

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

IV. Mitteilung:

## Über Versuche zur Abscheidung von Eisenmagnesium-Legierungen aus wässerigen Lösungen

von

**Robert Kremann und Josef Lorber.**

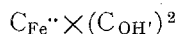
Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

*Ausgeführt mit Hilfe von Subventionen aus dem Scholzlegat der kaiserlichen  
Akademie der Wissenschaften in Wien.*

(Mit 2 Tafeln und 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Februar 1914.)

Für die elektrolytische Abscheidung von reinem metallischem Eisen ist es, abgesehen vom Einfluß von Zusätzen, um dichte und dicke Platten zu erhalten, erfahrungsgemäß nötig, kleine Stromdichten zu verwenden. Eine untere Grenze ist beim Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur durch die von Förster und Cofetti<sup>1</sup> beobachtete Tatsache gegeben, daß sich bei Stromdichten unterhalb 0·1 Ampere per Quadratdezimeter statt Eisen Ferrohydroxyd abscheidet, weil von dieser Stromdichte ab H<sup>+</sup>-Ionen leichter als Fe<sup>2+</sup>-Ionen abgeschieden werden und das Löslichkeitsprodukt



überschritten wird.

<sup>1</sup> Berl. Ber. 38, 3934.

Zur Vermeidung dieser Überschreitung wird von der Praxis Magnesiumsulfatgehalt des Bades empfohlen, weil hierdurch die Konzentration der Fe<sup>++</sup>-Ionen herabgemindert wird.

Wir haben es uns zur Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen es gelingt, Eisen-Magnesiumlegierungen aus wässrigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur herzustellen. Nach Angaben von Coehn und Siemens<sup>1</sup> nimmt Eisen höchstens 0·3% Magnesium auf. Während genannte Autoren über die Abscheidung von Nickel-Magnesiumlegierungen ausführliche Versuche angestellt haben, liegen bezüglich der Eisen-Magnesiumlegierung nur ganz kurze Angaben vor, die den Charakter von Vorversuchen tragen. Es scheint daher interessant, diese Frage näher zu untersuchen. Wir haben, um uns von der Dissoziationsverschiebung bei Zusatz von MgSO<sub>4</sub> zu einem Ferrosulfatbad, unabhängig zu machen, Bäder von MgCl<sub>2</sub> und FeSO<sub>4</sub> verwendet, für die eine gegenseitige Verschiebung der Dissoziation der beiden binären Salze praktisch wenig in Frage kommt. Um uns von vornherein von der oben erwähnten Hydroxydabscheidung unabhängig zu machen, wurden stets Stromdichten über 0·1 Ampere pro Quadratdezimeter angewendet.

Wir haben zwei größere Serien von Versuchen angestellt: die einen mit Zusatz von Kaliumchlorid zum Bade, die anderen ohne einen solchen. Innerhalb beider Versuchsreihen wurden die Stromdichten und das gegenseitige Verhältnis von MgCl<sub>2</sub> und FeSO<sub>4</sub> im Bade variiert, sowie der Einfluß der Zeitdauer einer Elektrolyse und der Einfluß der Verwendung des Kathodenmaterials studiert. Denn bei der Abscheidung von Eisen-Nickel-Legierungen wurde der Einfluß des Kathodenmaterials auf die Abscheidung deutlich konstatiert.

## I. Einfluß der Abscheidungsbedingungen auf die Kathodenprodukte.

Wir teilen zunächst die Versuchsergebnisse in tabellarischer Form in folgender Tabelle I, p. 606 bis 609 mit.

---

<sup>1</sup> Zeitschr. für Elekt. 8, 592 und Zeitschr. für anorg. Chemie, 41, 269 bis 275.

Die Versuchsbedingungen sind ohneweiters aus den Überschriften der einzelnen Spalten ersichtlich.

Die Versuche zerfallen in solche, bei denen nur  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{MgCl}_2$  im Bad enthalten sind und in solche, welche gleichzeitig  $\text{KCl}$  im Bad enthalten. Es soll bemerkt werden, daß die letzteren zeitlich zuerst gemacht wurden. Wir wollen zunächst diejenigen Versuche diskutieren, die ohne  $\text{KCl}$ -Zusatz zum Bade gemacht wurden.

Vor allem sei bemerkt, daß die Kathodenprodukte gleichmäßig nach der Entnahme im Bad behandelt wurden, d. h. mit Wasser und Alkohol gewaschen und über einer Flamme rasch getrocknet wurden. Auf den Unterschied, den die Art des Trocknens im besonderen auf den Oxydgehalt des Kathodenproduktes ausübt, kommen wir weiter unten zurück.

Analytisch wurde der Eisen- und Magnesiumgehalt bestimmt. Die Differenz wurde als Sauerstoff angenommen, einem Gehalt an Oxyden entsprechend, wobei zunächst dahingestellt bleiben soll, ob es sich um Hydroxyde der Ferrostufe oder allenfalls um eine niedrigere Oxydstufe des Eisens handelt. Wir werden diese Differenz zwecks der Diskussion schlechtweg als »Oxydulgehalt« aussprechen. Zu dem Vergleich wurden nur jene Abscheidungen ins Auge gefaßt, die aus stets frisch bereiteten Bädern innerhalb zirka 12 Stunden Verwendungsdauer erhalten wurden.

Vergleichen wir den Einfluß der Badzusammensetzung auf die Zusammensetzung des Kathodenproduktes. Hier müssen die Versuche je nach der Stromdichte serienweise geordnet werden. In Fig. 1 ist die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Kathodenproduktes von der Badzusammensetzung für die einzelnen Stromdichten eingezeichnet. In Betracht kommen die Verhältnisse  $\text{MgCl}_2$  6 aq./ $\text{FeSO}_4$  7 aq. im Bade: 0·56, 1·0 und 1·8.

Den Einfluß der Stromdichte kann man besser aus Fig. 2 erkennen, wo die Abhängigkeit der Zusammensetzung der kathodischen Abscheidungen von der Stromdichte für die drei in Betracht kommenden Verhältnisse von  $\text{MgCl}_2$  6 aq./ $\text{FeSO}_4$  7 aq. eingetragen sind.

Tabelle

Nr. des Versuches und gleichzeitig des Kathodenproduktes	Badzusammensetzung in Gramm				Badspannung	Strom-		Abscheidung in Cu-Voltmeter
	FeSO <sub>4</sub> , 7 aq.	MgCl <sub>2</sub> , 6aq.	KCl	H <sub>2</sub> O		Stärke	Dichte	
21A	225	125	17	800	0·7	0·2	0·44	6·64
22A	Fortlaufend				0·8	0·2	0·44	6·48
23A	»				0·6	0·2	0·44	7·37
2IA	225	125	17	800	2·6	1·0	2·22	17·72
2IIA	Fortlaufend				2·8	1·0	2·22	18·76
2IIIA	»				2·2	1·0	2·22	16·34
2I	225	125	0	800	0·5	0·2	0·5	8·5
2II	Neu bereitet				0·8	0·2	0·5	8·9
2V	»				1·3	0·5	1·25	8·79
2VI	»				1·6	0·7	1·75	12·52
2IV	»				2·9	1·0	2·5	21·46
3I	225	225	0	800	0·6	0·2	0·5	7·24
3II	Neu bereitet				1·1	0·5	1·25	16·52

<sup>1</sup> Das Kathodenmaterial war stets graphisches Eisen. Nur im Versuch

<sup>2</sup> Zur Analyse wurde im allgemeinen die Vorderseite der Abscheidungsfläche analysiert. Diese Daten sind mit einem \* bezeichnet.

