

Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung

VIII. Mitteilung

Über die bei gewöhnlicher Temperatur unter höheren Wasserstoffdrucken erhaltenen kathodischen Abscheidungen von Eisen und Eisen-Nickellegierungen

Von

Robert Kremann und Hermann Breymesser

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

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

(Mit 2 Tafeln und 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1917)

Wenn man Eisen aus wässerigen Lösungen elektrolytisch abscheidet, erfolgt bekanntlich neben der Abscheidung von metallischem Eisen gleichzeitig die Abscheidung von Wasserstoff, und zwar je nach den Versuchsbedingungen in verschiedenem Maße. Dieser Umstand beeinflusst die Eigenschaften der kathodischen Abscheidungen in verschiedener Beziehung.

Das Gleichgewichtspotential des Wasserstoffes gegenüber reinem Wasser beträgt bekanntlich -0.41 Volt, das von Eisen gegen eine 1n. FeSO_4 -Lösung -0.46 Volt. Bei den halbwegs praktisch verwendbaren Stromdichten erfolgt daher, zumal die Eisenabscheidung eine bei gewöhnlicher Temperatur besonders stark hervortretende Metallüberspannung aufweist, neben der Eisenabscheidung auch Abscheidung von Wasserstoff. Dies hat eine Verarmung von H^+ -Ionen in unmittelbarer

Nähe der Kathode und damit eine Überschreitung des Löslichkeitsproduktes $C_{\text{Fe}^{2+}} \times C_{\text{OH}^-}$ im Gefolge, wodurch es zur Abscheidung von Hydroxyd kommt, man also Abscheidungen von Eisen mit einem mehr oder minder hohen Oxydgehalt erhält. Naturgemäß wird *cet. par.* mit steigender Stromdichte die Wasserstoffabscheidung und damit der Oxydgehalt des abgeschiedenen Kathodenmetalls gesteigert, mit sinkender Stromdichte vermindert.

Im Gegensinne wirken Temperatursteigerung und Erhöhung der Konzentration der Metallionen im Bade, so daß man also, um metallisches reines Eisen zu erhalten, zweckmäßig niedrige Stromdichten, höhere Temperatur und möglichst konzentrierte Lösungen (aus diesem Grunde empfiehlt sich die Verwendung des leichter löslichen Ferrochlorids) als Versuchsbedingungen wählen wird. Wenn wir bei gewöhnlicher Temperatur und aus mäßig konzentrierten Ferrosulfatlösungen oxydfreies metallisches Eisen erhalten wollen, so müssen wir die OH^- -Ionenkonzentration in der Nähe der Kathode möglichst niedrig halten, damit das Löslichkeitsprodukt des nicht allzu schwer löslichen Ferrohydroxyds $C_{\text{Fe}^{2+}} \times C_{\text{OH}^-}$ nicht überschritten wird. Wir erreichen dies u. a. durch Ansäuern des Bades (auch niedrige Stromdichte wirkt gleichsinnig). Das Ansäuern des Bades setzt jedoch die Stromausbeute stark herab. Legt man jedoch nur Gewicht auf die Vermeidung der Hydroxydbildung, nicht aber auch auf die Verminderung der Wasserstoffabscheidung überhaupt, tritt ein weiterer Nachteil in den Vordergrund.

Das kathodisch abgeschiedene Eisen enthält Wasserstoff in gelöstem Zustande, und zwar mit steigender Stromdichte und sinkender Temperatur in steigendem Maße.

Der größte Wasserstoffgehalt im Elektrolyteisen von 0.1% wurde bei 18° mit einer Stromdichte $D_k = 3 \text{ Amp}/\text{dm}^2$ erhalten.

Die Aufnahme von Wasserstoff verändert die mechanischen Eigenschaften des Eisens sehr bedeutend und man nimmt an, daß der Wasserstoffgehalt es hart und spröde macht.¹

¹ In der ersten Mitteilung hat der eine von uns die Ansicht vertreten, daß Härte und Wasserstoffgehalt des Elektrolyteisens wohl *sympat* gehen,

Auch ist der Gehalt an Wasserstoff in den verschiedenen aufeinanderfolgenden Schichten ein verschiedener und bedingt mechanische Spannungen zwischen den einzelnen Schichten, die ein Ablättern oder Abrollen, beziehungsweise eine Krümmung der kathodischen Abscheidungen mit der konkaven Seite nach der Anode zu veranlassen. Ganz allgemein kann man also sagen, daß man ein festes, nicht abblätternendes metallisches (oxydfreies) Eisen unter solchen Bedingungen erhält, unter denen die Abscheidung der Wasserstoffionen herabgesetzt wird, beziehungsweise der Unterschied des Abscheidungs-potentials des Wasserstoffes gegenüber dem des Eisens vergrößert wird. Das Potential der Wasserstoffelektrode ε ist, wenn wir dessen Wert für Wasserstoff von Atmosphärendruck und eine H⁺-Ionenkonzentration von 1 Mol i. L. mit $-\varepsilon_0$ bezeichnen, gegeben durch:

$$\varepsilon = -\varepsilon_0 - \frac{0 \cdot 0002 T}{2} \log \frac{C_H}{(C_H)^2}.$$

Es ist das Wasserstoffpotential, also damit sein Abscheidungspotential außer von der Konzentration der Wasserstoffionen auch vom Wasserstoffdruck in der Nähe der Elektrode abhängig,¹ und zwar wird das Potential um so negativer (unedler), d. h. der Wasserstoff um so schwerer abscheidbar, je höher sein Druck ist.

Es läßt sich aus obiger Formel berechnen, daß für eine Änderung des Druckes um 20 Atm. das Abscheidungspotential des Wasserstoffes um rund 0·04 Volt herabgesetzt wird. Wenn wir also aus einer wässrigen Lösung von Eisensulfat bei gewöhnlicher Temperatur Eisen unter Wasserstoffdrucken von 20 Atm. abscheiden, so ist zu erwarten, daß man unter diesen Bedingungen in bezug auf die Eisenabscheidung den gleichsinnigen Effekt erzielt wie bei allen anderen Faktoren, die den Unterschied der Abscheidungspotentiale von Wasserstoff

daß aber primär der Wasserstoffgehalt nicht die Ursache der Härte ist, sondern bei den Versuchsbedingungen, bei denen der Wasserstoffgehalt größer ist, eben eine solche strukturelle Anordnung im kathodischen Niederschlag vorliegt, die die Härte verursacht.

