

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

V. Mitteilung:

Die bei höherer Temperatur aus Sulfatbädern abgeschiedenen Nickel-
Eisenlegierungen

von

Robert Kremann und Rudolf Maas.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

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

(Mit 1 Tafel und 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1914.)

In der ersten Mitteilung¹ haben wir über die Abscheidung von Eisen-Nickellegierungen aus gemischten Lösungen von Sulfaten der beiden Metalle bei gewöhnlicher Temperatur berichtet.

Bei Beurteilung der technischen Eigenschaften der damals erhaltenen kathodischen Abscheidungen war außer der ungleichmäßigen Zusammensetzung der Kathodenprodukte deren Sprödigkeit als ungünstiges Ergebnis zu verzeichnen. Letztere Eigenschaft ist auf einen Gas-(Wasserstoff)gehalt der abgeschiedenen

¹ Monatshefte für Chemie, XXXIV, 1757 (1913).

Legierungen zurückzuführen; weist ja bekanntlich auch das aus Ferrosulfatlösungen bei gewöhnlicher Temperatur abgeschiedene Elektrolyteisen eine solche Wasserstoffsprödigkeit (auch als Wasserstoffhärte bezeichnet, was wir nicht für richtig halten [cf. I. Mitteilung]) zeigt. Man kann bei Eisenabscheidungen den Wasserstoffgehalt und damit die Sprödigkeit des abgeschiedenen Kathodenproduktes bekanntlich herabmindern, indem man bei höherer Temperatur arbeitet. Bei zirka 75° ist der Gasgehalt nur mehr gering.

Wir haben es daher versucht, durch Arbeiten bei höherer Temperatur weniger spröde Kathodenprodukte zu erhalten. Noch aus einem zweiten Grunde schien uns aber Arbeit bei hoher Temperatur erwünscht. Wir vermuteten nämlich, daß beim Arbeiten bei hoher Temperatur ein gleichmäßigeres Kathodenprodukt zu erhalten sein dürfte.

1. Versuchsbedingungen der kathodischen Abscheidung von Nickel-Eisenlegierungen aus gemischten Sulfatbädern bei 75° und chemische Untersuchung der erhaltenen Kathodenprodukte.

Die Versuchsanordnung war im Prinzip dieselbe wie in der I. Mitteilung ausführlich beschrieben wurde. Als Elektrolysiertröge dienten Krystallisierschalen, der Elektrodenabstand betrug stets 10 cm, die Stromdichte war bei allen Versuchen 1 Ampere. Als Kathoden kamen teils Kohle, teils graphitisiertes Eisenblech in Verwendung. Die aus Eisen bestehenden Anoden befanden sich in Pergamenthülsen. Die Badflüssigkeiten, in denen das Verhältnis $\frac{\text{Mol Ni SO}_4}{\text{Mol Fe SO}_4}$ im Liter zwischen 0.33 und 3.0 variierte, waren mit einer Ölschicht bedeckt, einerseits, um Oxydation durch Luft, andererseits Konzentrationsänderungen durch Verdampfen der Flüssigkeit zu vermeiden.

Es kommen, was die Badzusammensetzung anlangt, drei Serien von Versuchen in Betracht:

1. Sogenannte »neutrale« Bäder, die nur NiSO₄ und FeSO₄ ohne irgendwelche Zusätze enthielten.

2. Neutrale Bäder mit gleichzeitigem Zusatz von Kaliumoxalat.

3. Zitronensaure Bäder mit wachsendem Zusatz von Zitronensäure, so daß zu Anfang der Elektrolyse 0·75, 1·50 und 2·5% Zitronensäure im Bad enthalten waren.

Wir lassen nun unsere Versuchsergebnisse tabellarisch folgen (Tabelle I und II).

Vor allem überzeugten wir uns, daß beim Arbeiten bei höherer Temperatur der Einfluß des Kathodenmaterials in bezug auf die Zusammensetzung des Kathodenproduktes ein weitaus geringerer ist als beim Arbeiten bei Zimmertemperatur. Das Kathodenmaterial übt wohl noch auf die Form der Abscheidung, nicht mehr aber auf die Zusammensetzung der Abscheidung einen nennenswerten Einfluß aus, wie im besonderen aus dem Vergleich der Versuche 3_{Fe} und 3_{KO} , beziehungsweise 1_{Fe} und 1_{KO} der Tabelle I hervorgeht. Was die Konsistenz der Abscheidung bei höherer Temperatur anlangt, so kann man von einer wesentlichen Verbesserung nicht reden. In den neutralen Bädern und im besonderen bei solchen mit Zusatz von oxalsaurem Kali ist die Neigung zur Schwamm- bildung eher eine größere als beim Arbeiten bei Zimmertemperatur. Dies würde im Zusammenhang stehen mit den Beobachtungen von Ryss und Bogomolny,¹ nach denen bei Eisensulfatbädern die Temperatursteigerung ungünstig auf die Abscheidungsform wirkt. Wenn dies auch bei unseren Versuchen nicht so stark auffällt, so liegt dies daran, daß, wie wir sehen, die Abscheidung sehr viel Nickel enthält, welches letzteres dem Kathodenprodukt eine festere Konsistenz verleiht. Dies tritt besonders dann ein, wenn man Kohlekathoden verwendet. Besonders bei den Versuchen in zitronensaurer Lösung, wo die Nickelgehalte am höchsten sind, ist die Abscheidungsform eine besonders konsistente. Diese letzteren Versuche wurden übrigens nur mit Kohlekathoden durchgeführt.

Die Analyse der kathodischen Abscheidung wurde so durchgeführt, daß einmal eine größere Menge der Abscheidung gepulvert zur Analyse verwendet wurde. Zum zweiten wurden

¹ Ryss und A. Bogomolny, Zeitschr. für Elektr., 12, 697 (1906).

Tabelle I.

Allgemeine Versuchsbedingungen: Klemmenspannung 4 V. Badspannung 0.5 Volt. Stromdichte = 1 Ampere. Elektrodenabstand 6 cm. Temperatur 75°. Überschiebung und Zusatz von metallischem Fe zum Bad.

