

Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung.

I. Mitteilung:

Die bei gewöhnlicher Temperatur abgeschiedenen Nickeleisenlegierungen

von

R. Kremann, C. Th. Suchy und R. Maas.

(Mit 6 Tafeln und 5 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

*Ausgeführt mit Hilfe einer Subvention aus dem Scholzlegat der Kaiserlichen
Akademie der Wissenschaften in Wien.*

Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1913.

Allgemeine theoretische Einleitung.

Die Abscheidung eines Metalles durch den elektrischen Strom aus der wässrigen Lösung eines seiner Salze erfolgt bekanntlich dann, wenn sein Kathodenpotential nur wenig über das Eigenpotential des Metalls gegen den Elektrolyten gesteigert wird. Dies ist unter Anwendung der üblichen Badspannungen meistens realisiert.

Für den Verlauf der elektrolytischen Metallabscheidung aus wässriger Lösung ist noch zu bedenken, daß als Kationen neben den Ionen der Metalle stets auch Wasserstoffionen vorhanden sind.

Ist der Lösungsdruck des Metalles P , der während der Elektrolyse an der Kathode herrschende osmotische Druck seiner Ionen p , die entsprechenden Werte für Wasserstoff P'

und p' und dessen Überspannung η_h , so ist, wenn die Kathode mit dem gedachten Metalle bedeckt ist, das für Wasserstoffentwicklung aus diesem Elektrolyten sich ergebende Potential ε_1 ,

$$\varepsilon_1 = \eta_h + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{P'}{p'} \quad \dots 1)$$

und das zur Metallabscheidung notwendige Potential

$$\varepsilon_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \quad \dots 2)$$

so lange $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$ ist, scheidet der Strom nur Metall ab, ist $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$ so erfolgen beide Vorgänge nebeneinander und wenn $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ ist, entwickelt der Strom aus einer Metallsalzlösung an der Kathode nur Wasserstoff. Stellen wir diese Überlegungen wie für Wasserstoff, für ein zweites in der Lösung befindliches Metall an:

Von vornherein werden wir sagen können, daß bei der Elektrolyse dasjenige Metall zuerst abgeschieden werden wird, für welches das Eigenpotential gegen die Metallsalzlösung niedriger ist, d. h. je elektronegativer es ist. So würde beispielsweise bei der Elektrolyse einer gemischten Zink-Kupfersulfatlösung zunächst Kupfer abgeschieden werden. Um beide Metalle gleichzeitig zur Abscheidung bringen zu können, müssen wir die Eigenpotentiale der beiden Metalle gegen die Lösung, die elektrolysiert werden soll, gleich machen. Das Potential eines Metalles ist nach Formel 2, da der Lösungsdruck P ein und desselben Metalles einen konstanten Wert aufweist, abhängig von dem osmotischen Druck, also der Konzentration der Ionen des Metalles in der Lösung. Machen wir bei einem edlen Metall, z. B. Kupfer, die Ionenkonzentration immer kleiner und kleiner, so rückt es in der Spannungsreihe immer mehr nach der elektropositiven Seite und nähert sich beispielsweise immer mehr dem Potentialsprung $Zn/ZnSO_4$.

Um die Konzentration der Ionen eines Metalles zu vermindern, ohne das Leitvermögen der Badflüssigkeit allzu stark herabzumindern und andererseits für rasche Nachlieferung der abgeschiedenen Ionen zu sorgen, bedienen wir uns des Zusatzes

von solchen Salzen, deren Ionen mit den betrachteten Metallionen komplexe Ionen bilden, die also die Konzentration der einfachen Ionen des Metallsalzes stark herabdrücken. Beispielsweise drückt bekanntermaßen ein Zusatz von Cyankalium das Potential Cu/CuSO_4 so stark herab, daß der ursprüngliche Potentialunterschied von Cu/CuSO_4 gegenüber Zn/ZnSO_4 von rund 1 Volt schließlich bis auf etwa 0·06 Volt herabgeht. Es bildet sich das komplexe Ion CuCy_2'' , das nur minimal nach $\text{CuCy}_2'' \rightleftharpoons \text{Cu}^{\cdot\cdot} + 2\text{Cy}'$ zerfallen ist. Auch Zink bildet bekanntlich Komplexe mit KCy , die aber nach $\text{ZnCy}_4'' \rightarrow \text{Zn}^{\cdot\cdot} + 4\text{Cy}'$ weitergehend zerfallen sein müssen. Denn es müssen in letzterem Falle mehr Zinkionen in Lösung sein als Kupferionen, weil das Zinkpotential in weit geringerem Maße nach links verschoben erscheint als das Kupferpotential, wodurch man eben den Potentialunterschied beider Metalle bis auf ein Minimum aufheben kann. Doch beherrscht die Formel 2) des Gleichgewichtspotentials nicht erschöpfend den Vorgang der Metallabscheidung. Es ist für die Abscheidung noch ein der Überspannung des Wassers analoges Moment zu berücksichtigen, so daß Formel 2) übergeht in:

$$\varepsilon_s = \eta_\mu + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \quad \dots 3) ^1$$

Hier ist η_μ in ähnlicher Weise wie η_h in Formel 1) sehr abhängig von der Stromdichte und Temperatur. Ferner kann η_μ durch fremde Metalle sehr stark verändert werden. Ist z. B. Zinksulfat in einer NiSO_4 -Lösung, so wirkt Ni sehr stark depolarisierend auf Zn. Es entsteht eine Nickelzinklegierung. An dieser ist aber η_{Ni} so groß, daß bei etwas höherer Stromdichte fast nur noch Zink abgeschieden wird.²

In diesem Moment müssen wir u. a. aber auch den Grund sehen, warum beispielsweise aus einer Lösung in der die

¹ Die Kenntnis dieser Formel und ihrer Anwendung verdanke ich der liebenswürdigen brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. Foerster, Dresden. Für diese und andere Mitteilungen, die mancherlei Korrektur meiner Ansichten herbeiführten, möchte ich Herrn Prof. Foerster auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank sagen.

R. Kremann.

² Cf. Treadwell, Z. d. Elch., 17, 883, 1911.

Ruhepotentiale von Zink und Kupfer nach dem oben erwähnten Prinzip praktisch gleich gemacht worden sind, kein Messing abgeschieden wird. Eine solche Messingabscheidung erfolgt aus einer Lösung in der die Ruhepotentiale von Kupfer und Zink um 0·4 Volt verschieden sind. Mit steigender Stromdichte vermindert sich dieser Unterschied und es tritt Messingabscheidung ein, sobald sie sich auf 0·2 Volt genähert haben.

Haben wir also die Aufgabe, zwei Metalle gleichzeitig mittels des elektrischen Stromes abzuschneiden, so haben wir

1. durch Wahl geeigneter, komplexionbildender Zusätze solche Bedingungen herzustellen, damit die Einzelpotentiale der beiden Metalle sich einander nähern. Für diese Überlegungen ist stillschweigend vorausgesetzt worden, daß die Metalle als solche, also in einem Krystallkonglomerat nebeneinander abgeschieden werden. Man muß jedoch für die elektrolytische Abscheidung zweier und mehrerer Metalle

2. in Betracht ziehen, daß die Metalle in Form einer Legierung (festen Lösung) oder einer Verbindung eine geringere Lösungstension (P in Formel 2, p. 1758) haben als in reinem Zustande, d. h. sie erscheinen edler, in der Spannungsreihe nach rechts verschoben. Es kann also das edlere Metall, welches mit dem unedleren eine Legierung zu bilden vermag, dessen elektrolytische Abscheidung erleichtern, indem es also auf diese depolarisierend wirkt. Beispiele für dieses Verhalten finden wir in der allbekannten Tatsache, daß es gelingt, unter Verwendung von Quecksilberkathoden Legierungen von Quecksilber mit den am äußersten linken Ende der Spannungsreihe stehenden Alkali- und Erdalkalimetallen abzuschneiden, ohne daß es anfänglich zur Abscheidung von Wasserstoff, der in der Spannungsreihe zwischen Eisen und Kupfer steht, kommt.

Hier bei Amalgambildung ist zu bedenken, daß die Bildung zunächst flüssiger und dann fester Lösungen dadurch erleichtert wird, daß die Diffusionsgeschwindigkeit abgeschiedener Metalle im bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Quecksilber eine größere ist, als in einem bei gewöhnlicher Temperatur festen Metall.

Aus den zahlreichen grundlegenden Untersuchungen von Tamman und seinen Mitarbeitern geht hervor, daß die meisten

Metalle feste Lösungen zu bilden imstande sind, d. h. es kommt dem in einem zweiten Metall in festem Zustand gelösten Metall ein osmotischer Druck zu, analog wie ein solcher in einer wässrigen Lösung herrscht. Die Geschwindigkeit, mit der sich derartige feste Metallösungen bilden, ist bei gewöhnlichen Temperaturen und Drucken nur klein und erfolgt aus den festen Einzelmetallen unter diesen Bedingungen selbst in feinverteiltem Zustande mit nur minimaler Geschwindigkeit.

Bei der elektrolytischen Abscheidung zweier Metalle jedoch, gewissermaßen im »Status nascendi«, scheint die Bildungsgeschwindigkeit der festen Lösungen eine größere zu sein, ganz ähnlich wie *ceteris paribus* die Reduktionskraft des entstehenden Wasserstoffes eine größere ist, wie die des molekularen Wasserstoffes, auch wenn man von dem sekundären Einfluß der Überspannung absieht.

Hält man nun an dieser Annahme fest, so ist leicht einzusehen, daß bei der Abscheidung von Metallegierungen, falls also dem Gleichgewicht Bildung fester Lösungen, beziehungsweise einer Verbindung entspricht, die gleichzeitige Abscheidung zweier Metalle durch den Strom in Form von festen Lösungen, beziehungsweise einer Verbindung theoretisch denkbar ist.

So entsteht nach Coehn¹ eine 2·1 bis 2·6% Mg enthaltende Nickelmagnesiumlegierung, wenn bei Gegenwart von Magnesiumsalzen aus einer Nickelsulfatlösung der Strom Nickel abscheidet, während ja reines Magnesium aus wässriger Lösung elektrolytisch nicht niedergeschlagen wird.

3. Außer diesen beiden Momenten, die für die gleichzeitige Abscheidung zweier Metalle von Bedeutung sind, ist noch eines zu bedenken. Einmal wird, wenn bei der Elektrolyse eines Gemisches der Salze zweier Metalle, besonders solcher, die in ihren Potentialen einander nahe stehen, nicht für stetige vollständige Durchmischung Sorge getragen wird, wie es bei der ruhenden Elektrolyse der Fall ist, sobald wie die Theorie es fordert, zunächst das edlere Metall an der Kathode niedergeschlagen ist, die Lösung in der unmittelbaren Nähe der Kathode an den Ionen des edleren Metalles verarmen und es

¹ Zeitschr. f. Elek., 8, 593, 1912; cf. Siemens Zeitschr. anorg. Chem., 14, 249.

kommt zur Abscheidung des zweiten Metalls, bis wieder genügende Ionen des edleren Metalles zugewandert sind. Hauptsächlich aber wird bei Metallen, deren Ruhepotentiale nicht allzunahe beieinander liegen, die gegenseitige Änderung von den Werten η_{μ} bei geeigneter Wahl der Stromdichte und Temperatur die elektrolytische Abscheidung von Legierungen erleichtern, beziehungsweise ermöglichen. Mit Einbeziehung der sub 2 genannten Bedingung ist die zuerst von Foerster¹ beobachtete Abscheidung von Eisen-Nickel- und Nickel-Kobaltlegierungen ein Beispiel für dieses Verhalten.

Während es den Bemühungen der Technik gelungen ist, Metallegierungen auf elektrolytischem Wege in ziemlich homogener Form in dünnen Schichten niederzuschlagen, ist die Abscheidung größerer Mengen bestimmt zusammengesetzter Legierungen aus gegebenen Lösungen sehr schwer tunlich. Sie kann offenbar nur dann eintreten, wenn das Abscheidungsverhältnis der Metalle dasselbe ist wie das Konzentrationsverhältnis der betreffenden Ionen in der Lösung. Diese Bedingung ist nur mit großer Mühe realisierbar.