¹ Th. Wulf, Zs. phys. Chem., 48, 93—94 (1904).

und Eisen vergrößern, daß man also ein metallisches, weicheres und festeres, d. h. weniger sprödes Eisen erhalten würde.

Wie im experimentellen Teil näher ausgeführt wird, zeigen dann auch in der Tat die Eigenschaften des unter höheren Wasserstoffdrucken abgeschiedenen Eisens Änderungen in der gleichen Richtung, wie sie bewirkt werden durch alle anderen Umstände, welche das Abscheidungs-potential des Wasserstoffes herabsetzen, beziehungsweise das des Eisens hinaufsetzen.

Auf Grund dieser Ergebnisse haben wir nun versucht, aus gemischten Nickelsulfat-Eisensulfatbädern, in denen das Verhältnis Ni/Fe zirka 0·43 betrug, bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffdrucken von 25 Atm. Nickel-Eisenlegierungen abzuscheiden.

Zu diesen Versuchen haben uns die folgenden Überlegungen veranlaßt. Aus Bädern oben erwähnter Zusammensetzung erhält man bei gewöhnlicher Temperatur Eisen-Nickelabscheidungen, bei denen das Verhältnis Ni/Fe zirka 0·12 beträgt. Die Abscheidungen sind also eisenreicher, als dem Verhältnis beider Salze im Bade entspricht, infolge der höheren Metallüberspannung des edleren Nickels, die die Abscheidung des edleren Metalles in höherem Maße erschwert als die des unedleren Eisens.

Solche Abscheidungen entsprechen in ihrer Zusammensetzung ungefähr dem technischen Nickelstahl. Doch sind diese Abscheidungen ungemein spröde und wenig fest, so daß sie sich mechanisch nicht bearbeiten lassen.¹ Als Grund hierfür kommt neben mangelhafter Legierung der beiden Metalle die aus gleichen Ursachen wie bei der elektrolytischen Eisenabscheidung gleichzeitig erfolgende Wasserstoffabscheidung in Betracht. Eine Besserung der Verhältnisse in dieser Beziehung durch Temperaturerhöhung zu erzielen, kommt hier deshalb nicht in Betracht, weil dann die Überspannung der beiden Metalle auf ein Minimum reduziert wird, also das edlere Nickel leichter abscheidbar wird als das unedlere Eisen, ersteres in den kathodischen Abscheidungen

¹ Vgl. die I. Mitteilung über diesen Gegenstand von R. Kremann, Th. Suchy und R. Maas, *Monatsh. f. Chem.*, 34, 1757 (1913).

superponiert. So beträgt z. B. in einer kathodischen Ni-Fe-Abscheidung aus einem Bad, in dem das Verhältnis Ni/Fe = 0·33 beträgt, bei 75° das Verhältnis Ni/Fe = 0·8—0·9.¹ Wenn man also kathodisch Ni-Fe-Legierungen von der Zusammensetzung des technischen Nickelstahles erhalten will, ist man verhalten, bei niedriger Temperatur zu arbeiten. Es lag nun nahe, die ungünstigen mechanischen Eigenschaften der hierbei erhaltenen kathodischen Produkte zum Teil wenigstens durch eine gleichsinnige Änderung der Versuchsbedingungen, wie eine solche bis zu einem gewissen Grade bei der Abscheidung von reinem Eisen sich als günstig erwiesen hatte, zu bessern, also durch Arbeiten unter höheren Wasserstoffdrucken. Während man aber hiebei eine wesentliche Besserung in den Eigenschaften des kathodisch abgeschiedenen Eisens erzielt, beobachtet man bei den kathodisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen kaum einen Unterschied, ob man bei gewöhnlichem Druck oder bei 25 Atm. Druck arbeitet. Man darf daher schließen, daß im Gegensatz zu den reinen Eisenabscheidungen die mangelhaften mechanischen Eigenschaften der kathodisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen vornehmlich und superponierend durch die mangelhafte Legierung beider Metalle bedingt wird, wie dies zum Teil auch aus den in der I. und V. Mitteilung mitgeteilten metallographischen Untersuchungen hervorgeht.

Experimenteller Teil.

I. Die kathodische Abscheidung von Eisen.

1. Die Versuchsanordnung.

Zu den Versuchen haben wir bei den vereinigten metallographischen Laboratorien in Berlin einen Druckkessel bauen lassen, dessen Anordnung aus dem in Fig. 1 gegebenen Aufriß, beziehungsweise in Fig. 2 gegebenen Durchschnitt dargestellt ist. Derselbe hatte einen inneren Durchmesser von

¹ Vgl. die V. Mitteilung über diesen Gegenstand von R. Kremann und R. Maas, daselbst, 35, 731 (1914).

20 *cm* und eine innere Länge (Tiefe) von 30 *cm* und war durch einen gasdicht aufschraubbaren Deckel *D* an seiner

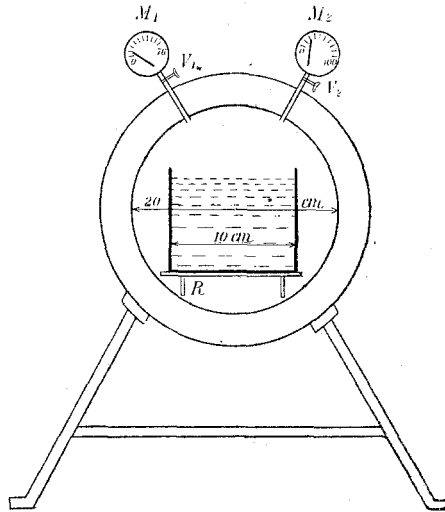


Fig. 1.