Material Nr.	Badzusammensetzung			Kathodenmaterial	Menge der kathodi- schen Abscheidung	Abscheidung im Kupfervolumeter	Abnahme der Anode	Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung				$\frac{\% \text{Fe}}{\% \text{Ni}}$ in der Ab- scheidung aus I	$\frac{\% \text{Fe}}{\% \text{Ni}}$ in der Ab- scheidung aus II	Mol NiSO_4 im Bade	Bemerkung über die Ab- scheidung
	FeSO_4 Mol/lm Liter	NiSO_4 Mol/lm Liter	Kalium- oxalat Mol/l.					Bestimmung von Ni	Bestimmung von Fe	$\frac{\% \text{Ni}}{\% \text{Fe}}$	$\frac{\% \text{Ni}}{\% \text{Fe}}$				
3 Fe	0.75	0.25	—	Fe	10.84	13.76	12.67	44.8	55.2	46.7	53.3	0.81	0.87	0.33	blättrig
3 KO	0.75	0.25	—	Kohle	14.94	17.26	15.67	44.5	55.5	46.4	53.6	0.80	0.86	0.33	
1 Fe	0.25	0.75	—	Fe	2.50	6.36	6.47	73.6	26.4	75.0	25.0	2.79	3.0	3	
1 KO	0.25	0.75	—	Kohle	<3.0*	10.96	9.50	73.9	26.1	—	—	2.94	—	3	schwammig
2 KO	0.50	0.50	—	Kohle	20.50	24.44	22.44	75.1	24.9	77.3	22.0	3.02	3.44	1	
4 KO	0.238	0.715	0.048	Kohle	7.47	12.48	11.71	82.7	17.3	86.5	13.5	4.82	6.40	3	schwammig
4 Fe	0.238	0.715	0.048	Fe	9.52	12.15	11.32	83.4	16.6	85.4	14.6	5.03	5.85	3	schwammig

Tabelle II.

Allgemeine Versuchsbedingungen wie bei Tabelle I. Nur wurden zu je 400 cm^3 Badflüssigkeit bestimmte Mengen Zitronensäure zugegeben und von der Zugabe von metallischem Fe im Bad Abstand genommen.

Nr. des Materials	Badzusammensetzung Mol im Liter		Zusatz von Zitronensäure zu 400 cm^3 Bad in Gramm	Kathodenmaterial	Zunahme des Kupfer-Voltameters	Menge der kathodischen Abscheidung	Abnahme der Anode	Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung					Mol NiSO_4 im Bade
	FeSO_4	NiSO_4						% C	I % Fe	II % Fe	% Ni	$\frac{\text{g Ni}}{\text{g Fe}}$	
Z ₁	0.25	0.75	3	Kohle	9.52	7.27	9.35	0.73	15.68	13.5	83.59	5.3	3
Z ₂	0.50	0.50	3		8.38	6.03	8.30	0.74	17.77	15.7	81.49	4.6	1
Z ₃	0.75	0.25	3		13.41	10.06	23.03 ²	0.73	20.66	18.6	78.61	3.8	0.33
Z ₄	0.25	0.75	6		9.56	6.49	9.54	0.76	12.12	12.3	87.12	7.2	3
Z ₅	0.50	0.50	6		8.38	4.90	8.69	0.79	14.47	14.2	84.74	5.8	1
Z ₆	0.75	0.25	6		18.36	14.73	16.72	0.80	25.74	26.5	73.46	2.9	0.33
Z ₇	0.50	0.50	10		8.34	6.07	9.48	1.44	17.02	19.01	81.54	4.8	1
Z ₈	0.25	0.75	10		11.88	7.64	12.57	1.50	14.79	16.84	83.71	5.7	3
Z ₉	0.75	0.25	10		24.06	22.18	21.68	1.30	23.72	26.5	74.98	3.2	0.33

¹ I. Bezieht sich auf Analysen eines großen Stückes, stellt also einen Mittelwert dar, der zur Ermittlung des Gehaltes eines zweiten Metall aus der Differenz verwendet wurde. II. Bezieht sich auf einzelne kleinere Stücke.

² Anodenbruch, d. h. relativ große Abnahme.

einzelne Stücke analysiert. Es wurde entweder der Nickelgehalt (durch Fällung mit Dimethylglyoxim) oder der Eisengehalt durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt und aus der Differenz der Gehalt am zweiten Metall ermittelt, was uns erlaubt schien, indem nur reine Metallstücke zur Analyse verwendet wurden. Ein allfälliger Oxydgehalt würde übrigens das Verhältnis Nickel : Eisen in der Legierung nur wenig fälschen.

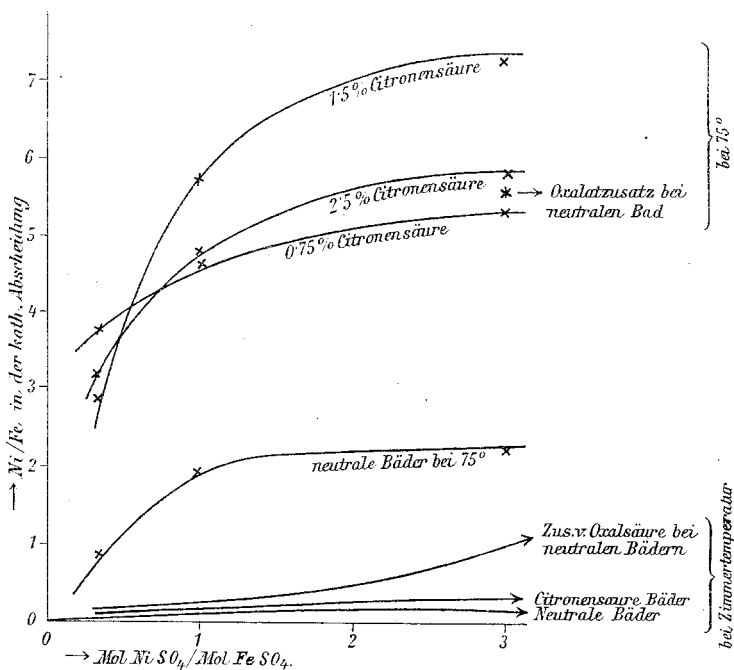


Fig. 1.

In den Abscheidungen aus zitronensauren Bädern wurde übrigens neben dem Gehalt an Eisen in einem größeren Stück der Kohlenstoffgehalt direkt ermittelt, der Nickelgehalt aus der Differenz.

Es erübrigt uns nur noch, die Abhängigkeit des Verhältnisses von Nickel zu Eisen in der kathodischen Abscheidung von der Badzusammensetzung zu diskutieren. Zur leichteren Übersicht sind die Versuchsergebnisse graphisch in Fig. 1, beziehungsweise 2 aufgezeichnet, in denen als Ordinaten wie in der I. Mitteilung das Verhältnis $g\text{Ni}|g\text{Fe}$ in der kathodischen

Abscheidung, als Abszissen das Verhältnis $\frac{\text{Mol NiSO}_4}{\text{Mol FeSO}_4}$ der Lösung, beziehungsweise in Fig. 2 der Prozentgehalt an Zitronensäure im Bad aufgetragen sind. In Fig. 1 ist die Abhängigkeit beider Werte, entsprechend der Angabe in der I. Mitteilung für die drei in Betracht kommenden Versuchsserien bei Zimmertemperatur, vergleichsweise eingetragen.

Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse zeigt uns folgendes:

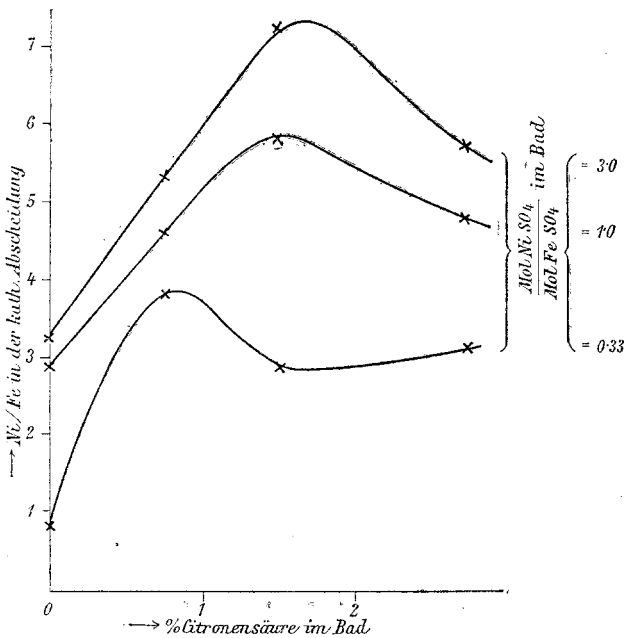


Fig. 2.

1. Mit steigender Temperatur nimmt der Nickelgehalt *ceteris paribus* in allen untersuchten Fällen enorm zu gegenüber dem Arbeiten bei Zimmertemperatur.¹ Man kann hieraus schließen, daß mit steigender Temperatur der bei gewöhnlicher Temperatur die Nickelabscheidung erschwerende Überschuß des Nickels geringer wird.

2. Vergleicht man die Nickelgehalte der Kathodenprodukte bei Abscheidung bei höherer Temperatur in Abhängigkeit von

¹ Zum gleichen Resultat kommt Engemann. Diss. Dresden.

der Badzusammensetzung, so sieht man, daß relativ die gleichen Verhältnisse herrschen wie bei der Abscheidung bei Zimmertemperatur.

a) Mit steigendem Nickelgehalt im Bade nimmt der Nickelgehalt in der Abscheidung zuerst rasch und dann langsam zu.

b) Während aus neutralen Bädern nickelärmere Abscheidungen erhalten werden, steigert Zusatz von Kaliumoxalat sowohl, als auch Zusatz von Zitronensäure *ceteris paribus* den Nickelgehalt der Abscheidung, wie es beim Arbeiten bei tieferer Temperatur der Fall war. Diese Steigerung bei Zitronensäurezusatz erfolgt in verschiedenem Maße, je nach dem ursprünglichen Gehalt an Zitronensäure im Bade.

c) Fig. 2 gibt für die verschiedenen Verhältnisse $\frac{\text{Mol NiSO}_4}{\text{Mol FeSO}_4}$ im Liter im Bade, die Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{\text{Ni}}{\text{Fe}}$ g in der Abscheidung von dem ursprünglichen Prozentgehalt Zitronensäure im Bade wieder.

Wie man sieht, wächst mit steigendem Gehalt an Zitronensäure im Bade zunächst der Nickelgehalt der Abscheidung, um bei weiters steigendem Zusatz wieder zu fallen.¹

Das Maximum am Nickelgehalt der Abscheidung wird bei einem um so höheren Zitronengehalt durchlaufen, je mehr Nickel prozentuell im Bad ist. Wir haben bei den Versuchen bei Zimmertemperatur ein ganz analoges Verhalten beobachtet. Allerdings lagen dort nur zwei Versuche zum Vergleich vor (Tabelle VII, Versuch *a* und *b*). Dort, wo im Bade mehr Zitronensäure (*b*) ist, ist auch der Nickelgehalt deutlich höher (als in *a*). Daß es sich hier um eine spezifische H⁺-Ionenwirkung handelt, geht aus der Tatsache hervor, daß wir bei Versuchen in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur bei steigender Schwefelsäurekonzentration den ganz gleichen Gang (Durchlaufen eines Maximums des Nickelgehaltes der Abscheidung bei steigendem Schwefelsäuregehalt und Nähern einem annähernd konstanten Endwert) beobachteten (cf. Fig. 3, I. Mitteilung).

¹ Eine Unregelmäßigkeit ist bei den Versuchen mit $\frac{\text{Mol NiSO}_4}{\text{Mol FeSO}_4} = 0.33$ im Bad zu beobachten, die auf Versuchsfehler zurückzuführen sein dürfte.

Einen wesentlichen Gewinn beim Arbeiten bei höherer Temperatur in bezug auf die Konsistenz der kathodischen Abscheidung haben wir, wie bereits erwähnt, nicht erzielen können. Als ein Nachteil ist es jedenfalls zu betrachten, wenn wir an die Darstellung von Nickelstählen denken, daß die Kathodenprodukte beim Arbeiten bei höherer Temperatur im Durchschnitt 70 bis 80% Nickel enthalten. Um nickelärmere Legierungen zu erhalten, wie sie etwa dem technischen Nickelstahl entsprechen, muß man sehr nickelarme Bäder verwenden, bei denen aber, wie aus Fig. 1 hervorgeht, die Zusammensetzung der Kathodenabscheidung relativ stark auf Variation der Badzusammensetzung, wie sie im Verlauf derartiger Elektrolysen eintraten, anspricht. Der Einfluß von Variationen der Badzusammensetzung ist nur geringer in Bädern mit höherem Nickelgehalt.

Wenn man diesen Nachteil des Arbeitens bei hoher Temperatur akzeptiert, so handelt es sich darum, wie es sich mit der Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung innerhalb der Kathodenabscheidung verhält, ob dieselbe beim Arbeiten bei hoher Temperatur eine homogenere ist, als bei tiefer Temperatur. Zur Entscheidung dieser Fragen haben wir vor allem die Bestimmung der Härte der abgeschiedenen Kathodenprodukte und ferner deren metallographische Untersuchung herangezogen.

Schließlich haben wir auch das elektromotorische Verhalten der bei höherer Temperatur abgeschiedenen Legierungen untersucht und mit dem der bei Zimmertemperatur abgeschiedenen Legierungen verglichen.

