

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

VI. Mitteilung:

Über die kathodischen, funkenden, Abscheidungen aus gemischten
eisensulfat-magnesiumchlorid-glycerinhaltigen Bädern

von

Robert Kremann und Josef Lorber.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.

*Ausgeführt mit Hilfe von Subventionen aus dem Scholz-Legat der Kaiserlichen
Akademie der Wissenschaften in Wien.*

(Mit 3 Tafeln und 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1914.)

In der IV. Mitteilung haben wir über die Natur der aus Ferrosulfat und Magnesiumchlorid enthaltenden wässerigen Bädern erhaltenen kathodischen Abscheidung berichtet. Während bei Stromdichten unter 0·5 Ampere bei allen untersuchten Verhältnissen $\frac{\text{FeSO}_4 \text{ 7 aq}}{\text{MgSO}_4 \text{ 6 aq}}$ im Bade fast reines Eisen erhalten worden war, beobachteten wir, daß mit steigender Stromdichte die kathodischen Abscheidungen wohl immer magnesiumreicher, aber auch oxydulreicher wurden. Besonders stark ist dieses Verhalten ausgeprägt bei den eisenreicheren und magnesiumärmeren Bädern, aus denen, wie l. c. näher ausgeführt wurde, Abscheidungen erhalten wurden, die, mit besonders hohem Magnesiumgehalt und Oxydulgehalt ausgezeichnet, besonders reaktionsfähige Abscheidungen darstellten.

Wir haben nun unsere Versuche in der Richtung fortgesetzt, daß wir als Badflüssigkeit statt reinem Wasser 75prozentiges Glycerin verwendeten und die Versuche zunächst bei Anwendung niederer Stromdichten von 0·26 Ampere durchführten. Unter diesen Bedingungen erhält man, wie erwähnt, aus wässerigen Lösungen praktisch reines Eisen, das bei Abscheidung bei gewöhnlicher Temperatur jedoch recht hart und spröde ist. Wir hofften durch Anwendung von 75prozentigem Glycerin statt Wasser als Lösungsmittel für die beiden verwendeten Salze $MgCl_2$ und $FeSO_4$ in die kathodischen Abscheidungen einmal Magnesium hineinzubringen und hierdurch weicherer, aber gleichzeitig oxydfreieres Material zu erhalten.

Überraschenderweise jedoch beobachteten wir, daß beim Übergang zu 75prozentigem Glycerin als Lösungsmittel die Abscheidungen wohl Magnesium enthalten, daß aber neben den beiden Metallen stets eine größere oder kleinere Differenz an nichtmetallischen Bestandteilen vorliegt. Da sich infolge der Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel die Abscheidungen kohlenstoffhaltig erwiesen, bestehen die kathodischen Abscheidungen außer den beiden Metallen und deren Oxyden jedenfalls aus kohlenstoffhaltigen Verbindungen, vielleicht zum Teil aus magnesiumorganischen Verbindungen.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Kathodenprodukte von den äußeren Versuchsbedingungen werden wir noch fallweise gelegentlich der Mitteilung der experimentellen Daten diskutieren.

Das interessanteste Ergebnis jedoch war, daß die meisten der aus Bädern mit 75prozentigem Glycerin erhaltenen kathodischen Abscheidungen pyrophor sind, d. h. beim Ritzen mit Metallen funken. Die Stärke dieses Phänomens hängt ab von der Badzusammensetzung und ist an ein engbegrenztes Gebiet der Versuchsbedingungen gebunden. Wir haben es uns daher zunächst zur Aufgabe gestellt, das Bedingungsgebiet für die Pyrophorität der abgeschiedenen Kathodenprodukte abzugrenzen. Es ergab sich als allgemeines Resultat, daß in 75prozentigem Glycerin bei Anwendung von 0·26 Ampere Stromdichte die Intensität dieses Phänomens mit steigendem Verhältnis $FeSO_4, 7aq | MgCl_2, 6aq$ im Bade von einem solchen von rund 0·7 anfangend

ansteigt und bei zirka 1·25 ein Maximum erreicht. Bei weiter steigendem Verhältnis $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{aq}$ im Bade sinkt die Intensität der Abscheidung und ist bei einem Werte des Verhältnisses von 1·8 bereits verschwunden.

Verwendet man ein und dasselbe Bad, das pyrophore Abscheidungen gibt, längere Zeit, so bleibt den Abscheidungen zu verschiedener Zeit die Pyrophorität erhalten. Die Intensität der Erscheinung scheint bei längerer Verwendung dann durch ein Maximum zu gehen.

Steigert man die Stromdichte, so werden die Abscheidungen auch bei günstigem Verhältnis von $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{aq}$ im Bade weniger metallisch, eisenärmer und magnesium- und kohlereicher und sind nicht mehr pyrophor.

Alle Versuche beziehen sich auf »ruhende« Bäder. Ein Rühren im Bade bei Bedingungen, die sonst sehr gut pyrophore Abscheidungen geben, vermindert die Intensität des Phänomens.

Dieser plötzliche Sprung der Eigenschaftsänderungen der kathodischen Abscheidungen beim Übergang von Wasser zu 75prozentigem Glycerin veranlaßte uns, im weiteren das Verhalten bei Anwendung von 80, 50 und 25prozentigem Glycerin zu studieren. Es ergab sich, daß in keinem der untersuchten Fälle Pyrophorität der abgeschiedenen Kathodenprodukte zu erhalten war. Nur bei Anwendung von höherer Stromdichte wurden bei 50prozentigem Glycerin Ansätze von Pyrophorität erhalten, so daß man sagen kann, daß neben dem Verhältnis $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{aq}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{aq}$ im Bade vor allem das Verhältnis Wasser|Glycerin im Bade bestimmend auf den pyrophoren Charakter wirkt.

Was die metallographische Untersuchung anlangt, so war es im allgemeinen schwer, Schliffe herzustellen, indem das Material äußerst bröselig ist, womit auch eine systematische Untersuchung der Ritzhärte der abgeschiedenen Kathodenprodukte wegfällt. Hingegen zeigt die mikrographische Untersuchung der ursprünglich erhaltenen kathodischen Abscheidungen ein ganz interessantes Ergebnis. Während die Abscheidung aus wässerigen Lösungen ziemlich glatte Flächen zeigt, steigert sich mit steigendem Glycingehalt die Neigung zur Warzenbildung. In 50prozentigem Glycerin besteht die

Abscheidung aus blumenkohlartigen Gebilden, während in 75prozentigem Glycerin die Abscheidung scheinbar aus lose zusammenhängenden Kugeln besteht. Man kann also deutlich den parallelen Gang des Gehaltes an Glycerin im Bade mit der Form der Abscheidung verfolgen. Aus der Tatsache, daß das Kugelphänomen bei den aus Fe-Mghaltigen Bädern erhaltenen Abscheidungen mit der Pyrophorität Hand in Hand geht, glaubten wir zunächst annehmen zu müssen, daß diese Form der Abscheidung eine integrierende Ursache der Pyrophorität sei. Bei Versuchen mit anderen Bädern in 75prozentigem Glycerin, über die wir in der nächsten Mitteilung berichten werden, erwies sich diese Vermutung jedoch als unzutreffend, indem zum Teil pyrophore Abscheidungen aus Cer-Eisenbädern erhalten wurden, die nicht das Kugelphänomen zeigen, andererseits Abscheidungen, die das Kugelphänomen aufwiesen, nicht pyrophor waren. Über die Theorie der Pyrophorität unserer Abscheidungen möchten wir heute kein abschließendes Urteil abgeben. Nach allem, was unsere bisherigen Versuche ergeben hatten, dürfte es sich darum handeln, daß bei unseren Versuchen Bedingungen vorliegen, bei denen das Eisen eben in besonders reaktionsfähiger Form vorliegt, so daß es beim Ritzen funkt. Wenngleich gleichzeitige Anwesenheit von Magnesium möglicherweise die Intensität der Erscheinung verstärkt, möchten wir aber nicht im Gehalt an Magnesium eine primäre Ursache der Pyrophorität sehen. Das Magnesium wirkt durch seine Anwesenheit eben so, daß Bedingungen hergestellt werden, unter denen das Eisen eben in pyrophorer Form vorliegt.

Einen solchen gleichsinnigen Einfluß des Magnesiums haben wir ja schon beim Arbeiten mit wässrigen Lösungen gesehen, wo bei bestimmtem Magnesiumgehalt im Bade besonders reaktionsfähige Abscheidungen, wenn auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur pyrophor erhalten wurden.

Daß das Magnesium im Bad und damit in der Abscheidung selbst nicht primär die Pyrophorität verursacht, höchstens die Intensität der Erscheinung verstärkt, geht aus der Tatsache hervor, daß, wenn man aus 75prozentigem Glycerin bei einer Stromdichte von 0·26 Ampere das $MgCl_2$ im Bade durch NH_4Cl

ersetzt, man eine, wenn auch schwächer, so doch beim Schlagen mit Stahl funkende Abscheidung erhält. Es scheint uns also möglich, das Magnesium durch Salze anderer Metalle ersetzen zu können und gleichwohl pyrophore Abscheidungen zu erhalten. Hingegen scheint der Glyceringehalt ein integrierender Bestandteil zu sein für die Pyrophorität, insofern, als gleichzeitig organische Verbindungen, eventuell Metallverbindungen zur Abscheidung an der Kathode kommen, die sich gegebenenfalls durch hohen Sauerstoffgehalt auszeichnen und möglicherweise bei einer von den Versuchsbedingungen abhängenden Zusammensetzung die Pyrophorität des vorhandenen Eisens vermitteln.

Die Intensität des Funkenphänomens einer pyrophoren Abscheidung nimmt mit steigender Temperatur anfangs zu und erreicht beim Erwärmen der Abscheidung auf 200 bis 300° ihr Maximum. Mit weiter steigender Temperatur nimmt die Intensität ab und wird bei noch höherer Temperatur schließlich ganz vernichtet.