Vorderseite zu verschließen. Am Deckel *D* waren zwei Ventile angebracht, von denen das eine V_1 zum Evakuieren, das

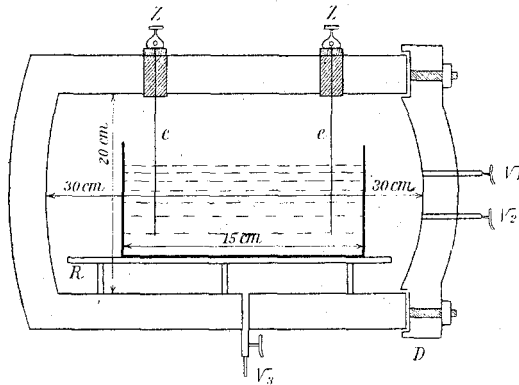


Fig. 2.

zweite V_2 zur Füllung mit Gas von bestimmtem Druck diene. Außerdem trug der Kessel unten ein Auspuffventil V_3 zwecks Entleerung am Ende des Versuches. Die jeweiligen Drucke

konnten am Vakuummeter M_1 , beziehungsweise am Druckmanometer M_2 abgelesen werden, die ihrerseits abwechselnd durch die Ventile v_1 und v_2 in Verbindung mit dem Innenraum des Druckkessels gebracht werden konnten. Die Füllung erfolgte nämlich mittels einer Wasserstoffbombe, nachdem der Druckkessel mehrmals der Reihenfolge nach evakuiert und mit Wasserstoff wieder gefüllt worden war. Auf einem Rost R im Innern des Kessels stand der Elektrolysiertrog von 15 cm Länge und je 10 cm Breite und Höhe. Oben am Kessel waren nun gasdicht und isoliert die Stromzuführungen Z angebracht, die die Eisenelektroden e in den Stromkreis einzuschalten gestatteten.

2. Die Herstellung der Materialien.

Als Badflüssigkeit verwendeten wir eine 1 n. FeSO_4 -Lösung und elektrolysierten bei einem H_2 -Druck von 20 Atm. und einer Stromdichte von 0.75 Amp/dm^2 , beziehungsweise 0.25 Amp/dm^2 , beziehungsweise bei Zusatz von 10 g Zitronensäure zu 1 l 1 n. FeSO_4 bei einer Stromdichte von 0.75 Amp/dm^2 .

Die so erhaltenen kathodischen Abscheidungen bezeichnen wir zur Vereinfachung als Material 1, 2, beziehungsweise 3. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Mengen der kathodischen Abscheidungen sowie die Mengen des gleichzeitig abgeschiedenen Kupfers in dem in den Stromkreis geschalteten Kupfervoltmeter sowie die hieraus berechneten Stromausbeuten gibt die folgende Zusammenstellung wieder:

Versuch	Gewichtszunahme der Eisenkathode	Menge der Kupferabscheidung im Kupfervoltmeter	Stromausbeute in Prozenten
1	20.10	23.14	99.33
2	11.06	12.65	99.46
3	12.77	15.20	88.57

Wie man aus diesen Stromausbeuten sieht, ist beim Arbeiten bei hohen Wasserstoffdrucken in neutralen Lösungen die Wasserstoffabscheidung auf ein Minimum herabgesetzt. Mit Steigerung der Stromdichte innerhalb der oben angegebenen

Grenzen wird die Stromausbeute nur unwesentlich um zirka 0·1% herabgesetzt. Die verhältnismäßig geringe Stromausbeute bei Zitronensäurezusatz zum Bad (Versuch 3) erklärt sich daraus, daß ein Teil der Stromarbeit zur Zersetzung (Reduktion) der Zitronensäure verwendet wird.

Um Vergleichsmaterialien von unter anderen Bedingungen abgeschiedenem Eisen zu haben, haben wir aus 1n. FeSO_4 -Lösung bei Stromdichten von $0\cdot25 \text{ Amp}/\text{dm}^2$ (höhere Stromdichten erwiesen sich hier aus den eingangs gesagten Gründen unzweckmäßig, weil die Hydroxydabscheidung stark superponiert) kathodisch Eisen abgeschieden, und zwar in atmosphärischer Luft (Material 4), im Druckkessel bei 1 Atm. H_2 -Druck (Material 7), beziehungsweise aus 1n. FeSO_4 , die gleichzeitig in bezug auf H_2SO_4 $0\cdot015$ normal war (Material 8).

Alle diese drei Materialien erwiesen sich als metallisches Eisen ohne wesentlichen Oxydgehalt. Hingegen erhält man bereits oxydische Abscheidungen beim Arbeiten mit einer Stromdichte von $0\cdot75 \text{ Amp}/\text{dm}^2$, Stromdichtebedingungen, unter denen wir beim Arbeiten mit 20 Atm. H_2 -Druck eine rein metallische Eisenabscheidung erhielten.

Während aber die Abscheidungen 4, 7 und 8 die oben erwähnten Biegungserscheinungen deutlich aufweisen, sind die Abscheidungen, die unter Wasserstoffdrucken von 20 Atm. erhalten wurden, glatt, beziehungsweise parallel zur Mutterkathode und nicht konkav gegen die Anode. Die Figuren 1 bis 3 der Tafel I zeigen die Materialien 1 und 2 und vergleichsweise das Material 7 mit der zur Richtung der Stromlinien senkrechten Fläche in 15facher Vergrößerung, die Figuren 4 bis 6 diese Materialien im Bruch, also in der Abscheidungsrichtung in 27facher Vergrößerung. Diese Bilder zeigen deutlich die »Rollung« der kathodischen Abscheidung bei Material 7 (als Vertreter der Materialien 4, 7 und 8), das Fehlen dieser Erscheinung bei den Materialien 1 und 2. Im Bruch fällt vor allem auf, daß die Materialien, die unter höheren Wasserstoffdrucken hergestellt waren, ein gröber krystallinisches Gefüge zeigen als die Vergleichsmaterialien 4, 7 und 8. Von den ersteren scheint das Gefüge gröber, wenn die angewandte Stromdichte größer ist.