2. Härtebestimmungen.

Die Bestimmung der Ritzhärte erfolgte in bekannter Weise wie in der I. Mitteilung auseinandergesetzt, mittels des Martenschen Ritzhärteprüfers mit einer Belastung von 20 g. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle III niedergelegt.

Um die gefundenen Werte der Strichbreiten mit den aus der Mischungsregel sich ergebenden zu vergleichen, war es notwendig, die Härte von unter gleichen Bedingungen ab-

Tabelle III.
Härtebestimmungen.

Material	% Ni im Mittel	Breite in Umdrehungen	Mittelwert	in Millimeter
Z ₁	83·6	0·26 0·235 0·23 0·255 0·23 0·265 0·26 0·28 0·245 0·25	0·251	0·0114
Z ₂	81·5	0·22 0·22 0·215 0·21 0·23 0·22 0·215 0·21 0·215	0·217	0·00955
Z ₃	78·6	0·15 0·155 0·13 0·135 0·15 0·16 0·165 0·15 0·16 0·13	0·152	0·0067
Z ₄	87·1	0·18 0·17 0·175 0·18 0·175 0·185 0·18	0·178	0·00784
Z ₅	87·7	0·17 0·155 0·165 0·19 0·155 0·175 0·17 0·18 0·16	0·170	0·00750
Z ₆	73·5	0·245 0·25 0·255 0·245 0·255 0·255 0·25 0·245	0·250	0·0110
Z ₇	81·5	0·175 0·165 0·15 0·16 0·165 0·175 0·175 0·165 0·175	0·172	0·00758

Z ₈	83·7	0·13 0·13 0·13 0·13 0·125 0·13	0·130	0·00572
Nr. 1 auf Kohle	73·9	0·14 0·14 0·15 0·15 0·15 0·155 0·155 0·155 0·16 0·16 0·17 0·16 0·165	0·155	0·00682
Nr. 2 auf Kohle	76·0	0·26 0·255 0·27 0·24 0·255 0·25 0·26	0·256	0·01125
Nr. 1 auf Eisen	74·3	0·33 0·32 0·31 0·325 0·325 0·315 0·325 0·33 0·34	0·324	0·01423
Nr. 3 auf Eisen	45·3	0·255 0·25 0·23 0·225 0·24 0·265 0·27 0·27 0·26	0·253	0·01115
Nr. 4 auf Eisen	84·4	0·21 0·215 0·21 0·235 0·23 0·23 0·245 0·225	0·243	0·0107
Saures Nickel	—	0·315 0·295 0·295 0·285 0·29 0·27	0·291	0·0128
Saures Eisen	—	0·195 0·21 0·22 0·19 0·215	0·206	0·00920
Neutrales Eisen	—	0·275 0·285 0·310 0·280 0·290 0·275 0·280 0·295 0·285	0·286	0·0127
Neutrales Nickel	—	0·340 0·340 0·380 0·320 0·345 0·340 0·350	0·338	0·0155

geschiedenem reinen Eisen und Nickel zu kennen. Wir haben uns daher zu Vergleichszwecken aus je 1 molaren Lösungen mit Stromdichten von 1 Ampere aus neutralen, beziehungsweise zitronensauren Bädern reines Eisen und Nickel hergestellt, das wir als »neutrales Eisen«, beziehungsweise »Nickel« sowie »saurer Eisen«, beziehungsweise »Nickel« bezeichnen wollen. Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 3 graphisch zur Darstellung gebracht. Im Diagramm links sind die Strichbreiten der Materialien aus neutralen, im Diagramm rechts die Strichbreiten der Materialien aus zitronensauren Bädern in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Materialien eingetragen.

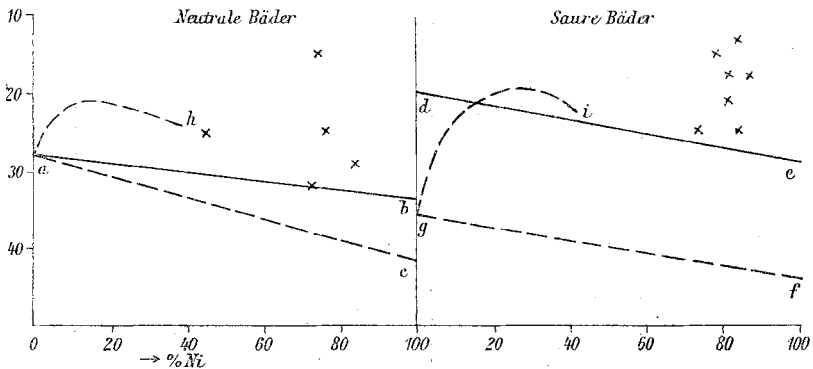


Fig. 3.

Nehmen wir an, die Härten der abgeschiedenen Kathodenprodukte wären eine lineare Funktion ihrer Zusammensetzung, d. h. die Härten der abgeschiedenen Legierungen würden nach der Mischungsregel zu berechnen sein, so gäben die Geraden *ab*, beziehungsweise *de* die diesbezüglichen Werte der Strichbreiten wieder. Aus den Werten der Härten von bei Zimmertemperatur (siehe I. Mitteilung) abgeschiedenem Eisen und Nickel ergäben sich die gestrichelten Geraden gleicher Bedeutung *ac*, beziehungsweise *gf*. Wie man sieht, sind das aus zitronensauren Lösungen abgeschiedene Nickel und Eisen sowie das aus neutralen Bädern abgeschiedene Nickel härter, wenn die Abscheidungstemperatur 75° beträgt, als wenn die Abscheidung

aus neutralen Bädern bei Zimmertemperatur erfolgt. Hingegen ist das bei höherer Temperatur aus neutralem Bad abgeschiedene Eisen gleich hart wie das bei Zimmertemperatur abgeschiedene Metall. Wir sehen aus diesen Versuchen wieder, daß der Wasserstoffgehalt kaum einen einsinnigen Einfluß auf die Härte ausüben dürfte. Die maximalsten Härtewerte (minimalste Strichbreiten) der laut der I. Mitteilung bei gewöhnlicher Temperatur abgeschiedenen Nickellegierungen sind durch die gestrichelten Linien *ah*, beziehungsweise *gi* angedeutet. Wie schon seinerzeit hervorgehoben, sind die abgeschiedenen Legierungen zum Teil härter, als der Mischungsregel entspricht, was wir durch die Bildung fester Lösungen beider Metalle bei elektrolytischer Abscheidung aus gemischten Lösungen erklärten.