Im Anschluß an diese Beobachtung haben wir auch den Einfluß der Badtemperatur auf die Pyrophorität der kathodischen Abscheidungen studiert. Man kann allgemein sagen, daß, wenn infolge der Badbedingungen bei Zimmertemperatur eine schwach pyrophore Abscheidung erhalten wird, Temperatursteigerung des Bades Erhöhung der Intensität der Pyrophorität verursacht. Wenn hingegen die Badbedingungen dermaßen sind, daß bei Zimmertemperatur eine gut pyrophore Abscheidung erhalten wird, so vermindert die Temperatursteigerung des Bades die Intensität des Funkengebens. Aus allem dem geht hervor, daß eben das Bedingungsintervall bezüglich der Entstehung pyrophorer Abscheidungen sowohl in bezug auf Temperatur als Konzentrationsverhältnisse im Bad ein eng begrenztes ist.

Nach diesen einleitenden, das Ergebnis unserer Versuche resumierenden Worten möchten wir im folgenden unser experimentelles Material mitteilen und diskutieren.

Experimenteller Teil.

I. Die kathodischen Abscheidungen aus gemischten eisensulfat-magnesiumchloridhaltigen Bädern in 75prozentigem Glycerin bei Zimmertemperatur.

Die Versuche wurden so durchgeführt, daß das Verhältnis $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ im Bade von 0·55 bis 1·79 variierte. Die absolute Konzentration beider Salze wechselte wohl etwas und war den Löslichkeitsverhältnissen beider Salze in 75prozentigem Glycerin angepaßt. Als Stromdichte wurde fast immer eine solche von 0·26 Ampere pro Quadratdezimeter verwendet. Als Kathoden dienten teils Kupferbleche, teils graphitierte Eisenbleche, als Anoden Eisenbleche ohne Pergamentdiaphragma. Die Versuche wurden fast immer mit frischen Bädern unternommen; nur bei einer Versuchsreihe $4_{III} 1_A - 4_{III} 4_A$ wurde mit demselben Bade gearbeitet, um den Einfluß der Zeit der Badverwendung auf die Zusammensetzung und Eigenschaften der kathodischen Abscheidung zu studieren. Die Bedingungen und Ergebnisse unserer Versuche gibt die folgende Tabelle I wieder.

Da wir nur bei einer Stromdichte gearbeitet hatten, ergaben sich zwei Momente für die weitere Diskussion:

1. Die Abhängigkeit der Zusammensetzung und Eigenschaften der kathodischen Abscheidungen von dem Verhältnis $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ im Bade.

2. Die Abhängigkeit der Zusammensetzung und Eigenschaften der kathodischen Abscheidungen von der Zeitdauer der Elektrolyse.

Was ersteren Punkt anlangt, so gibt ein übersichtliches Bild die graphische Darstellung in Fig. 1, wo als Ordinaten die Eisen-, Magnesium-, beziehungsweise Kohlenstoffgehalte der Abscheidungen, als Abszissen die Verhältnisse $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ eingetragen erscheinen. Bei einem Verhältnis von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ von 0·55 erhält man eine Abscheidung, die nur 34·20% Eisen neben 8·45% Magnesium, 5·26% Kohlenstoff und 1·98% Wasserstoff enthält. Diese Abscheidung

ist kaum mehr metallisch zu nennen und dürfte der Hauptsache nach aus Oxyden des Eisens, Magnesiums und einer sauerstoffreichen Kohlenstoffverbindung bestehen. Die Abscheidung zeigt keine Pyrophorität. Mit steigendem Verhältnis $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ im Bade steigt der Eisengehalt der kathodischen Abscheidung rapid an, um dann bei weiterer Steigerung obgenannten Verhältnisses im Bade nur ganz langsam anzusteigen.

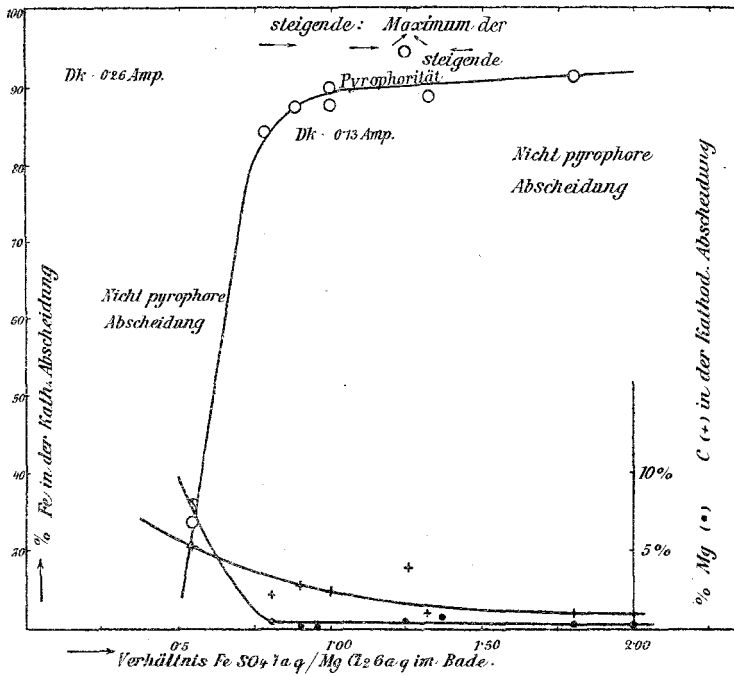


Fig. 1.

Mit dem Eisengehalt der kathodischen Abscheidung sinkt der Magnesiumgehalt rapid ab; ein gleichzeitiges, aber etwas langsames Abfallen zeigt der Kohlenstoffgehalt der kathodischen Abscheidungen. Das Auftreten der Pyrophorität erfolgt erst von Bädern des Verhältnisses $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ 0.76 im Bade (Versuch 4_{IV}). Doch ist die Pyrophorität nur schwach und läßt beim Liegen an der Luft nach. Bei Versuch 4_{VII}, einem etwas höheren Verhältnis $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq} = 0.78$, ist die Pyrophorität wohl auch wenig stark, doch ist das Phänomen

Tabelle

Nummer	Badzusammensetzung			Klemmenspannung	Badspannung	Stromstärke	FeSO ₄ 7 aq : MgCl ₂ 6 aq	D _K	Gewichtszunahme des Cu-Voltameters
	FeSO ₄ 7 aq	MgCl ₂ 6 aq	75prozentiges Glycerin						
4 _I	62	112	400	18	5	0·1	0·55	0·26	4·83
4 _{II}	112	62	400	18	6	0·1	1·79	0·26	5·47
4 _{III} 1 _A	112	112	400	18	3	0·1	1·00	0·26	4·04
4 _{III} 2 _A	fortlaufend			18	3	0·1	1·00	0·26	4·11
4 _{III} 3 _A	fortlaufend			18	3·2	0·1	1·00	0·26	7·29
4 _{III} 4 _A	fortlaufend			18	3·6	0·1	1·00	0·26	6·59

1 Prozent H = 1·98.

I.

Gewichtsabnahme der Fe-Anode	Menge der kathodischen Abscheidung	Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung			Entwickelte Gasmenge pro Gramm	Bemerkungen über die Natur der kathodischen Abscheidungen
		Prozent Fe	Prozent Mg	Prozent C		
4·23	4·52	34·25	8·45	5·26 ¹	—	Vorderseite der kathod. Abscheidung. Voluminöse, weiche Abscheidung ohne Metallcharakter. Nicht pyrophor.
		78·32	1·21	2·09	50·0	Rückseite der kathod. Abscheidung. Metallische, spröde u. harte Abscheidung. Nicht pyrophor.
3·99	4·53	91·17	0·32	0·9	96·2	Abblätternde Abscheidung. Nicht pyrophor. Kugelphänomen.
3·70	3·78	88·69	0·47	2·46	68·2	Metallisch. Kugelphänomen. Gut pyrophore Abscheidung.
3·79	3·00	nicht analysiert				Metallisches Kugelphänomen. Gut pyrophore Abscheidung. Steigende Festigkeit und Pyrophorität.
6·53	5·75	93·6	0·75	3·02	—	Maximum der Pyrophorität.
6·08	6·03	94·1	0·75	3·18	—	Bad färbt sich dunkelgrün; Abscheidung weniger fest, aber ebenso pyrophor wie 4 III. 3 A.

Funkt außer mit Stahl auch mit Cu, Ni und Ag

Gewichtsabnahme der Fe-Anode	Menge der kathodischen Abscheidung	Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung			Entwickelte Gasmenge pro Gramm	Bemerkungen über die Natur der kathodischen Abscheidungen
		Prozent Fe	Prozent Mg	Prozent C		
1·86	1·63	97·9	1·08	0·63	55·7	Abscheidung fester und härter als $4_{III} 1-4_A$. Abscheidung weniger pyrophor, indem sie nur mit Stahl funkt.
4·68	4·48	85·2	0·44	2·19	—	Weich und weniger pyrophor. Nachlassen der Pyrophorität.
2·63	2·45	95·12	0·23	3·92	—	Beste Abscheidung in bezug auf Festigkeit und Pyrophorität.
4·35	3·9	87·8	Spuren	1·2	—	Weiche und gut pyrophore Abscheidung.
3·20	3·37	89·0	0·71	1·11	—	Abscheidung weich und weniger pyrophor.
3·35	3·35	87·7	1·3	2·83	—	Abscheidung fest; weich, weniger, aber beständig pyrophor.

mit Rührer

5·87	5·11	84·8	0·28	2·75	104·9	Sehr brüchig und wenig pyrophor.

insofern schon besser ausgeprägt, als beim Liegen an der Luft die Pyrophorität nicht mehr nachläßt, sondern bis heute, das war 5 Monate, erhalten blieb. Intensiver wird das Funkenphänomen (»gut pyrophor«) bei den Versuchen 4_{III} , 1_A und 4_{VI} , welche dem Verhältnis $FeSO_4 \cdot 7aq | MgCl_2 \cdot 6aq = 1$ entsprechen. Das Maximum der Intensität der pyrophoren Erscheinung bei gleichzeitiger besserer Festigkeit haben wir bei Versuch 4_V (»beste Pyrophorität«) bei einem Verhältnis $FeSO_4 \cdot 7aq | MgCl_2 \cdot 6aq$ im Bade von 1·25 beobachtet. Steigert man das Verhältnis weiter auf 1·32, Versuch 4_{VIII} , so sinkt die Intensität etwa auf den Wert des Versuches 4_{VII} . Alle besprochenen 4_{III} , 4_{VI} , 4_{VIII} und 4_{VII} behalten ihre Pyrophorität beim Liegen bei, was innerhalb eines Zeitraumes von 5 Monaten konstatiert wurde.