1. 1

Abnahme der Anode	Zunahme der Kathode	Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung <sup>2</sup>			Entwickeltes Gas beim Erhitzen unter Wasser bei 96°
		o/o Fe	o/o Mg	Differenz	
6·77	5·86	98·4	0·10	1·5	—
7·55	8·27	87·8	1·76	10·4	—
7·06	7·26	86·6	1·98	11·4	—
16·30	16·94	92·06	1·28	6·76	—
		99·7*	0·00*	0·3*	—
17·59	18·01	93·83	1·76	4·41	—
15·68	15·33	91·44	1·53	7·03	—
8·09	7·55	100	0	0	0
9·64	10·06	100	0	0	0
7·95	8·71	86·63	3·00	10·37	91·5
11·39	12·61	85·66	2·13	12·21	88·12
		100·0*	0·0*	0·0*	0
19·46	21·85	86·4	1·63	12·0	76·19
6·5	6·37	100·0			0·0
14·79	15·16	97·4	0·19	2·4	1·5

K1A und dessen Fortsetzung bestand es aus Kohle.  
dung verwendet. In einzelnen Fällen wurde auch die Hinterseite der

Nr. des Versuches und gleichzeitig des Kathodenproduktes	Badzusammensetzung in Gramm				Badspannung	Strom-		Abscheidung im Cu-Voltmeter
	FeSO <sub>4</sub> , 7 aq.	MgCl <sub>2</sub> , 6aq.	KCl	H <sub>2</sub> O		Stärke	Dichte	
3III	Neu bereitet				2·0	0·7	1·75	19·67
3IV	»				2·8	1·0	2·5	28·51
IV <sub>1</sub>	115	115	10	500	1·3	0·2	0·66	8·66
IV <sub>2</sub>	Fortlaufend				3·0	1·0	3·33	16·22
IV <sub>4</sub>	»				5·0	2·0	6·66	12·25
4III	125	226	0	800	0·5	0·2	0·5	6·5
4I	Neu bereitet				1·0	0·5	1·25	14·31
4IV	»				1·6	0·7	1·75	17·4
4II	»				2·3	1·0	2·5	30·66
K1A	225	125	0	800	0·9	0·2	0·5	9·6
	Fortlaufend				1·0	0·2	0·5	9·25
III <sub>1</sub>	90	140	10	500	1·0	0·2	0·66	11·67
III <sub>2</sub>	Fortlaufend				0·5	0·2	0·66	7·65
III <sub>3</sub>	»				2·2	1·0	3·33	7·83

<sup>1</sup> Zur Analyse wurde im allgemeinen die Vorderseite der Abscheidung analysiert. Diese Daten sind mit einem Stern bezeichnet.

Abnahme der Anode	Zunahme der Kathode	Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung <sup>1</sup>			Entwickeltes Gas beim Erhitzen unter Wasser bei 98°
		% Fe	% Mg	Differenz	
		99·27*	0·00	0·73	14·3
18·37	17·79	97·2	0·11	2·7	0·8
26·43	26·35	97·72	0·00	2·3	0·0
7·52	6·86	98·14	0·72	1·14	—
11·62	10·62	94·63	1·81	3·56	—
11·05	10·7	82·37	1·03	16·6	—
6·31	5·75	99·3	0·0	0·7	0·0
13·8	12·38	97·34	0·24	2·42	0·0
16·0	16·0	99·76	0·18	0·06	0·0
28·03	27·8	99·62	0·16	0·22	0·8
		100·0*	0·0	—	2·2
9·25	8·7	97·55	0·14	2·31	7·5
8·95	9·8	90·36	0·66	8·98	0·9
11·06	10·54	99·78	0·08	0·14	—
7·06	6·8	98·3	0·25	1·15	—
7·51	6·88	96·7	1·28	2·02	—

— dung verwendet. In einzelnen Fällen wurde auch die Hinterseite der

Bei Stromdichten von 0·5 Ampere pro Quadratdezimeter erhält man aus allen Bädern Abscheidungen, die magnesium- und oxydulfrei sind. Nur bei dem magnesiumreichsten Bad

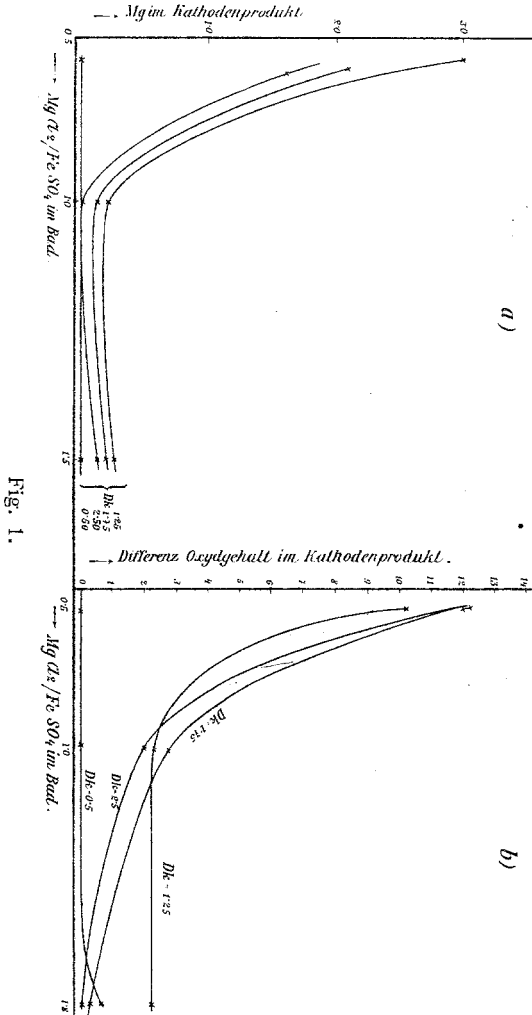


Fig. 1.

macht sich auch bei dieser Stromdichte schon ein geringer Oxydulgehalt bemerkbar.

Bei naheliegenden Stromdichten von 0·44 beziehungsweise 0·66 wurden auch Versuche mit KCl-haltigen Bädern durchgeführt.



Es kommen die Versuche 2<sub>1A</sub>, IV<sub>1</sub> und III<sub>1</sub> in Betracht, in denen das Verhältnis Mg Cl<sub>2</sub> 6 aq./Fe SO<sub>4</sub> 7 aq. ganz nahe dem der KCl-freien Bäder ist: 0·5, 1·0 beziehungsweise 1·50.

Aus den Versuchen wie sie in der Tabelle I mitgeteilt sind, ist zu sehen, daß im Falle gleichzeitiger Anwesenheit von KCl im Bad auch bei dieser relativ niedrigen Stromdichte ein

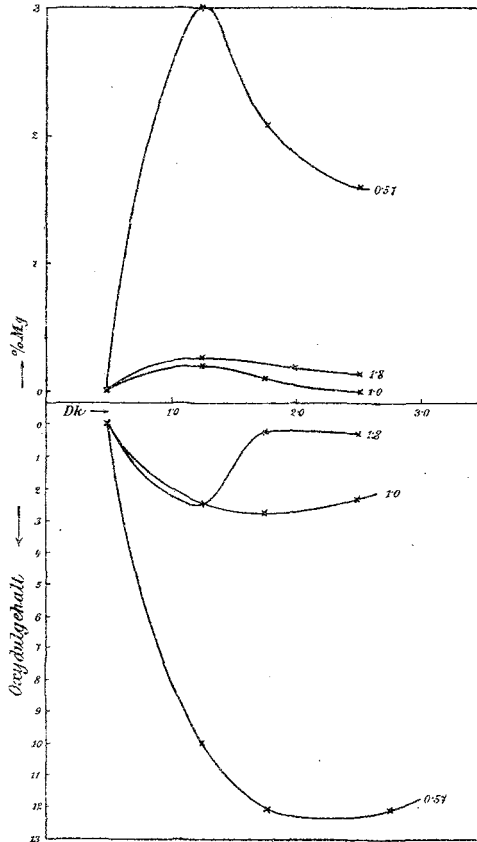


Fig. 2.

geringer Gehalt sowohl an Magnesium als an Oxydul zu beobachten ist.

Bei Steigerung der Stromdichte auf 1·25 erhält man in den kathodischen Abscheidungen höheren Magnesiumgehalt und gleichzeitig einen höheren Oxydulgehalt.

Mit weiter steigender Stromdichte nehmen die Gehalte an Magnesium wieder etwas ab. Dieses Verhältnis ist im allge-

meinen bei allen Bädern zu beobachten. Betrachtet man jedoch den Einfluß der Badzusammensetzung im besonderen, so sieht man folgendes eigentümliche Ergebnis. Von einer Stromdichte von zirka  $1 \cdot 25$  an, ist der Magnesiumgehalt in den Bädern mit höchstem Eisengehalt und niedrigstem Magnesiumgehalt am höchsten, sinkt aber mit steigendem Verhältnis  $\text{Mg Cl}_2$  6 aq./ $\text{Fe SO}_4$  7 aq. rasch ab, um dann mit weiter steigendem Magnesiumgehalt wieder ein wenig anzusteigen. Die Oxydulgehalte nehmen mit steigendem Verhältnis  $\text{Mg Cl}_2/\text{Fe SO}_4$ <sup>1</sup> bei Stromdichten von  $1 \cdot 25$  ab, um vom Verhältnis  $1 \cdot 0$  an praktisch konstant zu bleiben, bei höheren Stromdichten stetig zu fallen. Die oben schon erwähnte Tatsache, daß der Magnesiumgehalt ceteris paribus bei den drei Verhältnissen  $\text{Mg Cl}_2/\text{Fe SO}_4$  mit steigender Stromdichte durch ein Maximum geht, ist, wie Fig. 2 es zeigt, am deutlichsten ausgeprägt bei den  $\text{Mg Cl}_2$ -ärmsten Bädern; bei den  $\text{Mg Cl}_2$ -reicheren ist dieses Verhalten weniger ausgeprägt, doch deutlich zu erkennen.

