Die typische Abscheidung in Einzelindividuen trat nur im unbewegten Elektrolyten auf. Bei gerührtem Elektrolyten wurde ein Niederschlag von „Perlenschnüren“ abgeschieden, die aus kleinsten, aneinandergereihten Kügelchen bestanden, blau angefaulen waren und der Richtung der Rührung folgten (Tafel I, Fig. 8).

Die Abscheidung erfolgte wegen der geringen Leitfähigkeit der Lösung bei sehr kleinen Stromdichten. Zur Erzeugung der charakteristischen somatoiden Niederschläge wurde mit einer Stromdichte von 0,15 mA./cm² gearbeitet, während eine solche von 0,3 mA./cm² bereits eine Abscheidung von grösseren, zusammengeflossenen, brombeerartigen Aggregaten ergab.

Gasentwicklung war in keinem Falle zu beobachten.

„Dauerversuche“, die sich während 16—24 Stunden abwickelten und zu glatten und teilweise brombeerartigen Somatoiden von grauer und blauer Farbe führten, zeigten sich als besonders aufschlussreich. Die Somatoide wurden teilweise von einem feinkrySTALLINEN Überzuge bedeckt. Ausserdem wurde Formungsstoff auf der Fläche zwischen den Somatoiden reduziert abgeschieden; er konnte auch in nicht reduziertem Zustande auf den Kugeln und an den Grenzen Metall-Unterlage (als „Kranz“ aus blaugrünem Salz) beobachtet werden (Tafel I, Fig. 9).

Quantitative Bestimmungen zeigten ein Übergewicht der kathodischen Abscheidung:

Silber coulomb-metrisch	Kathodische Stromausbeute	Kupfergehalt (im Niederschlag elektrolytisch bestimmt)	Übergewicht
0,0041 g	0,0025 g = 106,3%	0,0019 g = 81,3%	25,0%
0,0158 g	0,0105 g = 112,7%	0,0088 g = 94,79%	17,9%
0,0167 g	0,0092 g = 93,96%	0,0079 g = 80,23%	13,73%

Bei den somatoiden Niederschlägen konnte oft schon im Elektrolyten ein blauer Anlauf festgestellt werden, der vermutlich auf eine Wechselwirkung abgeschiedenen Kupfers mit wahrscheinlich nie ganz auszuschliessendem Cu⁺ in der Kathodenschicht hinweist. Bei etwas gealterten (oxydierten) Lösungen musste diese eine besonders grosse Rolle spielen; in der Tat gaben die Dauerversuche meist Somatoide mit grauem bis blauem Anlauf. Oft dunkelten anfänglich kupferbraune Somatoide erst nachträglich, was wohl auf eine strukturell bedingte leichte Reaktionsfähigkeit mindestens ihrer Oberfläche zurückzuführen ist.

Nach einigen Monaten zeigten Präparate aus gealterten Lösungen oder von Dauer-
versuchen Korrosionserscheinungen in der Art, dass an vereinzelt Stellen der Nie-
derschlag von blaugrünen Salzkriställchen (Sphärolithen) bedeckt war. Diese waren nicht
identisch mit den gelben, rhombischen Krystallen, die beim Eindunsten der pyridinischen
Lösung auskrystallisierten und denen wohl die Formel $[\text{Cu}(\text{Py})_2]\text{J}^1$ zukommt. Sie waren
in Wasser nicht, in Pyridin dagegen leicht löslich. Es gelang auch, sie durch Auftragen
von reinem Pyridin auf einen Niederschlag hervorzubringen; nach dem Eindunsten der
Flüssigkeit blieben diese bläulichen, etwas nadligen Kryställchen zurück. Sie waren
also entweder dadurch entstanden, dass im Niederschlag enthaltenes Kupfer(I)-jodid
durch das aufgelegte Pyridin herausgelöst worden war, oder aber einfach dadurch, dass
das Pyridin eine Krystallisation des die Somatoide in gelartiger Adsorptionsschicht be-
deckenden Formungsstoffes bewirkte.

Das allgemeine Aussehen und die Struktur der somatoiden
Niederschläge kann folgendermassen beschrieben werden: Auf der
Kathode befanden sich isolierte Kupferhalbkugeln von gleicher Grösse
in statistischer Verteilung; zwischen diesen Halbkugeln konnte ein
dünnster Film abgeschiedenen Formungsstoffes beobachtet werden.
Abscheidungen auf Silberkathoden zeigten, dass nur ein äusserst
feiner Untergrund zwischen den Somatoiden vorhanden war. Dieser
bestand aus Kupfer, das durch eine elektrolytische Reduktion der
Adsorptionsschicht abgeschieden worden war (Tafel I, Fig. 7).

Grössere somatoide Körper liessen sich leicht von der Kathode
abstreifen. Von der Unterseite her betrachtet, zeigten sich die Halb-
kugeln aus zwei Teilen zusammengesetzt, aus einem hochdispersen,
schalig gebauten Kern, der von einer ebenfalls sehr dispersen Schale
umgeben war (Tafel II, Fig. 10).

Beim Erhitzen einer Cu_{Py} -Abscheidung auf 750°C . im Vakuum
erfolgte eine Rekrystallisation des Kupfers. Die schalige Struktur
der Somatoide konnte dann leicht festgestellt werden, indem sich
die Halbkugeln in Schale und Kern zerlegen liessen.

Am Querschliff eines grossen Somatoides konnte nach dem An-
ätzen mit einem gelinden Ätzmittel (salzsaure Eisen(III)-chlorid-
lösung) ebenfalls die schalige Struktur des Kerns und die Anordnung
der einzelnen Kugeln der Brombeere gezeigt werden. Die gelinde
Ätzung ermöglichte das Herauslösen der „Zwischensubstanz“.

Das *Debye-Scherrer*-Diagramm einer Kupferhalbkugel wies
ziemlich starke Innenschwärzung, ungleiche Intensitäten und eine
geringe Verbreiterung der Linien des Kupferspektrums auf, was alles
auf schlechte und stark gestörte Krystallisation und hochdispersen
Verteilungszustand der Materie schliessen lässt.

Die mikroskopische Wachstumsverfolgung der Niederschläge bei vertikal und
horizontal gestellten Kathoden zeigte deutlich, dass die somatoiden Strukturelemente
keineswegs auf triviale Ursachen zurückgeführt werden dürfen. Es liess sich auch die all-
mähliche Reduktion des Formungsstoffes sehr schön beobachten.

Wurde die Anode mittels Filtrierpapier abgeschirmt, so konnten die üblichen
somatoiden Abscheidungen gewonnen werden.

¹⁾ Varet, C. r. 112, 390 (1891).

Die Abschirmung der Kathode jedoch führte zu einer krystallinen Niederschlagsform: zur doldenförmigen Abscheidung kurzer Kupferdendrite, was beweist, dass durch dieses Diaphragma tatsächlich ein grosser Teil des Formungsstoffes von der Kathode ferngehalten werden kann. Der durchgelassene Anteil vermag den Niederschlag gerade noch in Einzelindividuen auflösen, jedoch nicht zu formen (Tafel II, Fig. 11).

b) Kupferabscheidung aus Kupferacetatlösung.

Äussere Form, chemische und strukturelle Beschaffenheit, Bildungsbedingungen der Abscheidung aus Kupferacetatlösung (*Schützenberger's* „allotropes“ Kupfer¹⁾; *Benedicks* „Acetatkupfer“²⁾; vgl. auch *Schatzmann*³⁾ und *Christen*⁴⁾) setzen ausser Zweifel, dass man sie den hier behandelten Metallfällungen mit somatoiden Strukturelementen einzureihen hat, und dass ihre Eigentümlichkeiten auf das Zusammenwirken von elektrolytischer Kupferkrystallisation und Mitabscheidung von basischen Kupferacetaten als Formungstoff zurückzuführen sind.

Die von *Benedicks* vorgeschlagene Bezeichnung „Acetatkupfer“ fügt sich passend in die auch von uns gebrauchte Benennungsweise spezieller Bildungsformen ein.

Unsere Versuche mit ihm waren durch die Erfahrungen mit den sonst in dieser Arbeit behandelten Objekten nahegelegt und sollten lediglich eine Lücke in seiner morphologischen Charakterisierung ausfüllen.

Als Elektrolyt wurde eine kalt gesättigte (0,75-n.) wässrige Kupferacetatlösung verwendet. Für die Abscheidung dienten meist geätzte Kupferkathoden. Sämtliche Abscheidungen wurden bei Zimmertemperatur, in den meisten Fällen mit unbewegtem Elektrolyten, vorgenommen.

Je nach der Stromdichte, die zwischen 0,005 und 0,04 A./cm² variiert wurde, entstanden Niederschläge von krystallinem bis ausgesprochen somatoidem Charakter. Im allgemeinen waren schöne, verhältnismässig glatte Somatoide besonders an den blau angelaufenen, seitlichen Randpartien zu finden, während der violette innere und untere Teil des Niederschlages wohl kugelige, aber von krystallinem Material leicht bedeckte Abscheidungen zeigte (Tafel III, Fig. 22). An der Anode wurde bei der Elektrolyse ein basisches Kupfersalz abgeschieden.

Die im Vergleich dazu aus bewegten Elektrolyten (1000 Umdrehungen in der Minute) abgeschiedenen Niederschläge zeigten ein ähnliches Aussehen, nur waren sie von krystallinem Material leicht bedeckt, was trivial mit einem „Fortrühren“ des Formungsstoffes erklärt werden kann.

Der Einfluss der Elektrolysierdauer ging dahin, dass mit zunehmender Abscheidungsdauer die Niederschläge gleichmässig mit krystallinem Material bedeckt wurden. — vermutlich eine Folge der Anreicherung freier Säure, die der Bildung von Formungstoff entgegenwirkt.

Bereits *Benedicks* (l. c.) hat in den Acetatkupfer-Niederschlägen Essigsäure nachgewiesen, die er als in fester Lösung vorhanden annahm. In der Tat kann Acetatkupfer stark und lange Zeit nach Essigsäure riechen. Nach unsern Erfahrungen mit Niederschlägen von der typischen Beschaffenheit des Acetatkupfers war indessen anzunehmen, dass Essigsäure in Gestalt von basischem Acetat aufgenommen und höchstens bei der nachträglichen Reduktion der Verbindung frei wird. Oberflächlich konnte kein Acetat festgestellt werden; der gesamte Niederschlag war von einer Kupfer(I)-oxydhaut bedeckt, die sich durch Wechselwirkung zwischen dem niedergeschlagenen Kupfer und Cu⁺ bei

1) C. r. **86**, 1265 (1878).