Bei einem Verhältnis 1·7 ist die Pyrophorität vollständig geschwunden.

Man sieht also deutlich, daß die Intensität des Funkenphänomens bei bestimmtem Verhältnis $FeSO_4 \cdot 7aq | MgCl_2 \cdot 6aq = 1·25$ durch ein Optimum geht. Sowohl Sinken als Steigen dieses Verhältnisses bewirkt ein allmähliches Schwächerwerden und schließliches Verschwinden des Funkenphänomens. In Fig. 1 ist das so abgegrenzte Gebiet der Pyrophorität durch geeignete Pfeile angedeutet. Man sieht aus diesen Versuchen, wie bereits in der Einleitung bemerkt, daß der Magnesiumgehalt primär nicht der Träger der pyrophoren Erscheinung sein kann, indem gerade die magnesiumreichsten Abscheidungen nicht pyrophor sind. Jedenfalls sind diese Abscheidungen zu wenig metallisch, um das Phänomen zeigen zu können.

Für die Pyrophorität ist ein nicht zu geringer Gehalt an Eisen, zirka an 90%, notwendig; der Magnesiumgehalt spielt eine untergeordnete Rolle. Die best pyrophoren Legierungen zeigen Magnesiumgehalte von zirka 0·4% i. M.; doch sind auch Abscheidungen mit nur Spuren von Magnesium pyrophor (4_{VI}).

Von Bedeutung scheint ein bestimmtes Verhältnis von Kohlenstoffverbindungen zu Eisen. Ist dasselbe zu groß oder auch zu klein, so verschwindet, beziehungsweise leidet die

Pyrophorität. Wie erwähnt, sind die meisten Abscheidungen wenig konsistent, sondern brüchig. Mindert man die Stromdichte herab auf die Hälfte (0·13, cf. Versuch 4_{III}), beobachten wir, daß die Abscheidung eisen- und magnesiumreicher, hingegen kohlenstoffärmer wird. Die Abscheidung wird konsistenter, fester und härter, jedoch nimmt die Intensität der Pyrophorität ab. Wir sehen in diesem Beispiel einen Beleg dafür, daß, wie oben erwähnt, der Gehalt an Kohlenstoffverbindungen im Verhältnis zum Eisen ein ganz bestimmter sein muß. Die Abnahme der Pyrophorität zeigt sich darin, daß, während *ceteris paribus* beim Arbeiten mit 0·26 Ampere Stromdichte die Abscheidung beim Ritzen außer mit Stahl auch mit Kupfer-, Nickel- und Silberdraht funkt, bei der Abscheidung des Versuches 4_{III} nur mit Stahl das Funkenphänomen auftritt. Als unter Beibehalten der Stromdichte von 0·26 Ampere statt des ruhenden Bades ein Rührer eingeschaltet wurde (cf. Versuch 4_{III R}), erhält man eine Abscheidung, in welcher der Eisengehalt vermindert, der Kohlengehalt ziemlich gleich bleibt. Diese Abscheidung ist brüchiger als die aus ruhendem Bad erhaltene und bedeutend schwächer pyrophor.

Es erübrigt nur noch, auf den Einfluß der Zeitdauer der Verwendung ein und desselben Bades zurückzukommen. Näher ausgearbeitet wurde der Versuch 4_{III 1A}—4_A. In Fig. 2, in welcher die Prozente der einzelnen Bestandteile der kathodischen Abscheidung als Ordinaten, die im Kupfervoltmeter abgeschiedenen Gramm Kupfer (als Zeitmaß) als Abszissen aufgetragen sind, sieht man deutlich, daß mit steigender Verwendung der Magnesium-, Kohle- und Eisengehalt der kathodischen Abscheidung wenig, aber stetig ansteigt. Was das Ansteigen des Eisengehaltes anlangt, so muß bedacht werden, daß an der Anode mehr metallisches Eisen in Lösung geht, als an der Kathode abgeschieden wird. Was die Pyrophorität anlangt, so bleibt dieselbe auch beim Arbeiten mit ein- und demselben Bade erhalten. Sie steigt sogar etwas an, um dann bei längerer Verwendungsdauer etwas zu sinken, obschon noch immer »gute« Pyrophorität vorliegt. In bezug auf die Pyrophorität haben wir den gleichen Gang auch bei anderen Bädern bei längerer Verwendungsdauer beobachtet; die zweiten,

dritten und folgenden Abscheidungen haben wir aber in den übrigen Fällen nicht weiter analysiert.

Bemerkt soll nur noch werden, daß wir stets die Vorderseite der Abscheidung zu Analysen und zu Versuchen über die Pyrophorität ins Auge faßten, indem die Rückseite ganz dünne Häute darstellte, die nicht pyrophor waren. Nur bei dem Versuch 4_r, bei dem die Vorderseite kaum mehr ein metallisches Produkt darstellte (34·25% Fe, 8·45% Mg, 5·26% C und 1·98 H₂), haben wir auch die Rückseite untersucht. Hier hat die Rückseite schon ein als metallisch anzusprechendes Gepräge, enthält mehr Eisen (78·32%), weniger Magnesium und Kohlenstoff (1·21, beziehungsweise 2·09%). Es müssen also

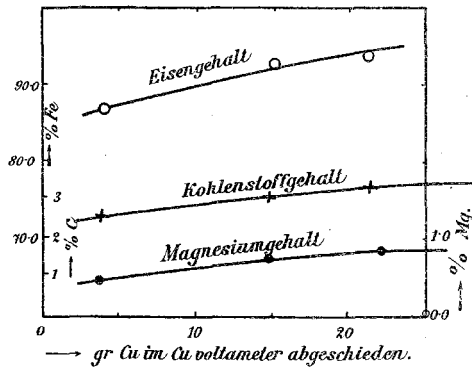


Fig. 2.

auch hier, wenn auch in geringerem Maße als an der Vorderseite, Oxyde und Kohlenstoffverbindungen vorwalten.

Der starke Eigenschaftssprung beim Übergang von Wasser zu 75prozentigem Glycerin als Lösungsmittel veranlaßte uns, durch Versuche mit Lösungsmitteln anderer Glycerinkonzentrationen den Einfluß der Glycerinkonzentration des Lösungsmittels im Bad auf die Zusammensetzung und Eigenschaften der kathodischen Abscheidungen zu studieren.

2. Die kathodischen Abscheidungen aus gemischten eisensulfat- und magnesiumchloridhaltigen Bädern in 50prozentigem Glycerin bei Zimmertemperatur.

Die einschlägigen Versuche gibt die folgende Tabelle II wieder.

Tabelle II.

Nummer	Badzusammensetzung			Klemmenspannung	Badspannung	Stromstärke	FeSO ₄ 7 aq : MgCl ₂ 6 aq	D _K	Gewichtszunahme des Cu-Voltameters	Gewichtsabnahme der Fe-Anode	Menge der kathodischen Abscheidung	Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung			Entwickelte Gasmenge pro Gramm
	FeSO ₄ 7 aq	MgCl ₂ 6 aq	50 prozentiges Glycerin									Prozent Fe	Prozent Mg	Prozent C	
1 ^{III}	112	62	400	12	1·8	0·1	1·79	0·26	4·14	3·70	3·22	87·1	0·45	1·77	76·00
1 ^I	112	62	400	18	3·3	0·2	1·79	0·52	8·83	8·31	9·08	83·2	0·22	1·63	79·6
1 ^{II}	112	62	400	18	5·0	0·5	1·79	1·31	16·59	14·65	17·06	79·63	0·39	1·24	102·6
2 ^{III}	112	112	400	18	1·6	0·1	1·00	0·26	3·65	3·31	3·54	90·86	0·41	1·78	91·4
2 ^I	112	112	400	18	2·5	0·2	1·00	0·52	7·7	7·45	7·33	91·31	Spuren	1·01	65·5
2 ^{II}	112	112	400	18	3·5	0·5	1·00	1·31	14·02	12·3	13·43	92·88	Spuren	0·98	76·5
3 ^{III}	62	112	400	18	1·3	0·1	0·55	0·26	2·97	2·72	2·91	88·69	0·49	1·13	93·3
3 ^I	62	112	400	18	2·2	0·2	0·55	0·52	8·92	8·65	9·00	84·19	0·46	1·48	110·9 ¹
3 ^{II}	62	112	400	18	3·4	0·5	0·55	1·31	14·89	13·3	15·65	84·25	0·40	0·91	105·6 ²

1 Schwach pyrophor. 2 Schwach pyrophor nur an den Rändern der Abscheidung.

Bei diesen Versuchen betrug das Verhältnis $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ im Bade der Reihe nach 0·55, 1·00 und 1·79. Mit jedem dieser Bäder wurden je drei Versuche mit verschiedenen Stromdichten angestellt. Anfangend mit der hauptsächlich bei den Bädern mit 75prozentigem Glycerin verwendeten Stromdichte von 0·26 Ampere pro Quadratdezimeter, kamen solche von 0·52 und 1·31 Ampere in Verwendung. Als Kathode kamen Kupfer- und graphitiertes Eisenblech in Verwendung; die Anode war ein Eisenblech ohne Pergamentdiaphragma, ebenso wie bei den Versuchen mit 75prozentigem Glycerin. Was hier

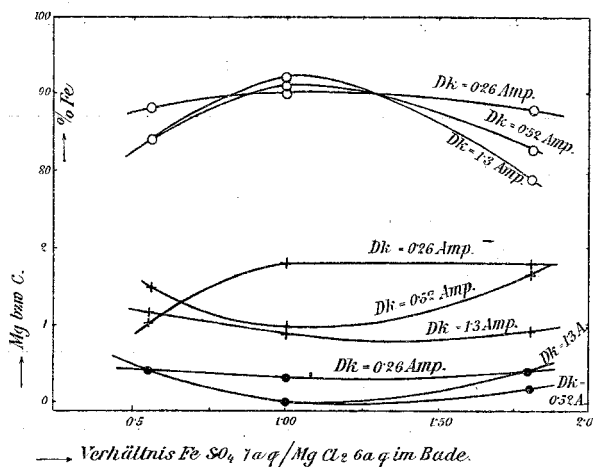


Fig. 3.