Die Oxydulgehalte sind hoch in den  $\text{Mg Cl}_2$ -armen Bädern und relativ am geringsten in den  $\text{Mg Cl}_2$ -reichsten Bädern. In diesen ist aber ceteris paribus der Magnesiumgehalt gleichwohl etwas höher als in denjenigen Bädern, wo das Verhältnis  $\text{Mg Cl}_2/\text{Fe SO}_4 = 1$  ist. Es geht also auch der Oxydulgehalt durch ein Maximum, bei bestimmtem Verhältnis  $\text{Mg Cl}_2/\text{Fe SO}_4$ .

Bei höheren Stromdichten scheint  $\text{K Cl}$ -Zusatz zum Bad den Magnesiumgehalt der kathodischen Abscheidung in den  $\text{Mg Cl}_2$  ärmeren Bädern umgekehrt wie bei Anwendung niedrigerer Stromdichten herabzusetzen, wie im besonderen Versuch 2<sub>IA</sub> es zeigt.

Es ist wohl selbstverständlich, soll aber nicht unerwähnt bleiben, daß bei niedrigeren Magnesiumgehalten des Bades, als sie in unseren Versuchen vorliegen, die kathodischen Abscheidungen wieder magnesiumärmer werden müssen, weil ja naturgemäß, wenn im Bad der Magnesiumgehalt Null wäre, auch in der Abscheidung der Magnesiumgehalt Null werden muß. Demgemäß müssen die Kurven in Fig. 2a die höheren Strom-

<sup>1</sup> Der Kürze halber sind im Folgenden die Gehalte an Krystallwasser fortgelassen. In der Tat bezieht sich obiges Verhältnis aber auf die krystallwasserhaltigen Salze.

dichten entsprechen, mit sinkendem Wert des Verhältnisses  $\text{MgCl}_2/\text{FeSO}_4$  durch ein Maximum gehen und dann absinken.

Bemerkt soll werden, daß alle bisher diskutierten Versuche unter Verwendung von Eisenkathoden durchgeführt wurden.

Da wir früher bei Abscheidung von Eisen-Nickellegierungen beobachteten, daß das Kathodenmaterial von Einfluß auf die Beschaffenheit und Zusammensetzung der Legierung ist, wurde ein Versuch mit Kohle-Kathoden angestellt. Versuch  $K_{IA}$  mit Versuchsbedingungen, die auf Eisenkathoden praktisch reines Eisen ergaben, haben auf Kohle zu einer Abscheidung mit 0·14% Magnesium und 2·31% »Oxydulgehalt« geführt. Der Einfluß des Kathodenmaterials auf die Zusammensetzung der Abscheidung wurde also auch hier — allerdings in ungünstigem Sinne — bemerkt.

Wir haben also Legierungen erhalten, die bis 3% Magnesium enthalten. Allerdings ist es von vornherein fraglich, ob das Magnesium als Metall in der Legierung vorliegt, da ja mit dem hohen Magnesiumgehalt ein hoher Oxydulgehalt Hand in Hand geht.

Unsere Versuche stehen insofern nicht in Widerspruch mit den Coehn-Siemens'schen Angaben, nach denen nur Legierungen mit 0·3% Magnesium erhalten wurden. Zu solchen magnesiumarmen, ziemlich oxydulfreien und vollkommen metallisch aussehenden Legierungen gelangt man also am besten, wenn man hohe  $\text{MgCl}_2$ -Gehalte des Bades und hohen Stromdichten, gegen 2·5 Ampere, verwendet. Hierbei wirkt ein Zusatz von  $\text{KCl}$  aber ungünstig.

Bei relativ hohem Eisengehalt im Bad jedoch gelangt man, wie schon betont, wohl zu magnesiumreichen Abscheidungen, die aber hohen Oxydgehalt aufweisen.

Gleichwohl ist aber, wie wir später sehen werden, doch anzunehmen, daß das Magnesium zum Teil wenigstens in Form einer Legierung mit Eisen in der kathodischen Abscheidung vorhanden ist. Diese kathodischen Abscheidungen, wie sie aus  $\text{MgCl}_2$  armen Bädern erhalten werden, beanspruchen aber ein besonderes Interesse. Diese Abscheidungen, und nur diese zeichnen sich durch ein enormes Reduktionsvermögen aus und oxydieren sich selbst sehr schnell aus der Luft. Sie

reduzieren beispielsweise verdünnte Schwefelsäure sofort in der Hitze zu schwefliger Säure, in der Kälte zu Schwefel und  $\text{H}_2\text{S}$ .  $\text{HNO}_3$  wird zu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  reduziert, indem beim Alkalischemachen der Reaktionsflüssigkeit  $\text{NH}_3$  entweicht.

Dieses Verhalten legte uns den Gedanken nahe, daß ein Teil des früher angegebenen Oxydulgehaltes bei diesen kathodischen Abscheidungen daher rührt, daß er trotz des raschen Trocknens der Kathoden von nachträglicher Oxydation des Kathodenmaterials, während des Trocknens entsteht. Um uns davon zu überzeugen, haben wir eine mit 0·8 Ampere-Stromdichte erhaltene kathodische Abscheidung eines Bades, wie sie der Zusammensetzung bei den Versuchen 2<sub>I</sub> bis VI entsprach, nach folgenden drei Methoden getrocknet:

1. Im Wasserstoffstrom.
2. Rasch über einer Flamme.
3. Längere Zeit im Exsiccator an der Luft.

Bei den drei Trocknungen wurden folgende Analysen erhalten:

	‰ Eisen	‰ Magnesium	Differenz
1. ....	94·24	2·35	3·51
2. ....	92·11	2·36	5·53
3. ....	82·61	2·24	10·15

Man sieht aus diesen Resultaten, daß mit steigender Möglichkeit der Oxydation der Kathodenabscheidung der Oxydulgehalt wächst. Relativ gering ist der Unterschied zwischen Trocknung im Wasserstoffstrom und rascher Trocknung über der Flamme, so daß bei gleichmäßiger Trocknung die in der Tabelle angegebenen Analysenresultate im großen Ganzen ein richtiges Bild der Versuchsergebnisse geben, zumal ja eine nachträgliche Oxydation auf das Verhältnis Mg/Fe im Kathodenprodukt von geringerer Bedeutung ist.

Übrigens wurde diese rasche Selbstoxydation auch nur bei diesen Versuchen mit Mg  $\text{Cl}_2$ -armen Bädern (Versuchserie 2<sub>n</sub>) beobachtet und nicht bei den übrigen, so daß die obigen diskutiven Betrachtungen gleichwohl zu Recht bestehen und eine Fälschung nur in dem Sinne aufweisen können, daß die kathodische Abscheidung der Serie 2<sub>n</sub> einen höheren Oxyd-

und perzentuell geringeren Eisengehalt aufweist, als es im Moment der kathodischen Abscheidung der Fall ist.

Wir möchten also über die Zusammensetzung der aus unseren Bädern erhaltenen Abscheidungen folgendes resumieren:

Die Abscheidungen bestehen aus metallischem Eisen und gegebenenfalls auch aus einer festen Lösung oder einer Verbindung von Eisen mit Magnesium (den Beweis hierfür gab die metallographische Untersuchung, die der Ritzhärte und die des elektromotorischen Verhaltens), neben Ferrohydroxydul und vielleicht etwas Magnesiumhydroxyd.

Daß von vornherein, besonders in den magnesiumarmen Bädern Hydroxydul zur Abscheidung gelangt, geht aus der Tatsache hervor, daß die kathodische Stromausbeute stellenweise größer war, als 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der reinen Metallabscheidung entsprechen würde. Je nach der Badzusammensetzung befand sich das abgeschiedene metallische Eisen in einem mehr oder minder fein verteilten Zustand.

Bei den Abscheidungen der Versuchsreihe 2<sub>n</sub> und nur bei dieser beobachteten wir nun ein ganz eigentümliches Verhalten unabhängig von der sub 1 bis 3 genannten Trocknungsart. Es war uns schon aufgefallen, daß beim langsamen Trocknen im Exsiccator der feuchten Substanz eine starke Erwärmung derselben eintritt. Hierbei entweicht gleichzeitig Wasser in Dampf-form. Erhitzt man aber eine solche kathodische Abscheidung auf 200 bis 300°, so erglüht dieselbe, besonders bei genügender Luftzufuhr (Luft zublase). Wenn man diese so erglühte Abscheidung im Exsiccator stehen läßt, so läßt die Glüherscheinung infolge Luftmangels bald nach. Nach zirka 1/2 Stunde, wenn die Abscheidung nur mehr zirka 30 bis 40° besitzt, kann man dadurch, daß die Abscheidung an der Luft geschüttelt wird, neuerdings eine Glüherscheinung beobachten. Es befindet sich also die kathodische Abscheidung in einem Zustand, der nach obigem Verfahren gestattet, das Kathodenmaterial in eine Art pyrophoren Zustand zu versetzen.