Die Werte der Strichbreiten der bei 75° abgeschiedenen Legierungen sind in Fig. 3 mit \times eingetragen. Wie schon früher erwähnt, sind die Abscheidungen bei höherer Temperatur *ceteris paribus* nickelreicher. Demgemäß liegen die mit den Materialien vorliegender Mitteilung erhaltenen Werte mehr auf der Seite gegen reines Nickel. Im Hinblick auf den Umstand, daß das relativ weichere Nickel in der kathodischen Abscheidung superponiert, wäre bei gleichem Grade der Bildung fester Lösungen eher weiches Material zu erwarten gewesen, als bei den eisenreichen Abscheidungen bei Zimmertemperatur. Wie wir sehen, sind aber die allermeisten Abscheidungen bei weitem noch härter als die bei Zimmertemperatur erhaltenen Abscheidungen. In Einbeziehung des Umstandes, daß scheinbar überhaupt beim Arbeiten bei höherer Temperatur härtere Abscheidungen erhalten werden (cf. die Beobachtung bei den reinen Metallen), dürfen wir auch vermuten, daß die Bildung fester Lösungen beim Arbeiten bei höherer Temperatur in weitergehendem Maße eintritt. Wir möchten nicht versäumen, darauf hinzuweisen, daß der Umstand, daß bei höherer Temperatur, wo nach allen Erfahrungen der Wasserstoffgehalt ein geringer ist, die kathodische Abscheidung der Einzelmetalle und vor allem der Legierungen härter sind, als eine Stütze für die von uns in der I. Mitteilung ausgesprochene Vermutung, daß Wasserstoffgehalt nicht allein die Ursache der Härte der abgeschiedenen Metalle sein dürfte, angesehen werden kann.

3. Metallographischer Befund.

Die metallographische Untersuchung der einzelnen bei 75° abgeschiedenen Proben hat bezüglich des Kleingefüges zu einem ganz eigentümlichen Resultat geführt.

Während die an Sphärolithen erinnernden konzentrischen Kreise auf den planen Schliffen, die senkrecht auf die Stromrichtung geführt wurden, bei den bei gewöhnlicher Temperatur abgeschiedenen Materialien nicht gerade häufig zu sehen sind und in nicht zu häufiger Verteilung häuft sich diese Erscheinung bei den bei höherer Temperatur abgeschiedenen Materialien in weitgehendem Maße an; Hand in Hand damit das häufige Auftreten von Hohlräumen im Innern der Abscheidung. Diese Tatsache legt eine andere Erklärung für das Phänomen der konzentrischen Ringe, wie wir es bei den bei Zimmertemperatur abgeschiedenen Legierungen zuerst beobachtet hatten, nahe. Man bemerkt bei diesen Abscheidungen (siehe Fig. 5 der Tafel [Material 1 Ko]) ganz ähnliche konzentrische Ringe wie in der I. Mitteilung (z. B. in Fig. 4 der Tafel I). In anderen Materialien aber verbreitern sich die Ringe und werden ungleichmäßig, so daß die Struktur im kleinen an die Achatstruktur im großen erinnert, wie es besonders Fig. 4 (Material Z_1), Fig. 6 (Material 3 Fe) und Fig. 2 (Material Z_9) zeigen.

Wir stellen uns nun die Entstehung dieser Ringe in folgender Weise vor:

Wie in der I. Mitteilung aus der Wiedergabe von Querschnitten ersichtlich ist, setzen sich die kathodisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen in Form sehr dünner Schichten verschiedener Zusammensetzung ab. Bei höherer Temperatur kommt es zur häufigeren Abscheidung von Wasserstoffblasen an den kathodisch abgeschiedenen Metallen, die längere Zeit an denselben sitzen bleiben, bis sie von denselben abperlen. Während nun die Blase an der Abscheidung sitzt, wird die Abscheidung um die Blase so erfolgen, daß sie sich der äußeren Form derselben anpaßt, d. h. die Abscheidung zeigt an der Stelle, wo die Blase saß, einen kleinen Krater. In diese Krater legen sich nun wieder Schichten ein, so daß die kathodische

ein welliges Schnitterrain¹ darstellt, etwa nachstehend schematischer Anordnung:



Beim Polieren einer ebenen Fläche werden dann die Schichten senkrecht oder schief geschnitten, wodurch sich das Auftreten der konzentrischen Ringe in engerer oder auch weiterer Form erklärt.

Nach dieser Erklärung muß bei hoher Temperatur, wo die Blasenbildung eine häufige ist, auch das Ringphänomen häufiger vorkommen als bei tiefer Temperatur, was eben unsere Versuche ergaben. Es ist natürlich ganz gut denkbar, daß je nach der Art des Schnittes der Polierfläche mit den Schichten statt der konzentrischen Ringe große unregelmäßige Schichtung im ebenen Schliff zu sehen sein werden, wie es Fig. 2, Material Z 9, als Beispiel zeigt. Wir halten auf Grund der nunmehrigen Versuche diese Erklärung wahrscheinlicher als die von uns zuerst gemachte Annahme vom Sphärolith, wengleich das Auftreten des letzteren nebenher nicht ausgeschlossen ist.

Fig. 1 und 3 entsprechen einem Material aus neutralem Bade mit Zusatz von oxalsaurem Kalium auf Kohle, beziehungsweise Eisen. Materialien aus diesen Bädern neigen besonders zur Schwammbildung. Demgemäß ist in diesem Material neben glänzenden Metallflächen eine Einbettung von Schwamm zu sehen. Auch in Fig. 1 sehen wir die Ringe, die aber infolge Schwammeinbettung wenig scharfe, sondern mehr rissige Ränder zeigen.

Einen besonderen Unterschied im Material zwischen Ab-scheidung auf Kohle und auf Eisen konnten wir nicht be-merken.

¹ Der wellige Verlauf der Querschnitte ist auch deutlich bei den Ab-scheidungen bei Zimmertemperatur (cf. Fig. 25, beziehungsweise 33 auf Taf. V und VI der I. Mitteilung).

Elektromotorisches Verhalten der bei Zimmertemperatur und 75° abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen.

Die Messungen des elektromotorischen Verhaltens kathodisch abgeschiedener Legierungen gegen die 1 normale Lösung des Sulfats des unedleren Metalles hatte den Zweck, zu untersuchen, ob die beiden Metalle vollkommen in Form fester Lösungen oder die Metalle als solche in der Abscheidung vorliegen. Im ersten Falle würde das Potential des unedlen Metalles, im letzteren Falle jedoch ein edleres Potential gemessen werden.¹

Da die beiden Metalle Nickel und Eisen und gleichzeitig sich schwer einstellende naheliegende Potentiale haben, so war von vornherein eine derartige Untersuchung nicht sehr aussichtsreich. Einzelne Stichproben ergeben jedoch recht eigenartige Ergebnisse, so daß die ursprünglich nur in geringem Maße geplanten Messungen auf eine breitere Basis aufgebaut wurden.