den Einfluß der Badzusammensetzung, d. i. des Verhältnisses $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ im Bad auf die Zusammensetzung des abgeschiedenen Kathodenproduktes anlangt, so gibt die Fig. 3 ein anschauliches Bild der einschlägigen Verhältnisse wieder, wo als Ordinaten die Gehalte an Eisen, Magnesium und Kohle in den kathodischen Abscheidungen, als Abszissen die Verhältnisse $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ eingetragen sind. Vergleicht man die Verhältnisse gesondert für die einzelnen Stromdichten, so sieht man, daß für alle untersuchten drei Stromdichten der Eisengehalt der Abscheidung durch ein Maximum bei einem Verhältnis $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq} = 1$ geht. Bei diesem Verhältnis geht bei einer Stromdichte von 0·52 und 1·31 der

Kohlenstoffgehalt durch ein Minimum, während bei einer Stromdichte von 0·26 Ampere der Kohlenstoffgehalt mit steigendem Verhältnis $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ zuerst rasch ansteigt, um dann konstant zu bleiben. Der Magnesiumgehalt ist in den meisten Versuchen ziemlich konstant, 0·4 bis 0·5% i. M., nur bei den Versuchen mit Stromdichten von 0·52 und 1·31 Ampere und einem Verhältnis $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq} = 1$ geht er auf Spuren zurück.

Beachtenswert erscheint uns der Umstand, daß die Abscheidungen im allgemeinen ein festes metallisches Aussehen aufweisen und keine Pyrophorität zeigen, obschon die Zusammensetzung der kathodischen Abscheidungen in einzelnen Fällen ganz die gleiche ist wie die Abscheidungen aus Bädern mit 75prozentigem Glycerin, die ihrerseits schöne Pyrophorität zeigen. Nur bei zwei Abscheidungen aus 50prozentigem Glycerin 3_I und 3_{II} wurden schwache Anzeichen von Pyrophorität gefunden, indem die Abscheidungen, allerdings nur bei starkem Schlagen, funkten. Man sieht hieraus, daß die Pyrophorität außer durch die Zusammensetzung der kathodischen Produkte auch noch bedingt sein muß durch einen Faktor, der seinerseits bedingt ist durch die Zusammensetzung der Badflüssigkeit, d. h. durch das Verhältnis Wasser|Glycerin. Wie wir bei Besprechung der mikrographischen Untersuchung sehen werden, dürfte neben bestimmter Zusammensetzung die Form und das Gefüge der Abscheidung in Frage kommen, die ihrerseits eben durch das Verhältnis Wasser|Glycerin bedingt sind.

Bevor wir auf die Diskussion des Einflusses des Verhältnisses Wasser|Glycerin im Bad übergehen, möchten wir noch kurz auf die Gasmengen zurückkommen, die bei 100° in Berührung mit Wasser innerhalb 48 Stunden von 1 g der kathodischen Abscheidung entwickelt werden.

In der IV. Mitteilung hatten wir bereits bei den ganz analogen Versuchen mit den aus wässerigen eisensulfat|magnesiumchloridhaltigen Bädern erhaltenen kathodischen Abscheidungen darauf hingewiesen, daß es sich hier um eine Wasserstoffentwicklung handelt, die aber nicht auf eine Gasabgabe der Abscheidung als solcher, sondern auf eine Reaktion

der Abscheidung mit Wasser zurückzuführen ist. Denn, als *ceteris paribus* die Abscheidungen unter Paraffinöl erhitzt wurden, konnte in keinem Falle eine Gasentwicklung beobachtet werden.

Ein gleiches ist auch bei den aus glycerinhaltigen Bädern erhaltenen Abscheidungen der Fall. Während aber bei den aus wässerigen Bädern erhaltenen Abscheidungen eine grobe Proportionalität zwischen dem Magnesiumgehalt und der mit Wasser bei 100° entwickelten Gasmenge zu konstatieren war, ist bei den aus glycerinhaltigen Bädern erhaltenen kathodischen Abscheidungen eine solche Beziehung nicht zu sehen. Hier entwickeln magnesiumreiche Abscheidungen oft nur die Hälfte der Gasmenge wie die magnesiumarmen Abscheidungen. Im allgemeinen ist *ceteris paribus* die entwickelte Gasmenge größer als bei den Abscheidungen aus rein wässerigen Lösungen. Wenngleich zwischen der Gasmenge, die nach oben Gesagtem einen Maßstab der Reaktionsfähigkeit der kathodischen Abscheidung gegen Wasser darstellt, und der Pyrophorität ein Parallelismus nicht besteht, möchten wir aber doch sagen, daß die Abscheidungen aus glycerinhaltigen Bädern sich im allgemeinen durch eine feinere, reaktionsfähigere Abscheidungsform auszeichnen, die einerseits die hohe Reaktionsfähigkeit Wasser gegenüber bedingen, andererseits aber, besonders bei aus 75prozentigen Glycerinbädern erhaltenen Abscheidungen, das Phänomen der Pyrophorität. Denn bei den Abscheidungen aus wässerigen Lösungen sind die so erhaltenen Gasmengen sehr viel geringer und nehmen nur bei Abscheidungen, die bestimmten Verhältnissen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ im Bad entsprechen, solche Werte an, wie sie die aus glycerinhaltigen Bädern gewonnenen Abscheidungen zeigen. Und in diesem letztgenannten Falle zeigen aber auch die aus wässerigen Lösungen erhaltenen Abscheidungen eine besonders starke Reaktionsfähigkeit, ja, wenn man will, selbst eine Art Pyrophorität bei höherer Temperatur, wie in der IV. Mitteilung auseinander-gesetzt wurde.

3. Einfluß des Verhältnisses Wasser|Glycerin auf die Zusammensetzung und Natur der abgeschiedenen Kathodenprodukte.

Da auf Grund der bisherigen Versuche zum Vergleiche des Einflusses des Glyceringehaltes im Bad auf die erhaltenen Kathodenprodukte außer den Versuchen in wässrigen Lösungen solche mit nur zwei verschiedenen Glycerinkonzentrationen (50, beziehungsweise 75prozentig) vorlagen, so haben wir zur weiteren Vervollständigung noch einzelne Versuche mit 25, 60, beziehungsweise 80prozentigem Glycerin angestellt, welche in der folgenden Tabelle III übersichtlich mitgeteilt sind. Betrachten wir zunächst die Verhältnisse bei Anwendung einer Stromdichte von 0·26 Ampere, wie sie sich aus den Versuchen der Tabellen I, II und III ergeben. Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung von dem Prozentgehalt der Badflüssigkeit an Glycerin ist in Fig. 4 übersichtlich zur Darstellung gebracht.

Es sei zunächst in Erinnerung gebracht, daß bei der verwendeten Stromdichte aus wässrigen Lösungen praktisch reines Eisen zur Abscheidung gelangt, unabhängig von dem Werte des Verhältnisses $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ aq}$ im Bade. Man sieht, daß mit steigendem Gehalt an Glycerin im Bade der Eisengehalt der kathodischen Abscheidung ab-, der Magnesium- und Kohlenstoffgehalt stets zunehmen. Der Grad, in dem dies geschieht, erscheint seinerseits vom Verhältnis $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ aq}$ im Bad abhängig zu sein. Im allgemeinen scheint die Abnahme des Eisengehaltes und die Zunahme des Magnesium- und Kohlenstoffgehaltes um so rascher zu erfolgen, je kleiner der Wert des Verhältnisses $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ aq}$ im Bad ist, d. h. je eisenärmer und magnesiumreicher das Bad ist; d. h. je magnesiumreicher das Bad ist, bei desto geringerem Glycerin-gehalt geht der metallische Charakter bereits verloren.

Einen gleichsinnigen Einfluß wie die Abnahme des Wertes des Verhältnisses $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ aq}$ übt der Einfluß der steigenden Stromdichte aus, indem bei einer Stromdichte von 1·31 in 60prozentigem Glycerin bereits wenig metallische

I II III I _b I _a	Badzusammensetzung			Glyceringehalt des Glycerin-Wassergemisches	Klemmenspannung	Badspannung	Stromstärke	FeSO ₄ 7 aq : MgCl ₂ 6 aq	D _K	Gewichtszunahme des Cu-Voltameters	Gewichtsabnahme der Fe-Anode	Menge der kathodischen Abscheidung	Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung				
	112	112	400										25	12	1·0	0·1	1·0
	90	90	400	25	10	1·8	0·2	1·0	0·52	10·28	9·69	9·76	90·96	0·51	0·87	—	—
	90	90	400	25	10	4·8 bis 3·65	1·0	1·0	2·63	21·45	20·1	20·54	93·66	1·08	0·75	—	—
	25	50	250	60	18	7·4	0·5	0·5	1·31	3·14	3·09	3·96	41·22	6·41	16·68	3·67	—
	25	50	250	80	18	10·0	0·1	0·5	0·26	3·97	3·48	6·24	14·3	11·19	21·68	4·08	—

Tabelle III.