Als Gründe für dieses Verhalten sind verschiedene Möglichkeiten denkbar.

1. Bei den Bädern erwähnter Art kommt das Eisen in einem Zustand mittlerer feiner Verteilung zur Abscheidung,

daß es wohl noch nicht bei gewöhnlicher Temperatur pyrophor ist, wie etwa das durch Glühen von oxalsaurem Eisen und Reduktion im Wasserstoffstrom erhaltene pyrophore Metall, sondern erst bei höherer Temperatur.

2. Möglicherweise kann auch der große Gehalt an Ferrohydroxyd für diese Erscheinung verantwortlich gemacht werden, indem bekannt ist, daß Ferrohydroxyd in feuchtem Zustande unter Erglühen in Oxyduloxyd und Oxyd übergeht.

Diese Glüherscheinungen bei hoher Temperatur (zirka 540°) sind übrigens auch Metalloxyden wie Chromoxyd, Zirkonid-oxyd, Eisenoxyd und anderen eigentümlich, wenn sie in Hydrosolform vorliegen.<sup>1</sup>

3. Da derartig sich verhaltende Kathodenprodukte nur aus solchen Bädern bestimmter Zusammensetzung und solcher Stromdichte erhalten werden, bei denen die kathodischen Abscheidungen relativ hohe Magnesiumgehalte aufweisen, ist es auch möglich, den Magnesiumgehalt für dieses Verhalten verantwortlich zu machen. Metallographische und Härteuntersuchung machen die Bildung fester Lösungen zwischen Eisen und Magnesium in den erhaltenen Kathodenprodukten wahrscheinlich. Andererseits ist es bekannt, daß Eisen-Magnesium-Legierungen pyrophor sind.

Es ist also denkbar, daß in solchen Legierungen bei höherer Temperatur eine Oxydation zunächst zu niederen Oxyden erfolgt (bei den pyrophoren Eisen-Magnesium-Legierungen erfolgt diese primär beim Ritzen), die dann die Träger der pyrophoren Erscheinung sind.

Wir haben auch die sich in die Reihe dieser Erscheinung gut einpassende Beobachtung gemacht, daß solche Legierungen der Reihe sub 2 verstäubt in der Nähe einer Flamme in Form eines Funkenregens verbrennen, während dieses Phänomen bei den übrigen Legierungen nicht zu beobachten war.

Wir möchten eine Entscheidung der Art, eine der drei genannten Ursachen allein für die beschriebenen Erscheinungen verantwortlich zu machen, nicht treffen. Vielmehr meinen wir, daß möglicherweise alle drei Ursachen gleichzeitig mit-

---

<sup>1</sup> Wöhler, Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kall. 11, 241.

wirken können. Sicher scheint uns die Mitwirkung von Ferrohydroxyd, sehr wahrscheinlich die spezifische Wirkung einer Eisenmagnesiumlegierung und möglich die nebenher verlaufende Abscheidung von Eisen in feinverteilter Form.

## II. Einfluß der Zeitdauer der Verwendung ein und desselben Bades auf die kathodische Abscheidung.

Man kann sagen, daß bei fortlaufender Verwendung ein und desselben Bades im Allgemeinen der Magnesiumgehalt und in stärkerem Maße der Oxydgehalt der erhaltenen kathodischen Abscheidungen steigt. Dies macht sich bei den verschiedenen Versuchsbedingungen in verschiedenem Maße bemerkbar.

Betrachten wir zunächst die magnesiumärmeren Bäder mit dem Verhältnis  $\text{MgCl}_2/\text{FeSO}_4 = 0.56$ , also das Bad des Versuches  $2_{IA}$  und  $2_{IA}$ . In Tabelle I sind solche Versuche (mit gleichzeitigem KCl-Gehalt im Bade) in Serie  $2_{A1-3}$  bei einer konstant bleibenden Stromdichte von 0.44, in Serie  $2_{AI-III}$  bei einer höheren, gleichfalls konstant bleibenden Stromdichte von 2.22 Ampere angegeben. Man sieht, daß bei der niedrigeren Stromdichte der Magnesiumgehalt und der Oxydgehalt der Abscheidung mit steigender Verwendungsdauer des Bades zuerst rasch und dann langsam zunehmen.

Bei der höheren Stromdichte, wo das Material von vornherein, also von der ersten Abscheidung magnesiumreicher und oxydulreicher ist, fällt der Einfluß der Zeitdauer der Verwendung weniger ins Gewicht, indem hier Magnesium- und Oxydulgehalt nur wenig und un stetig mit längerer Verwendungsdauer variieren. Die Verhältnisse in einem KCl-freien Bad gleichen  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ aq.}/\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$  Verhältnisses, wie sie der Serie 2 entsprechen, also 225 g  $\text{FeSO}_4$  und 225 g  $\text{MgCl}_2$  in 800 cm und einer Stromdichte von 0.5 Ampere sind ganz analoge, wie sie bei dem KCl-haltigen Bad Serie  $2_{A1-3}$  bei einer Stromdichte von 0.44 beobachtet wurden, wie es Tabelle 2, p. 618 zeigt.

Hier wurde auch die Badflüssigkeit zu verschiedenen Zeiten analysiert. Man sieht, daß infolge der Verwendung von Eisenanode der Gehalt an Ferrosulfat im Bade steigt, indem mehr gelöst wird, als an der Kathode zur Abscheidung gelangt.

Tabelle 2.

Zusammensetzung des Bades pro Liter		Abscheidung im Kupfer- voltmeter	Abnahme der Anode	Zunahme der Kathode	0/0 Fe	0/0 Mg	Differenz	Entwickeltes Gas
Fe	Mg							
46·62	14·96	—	—	—	—	—	—	—
48·54	—	7·54	7·1	6·6	100·0	0·00	0·0	—
48·86	14·52	6·18	6·45	7·02	86·1	0·48	13·4	13·1
50·8	15·48	8·37	7·50	8·95	79·57	0·65	19·8	10·8

Außerdem tritt infolge der Verdampfung des Bades bei längerer Verwendung eine Steigerung der Konzentration ein; aus gleichem Grunde nimmt der Magnesiumgehalt des Bades später zu. Diese Resultate zeigen deutlich, daß die Steigerung des Magnesiumgehaltes der kathodischen Abscheidung nicht mit Konzentrationsänderungen in der Badflüssigkeit in Zusammenhang zu bringen sind.

Bei den zwei magnesiumreicheren Badtypen, Verhältnis  $\text{Mg Cl}_2/\text{Fe SO}_4 = 1\cdot0$  beziehungsweise  $1\cdot56$ , die gleichzeitig  $\text{KCl}$  enthalten (cf. Versuche  $\text{IV}_{1-3}$  und  $\text{III}_{1-3}$  der Tabelle I) ist die Änderung der Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung im weiteren Verlauf der Elektrolyse eine nicht so auffallende, wie sich im besonderen bei Vergleich der Versuche  $\text{III}_1$  und  $\text{III}_2$  (bei Stromdichte von  $0\cdot66$ ) zeigt. Durch Steigerung der Stromdichte mit steigender Versuchsdauer konnte in Übereinstimmung mit der früher erwähnten Tatsache, daß man bei Steigerung der Stromdichte innerhalb gewisser Grenzen den Magnesiumgehalt erhöhen und den Oxydulgehalt herabdrücken kann, konstatiert werden, daß die Oxydulgehalte bei längerer Elektrolyse ein und desselben Bades nicht allzusehr ansteigen.

### III. Reaktionsfähigkeit der abgeschiedenen Kathodenprodukte gegen Wasser bei $96^\circ$ .

Wenn man unsere kathodisch abgeschiedenen Produkte unter Wasser erhitzt, so sind folgende Reaktionsmöglichkeiten denkbar:



1. Abgabe der gelösten Gase, besonders Wasserstoffgas, wie es der Bestimmung der Beizbrüchigkeit entspricht.

2. Reaktion fein verteilten Eisens mit Wasser.

3. Reaktion von abgeschiedenem Magnesium, beziehungsweise einer Eisen-Magnesium-Legierung mit Wasser.

Wir haben einige Proben der kathodischen Abscheidung in einem Schälchen mit Wasser, über das ein Trichter und ein mit ausgekochtem Wasser gefülltes Eudiometerrohr gestülpt

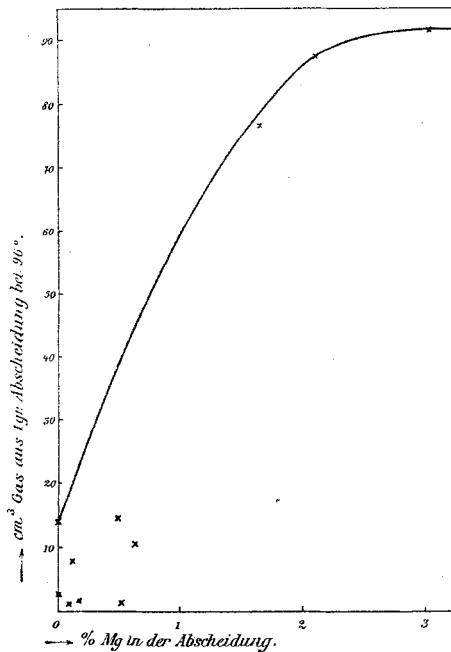


Fig. 3.

war, in einem Gefäß mit ausgekochtem Wasser in einen Thermostaten bei einer Temperatur von 96° 24 Stunden reagieren lassen und nach der Zeit die abgeschiedene Gasmenge, die sich praktisch als reiner Wasserstoff erwies, gemessen. Die auf 1 g Substanz bezogenen Gasmengen sind in der letzten Spalte der Tabelle 1, beziehungsweise 2 eingetragen.