Die elektrolytische Abscheidung von Legierungen ist für die Technik von hoher Bedeutung; unter anderem hat die elektrolytische Darstellung von Legierungen das Patent 377042 des Virginialaboratoriums 1907 und das englische Patent 19411 1906 von Cowper Cols zum Gegenstand. Baum (D. R. P. 201688, 1908) schlägt Platin-Nickellegierungen elektrolytisch nieder. Einen Umweg, die beiden Metalle Nickel und Kupfer in Form einer Legierung galvanisch zu gewinnen, schlägt das D. R. P. 185780, 1906 von Müller und Hille vor, indem die beiden Metalle in dünnen Schichten aufgeschlagen und durch Erhitzen auf Rotglut legiert werden. Nach dem englischen Patent O. Cowing werden die hauptsächlich aus Nickel und Kupfer bestehenden kanadensischen Nickelsteine in Form von Sulfat oder Chlorid in Lösung gebracht, mit metallischem Eisen das Kupfer gefällt und aus den entstehenden nickel- und eisenhaltigen Mutterlaugen elektrolytisch eine Eisen-Nickellösung

¹ Zeitschr. f. Elek., 4, 162 und 17, 1910; cf. Toepfer, *ibid.*, 6, 342, sowie Engemann, Dissertation Dresden 1911.

abgeschieden. Diese geht dann dem hüttenmännischen Betrieb zu. Gelänge es, direkt ein technisch reifes Nickeleisen zu erzielen, so läge die enorme technische Bedeutung eines solchen Verfahrens auf der Hand.

Diese Beispiele illustrieren genügend die Bedeutung der elektrolytischen Abscheidung von Legierungen für die Technik. Die theoretischen Schwierigkeiten, in größerem Maßstab, d. h. richtiger in erheblicher Dicke Legierungen in halbwegs homogener Form abzuscheiden, geht aus den Eingangsworten hervor. Eine Fülle von Momenten kann die Zusammensetzung und Struktur der kathodisch abgeschiedenen Produkte beeinflussen.

Es bietet sich nun die reizvolle Aufgabe, in einzelnen Fällen Zusammensetzung, Struktur und mechanische Eigenschaften, wie das elektromotorische Verhalten und andere Eigenschaften der kathodisch abgeschiedenen Legierungen in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen, wie Badzusammensetzung, Badspannung, beziehungsweise Stromdichte, Temperatur usw., zu untersuchen.

Es soll nun in einer Reihe von Mitteilungen über derartige Untersuchungen, die auszuführen nur mit Hilfe der dem einen von uns gütigst von der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien bewilligten Subvention aus den Mitteln des Scholzlegates möglich war, berichtet werden.

Die erste hier vorliegende Mitteilung bezieht sich auf die Untersuchung von unter verschiedenen Bedingungen bei Zimmertemperatur abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen.

Experimenteller Teil.

1. Versuche über die Herstellung von Nickel-Eisenlegierungen aus gemischten Ferri-Nickelsalzlösungen.

Nachdem bekanntermaßen Ferrisalzlösungen durch den elektrischen Strom zu Ferrosalzlösungen reduziert werden, ist die Abscheidung von metallischem Eisen aus Ferrisalzlösung nur in ganz untergeordnetem Maße, und zwar dies auf Kosten des durch den Strom zu Ferroion reduzierten Ferriions denk-

bar. Es war jedoch zu erwarten, daß aus gemischten Ferri-Nickelsalzlösungen die kathodische Metallabscheidung gesteigert würde, indem das sich abscheidende Nickel, das mit Eisen bekanntlich feste Lösungen bildet, auf die Eisenabscheidung depolarisierend wirkt, wie in der Einleitung sub 2 ausgeführt wurde.

Wir haben daher Versuche angestellt, einmal über die Menge der Eisenabscheidung bei der Elektrolyse von einer 0·5 molaren Ferrisulfatlösung unter bestimmten Bedingungen, zum zweiten den Versuch unter sonst gleichen Bedingungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nickelsulfat in der Lösung.

Die Versuchsanordnung war die folgende: Als Badgefäß diente ein rechtwinkelig-prismatischer Trog von 18 *cm* Länge, 8 *cm* Breite und 9 *cm* Höhe. Als Anode diente eine Kohlenelektrode, als Kathode eine graphitierte Eisenelektrode. Die Elektroden waren, um die Elektrodengase auffangen zu können, mit weiten Glasröhren überstülpt, deren Verjüngung in graduierte, mit Wasser gefüllte Röhren tauchten. Die kathodische Stromdichte d_k betrug stets 1 Ampere. In den Stromkreis war

Tabelle

Zusammensetzung der Lösung in Mol <i>i</i> -Liter		Abscheidung im Kupfer-voltameter	Durchgegangene Ampere-stunden	Menge der kathodischen Abscheidung	Die kathodische Abscheidung enthält laut Analyse		Reduzierte Menge Fe in Grammatomen	Abgeschiedener Wasserstoff 0°/760 <i>mm</i>
Ferriammon-sulfat	NiSO ₄				Gramm Fe	Gramm Ni		
0·45	0·6	1·861	1·569	0·200	0·105*	0·0922	0·0101	130 <i>cm</i>
0·5	0·0	4·584	3·87	0·107	0·107	—	0·0380	960 <i>cm</i>

* Die Analyse ergab 0·150 *g* Fe₂O₃, was 0·105 *g* Fe entspricht.

zur Bestimmung der durchgegangenen Strommenge ein Kupfer-voltmeter eingeschaltet. Die erhaltenen Versuchsergebnisse gibt die folgende Tabelle 1 wieder.

Man sieht aus diesen Versuchen, daß es gelingt, aus Ferrisalzlösung unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen geringe Mengen von Eisen, beziehungsweise eine Eisennickel-legierung abzuscheiden. Allein die Stromausbeute beträgt bei reinem Eisen nur 3·9%, wenn man annimmt, daß Fe^{+++} -Ionen direkt zur Abscheidung kommt. Nimmt man an, daß erst zu Ferroion reduziertes Ferriion zur Abscheidung kommt, vermindert sich die Ausbeute auf 2·6%. Die nutzlose Stromarbeit bezieht sich auf Reduktion anodisch oder durch Luftsauerstoff während des Versuches reoxydiertes Ferroion.

Beachtenswert ist, daß bei der Elektrolyse von $NiSO_4$ und ferroionhaltigen Lösungen die Stromausbeute der Metallabscheidung an der Kathode fast fünffach so groß ist, als bei Verwendung einer reinen Eisensalzlösung. Die oben ausgesprochene Vermutung, daß infolge der gegenseitigen depolarisierenden Wirkung bei der Abscheidung zweier Metalle, die

I.

Verbrauchte Amperestunden zur				Verbrauchte Amperestunden in % zur			
Reduktion von Fe^{+++} zu Fe^{++}	Wasserstoff- abscheidung	Metallabscheidung	nutzlos	Reduktion von Fe^{+++} zu Fe^{++}	Wasserstoff- abscheidung	Metallabscheidung	nutzlos
0·271	0·314	0·19 (0·24)**	0·794 (0·744)**	17·5	20·0	11·9 (15)**	50·7 (47·5)**
1·02	2·32	0·10 (0·15)**	0·43 (0·38)**	26·4	59·9	2·6 (3·9)**	11·1 (9·8)**

** Die in Klammer gesetzten Zahlen beziehen sich auf die Annahme, daß Fe direkt als dreiwertiges Eisen zur Abscheidung kommt, die übrigen auf die Annahme, daß erst das zu Fe^{++} reduzierte Fe^{+++} zur Abscheidung kommt.

festen Lösungen bilden, die Metallabscheidung begünstigt wird, erscheint also bestätigt. Hingegen nimmt der nutzlose Stromverbrauch gegenüber dem Versuch mit reinem Ferriammoniumsulfat ganz enorm zu. Diese Erscheinung wiederum möchten wir auf die bekannte Sauerstoff übertragende katalytische Wirkung des in der Lösung befindlichen Nickelsalzes zurückführen, das die anodische Oxydation und die Oxydation durch Luftsauerstoff des durch den Strom reduzierten Ferriions beträchtlich beschleunigt.

Über die beachtenswerte Tatsache, daß bei den Versuchen, die mit gemischten Ferri-Nickelsulfatlösungen angestellt wurden, zirka 3 Stunden nach dem Beginn des Versuches stets reproduzierbare periodische Stromschwankungsänderungen von 0·3 bis 0 Ampere eintraten, während bei den Versuchen, die Ferriammoniumsulfat allein, beziehungsweise (wie eigens ceteris paribus angestellte Versuche ergaben) Nickelsulfat allein enthielten, solche Erscheinungen niemals zu beobachten waren, haben wir bereits an anderer Stelle berichtet.¹ Wir können uns also in diesem Punkte ganz kurz fassen und auf die betreffende Abhandlung hinweisen.

Wenngleich die Versuche über die Elektrolyse von gleichzeitig Ferrisulfat und Nickelsulfat enthaltenden Lösungen theoretisch ein ganz interessantes Ergebnis gezeitigt haben, so kann ihnen ein praktisches Interesse zur Darstellung von Eisen-Nickellegierungen nicht zugesprochen werden.

Zu deren Herstellung verbleibt als einzig gangbarer Weg die Elektrolyse von Nickelsulfat-Ferrosalzlösung.

2. Die Abscheidung von Eisen-Nickellegierungen aus gemischten neutralen Nickelsulfat-Ferrosalzlösungen ohne Zusätze.

Die Versuchsanordnung war prinzipiell die gleiche, wie sie bereits auf p. 1763 ff. beschrieben wurde. Die übrigen Versuchsbedingungen gibt die folgende Tabelle II wieder.

¹ Vgl. Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften, März 1913.

Es kam uns darauf an, bei relativ niedrigen Stromdichten arbeitend, das Verhältnis von $\frac{\text{Ni}}{\text{Fe}}$ in den kathodisch abgeschiedenen Legierungen in Abhängigkeit von der Badzusammensetzung, d. h. das Verhältnis $\frac{\text{NiSO}_4}{\text{Fe}_2\text{SO}_4}$ in der Lösung kennen zu lernen.

Bekanntlich hat außer Foerster¹ H. W. Toepfer Nickel-Eisenlegierungen bereits erzeugt und für bestimmten Prozent-

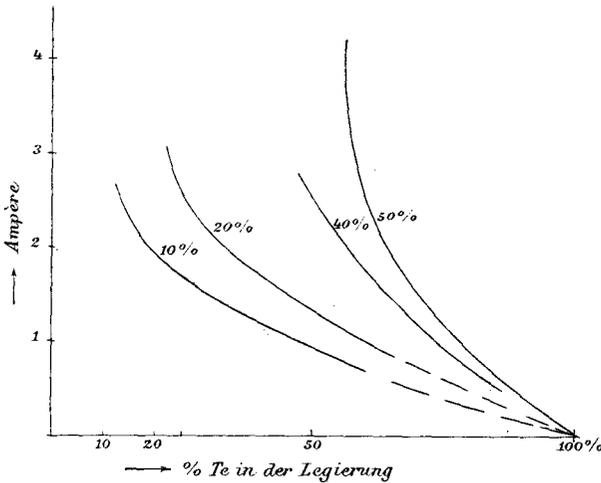


Fig. 1.

gehalt der Lösung an FeSO_4 die Abhängigkeit des Eisengehaltes der Legierung von der verwendeten Stromstärke mitgeteilt. Die von Toepfer beobachteten Versuchsdaten sind in nachstehender Fig. 1 ersichtlich. Man sieht aus den Toepferschen Kurven, daß sich um so mehr von Eisen, dem Metall mit der höheren Zersetzungsspannung, abscheidet, im Verhältnis zu Nickel, je geringer die Stromstärke, also auch die Badspannung ist. Es verlaufen die diesbezüglichen Kurven so, als ob sie sich alle bei 0 Ampere und 100% Fe treffen würden, als ob bei geringen Stromstärken von etwa $\frac{3}{10}$ Ampere und

¹ Dissertation Breslau, 1912.

Tabelle II.