3) Diss. 1928, Bern.

2) Metallurgie **4**, 1 (1907).

4) Unveröffentlichte Arbeit, 1933, Bern.

relativ hohem p_H der Lösung bildet. Wurde der Acetatkupfer-Niederschlag im Vakuum auf 600° C. erhitzt, so verschwand der blaue und violette Anlauf und machte einer schönen hellroten Kupferfarbe Platz. Es war demnach offenbar eine flüchtige Verbindung aus dem Niederschlag ausgetreten, die dann die oberflächliche Kupfer(I)-oxydschicht reduziert hatte.

Blieb hiernach unentschieden, in welcher Form die Essigsäure vorhanden war, so zeigte folgender einfacher Versuch, dass tatsächlich Kupferacetat im Niederschlag enthalten war. Eine Acetatkupfer-Abscheidung wurde mit Wattefasern bedeckt und ebenfalls dem Erhitzen im Vakuum auf 600° C. unterworfen. Nach dem Erhitzen waren sämtliche Wattefasern schön verkupfert, zudem zeigte sich auch ein Kupferbeschlag im Erhitzungsrohre selbst. Die Verflüchtigung von Kupfer beim Erhitzen ist eine bekannte Reaktion von Kupferacetaten.

Der Querschliff durch einen Acetatkupfer-Niederschlag war nach zwei Tagen von vielen, kleinen, rundlichen Krystallaggregaten eines hellblauen, basischen Kupferacetates bedeckt. Hier musste Essigsäure ausgetreten sein und zusammen mit dem Luftsauerstoff korrodierend auf die Kupferabscheidung eingewirkt haben. Man hat es also mit einer Art „Autokorrosion“ zu tun, bei der das Acetat z. T. selbst das angreifende Agens liefert. Daneben waren auch glasige, gelartige Auflagerungen zu beobachten. Beide Formen sind charakteristisch für die verschiedenen basischen Acetate (Tafel III, Fig. 23).

Die Tatsache, dass die Oberfläche einer Acetatkupfer-Abscheidung keiner Korrosion unterworfen war, spricht dafür, dass die Kupfer(I)-oxydhaut den Austritt von Essigsäure behindert. Deshalb wurde versucht, die Kupfer(I)-oxydhaut durch verdünnte Schwefelsäure in der Wasserstoffatmosphäre abzuätzen. Nach 24 Stunden zeigte sich auf dem nun braunen Niederschlage die Bildung von kreisrunden, grauen bis bunten Flecken, die von einem Zerfließen der ausgeschwitzten Essigsäure im oberflächlich stark dispersen Kupfer herrührten. Immerhin hatte man es wohl hier immer noch mit einer dünnen Kupfer(I)-oxydhaut zu tun, denn eine Wechselwirkung mit Kupfer und Sauerstoff im Sinne einer Korrosion trat nicht ein.

Das Acetatkupfer ist eine aus typisch somatoiden Elementen aufgebaute Erscheinungsform. Die Einzelsomatoide sind schalig gebaut und treten selten isoliert auf. Die Niederschläge sind oberflächlich stets von einer Kupfer(I)-oxydschicht bedeckt. Die Randknospen müssen den Somatoiden in der Schicht gleichgestellt werden. Sie waren meist von brombeerartiger bis traubiger Form und sassen keilförmig auf der Unterlage. An ihnen konnte besonders gut beobachtet werden, dass der blaue Anlauf nur oberflächlich war. An Querschliffen zeigte die gesamte Abscheidung eine eisblumenartige Zeichnung, die auf Kupfer(I)-oxydeinschluss und Formungsstoff (also basisches Kupferacetat) zurückgeführt werden muss. Die grossen Randknospen jedoch wiesen diese Zeichnung nicht oder nur in kleinem Masse auf, was dafür spricht, dass ihr Wachstum sehr rasch erfolgte und nur wenig durch passivierende Schichten von Kupfer(I)-oxyd und Formungsstoff behindert wurde (Tafel III, Fig. 24). Ätzversuche zeigten ausserdem, dass Randknospen Hohlräume oder sehr locker mit Material besetzte Stellen aufweisen können. Im übrigen offenbarte der mit Salpetersäure geätzte Schliff keine besondere Struktur, sondern einen hochdispersen Verteilungszustand der Materie.

Beim Erhitzen auf 600° C. trat an die Stelle der eisblumenartigen Zeichnung ein Krystallitgefüge, was an Querschiffen deutlich beobachtet werden konnte. Ein auf 600° C. erhitzter, rekrySTALLISierter Acetatkupfer-Niederschlag behielt nachher unverändert seine hellrote Kupferfarbe und war keinen weiteren Veränderungen unterworfen.

Wurde die Kathode durch ein Diaphragma aus Filtrierpapier abgeschirmt, so ergab sich, dass das die Kathode bedeckende Filtrierpapier nun selbst zur Kathode wurde, indem der Niederschlag durch die Poren des Papiers hindurchwuchs und sich darauf normal somatoid ausbildete. Der Formungsstoff befand sich also auf dem Diaphragma; innerhalb des Diaphragmas, auf dem Kathodenblech selbst, schied sich schwammiges, teilweise blankes Kupfer ab.

3. Silber.

Die Abscheidung von Silber erfolgt in wässrigen Lösungen einfacher und schwach komplexer Elektrolyte fast immer in sichtbar krystalliner Form, während in stärker komplexen Lösungen, namentlich solchen mit anionischen Komplexen, bekanntlich glatte, dichte, zusammenhängende Niederschläge entstehen, wie es besonders typisch im cyanalkischen Bade der Fall ist.

a) Silberabscheidung aus ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Zink und Kupfer.

Wie vorstehend erwähnt, lassen sich aus ammoniakalischen Silbersalzlösungen bei kleiner Stromdichte krystalline Niederschläge von glänzender silberweisser Farbe gewinnen; bei hohen Stromdichten (und grösserer Verdünnung) gelangt man zu dem sog. „schwarzen Silber“, dessen Natur von *Kohlschütter* und *Toropoff*¹⁾ genauer gekennzeichnet wurde.

Die besondere Wirkung von Zink- und Kupferzusätzen zu der ammoniakalischen Lösung auf die Abscheidungsform wurde von *Kohlschütter* und *Schacht* bei der Untersuchung des Einflusses kleiner Mengen von Fremdmitteln auf die Silberabscheidung²⁾ gefunden und beschrieben.

Grundlösung: 0,05-n. ammoniakalische Silbernitratlösung (Ammoniak zugefügt bis zur gerade eintretenden Auflösung des anfänglich entstandenen Niederschlages). Alkalizusatz: 3 Tropfen einer 0,1-n. Natronlauge zu je 100 cm³ Grundlösung.

Zusatzlösung 1: 0,1-n. ammoniakalische Zinknitratlösung.

Zusatzlösung 2: 0,1-n. ammoniakalische Kupfernitratlösung.

„Normalbedingungen“ für die Erzeugung somatoider Niederschläge: Gut polierte Silber- oder Platinkathode, Stromdichte: 0,75 mA./cm², unbewegter Elektrolyt, Zimmertemperatur, Elektrolysierdauer: 1 Stunde.

Bei diesen Bedingungen wurde nach Zusatz von 0,5 cm³ Zinksalzlösung (1%) zu 100 cm³ Silbersalzlösung ein Niederschlag von massiven Kugeln, nach Zugabe von 2 cm³ (4%) ein solcher von besonders grossen Kugeln abgeschieden (Tafel II, Fig. 12).

Ohne Ammoniaküberschuss wurde kein somatoider, sondern ein schlieriger, geflossener Niederschlag abgeschieden, mit 2—5 Tropfen Überschuss eine sozusagen „ideale“ Abscheidung in Einzelindividuen, während mehr (10, 20, 50 Tropfen) zu stark aufgerauten Körpern, die nicht mehr so scharf voneinander abgetrennt waren, führte.

Die Erhöhung der Stromdichte (1,5 und 3,0 mA./cm²) war von einer immer ausgeprägter werdenden Schlierenbildung der Niederschläge gefolgt.

¹⁾ Z. El. Ch. **19**, 161 (1913).

²⁾ Z. El. Ch. **19**, 172 (1913).

Tafel I.

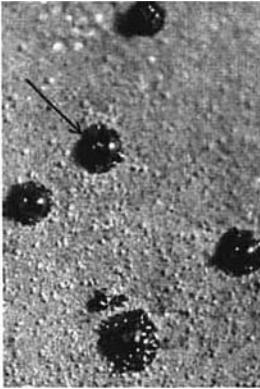


Fig. 1. Ni_{Alkohol} (41×)

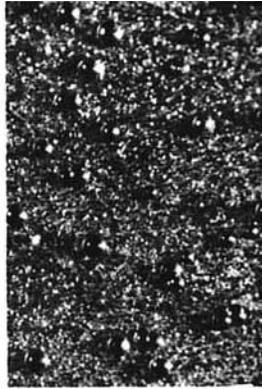


Fig. 2. Ni_{Alkohol} (38×)

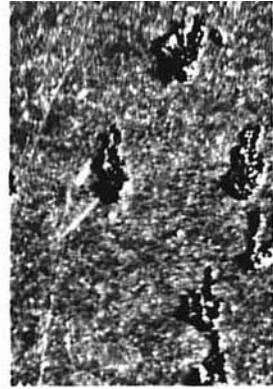


Fig. 3. Ni_{Alkohol} (19×)

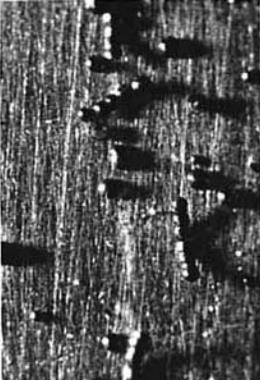


Fig. 4. Ni_{Alkohol} (16×)