Wenn man von einzelnen Unregelmäßigkeiten, bei niedrigem oder fehlendem Magnesiumgehalt, wo die innerhalb

24 Stunden abgeschiedenen Gasmengen absolut kleine Werte besitzen, absieht, so ist ein deutlicher Parallelismus zwischen entwickelter Gasmenge und Magnesiumgehalt der Abscheidung nicht zu verkennen, wie es Fig. 3 zeigt.

Da nun nicht recht einzusehen ist, daß bei relativ so gleichartigen Versuchen die Menge des adsorbierten Gases so starke Variationen aufweisen sollte, so möchten wir annehmen, daß die Hauptmasse der entwichenen Gase ihre Entstehung dem Magnesiumgehalt der Abscheidung verdankt, sei es, daß derselbe das Ausfallen besonders reaktionsfähigen Eisens verursacht, sei es, daß das abgeschiedene Magnesium selbst oder in Form einer Legierung mit Wasser reagiert. Die Annahme, daß Ferroxyd mit Wasser unter Bildung von Wasserstoffgas reagiert, scheint uns deshalb unwahrscheinlich, weil sonst im Hinblick auf die Menge des vorhandenen Ferroxyds sich größere Gasmengen entwickeln müßten und wir nach 24 Stunden nur geringe Zunahme des entwickelten Gases beobachten konnten. Für diese Auffassung spricht auch die Beobachtung, daß, als diese Versuche *cet. paribus* unter Paraffinöl eingeführt wurden, bei keinem der untersuchten Materialien ( $2_I$ ,  $2_{II}$ ,  $2_{III}$ ,  $2_{IV}$ ,  $2_V$ ,  $2_{VI}$ ) meßbare Mengen Gas entwickelt wurden.

### **Elektromotorisches Verhalten der kathodischen Eisen-Magnesium-Abscheidungen.**

Bevor wir an die Untersuchung des elektromotorischen Verhaltens der kathodischen Abscheidungen gingen, haben wir vergleichsweise ein aus 1 molekularer  $\text{FeSO}_4$ -Lösung ohne irgend welche Zusätze, also aus neutralem Bade, mit einer Stromdichte von zirka 1 Ampere abgeschiedenes Eisen, das wir der Kürze halber als »neutrales Eisen« bezeichnen, untersucht. Die Präparate waren einige Zeit in verschlossenen Glasgefäßen aufbewahrt worden und hatten sich fast blank erhalten. Zur Sicherheit wurden sie vor der Verwendung als Elektroden mit der Poliermaschine poliert.

Verschiedene Stücke ein und derselben kathodischen Abscheidung wurden nun in Taschen aus Platinblech in eine 1<sup>n</sup>

Ferrosulfatlösung, die vor Luftzutritt geschützt war, eingebracht, und die elektromotorische Kraft von Ketten solcher Elektroden gegen eine 1 normale Kalomelnormalelektrode unter Zwischenschaltung von gesättigter  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung gemessen. Folgende Tabelle 3 gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Unter Zugrundelegung der Kalomelnormalelektrode zu  $+0.283$  (so daß also die edlen Potentiale nach der positiven Seite, die unedlen nach der negativen Seite zu liegen kommen) werden die Werte von  $\epsilon_h$  berechnet.

Tabelle 3.

Material	E. M. K.	$\epsilon_h$	E. M. K.	$\epsilon_h$	E. M. K.	$\epsilon_h$
	sofort nach dem Eintauchen		nach 1 stündigem Liegen in $\text{FeSO}_4$ -Lösung		nach 24 stündigem Liegen in $\text{FeSO}_4$ -Lösung	
Neutr. Fe	0.565	-0.282	0.660	-0.377	0.693	-0.410
»	0.367	-0.084	—	—	0.700	-0.417

Wir sehen aus den Versuchen mit Eisen, daß die von uns erhaltenen Eisenabscheidungen, die stets frisch poliert waren, an verschiedenen Stellen der kathodischen Abscheidung verschiedene Potentiale zeigen. Alle sind relativ edel und der sofort gemessene Wert bleibt weit unter dem Normalwert des »passiven Eisens«  $-0.45$  bis  $-0.47$ .

In Berührung mit Ferrosulfatlösung nähert sich der erst zu edle Wert dem Normalwert. Da wir stets frisch polierte Stücke des abgeschiedenen Eisens verwendeten, so kann von einer Oberflächenpassivierung wohl kaum die Rede sein und handelt es sich um eine Passivierung, die durch die ganzen Stücke geht. Ganz ähnliche Erscheinungen in erhöhtem Maße haben eine von uns mit Herrn R. Maas bei den elektrolytisch abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen beobachtet und werden wir über diese Erscheinung demnächst ausführlich berichten.

Diese Beobachtungen mit reinem Eisen scheinen uns aber im Hinblick auf die Deutung der Versuche über das elektro-

motorische Verhalten der kathodischen Produkte aus  $\text{Fe SO}_4$ - $\text{Mg Cl}_2$ -Lösungen von Bedeutung.

Vorläufig möchten wir aber über diese Erscheinung das Folgende sagen:

Es ist bekannt,<sup>1</sup> daß in 2—3<sup>n</sup> Alkali Eisen passiv ist. In 2·85<sup>n</sup> Kalilösung gebrachtes Eisen zeigt ein unbestimmtes, ziemlich edles Potential von  $-0\cdot02$  bis  $-0\cdot1$  Volt.

Möglicherweise wirkt in ähnlicher Weise die infolge der  $\text{H}_2$ -Abscheidung an der Kathode in der Nähe der Kathode vor sich gehende Bildung von  $\text{OH}'$ -Ionen ähnlich passivierend, daß zunächst abnorm edles Metall abgeschieden wird. Wir glauben uns also berechtigt, sagen zu dürfen, daß das unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen abgeschiedene Eisen ziemlich edel ist, wenn es nach dem Trocknen im geschlossenen Gefäß aufbewahrt wird. In ganz analoger Weise haben wir nun einzelne kathodisch abgeschiedene Produkte aus gemischten  $\text{Fe SO}_4$ - $\text{Mg Cl}_2$ -Lösungen auf ihr elektromotorisches Verhalten gegen  $\text{Mg SO}_4$  und  $\text{Fe SO}_4$  geprüft. Wir hatten dabei vor Allem im Auge, daß bei gleichzeitiger Abscheidung von metallischem Magnesium in Form von reinem Metall oder einer Legierung ein dem unedlen Bestandteil zugehöriges Potential gemessen würde. Es war aber natürlich infolge des Oxydgehaltes der Abscheidung von vornherein wahrscheinlich, daß das Potential nach der edlen Seite verschoben sein dürfte.

Die Materialien lassen sich nach drei Klassen ordnen:

1. Magnesiumfreie Materialien (Material von Versuch 3<sub>I</sub>, 2<sub>I</sub> und 2<sub>II</sub> ohne, 2<sub>IA</sub> H. S. mit gleichzeitigem Oxydulgehalt).

Das als Beispiel gewählte Material 3<sub>I</sub> gab folgende Resultate:

---

<sup>1</sup> F. Foerster, Beit. z. Elektrochemie d. Eisens 13, Knapp's Verlag, Halle a. S.

Tabelle 4.