Nr.	Bad-zusammen- setzung		Verhältnis von Fe_2SO_4 NiSO_4	Bemerkungen über die Anode	Bemerkungen über die Kathode	Menge des abgeschiedenen Cu im Cu-Voltmeter	Absolute Stromstärke	An der Kathode abgeschie- dene Menge	Zur Analyse eingewogen	Bei Analyse gefunden			Verhältnis $\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}}$ im Kathodenprodukt
	Fe_2SO_4 Mol l. Liter	NiSO_4 Mol l. Liter								Fe_2O_3	Fe	Ni	
6	0.688	0.10	0.146	Eisenanode	Platin	2.86 g Cu 2.424 A. St.	$\frac{3}{10}$ A.	2.53 g Ab- scheidung in einer Platte	0.252 g	a) 0.335 b) 0.334	0.2345	0.017	0.073
11	0.611	0.20	0.327	Eisenanode, Abnahme derselben 2.20 g	$\frac{1}{2}$ Kohle $\frac{1}{2}$ Eisen	2.23945 g Cu	$\frac{3}{10}$ A.	2.0675 g blättrige Ab- scheidung	0.200	0.255	0.1785	0.021	0.118
7	0.503	0.34	0.676	Eisenanode, Abnahme während des Ver- suches 9.950 g	Kohle	8.922 g Cu = 7.566 A. St.	$\frac{3}{10}$ A.	7.9 g in Form einer Platte	0.411	0.443	0.3601	0.0505	0.140

17	0·503	0·34	0·676	Eisenanode, Abnahme 5·602 g	Kohle	6·177 g Cu	1/10 A.	4·7705 g	0·500	0·627	0·4389	0·0615	0·142
14	0·503	0·34	0·676	Nickel- anode	Kohle	nicht gewogen	3/10 A.	nicht gewogen	1·1757	0·1945	0·1229	0·0515	0·396
8	0·503	0·34	0·676	Eisenanode, Abnahme 5·7325 g Fe	graphit. Eisen	6·699 g Cu	3/10 A.	6·635 g teils a) in Platten, 2·1925 g, teils b) baumartige Gebilde	a) 0·524 b) 0·610	0·631 0·079	0·4417 0·0553	0·080 0·0055	0·181 0·0995
9	0·458	0·40	0·873	Anode Fe, Abnahme 2·2325 g	graphit. Eisen	3·394 g Cu	3/10 A.	1·9685 g Ab- scheidung blättrig	0·2515	0·3045	0·213	0·0375	0·176
10*	0·458	0·40	0·873	Anode Fe, Abnahme 5·9805 g	1/2 Kohle 1/2 Eisen	6·666 g Cu	3/10 A.	5·651 g, auf Kohle haftend, auf Fe blättrig	0·3762	0·436	0·3052	0·071	0·23

*) Zur Analyse kam das auf Kohle niedergeschlagene Material, mit 10 Ko bezeichnet, während das auf Eisen niedergeschlagene Material als 10 E bezeichnet wurde.

nicht zu hohem Nickelgehalt der Lösung praktisch reines Eisen abgeschieden würde. Unsere Versuche, wie sie in

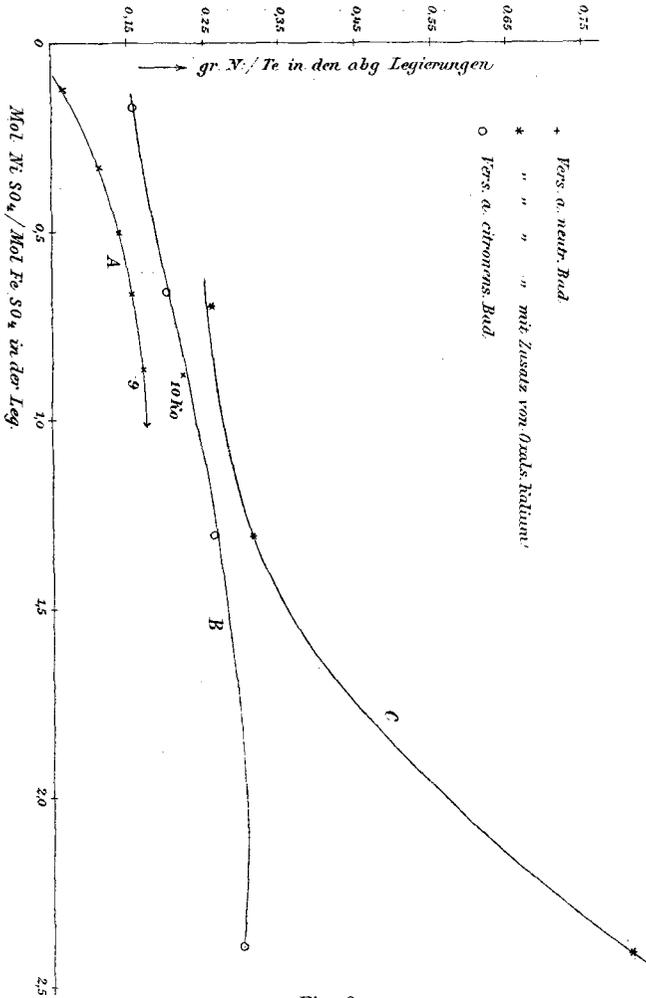


Fig. 2.

Tabelle II niedergelegt sind, und die mit einer absoluten Stromstärke von 0.3 Ampere,¹ bestätigten Danneil's² ausgesprochene

¹ Die eine Kathodenfläche betrug 0.33 dm², so daß die Stromdichte 1 Ampere (und bei Versuch 17 0.33 Ampere dm²) betrug.

² Zeitschr. f. Elek., 6, 342.

Vermutung, daß die Toepfer'schen Kurven, wenn sie überhaupt richtig sind, einen Wendepunkt zeigen müssen. Ich lasse nun unsere mit neutralen Ferro-Nickelsulfatbädern angestellten Versuche in tabellarischer Wiedergabe folgen (Tabelle II).

Bemerkt soll nur noch werden, daß die Kathode nur einseitig der Stromrichtung zugekehrt in Verwendung kam, indem die Rückseite der Kathode mit Paraffin an die Wand des Elektrolysentroges gekittet war. Die Kathoden bestanden meistens aus Kohle, seltener aus Eisen; die Anode stets aus Eisen. Das Verhältnis $\frac{\text{NiSO Mol. } i. L}{\text{FeSO Mol. } i. L}$ im Elektrolyten variierte zwischen 0.146 bis 0.873. Die absolute Stromstärke betrug meist $\frac{9}{10}$ Ampere und entsprach einer kathodischen Stromdichte von 1 Ampere. Stromquelle war eine Akkumulatoren-batterie von 12 Volt Klemmenspannung.

Man sieht aus diesen Versuchen folgendes:

1. Es werden Nickel-Eisenlegierungen abgeschieden, in denen das Verhältnis $\frac{\text{Ni}}{\text{Fe}}$ stets beträchtlich kleiner ist als in der Badflüssigkeit. Die Kurve *A* in Fig. 2 gibt eine graphische Darstellung dieser Verhältnisse. Bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen steigt das Verhältnis $\frac{\text{Ni}}{\text{Fe}}$ in der Legierung mit steigendem Verhältnis $\frac{\text{NiSO}_4 \cdot \text{Mol. } i. L}{\text{FeSO}_4 \cdot \text{Mol. } i. L}$ in der Badflüssigkeit allmählich an.

Die Zusammensetzung der Legierung ist auch abhängig von der Form der kathodischen Abscheidung. Man sieht dies beim Vergleich der Versuche 8, 7 und 17. Während bei normaler Abscheidung in Platten bei dieser Versuchsbedingung das Verhältnis $\frac{\text{Ni}}{\text{Fe}}$ in der Legierung 0.14 beträgt (Versuch 7 und 17), sieht man bei Versuch 8, wo neben plattenförmiger Abscheidung baumartige Gebilde zur Abscheidung gelangen, daß letztere nickelärmer sind als die plattenförmig abgeschiedenen Stellen. Der Mittelwert bei der Analyse führt dann zum

Normalwert $\left(\frac{0 \cdot 181 + 0 \cdot 995}{2} = 0 \cdot 137 \right)$. Der Grund, daß bei

diesen Versuchen die Abscheidungsform eine andere war, liegt jedenfalls darin, daß als Kathodenmaterial graphitisiertes Eisen verwendet wurde. Daß die Wahl des Kathodenmaterials auf die Art der Abscheidung von Einfluß ist sowie auch auf die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierung, werden wir noch später sehen. Auch beim Vergleich von Versuch 9 und 10 sieht man deutlich, daß die Abscheidung auf Kohle einem nickelreicheren Material entspricht als die Abscheidung auf Eisen.

2. Die anodische Stromausbeute bei Verwendung einer Eisenanode ist eine recht befriedigende. (Bei einer kombinierten Eisen-Nickelelektrode geht vornehmlich Eisen in Lösung.)

3. Die kathodischen Stromausbeuten lassen gleichfalls nichts zu wünschen übrig.

4. Auffallend ist der bereits sub 1 erwähnte Einfluß des Kathodenmaterials. Während man bei Anwendung von den oben erwähnten Stromdichten auf Kohle schöne Überzüge einer homogenen Legierung erhält, die auf der Kohle glatt und fest haften, ist auf Eisen bei gleichen Versuchsbedingungen der Niederschlag unregelmäßig und blätterig. (Wie wir nun im folgenden ausführen werden, muß man, um auch auf Eisen glatte, halbwegs haftende Überzüge zu erzielen, die Stromdichte mindestens auf ein Drittel vermindern.)

5. Auf die Zusammensetzung der kathodisch abgeschiedenen Legierungen übt die Änderung der Stromdichte innerhalb geringer Intervalle kaum einen Einfluß aus (vgl. Versuch 7 und 17).

6. Verwendet man statt der Eisenanode, die den Badgehalt an Eisen zunächst praktisch konstant hält, beziehungsweise bei längerer Dauer steigert, eine Nickelanode, bei der das Gegenteil der Fall ist, erscheint die abgeschiedene Legierung nickelreicher (Versuch 14). Es spricht also die Zusammen-

¹ dessen Menge infolge ihrer Kleinheit in den Analysenresultaten nicht zum Ausdruck kommt.

Tabelle III.

Nr.	Bad-zusammen- setzung		Verhältnis von Fe_2SO_4 - NiSO_4	Abnahme der Fe-Anode	Bemerkungen über die Kathode	Menge des abgesehenen Cu im Cu-Voltmeter	Absolute Stromstärke	An der Kathode abgesehie- dene Menge	Zur Analyse eingewogen	Bei Analyse gefunden			Verhältnis $\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}}$ im Kathodenprodukt
	Fe_2SO_4 Mol. l. Liter	NiSO_4 Mol. l. Liter								Fe_2O_3	Fe	Ni	
15OK	0.503	0.340	0.676	6.9027	Fe	8.6995g Cu $\frac{3}{10}$ A.	$\frac{3}{10}$ A.	6.3g	0.5667	0.6405	0.484	0.118	0.263
14OK	0.360	0.473	1.31	6.401	$\frac{1}{2}$ Kohle $\frac{1}{2}$ Fe	7.292g Cu $\frac{3}{10}$ A.	$\frac{3}{10}$ A.	5.2-6g	0.562	0.6130	0.4291	0.1325	0.310
16OK	0.272	0.660	2.43	7.550	Fe	7.887g Cu $\frac{3}{10}$ A.	$\frac{3}{10}$ A.	pulverige Ab- scheidung	0.7586	0.885	0.4107	0.3483	0.847

setzung des kathodischen Niederschlages auf Konzentrationsänderungen im Bad sehr stark an.

7. Die abgeschiedenen Legierungen zeigen infolge geringer Mengen ausgeschiedenen Wasserstoffes¹ die für bei gewöhnlicher Temperatur galvanisch abgeschiedenes reines Eisen bekannte Wasserstoffsprödigkeit.

3. Der Einfluß konstanten Zusatzes von Kaliumoxalat.

Es wurden zu den Versuchen Lösungen verwendet, die neben Ferro- und Nickelsulfat in bestimmtem Verhältnis so viel Kaliumoxalat enthielten, so daß die Lösungen in bezug auf letztgenanntes Salz 0·0421 molar waren. Folgende Tabelle III gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Man sieht aus den Versuchen, daß der Zusatz von Kaliumoxalat *ceteris paribus* das Verhältnis von Nickel zu Eisen in dem kathodisch abgeschiedenen Material zugunsten von Nickel verschiebt. Man sieht das ganz deutlich aus der Kurve C der Fig. 2, die durch Verbindung der aus dieser Tabelle entnommenen Punkte erhalten wurde. Diese Erscheinung ist auffällig, indem die komplexen Ionen des Nickels mit C_2O_4'' nach Messungen von J. Früh stärker komplex sind, als die des Eisens mit C_2O_4'' .