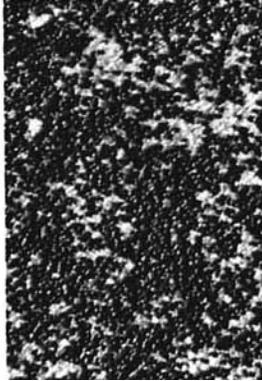


Fig. 5. Ni_{Alkohol} (70×)



Fig. 6. Ni_{Alkohol} (10×)

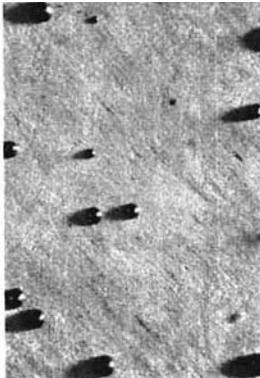


Fig. 7. Cu_{Py} (32×)

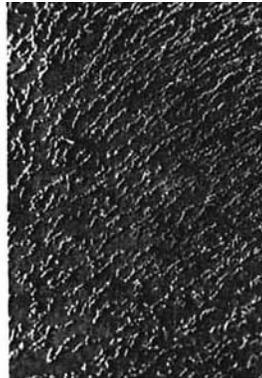


Fig. 8. Cu_{Py} (10×)

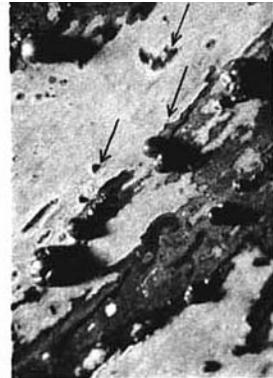


Fig. 9¹⁾. Cu_{Py} (32×)

¹⁾ Bild schräg gestellt; Richtung der Konvektionsströmung ↗.

Tafel II.

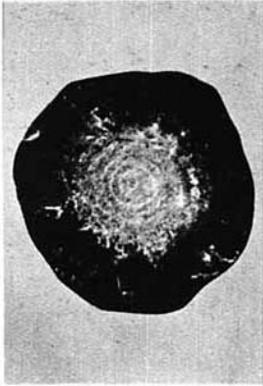


Fig. 10. Cu_{P_Y} (225 \times)

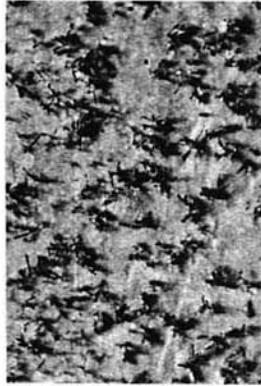


Fig. 11. Cu_{P_V} (41 \times)



Fig. 12. $\text{Ag}_{\text{NH}_3}, \text{Zn}^{2+}$ (22 \times)



Fig. 13. $\text{Ag}_{\text{NH}_3}, \text{Zn}^{2+}$ (10 \times)

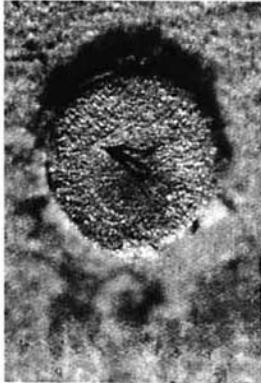


Fig. 14. $\text{Ag}_{\text{NH}_3}, \text{Zn}^{2+}$ (100 \times)

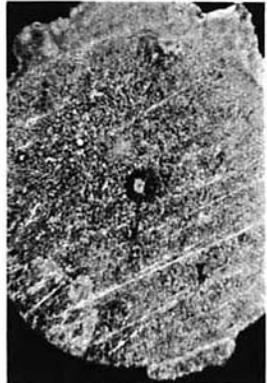


Fig. 15. $\text{Ag}_{\text{NH}_3}, \text{Zn}^{2+}$ (150 \times)

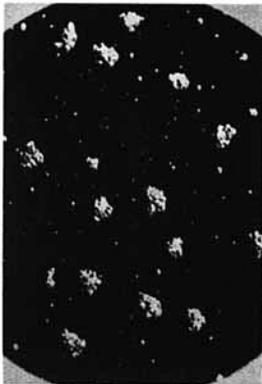


Fig. 16. $\text{Ag}_{\text{NH}_3}, \text{Cu}^{2+}$ (10 \times)



Fig. 17. $\text{Ag}_{\text{NH}_3}, \text{Cu}^{2+}$ (10 \times)

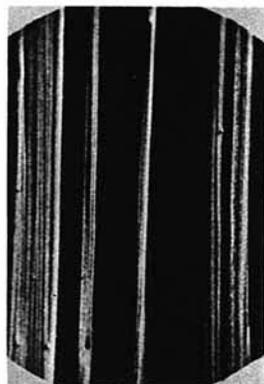


Fig. 18. $\text{Ag}_{\text{NH}_3}, \text{Cu}^{2+}$ (10 \times)

Tafel III.



Fig. 19. $\text{AgNH}_3, \text{Zn}^{++}$ (10 \times)



Fig. 20. $\text{AgNH}_3, \text{Cu}^{++}$ (10 \times)

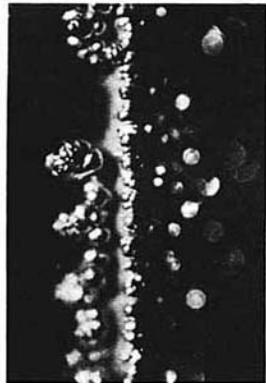


Fig. 21. AgThi (38 \times)



Fig. 22. Cu_{Acet} (32 \times)



Fig. 23. Cu_{Acet} (32 \times)

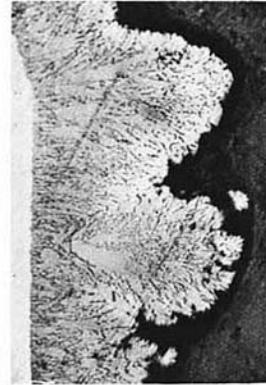


Fig. 24. Cu_{Acet} (130 \times)



Fig. 25. Ag_{Cy} (10 \times)



Fig. 26. Ag_{Cy} (10 \times)

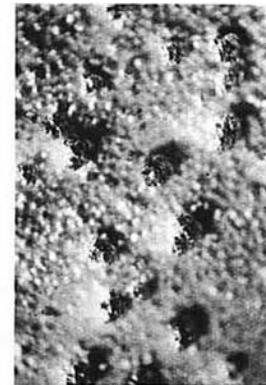


Fig. 27. Ag_{Cy} (10 \times)

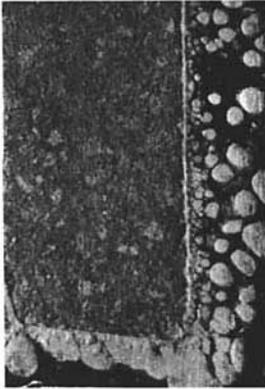


Fig. 28. Ag_{Cy} (45x)



Fig. 29. Cd_{Cy} (48x)



Fig. 30. Cd_{Cy} (12x)

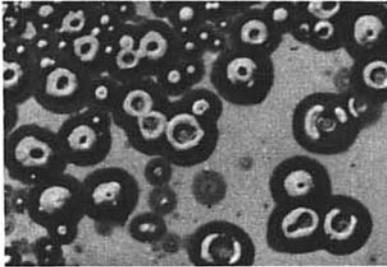


Fig. 31. Cd_{Cy} (3x)

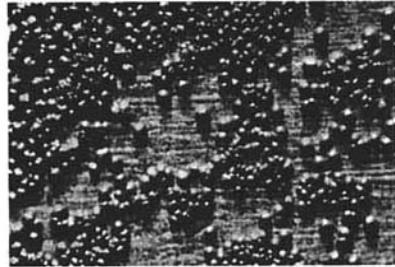


Fig. 32. $Sb_{Br'w'st.}$ (38x)

Thioharnstoffsilber-Abscheidungen.

Legende:

Bildungsbedingungen	Formdiagramm 1. auf Ag 0,2-n., 40° C., gerührt								feinteilig
	auf Ag 0,14-n., 40° C., gerührt								somatoid
	auf Cu 0,14-n., 40° C., gerührt								„brombeer-artige“ Aggregate
	auf Ag 0,05-n., 20° C., ungerührt								verwildert, grau
	auf Cu 0,05-n., 20° C., ungerührt								
		D_K 0,001	0,002	0,005	0,01	0,015	0,02	0,03 A./cm ²	

Die Elektrolysiertdauer hatte insofern einen Einfluss auf die Abscheidungsform, als die Niederschläge bei deren Erhöhung auf 2 und 3 Stunden verwildert wurden (Tafel II, Fig. 13).

Die vorausgehenden Angaben gelten für Platin und Silberkathoden in nahezu gleicher Weise. Bei Verwendung von Kupferkathoden traten Abscheidungen aus der reinen Silbersalzlösung wohl in der Normalform auf, die Krystalle fielen jedoch beim Herausnehmen aus dem Elektrolyten fast vollständig ab, und die Kupferunterlage zeigte sich von einem schwachen Kupfer(I)-oxydbelag bedeckt. — Wurde der reinen Silbersalzlösung 1—4% Zinksalzlösung zugefügt, so ergab sich kein somatoider Niederschlag, wie er für Zinkzusatz charakteristisch ist. Dagegen wurde Silber in streifenförmigen, der Konvektionsströmung folgenden, zerflossen bis verschmiert aussehenden Schlieren auf dünnem, durch Reduktion der Adsorptionsschicht an der Kathode abgeschiedenem Silberfilm niedergeschlagen (Tafel III, Fig. 19). Diese Abscheidungsform entspricht derjenigen, die aus ammoniakalischer Silbersalzlösung mit Kupferzusatz erhalten und unten noch behandelt wird. Ausserdem schied sich an der Silberanode bei Verwendung von Kupferkathoden stets ein schwarzer Schlamm ab. —

Die röntgenographische Untersuchung liess in den Silberzinkniederschlägen (auf Platindraht erzeugt) weder elementares Zink noch Zinkverbindung erkennen. Aus den Diagrammen konnte lediglich auf eine geringe Dehnung des Silbergitters geschlossen werden.