Abscheidungen erhalten wurden. Demgemäß lassen sich auch aus 75prozentigem Glycerin auch bei einer Stromdichte von 0·26 und bei dem günstigen Verhältnis $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq} | \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq} = 1$ im Bade bei Steigerung der Stromdichte nur Abscheidungen von gering metallischem Charakter erhalten, die nicht mehr

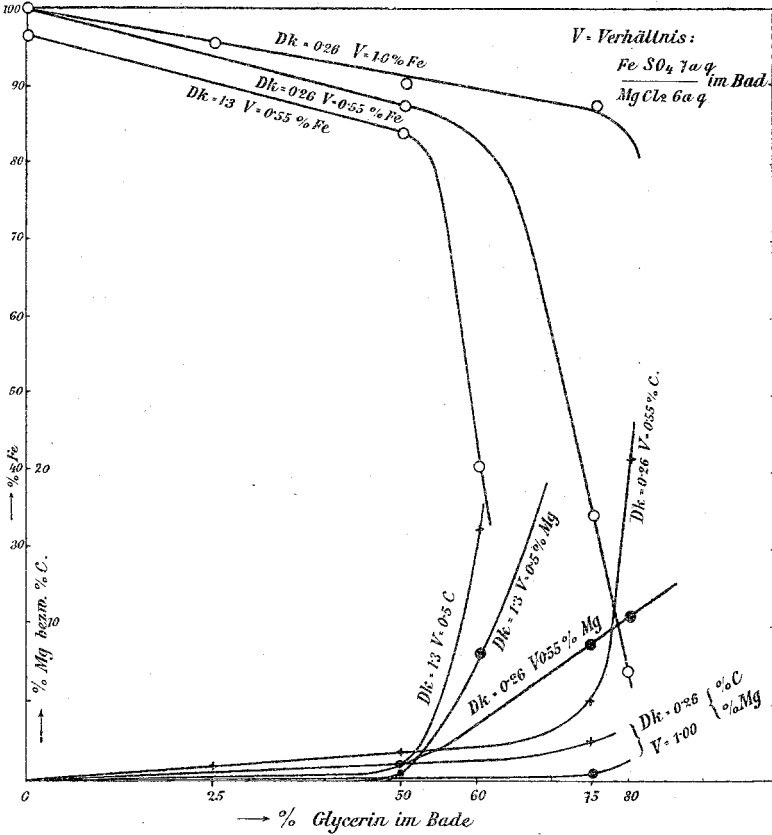


Fig. 4.

pyrophor sind. Dies war auch der Grund, weshalb wir bei den Versuchen in 75prozentigem Glycerin von der Anwendung höherer Stromdichten weiterhin Abstand genommen hatten.

4. Einfluß der Temperatursteigerung auf die Abscheidungen.

Wenn man die schwach oder gut pyrophoren Abscheidungen auf höhere Temperatur erhitzt, beobachteten wir bei Steigerung

der Temperatur bis auf 200 bis 300° eine Steigerung der Intensität des Phänomens. Über diese Temperatur hinaus tritt eine Schwächung des Phänomens ein, das bei Erhitzen der Abscheidung auf 500° vernichtet wird. Im Zusammenhang damit haben wir den Einfluß der Steigerung der Temperatur des Bades während der Elektrolyse untersucht. Die diesbezüglichen Versuche sind in der folgenden Tabelle IV niedergelegt, wo in der vorletzten Spalte die Abscheidung charakterisiert ist, wie sie bei der erhöhten Versuchstemperatur erhalten wird, und in der letzten Spalte, wie sie sich *ceteris paribus* beim Arbeiten bei Zimmertemperatur verhält. Es wurden zunächst zwei Bäder gewählt, bei denen bei Zimmertemperatur nichtmetallische, nicht pyrophore Abscheidungen mit geringem Eisen-, hohem Magnesium- und Kohlenstoffgehalt erhalten wurden. (Entsprechend den Versuchen 1_a, Tabelle III, und 4_p, Tabelle I.) Wie man sieht, geben diese Bäder bei sonst gleichen Bedingungen (Stromdichte = 0·26), aber bei Arbeiten bei 50° eisenreichere, magnesium- und kohleärmere Abscheidungen, also solche, die mehr metallischen Charakter besitzen und schwache Pyrophorität zeigen. Sobald die Temperatur unter 45° sinkt, wird die Abscheidung schwammig, ein Zeichen, daß sich die Verhältnisse denen bei Zimmertemperatur (cf. Versuch 1_a, Tabelle III) nähern. Erst über 45 bis 50° nimmt die Abscheidung metallischen Charakter an. Als ein Versuch 4_{III}, der bei Zimmertemperatur mit 0·26 Ampere eine gut pyrophore Abscheidung gibt, bei 50° reproduziert wurde, ergab sich, daß das Material oxydreicher und nicht pyrophor ist. Als jedoch beim gleichen Versuch gleichzeitig die Stromdichte auf 1·31 Ampere erhöht wurde, Versuchsbedingungen, bei denen beim Arbeiten bei Zimmertemperatur ein stark oxydisches und organische Verbindungen enthaltendes, nicht metallisches und nicht pyrophores Produkt erhalten wurde, erhält man beim Arbeiten bei 60° eine Abscheidung, die oxydarm zu sein scheint, indem 96·2% Eisen, 0·76% Magnesium und 2·31% Kohlenstoff in der Abscheidung enthalten sind.

Die Abscheidung ist sehr hart, glatt und von mittlerer Pyrophorität. Man kann also allgemein sagen, daß, wenn ein Material infolge zu hohen Gehaltes an Oxyden und organischen

Verbindungen nicht pyrophor ist, man durch Temperatursteigerung des Bades dem Material Pyrophorität aufprägen kann. Ist hingegen ein Material von vornherein pyrophor, so verschwindet die Pyrophorität durch Temperaturvariation und kann diese erst wieder durch gleichzeitige Änderung der übrigen Bedingungen bei der betreffenden Temperatur erzielt werden. Es geht also daraus hervor, daß für die Pyrophorität dieser Abscheidungen Badzusammensetzung, Stromdichte und Temperatur reziproke Versuchsbedingungen darstellen, indem für jede Badzusammensetzung, sofern sie überhaupt geeignet ist, pyrophore Abscheidungen zu geben, eine ganz bestimmte, eng begrenzte Wahl der Temperatur- und Stromdichtebedingungen vonnöten ist.

5. Pyrophores Material aus magnesiumchloridfreien Bädern.

Wie schon betont, kamen wir auf Grund unserer Versuchsergebnisse zum Schlusse, daß der Magnesiumgehalt primär nicht der Träger der pyrophoren Erscheinung sein dürfte, indem Materialien mit mehr Magnesium oft nicht weniger pyrophor sind als solche, die z. B. nur Spuren von Magnesium enthalten. Wir haben deshalb vermutet, daß es auch gelingen müßte, bei Fortlassen oder bei Ersatz des Magnesiumchlorides im Bade durch andere Salze unter sonst gleichen oder allenfalls etwas veränderten Bedingungen aus Bädern, besonders mit 75prozentigem Glycerin — denn ein Glyceringehalt des Bades und im besonderen in genannter Konzentration schien uns die Vorbedingung für die Pyrophorität der abgeschiedenen Kathodenprodukte — pyrophore Materiale an der Kathode abzuscheiden. Über diese Versuche wollen wir im besonderen demnächst in der folgenden Mitteilung berichten. Eines Versuches soll aber bereits an dieser Stelle erwähnt werden, weil er eine Stütze für unsere schon öfters erwähnte Auffassung, daß nämlich der Magnesiumchloridgehalt im Bade, beziehungsweise der Magnesiumgehalt der kathodischen Abscheidung nicht unmittelbar der Träger der pyrophoren Erscheinung sei, darstellt. Es wurden nämlich in 400 g eines 75prozentigen Glycerins 112 g

IV.

Menge der kathodischen Abscheidung	Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung			Bemerkung über die kathodische Abscheidung bei der Versuchstemperatur	Bemerkung über die kathodische Abscheidung bei sonst gleichen Bedingungen, aber beim Arbeiten bei Zimmertemperatur
	Prozent Fe	Prozent Mg	Prozent C		
1·88	86·7	0·29	1·23	Abscheidung von metallischem Habitus und schwacher und unbeständiger Pyrophorität	Nicht metallische, nicht pyrophore Abscheidung mit 14·3 ⁰ / ₁₀ Eisen 11·2 ⁰ / ₁₀ Magnesium 21·7 ⁰ / ₁₀ Kohlenstoff u. 4·1 ⁰ / ₁₀ Wasserstoff
3·1	95·4	0·84	1·68	Abscheidung metallisch und schwach pyrophor	Nicht metallische, nicht pyrophore Abscheidung mit 34·25 ⁰ / ₁₀ Eisen 8·45 ⁰ / ₁₀ Magnesium 5·26 ⁰ / ₁₀ Kohlenstoff u. 1·98 ⁰ / ₁₀ Wasserstoff
3·10	81·2	0·39	0·93	Abscheidung braun und pulverig, nicht pyrophor	Metallische, gut pyrophore Abscheidung mit 88·7 ⁰ / ₁₀ Eisen 0·5 ⁰ / ₁₀ Magnesium und 2·5 ⁰ / ₁₀ Kohlenstoff
5·14	96·2	0·76	2·31	Abscheidung sehr hart und glatt, aber mittelmäßig pyrophor	Bei diesen Versuchsbedingungen hoher Stromdichte stets nicht metallische und nicht pyrophore Abscheidungen erhalten

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq}$ und $50\text{ g NH}_4\text{Cl}$ geschüttelt. Es trat keine vollständige Lösung ein, sondern es blieben zirka 15 g eines Bodenkörpers zurück, die vermutlich das Doppelsalz von FeSO_4 und NH_4Cl darstellten. Ohne den Bodenkörper zu entfernen, wurde die Lösung mit einer Stromdichte von $0\cdot 2$ Ampere unter Anwendung einer Eisenanode bei Zimmertemperatur elektrolysiert. Die Klemmenspannung betrug 6 Volt, die Badspannung $2\cdot 8$ Volt. Während im Kupfervoltmeter $3\cdot 65\text{ g}$ Kupfer abgeschieden worden waren, lösten sich $3\cdot 2\text{ g}$ Eisen von der Anode und wurden $2\cdot 62\text{ g}$ einer sehr harten Abscheidung erhalten, die, wenn auch nicht intensiv pyrophor, so doch beim Ritzen mit einem sehr harten Stahlstift funkt. Die Abscheidung enthielt $91\cdot 9\%$ Eisen und $1\cdot 12\%$ Kohlenstoff. Das Verhältnis von Eisen und Kohlenstoff ist also das gleiche wie bei den pyrophoren Abscheidungen aus gleichzeitig Magnesiumchlorid enthaltenden Bädern. Man erhält also auch, ohne daß Magnesiumsalz im Bad und daher implizite Magnesium in der kathodischen Abscheidung ist, funkende Materialien, eine Stütze für die Ansicht, daß Magnesiumgehalt primär nicht der Träger dieser Erscheinung ist.