4. Versuche für Herstellung dünner Nickel-Eisenüberzüge aus Eisenblechen.

Weitere Versuche erstreckten sich darauf, Eisenbleche mit festhaftenden Überzügen von Eisen-Nickellegierungen zu überziehen. Unter den von uns früher eingehaltenen Bedingungen hatten wir die Beobachtung gemacht, daß sich während der Elektrolyse ein graugrüner Schlamm in der Nähe der Kathode bildete, der zum Teil die Ursache der Brüchigkeit des Kathoden-niederschlags war, wenn man versuchte, denselben in größerer Dicke herzustellen. Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

Eingewogen	Fe ₂ O ₃	Fe	Ni	OH	Molekulares Ver- hältnis Ni : Fe : OH
0·0561	0·290	0·0203	0·010	0·0258	1 : 2·1 : 8·9

Ungefähr läßt sich aus der annähernden empirischen Formel $\text{NiFe}_2(\text{OH})_9 = \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die Zusammensetzung des vorerwähnten grauen Schlammes ersehen, wobei wir natürlich nicht behaupten möchten, daß sich eine chemische Verbindung obiger Zusammensetzung gebildet hat, sondern daß es sich wahrscheinlich um ein wasserhaltiges Gemisch der Hydroxyde von Nickel und von zwei- und dreiwertigem Eisen handelt. Da sich dieser Schlamm aber meist erst nach einiger Zeit der Elektrolyse bildet, kommt für die Versuche, dünne, haftende Nickel-Eisenlegierungen auf Eisenblech herzustellen, diese unangenehme Begleiterscheinung weniger in Betracht.

Hingegen war es nach früher Gesagtem notwendig, niedrigere Stromdichten einzuhalten. Ferner empfahl es sich außerdem, die Eisenkathoden vorher galvanisch mit dünnen Kupferhäutchen zu überziehen. Während früher der Abstand zwischen Kathode und Anode zirka 16 *cm* betrug, war er bei diesen Versuchen meist nur 8 *cm*.

Die im nachfolgenden angeführte Tabelle IV gibt die Bedingungen der Versuche wieder, die angestellt wurden, um auf Eisenplatten festhaftende Überzüge von Nickel-Eisenlegierungen herzustellen.

Wie man aus den Versuchen der Tabelle IV sieht, gelingt es in vereinzelt Fällen, Eisenbleche galvanisch mit Nickel-Eisenlegierungen zu überziehen, und zwar wirkt eine Verkupferung oder Verzinnung für die Haftung der galvanischen Nickel-Eisenüberzüge einer Eisenplatte besser als eine Verzinkung. Die zwecks Luftabschlusses versuchte Übersichtung der Badflüssigkeit mit Öl hat uns keine besonderen Vorteile gebracht.

Doch ist die Haftbarkeit nur ein schwer reproduzierbares Resultat und von Zufälligkeiten abhängig, deren Zusammen-

Tabelle IV.

Verschiedene Versuche, betreffend die Haftung der Nickel-Eisenüberzüge.
 Zusammensetzung des Bades: 0·503 Mol FeSO₄, 0·34 Mol NiSO₄ im Liter.

Nr.	Bemerkung über die Versuchsanordnung	Anode	Kathode	Stromstärke	Zur Analyse eingewogen von der Vorderseite der Abscheidung in Gramm	FeO	Fe	Ni	Ni/Fe	Bemerkung
M ₁	Kathode gegen die Anode um deren Länge parallel verschoben, so daß die Kathode ganz unten im Bad, die Anode oben im Bad sich befindet Anode Kathode (etwa vorstehende Anordnung)	Eisenblech im Diaphragma	verkupfertes Eisenblech $\frac{1}{2} \text{ cm}^2$	1·10 A.						Die Abscheidung ist so festhaftend, daß die Analyse unmöglich

M_2	Anode und Kathode gleicher Größe gegenüberstehend	Eisenblech im Diaphragma	verkupfertes Eisenblech $1 \cdot 2 \text{ cm}^2$	$I_{10} \text{ A.}$	0·0893	0·1165	0·08155	0·0078	0·0098	Abscheidung in Platten, welche beim Herausnehmen knistern
M_3	Anode und Kathode gleicher Größe gegenüberstehend, mit Ölüberschichtung	Eisenblech im Diaphragma	verzinktes Eisenblech $1 \frac{1}{2} \text{ cm}^2$	$I_{10} \text{ A.}$	0·1038	0·1290	0·0903	0·0135	0·149	blättrige Abscheidung
M_4	Wie Versuch 2, ohne Ölüberschichtung	Eisenblech im Diaphragma	verzinntes Eisenblech $1 \frac{1}{2} \text{ cm}^2$	$I_{20} \text{ A.}$	0·1763	0·2197	0·1538	0·023	0·149	ablösbare Platten
M_6	Wie Versuch 4	Eisenblech im Diaphragma	verzinntes Eisenblech 1 cm^2	$I_{10} \text{ A.}$	Festhaftende biegsame Platte, Analyse daher nicht ausgeführt					

hang mit der Erscheinung bisher noch nicht erkannt werden konnte. Auch ist die Haftbarkeit, wenn sie beobachtet wurde, keine solche, daß sie stärkeren und länger dauernden Beanspruchungen Stand hielte, so daß diesen Versuchen eine allgemeine Bedeutung nicht zukommt.

Im allgemeinen sieht man, daß die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierungen mit den früher mitgeteilten Versuchen (cf. Tabelle II, Versuch 7 und 17, dem gleiche Badzeit entspricht) übereinstimmt. Beachtenswert ist hierbei, daß ein Unterschied gegen früher darin gelegen war, daß die Kathode beiderseitig beansprucht wurde, die Stromdichte also geringer ist.

Eigens zu dem Zweck, den Unterschied der Zusammensetzung der Vor- und Rückseite der kathodisch abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen kennen zu lernen, angestellte Versuche, die in Tabelle V mitgeteilt sind, ergaben, daß an der Rückseite der Kathode das Material stets nickelreicher ist, als an der Vorderseite. Dies erklärt sich damit, daß die Zuwanderung der Eisenionen an der der Stromrichtung abgekehrten Rückseite eine relativ geringere ist.

Läßt man die Kathode in der Stromrichtung rotieren, so erhält man auf beiden Seiten konform einen ungleichmäßigen Überzug, der deutlich das Auftreffen und die Verteilung der Stromlinien wiedergibt. Fig. 17 auf Taf. III gibt die eine Seite der so mit NiFe-Legierung überzogenen Kathode in natürlicher Größe wieder. Von beiden Rändern her verjüngt sich die überzogene Stelle nach der Mitte, so daß oben und unten halbmondförmige Stellen der unüberzogenen Cu-Grundfläche hervorsehen. Im Überzug wechseln graue (Fe-reichere) und silberweiße Streifen (Ni-reichere) ab, nur auf der linken Seite herrscht der graue gleichmäßige (Fe-reichere) Teil vor.

Die letzteren Versuche ergeben, daß man trotz ziemlich übereinstimmender Versuchsbedingungen ziemlich schwer zu identisch zusammengesetzten Nickel-Eisenlegierungen gelangt. Macht schon dieser Umstand die praktische Benutzbarkeit solcher Legierungen zweifelhaft, so sind noch weitere Momente zu beachten.

Tabelle V.

Versuche, betreffend den Unterschied der Zusammensetzung der Vorder- und Rückseite der kathodischen Abscheidung bei Anwendung ruhender sowie rotierender Kathode.

Anode: Eisen $1\frac{1}{2}$ dm².

Kathode: verkupfertes Eisen $1\frac{1}{2}$ dm².

Badzusammensetzung wie bei Tabelle IV.

	Stromstärke	Probenahme von der	Eingewogen	Gefunden			Ni Verhältnis Fe in der Legierung
				Fe ₂ O ₃	Fe	Ni	
Ruhende, beiderseitig beanspruchte Kathode	$\frac{2}{10}$ A.	Vorder- seite	0·1668	0·1968	0·1377	0·029	0·220
	$\frac{2}{10}$ A.	Rück- seite	0·0617	0·0819	0·05734	0·0145	0·253
	$1\frac{5}{10}$ A.	Vorder- seite	0·178	0·1416	0·0992	0·0181	0·183
	$1\frac{5}{10}$ A.	Rück- seite	0·0482	0·0505	0·03535	0·0132	0·373
Rotierende Kathode	$1\frac{5}{10}$ A.	—	0·0303	0·0422	0·0295	0·0007	0·237

1. Macht die erwähnte Schlamm- bildung in neutraler Lösung Schwierigkeiten, die Legierungen in größerem Maßstab herzustellen.

2. Macht der Wasserstoffgehalt diese Legierungen brüchig und spröde.

3. Bei Anwendung dünner Überzüge ist die verschiedene Ausdehnung von Seele und Überzug ein Grund, daß die Überzüge nur in seltenen Fällen festhaften.

5. Versuche in schwefelsaurer Lösung.

Um die Schlamm- bildung zu vermeiden, haben wir Versuche darüber angestellt, wie Zusätze von Schwefelsäure auf die Abscheidung von Nickel-Eisenlegierungen wirken. Bei schwächeren

Schwefelsäurekonzentrationen ist die Schlamm- bildung nicht vollständig zu vermeiden. Bei stärkerer Konzentration nimmt die Stromausbeute an der Kathode stark ab, so daß bei einer 0·2n. Schwefelsäure die Metallabscheidung überhaupt aufhört. Beachtenswert ist bei diesen Versuchen, die aus nachfolgender Tabelle VI ersichtliche und in Fig. 3 graphisch veranschaulichte Tatsache, daß mit steigendem Schwefelsäuregehalt der Nickelgehalt der Legierung zuerst zu-, dann aber wieder abnimmt, um unter den Wert zu sinken, der der Abscheidung aus der neutralen Lösung entspricht.

Tabelle VI.

Lösungen mit konstantem Gehalt an $\frac{\text{NiSO}_4}{\text{FeSO}_4} = \frac{0\cdot34}{0\cdot503} = 0\cdot674$ und
 variierender Schwefelsäurekonzentration.

Stromdichte: $\frac{1}{10}$ Ampere.

Kathode: verkupfertes Eisen.

Anode: Fe.

Normalität der H_2SO_4	ein- gewogen	Fe_2O_3	Fe	Ni	$\frac{\text{Ni}}{\text{Fe}}$
0·000	laut Versuch 7 und 17 der Tabelle II =				0·140
0·014	0·107	0·127	0·0888	0·018	0·205
0·020	0·1053	0·1356	0·0949	0·015	0·158
0·041	0·1523	0·2035	0·1426	0·011	0·077
0·200	Keine Abscheidung an der Kathode, sondern nur Gas- entwicklung				

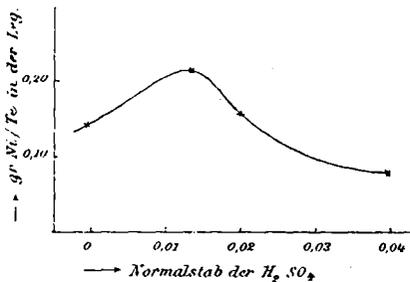


Fig. 3.

6. Versuche in zitronensaurer Lösung.

Im nachfolgenden haben wir nun versucht, Eisen-Nickellegierungen aus vorgenannten Salzlösungen unter gleichzeitigem Zusatz von Zitronensäure herzustellen. Dieser Zusatz sollte in zweierlei Richtungen wirken: 1. wie Schwefelsäure die erwähnte Schlammbildung zu verhindern, 2. die Eisen-Nickellegierungen kohlenstoffhaltig darzustellen, da es ja bekannt ist, daß das galvanisch aus Zitronensäure-Eisensalzlösungen ausgeschiedene Eisen kohlenstoffhaltig ist.

Es erhebt sich hierbei die Frage, in welcher Form der Kohlenstoff in den genannten elektrolytisch abgeschiedenen Legierungen enthalten ist, ob nur als solcher eingebettet in Form von Temperakohle oder in Form von Mischkrystallen als eine Martensitart (beziehungsweise als Zementit). Bevor wir auf diese nur metallographisch zu lösende Frage übergehen, seien zunächst die analytischen Daten über die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen kathodischen Abscheidungen mitgeteilt. Für die Wahl der Versuchsbedingungen waren vor allem folgende Momente zunächst von Bedeutung:

1. Wie bei annähernd konstant erhaltenem Zitronensäuregehalt des Bades das Verhältnis $\frac{\text{Ni}}{\text{Fe}}$ im Bad zu dem in den kathodisch abgeschiedenen Legierungen variiert.