Gefundene Werte für die Gitterkonstante a :

Silberdraht, rekrySTALLISIERT: I) 4,0755 Å., II) 4,076 Å.

AgNH₃, Zn (auf Platindraht): I) 4,081 Å., II) 4,0815 Å.

Mit Ammoniumphosphat konnte Zink qualitativ nachgewiesen und an Hand quantitativer Bestimmungen von Stromausbeute und analytischer Zusammensetzung des Niederschlages mit Sicherheit auf die Anwesenheit geringer Mengen von Zinkverbindungen geschlossen werden:

Bedingungen: Pt-Kathoden, 20° C., 4% Zn ⁺⁺ , unbewegt	Gewicht des Nieder- schlages	Gewicht des abge- schied. Silbers im Coulomb- meter	„Über- gewicht“	Silber*)	Zink**)	Prozente Silber und Zink
				im Nie- derschlag	im Nie- derschlag	
				bezogen auf Gesamtnieder- schlag		
0,4 mA., 4 Stdn.	0,0329 g	0,0323 g	0,0006 g 1,64%	0,0329 g 100,0%	—	100%
0,75 mA., 2 Stdn.	0,0313 g	0,0305 g	0,0008 g 2,36%	0,0308 g 98,58%	0,0001 g 0,21%	98,79%
0,75 mA., 2 Stdn.	0,0302 g	0,0297 g	0,0005 g 1,58%	0,0297 g 98,44%	0,0001 g 0,23%	98,67%
0,75 mA., 2 Stdn.	0,0250 g	0,0245 g	0,0005 g 2,00%	—	—	—

*) Silberion als AgCl gefällt. **) Zinkion als ZnNH₄PO₄ gefällt.

Eine Gewichtsveränderung der Niederschläge konnte auch bei mehrstündigem Erhitzen im Trockenrohr über Phosphorpentoxyd bei Hochvakuum auf 100 und 200° C. nicht festgestellt werden; flüchtige Bestandteile sind somit nicht in messbarer Menge in den Abscheidungen vorhanden.

Die somatoiden Strukturelemente wurden ausschliesslich als isolierte Individuen abgeschieden und traten in verhältnismässig

weiten Abständen voneinander auf der Kathode auf. Ein mehr oder weniger zusammenhängender, sehr dünner Film (der bei hoher Ammoniakkonzentration ausblieb) bedeckte ausserdem die Kathode in den Zwischenräumen. Die Randknospen zeigten durchaus das gleiche Verhalten wie die somatoiden Elemente im Innern der Kathodenfläche, und sie sind, nach Entstehungsbedingungen und Ausbildungsart, den Somatoiden in der Schicht gleichzustellen.

Die metallographische Untersuchung von Einzelsomatoiden zeigte eine disperse, körnige Struktur, die deutlich an Längs- und Querschliffen zutage trat. Wie die Betrachtung der Unterseite solcher Halbkugeln (Taf. II, Fig. 15) zeigte, besitzen die Somatoide alle einen „Kern“. Sie sind ausserdem Schrumpfungerscheinungen unterworfen, wie Fig. 14 (Taf. II) an einem geätzten Längsschliff zeigt. — Der Befund steht im Einklang mit dem *Debye-Scherrer*-Diagramm, das von einer einzelnen Kugel aufgenommen wurde; es ergab deutlich, dass kein Einkrystall, sondern ein Vielkrystall vorlag.

Bei „Normalbedingungen“ wurde nach Zufügen von $0,1 \text{ cm}^3$ (0,2 %) Zusatzlösung 2 (Cu^{++}) zu 100 cm^3 Silbersalzlösung ein Niederschlag von individuellen, aber noch vorwiegend krystallinen Körpern (Tafel II, Fig. 16), nach Zugabe von $0,5 \text{ cm}^3$ (1,0 %) ein solcher mit vielen schönen Somatoiden abgeschieden, der bereits „Streifen mit Tropfen“ (hervorgerufen durch die Konvektionsströmung) aufwies (Tafel II, Fig. 17). Ein Zusatz endlich von $1,0 \text{ cm}^3$ (2,0 %) der Kupfersalzlösung zu 100 cm^3 Silbersalzlösung bewirkte die Abscheidung von scharf abgegrenzten, vertikal verlaufenden Streifen; keine Somatoide (Tafel II, Fig. 18).

Zu den Versuchen musste der Elektrolyt stets frisch zubereitet werden, da er stärkeren Alterungserscheinungen unterworfen ist. Nach einigen Tagen nämlich schied sich ein basisches Kupfersalz aus.

Die Bewegung des Elektrolyten bei einem Zusatz von 1,5% Kupfersalzlösung zeigte, dass die Rührung in die die Abscheidungsform bestimmende Schicht eingreift. An Stelle des oben beschriebenen Niederschlages ergab sich mit gerührten Elektrolyten (750—1000 Umdrehungen in der Minute) folgende Abscheidungsform: Feinstteiliger, matt-grauer Untergrund, auf dem geflossene, glänzende und dunkle Silberklümpchen wie hingeworfener, nasser Mörtel, der Rührbewegung folgend, abgeschieden wurden (Tafel III, Fig. 20).

Durch die röntgenographische Untersuchung konnte kein elementares Kupfer im Niederschlag nachgewiesen werden, dagegen ergab sich wiederum eine Dehnung des Silbergitters.

Veränderung der Gitterkonstanten a :

Gefunden für reines Silber: $4,076 \text{ \AA}$.; für $\text{Ag}_{\text{NH}_3, \text{Cu}^{++}}$: $4,088 \text{ \AA}$.

Die Bestimmung der Stromausbeute in Verbindung mit der qualitativen und quantitativen Analyse ergab jedoch die Anwesenheit geringer Kupfermengen im Niederschlag:

Bedingungen: Pt-Kathoden, 20° C., 4% Cu ^{**} , unbewegt	Gewicht des Nieder- schlages	Gewicht des abge- schied. Silbers im Coulomb- meter	„Über- gewicht“	Silber*)	Kupfer**)	Prozente Silber und Kupfer
				im Nie- derschlag	im Nie- derschlag	
0,4 mA., 4 Stdn.	0,0333 g	0,0323 g	0,0010 g 3,00%	0,0329 g 98,91%	0,0002 g 0,54%	99,45%
0,75 mA., 2 Stdn.	0,0314 g	0,0305 g	0,0009 g 2,91%	0,0311 g 99,08%	0,0001 g 0,45%	99,53%
0,75 mA., 2 Stdn.	0,0302 g	0,0297 g	0,0005 g 1,68%	0,0298 g 98,61%	0,0002 g 0,63%	99,24%
0,75 mA., 2 Stdn.	0,0249 g	0,0245 g	0,0004 g 1,67%	—	—	—

*) Silberion als AgCl gefällt. **) Kupferion elektrolytisch gefällt.

Bei der Prüfung auf flüchtige Bestandteile wurden die im Abschnitt „Abscheidung aus Silbersalzlösung mit Zinksalzzusatz“ beschriebenen Versuche mit Niederschlägen auf Platinkathoden unternommen, die auch hier keine Gewichtsverminderung ergaben.

b) Silberabscheidung aus Thioharnstofflösung.

Nach Gockel¹⁾ können aus Lösungen von Silbernitrat mit Thioharnstoff bei einer Badtemperatur von 30—35° C. harte, ausgezeichnete Silberüberzüge elektrolytisch abgeschieden werden. Galvanotechnisch interessiert dies besonders wegen der absoluten Ungiftigkeit eines solchen Elektrolyten gegenüber den sonst gebrauchten cyanidischen Bädern.

Das Verhältnis der beiden Komponenten, Ag: Thi., betrug 1:6; es wurde also ein grosser Überschuss an Thioharnstoff im Vergleich zu der analytisch ermittelten Zusammensetzung des Komplexsalzes [AgThi₃]NO₃ zugegeben. Mit diesem Molverhältnis wurden verschieden konzentrierte Lösungen hergestellt: 0,2-n. und 0,14-n. (Badtemperatur 40° C., gerührt), 0,05-n. und 0,03-n. (Temp. 20° C., ungerührt).

Die Wirkung der verschiedenen Stromdichten auf die Abscheidungsform geht aus dem Formdiagramm 1 (Tafel IV) hervor. In allen Gebieten konnten somatoide Niederschläge erzielt werden (Tafel III, Fig. 21).

Die Dauer der Elektrolyse beeinflusste die Abscheidungsform insofern, als in den verdünnten Lösungen anfänglich feinsomatoide Niederschläge (z. B. 0,05-n., 0,003 A./cm², 10 Minuten) bei längerer Elektrolysedauer grauschwarz und verwildert, auf hellem, feinteiligem Untergrund, ausfielen (0,05-n., 0,003 A./cm², 30 Minuten).

Geätzte Kupferkathoden zeigten ein besonderes Verhalten, indem auf ihnen, im Gegensatz zu Platin- und Silberkathoden, bei einer Stromdichte von 0,005 A./cm² an aufwärts und Elektrolysedauer von 5 und mehr Minuten, aus gerührtem Elektrolyten (0,14-n.) graue, knollige, leicht abfallende, „verwilderte“ Niederschläge abgeschieden wurden. Ein weiterer Versuch mit dieser Lösung, und ungerührtem Elektrolyten, bei 0,002 A./cm² Stromdichte, ergab die Abscheidung einer feindispersen Haut von grosser innerer Spannung, die leicht aufrollte und abblätterte. Die Rückseite dieser Haut zeigte die Kupferkristallitstruktur der Unterlage. Auch Niederschläge aus ungerührter 0,05-n. Lösung fielen auf Kupferkathoden verwildert und schwammig aus; der graue Niederschlag blätterte leicht ab. — Dass der beobachtete Effekt dem Kupfer allein zuzuschreiben ist, konnte mit folgendem Versuche erhärtet werden. Eine Kupferkathode wurde durch

¹⁾ Z. El. Ch. **40**, 302 (1934).