6. Mikrographische Untersuchung der kathodischen Abscheidungen.

Wie schon früher bemerkt, stellen besonders die pyrophoren Abscheidungen, d. i. solche aus 75 prozentigem Glycerin, wenig fest zusammenhängende, bröselige Materialien dar. Es ist daher sehr schwierig und oft unmöglich, plane Schiffe herzustellen. Wir konnten daher hauptsächlich nur von Materialien aus Bädern mit 25 und 50 prozentigem Glycerin solche Schiffe herstellen und nur in einem besonderen Falle (Material 4_{VII}) von einem Material aus einem Bade mit 75 prozentigem Glycerin.

Hingegen haben wir recht interessante Verhältnisse bei vergrößernder Betrachtung der ursprünglichen Abscheidungen in Abhängigkeit vom Glycerin Gehalt des Bades beobachten können. Demgemäß zerfallen die mikrographischen Unter-

suchungen in zwei Hauptabschnitte: *A.* Untersuchung der Schlicke, *B.* Untersuchung der ursprünglichen Abscheidungen.

A. Untersuchung der Schlicke.

Hier können wir das Material nach dem Glyceringehalt des Bades einteilen.

Die Fig. 1 bis 4 beziehen sich auf Materialien, die aus 25prozentigem Glycerin als Badflüssigkeit erhalten wurden. Fig. 1 stellt Material II (Tabelle III) relief poliert, Fig. 2 dasselbe Material geätzt vor. Das Gefüge erinnert ganz an das Material IV₁, Fig. 8 und 9, Taf. II, der IV. Mitteilung, in der wir die hellen Gefügebestandteile für feste Lösungen oder Verbindungen von Eisen mit Magnesium angesprochen hatten. Fig. 3 und 4 entspricht verschiedenen Stellen des Materials III (Tabelle III) geätzt. Hier erinnert das Material ganz an das aus wässriger Lösung erhaltene Material III₃ (Taf. II, Fig. 11, IV. Mitteilung), wo im oxydischen Gefüge metallische Gefügebestandteile eingebettet erscheinen. Es ähneln also die aus 25prozentigem Glycerin erhaltenen Abscheidungen noch völlig den aus rein wässrigen Lösungen erhaltenen Abscheidungen. Fig. 5, 6 und 8 entsprechen Materialien, die aus Bädern mit 50prozentigem Glycerin erhalten wurden. Fig. 6 entspricht dem Material 1_I mit 83·2% Eisen, 0·22% Magnesium und 1·63% Kohlenstoff, also einem stark oxydischen, beziehungsweise organische Substanzen enthaltenden Material; demgemäß sieht man im Felde nur wenige metallische Gefügeteilchen eingebettet in oxydischer, beziehungsweise organischer Grundmasse. Fig. 5 entspricht dem Material 2_{II} mit 92·88% Eisen, Spuren von Magnesium und 0·98% Kohlenstoff. Demgemäß ist in der Abscheidung ein Hervortreten der metallischen Bestandteile, die bereits die Grundmasse darstellen und in die sich die oxydischen, beziehungsweise organischen Anteile einbetten. Ein in dieser Hinsicht zwischen beiden Materialien liegendes Material zeigt Fig. 8, entsprechend einer Stelle des Materials 3_I mit 84·2% Eisen, 0·46% Magnesium und 1·48% Kohlenstoff.

Die Fig. 7, 9 und 10 entsprechen Materialien, die aus Bädern mit 75prozentigem Glycerin erhalten wurden, wovon

nur Fig. 10 ein pyrophores Material darstellt. Fig. 7 entspricht der Rückseite des Materials 4_I . Die Vorderseite stellt, wie aus Tabelle I hervorgeht, ein absolut nicht metallisches Material mit 34.2% Eisen, 8.45% Magnesium, 5.26% Kohlenstoff und 1.98% Wasserstoff dar. Die Rückseite trägt soweit metallischen Charakter, daß die Herstellung eines Schliffes gelang. Aber auch dieses Material besteht nach der Analyse der Hauptsache nach aus oxydischen und organischen Bestandteilen, indem es 78.32% Eisen, 1.21% Magnesium und 2.09% Kohlenstoff enthält. Demgemäß sind, wie Fig. 7 es zeigt, in der oxydischen Grundmasse nur vereinzelte metallische Gefügebestandteile sichtbar. Dieselben fließen zu großen, kompakten Bestandteilen zusammen im Material 4_{II} , das in Fig. 9 wiedergegeben ist und bereits auch laut Analyse mehr metallischen Charakter besitzt, indem es 91.17% Eisen, 0.44% Magnesium und 0.9% Kohlenstoff enthält. Beide Materiale, aus Bädern mit 75% prozentigem Glycerin abgeschieden, sind nicht pyrophor.

Den Schliff eines pyrophoren Materials zeigt Fig. 10, entsprechend dem Material 4_{VII} , mit 87.7% Eisen, 1.3% Magnesium und 2.8% Kohlenstoff, das also in bezug auf den metallischen Charakter nach der Analyse zwischen den eben erwähnten Materialien 4_I Rückseite und 4_{II} steht. Dieser Schliff, der einzige, der uns mit pyrophorem Material halbwegs gut gelang, ist deshalb von Interesse, weil er das Charakteristikum im Gefüge des pyrophoren Materials zeigt. Neben der linken Stelle, die ein ziemlich einheitlich metallisches Gefüge zeigt, das von Einbettungen oxydischen, beziehungsweise organischen Charakters durchzogen ist, sieht man im übrigen Teile des Bildes deutlich sphärolithische, helle Metallteile zwischen dunklen Stellen, die aber nur zum Teil oxydische, beziehungsweise organische Substanz darstellen, zum anderen Teil aber aus Hohlräumen bestehen. Denn, wie wir im folgenden sehen werden, ist es für die Struktur der pyrophoren Abscheidung charakteristisch, daß sie aus mehr oder minder fest zusammenhängenden kugelförmigen Aggregaten bestehen, zwischen die teils Hohlräume, teils oxydische und organische Substanzen eingebettet sind. Dies macht sich im Schliff hier bereits deutlich

bemerkbar. Aber noch etwas anderes ist in den kugelförmigen Aggregaten des Schliffes in Fig. 10 zu sehen. Betrachtet man die einzelnen Kügelchen einer pyrophoren Abscheidung unter dem Mikroskop, so sieht man, daß sie durchaus nicht einheitlich metallisch sind, sondern man sieht kammerartige Abteilungen und warzige Einbettungen dunkler Teilchen. Diese eigenartige Struktur dürfte neben einer gleichzeitig geeigneten Zusammensetzung mit der Träger der pyrophoren Erscheinung sein.

B. Mikrographische Untersuchung der ursprünglichen Abscheidungen.

Wie schon früher erwähnt, läßt sich der Einfluß der äußeren Struktur der Abscheidungen als parallel gehend dem Glyceringehalt des Lösungsmittels gut verfolgen.

Zum Vergleich geben wir in Fig. 11 und 12 die Abbildungen der ursprünglichen Abscheidung aus rein wässrigen Lösungen, und zwar von Material 4_{IP} beziehungsweise 2_I der Tabelle I der IV. Mitteilung entsprechend. Die betreffenden Materiale enthalten 99·62% Eisen und 0·16% Magnesium, beziehungsweise 100% Eisen und waren bei Stromdichten von 2·5, beziehungsweise 0·5 Ampere erhalten. Beide Materiale zeigen eine leicht warzige Oberflächenstruktur mit kleineren, beziehungsweise größeren Teilaggregaten von geringer Regelmäßigkeit. Fig. 13 zeigt das Material I, Tabelle III, aus 25prozentigem Glycerin erhalten. Man sieht deutlich, wie mit steigendem Glyceringehalt auf der Oberfläche die unregelmäßige Warzenbildung der Abscheidung aus wässrigem Bade zu regelmäßigen Kügelchen auswächst. Der steigende Glyceringehalt im Bade verändert das Aussehen noch mehr. Für die Abscheidung aus 50prozentigem Glycerin ist es charakteristisch, daß die Oberfläche aus größeren, blumenkohlartigen Gebilden besteht, die also implizite die obenerwähnten kammerartigen Abteile der einzelnen Aggregate enthalten. Eine solche Abscheidung ist in Fig. 14, entsprechend dem Material 3_I der Tabelle II wiedergegeben.

Die Fig. 15, 16 und 17 zeigen die verschiedenen Typen der Oberflächenstruktur von pyrophoren Abscheidungen, wie

sie aus 75prozentigem Glycerin als Badflüssigkeit erhalten wurden. Fig. 17 entspricht von den drei aufgenommenen Materialien der besten pyrophoren Abscheidung, dem Material $4_{III} 4_A$, das sich, wie in Tabelle I vermerkt, durch geringe Festigkeit auszeichnet.

Diese Tatsache ist leicht verständlich, denn man sieht aus Fig. 17, daß die einzelnen Aggregate der Abscheidung lose, durch Hohlräume getrennt, aneinanderliegen. Hier ist zum Teil eine Zerteilung der blumenkohlartigen Gebilde in kleine Einzelaggregate erfolgt, welche die schon erwähnte Kammerteilung zeigen. Fig. 16 stellt ein pyrophores Material 4_{VIII} dar, das gleichfalls wenig fest ist. Hier ist die Zerteilung des blumenkohlartigen Gebildes in einzelne, lose zusammenhängende Kügelchen erfolgt. Fig. 15 stellt ein weniger pyrophores, aber festeres Material 4_{VII} dar. Demgemäß sind die einzelnen kugelförmigen Aggregate auch im Bild eng aneinandergelegt und mit geringen Hohlräumen zu sehen. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß die Pyrophorität neben der Zusammensetzung auch von einer bestimmten Form der Abscheidung beeinflusst wird. Daß diese allein nicht maßgebend ist, zeigt Fig. 18, die dem Versuch mit $MgCl_2$ freiem Bade mit 75prozentigem Glycerin, das NH_4Cl enthält, entspricht. Hier ist die äußere Struktur der Abscheidung nur wenig verschieden von jener der Fig. 13, die nicht pyrophorer Abscheidung aus 25prozentigem Glycerin entspricht, und gleichwohl ist diese Abscheidung, wie erwähnt, pyrophor, allerdings mit weitaus geringerer Intensität als die übrigen pyrophoren Abscheidungen.