2. Wie groß der Kohlenstoffgehalt der abgeschiedenen Legierung überhaupt ist und wie er vom Verhältnis $\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}}$ im Bad einerseits, dem Zitronensäuregehalt im Bad andererseits abhängt.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie in allen übrigen Fällen, weshalb wir die Versuchsdaten ohne weitere Bemerkungen in Tabelle VII folgen lasse.

Bemerken möchten wir nur das eine: Nach den früheren Beobachtungen erwies sich Kohle als besonders geeignet, Eisen-Nickellegierungen in kompakter Form niederzuschlagen. Ich wählte deshalb Kohle als Kathodenmaterial. Die Niederschläge waren in Form von zirka 2 mm dicken Platten erhalten,

Tabelle

Stromstärke 0·3 Ampere. Stromdichte 0·1 Ampere.

Nr.	Mol Fe_2SO_4 im Liter	Mol NiSO_4 im Liter	NiSO_4 Mol im Liter	Fe_2SO_4 Mol im Liter	Zitronensäuretiter von 10 cm^3 Badflüssigkeit zu Anfang und nach je 24 Stunden in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung							Zur Analyse eingewogen	Fe_2O_3
					0	24	48	72	96	120	144		
					Stunden								
<i>e</i>	0·746	—	—	—	12·2	4·3	1·5 ¹	4·1	1·0 ²	12·9	—	—	—
<i>g</i>	0·668	0·125	0·187	—	11·2	4·3	1·2	0·8 ²	10·3	—	—	0·523	0·638
<i>a</i>	0·503	0·340	0·676	—	10·2	2·1	0·7 ²	11·8	3·2	2·3	—	0·382	0·440
<i>b</i>	0·503	0·340	0·676	—	19·1	5·6	3·5	1·7 ²	11·4	6·8	—	0·5013	0·615
<i>d</i>	0·360	0·473	1·31	—	11·2	4·7	3·9	1·5 ²	5·3	2·4	1·3	0·385	0·4294
<i>c</i>	0·272	0·667	2·43	—	12·2	4·6	3·8	1·4 ¹	6·2	3·2	1·7	0·8822	0·9596

¹ Zusatz von 2·5 g Zitronensäure zu dem 800 cm^3 betragenden Bade.

und zur Analyse nur obere Teile der Platte verwendet worden, so daß irgend eine Beeinflussung der Analysenresultate durch das Kathodenmaterial ausgeschlossen erscheint.

Aus diesen Versuchen gehen die folgenden bemerkenswerten Tatsachen hervor:

1. Die Zitronensäure wird während der Elektrolyse ziemlich verbraucht, d. h. zersetzt, was man an der Abnahme des Säuretitors sieht. Wir haben bei den verschiedenen Versuchen durch Zusätze von Zitronensäure in geeigneter Menge und entsprechenden Zeiten uns bemüht, bei den verschiedenen Versuchen ziemlich gleiche Bedingungen in bezug auf den Säuretiter zu schaffen. Ausgenommen scheint hiervon Versuch *b*, bei dem wir vergleichsweise einen erhöhten Zitronensäuregehalt von vornherein beabsichtigten.

VII.

Anode: Eisen. Kathode: Kohle.

Fe	Ni	Ni Verhältnis Fe	Zur C-Bestimmung eingewogen	Gefundene CO ₂	C	Zusammensetzung der Lösung in Prozenten			Summe
						Fe	Ni	C	
—	—	—	0·4375 0·7245	0·0101 0·0169	0·0031 0·0051	—	—	0·69 0·71	—
0·446	0·072	0·161	a) 0·3093 b) 0·521	0·0079 0·0122	0·0024 0·0037	85·3	13·8	0·76 0·71	99·9 99·8
0·308	0·070	0·227	0·5855	0·0149	0·0045	80·6	18·3	0·77	99·7
0·430	0·065	0·158	a) 0·747 b) 0·663	0·0224 0·0238	0·0068 0·0072	85·8	11·0	0·91 1·09	99·7 99·9
0·3005	0·081	0·27	0·5865	0·0155	0·0047	77·9	21·0	0·80	99·7
0·6714	0·2045	0·306	a) 0·7955 b) 0·6695	0·0130 0·0111	0·0040 0·0034	76·1	23·2	0·50 0·48	99·8

² Zusatz von 5·0 g Zitronensäure zu dem 800 cm³ betragenden Bade.

2. Mit der Abnahme des Zitronensäuretitors während der Elektrolyse geht Hand in Hand die Tatsache, daß die abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen kohlenstoffhaltig sind. Der Kohlenstoffgehalt schwankt bei unseren Versuchen zwischen 0·5 bis 1·1 %.

3. Bei Vergleich von Versuch *a* und *b* sieht man, daß ceteris paribus Erhöhung des Zitronensäuregehaltes des Bades eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes der Legierung bewirkt. Bei annähernder Verdoppelung des Zitronensäuregehaltes des Bades steigt der Kohlenstoffgehalt der Legierung von 0·77 auf 1·0 % i. M.

4. Vergleicht man den Kohlenstoffgehalt mit dem Verhältnis $\frac{Fe}{Ni}$ im Bade, beziehungsweise in der abgeschiedenen

Legierung, so ist eine Regelmäßigkeit nicht zu verkennen. Mit steigendem Nickelgehalt des Bades scheint der Kohlenstoffgehalt zunächst zu steigen und dann später wieder zu fallen.

Mit einer gewissen Reserve und unter der vorläufigen Annahme, daß Kohlenstoff in den abgeschiedenen Legierungen in Form fester Lösungen vorläge, ließe sich dies Verhalten auf folgende Weise deuten: Nehmen wir an, der Kohlenstoff befände sich im Zustande fester Lösung in den Legierungen. Bei den beobachteten Kohlenstoffgehalten befinden wir uns meist im Martensitfeld des Kohlenstoff-Eisendiagrammes. Nickel, das sowohl mit dem γ - wie mit dem α -Eisen in allen Verhältnissen Mischkristalle zu bilden vermag, vergrößert das Martensitfeld, d. h. befördert die Aufnahme von Kohlenstoff. So würde also anfänglich steigender Nickelgehalt der Legierung die erhöhte Aufnahmefähigkeit für Kohlenstoff erklären. Über die endgültige Entscheidung, in welcher Form der Kohlenstoff in den abgeschiedenen Legierungen enthalten ist, wird im nächsten, die metallographischen Untersuchungen der kathodisch abgeschiedenen Produkte behandelnden Abschnitt berichtet werden.

5. Vergleicht man schließlich bei gleichem Zitronensäuregehalt die Änderung des Verhältnisses $\frac{\text{Ni}}{\text{Fe}}$ im Bade zu dem in den Legierungen mit den in neutralen Bädern (cf. voriger Abschnitt), beziehungsweise solchen mit gleichzeitigem Zusatz von Kaliumoxalat, so sieht man aus der in Fig. 2 gegebenen graphischen Darstellung, Kurve B, daß Zitronensäure ähnlich wie Zusatz von Kaliumoxalat den *ceteris paribus* Nickelgehalt der abgeschiedenen Legierungen steigert. Dies geschieht aber nicht in so erheblichem Maße wie bei Kaliumoxalatzusatz. Möglicherweise wirkt die Acidität in entgegengesetztem Sinne, indem sie Eisen anreichert, ähnlich wie wir es ja bei den Versuchen in schwefelsaurer Lösung gesehen haben. Hierfür spricht auch der Umstand, daß in einem Bade mittlerer Zusammensetzung (vgl. Versuch *a* und *b* der Tabelle VII) Steigen des Zitronensäuregehaltes, also der Acidität, den Nickelgehalt der Lösung herabsetzt. Auch in zitronensauren Bädern beobachteten wir, daß es nur mit Kohle als Kathode gelingt, halbwegs dickere Platten zu erzeugen, während auf verzinnem Eisenblech nur dünnere

Die Struktur entspricht annähernd den Nickel-Eisenlegierungen mit höherem Nickelgehalt (zirka 25% Ni; cf. Guertler und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 45, Taf. III, Fig. 2).

Abgesehen davon, daß in zitronensaurem Bade der Nickelgehalt stets ein größerer ist, scheint in dünnen Schichten der Nickelgehalt besonders groß zu sein. Wir haben schon eingangs erwähnt, daß, während die Analyse an verschiedenen Stellen des Materials ziemlich oft übereinstimmende Werte zeigte,¹ doch innerhalb des Materials verschiedene Zusammensetzung vorkommen kann.² Ein solches Verhalten zeigt sich beim Vergleich von Stück *g* und *d*. Ersteres enthält 13% Nickel, letzteres 21% Nickel nach der Analyse des Gesamtstückes. Es erinnert aber *g* mehr an die Struktur von 25prozentigem Nickel-Eisen (cf. Guertler und Tammann, Fig. 2) und *d* an das 10prozentige Nickeleisen (cf. Guertler und Tammann, Fig. 1).

Alle diese Strukturbilder entsprechen Schlifflen, die senkrecht auf die Stromrichtung ausgeführt wurden. Wir haben aber, da uns makroskopisch die blätterige Struktur der abgeschiedenen Materiale auffiel, auch in der hierzu senkrechten Richtung, also in der Richtung des Stromes, Schlifflinge hergestellt. Diese mit »Querschnitt« bezeichneten Schlifflinge wurden mit alkoholischer Salpetersäure geätzt und zeigen deutlich die lamellare Struktur der abgeschiedenen Legierungen (cf. Querschnitte *b* und *c*, Fig. 25 und 27, Taf. V). Weniger deutlich kommt diese Struktur beim Ätzen mit Jodtinktur (Querschnitt *c*, Fig. 29, Taf. V) zum Vorschein. Wir sehen also aus unseren Bildern, daß in den angegebenen Bedingungen abgeschiedene Eisen-Nickellegierungen aus einer Reihe von verschieden zusammengesetzten dünnen Schichten

¹ Dies bezieht sich nur auf in gleichmäßigen Platten abgeschiedenes Material! Denn andererseits zeigt beispielsweise Versuch 8 der Tabelle II, daß bei ein und demselben Versuch, bei dem mit plattenförmigem Material baumförmig warzige Abscheidungen erzielt wurden, erstere Ni-reich, letztere Ni-ärmer ist. Der Mittelwert der Analyse beider Materiale gibt dann erst für die Gesamtabscheidung den Nickelgehalt, der bei normaler Abscheidung unter den betreffenden Versuchsbedingungen zu erwarten ist.

² Zum gleichen Resultat kommt Engemann. Diss. p. 77 ff.

zusammengesetzt sind, die (cf. nächsten Abschnitt) keinen wesentlichen Härteunterschied zeigen (Fig. 16, Taf. III). Diese Anordnung ist auch zum größten Teile die Ursache, die, neben dem Wasserstoffgehalt, die geringe Festigkeit und Haltbarkeit von elektrolytisch abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen in halbwegs dicken Schichten bedingt. Wir haben gefunden, daß ein auf Weißglut erhitztes Material bessere mechanische Eigenschaften zeigt. Wir haben, um die Verschiedenheit der Struktur in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung zu untersuchen, der Reihe nach die früher (p. 1787 ff.) erwähnten dicken Materialien

x_1 Material vom Versuch Tabelle VIII auf p. 1786;

x_2 dasselbe auf Rotglut erhitzt und langsam abgekühlt;

x_3 dasselbe auf Weißglut erhitzt und langsam abgekühlt mikrographisch untersucht. In Taf. VI, Fig. 30, sieht man ein Stück des Materials x_1 , das neben hellen Stellen legierten Nickeleisens entsprechende Stellen zeigt, die durch mehrfache Kohleneinschlüsse dunkel gefärbt erscheinen. Im Querschnitt zeigt das Material Schichtung (Fig. 31). Im auf Rotglut angelassenen Stück des Materials x_2 sieht man neben zahlreichen Rissen schon homogeneres Gefüge (Fig. 32). Doch ist im Querschnitt die Schichtung erhalten geblieben (Fig. 33). Erst das auf Weißglut erhitzte, nun bohrbare Stück zeigt nach beiden Richtungen hin (Fig. 34 und 35) homogene, dem technischen Nickelstahl ganz analoge Struktur, die Schichtung ist verschwunden! Mit der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften geht also deutlich ein Verschwinden der Querschichtung Hand in Hand.