Diese Beobachtung ist deshalb von Interesse, weil gerade bei der Abscheidung wasserstoffhaltiger Metalle, im besonderen der Metalle der Eisengruppe, man vornehmlich bei niedrigen Temperaturen eine dichte, gleichmäßige, feinkörnige Ablagerung beobachtet. Die schon aus dem Habitus der ursprünglichen Abscheidung und bei vergrößernder Betrachtung derselben hervorgehende Tatsache, daß das unter höheren Wasserstoffdrücken abgeschiedene Eisen gröber krystallinisch ist als das bei niedrigen Wasserstoffdrücken abgeschiedene, geht deutlich aus der

3. Untersuchung des Kleingefüges

hervor. Zu diesem Zweck wurden die einzelnen Materialien parallel und senkrecht zur Abscheidungsrichtung, also im Querschnitt und in der Fläche der abgeschiedenen Eisenplättchen poliert, mit alkoholischer HNO_3 geätzt und bei einer Vergrößerung von 76 untersucht. Fig. 7 und 9 der Taf. II zeigen so Material 1 in der Fläche, Fig. 8 Material 1 im Querschnitt, Fig. 10 Material 2 in der Fläche, Fig. 11 im Querschnitt und Fig. 12 Material 3 im Querschnitt. Wie man sieht, zeichnen sich diese Materialien also durch das Auftreten großer Krystallite aus, die bei dem mit höherer Stromdichte erzeugten Material besonders groß sind. Bei dem aus zitronensäurehaltigem Bad erzeugten Material sieht man deutlich die Einbettung kolloiden Kohlenstoffes, beziehungsweise von Kohlenstoffverbindungen.

Beachtenswert ist, wie im besonderen aus den Querschnittsaufnahmen, z. B. besonders schön in Fig. 11, zu sehen ist, daß die Krystalle ein Längenwachstum in der Richtung der Stromlinien zeigen. Vergleicht man die gleichen Aufnahmen der Materialien 4, 7 und 8 (Fig. 13, 14 und 15), die bei gewöhnlichen Druckbedingungen aus neutraler, beziehungsweise saurer Lösung erhalten wurden, so sieht man, daß die einzelnen Krystallite wesentlich kleiner sind, was man im besonderen beim Vergleich der Querschnitte (Fig. 16, 17 und 18) deutlich sieht. Am kleinsten erscheinen uns von den letzt-erwähnten Materialien die Krystallite bei dem aus schwefelsaurer Lösung erhaltenen Material 8 (siehe Fig. 15 und 18).

Diese Beobachtungen erklären wir uns auf die folgende Weise: die Metallabscheidung an der Kathode ist als ein Krystallisationsvorgang aufzufassen.

Bei jedem Krystallisationsvorgang erhält man beim Rühren und Bewegen kleine Krystalle, während große Krystalle bei ruhigem Wachstum auftreten. Wir machen uns nun die Vorstellung, daß der sich bei der Elektrolyse neben dem Metall abscheidende Wasserstoff gewissermaßen rührend wirkt, also dem Wachstum größerer Krystalle entgegenarbeitet. Unter Bedingungen, unter denen die Wasserstoffabscheidung erschwert wird, also beim Arbeiten unter hohen Wasserstoffdrücken, kommt es dann zur Ausbildung größerer Krystalle, die in die Länge in der Richtung der Stromlinien wachsen können, weil sie nur selten durch abgeschiedenen Wasserstoff in ihrem Wachstum gestört werden.

Mit steigendem Grad der Wasserstoffentwicklung werden dann die Krystalle kleiner, am kleinsten also beim Arbeiten aus saurer Lösung, was denn auch aus unseren Beobachtungen hervorgeht.

Diese Überlegungen fußen also auf der durch die obigen Darlegungen theoretisch begründeten Annahme, daß mit steigendem Wasserstoffdruck die totale Wasserstoffabscheidung zurückgehen muß. Demnach ist also auch zu erwarten, daß

4. der Wasserstoffgehalt des abgeschiedenen Elektrolyteisens

selbst mit steigendem Wasserstoffdruck zurückgehen muß. Denn es superponiert hier sicherlich die Wirkung der Herabsetzung des Wasserstoffpotentials gegenüber dem gegensinnig wirkenden Einfluß höheren Wasserstoffdruckes in bezug auf das einfache molekulare Vertheilungsverhältnis von Wasserstoff im Gasraum zu Wasserstoff in der festen Phase, der für sich betrachtet in einer Erhöhung des Wasserstoffgehaltes im Elektrolyteisen zum Ausdruck kommen sollte. Denn beim Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur ist wohl anzunehmen, daß dieses molekulare Vertheilungsverhältnis infolge geringer Reaktionsgeschwindigkeit sich praktisch überhaupt nicht einstellt. Die Richtigkeit dieser Überlegungen hat denn auch

die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes der unter höherem Wasserstoffdruck abgeschiedenen Materialien 1 und 2, beziehungsweise der unter gewöhnlichen Bedingungen abgeschiedenen Materialien 4 und 7 erwiesen. Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes erfolgte mit blankem polierten Material durch Verbrennung im Sauerstoffstrom im Pregel'schen Mikroverbrennungsofen, um bei den verhältnismäßig kleinen Mengen der vorhandenen Materialien einerseits, den zu erwartenden geringen Wasserstoffgehalten derselben andererseits möglichst exakte Resultate zu erhalten. Es ergaben sich die folgenden Resultate:

Material 1:	a) 0.79625 g gaben 1.08 mg H ₂ O = 0.0152 % Wasserstoff.
	b) 0.89541 g gaben 1.24 mg H ₂ O = 0.0155 % Wasserstoff.
Material 2:	0.66102 g gaben 1.42 mg H ₂ O = 0.0240 % Wasserstoff.
Material 4:	0.59185 g gaben 1.77 mg H ₂ O = 0.0335 % Wasserstoff.
Material 7:	0.58043 g gaben 2.01 mg H ₂ O = 0.0388 % Wasserstoff.

Man sieht also, daß die Wasserstoffgehalte der unter höheren Wasserstoffdrucken erhaltenen Materialien 1 und 2 deutlich geringer sind als die der unter gewöhnlichen Bedingungen abgeschiedenen Materialien 4 und 7. Beim Vergleich sämtlicher Materialien sieht man deutlich die Symbasie zwischen Wasserstoffgehalt und der Größe der Krystallite. Da der Wasserstoffgehalt der Abscheidungen proportional der totalen Wasserstoffabscheidung sein dürfte, kann man auch aus den mitgeteilten Analysendaten einen Beweis für die obige Annahme des Zusammenhanges zwischen Wasserstoffabscheidung und Krystallgröße sehen. Was

5. Die Härte

der verschiedenen oben erwähnten Eisenabscheidungen anlangt, so wurde dieselbe an den polierten Materialien mit dem Martens'schen Ritzhärteprüfer bei Belastungen von 20 g untersucht. Als Maß der Härte dienten die dieser umgekehrt proportionalen Breiten der Ritzstreifen. Diese sind in der folgenden Zusammenstellung in Umdrehungen des Okularschraubenmikrometers angegeben, wobei festzuhalten ist, daß einer Einheit ein Wert von 0.44 μ entspricht.