Material	E. M. K. 3I   Ferro- sulfat   NE		e <sub>h</sub>		E. M. K. 3I   MgSO <sub>4</sub>   NE		e <sub>h</sub>	
	sofort	nach 24 St.	sofort	nach 24 St.	sofort	nach 24 St.	sofort	nach 24 St.
3I	0·589	0·697	-0·316	-0·414	0·470	—	-0·187	—
2IA Hinterseite	0·329 0·343 0·333 0·357		-0·046 bis -0·074		0·458 0·403 0·420		-0·120 bis -0·137	
2I	0·540 0·550	0·700	-0·287 -0·260	-0·417	0·428 0·455 0·436	0·532	-0·145 bis -0·172	-0·249

Man sieht aus den Versuchen, daß das Bild ganz das gleiche ist, wie bei der kathodischen Abscheidung von Eisen aus Mg Cl<sub>2</sub> freien Bädern. Das Potential ist beim Eintauchen abnorm edel, um erst bei längerem Liegen in Ferrosulfat dem Normalwert des passiven Eisens zuzustreben (siehe Tabelle 5, p. 624).

2. Materialien mit geringem Magnesium- und relativ geringem Oxydgehalt. Hierher gehören alle diejenigen Materialien erster Abscheidung, welche nicht aus Mg Cl<sub>2</sub>-armen Bädern erhalten wurden.

Wir lassen die Versuchsdaten folgen unter gleichzeitiger Materialangabe, wie die Versuche in Tabelle I bezeichnet wurden. Es wurden zunächst die Materiale 4<sub>V</sub>, 4<sub>IV</sub>, 3<sub>III</sub> und 4<sub>III</sub> ausgewählt.

Wie man sieht, erhält man auch hier relativ edle Potentiale sofort nach dem Eintauchen, die in Berührung mit Ferrosulfat, langsamer in Berührung mit Mg SO<sub>4</sub>-Lösung dem Normalwert zustreben.

Tabelle 5.

Material	E. M. K. Mat.   FeSO <sub>4</sub>   NE		Eh	E. M. K. Mat.   FeSO <sub>4</sub>   NE		Eh	E. M. K. Mat.   MgSO <sub>4</sub>   NE		Eh	E. M. K. Mat.   MgSO <sub>4</sub>   NE		Eh
	Sofort nach dem Eintauchen			Nach 24stündigem Liegen in FeSO <sub>4</sub> -Lösung			Sofort nach dem Eintauchen			Nach 24stündigem Liegen in FeSO <sub>4</sub> -Lösung		
4I	0.622	0.622	-0.339	0.690	-0.407	0.354	0.386	-0.053 bis -0.099	0.580	-0.297		
4IV	0.535	0.515	-0.253 bis -0.232	0.740	-0.457	0.362	0.412	-0.059 bis -0.084	0.710	-0.427		
3III		0.396	-0.113	0.725	-0.442		0.348	-0.065	0.596	-0.312		
4III		0.416	-0.133	0.706	-0.423		0.386	-0.103	0.412	-0.129		
2III	0.109	0.120	+0.174 bis +0.163	0.715	-0.432	0.430	bis 0.325	-0.147 bis -0.042	0.580	-0.297		
2V sofort nach der Abscheidung gemessen	0.820	0.792	-0.537 bis -0.509	0.759	-0.471	0.810	0.842	-0.527 bis -0.559	0.790	-0.507		

In längerer Berührung mit Ferrosulfatlösung könnte allerdings für den Fall, daß metallisches Magnesium oder in Form einer Legierung vorliegt, angenommen werden, daß sich lokalaktiv unter Inlösunggehen von Magnesium Eisen aus der Lösung an der Elektrode niederschlägt.

Die Versuche geben keinesfalls Andeutungen, daß Magnesium in der Abscheidung in Form von Legierung vorliegt.

Da nun möglich ist, daß infolge des relativ geringen Magnesiumgehaltes gerade keine Partikelchen des Metalles oder der Legierung mit dem Elektrolyten in Berührung sind, haben wir a. l. 3. eine magnesiumreiche Legierung, die also den Versuchen mit  $\text{MgCl}_2$ -armen Bädern mit hoher Stromdichte entspricht, elektromotorisch untersucht, das ist 2<sub>III</sub> und 2<sub>V</sub>.

Bei Abscheidung 2<sub>III</sub>, die längere Zeit nach ihrer Abscheidung aufbewahrt worden war, bekommt man dasselbe Bild, wie bei den übrigen Abscheidungen und bei reinem Eisen. Das Potential ist recht edel und strebt in Berührung mit dem Elektrolyten dem Normalwert zu.

Es wurde daher, da diese Passivitätserscheinung das Auftreten des Eigenpotentials einer allfälligen Eisen-Magnesium-Legierung, die vermutlich unedler als Eisen sein dürfte, verdecken könnte, eine ganz frische Abscheidung nach Bedingungen des Bades 2<sub>V</sub> hergestellt und die Abscheidung sofort in 1<sup>n</sup>  $\text{MgSO}_4$ -, beziehungsweise 1<sup>n</sup>  $\text{FeSO}_4$ -Lösung eingebracht. Man erhält dann Werte für  $\epsilon_h$  von  $-0.537$  bis  $-0.509$  beziehungsweise  $0.527$  bis  $0.559$  bei verschiedenen Stücken der gleichen Abscheidung, also ein bedeutend unedleres Potential, als dem gewöhnlichen passiven Eisen entspricht.

Es wäre nun denkbar, daß unter der Annahme, daß Magnesium nicht als Metall vorliegt, sondern nur als Hydroxyd oder Oxyd, das Eisen in einer unedleren Stufe vorliegt. Denn gegen 2, 8<sup>n</sup>  $\text{KOH}$  hat aktives Eisen den Wert  $-0.86$ .

Wir beobachteten, daß beim Liegen in Ferrosulfat und  $\text{MgSO}_4$  dieser Wert abnimmt, um sich dem Normalwert des passiven Eisens zu nähern.

Wir glauben also, daß der sofort nach der Abscheidung erhaltene Wert des Potentials für die Annahme spricht, daß Magnesium in der kathodischen Abscheidung gleichwohl als Metall vorliegt, und nicht bloß als Oxyd (beziehungsweise Hydroxyd).

Da für Annahme von reinem Magnesium aber das Magnesiumpotentialis erwartet werden müßte, dürfte es sich in unserer kathodischen Abscheidung um Bildung einer festen Lösung oder einer Verbindung des Eisens mit Magnesium handeln.

Zum gleichen Resultate führten auch unsere metallographischen und Ritzhärtebestimmungen.

### Metallographische Untersuchung.

Verfolgen wir zunächst die Änderung des Gefüges zwischen der ersten und zweiten Abscheidung eines Versuches, der einem magnesiumarmen Bade entspricht. (Fig. 3, Material 2<sub>1A</sub> und Fig. 4, Material 2<sub>2A</sub>). 2<sub>1A</sub> der ersten Abscheidung entsprechend, enthält 0·1% Mg und 1·5% »Oxydulgehalt« in oben angegebener Definition.

Das Gefügebild erinnert im großen ganzen an Abscheidungen von magnesiumfreiem Eisen mit feinkörniger Struktur, wie es vergleichsweise Fig. 1, Versuch 4<sub>III</sub> entsprechend zeigt. Ein ganz ähnliches Material ist III<sub>2</sub> in Fig. 2, das ein ganz ähnliches Gefüge zeigt, nur scheint hier stellenweise mehr Oxyd vorzuherrschen. In Abscheidung 2<sub>2A</sub>, Fig. 4, die sich durch Steigen des Magnesium- und des Oxydgehaltes auszeichnet, erscheint trotz größeren Oxydulgehaltes in der Gesamtabcheidung ein ziemlich gleichmäßiges metallisches Gefüge. Wir haben jedenfalls gerade ein oxydarmes Stück unter dem Mikroskop beobachtet. Bei der oft betonten verschiedenen Zusammensetzung an verschiedenen Stellen der Abscheidung ist ein solches Verhalten wohl denkbar. Hier tritt uns schon ein neuer Gefügebestandteil entgegen, der sich von dem des reinen Eisens unterscheidet und den wir als eine Magnesium-Eisen-Legierung



ansprechen möchten, zumal wir denselben im oxydärmeren Material IV<sub>1</sub> noch deutlicher gesehen haben. Fig. 8 zeigt dasselbe reliefpoliert. Das gerade untersuchte durchaus metallische Gefüge zeigt zwei Gefügebestandteile, eine graue Grundmasse und einen silberglänzenden Anteil. Auch bei der Ätzung mit reiner Salpetersäure sieht man (Fig. 9) deutlich das Auftreten zweier metallischer Gefügebestandteile (vgl. unsere Untersuchungen über Ritzhärte dieses Materials).