Eintauchen in Silberthioharnstofflösung versilbert und erst dann in die Elektrolysezelle gebracht. Die nun auf der versilberten Kathode erfolgte Abscheidung entsprach durchaus derjenigen auf Silberkathoden. — Zur Untersuchung der Wirkung des Kupfers wurde eine qualitative Analyse des von einer Kupferkathode abgestreiften Niederschlages durchgeführt. Sie ergab eindeutig das Vorhandensein von Kupfer und Schwefel als Fremdstoffe im auf Kupfer abgeschiedenen Thioharnstoffsilber. Ferner wurde eine Abscheidung aus 0,05-n. Lösung mit 4% Kupferionenzusatz bei unbewegtem Elektrolyten und einer Stromdichte von 0,002 A./cm² auf einer Platinkathode vorgenommen: Zunächst erfolgte bei Stromschluss ein schwarzer Anlauf der Kathode; nachher schied sich ein heller, somatoider Niederschlag ab. Das Vorhandensein von Kupfer im Niederschlag konnte indessen nicht festgestellt werden. —

Es scheint danach, dass geringste Mengen von Kupfer von der Kathode in den Kathodenfilm als kolloide Verbindung übergehen und die Abscheidung des Silbers auf Kupfer derart beeinflussen, dass es in stark disperser, grauer und lockerer Form ausfällt.

An nichtmetallischen Bestandteilen im Thioharnstoffsilber konnte die Anwesenheit von Schwefel festgestellt werden; doch blieb unentschieden, in welcher Form dieser vorliegt, obwohl wahrscheinlich ist, dass Silbersulfid als „Formungsstoff“ wirkt.

4. Cyanidsilber.

Mit den in diesem und im folgenden Abschnitt beschriebenen Versuchen werden die Beobachtungen über Somatoidbildung auf Elektrolyte ausgedehnt, wie sie bei der praktischen Elektrolyse Anwendung finden.

Über die Natur der spezifischen Abscheidungsform des Cyanidsilbers hat vor langer Zeit *Kohlschütter*¹⁾ Versuche angestellt, aus denen gefolgert wurde, dass eine vorübergehende Mitabscheidung von nachträglich grösstenteils reduziertem kolloidem Silbercyanid die Grundlage für die hohe Dispersität der Silberabscheidung ist, indem dieses eine gleichmässige Verteilung der Keime bewirkt und zugleich ihr Wachstum behindert.

Zur Herstellung des Elektrolyten wurden ausser Silbernitrat (rein, pro analysi) verschiedene käufliche Präparate von Kaliumcyanid (*Merck, Kahlbaum, Siegfried*) verwendet.

Sofern keine besonderen Bemerkungen gemacht werden, wurden bei den Versuchen folgende „Normalbedingungen“ eingehalten, die sich in Vorversuchen als geeignet erwiesen hatten: Badtemperatur: 40° C., Rührgeschwindigkeit: 750—1000 Umdrehungen in der Minute, Stromdichte: 0,04—0,05 A./cm², Elektrolysierdauer: 30 Minuten, Kathoden: geätztes Kupfer. — Es wurden jedoch auch die Wirkungen einer Abwandlung dieser Bedingungen in verschiedener Richtung verfolgt.

Die Konzentration für Silberion wurde lediglich im Zusammenhang mit der Anwendung verschiedener Verhältnisse für Ag:CN' (Mischung verschiedener Volumina halbnormaler Silber- und Cyanidlösung) variiert, da die absolute Silberionkonzentration von untergeordneter Bedeutung ist. (Das Verhältnis Ag:CN' = 1:3 ergibt für Silber die Konzentration 0,125-n. usw.)

Das Konzentrationsgebiet für das Auftreten somatoider Elemente im gerührten Elektrolyten liegt bei den Verhältnissen der Komponenten 1:3, 1:4 und 1:5, und zwar ergaben Abscheidungen aus Lösungen von der Zusammensetzung 1:3 teils feinsomatoide bis feinkörnige, teils „geflossene“, d. h. begrenzte, flache, an erstarrte Schmelzen erinnernde, feinkristalline Niederschläge. Beim Verhält-

¹⁾ *Kohlschütter und Jacober, Z. El. Ch. 33, 290 (1927).*

nis 1:4 bildeten sich ausgesprochen somatoide Abscheidungen aus rundlichen Einzelkörpern (Tafel III, Fig. 26), wogegen bei 1:5 bereits brombeerartige Aggregate auftraten, die jedoch krystallinen Einschlag zeigten; vermutlich eine Folge des überschüssig vorhandenen Kaliumcyanids, das der Bildung des Formungstoffes entgegenwirkt.

Mit der Zeit erfuhr der Elektrolyt gewisse Umwandlungen, die möglicherweise auf die Auflösung kleinster Mengen Silicat aus dem Aufbewahrungsgefäß, wahrscheinlicher aber auf Zustandsänderungen im Elektrolyten selbst, zurückgeführt werden müssen (vgl. *Kohlschütter* (l. c.)). So ergab ein Elektrolyt, aus dem im frischen Zustande ein feinsomatoide, geflossener Niederschlag abgeschieden werden konnte (1. Tag, Tafel III, Fig. 25), nach 7 Tagen bereits einen Niederschlag mit grossen brombeerigen und traubigen Aggregaten, die eine Grösse von etwa 0,5—1 mm aufwiesen (Tafel III, Fig. 27).

Mit zunehmender Stromdichte war ein deutlicher Gang von der feinkrystallinen (0,005 A./cm²) über die somatoide und geflossene (0,02, 0,04, 0,05 A./cm²) zur verwilderten (0,08 A./cm²) Abscheidungsform festzustellen.

Typisch somatoide Niederschläge entstanden bei $D_K = 0,04 - 0,05$ A./cm² und einer Elektrolysdauer von 30 Minuten, wogegen bei 15 Minuten erst eine feinsomatoide Abscheidung mit nicht genau erkennbarer Gestaltung der Strukturelemente festzustellen war.

Der Einfluss der Temperatur trat klar zutage. Am besten wurden somatoide Abscheidungen bei 40° C. erhalten, wogegen bei 20 und 30° C. unter denselben Bedingungen verwilderte krystalline Niederschläge abgeschieden wurden.

Bei kleinen Stromdichten (0,005 A./cm²) übte die Bewegung keinen merklichen Einfluss auf die Abscheidungsform aus. Im Gebiete der für die Erzeugung somatoider Elemente geeignet befundenen Strombedingungen ergab sich jedoch ein Gang von krystallinen, stark verwilderten, schwammigen und dunkeln Niederschlag bei ungerührtem Elektrolyten zum feinsomatoiden und geflossenen Niederschlag bei einer Bewegung von 1000 Umdrehungen in der Minute.

Die röntgenographische Untersuchung von Cyanidsilber-Abscheidungen auf dünnen Platindrähten ergab auf den *Debye-Scherrer*-Diagrammen nur Silberlinien, so dass auf diesem Wege etwa in den Niederschlag eingegangene Fremdstoffe nicht nachweisbar waren. Die Aufnahmen zeigten jedoch eine Linienverschiebung, die auf Dehnung der Gitterkonstanten *a* hinweist.

An Stelle des bei reinem, rekrystallisiertem Silberdrahte gefundenen Wertes von 4,076 Å. für *a* wurde an einem mit Cyanidsilber beschlagenen Drahte ein Wert von 4,097 Å. festgestellt.

Die coulombmetrische Messung der Stromausbeuten ergab in allen Versuchen ein „Untergewicht“ von 1—2%:

Bedingungen: Pt-Kathoden, Ag':CN' = 1:4	Gewicht des Nieder- schlages	Gewicht des abge- schied. Silbers im Coulomb- meter	„Untergewicht“	
			in g	in %
0,04 A./cm ² , 40° C., 1000 U., 15 Min.	0,1636 g	0,1660 g	-0,0024 g	-1,45%
0,04 A./cm ² , 40° C., 1000 U., 15 Min.	0,1752 g	0,1787 g	-0,0035 g	-1,96%
0,0075 A./cm ² , 20° C., unbewegt, 1 h.	0,1095 g	0,1117 g	-0,0022 g	-2,00%
0,005 A./cm ² , 20 C., unbewegt, ½ h.	0,0480 g	0,0491 g	-0,0011 g	-2,24%
0,005 A./cm ² , 20° C., unbewegt, ½ h.	0,0481 g	0,0491 g	-0,0010 g	-2,18%
0,005 A./cm ² , 20° C., unbewegt, ½ h.	0,0428 g	0,0434 g	-0,0006 g	-1,45%

Das Untergewicht ist teilweise durch Mitentladung von Wasserstoff verursacht. Indessen konnte leicht nachgewiesen werden, dass sich wohl auch etwas Cyanidsilber in der Elektrolytlösung wieder auflöst, dies unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs. Es wurden 2 Niederschläge je eine halbe Stunde in den Elektrolyten gelegt; es lösten sich in dieser Zeit vom 1. Niederschlag (0,0420 g) 0,0006 g=1,31% ab,

„ 2. „ (0,0428 g) 0,0007 g=1,57%.

Beim Angriff durch Agentien liess sich eine „Zwischensubstanz“ feststellen, wie sie *Kohlschütter* früher (l. c.) nachgewiesen und als Reste von kolloidem Silbercyanid, dessen Mitabscheidung die Dispersität der Silberniederschläge bedingt, angesprochen hat.

Eine Silberabscheidung wurde mit Salpetersäure und etwas Eisenalaun in 15 Stunden zum Teil gelöst. Die abgelöste Zwischensubstanz schwamm dann in Fetzen auf der Flüssigkeitsoberfläche herum. Bei der vollständigen Auflösung des somatoiden Niederschlages war ausser den auf der Flüssigkeitsoberfläche schwimmenden Fetzen auf der Kathode noch überall dort, wo Somatoide gegessen hatten, flockige Zwischensubstanz zu beobachten.

An Querschliffen konnte gezeigt werden, dass die Somatoide recht lose auf der Unterlage haften; so kommt es, dass flüssige Einbettungssubstanz (Schellack) kapillarartig zwischen die einzelnen Kugeln tritt und diese voneinander absprengt (Tafel IV, Fig. 28).

Randknospen, die ihrer Entstehungsweise und Struktur nach durchaus somatoiden Gebilden aus dem Innern der Kathodenfläche vergleichbar sind, erweisen sich oft als Häufungen kleiner, runder Strukturbestandteile, die — wie Kugeln in einem Sack — zu einem rundlichen Körper zusammengefasst sind. — Geätzte Quer- und Längsschliffe zeigten eine „feinkörnige“ hochdisperse Struktur. Bei längerer Ätzungsdauer trat eine Umkrystallisation ein, indem auf dem Schliff punktförmige Erhöhungen zu beobachten waren.