Material	Strichbreiten, gemessen	Strichbreiten i. M.
1	38, 40, 42, 40, 39, 38, 44	40
2	36, 36, 37, 42, 37, 33, 37, 35	37
4	32, 33, 29, 33, 30, 32, 30, 29	30
7	29, 26, 33, 29, 30, 32, 31, 32, 31, 31, 29	30
8	36, 42, 36, 42, 36, 43, 40	39
3	38, 33, 35, 37, 36	36

Wie man sieht, zeigen die Materialien 4 und 7, die bei gewöhnlichem Druck erhalten wurden, Strichbreiten von 30 Einheiten, ein Wert, der in guter Übereinstimmung steht mit dem für solche Eisenabscheidungen früher¹ gefundenen von 27, beziehungsweise 28 Einheiten. Die unter H_2 -Drucken von 20 Atm. erhaltenen Eisenabscheidungen sind mit Strichbreiten von 40, beziehungsweise 37 Einheiten deutlich weicher.

Die Tatsache, daß auch das bei gewöhnlichem Druck aus saurem Bade abgeschiedene Eisen Strichbreiten von 39 i. M. aufweist, steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen der ersten Mitteilung, wo ausgeführt wurde, daß man aus sauren Bädern weichere Eisenabscheidungen erhält als aus neutralen.

6. Die Festigkeit.

Bei den unter höherem H_2 -Druck abgeschiedenen Materialien fiel uns eine merkbar größere Festigkeit auf. Um diese Unterschiede gegenüber anderen Materialien zahlenmäßig ausdrücken zu können, haben wir uns eine Art Festigkeitsprüfer gebaut und mit dessen Hilfe die unter den verschiedenen oben erwähnten Bedingungen erhaltenen Eisenabscheidungen untereinander sowie mit anderen Materialien verglichen. Es kam zur vergleichenden Prüfung der Festigkeit der folgende von uns konstruierte, in Fig. 3 skizzierte Apparat in Verwendung.

Das zu untersuchende Metallplättchen wurde zwischen zwei Backen *B* leicht eingespannt. Die Backen waren auf einer Schiene verschiebbar, um gegebenenfalls auch Materialien verschiedener Länge mit dem Apparat untersuchen zu können. Für unsere vergleichenden Zwecke und im Hinblick auf die

¹ I. Mitt., Monatsh. f. Chemie, 34, 1799, Tab. IX.

verhältnismäßig kurzen uns zur Verfügung stehenden Metallplättchen befanden sich die Backen in einem festen Abstand von 1 cm . Es wurden also stets Plättchen von 1 cm beanspruchter Länge, verschiedener Breite x und Dicke z verwendet. Auf dieses eingespannte Plättchen drückte ein Keil von 2 cm Breite und dem Querschnitt eines gleichseitigen Dreiecks von 0.5 cm Grundseite und 0.85 cm Schenkellänge aus Stahl. An diesem Keil k war eine Führungsstange f eingeschraubt, die, durch zwei Kugellager l gehend, eine Wagschale ω mit quadratischer Grundfläche aus Aluminium trug.

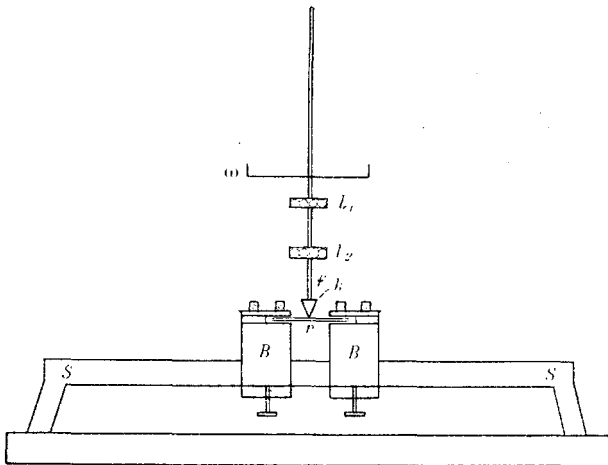


Fig. 3.

Zur Prüfung der Festigkeit des eingespannten Plättchens wurden auf die Wagschale steigend Gewichte aufgelegt. Das Gewicht y , bei dem eben gerade der Durchbruch des Plättchens erfolgte, wurde als der Festigkeit proportional angesehen. Die Gewichte waren in der Mitte durchlochte quadratische Platten aus Blei verschiedener Masse. Die Genauigkeit, mit der die Versuche reproduzierbar waren, betragen $\pm 0.01\text{ kg}$. Bemerkenswert soll noch werden, daß die Führungsgabel der Kugellager, in denen sich das System Keil—Führungsstange—Wagschale—Gewichte beim erfolgten Durchbruch nach abwärts bewegte, einen Prellbock trug, damit der Keil nicht auf die Schiene s aufprellte, sondern vorher frei in der Luft stehen

blieb. Es ist klar, daß die der Festigkeit, die eine Art Zerreißfestigkeit darstellt, proportionale, gerade dem Durchbruch entsprechende Belastung y eine Funktion der Länge, Dicke und Breite des beanspruchten Plättchens sein wird. Da wir aber die Länge (d. i. Backenabstand) für unsere vergleichenden Zwecke konstant hielten, kommt also nur die Abhängigkeit von y von der Breite x und der Dicke z in Betracht.

Es wäre für die vergleichende Bestimmung am einfachsten gewesen, auch gleiche Breiten und Dicken der verschiedenen Plättchen zu wählen, wodurch die beobachteten Werte der Durchbruchbelastung y direkt vergleichbare Zahlen ergeben hätten. Dies wäre wohl nur noch in bezug auf die Breite, aber schwer in bezug auf die Dicke der Plättchen möglich gewesen im Hinblick auf die Herstellungsart und die teilweise Unmöglichkeit der mechanischen Bearbeitung der zu behandelnden Materialien.