Es kommt nach unserer Meinung für die Pyrophorität gleichzeitig in Betracht:

1. bestimmte, geeignete Struktur und
2. bestimmte Zusammensetzung.

Unter letzterer verstehen wir natürlich nicht nur das Verhältnis $Fe : C : O$ in der Abscheidung, sondern das Verhältnis $Fe : \text{Oxyden des Eisens} : \text{organischen Kohlenstoffverbindungen}$ bestimmter Zusammensetzung, wie es aus der einfachen Analyse nicht zu differenzieren ist. Beide Faktoren sind abhängig von den Bedingungen der Elektrolyse, wobei noch die Zusammensetzung der abgeschiedenen Kohlenstoffverbindungen

zu bedenken ist, die bei gleichem Verhältnis Fe : C : O : H je nach der Versuchsbedingung verschieden sein kann.

So erklärt sich eben die enge Begrenzung des Intervalls von Versuchsbedingungen, innerhalb dessen pyrophore Abscheidungen erhalten werden.

7. Untersuchung der Ritzhärte einzelner Materialien aus glycerinhaltigen Eisensulfat-Magnesiumchloridbädern.

Wie schon gelegentlich der mikrographischen Untersuchung der abgeschiedenen Kathodenprodukte ausgeführt wurde, lassen sich plane Schriffe, wie sie zur Bestimmung der Ritzhärte vonnöten sind, bei den pyrophoren Materialien schwer herstellen und standen uns daher mit einer Ausnahme (pyrophores Material 4_{VII}) nur Schriffe von Materialien aus Bädern mit 25 und 50prozentigem Glyceringehalt zur Verfügung.

Von Materialien aus Bädern mit 75prozentigem Glyceringehalt standen uns außer dem erwähnten Material 4_{VII} die Rückseite des nicht pyrophoren Materials 4_I und das aus magnesiumchloridfreiem, NH₄Clhaltigem Bad erhaltene schwach pyrophore Material zur Verfügung. Die Versuchsergebnisse gibt die folgende Tabelle V wieder, in der die bei 20 g Belastung gemessenen Strichbreiten an verschiedenen Stellen der einzelnen Materialien und in der letzten Spalte die diesbezüglichen Mittel- oder Grenzwerte der Strichbreiten angegeben sind. Bei den beiden, aus Bädern mit 25prozentigem Glyceringehalt erhaltenen Abscheidungen, die 90·96% Eisen, 0·51% Magnesium und 0·87% Kohlenstoff, beziehungsweise 93·66% Eisen, 1·08% Magnesium und 0·75% Kohlenstoff enthalten, beobachteten wir ganz analoge Verhältnisse wie bei den Abscheidungen aus rein wässrigen Bädern. Die Strichbreiten schwanken bei verschiedenen Stellen des Materials II zwischen 53 und 99 und entsprechen teils oxydischem Material, teils solchem, wo die Striche durch rein metallisches Gefüge einer festen Lösung oder Verbindung von Eisen mit Magnesium gehen. Die Annahme eines solchen Gefügebestandteiles geht aus dem

Tabelle V.

Bezeichnung	Glycerin- gehalt des Bades in Prozenten	Gemessene Strichbreiten	Mittel, beziehungs- weise Grenz- werte
Material II der Tabelle III	25	61 68·5 93·5 61 81 99 85	61—69
		70 77 76 72	70—77
Material III der Tabelle III	25	65 70 61 83 96 72	61—96
		68 53 54 65 61 70	53—70
		32 39 38 42 41 44 47 43 44	32—47
		1. 46 51 47 48 50 43 47 55 36 53 52 2. 52 48 42 44 48 43 45 44	36—53 42—52
Material 4 _I (Rückseite) der Tabelle I	75	1. 33 33 2. 46·5 48·5 47 49 50 50·5 48 52 50	33 i. M. 49 i. M.
		39 39·5 41 38·5 41 39 41	40 i. M.
Material II der Tabelle II	50	87 79·5 79·5	82 i. M.
Material 3 _I der Tabelle II	50	29 33 31·5 31 30·5 31 33 31 32 31 32	31·4 i. M.
Material 1 _I der Tabelle II	50	32·5 30 26 27 27 25 28·5 19 27·5 24	19—32·5
Material 4 _{VII} (pyrophor) der Tabelle I	75	32 30 29 31 30 29·5 31 29 30·5 29	30·1 i. M.
Pyrophore Abscheidung aus MgCl ₂ -freiem, NH ₄ Cl- haltigem Bade	75		

Umstände hervor, daß, wie bereits in der IV. Mitteilung hervor-gehoben, einem metallischen Gefüge, wenn es aus reinem, bei Zimmertemperatur elektrolytisch abgeschiedenem Eisen besteht, die Strichbreiten *ceteris paribus* 29 bis 31 betragen. Das Material III ist entsprechend seinem höheren Eisengehalt härter, die Strichbreiten schwanken an verschiedenen Stellen zwischen 32 bis 52; es ist also weniger oxydisch. Trotz des hohen Gesamtgehaltes an Magnesium konnten wir aber nicht die für die Verbindung oder feste Lösung von Magnesium und Eisen charakteristischen Strichbreiten von 80 in dem Material auf- finden. Hingegen dürften diese vorliegen in dem Material 3_I, einer Abscheidung aus 50prozentigem Glycerin mit bloß 84·19% Eisen, 0·46% Magnesium und 1·48% Kohlenstoff. Die beiden übrigen Materialien aus 50prozentigem Glycerin 2_{II} und 1_I mit 92·88% Eisen, Spuren von Magnesium und 0·98% Kohlenstoff, beziehungsweise 83·2% Eisen, 0·22% Magnesium und 1·63% Kohlenstoff zeigen trotz ungefähr gleicher Zu- sammensetzung wie die aus 25prozentigem Glycerin erhaltene Abscheidung weit geringere Strichbreiten, die sich bereits dem reinem Eisen entsprechenden Werte nähern. Es scheint uns unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Tatsache, daß die aus 50prozentigem Glycerin erhaltenen Abscheidungen bei annähernd gleicher Zusammensetzung weit metallischer sind als die aus 25prozentigem Glycerin oder rein wässriger Lösung erhaltenen Abscheidungen, daß mit steigendem Glycerin- gehalt des Bades die nicht metallischen Anteile weniger Oxyde der Metalle, als vielmehr Kohlenstoffverbindungen darstellen, daß also die Abscheidung metallreicher ist und demgemäß geringere Strichbreiten zeigt. Denn von den Abscheidungen in 75prozentigem Glycerin weist sowohl die pyrophore Ab- scheidung 4_{VII} als die aus magnesiumfreiem, NH₄Clhaltigem Bad erhaltene Abscheidung, die 87·7% Eisen, 1·3% Ma- gnesium und 2·83% Kohlenstoff, beziehungsweise 91·9% Eisen und 1·12% Kohlenstoff enthält, Strichbreiten auf, die teils dem Werte des reinen Eisens entsprechen, teils sogar kleiner sind. Bezüglich der letztgenannten Erscheinung ist an eine härtende Wirkung durch die eingeschlossenen Kohlen- stoffverbindungen zu denken.

Auch die Rückseite des nicht pyrophoren Materials 4₁, die nur 78·32% Eisen, 1·21% Magnesium und 2·09% Kohle enthält, zeigt stellenweise Strichbreiten von 33, während an anderen Stellen dieses zweifelsohne nicht metallischen Materials noch Oxydgehalt superponiert und die Strichbreite 49 i. M. beträgt.

Alles in allem glauben wir sagen zu dürfen, daß, während in wässrigen Lösungen die Differenz der nicht metallischen Bestandteile auf Oxydgehalt zurückzuführen ist, mit steigendem Glyceringehalt diese Differenz immer weniger aus Oxyden besteht, sondern immer mehr aus Kohlenstoffverbindungen, die die Härte der Abscheidungen nicht herabsetzen, sondern möglicherweise sogar erhöhen.

Selbstverständlich stehen die hier beschriebenen Verhältnisse mit der Festigkeit der Abscheidungen in keinerlei Zusammenhang.

Elektromotorisches Verhalten der abgeschiedenen Kathodenprodukte.

In bezug auf das elektromotorische Verhalten der abgeschiedenen Kathodenprodukte ist wenig zu sagen, indem keine wesentlichen Versuchsergebnisse gewonnen werden konnten.

Wie aus einigen Stichprobenversuchen, die in der folgenden Tabelle VI mitgeteilt sind, hervorgeht, zeigen, ähnlich wie bei den Abscheidungen aus rein wässrigen Bädern, die Kathodenprodukte sowohl gegen 1 n. FeSO₄-Lösungen als auch gegen 1 n. MgSO₄-Lösungen sofort nach dem Eintauchen abnorm edle Potentiale, die bei längerer Berührung mit Ferrosulfatsalzlösung dem normalen Werte des Eisenpotentials zustreben.

Tabelle VI.

Material	Elektromotorische Kraft Kath. 1 n. FeSO ₄ NE Absch. Sofort nach dem Ein- tauchen	E_h	Elektromotorische Kraft Kath. 1 n. MgSO ₄ NE Absch. Sofort nach dem Ein- tauchen	E_h
Material II cf. Tabelle III aus 25prozentigem Glycerin	0·429 0·410 0·363	+0·146 bis +0·080	0·189 0·215 0·219 0·231 0·286	-0·003 bis +0·094
Material III cf. Tabelle IV aus 25prozentigem Glycerin	0·286 0·210 0·219 0·248 0·235 0·242 0·238 0·248	+0·003 bis -0·073	0·282 0·267 0·276 0·162 0·126 0·137 0·128 0·139	+0·001 bis +0·157
Material 3 _I cf. Tabelle II aus 50prozentigem Glycerin	0·377 0·430	-0·094 bis -0·147	0·356 0·485 0·434 0·342	-0·073 bis -0·202
Material 3 _{II} cf. Tabelle II aus 50prozentigem Glycerin	0·432 0·406	-0·149 bis -0·123	0·340 0·376 0·446 0·404	-0·037 bis -0·163
Material 3 _I cf. Tabelle II aus 50prozentigem Glycerin	Nach 24stündigem Liegen in 1 n. FeSO ₄ 0·785	-0·402	—	—

Erklärung zu den Tafeln.