(Geätzt wurde entweder mit 0,25-n. Salpetersäure und etwas Eisenalaun, oder mit alkalischer 0,25-n. Kaliumcyanidlösung und etwas verdünntem Wasserstoffperoxyd.)

5. Cyanidcadmium.

Über die Bedingungen der Cadmiumniederschlagung in der Praxis haben *Westbrook*¹⁾, *Müller* und *Barchmann*²⁾ und besonders *Wernick*³⁾ berichtet, über die elektrolytische Cadmiumkrystallisation unter allgemeineren morphologischen Gesichtspunkten *Kohlschütter* und *Good*⁴⁾.

Nach *Billiter*⁵⁾, *Wernick*, *Westbrook* u. a. fallen elektrolytische Niederschläge aus alkalischen Lösungen komplexer Cadmiumdoppeleyanide bei Einhaltung bestimmter Bedingungen für Stromdichte, Temperatur, Gehalt an überschüssigem Cyanid in glatter dichter Form aus. Das Auftreten von somatoiden Strukturelementen konnte durch Abwandlung der praktisch normalen Bedingungen leicht hervorgerufen werden.

Zur Darstellung des Elektrolyten wurde von Cadmiumoxyd (wasserfrei, *Merck*) ausgegangen und dieselben Kaliumcyanidpräparate wie bei den Versuchen mit Silber

1) Tr. Am. Electrochem. Soc. **55**, 333 (1929); **60**, 140 (1931).

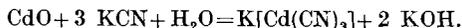
2) Z. El. Ch. **39**, 341 (1933).

3) Tr. Am. Electrochem. Soc. **60**, 129 (1931).

4) Z. El. Ch. **33**, 280 (1927).

5) Prinzipien der Galvanotechnik, 1934, *Springer*, Wien.

verwendet. Die Umsetzung von Cadmiumoxyd mit Kaliumcyanid vollzieht sich nach folgender Gleichung:



$\frac{1}{2}$ Mol CdO wurde in so viel 0,5-n. KCN-Lösung unter Schütteln gelöst, dass das Verhältnis der beiden Komponenten $\text{Cd}^{++}:\text{CN}'=1:4$, und die Konzentration des Cadmiumions im Elektrolyten 0,1-n. betrug; nach erfolgter Lösung wurde das Reaktionsgemisch filtriert.

Dieser Elektrolyt lieferte bei einer Stromdichte von 0,03 A./cm² somatoide und geflossene Abscheidungen (Tafel IV, Fig. 29), wogegen ein Elektrolyt, in dem das Verhältnis der beiden Komponenten 1:5 betrug, bei dieser Stromdichte einen mehr krystallinen Niederschlag mit blumenkohlartig geordneten, abgerundeten Randknospen ergab.

Als „Normalbedingungen“ wurden daher fixiert: Verhältnis $\text{Cd}^{++}:\text{CN}'=1:4$, Konz. für Cd^{++} : 0,1-n., Stromdichte: 0,03 A./cm², unbewegter Elektrolyt, Elektrolysdauer: 45 Minuten, Temperatur: 20° C.

Geringere Cadmiumionkonzentrationen (0,07-n., 0,05-n.) verursachten verwilderte und schwammige Niederschläge.

Bei zunehmender Stromdichte konnte ein Gang vom feinteiligen (0,01 und 0,02 A./cm²) über den somatoiden und geflossenen (0,03 A./cm²) zum verwilderten (0,04 A./cm²) Niederschlag beobachtet werden.

Die Elektrolysdauer übte insofern einen Einfluss auf die Abscheidungsform aus, als sich die Abscheidung bei zu langer Dauer (über 1 Stunde) mit krystallinem Material bedeckte.

Zusätze zum Elektrolyten können die Abscheidungsform wesentlich beeinflussen. Bemerkenswert war der Einfluss freier Kalilauge und die Wirkung geringer Beimengungen an Sulfat- oder Carbonationen. — **KOH**: als optimale Zusammensetzung des Elektrolytbades für die Abscheidung somatoider Niederschläge ergab sich $\text{K}[\text{Cd}(\text{CN})_3] + 1 \text{ KCN} + 2 \frac{1}{2} \text{ KOH}$. — **SO₄'**: graue, grobkristalline Niederschläge auf feinkörnigem Untergrund; **CO₃'**: vorwiegend somatoide Abscheidung.

Die Bestimmung der kathodischen Stromausbeute ergab Werte zwischen 91,2 und 99,3%. (*Wernick* (l. c.) gibt 94—96%, *Westbrook* (l. c.) 90—95% für technische Elektrolyte an.)

Gewicht des Niederschlages	Gewicht des abgeschiedenen Silbers im Coulombmeter	Kathodische Stromausbeute
0,0601 g	0,1161 g	99,3%
0,0791 g	0,1610 g	94,3%
0,0605 g	0,1275 g	91,2%
0,0735 g	0,1425 g	99,0%
0,0721 g	0,1409 g	98,3%

(Sämtliche Versuche wurden bei Normalbedingungen ausgeführt.)

Die Untersuchung von Cyanidcadmium-Niederschlägen auf nichtmetallische Bestandteile verlief negativ. — So wurden Niederschläge im Trockenrohr über Phosphor-pentoxyd bei Quecksilbervakuum während 2 Stunden auf 105° C. erhitzt; ebenfalls keine Gewichtsveränderung trat bei zweistündigem Erhitzen mehrerer Niederschläge im sauerstofffreien, trocknen Wasserstoffstrom ein.

Das Gesamtgefüge der Niederschläge kann mit folgenden Worten beschrieben werden: Die somatoiden Abscheidungen hatten silberweisses bis -graues Aussehen; die somatoiden Elemente waren in schaliger Form, dicht beieinander gedrängt, abgeschieden. Randknospen meist länglich, leicht brombeerartig und genarbt. Häufig waren auf den Abscheidungen geflossene Stellen zu beobachten. Auf dem ganzen Niederschlag verteilt traten Gruben auf, die von austretenden Wasserstoffblasen herrührten.

Jedoch ergab die mikroskopische Wachstumsverfolgung (mit horizontaler Kathode) den deutlichen Beweis, dass die Somatoide keinesfalls als umkrustete Wasserstoffblasen anzusprechen sind oder mit solchen in Zusammenhang stehen; Wasserstoffblasen sind an der Bildung somatoider Strukturelemente unbeteiligt.

Zur Aufklärung der mikroskopischen Struktur wurden Längs- und Querschliffe hergestellt und diese mit geeigneten Ätzmitteln geätzt. An Längsschliffen zeigte sich wieder, dass die Somatoide keine umkrusteten Wasserstoffblasen darstellen, sondern kompakte Kugeln sind. Sie wurden durch 2-n. Salpetersäure besonders leicht angegriffen, zeigten jedoch keine spezielle Struktur. — Ätzversuche an polierten Querschliffen von Abscheidungen auf Silberkathoden zeigten die grosse Dispersität des Cyanidcadmium-Niederschlags dadurch, dass sie sofort matt wurden gegenüber der immer noch glänzenden Silberunterlage.

Angriff von Cadmium durch Agentien (Korrosion).

Die elektrolytische Abscheidung von Cadmium wird in der Praxis ausser zur Gewinnung und Reinigung des Metalls neuerdings vor allem zur Bedeckung von Eisen und anderen Metallen zum Zwecke des Schutzes gegen Korrosion ausgeführt, was heute die Hauptverwendung des Cadmiums darstellt. Seine Brauchbarkeit hierfür beruht auf der elektrochemischen Tatsache, dass es unter gewöhnlichen Bedingungen in Kombination mit Eisen und edleren Metallen sich als Anode betätigt und dadurch, dass es selbst geopfert wird, das darunter liegende Metall vor dem korrodierenden Angriff schützt.

Der Grad der Schutzwirkung einer metallischen Deckschicht hängt ganz allgemein von einer Reihe von Eigenschaften ab, unter denen als wichtigste eine gleichmässige Ausbreitung auf der Fläche, gutes Haften auf der Unterlage, Abwesenheit von Auswüchsen, Poren und Einschlüssen von Fremdstoffen, sowie gewisse physikalische Eigenschaften wie Ausschluss von inneren Spannungen, Brüchigkeit u. a. genannt werden können. Die Beschaffenheit einer elektrolytischen Schicht wird aber ihrerseits erfahrungsgemäss von den Bildungsbedingungen — der Art des Elektrolyten, Stromdichte, Temperatur, Natur des als Kathode dienenden Grundmetalls usw. — bestimmt, also denselben Faktoren, die nach den vorausgehend beschriebenen Versuchen für das Auftreten somatoider Strukturelemente massgebend sind. Daher ist zu erwarten, dass letztere von wesentlichem Einfluss auf das Erhalten einer Schutzschicht sein müssen.

Dies gab den Anlass, einige orientierende Versuche über den chemischen Angriff von Cadmiumschichten, wie wir sie bei unsern Versuchen erhalten hatten, anzustellen, da gerade dieses Metall nach seinen chemischen Eigenschaften sich dafür zu eignen schien.

Besondern Anstoss erhielten diese Versuche durch interessante Beobachtungen, die Stüger¹⁾ über die Korrosion von Cadmiumschichten durch die hauptsächlich wohl aus höheren Oxyssäuren bestehenden Dämpfe von ofentrocknenden Lacken mitgeteilt hat,

¹⁾ Korrosion und Metallschutz **11**, 73 (1935).

da hierbei Produkte auftraten, deren besondere Form auf einen Zusammenhang mit somatoiden Elementen hinzudeuten schien.

Von allen unsern Versuchen sei nur der sehr instruktive Angriff durch feuchte Bromdämpfe angeführt.

Der Angriff von auf Platin niedergeschlagenem Cyanidcadmium durch feuchte Bromdämpfe erfolgte zunächst an Stellen, an denen sich Somatoide und „Wasserstoffgruben“ in ihm abhoben. Auf den Somatoiden konnten salzartige Ausblühungen in nadeliger Form, um die Gruben Salzkrusten mit bräunlichem Hof beobachtet werden.