Zum Verständnis dieser Beobachtungen sei nun einiges vorausgeschickt.

Es ist bekannt, daß das gewöhnliche Eisen (passives Eisen) ein reversibles Potential -0.45 bis -0.47 , also von -0.46 (i. M.) Volt aufweist, das sich erst nach längerer Zeit (etwa 100 Stunden) in Berührung mit Ferrosulfatlösung einstellt. Diese Einstellung erfolgt aber immer noch leicht im Verhältnis zu dem sich schwer einstellenden Nickelpotential -0.25 Volt. Die Einstellung der Potentiale unserer Legierungen, die ja Eisen-Nickellegierungen darstellen, würden von dem Phänomen bei der Einstellung der Potentiale der beiden Einzelmetalle jedenfalls beiderseitig beeinflusst werden. Wir haben denn auch in der Tat beobachtet, daß die Potentiale unserer Legierungen gegen 1 normale Lösungen abnorm edle Werte beim Eintauchen in die Ferrosulfatlösung unter Luftabschluß (bis rund $+0.4$ Volt) geben, die in Berührung mit Ferrosulfatlösung mehr oder minder rasch dem Normalwert zustreben. Zu unseren Versuchen haben wir einzelne blank polierte Stücke der kathodischen Abscheidungen, die meist vor einiger Zeit gewonnen

¹ cf. II. Mitteilung: Versuche über das elektrolytische Verhalten der Bronzen.

und in Glasgefäßen verschlossen aufbewahrt worden waren in Taschen aus Platinblech in 1 normale Ferrosulfatlösung getaucht und unter Zwischenschaltung von gesättigter Na_2SO_4 -Lösung gegen eine 1 normale Kalomelnormalelektrode gemessen, und zwar einmal sofort nach dem Eintauchen und dann nach 24stündigem Liegen in Ferrosulfatlösung, in einem einzigen Falle auch nach 1 Stunde, beziehungsweise nach 48 Stunden. Unter Zugrundelegung des Wertes $+0,283$ Volt der Normalelektrode wurde dann das Einzelpotential berechnet. Die Versuchsergebnisse geben die beiden folgenden Tabellen unter Beibehaltung der Materialbezeichnung, wie wir sie bei unseren früheren Diskussionen eingeführt hatten, wieder, und zwar in Tabelle 5 die Versuchsergebnisse mit den bei Zimmertemperatur, in Tabelle 4 die Versuchsergebnisse mit den bei 75° erhaltenen Materialien. Bemerkenswert soll vor allem werden, daß die verschiedenen Stücke ein und derselben Abscheidung oft die aller verschiedensten Werte der Potentiale sofort beim Eintauchen geben; dies deutet eben auf die schon öfter betonte verschiedene Zusammensetzung an verschiedenen Stellen ein und derselben Abscheidung. Bei verschiedenen Stücken, die 24 Stunden in der Ferrosulfatlösung gelegen waren, sind im allgemeinen die Potentialunterschiede geringer, wiewohl auch hier große Unterschiede in einzelnen Fällen vorkommen.

Die Tatsache der anfangs abnorm edlen Potentiale dürfte nach einer liebenswürdig brieflich mitgeteilten Ansicht von F. Foerster darauf zurückzuführen sein, daß in den abgeschiedenen Legierungen oberflächlich die Eigentümlichkeit der schweren Potentialeinstellung des Nickels superponiert. Wir schließen uns dieser Ansicht vollkommen an.

Wiewohl infolge der verschiedenen Beschaffenheit der einzelnen Stückchen ein und derselben Abscheidung auch ein Bild der Abhängigkeit der Zusammensetzung der Legierungen mit den Potentialwerten sich nicht geben läßt, so lassen sich doch gewisse Zusammenhänge zwischen der Potentialeinstellung und der Zusammensetzung des Bades, aus dem die Legierung abgeschieden wurde, finden. Zur Diskussion seien in nachfolgender Fig. 4 die Abhängigkeit der Potentialwerte Metall|1 n. Ferrosulfatlösung von der Zeit des Liegens in Ferrosulfatlösung

Tabelle 4.

Elektromotorisches Verhalten der aus wässrigen Lösungen bei höherer Temperatur (75°) abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen.

Material	% Ni	+ E. M. K. NE 1n. FeSO ₄ - Abscheidung sofort nach dem Eintauchen	E _n	+ E. M. K. NE 1n. FeSO ₄ - Abscheidung nach 24 stündig. Liegen in FeSO ₄	E _n
Z ₁	83·6	0·063 0·071	+0·220 +0·212	0·101	+0·182
Z ₂	81·5	0·049 0·031			
Z ₃	78·6	0·256	+0·027	0·635	-0·352
Z ₄	87·1	0·106	+0·177	0·386	-0·103
Z ₅	87·7	0·118	+0·165	0·522	-0·239
Z ₆	73·5	0·294	-0·011	0·652	-0·369
Z ₇	81·5	0·395	-0·112	0·560	-0·277
Z ₈	83·7	0·256	+0·027	0·484	-0·201
Z ₉	75·0	0·545	-0·262	0·708	-0·425
1 Fe	74·3	0·225	+0·058	0·386	-0·203
3 Fe	45·3	0·466	-0·183	0·610	-0·327
4 Fe	84·4	0·110	+0·173	0·310	-0·027
2 Fe	n. a.	0·032	+0·251	0·290	-0·007
2 Ko	76·0	0·063	+0·220	0·483	-0·200
1 Kohle	73·9	0·127	+0·156	0·286	-0·003

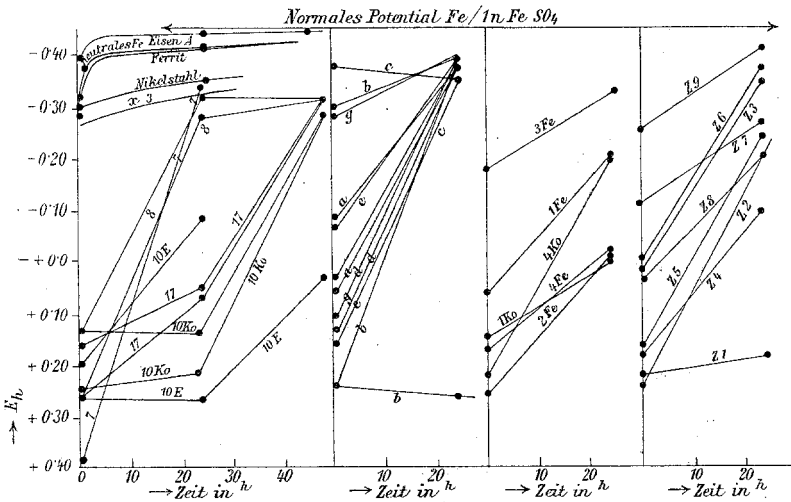


Fig. 4.