Tafel	Figur	Material			
I	1	II	Tabelle III dieser Mitteilung	Planpoliert. Relief poliert. $V = 76$.	
	2	II		Planpoliert. Mit alkoholischem HNO_3 geätzt. $V = 76$.	
	3 4	III III		Planpoliert. Verschiedene Stellen mit alkoholischem HNO_3 geätzt. $V = 76$	
	5 6	2_{II} 1_I	Tabelle II dieser Mitteilung	Planpoliert. Mit alkoholischem HNO_4 geätzt. $V = 76$	
	II	7	4_I		Tabelle I (Rückseite) dieser Mitteilung
		8	3_I		Tabelle II dieser Mitteilung
9 10		4_{II} 4_{VII}	Tabelle I dieser Mitteilung		
11 12		4_{II} 2_I	Tabelle I der IV. Mitteilung		
III	13	I	Tabelle III dieser Mitteilung		Abscheidung direkt photographiert. $V = 45$
	14	3_I	Tabelle II dieser Mitteilung		
III	15 16 17	4_{VII} 4_{VIII} $4_{III} 4_A$	Tabelle I dieser Mitteilung	Abscheidung direkt photographiert. $V = 45$	
	18	Material aus Mg freiem, NH_4Cl -haltigem Bad mit 75-prozentigem Glycerin			

Fig. 1

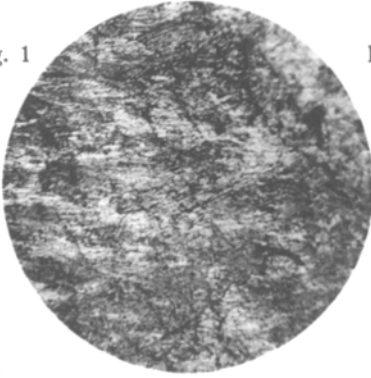


Fig. 2

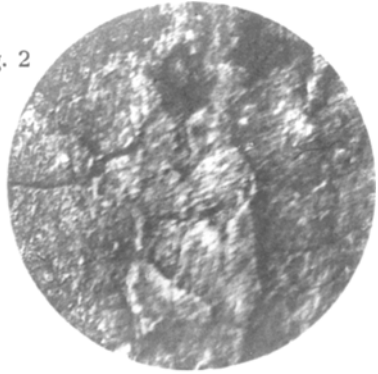


Fig. 3

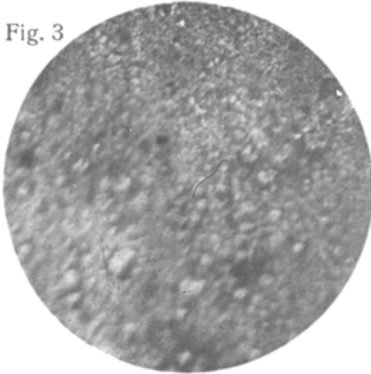


Fig. 4

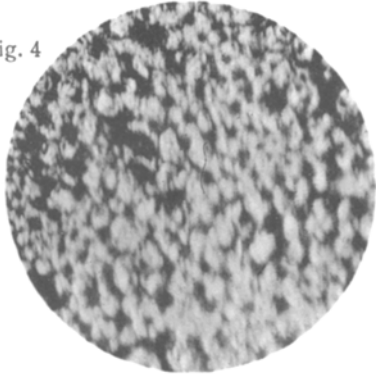


Fig. 5

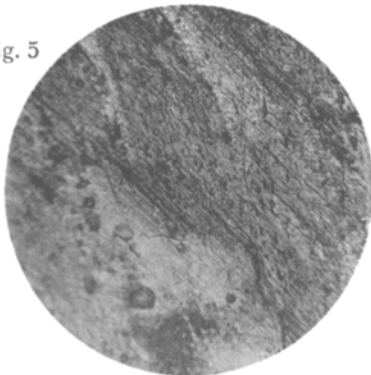


Fig. 6

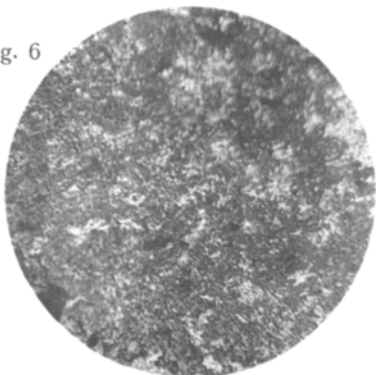


Fig. 7

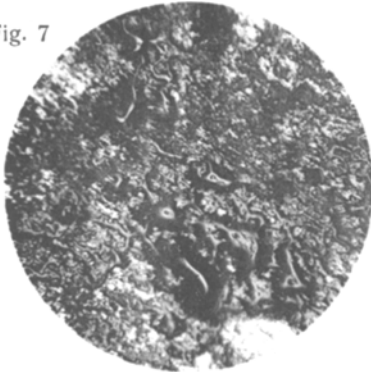


Fig. 8

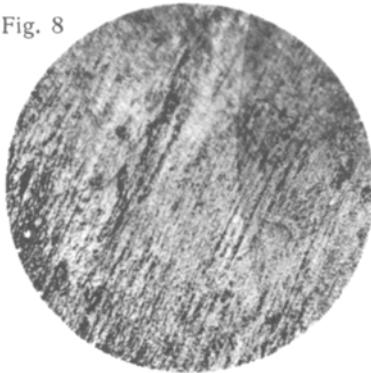


Fig. 9

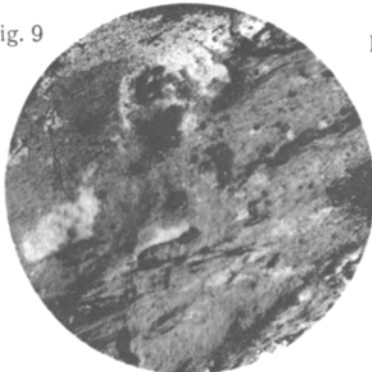


Fig. 10

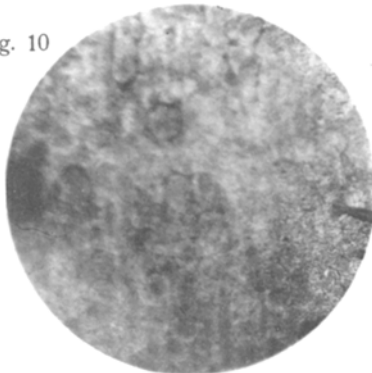


Fig. 11

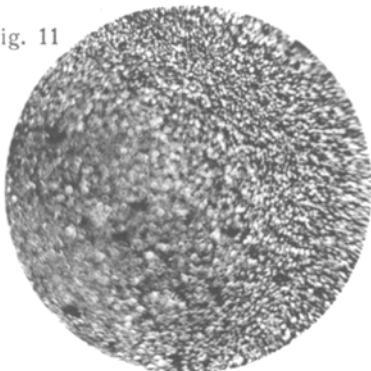
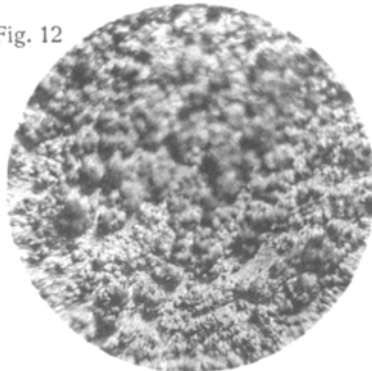


Fig. 12



Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

Fig. 13

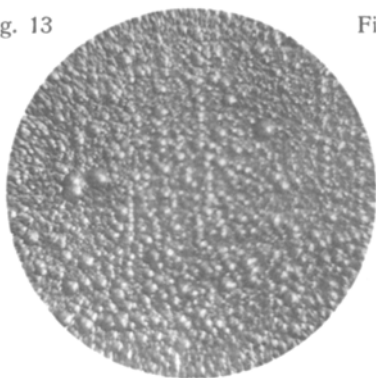


Fig. 14

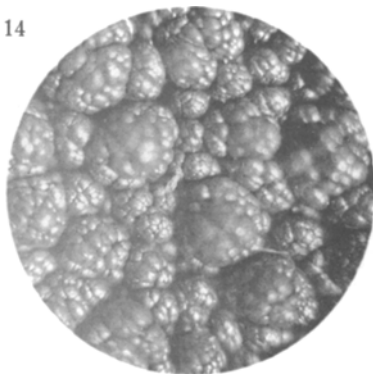


Fig. 15

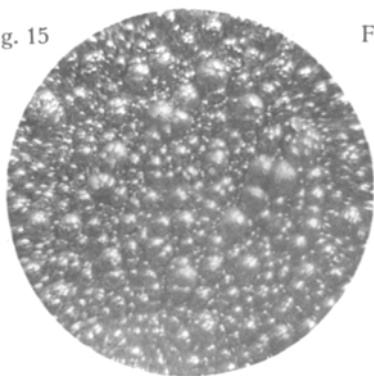


Fig. 16

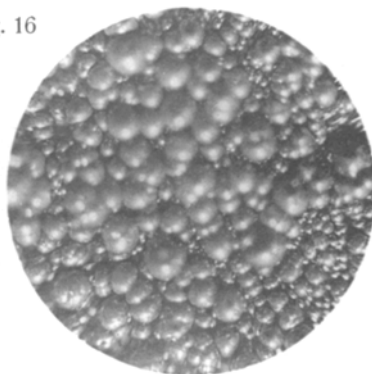


Fig. 17

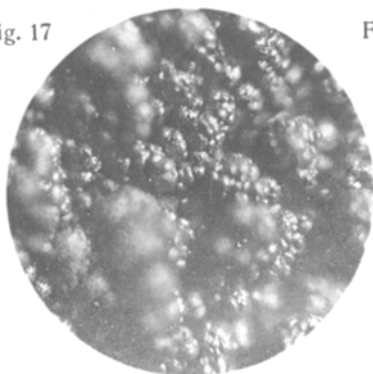


Fig. 18