Fassen wir die bisher erhaltenen Resultate zusammen, so kann man sagen:

1. Die elektrolytisch abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen können strukturell unter Umständen Analogie, ja selbst vollkommene Identität mit den thermisch hergestellten Nickel-Eisenlegierungen zeigen. Es scheint uns, daß solche Struktur häufiger in aus sauren Lösungen abgeschiedenem Material auftritt.

2. Als Charakteristikum der elektrolytisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen möchten wir das Auftreten von

zentrischen Schichtungen (Sphärolithen) anführen, die häufig beobachtet wurden.

3. In vereinzelt Fällen wurden Strukturen beobachtet, die an meteoritische Struktur erinnert.

4. Die kohlenstoffhaltigen Legierungen dürften den Kohlenstoff nach Art der Temperakohle eingebettet enthalten. Es scheint sich aber der Kohlenstoff nicht gleichmäßig im Material zu verteilen, sondern auch an einzelnen Stellen angehäuft abzuscheiden.

5. Charakteristisch ist die in der Stromrichtung lamellare Anordnung in den abgeschiedenen Kathodenprodukten, die erst beim Anlassen auf Weißglut verschwindet.

8. Die Ritzhärtebestimmung der elektrolytisch abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen.

Ein weiteres Hilfsmittel, über die Struktur der erhaltenen kathodisch abgeschiedenen Metallegierungen Anhaltspunkte zu gewinnen, schien uns die vergleichsweise Bestimmung der Härte der einzelnen Legierungen zu sein. Da das erhaltene Material geringe Festigkeit und hohe Sprödigkeit besitzt, schien uns die Brinell'sche Kugeldruckprobe nicht durchführbar und wir benutzten die Methode der Bestimmung der Ritzhärte. Wir verwendeten hierzu den bekannten Martens'schen Ritzhärteprüfer, dessen Prinzip darauf beruht, daß eine Diamantspitze mit bestimmter Belastung über die zu untersuchende polierte Metallfläche geführt wird. Die Strichbreite der entstandenen Ritze, die man unter dem Metallmikroskop mittels eines Okularschraubenmikrometers abmessen kann, sind der Ritzhärte umgekehrt proportional und können als Maß der Ritzhärte dienen. Bei unseren Versuchen betrug die Belastung stets 20 g. Wir lassen nun in folgender Tabelle IX bis XI unsere einschlägigen Versuchsergebnisse folgen, die in den Fig. 4 und 5 graphisch übersichtlich dargestellt sind. In den Figuren sind als Ordinaten die Strichbreiten in Umdrehung der Mikrometerschraube, als Abszissen der Nickelgehalt der kathodisch abgeschiedenen Legierungen aufgezeichnet. Im Teil *a* der Fig. 4 sind die Versuche mit Legierungen aus neutralen Bädern, entsprechend

Tabelle IX, in *b* die Versuche mit Legierungen aus zitronensauren Bädern, entsprechend Tabelle X, eingetragen. Vergleichsweise wurden unter identischen Bedingungen wie bei der Gewinnung der Legierungen, beziehungsweise von reinem Eisen aus saurem Bade, noch Eisen und Nickel aus neutralem Bade (der Kürze halber im folgenden als »neutrales Eisen« und »neutrales Nickel« bezeichnet) sowie Nickel aus zitronensaurem Bade hergestellt. In Fig. 4 stellt die Linie *ab* die Abhängigkeit der Härte von dem Nickelgehalt der aus neutralen Bädern erhaltenen Legierungen dar, falls die Härte der Mischungsregel folgen würde, also additiv wäre. Die Linie *cd* hätte die gleiche Bedeutung für die aus zitronensauren Bädern erhaltenen Legierungen. Da Eisen und Nickel feste Lösungen im gesamten Konzentrationsgebiet zu bilden imstande sind, ist

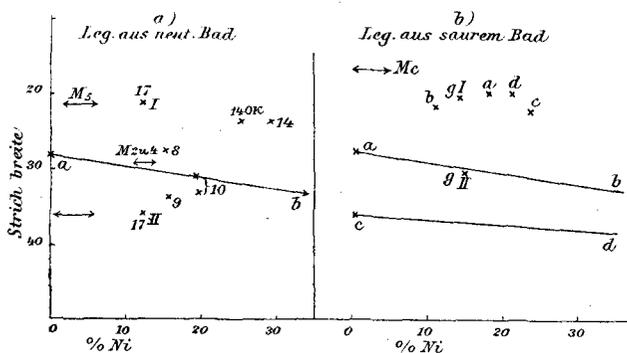


Fig. 4.

zu erwarten, daß, vorausgesetzt daß Eisen und Nickel bei der Elektrolyse in Form fester Lösungen abgeschieden werden, die Härte einen größeren Wert aufweisen würde, als sich nach der Mischungsregel (Linie *ab* und *cd* der Fig. 4) berechnen läßt.

Bevor wir auf die Diskussion der Versuche eingehen, muß noch bemerkt werden, daß in einzelnen Fällen die Härte an verschiedenen Stellen der Legierung die gleiche ist, in einzelnen Fällen jedoch verschieden. Dies deutet also schon auf eine starke Verschiedenheit der Zusammensetzung an verschiedenen Stellen des kathodisch abgeschiedenen Materials hin.

Betrachten wir nun die Versuche mit Materialien aus neutralen Bädern. Man sieht, daß Material 8, 14OK und 14 eine größere Härte zeigen, als der Mischungsregel entspricht; desgleichen die Stelle I des Materials 17. Die Stelle II des Materials 17 ist jedoch weicher als der Mischungsregel entspricht und nähert sich der Härte des reinen Nickels. Es war hier zufälligerweise gerade die Stelle getroffen worden, welche in Fig. 3 der Taf. I wiedergegeben ist und sich durch zentrale Struktur in Ringen auszeichnet. Es dürfte sich also bei dieser Stelle um ein Krystallisationszentrum einer weicheren Krystallart handeln. Geringere Härte zeigen die Materiale 9 und 10. Es ist nun sehr interessant, daß dies gerade die Materiale sind, die auf Grund der mikrographischen Aufnahmen an die Meteorstruktur erinnern. In solchen Meteoritstrukturen nimmt man Entmischung der festen Mischkristalle an, Auftreten eines Eutektikums zweier gesättigter Mischkristalle (Plessit). Da also hier die Tendenz zur Mischkristallbildung eine geringe ist, dürfte man auch eine geringe Härte voraussetzen, was mit unseren Versuchen in Übereinstimmung steht.

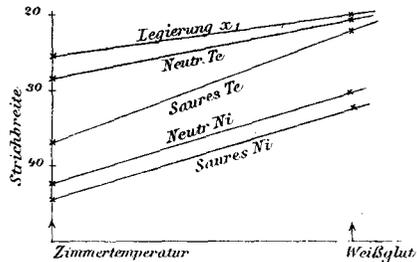


Fig. 5.

Außer dem Material der in Tabelle II mitgeteilten Versuche haben wir noch die Härte der Überzüge aus Nickel-Eisen auf Eisenseelen untersucht, entsprechend Material der Versuche 2 und 4 der Tabelle IV als M_2 und M_4 bezeichnet. Die Härte dieser Materiale ist relativ gering und liegt nahe dem additiven Werte. Schließlich haben wir noch das mit M_5 bezeichnete Material eines minimal dünnen Überzuges auf Eisenblech untersucht. Als wir das Material polierten und an der polierten Stelle die Härte untersuchten, fanden wir eine relativ geringe Härte, die jedenfalls zum Teil schon dem Grundmaterial entsprach, denn die Ritzung an der unpolierten Stelle ergab eine beträchtlich höhere Härte, welche mit dem übrigen höchsten Wert übereinstimmt.

Tabelle IX.
Härtebestimmung an Material aus neutralen Bädern.

Material Nr.	Stelle	Zusammensetzung		Strichbreite in Umdrehungen	Mittelwert	Mittlere Strichbreite in Millimeter
		Fe	Ni			
17	I	87·6	12·4	0·19, 0·23, 0·215, 0·19, 0·23, 0·185	0·21 0·36*	0·00924 0·01584
	II			0·33, 0·395, 0·355, 0·33, 0·37		
14	I	70·3	29·7	0·245, 0·225, 0·21, 0·23, 0·22, 0·25, 0·265	0·23	0·01012
9	I	84·9	15·1	0·35, 0·385, 0·33, 0·355, 0·325	0·34	0·01496
				0·325, 0·355		
10K ₀ 10E	I I	81·1	18·9	0·32, 0·33, 0·33, 0·27, 0·325, 0·34, 0·285, 0·30	0·31 0·33	0·01364 0·01452
				0·27, 0·265 0·31, 0·35, 0·33, 0·29, 0·30, 0·36, 0·28, 0·33 0·325, 0·355		

8	I	84·7	15·3	0·27, 0·25, 0·285, 0·275, 0·28		0·27	0·01188
140 K	I	76·5	25·4	0·23, 0·215, 0·25, 0·225, 0·26, 0·235, 0·295		0·24	0·01056
Neutrales Ni	I			0·42		0·42	0·01848
	II		100·0	0·415, 0·425, 0·43, 0·455		0·43	0·01892
	III			0·43, 0·43, 0·415, 0·42, 0·415, 0·42, 0·40, 0·40		0·42	0·01848
Neutrales Fe	I	100	—	0·26, 0·24, 0·25, 0·29, 0·29, 0·30, 0·31 0·265, 0·27, 0·29, 0·27, 0·275, 0·30, 0·30, 0·28		0·27 0·28	0·01188 0·01232
	I	91·3	8·7	0·275, 0·290, 0·290, 0·290, 0·270, 0·280 0·285, 0·285		0·29	0·01276
Muster 4	I	87·0	13·0	0·300, 0·305, 0·300, 0·290, 0·300, 0·290		0·30	0·0132
M ₅	Polierte Stelle, Grund Eisenblech			0·36, 0·36, 0·370, 0·355, 0·365, 0·36		0·36	0·01584
	Unpolierte Stelle			0·20, 0·22, 0·20, 0·21		0·21	0·00924

* Stelle mit Ringen.

Tabelle X.
Härtebestimmung mit Material aus zitronensauren Bädern.

Material Nr.	Stelle	Zusammensetzung			Strichbreite in Umdrehungen	Mittelwert	Mittlere Strichbreite in Millimeter
		Fe	Ni	C			
b	I	85·8	11·0	1·0	0·25, 0·20, 0·255, 0·19, 0·19, 0·19, 0·23, 0·22	0·22	0·00968
	II				0·24, 0·26, 0·24, 0·22, 0·23, 0·195, 0·22, 0·24 0·225		
Querschnitt von b		85·8	11·0	1·0	0·24, 0·20, 0·195	0·22	0·00968
c	I	76·1	23·2	0·5	0·21, 0·25, 0·255, 0·205, 0·245, 0·22, 0·255	0·23	0·01012
	II				0·19, 0·24, 0·245, 0·265		
Querschnitt von c		76·1	23·2	0·5	0·26, 0·20, 0·20, 0·26, 0·255, 0·245, 0·24	0·23	0·01012
d	I*	85·3	13·8	0·8	0·18, 0·215, 0·175, 0·225, 0·245, 0·205	0·12	0·00924
	II**				0·305, 0·29, 0·285, 0·345		
a	I	80·6	18·3	0·77	0·195, 0·18, 0·23, 0·205, 0·19, 0·215	0·20	0·0088
	II				0·195, 0·185, 0·205, 0·215, 0·215, 0·185, 0·205, 0·195		

<i>d</i>	I II	77·9 77·9	21·0 21·0	0·8 0·8	0·25, 0·22, 0·205, 0·255, 0·22, 0·255, 0·19 0·19, 0·205, 0·185, 0·22, 0·23, 0·255	0·23 0·21	0·01012 0·00924
Querschnitt von <i>d</i>					0·48, 0·46, 0·46, 0·455	0·46	0·02024
<i>e</i>	I				0·34, 0·355, 0·365, 0·34, 0·395	0·361	0·01584
	II			0·7	0·345, 0·355, 0·34, 0·36, 0·385	0·37	0·01628
	III				0·37, 0·35, 0·36, 0·345	0·36	0·01584
Saures Ni	I		100?	C	0·46, 0·44, 0·47	0·45	0·0198
	II			unbest.	0·45, 0·455, 0·43	0·43	0·01892
<i>x</i> ₁	I				0·315, 0·345, 0·35, 0·335, 0·30, 0·325	0·33	0·01452
	II		10·8	1·2	0·24, 0·24, 0·255, 0·24, 0·29, 0·23, 0·255, 0·29, 0·26	0·25	0·01100
Querschnitt von <i>x</i> ₁			10·8	1·2	0·30, 0·30, 0·27, 0·285, 0·305, 0·30	0·30	0·0132
Muster aus zitronen-saurem Bad Meit				nicht analysiert	16·0, 16·0, 16·0, 15·5, 17, 15·5, 16·0	0·16	0·0704
<p>¹ Bei einem Versuch, bei dem derjenige Teil des Niederschlages poliert wurde, wo das Material an der Kathode angelegen hatte, ergab sich:</p>							
	I II				22·0, 20·5, 19·5, 20·0, 20·0, 19·0, 20·5	20·3	0·08923

* Glatte Stelle.
** Biasige Stelle.