Auch in Fig. 11 (das Material III<sub>3</sub>, das gesteigertem Oxyd- und Magnesiumgehalt gegen Material IV<sub>1</sub> entspricht) sieht man das der Legierung eigenartige Gefüge eingebettet in oxydischen Anteilen. Eine Stelle mit Oxydischen Anteilen im Gesichtsfelde zeigt Fig. 12, in der die breiten Ritzstreifen die Oxydstellen angeben. (In Fig. 1 sind, die dem Eisen als Gefügebestandteil entsprechend charakteristischen schmalen Ritzstreifen zu sehen.) Fig. 5, 6 und 7 entsprechen den Materialien 2<sub>III A</sub>, 1<sub>IA</sub>, IV<sub>3</sub>, das sind solche mit steigendem Oxydgehalt; man sieht hier das Zurücktreten der metallischen Gefügebestandteile. Fig. 10 entspricht dem Materiale IV<sub>2</sub> mit nicht allzu hohem Oxydgehalt. Gleichwohl scheint im Gefügebild Oxyd stark vorzuherrschen (cf. breite Ritzstriche). Es ist hier eben wieder ein Fall, in welchem infolge ungleicher Zusammensetzung des Materials an verschiedenen Stellen verschiedene Oxydgehalte vorliegen dürften.

### Bestimmung der Ritzhärte.

Die Bestimmung geschah in der bekannten Weise mit dem Martens'schen Ritzhärteprüfer (Modell des königl. Materialprüfungsamt, Groß-Lichterfelde). Die Versuche sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Allgemein ist zu bemerken, daß nur in den oxydularmen Materialien ziemlich konstante Werte der (Material III<sub>1</sub>, 2<sub>IA</sub> Hinterseite, 4<sub>III B</sub>, 2<sub>I</sub>, 3<sub>I</sub>) Ritzhärte an verschiedenen Stellen zu beobachten sind. Die Härten entsprechen, da es sich um magnesiumfreie oder nur wenig magnesiumenthaltende Materialien handelt, der Härte, wie sie das unter gleichen Versuchsbedin-

Tabelle 6.

Nr.	% Fe	% Mg	Diff.	Strichbreiten	Mittelwert	Anmerkung
III <sub>1</sub>	99·8	0·1	0·1	38, 35, 36, 37, 39, 40	37, 5	} Abwechselnd schmale und breite Streifen.
III <sub>3</sub>	96·7	1·3	2·0	1. Stelle { 60 60 62 60 { 42 44	60 43	
				2. Stelle { 51 57 57 55 57 61 { 38 43 42 42 44 41	56 42	
IV <sub>1</sub>	98·1	0·7	1·2	Grün: 35 39 40 38 Silbergrün: 92 78	38 83	
IV <sub>2</sub>	94·6	1·8	3·6	1. Stelle: 78 78 79 75 73 2. Stelle: { 82 98 101 106 { 46 49	77 97 48	} Abwechselnd schmale und breite Streifen.
IV <sub>3</sub>	82·4	1·0	16·6	29 46 49 54 35 60 47 97 99 93	29 bis 60 96	
21A	98·4	0·1	1·5	1. Stelle: 39 39 37 2. Stelle: 28 26 26	38 27	

22A	87·8	1·8	10·4	1. Stelle. 67 71 62 69 55 2. Stelle: 50 68 61 95 3. Stelle: 67 81 51 62	71—55 95—50 51—81	Hier herrschen die allerverschiedensten Unterschiede im Gefüge vor.
23A	86·6	2·0	11·4	1. Biscotenförmige Striche. a) Breite Stellen: 84 74 90 75 79 b) Schmale Stellen: 44 67 53 51 58 64 2. Schmale Striche im metallischen Gefüge. 49 42 48 40 40 3. Besonders breite Striche: 205 167 4. Metallische Stellen: 80 78 73 85 77 87 80	90—75 67—44 44 205—167 80	
21A Vorderseite	92·1	1·3	6·7	1. Stelle: 52 54 51 55 2. Stelle: 45 47 45 41 41 47 3. Biscoten: { 67 62 53 50 48	53 44 65 50	Vorderseite der Abscheidung.
21A Hinterseite	99·7	—	0·3	38 37 35 44	38	Hinterseite der Abscheidung.

Nr.	% Fe	% Mg	Diff.	Strichbreiten	Mittelwert	Anmerkung
2IIA	93·8	1·8	4·4	1. Serie: Biscoten.	100-76	Schmale und breite Stellen.
				a) Breite:		
				76 82 91 100 98		
				b) Schmale:		
50 53						
2. Serie:	132-114	48	a) Breite:			
132 120 115 114						
b) Schmale:						
37 59 47						
2IIIA	91·5	1·5	7·0	1. Serie: 50 49 46 53 56	51	
				2. Serie: 58 59 53		
2I	100·0	0	0	26·5 30·5 30·5 28·0 29·0 29·0	29·1	
				28·5 29·0 40·5 31·0		
3I	100·0	0	0	30 30 29·5 31·5 31·0 31·0	29·9	
				29·5 29·0 31·0 29·5		
4III	99·3	—	0·7	30·0 29·5 26·0 35·0 30·5 29·0 30	28·0 bis 35	

gungen aus neutralen Salzlösungen abgeschiedene als »neutrales Fe« bezeichnete Eisen zeigt. In der ersten Mitteilung wurde die Strichbreite unter gleichen Bedingungen zu 28 bis 29 angegeben. Wir finden sie bei dem aus magnesiumhaltigen Bädern abgeschiedenem reinen Eisen zu  $29 \cdot 1$  bis  $29 \cdot 9$  ( $2_I$  und  $3_I$ ). Man kann also sagen, daß die Ritzhärte des Eisens ziemlich gleich bleibt, einerlei, ob das Eisen aus magnesiumfreien oder magnesiumhaltigen Bädern abgeschieden wurde.

Sind die Materiale nur gering oxydulhaltig ohne Magnesium, erhält man ziemlich den gleichen Wert der Strichbreite, nur sind die Striche etwas breiter, besonders an Stellen, die gerade oxydreicher sind. (Siehe Material  $4_{III}$  und  $2_{IA}$ , Hinterseite.) Oder es zeigen die schmalen Ritzstreifen an Stellen, wo Oxydulseinschlüsse vorliegen, »Aussetzungen«, wie sie in Fig. 1 deutlich sichtbar sind.

Ein ähnliches Verhalten zeigt z. B. Material  $III_1$ , das gleichzeitig einen kleinen Magnesiumgehalt von  $0 \cdot 1\%$  zeigt; die Strichbreite ist  $37 \cdot 5$  i. M.

Das interessanteste Verhalten zeigen alle übrigen, die magnesiumreicheren und gleichzeitig mehr oxydulhaltigen Materialien. Es sind hier drei Gefügebestandteile zu unterscheiden:

1. Reines Eisen, ohne oder mit geringem Oxydulseinbruch, dem nach Obigem der Wert von 30 bis 40 Strichbreite entspricht.

2. Rein oxydische Stellen, die sehr wenig hart sein werden, also hohe Strichbreite zeigen.

3. Magnesiumhaltige Stellen, eventuell in Form einer Legierung mit Eisen.

Je nach der vom ritzenden Diamanten getroffenen Stelle wird man nun drei Strichklassen zu unterscheiden haben, von denen die sub 1 und 2 genannten natürlich sich nicht scharf unterscheiden lassen, da der Oxydgehalt der einzelnen Stellen kontinuierlich wechseln kann.

Wir haben in der Tat bei den einzelnen Stellen diese drei Strichklassen beobachten können.

Gehen wir der Reihe nach die übrigen Materialien durch. Material  $2_{IA}$  zeigt an einer Stelle eine, reinem Eisen ( $27$ ) entsprechende Härte, an einer andern jedoch den, geringem

Oxydgehalt entsprechenden Wert (38).  $\text{III}_3$  zeigt an einer Stelle etwas breitere Striche, als dem gering oxydulhaltigen Eisen entspricht. An der ersteren Stelle wechseln dünnere und breitere Stellen, erstere geringem Oxydulgehalt des Eisen entsprechend. Die letzteren (60 i. M.) dürften höherem Oxydgehalt entsprechen, da im Gefüge kein besonderer Unterschied in beiden Gefügearten zu sehen ist. Ganz ähnliche Fälle liegen vor bei Material  $\text{IV}_2$  und  $\text{IV}_3$ , wo einzelne Striche schmal, andere breit sind.