schematisch graphisch für die einzelnen Abscheidungen wiederzugeben. Zwecks der Übersichtlichkeit ist eine tetrptychonartige Darstellung gewählt, in der das erste Teilbild von links sich auf die aus neutralen Bädern bei Zimmertemperatur erhaltenen Materialien und einige Vergleichsmaterialien, das zweite sich auf die aus zitronensauren Bädern bei Zimmertemperatur erhaltenen Materialien, das dritte sich auf die aus neutralen Bädern bei 75° und das vierte sich auf die aus zitronensauren Bädern bei 75° erhaltenen Materialien beziehen. In dem ersten Teildiagramm finden wir oben den Gang der Potentialeinstellung, wie er Versuchen von Foerster entspricht, mit einem als Eisen *A* bezeichneten Material.¹

Der diesbezüglichen Kurve schließt sich an der Potentialverlauf des von uns dargestellten »neutralen Eisens« sowie eines der metallographischen Sammlung entnommenen »Ferrits«. Ein technischer Nickelstahl zeigt eine nach der edlen Seite ziemlich parallel verschobene Potentialeinstellungskurve; sowohl sofort beim Eintauchen als auch nach 24 Stunden sind die Potentiale edler, als dem neutralen Eisen, Ferrit und Eisen *A* entspricht. Doch ist dieser Unterschied kein abnorm großer und kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, daß in der Tat hier nicht das reine Eisen potential, sondern das der festen Lösung gemessen wird.

Ein ganz anderes Verhalten zeigen jedoch die elektrolytisch abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen. Sie sind sofort beim Eintauchen abnorm edel, meistens zwischen +0·26 und 0·13 Volt und steigen im allgemeinen rascher zu dem Normalwert an.

Ein dem technischen Nickelstahl ähnliches Verhalten ist nur bei Material x_3 zu beobachten, das eine zirka zehnpromtente elektrolytisch abgeschiedene Eisen-Nickellegierung aus zitronensaurem Bade nach dem Erhitzen auf beginnende Weißglut darstellt.

Betrachten wir die Verhältnisse bei den einzelnen Gruppen von Materialien geordnet nach der Zusammensetzung und Temperatur der Badflüssigkeit, so sehen wir folgendes:

¹ Siehe F. Foerster, Elektrochemisches Verhalten des Eisens, p. 8, Tabelle.

Tabelle 5.

Elektromotorisches Verhalten der bei gewöhnlicher Temperatur aus wässriger Lösung abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen.

Material	$\frac{\%Ni}{\%Ni}$	E. M. K. $\frac{+}{-}NE 1n.FeSO_4 $ Abscheidung		E _h		E. M. K. $\frac{+}{-}NE 1n.FeSO_4 $ Abscheidung		E _h		E. M. K. $\frac{+}{-}NE 1n.FeSO_4 $ Abscheidung		E _h
		sofort nach dem Eintauchen		nach 24 stündigem Liegen in FeSO ₄		nach verschiedenen langem Liegen in FeSO ₄						
Neutr. Fe	0·0	0·565	-0·284	0·695	0·700	-0·417 bis	-0·412	nach 1 Stunde ==	0·660	-0·377		
Nr. 9	10·1	0·076	+0·207	—	—	—	—	—	—	—		
10 E	19·9	0·081	+0·284 bis	0·558	0·200	-0·275 bis	+0·083	nach 48 Stunden ==	0·254	+0·029		
10 Ko	18·9	0·0286 0·151	+0·254 bis	0·143	0·062	+0·140 bis	+0·221	nach 48 Stunden ==	0·595	-0·312		
Nr. 8	15·8	0·0095 0·143	+0·273 bis	0·605	0·565	-0·322 bis	-0·283	nach 48 Stunden ==	0·605	-0·322		
Nr. 14	29·7	0·0210	+0·262	—	—	—	—	—	—	—		
Nr. 17	12·4	0·0210 0·123	+0·262 bis	0·217	0·229	+0·066 bis	+0·054	nach 48 Stunden ==	0·576	-0·293		
Nr. 7	11·8	0·102 0·116)	+0·399 bis	0·628	—	-0·345	—	—	—	—		
Mat. d	21·0	0·145 0·151 0·153)	+0·138 bis	0·660	—	-0·377	—	—	—	—		

Mat. b	11·0	0·111 0·042 0·088 0·096 0·096 0·586	+0·241 bis -0·303	0·022 0·674	-0·301 bis +0·261	-
Mat. g	13	0·143 0·139 0·114 0·124 0·114 0·570	+0·169 bis -0·287	0·685	-0·402	-
Mat. e	0·0	0·339 0·334 0·305 0·276	+0·007 bis -0·056	0·670	-0·387	-
x_3	10·8	0·553	-0·270	0·625	-0·342	-
c	23·2	0·114 0·124 0·206 0·675 0·630	-0·387 bis +0·169	0·646	-0·363	-
a	18·3	0·246 0·239 0·219 0·333 0·286 0·363	-0·080 bis +0·036	0·640 0·675	-0·357 bis -0·392	-
x_x	10·8	0·446 0·456 0·465 0·461	-0·178 bis -0·163	-	-	-
Ferrit	10·8	0·272 0·334 0·439 0·264 0·360 0·418	-0·135 bis +0·024	0·695	-0·412	-
Nickelstahl	-	0·600 0·610	-0·317 bis -0·327	0·700 0·690	-0·407 bis -0·417	-
	-	0·590	-0·307	0·635	-0·352	-

*) NE unedler.

1. Die aus neutralen Bädern bei Zimmertemperatur erhaltenen Materialien zeigen die edelsten Potentiale. Stücke, die 24 Stunden gelegen haben, weisen wohl unedlere Potentiale auf; jedoch nur in einem Falle, Material 7, und zwar das von vornherein edelste, überschreitet den Wert von -0.30 Volt. Erst nach 48stündigem Liegen steigen die Potentiale stärker an, ohne jedoch die normalen Werte nur annähernd zu erreichen.