Tabelle XI.
Versuche über den Einfluß des Anlassens auf die Härte.

Material Nr.	Stelle	Zusammensetzung			Strichbreite in Umdrehungen	Mittelwert	Mittlere Strichbreite in Millimeter
		Fe	Ni	C			
Neutrales Nickel angelassen		—	100	—	0·30, 0·305, 0·315, 0·31, 0·295, 0·31, 0·30 0·32, 0·305, 0·305, 0·30	0·30	0·0132
	I	100	—	—	0·22, 0·215, 0·22, 0·21, 0·205, 0·21, 0·21, 0·205 0·22, 0·21, 0·22, 0·215, 0·20, 0·215, 0·21	0·21	0·00924
Saures Eisen angelassen wie x_3	I	99·3	—	0·7	0·245, 0·22, 0·215, 0·205, 0·20	0·22	0·00968
Saures Nickel angelassen wie x_3	I				0·30, 0·32	0·31	0·01364
	II		100?	C	0·365, 0·36	0·36	0·01584
	III			unbest.	0·32, 0·29, 0·31, 0·33, 0·285, 0·26, 0·30, 0·335, 0·265, 0·305	0·30	0·0132

x_2	I	88·0	10·8	1·2	0·26, 0·32, 0·305, 0·355, 0·34, 0·305 0·22, 0·22, 0·19, 0·21, 0·225, 0·205, 0·21, 0·225, 0·195, 0·185	0·31	0·01364
	II					0·22	0·00968
x_3	I	88·0	10·8	1·2	0·34, 0·34, 0·38, 0·35, 0·38, 0·39, 0·355 0·40	0·38	0·01672
	II					0·38	0·01672
Querschnitt von x_2		88·0	10·8	1·2	0·30, 0·29, 0·28, 0·30, 0·30	0·30	0·0132
Querschnitt von x_3		88·0	10·8	1·2	0·35, 0·385, 0·36, 0·385, 0·38, 0·385 0·37, 0·375	0·38	0·01672
x_1 identisch angelassen	I	88·0	10·8	1·2	0·21, 0·21, 0·205, 0·205, 0·21, 0·205, 0·215 0·215, 0·21, 0·20, 0·215, 0·20	0·21	0·00924
	II					0·21	0·00924

Bemerkt soll nur noch werden, daß die Härtebestimmung fast immer an den der Anode zugekehrten Stellen durchgeführt wurde; dies ist nämlich von Bedeutung, wie wir weiter unten sehen werden. Gehen wir nun zu den Versuchen mit Material aus zitronensauren Bädern. Vor allem fällt auf, daß sowohl Nickel und in erhöhtem Maße Eisen, aus sauren Bädern erhalten, weicher ist als die aus neutralen Bädern erhaltenen Metalle (höhere Lage der Linie ab gegen cd in Fig. 4).

Dies scheint uns sehr bemerkenswert. Man pflegt gewöhnlich die besondere Härte der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle auf einen bestimmten Wasserstoffgehalt zurückzuführen. Wenngleich das Eisen aus saurem Bad wasserstoffärmer ist, möchten wir vermuten, daß der Wasserstoffgehalt der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle, insbesondere des Eisens, keinen einsinnigen härtenden Einfluß ausübt, sondern die Härte dieser Materialien auf eine besondere strukturelle Anordnung zurückzuführen ist, welche letztere möglicherweise mit dem Säuregehalt des Bades in einem Zusammenhang stehen mag. Es ist ja bekannt, daß feinkörniges Gefüge die Härte eines Materials erhöht. Es ist nun sehr interessant, daß ein Stück des im gleichen Versuch abgeschiedenen Eisens aus zitronensaurem Bad an der Seite poliert wurde, welche an der Kathodenseite angelegt war, an dieser Seite ungleich größere Härte zeigte. Wir machten uns nun die Vorstellung, daß bei der Abscheidung von Eisen zunächst ungemein kleine Krystallite größerer Härte sich abscheiden; erst mit steigender Schichtdicke werden die Krystallite größer und nehmen die nach Faust¹ am Elektrolytkupfer beschriebene charakteristische Form an. Demgemäß ist die erste Schicht abgeschiedenen Metalls am härtesten, während mit steigender Schichtdicke die Härte abnimmt. Dies würde ja mit den Erfahrungen der Technik im Einklang stehen, indem es gelingt, die Verstählung von Kupferplatten nur in ganz dünnen Schichten mit Erfolg durchzuführen, während in dickeren Schichten dieselbe auf Schwierigkeiten stößt.² Auch

¹ Zeitschr. f. anorg. Chemie, 78, 201 (1912).

² Vor allem auch deshalb, weil das Eisen abblättert.

die Beobachtung über den Einfluß des Anlassens — über welchen weiter unten gesprochen werden soll — weist auf die Annahme hin, daß der Wasserstoff nicht primo loco als härtende Ursache in elektrolytisch abgeschiedenen Metallen anzusehen sei.

Betrachten wir nun die Härte der aus sauren Bädern erhaltenen Nickel-Eisenlegierungen. Hier fällt auf, daß alle Legierungen eine größere — und zwar ziemlich gleiche — Härte zeigen, als der Mischungsregel entsprechen würde. Wir glauben nicht, daß der gleichzeitige Gehalt an Kohlenstoff irgend welchen Einfluß auf die Härte ausübt. Denn einmal sind die Härtewerte nur minimal größer, als den maximalen Werten der Härte bei den aus neutralen Bädern erhaltenen, also kohlenstofffreien Legierungen entspricht. Zweitens zeigt kohlenstoffhaltiges Eisen (Material e) eine geringere Härte als das kohlenstofffreie (Material neutralisiertes Fe). Würde der Kohlenstoff härtend wirken in den elektrolytisch abgeschiedenen Legierungen, so wäre in Analogie beim Eisen gerade das Gegenteil zu erwarten von dem, was die Beobachtung ergibt.

Der Umstand, daß bei den Materialien aus saurem Bade die Härtewerte eine viel größere Regelmäßigkeit zeigen, deutet nach unseren Messungen darauf hin, daß bei Abscheidung aus saurem Bade eine viel gleichmäßigere Legierung des Kathodenmaterials erfolgen dürfte. Im weiteren haben wir den Einfluß des Anlassens auf die Härte einzelner Materialien untersucht. Die betreffenden Materialien waren also wie das früher beschriebene Material x_3 durch zirka 10 Stunden auf Weißglut erhitzt und dann langsam abkühlen gelassen.

Wie man aus Fig. 5 sieht, zeigten sich nun bei Nickel und Eisen, und zwar einerlei ob aus saurem oder neutralem Bade abgeschieden, eine deutliche Steigerung der Härte. Auffallenderweise ist das in gleicher Art angelassene Material x_3 , das, wie aus Fig. 34 und 35, Taf. VI, ersichtlich, ein ziemlich homogenes Material darstellt und bearbeitbar ist, weicher als x_1 , ein Material gleicher Darstellung. Bedenkt man aber, daß Material x_1 schon an verschiedenen Stellen verschiedene Härte zeigt, kann gerade im untersuchten Stück x_3 eine anders zusammengesetzte Stelle vorgelegen sein, zumal dieses Material ja dem Versuch

im großen entstammt. Wir haben daher das betreffende Stück des Materials x_1 als solches in gleicher Weise angelassen und nachher am selben Stück die Härte bestimmt. An zwei Stellen ist die Härte nun nach dem Anlassen gleich, das Material ist also homogen geworden. Der Wert der Härte ist jedoch zweifelsohne größer als vor dem Anlassen. Hiermit scheint für die Legierung die Übereinstimmung mit dem Verhalten der reinen Metalle beim Anlassen hergestellt. Es dürften also im allgemeinen beim Anlassen und nachherigem Abkühlen die elektrolytisch abgeschiedenen Metalle härter werden. Auch dies spricht gegen die Annahme der Wasserstoffhärte; denn die angelassenen Materialien enthalten keinen Wasserstoff mehr und sind, wie unsere Versuche zeigen (bis auf den einzelnen Fall mit Material x_3), härter geworden. Wir werden daher richtiger von »Wasserstoffsprödigkeit« sprechen müssen und die Härte elektrolytisch abgeschiedener Metalle wird möglicherweise auf eine ihnen eigentümliche Struktur zurückzuführen sein. Allgemeinere Schlüsse zu ziehen, wäre jedoch verfrüht und müssen erst weitere auf diesen Punkt gerichtete Versuche zur Prüfung unserer Vermutung herangezogen werden. Es fragt sich nun, wie kommt es, daß beim Anlassen das Material härter wird? Wenn wir auf dem früher eingenommenen Standpunkt bleiben, daß ein feinkörniges Gefüge härter ist, könnte folglich gesagt werden, daß bei dem rasch erfolgenden Anlassen des wasserstoffhaltigen porösen Materials der Wasserstoff entweicht. Es wird hierbei innerhalb des Materials ein gewisser Druck erzeugt, der ähnlich wirkt wie mechanische Bearbeitung, die eine Verfestigung des Materials herbeiführt. Daß solche Veränderungen im Material vor sich gehen, zeigt die bereits p. 1787 erwähnte Tatsache, daß das Material beim Weißglühen starke Biegungserscheinungen aufweist und zur mechanischen Bearbeitung geeigneter wird. Mit dieser Verfestigung geht aber Hand in Hand die Tatsache der Zerteilung größerer Krystallite in kleinere Elementarkrystalle und hiermit fände die erhöhte Härte ihre Erklärung.

Die mikrographische Untersuchung hatte ergeben, daß die elektrolytisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen eine lamellare Struktur zeigen, d. h. es wechseln Schichten ver-

schiedener Zusammensetzung ab. Wie aus der ziemlich gleichen Härte der abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen verschiedenen Nickelgehalts zu vermuten war, zeigen die einzelnen Schichten beim Ritzen über den Querschnitt (in der Richtung des Stromes) keinen wesentlichen Unterschied, wie es die Aufnahme Fig. 16, Taf. III, zeigt. Hingegen zeigt sich in einzelnen Fällen, daß die Ritzhärte beim Ritzen über den Querschnitt eine geringere ist als in der Fläche (senkrecht zur Stromrichtung). In anderen Fällen ist jedoch die Ritzhärte gleich, so daß von einer Regelmäßigkeit hier nicht gesprochen werden kann. Es spielt eben bei den elektrolytischen Niederschlägen von Metallen und noch mehr von Legierungen in größeren Stücken die Zufälligkeit eine große Rolle, die zu systematisieren eine anregende Aufgabe bietet.

Erklärung zu den Tafeln.

Tafel I.

- Fig. 1. Material 10Ko. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische HNO_3 .
- » 2. » 10E. $V \times 76$. » » »
 - » 3. » 9. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische HNO_3 .
 - » 4. » 17. I. Stelle. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische HNO_3 .
 - » 5. » 17. II. Stelle. $V \times 76$. » » »
 - » 6. » 14ok. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische HNO_3 .

Tafel II.

- Fig. 7. Material 14. $V \times 76$. Ätzmaterial alkoholische HNO_3 .
- » 8. » 8. $V \times 108$. » » »
 - » 9. » 7. $V \times 76$. » » »
 - » 10. » M_2 . $V \times 76$. » » »
 - » 11. » M_5 . $V \times 76$. » » »
 - » 12. » Eisen aus neutralem Bad. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.

Tafel III.

- Fig. 13. Technischer Nickelstahl. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische HNO_3 .
- » 14. » » $V \times 76$. » alkoholische Jodlösung.
 - » 15. Material M_{cit} . $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.
 - » 16. x_1 mit Ritzstreifen. $V \times 76$. Ursprünglich mit alkoholischer Jodlösung geätzte Fläche abpoliert.
- Fig. 17. Rotierende Kathode mit Ni-Fe überzogen. $V \times 1$.