Wir haben daher an ein und demselben Material, von Stanniolplättchen ein und derselben Herstellungsart verschiedener Dicke und Breite untersucht, welche Abhängigkeit der Durchbruchbelastung y von der Dicke z und der Breite x des verwendeten Plättchens vorliegt. Um auch bezüglich der verschiedenen Dicken Identität des Materials zu erzielen, haben wir uns die verschiedenen Dicken durch Aufeinanderpressen von zwei oder mehreren Lagen des Stanniols hergestellt. Mit dem Stanniol ein und desselben Bogens Stanniol I haben wir die folgenden Werte für y für verschiedene Breiten x und Dicken z erhalten:

$z = 0.07 \text{ mm}$			$z = 0.14 \text{ mm}$			
x_{mm}	$y_{\text{kg beob.}}$	$y_{\text{kg ber.}}$	x_{mm}	$y_{\text{kg beob.}}$	$y_{\text{kg ber.}}$	
13.3	1.025 i. M.	1.026	13.5	2.48	} 2.31	
10.0	0.843	} 0.800		2.56		
	0.811			10.5	1.96	} 1.83
7.7	0.644	} 0.630		1.95		
	0.629			7.2	1.43	} 1.32
	0.629				1.42	
5.5	0.465	} 0.467	5.0	1.03	0.96	
	0.465					

$z = 0.21 \text{ mm}$			$z = 0.28 \text{ mm}$		
x_{mm}	$y_{\text{kg beob.}}$	$y_{\text{kg ber.}}$	x_{mm}	$y_{\text{kg beob.}}$	$y_{\text{kg ber.}}$
13.0	3.20	} 3.19	10.1	3.13	} 3.20
	3.22			3.13	
10.0	2.54	} 2.51	8.2	2.67	} 2.66
	2.50			2.68	
6.2	1.68	} 1.67	5.3	1.88	1.87
	1.67		5.0	1.76	1.79
5.0	1.40	} 1.40			
	1.44				

Aus diesen Zahlen ergab sich, daß bei ein und demselben Material die Durchbruchbelastung y eine lineare Funktion der Breite ist:

$$y = ax + b,$$

wo a und b Konstante sind. Doch sind diese Konstanten noch abhängig von der Dicke der Plättchen, indem für verschieden dicke Plättchen die Konstanten a und b noch von der Dicke abhängig sind. Bei konstanter Breite x ist andererseits wieder die Durchbruchbelastung y eine lineare Funktion der Quadratwurzel der Dicke z :

$$y = a'\sqrt{z} + b',$$

d. h. es sind die Konstanten a und b eine lineare Funktion der Wurzel der Dicke, beziehungsweise a' und b' eine lineare Funktion der Breite x .

Liegen genügend Messungen vor, so läßt sich eine gemeinsame Beziehung zwischen y , x und z aufstellen der Form

$$y = a''\sqrt{z} \cdot x + b''x + c''z + d'',$$

wo a'' , b'' , c'' und d'' Stoffkonstante darstellen. Für das verwendete Stanniol I ist:

$$\begin{aligned} a'' &= +0.77 & c'' &= +1.61 \\ b'' &= -0.13 & d'' &= -0.053, \end{aligned}$$

so daß für Stanniol I die Beziehung gilt:

$$y = 0.77 x \sqrt{z} - 0.13 x + 1.01 z - 0.053.1$$

Die Kenntnis dieser Stoffkonstanten setzt aber ein so zahlreiches Beobachtungsmaterial voraus, für das sich Proben von elektrolytisch abgeschiedenen Materialien in brauchbarer Form und Größe in genügender Zahl nur sehr mühsam gewinnen lassen.

Für unsere vergleichenden Zwecke genügt es, die Durchbruchbelastungen auch bei konstanter Breite zu vergleichen, indem also in Hinkunft bei Plättchen konstanter Breite und verschiedener Dicke die Durchbruchbelastungen y bestimmt wurden, beziehungsweise für konstante Dicke bei verschiedenen Breiten aus der Beziehung

$$y = ax + b$$

der Wert von y für die als Normalbreite gewählte Breite berechnet wurde. Es läßt sich dann für die Normalbreite der Wert von y für eine Normaldicke aus der Beziehung

$$y = a' \sqrt{z} + b'$$

berechnen.

Als Normalbreite wählten wir aus Sparsamkeitsgründen $x = 0.5 \text{ cm}$, als Normaldicke den Wert 0.2 mm , für eine beanspruchte Länge l der Plättchen von 1.0 cm .

Die auf diese Werte bezogenen Werte von y_N können als vergleichendes Maß der Festigkeit angesprochen werden.

In welcher Weise die Werte von y auf die Materialnatur ansprechen, zeigt der Vergleich der Werte von y , die mit einem Stanniol anderer Provenienz: Stanniol II durchgeführt wurden. Für Stanniol II ergab sich:

¹ Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte von y eine ganz vorzügliche. Eine Ausnahme machen nur die Versuche mit der Dicke 0.14 ; hier dürfte ein kleiner Fehler in der Dickenmessung vorliegen.

$z_{mm} = 0.044 \text{ mm}$				$x_{mm} = 5.0 \text{ mm}$			
x_{mm}	y_{kg} beob.	Inter- pola- tions- formel	y_{kg} ber.	z_{mm}	y_{kg} beob.	Inter- pola- tions- formel	y_{kg} ber.
13.3	1.27	$y = 0.808x + 0.205$	1.28	0.044	—	$y = 2.5\sqrt{z} + 0.08$	0.61
	1.28			0.088	0.83		0.82
10.1	1.02			0.132	0.98		0.98
	1.01			0.176	1.11		1.11
7.1	0.77						
5.5	0.63						
	0.64						
	0.65						
5.0	—		0.61				

Für Stanniol II berechnet sich y_N , für eine Breite von 5 mm und eine Dicke von 0.2 mm

$$y_N = 1.19,$$

für Stanniol I hingegen aus obiger Formel:

$$y_N = 1.34.$$

Man sieht also, daß Stanniol I eine größere Festigkeit hat als Stanniol II.