2. Bei den bei Zimmertemperatur aus zitronensauren Bädern erhaltenen Materialien zeigen die einzelnen untereinander bei Messung sofort nach dem Eintauchen untereinander größere Verschiedenheiten (zwischen -0.38 Volt bis $+0.24$ Volt). Hingegen zeigen alle Stückchen nach 24stündigem Liegen schon Werte von -0.35 bis 0.40 Volt mit einer einzigen Ausnahme (ein Stück von Material 6, das nach 24stündigem Liegen $+0.26$ Volt ergab).

Man kann also sagen, daß die bei gewöhnlicher Temperatur aus zitronensauren Bädern abgeschiedenen Legierungen sich leichter und rascher auf normale Potentiale einstellen als die aus neutralen Bädern. Ein ganz gleiches Verhalten zeigen die bei 75° erhaltenen Abscheidungen. Auch hier wurden bei den Abscheidungen aus sauren Bädern im allgemeinen rascher die unedlen Potentiale erhalten, wenngleich die gegenseitigen Unterschiede nicht so scharf präzisiert sind, wie bei der Messung mit Materialien, die bei Zimmertemperatur erhalten wurden. Denn bei den aus neutralen Bädern bei höherer Temperatur erhaltenen Abscheidungen scheint die Potential-einstellung leichter und rascher zu erfolgen als bei den aus neutralen Bädern bei Zimmertemperatur erhaltenen; hingegen umgekehrt etwas schwerer bei den aus zitronensauren Bädern bei höherer Temperatur erhaltenen als bei den aus zitronensauren Bädern bei Zimmertemperatur erhaltenen Materialien.

Natürlich handelt es sich ja nur um ganz grobe Gesetzmäßigkeiten, weil ja eben alle Versuchsergebnisse von der Individualität des zur Messung verwendeten Stückchens der Abscheidung abhängt.

Es geht aus diesen Versuchen also zweifelsohne hervor, daß die Eisen-Nickellegierungen zunächst in einem passiven

Zustand, nach Foerster in einem Zustand langsamer Ionenbildungsgeschwindigkeit abgeschieden werden und erst beim längeren Liegen in Ferrosulfatlösung dem normalen Zustand zustreben.¹

Wir möchten vorläufig diese Erscheinung uns folgegemaß erklären. Es ist bekannt, daß solche Passivität gerne in alkalischen Lösungen eintritt (vgl. die in der III. Mitteilung erwähnte Tatsache der Abscheidung von besonders passivem Eisen bei Abscheidungen aus alkalischen Lösungen). Wir möchten nun meinen, daß die Passivität der elektrolytisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen darauf zurückzuführen ist, daß in der Nähe der Abscheidung alkalische Reaktion herrscht, wenn auch in solchem Betrage, daß das Lösungsprodukt $[\text{Metall}^+][\text{OH}^-]^2$ noch nicht überschritten wird, wodurch es zum Auftreten von Passivitätserscheinungen kommt. Diese herrschen, wie wir gesehen haben, weniger vor bei Abscheidungen aus zitronensauren Bädern, wo naturgemäß die spurenweise lokale Alkalität an der Kathode eine noch geringere sein muß.

Diese Passivitätserscheinung macht sich bei der Abscheidung von Nickel-Eisenlegierungen in höherem Maße bemerkbar als bei Abscheidungen von reinem Eisen, weil in ersterem Falle das Nickel eben seine Eigentümlichkeit, im passiven Zustande zäher zu verharren, der Legierung aufprägt. Natürlich kann dieser Erklärungsweise nur das Gewicht einer Arbeitshypothese zugemessen werden.

¹ Hiermit steht im Zusammenhang, daß z. B. Neuburger, Elektrochem. Zeitschr., 11, p. 77 bis 79, bei elektrolytischem Eisen eine abnorm geringe Neigung zum Rosten zeigt.

Kremann, R. und R. Maas: Nickel-Eisenlegierungen.

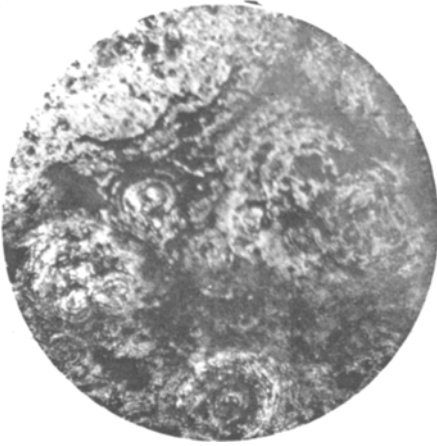


Fig. 1



Fig. 2

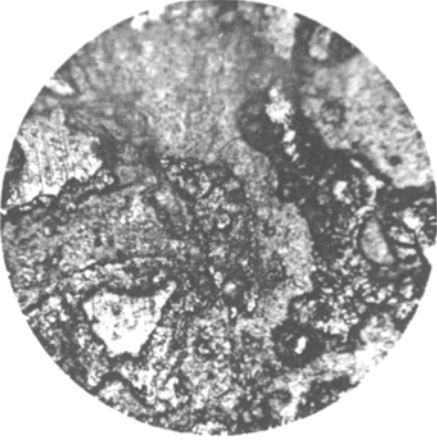


Fig. 3

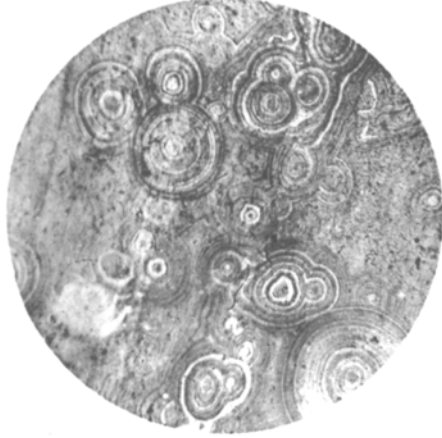


Fig. 5

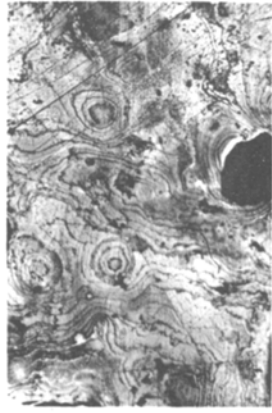


Fig. 4

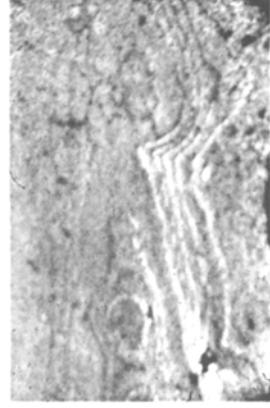


Fig. 6

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.