Wenn man zufällig nicht parallel zur Richtung ritzt, in der verschieden harte Gefügebestandteile zu einander parallel liegen, sondern senkrecht hierzu, so beobachtet man das Auftreten von biskottenartigen Ritzstreifen (cf. Material  $2_{1A}$  V. S. 3. Stelle und  $2_{3A}$  1. Stelle, sowie  $2_{2A}$ ). In diesen Materialien entsprechen jedoch sowohl die schmalen als die breiten Stellen oxydischem Material verschiedenen Oxydgehaltes. Ein Gleiches ist der Fall bei den Materialien  $\text{IV}_2$ ,  $\text{IV}_3$ ,  $2_{1A}$  1. Stelle. Relativ große Strichbreiten zeigen auch die für sich einheitlichen unter einander aber verschieden breiten Striche der Materiale  $\text{IV}_2$ ,  $\text{IV}_3$ ,  $2_{1A}$  1. und 2. Stelle und  $2_{III A}$ , wo die Strichbreiten innerhalb der verschiedensten Grenzen variieren. Besonderes Interesse verdienen jedoch die Materialien  $\text{IV}_1$  und  $2_{3A}$ . Von ersterem Material, das einen relativ geringen Oxydgehalt hat, konnte eine Stelle aufgefunden werden, die zweierlei metallisches Gefüge aufweist: ein graues und ein silberglänzendes. Es zeigt ersteres eine Strichbreite von 38 im Mittel, also wie es schwachoxydischem Eisen entspricht. Das zweite mit deutlich metallischer Stelle zeigt eine Strichbreite zwischen 92 und 73. Wir möchten, wie schon aus den metallographischen Untersuchungen hervorgeht, unter Einbeziehung des elektromotorischen Verhaltens der Legierung annehmen, daß in der abgeschiedenen Legierung an dieser Stelle feste Lösungen zwischen Eisen und Magnesium vorliegen.

Dieselben Strichbreiten haben wir stellenweise auch in Material  $2_{3A}$  vorgefunden. Hier konnten wir vier typische Stellen unterscheiden:

- a) Stelle mit Biskotten verschiedenen Oxydgehaltes im Material (1. Stelle).

- b)* Besonders breite Striche (3. Stelle), besonders oxydulreiche Stelle, besonders feiner Verteilung entsprechend.
- c)* Ein ziemlich rein metallisches groberes Gefüge mit einer Strichbreite von 44, wie sie annähernd dem schwächer oxydischen Eisen entspricht.
- d)* Ein silberglänzendes Metallgefüge mit einer Strichbreite von 80 i. M. jedenfalls einer festen Lösung von Magnesium und Eisen entsprechend.

Es dürfte also auch aus den Bestimmungen der Ritzhärte als wahrscheinlich angenommen werden, daß zum Teil wenigstens bei der Elektrolyse von Eisen-Magnesium-Lösungen feste Lösungen von Eisen-Magnesium abgeschieden werden.

---

## Erklärung zu den Tafeln.

Tafel I.

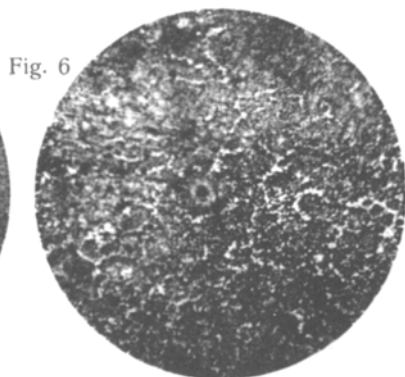
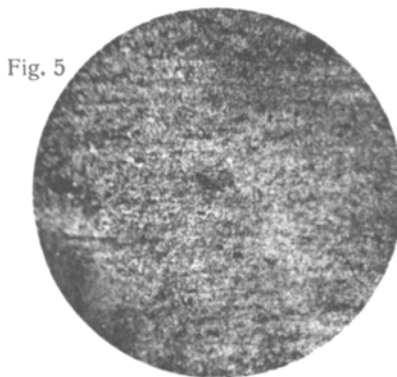
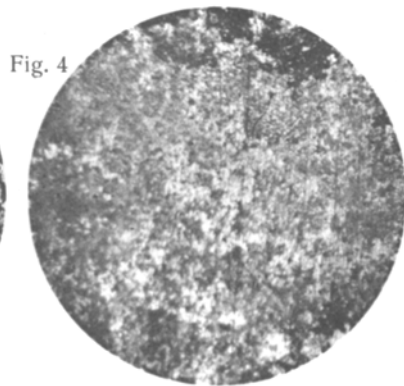
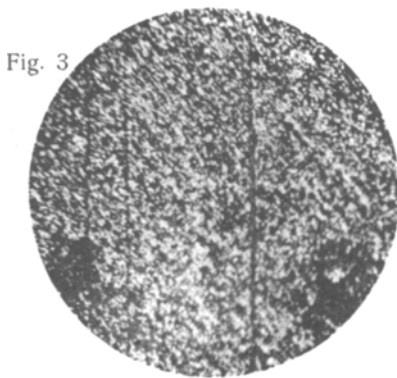
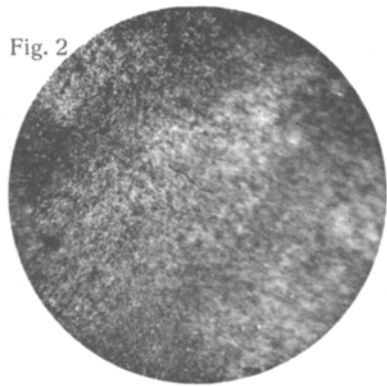
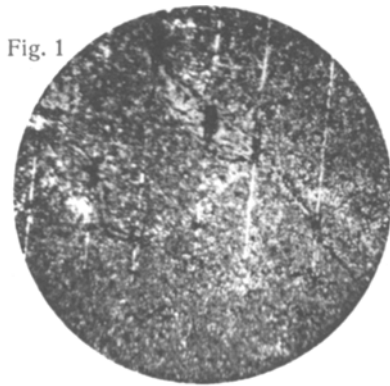
	Material	Vergrößerung	
Fig. 1.....	4III	76	Mit alkoholischer HNO <sub>3</sub> geätzt
» 2.....	III <sub>2</sub>	76	»
» 3.....	21A	76	»
» 4.....	22A	76	»
» 5.....	2IIIA	76	»
» 6.....	2IA	76	»

Tafel II.

	Material	Vergrößerung	
Fig. 7.....	IV <sub>3</sub>	76	Mit alkoholischer HNO <sub>3</sub> geätzt
» 8.....	IV <sub>1</sub>	76	reliefpoliert
» 9.....	IV <sub>1</sub>	76	mit Alkol. HNO <sub>3</sub> geätzt
» 10.....	IV <sub>2</sub>	76	»
» 11.....	III <sub>3</sub>	76	relief poliert
» 12.....	III <sub>3</sub>	76	»



Elektrolytische Abscheidung von Legierungen.



Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

Elektrolytische Abscheidung von Legierungen.

Fig. 7

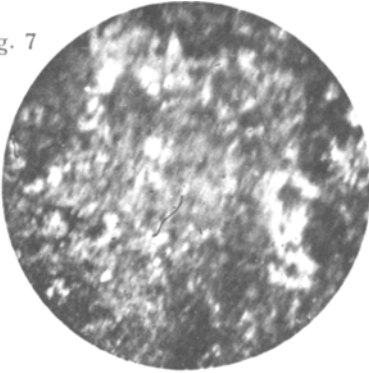


Fig. 8

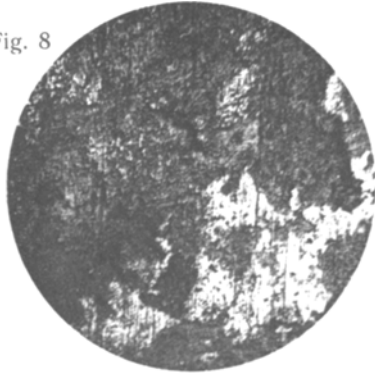


Fig. 9

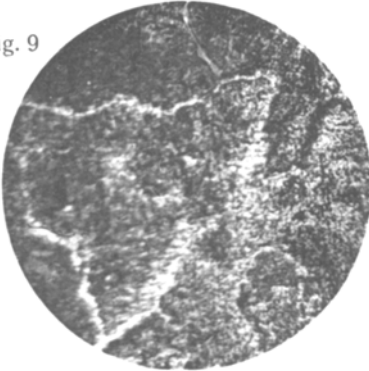


Fig. 10

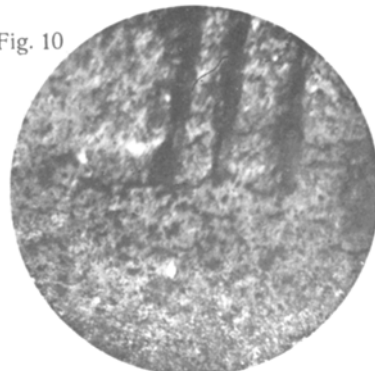


Fig. 11

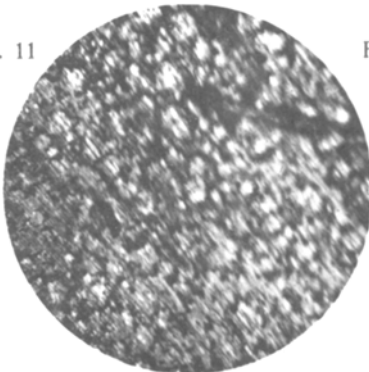


Fig. 12