Von den in dieser Mitteilung beschriebenen Materialien kamen die Materialien 2, 4 und 7 zur vergleichenden Untersuchung. Material 8 war nicht in genügend ebenen Plättchen zu erhalten, Material 1 war zu sehr mit knolliger Oberfläche versehen (vgl. Fig. 1, Taf. I). Um andere elektrolytisch abgeschiedene Materialien vergleichsweise zu untersuchen, kam noch eine Kupferabscheidung zur Verwendung, wie sie aus einem kupfercyanidhaltigem Bad bei Überschuß von Alkali und Cyankalium und bei Zusatz von Aluminiumsulfat erhalten wurde unter Bedingungen, wie sie in der III. Mitteilung¹ in Tabelle 4 sub Nr. III angegeben sind. Diese Kupferabscheidungen sind

¹ III. Mitt., Monatsh. f. Chem., 35, 592 (1914).

oxydulhaltig, stellen aber ziemlich elastische Bleche dar. Es kam die Vorderseite sowie die Rückseite der damals gewonnenen Abscheidung, die wir mit Cu_V , beziehungsweise Cu_R bezeichnen wollen, zur Untersuchung. Außerdem haben wir eine als »Fe I« bezeichnete Eisenabscheidung auf ihre Festigkeit geprüft, wie sie bei dem in der VI. Mitteilung,¹ Tabelle III, Nr. I, angegebenen Bedingungen aus einem gemischtem FeSO_4 - MgCl_2 -haltigem Bad mit 25% Glyzerin erhalten wurde. Eine solche Abscheidung enthält neben zirka 0.6% Mg, kohlenstoffhaltige Verbindungen und Oxyde, weist aber durchaus metallischen Habitus auf. Die Abscheidung stellt ein ebenes Plättchen dar, eignete sich also ganz gut zur vergleichenden Ermittlung der Festigkeit.

Wir lassen also unsere Versuchsergebnisse folgen:

I. Cu_V .

$z = 0.038 \text{ i. M. mm}$				$x = 5 \text{ mm}$			
x_{mm}	y_{kg} beob.	Interpolationsformel	y_{kg} ber.	z_{mm}	y_{kg} beob.	Interpolationsformel	y_{kg} ber.
5.0	2.02		2.03	0.038	2.02		2.02
7.9	2.77		2.73	0.076	3.26		3.24
10.0	3.27		3.25	0.114	4.19		4.16
		$y = 0.245x + 0.8$				$y = 15\sqrt{z} - 0.9$	

Für $x = 5.0$ und $z = 0.2 \text{ mm}$ berechnet sich $y_N = 5.82 \text{ kg}$.

¹ VI. Mitt., Monatsh. f. Chem., 35, 1406 (1914).

II. Cu_R.

$z = 0.022 \text{ mm}$				$x = 5 \text{ mm}$			
x_{mm}	$y_{\text{kg beob.}}$	Interpolationsformel	$y_{\text{kg ber.}}$	z_{mm}	$y_{\text{kg beob.}}$	Interpolationsformel	$y_{\text{kg ber.}}$
5.0	1.51	$y = 0.1x + 1.0$	1.50	0.022	1.51	$y = 17\sqrt{z} - 1.0$	1.51
5.8	1.57		1.58	0.044	2.49		2.57
7.8	1.70		1.78	0.066	3.36		3.37
10.3	2.07		2.03				
10.7	2.18		2.07				

Für $x = 5.0$ und $z = 0.2 \text{ mm}$ berechnet sich $y_N = 6.61 \text{ kg}$.

III. »Fe I«.

$z = 0.20 \text{ mm}$			
$x \dots \dots \dots$	10.9	6.7	5.0
$y_{\text{beob.}} \dots \dots$	1.39	0.70	—
$y_{\text{ber.}} \dots \dots$	1.38	0.69	0.42

$y = 1.63x - 0.4$

Für $x = 5.0$ und $z = 0.20 \text{ mm}$ $y_N = 0.42$.

IV. Material 2.

$z = 0.32 \text{ mm}$				$x = 5.0 \text{ mm}$			
x_{mm}	$y_{\text{kg beob.}}$	Interpolationsformel	$y_{\text{kg ber.}}$	z_{mm}	$y_{\text{kg beob.}}$	Interpolationsformel	$y_{\text{kg ber.}}$
8.0	1.80	$y = 1.6x + 0.5$	1.78	0.32	1.25	$y = 4.57\sqrt{z} - 1.3$	1.27
5.0	1.25		1.30	0.64	2.36		2.36
4.0	1.11		1.14				

Für $x = 5.0$ und $z = 0.2$ berechnet sich $y_N = 0.74$.

V. Material 7.

$x = 5.0 \text{ mm}$			
z_{mm}	y_{kg} beob.	Interpolationsformel	y_{kg} ber.
0.38	0.45	$y = \sqrt{z} \cdot 1.9 - 0.72$	0.45
0.76	0.93		0.93

Für $x = 5.0$ und $z = 0.2 \text{ mm}$ berechnet sich $y_N = 0.13$.

Wie man sieht, ist das bei gewöhnlichem Druck aus neutraler Ferrosulfatlösung gewonnene Eisen ungemein spröde und wenig fest. Das aus glyzerinhaltigem Bad gewonnene Eisen »Fe I« ist etwa dreimal, das aus neutraler Ferrosulfatlösung unter Wasserstoffdruck von 20 Atm. gewonnene Eisen etwa sechsmal fester.

Immerhin bleibt es unter der Festigkeit des gewalzten Zinns (Stanniol) und zeigt etwa nur den zehnten Teil der Festigkeit von Elektrolytkupfer. Beim Vergleich der beiden untersuchten elektrolytischen Kupferproben fällt auf, daß das auf der Rückseite, also mit niedrigerer Stromdichte, abgeschiedene Material etwas fester ist.

In bezug auf die

7. Magnetisierbarkeit

zeigt das unter H_2 -Druck von 20 Atm. abgeschiedene Eisen gegenüber dem bei gewöhnlichem Druck abgeschiedenen Eisen keine wesentlichen Unterschiede.