Tafel IV.

- Fig. 18. Material e (Fe aus saurem Bad). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung, besonders stark geätzt.
- » 19. Material e (Fe aus saurem Bad). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung, gewöhnliche Ätzdauer.
 - » 20. Material e (Fe aus saurem Bad, Querschnitt). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung. Das Material stellt mir das lichte Band in der Mitte dar, das übrige ist Einbettmaterial.
 - » 21. Material e (Fe aus saurem Bad auf Weißglut angelassen). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.

Fig. 22. Material *g*. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.

> 23. > *a*. $V \times 76$. > > >

Tafel V.

Fig. 24. Material *b*. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.

> 25. > > (Querschnitt). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische HNO_3 .

> 26. > *d*. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.

> 27. > > (Querschnitt). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische HNO_3 .

> 28. > *c*. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.

> 29. > > (Querschnitt). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische HNO_3 .

Tafel VI.

Fig. 30. Material x_1 $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.

> 31. > x_1 (Querschnitt). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholisches HNO_4 .

> 32. > x_2 $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.

> 33. > x_2 (Querschnitt). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholisches HNO_3 .

> 34. > x_3 $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.

> 35. > x_3 (Querschnitt). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholisches HNO_3 .

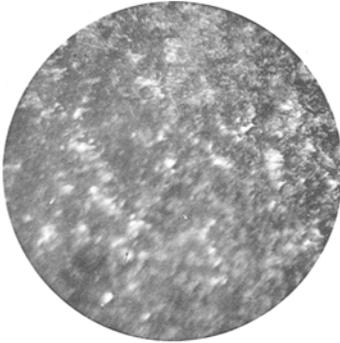


Fig. 1



Fig. 4



Fig. 2

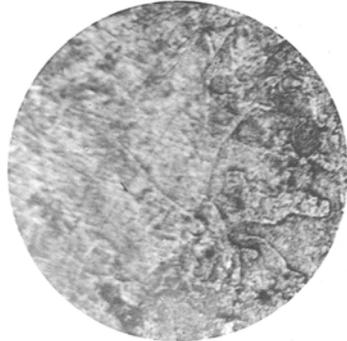


Fig. 5



Fig. 3

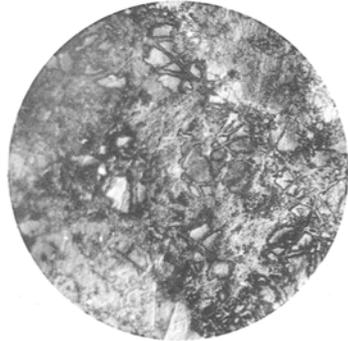


Fig. 6

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

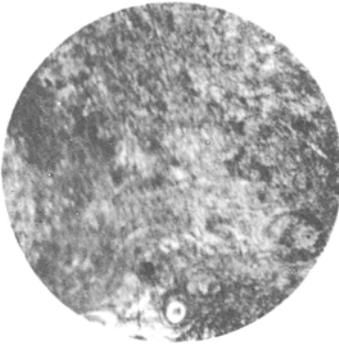


Fig. 7

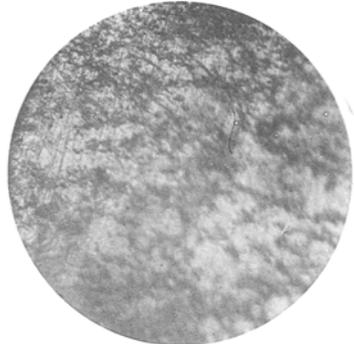


Fig. 10

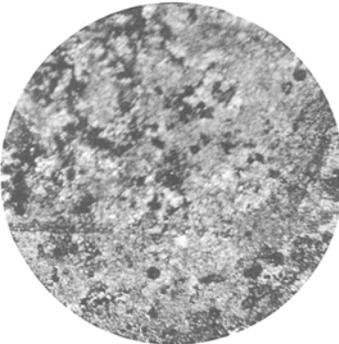


Fig. 8

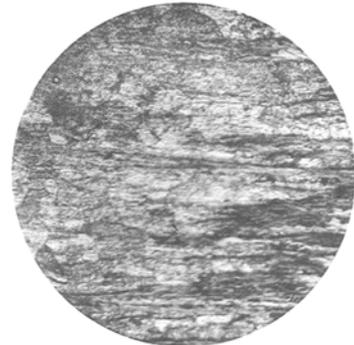


Fig. 11

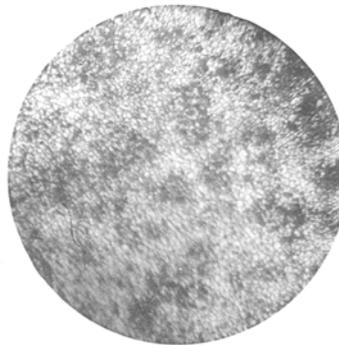


Fig. 9

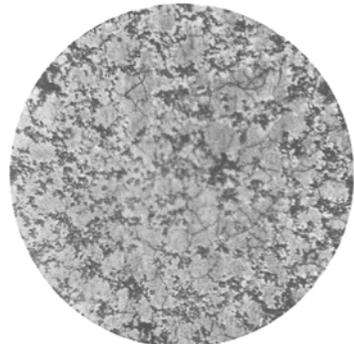


Fig. 12

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

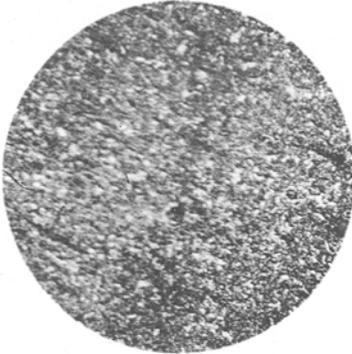


Fig. 13



Fig. 14



Fig. 15

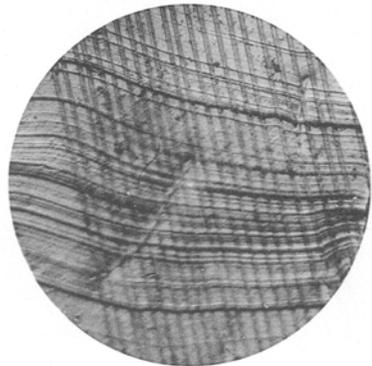


Fig. 16

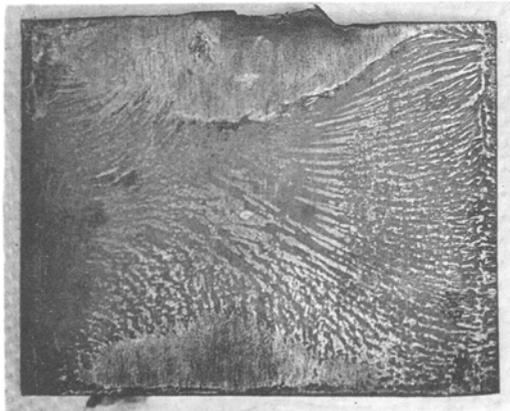


Fig. 17

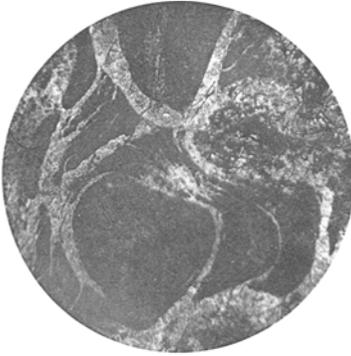


Fig. 18



Fig. 19



Fig. 20

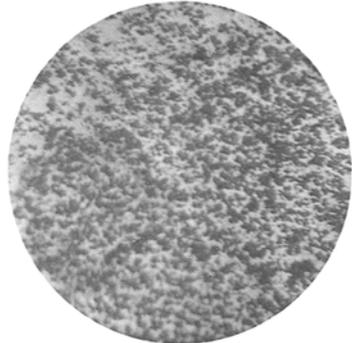


Fig. 22



Fig. 21

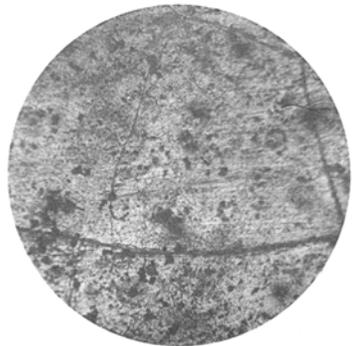


Fig. 23

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

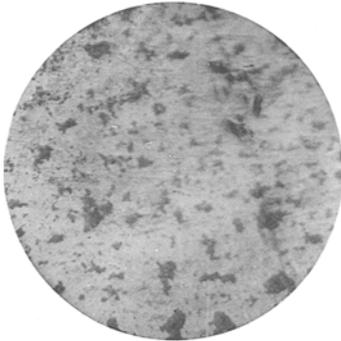


Fig. 24

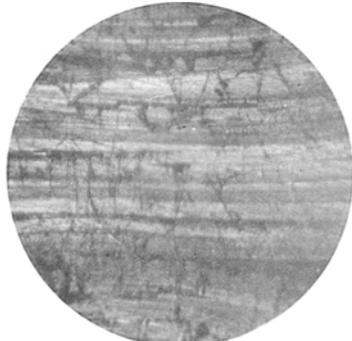


Fig. 27



Fig. 25

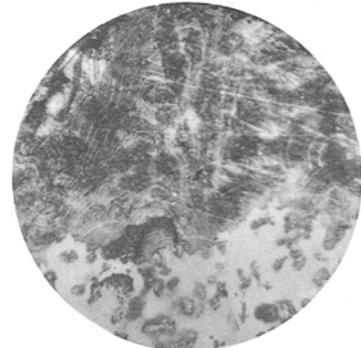


Fig. 28

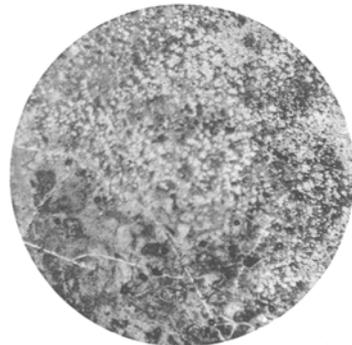


Fig. 20

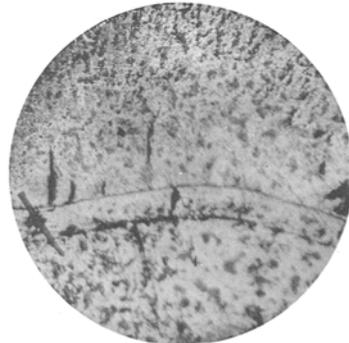


Fig. 29

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

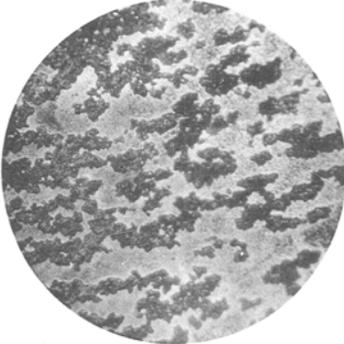


Fig. 30

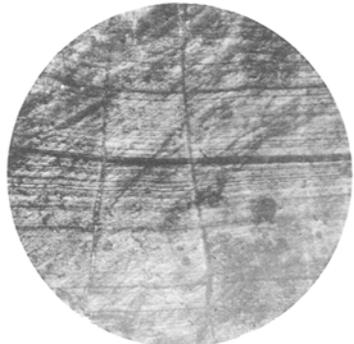


Fig. 31

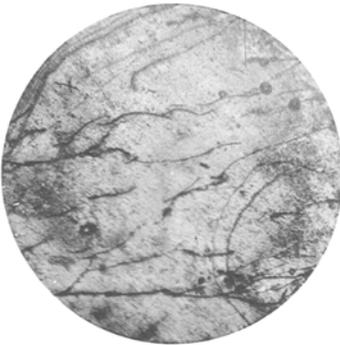


Fig. 32



Fig. 33



Fig. 34

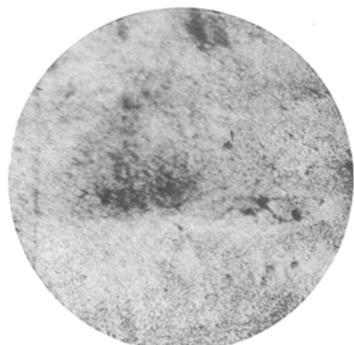


Fig. 35

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.