Bei geeignetem Feuchtigkeitsgehalt des Bromdampfes ging dann der Angriff in der Form weiter, dass sich über den ganzen Niederschlag nadlige Salzkörner bildeten (Tafel IV, Fig. 30), die langsam zerflossen und sich zu Kugeln zusammensogen. Daraus entstanden in der Folge gelbe und orangefarbene „Pusteln“, die oben aufgebrochen waren. Durch die Löcher konnte man das Unterlagemetall (Platin) des elektrolytischen Niederschlages und oft kleine Tröpfchen von gelber Farbe beobachten (Tafel IV, Fig. 31).

Der Vorgang dieser Pustelbildung lässt sich damit erklären, dass zunächst gebildetes Cadmiumbromid durch die bei der Reaktion anwesende Feuchtigkeit (unter Bildung von Cadmiumbromidhydrat?) zu einem breiförmigen Tropfen zerfließt. An dünnen Stellen (Wasserstoffgruben!) wird alles Cadmium in dieser Weise aufgelöst. Dadurch bildet sich eine Kette Platin/Cadmiumbromid-Brei/Cadmium aus, die nunmehr im weitem Umkreise Cadmium anodisch löst und am Platin Wasserstoff zu Abscheidung bringt. Dieser bläht die Salzkugel zu einer Pustel auf und bildet dank dem ihm innewohnenden Druck schliesslich oben ein Loch, durch das er austreten kann.

Dass die beschriebene Korrosionswirkung wirklich auf elektrolytische Vorgänge zurückgeführt werden kann, bewiesen auch die Versuche an Cyanidcadmium auf Silber- und Cadmiumunterlagen, die anders ausfielen.

6. Antimon.

a) Antimonabscheidung aus saurer Antimontrichlorid- und aus saurer Antimontribromidlösung.

Bekanntlich scheidet sich aus salzsaurer Antimontrichloridlösung das sog. „explosive Antimon“ ab, das zuerst von *Gore*¹⁾ gewonnen und als allotrope Modifikation angesehen, später von *Cohen* und Mitarbeitern²⁾ und neuerdings noch wieder von *Coffin*³⁾ u. a. nach den verschiedenen Richtungen untersucht wurde, ohne dass seine Natur bisher vollständig aufgeklärt worden ist.

Die körnig wulstige Oberfläche von elektrolytischen Antimonstangen, wie sie gewöhnlich auf dünnen Drähten erzeugt werden, scheint somatoide Elemente in ihnen zu verraten. Andererseits zeigen die vollkommen glatten Überzüge, die auf flachen Kathoden erhalten werden, dieselben starken internen Spannungen, die bei den andern behandelten Metallen gewissermassen in einer Vorstufe der zu somatoiden Elementen führenden Bedingungen zu beobachten waren und sich im Aufspringen und Abblättern der Schichten kundtun. Seit seiner Entdeckung ist bekannt, dass das explosive Antimon beträchtliche Mengen von Trichlorid einschliesst, so dass es vielfach als „feste Lösung“ von letzterem in Antimon betrachtet wurde, — ähnlich wie das typisch somatoide Acetatkupfer nach *Benedicks* (siehe Abschnitt 2, b)) eine feste Lösung von Essigsäure in Kupfer sein sollte. Ein Verhalten, das, wenn auch in abgeschwächtem Masse, an die Explosivität des Antimons erinnert, fand sich bei den Nickelchlorid und Alkohol enthaltenden Nickelsomatoiden (siehe Abschnitt 1) wieder, deren Röntgendiagramm eine unvollkommene kristalline Ordnung verriet.

¹⁾ Phil. Mag. [4], 9, 73 (1855).

²⁾ Z. physikal. Ch. 47, 1 (1904); 50, 291 (1905); 52, 129 (1905); 149, 417 (1930).

³⁾ Proc. Roy. Soc., London [A], 146, 564 (1934); 152, 47 (1935); Canad. J. Res. [A], 13, 120 (1935).

Ein Unterschied gegenüber jenen Objekten, der dem explosiven Antimon an sich erhebliches Interesse gibt, besteht darin, dass es röntgenographisch vollkommen amorph ist, — als einziges Metall, das bei der elektrolytischen Ausscheidung in diesem Zustande erhalten wird. Andererseits zeigt der trichloridhaltige Niederschlag, wie *Coffin* (l. c.) gefunden hat, Anisotropieerscheinungen, die möglicherweise darauf zurückgehen, dass das Antimontrichlorid, entsprechend Beobachtungen von *Steinwehr*¹⁾, in kristalliner Form darin enthalten ist, so dass die Anisotropie des Niederschlages als Ganzes verursacht sein kann durch vorzugsweise Orientierung von Salzkristallen (oder, wie *Coffin* meint, einem Salz-Metall-Komplex), eingebettet in die in Wahrheit amorphe Metallmasse. Hierauf würde dann auch die makroskopische stalaktitische Struktur beruhen, die z. B. in Abbildungen von *Cohen* und *Ringer* (l. c.) sichtbar ist und an die Wachstumsform gewisser Limonite erinnert. In gleicher Richtung weisen auch mikroskopische „globulare“ Strukturen, die *Coffin* in manchen Präparaten gefunden hat.

Obwohl alle diese Verhältnisse noch nicht vollständig klargestellt sind, könnten sie doch als Andeutungen dafür genommen werden, dass das allgemeine Prinzip der Somatoidbildung, das Zusammenwirken einer amorphen und einer kristallisationsfähigen Substanz im Bildungsprozess, sich mit umgekehrten Rollen für den metallischen und nichtmetallischen Bestandteil eines Mischkörpers auch im explosiven Antimon geltend macht.

Trotz einer grösseren Anzahl von Versuchen konnte jedoch nicht mit Sicherheit auf das Vorhandensein somatoider Strukturelemente in Abscheidungen aus sauren Antimontrichlorid- und -tribromidlösungen geschlossen werden, weshalb wir auf die Wiedergabe der Versuche verzichten und uns mit dieser Diskussion begnügen.

b) Abscheidungen aus weinsaurer Antimonlösung.

Für die qualitative Bestimmung des Antimons wird die elektrolytische Abscheidung aus weinsaurer Lösung von verschiedenen Autoren empfohlen. — Ein solcher Elektrolyt wurde nach folgender Vorschrift hergestellt: 30 g Antimonoxyd, eine überschüssige Menge Weinsäure (45 g) und überschüssiges Kaliumhydroxyd (40 g) wurden zusammen in 500 cm³ Wasser zur Lösung gebracht. Diese „Brechweinstein“-Lösung ist bei Zimmertemperatur etwa sechsprozentig, so dass der Gehalt der vorliegenden Elektrolytflüssigkeit an Antimonion etwa 2% betrug. — Die Elektrolyse wurde bei Zimmertemperatur, gerührtem (750 Umdrehungen in der Minute) und ungerührtem Elektrolyten ausgeführt. Die Stromdichte betrug 0,03 und 0,005 A./cm², die Elektrolysedauer variierte zwischen 15 und 30 Minuten. — Es konnte eine beträchtliche Beeinflussung der Abscheidungsformen durch das Kathodenmaterial festgestellt werden, indem die Niederschläge auf Kupfer durchwegs unregelmässig ausfielen und wenig gut hafteten. — Allgemein war bei höheren Stromdichten (0,03 A./cm²) ein rascher Stromabfall festzustellen; die Abscheidungen, die von einer kathodischen und anodischen Gasentwicklung begleitet waren, fielen schwarz, schuppig-kristallin aus.

Bei D_K 0,005 A./cm² und ungerührtem Elektrolyten konnten silberweisse, kristallisierte, aus Einzelindividuen zusammengesetzte Niederschläge mit Randwülsten abgeschieden werden, aus gerührtem Elektrolyten jedoch schön somatoide Abscheidungen (Tafel IV, Fig. 32).

Interessant war die Feststellung, dass bei Abscheidungen auf Kupferkathoden nach Ablauf eines halben Jahres durch die im Niederschlag vorhandene Weinsäure eine Korrosion der Kupferunterlage stattgefunden hatte, indem die vom Niederschlage freien Stellen grüne Salzkristalle aufwies. Es trat deutlich zutage, dass eine die Oberfläche passivierende Schicht, ein gelartiger Film, die Abscheidung an einzelnen Stellen verhinderte. Diese passivierende Schicht war nun mit der Kupferunterlage in Reaktion ge-

¹⁾ Z. Phys. **63**, 815 (1930).

treten und hatte die Bildung der grünen Salzkristalle bewirkt. Wie weit hier noch elektrolytische Vorgänge eine Rolle spielten, kann nicht übersehen werden.

Die Messung der Stromausbeute ergab folgende Resultate:

Gewicht des Niederschlages	Gewicht des abgeschied. Silbers im Coulombmeter	Kathodische Stromausbeute	Antimongehalt (titrimetrisch ¹⁾)	Übergewicht
0,0213 g	0,0577 g	98,0%	—	—
0,0160 g	0,0439 g	96,9%	—	—
0,0161 g	0,0437 g	98,5%	0,0160 g = 97,3%	1,2%
0,0185 g	0,0497 g	98,8%	0,0183 g = 97,8%	1,0%
0,0171 g	0,0467 g	97,3%	0,0167 g = 95,3%	2,0%
0,0174 g	0,0474 g	97,6%	0,0173 g = 97,0%	0,6%

(Abscheidungsbedingungen: $D_K = 0,005 \text{ A./cm}^2$, 45 Min., unbewegt, Zimmertemperatur, Pt-kathode.)

III. Zusammenfassung und Ergebnisse.

1. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Natur und den Bildungsbedingungen einer speziellen Art von Strukturelementen, die in elektrolytischen Metallniederschlägen mehr oder minder ausgeprägt und isoliert auftreten können und zu einer besonderen, als „Somatoide“ bezeichneten Klasse von körperlichen Gebilden, wie sie sich auch bei nichtmetallischen Stoffen vielfach beobachten lassen, gezählt werden müssen.

2. Die experimentelle Bearbeitung betraf fünf Metalle in verschiedenen Elektrolyten, die nach bestimmten Gesichtspunkten ausgewählt wurden.

3. Zur Erfassung des Wesentlichen an den erhaltenen Produkten wurden — ausser der unmittelbaren Charakterisierung auf Grund genauer makroskopischer und mikroskopischer Betrachtung — chemisch-analytische, röntgenographische und besonders metallographische Methoden herangezogen.

4. Als allgemeines Ergebnis kann folgendes verzeichnet werden:

a) Die Bildung somatoider Strukturelemente in elektrolytischen Metallniederschlägen beruht, gerade so wie diejenige von Einzelsomatoiden aus einem grössern Lösungsvolumen, auf einem Zusammenwirken von Krystallisations- und Oberflächenkräften. Die Oberflächenkräfte gehen meist von unlöslichen nichtmetallischen Stoffen aus, die infolge des elektrolytischen Prozesses selbst im Kathodenfilm auftreten und als „Formungstoffe“ fungieren.

b) Die chemische Entstehung solcher Stoffe, ihre kataphorettische Überführung zur Kathode und die Metallkrystallisation auf

¹⁾ Kolthoff, Die Massanalyse, 2. Aufl., 1931. Springer, Berlin.

ihr sind zwangsläufig zu einer Einheit verbunden, so dass die Somatoidbildung aus einem Komplex von Vorgängen hervorgeht, die gewissermassen in einen „Strukturzusammenhang“ treten.

c) Innerhalb dieses allgemeinen Formungsprinzipes zeigt sich eine mehr oder weniger ausgeprägte Spezifität der Somatoidbildung, in der die Natur des Metalls und des Elektrolyten, sowie ein Einfluss der elektrolytischen Faktoren sich geltend machen. Der Einfluss der elektrolytischen Faktoren variiert der Art und dem Grade nach mit den beteiligten Stoffen. Individuelle, rein morphologische Eigentümlichkeiten somatoider Strukturelemente lassen daher vielfach die Art des Metalls und des Elektrolyten, aus dem es entstanden, erkennen.

5. Im Einzelnen lässt sich über die Rolle der verschiedenen Faktoren, die bei der Somatoidbildung zusammenwirken, noch folgendes sagen:

a) Ausschlaggebend ist die Natur des Elektrolyten. Er muss nach seiner chemischen Beschaffenheit befähigt sein, unter den Bedingungen der Elektrolyse Stoffe zu liefern, die als „Formungsstoffe“ bei der Metallkrystallisation wirken können. Die Eignung dafür ergibt sich aus Material- und Zustandseigenschaften der betreffenden Stoffe. Beschränkt man sich, wie es bei den ausgeführten Versuchen geschah, auf relativ unkomplizierte Elektrolyte, d. h. solche ohne spezielle „Zusatzstoffe“, so kommen als Formungsstoffe hauptsächlich Hydrolyseprodukte, wie Metallhydroxyde und basische Salze, schwerlösliche Grundsubstanzen löslicher komplexer Ionen (z. B. im Dissoziationsgleichgewicht mit solchen stehende Metallcyanide) und sonstige Zersetzungsprodukte in Betracht, die sich im Gefolge der Metallabscheidung im Kathodenfilm und an der Kathode anreichern. Tatsächlich liess sich in vielen Fällen ein Formungstoff dieser Art feststellen; häufig war er noch im Metallniederschlag in merklicher Menge nachzuweisen, mitunter war er bis auf Spuren daraus verschwunden, indem er selbst reduziert wurde, nachdem er seine Wirkung ausgeübt hatte.

b) Der chemische Charakter des Elektrolyten, seine Fähigkeit, Formungstoff zu liefern, ist eine notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzung für die Entwicklung somatoider Elemente. Denn hierzu sind u. U. erst gewisse elektrochemische Bedingungen erforderlich. Aber selbst das tatsächliche Auftreten eines an sich als Formungstoff geeigneten Stoffes braucht noch nicht unbedingt Somatoidbildung zu veranlassen, da es auch auf dessen Menge und Zustand ankommt. Dieselbe Reaktion kann, wenn sie nur wenig dieses Stoffes entstehen lässt, die Ausbildung einheitlicher, glatter, dichter Schichten verursachen, oder, wenn sie zu viel

liefert, zur gesonderten Ausflockung desselben führen, ohne eine besondere Wirkung auf den Metallniederschlag auszuüben. Infolge dieser Verhältnisse werden die geeigneten Bedingungen für die Erzeugung von „wirksamem“ Formungsstoff meist nur bei gewissen Beträgen der Konzentration der Lösung, der Stromdichte (und damit der Polarisation), sowie in einem begrenzten Temperaturbereich erreicht.

c) Die Bildung von Formungsstoff ist aber nur die eine Seite im Prozess der Somatoidformung. Die andere liegt bei der Metallkrystallisation, die ihrerseits bekanntlich in der mannigfaltigsten Weise von denselben Faktoren (Konzentration, Stromdichte, Temperatur) beeinflusst wird¹⁾. Da die Wirkung für beide Vorgänge nicht einheitlich für verschiedene Metalle und Elektrolyte ist, bleibt man in der Hauptsache auf eine empirische Ermittlung der Umstände, die die willkürliche Entwicklung somatoider Elemente begünstigen, angewiesen.

Immerhin hat sich bei den Versuchen ergeben, dass sich für die Hauptfaktoren die allgemeine Richtung ihres Einflusses auf die Struktur angeben lässt. In ihrer Abwandlung fällt dem Auftreten somatoider Elemente ein bestimmter Bereich zu, wenn überhaupt die Voraussetzungen dafür bestehen. So führt Steigerung der kathodischen Stromdichte im allgemeinen nacheinander zu glatten, feinteiligen, dann zu somatoiden und schliesslich zu „verwilderten“ bis schwammigen Abscheidungen. Ebenso scheint Erhöhung der Temperatur die Somatoidbildung zunächst zu begünstigen. Die Verminderung der Konzentration des Elektrolyten dagegen führt aus dem Gebiet von sichtbar krystallinen zu somatoiden, danach zu feinteiligen und schliesslich zu schwammigen Niederschlägen. Änderungen in der Elektrolytzusammensetzung, welche die Bildung von Formungsstoff erschweren (z. B. Überschuss an komplexbildenden Bestandteilen), wirken in entgegengesetzter Richtung. Es muss aber im Auge behalten werden, dass die Wirkung der in der Badbeschaffenheit, Stromdichte und Temperatur angegebenen Arbeitsbedingungen ausserordentlich komplex ist und dass ihre verschiedenen Wirkungsmöglichkeiten vielfach einander entgegengerichtet und ineinander verflochten sind. Der tatsächliche Effekt geht aus ihrer „syntaktischen“ Zusammenordnung hervor²⁾.

6. Unvollkommen bleibt vorläufig der nähere Einblick in die „Keimung“ und damit in die Ursache der Ansatzweise der Indi-

¹⁾ *Kohlschütter* und Mitarbeiter, Z. El. Ch. **19**, 161, 172 (1913); **33**, 280, 290 (1927).

²⁾ *Helv.* **17**, 1094 (1934): Für die geregelte Verknüpfung verschiedener chemischer und physikalischer Einzelfaktoren und -vorgänge zu einem spezifischen morphologischen Gesamteffekt — eine Art von Ganzheitsbeziehung — hat *Kohlschütter* die Bezeichnung „physikalisch-chemische Syntax“ vorgeschlagen. (*Eggenberger*.)

viduen und ihrer Entwicklung als abgegrenzte Kleinkörper. Die Erscheinungen lassen sich hier in Anbetracht ihrer ausgesprochenen Reproduzierbarkeit schwerlich auf „triviale“ Zufälligkeiten zurückführen. Man wird ihnen aber kaum von anderer Seite beikommen können als in Verbindung mit dem Problem der Struktur des Kathodenfilms. Seine von vorneherein diskontinuierliche Beschaffenheit längs der Kathode ist vielleicht schon die primäre Grundlage für die Bildung somatoider Elemente auf der Kathodenfläche; auf jeden Fall ist deren Auftreten der morphologische Ausdruck für die Diskontinuität des Films während ihrer Entwicklung.

Es sei mir (*H. Eggenberger*) gestattet, in tiefer Dankbarkeit meines geschätzten und hochverehrten, leider viel zu früh dahingeshiedenen Lehrers *V. Kohlschütter* zu gedenken, dessen unermüdlicher Forschungsdrang und nie erlahmende Arbeitskraft mir immer ein leuchtendes Vorbild sein werden. Prof. Dr. *V. Kohlschütter* nahm regen und wohlwollenden Anteil an der vorliegenden Arbeit, die er tatkräftig unterstützte und förderte.

Für wertvolle Anregungen danke ich Herrn Prof. Dr. *H. W. Kohlschütter* (Darmstadt) und Herrn Dr. *K. Huber* (Bern) wärmstens.

Bern, Chemisches Institut der Universität,
Anorganische Abteilung.

40. Isolierung des Vitamins K in hochgereinigter Form¹⁾

von *H. Dam*, *A. Geiger*, *J. Glavind*, *P. Karrer*, *W. Karrer*, *E. Rothschild*
und *H. Salomon*.

(31. I. 39.)

Das antihaemorrhagische Vitamin K ist bisher insbesondere von *H. Dam* und Mitarbeitern sowie von *Almquist* und seinen Schülern studiert worden. Dabei konnten Präparate gewonnen werden, in denen nach dem Ausfall der biologischen Prüfung das aktive Prinzip erheblich angereichert war. Dagegen sind bisher keine charakteristischen chemischen oder physikalischen Eigenschaften des antihaemorrhagischen Faktors, wie Absorptionsspektrum, spez. Farbreaktionen usw. bekannt geworden. Die Angabe von *Doisy* und Mitarbeitern²⁾, sie hätten Vitamin K in kristallisierter Form isoliert, haben die Autoren selbst zurückgenommen.

Versuche zur Reindarstellung von Vitamin K wurden seinerzeit von einem von uns (*H. Dam*) begonnen. Jene Versuche fanden teils im Biochemischen Institut der Universität Kopenhagen und teils

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen von dem einen von uns (*P. Karrer*) am 26. Januar 1939 in der Chem. Gesellschaft in Basel.

²⁾ Science **88**, 243 (1938).