Zu unseren vergleichenden Messungen haben wir als Magnetometer ein Spiegelgalvanometer mit Glockenmagnet verwendet. Als Induktions-, beziehungsweise Kompensationspule dienten zwei Spulen mit 50 m Kupferdraht von 1.5 mm Dicke, die einen Widerstand von 0.5 Ω hatten. Die beiden Spulen wurden mit einem Strom von 0.5 Ampere beschickt. Die Stücke der zu untersuchenden Materialien wurden nach Tunlichkeit auf gleiche Form und gleiches Volumen gebracht und stets an die gleiche Stelle der Induktionsspule eingeschoben.

Die Galvanometerausschläge sind dann ein Maß der Magnetisierbarkeit. Es wurden beispielsweise gefunden:

Material	Galvanometerausschlag bei Verwendung	
	der Größe I	der Größe II
	der Plättchen	
	<i>a</i>	<i>b</i>
1	15	65
2	13	—
4	15	60
7	15	50
Schmiedeeisen	15	75

Man sieht, daß alle untersuchten Materialien aus Elektrolyteisen praktisch die gleiche Magnetisierbarkeit untereinander und gegen Schmiedeeisen zeigen.

Was das

8. elektromotorische Verhalten

des unter höheren Wasserstoffdrucken abgeschiedenen Eisens anlangt, so haben wir folgendes beobachtet.

Elektrolytisch abgeschiedenes Eisen zeigt häufig infolge Wasserstoffbeladung sofort nach seiner Herstellung ein unedleres Potential, als dem Gleichgewichtspotential entspricht und erreicht dieses in der 1 n. FeSO_4 (unter Wasserstoffabgabe) nach einiger Zeit. Gealtertes Elektrolyteisen (d. h. bei längerem Liegen an der Luft) zeigt gegen 1 n. FeSO_4 edlere Potentiale, als dem Gleichgewichtspotential entspricht und erreicht dieses unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff aus der neutralen FeSO_4 -Lösung nach einiger Zeit. Für ein aus neutraler FeSO_4 -Lösung erhaltenes Elektrolyteisen, das längere Zeit (zirka zwei Jahre) gealtert war, beobachteten R. Kremann und R. Maas¹ sofort nach dem Eintauchen ein Ruhepotential von -0.284 , das nach einstündigem Liegen in 1 n. FeSO_4 -Lösung auf -0.377 nach 24stündigem Liegen auf -0.417 Volt anstieg.

Das unter höherem H_2 -Druck gewonnene Eisen zeigte sofort nach dem Eintauchen in eine 1 n. FeSO_4 -Lösung unter

¹ V. Mitt., Monatsh. f. Chemie, 35, 750 (1914).

Luftabschluß ein Gleichgewichtspotential von -0.417 . Es kann also eine erhebliche Wasserstoffbeladung nicht stattgefunden haben. Etwa zwei Jahre gealterte Proben dieser Materialien zeigen gleichfalls erheblich edlere Potentiale, die beim Liegen in 1n. FeSO_4 -Lösung dem Gleichgewichtspotential zustreben. Wie aus den im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnissen zu sehen ist, scheint es jedoch, als ob das unter höherem Wasserstoffdruck abgeschiedene Eisen einmal eine geringere Neigung zur Passivierung zeigen würde, indem niemals so edle Potentiale beim Altern erreicht werden als bei dem bei gewöhnlichem Druck abgeschiedenen Eisen, zum zweiten, als ob auch leichter und rascher das Gleichgewichtspotential sich einstellen würde.

Die zeitliche Änderung des Potentials des gealterten, unter H_2 -Druck von 20 Atm. abgeschiedenen Elektrolyteisens in FeSO_4 -Lösung ergab folgendes Resultat:

Material 1.

a) Zeit	0	1 ^h 40 ^m	4 ^h 40 ^m	21 ^h 10 ^m
ε_h	-0.339	-0.427	-0.462	-0.472
b) Zeit	0	7 ^h 15 ^m	11 ^h 15 ^m	22 ^h 45 ^m
ε_h	-0.330	-0.397	-0.417	-0.437

Material 2.

a) Zeit	0	1 ^h 40 ^m	4 ^h 40 ^m	
	-0.357	-0.411	-0.442	
b) Zeit	0	7 ^h 15 ^m	11 ^h 15 ^m	22 ^h 45 ^m
	-0.334	-0.397	-0.427	-0.444
c) Zeit	0	3 ^h	5 ^h	10 ^h 30 ^m
	-0.387	-0.417	-0.467	-0.470

Material 3.

a) Zeit	0	3 ^h 15 ^m	23 ^h 30 ^m
	-0.317	-0.377	-0.407
b) Zeit	0	7 ^h	10 ^h 30 ^m
	-0.397	-0.400	-0.407

Diese Beobachtung läßt sich vielleicht in folgender Weise deuten: Für die Gleichgewichtseinstellung des Eisens wirkt der Wasserstoff als Potentialvermittler. Während der Wasserstoff, der bei Abscheidung des Eisens unter gewöhnlichem Druck der Hauptsache nach okkludiert sein, also nur zu geringem Teil im Zustande wahrer fester Lösung sich befinden dürfte, kann er beim Arbeiten unter höheren Drucken der Hauptsache nach mit dem Eisen legiert sein. Im ersten Falle also wird er beim Altern leichter abgegeben werden, erschwert die Passivierung weniger und muß bei der Aktivierung in 1n. FeSO_4 -Lösung sich erst aus der wässrigen Lösung bilden.

Im letzteren Falle wird er dann beim Altern schwerer abgegeben, die Passivierung erfolgt schwerer und bei der nachfolgenden Aktivierung in 1n. FeSO_4 -Lösung kann der noch vorhandene, weil legierte Wasserstoff als Potentialvermittler in Tätigkeit treten.

II. Die unter H_2 -Druck von 25 Atm. elektrolytisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen.

Zur Herstellung dieser Abscheidungen haben wir gemischte neutrale Ferro-Nickelsulfatbäder verwendet, die in bezug auf FeSO_4 0·7n., in bezug auf NiSO_4 0·3n. waren. Nach den früheren Erfahrungen (siehe I. Mitteilung) erhält man bei gewöhnlicher Temperatur aus solchen Bädern Eisen-Nickelabscheidungen, in denen das Verhältnis Ni/Fe zirka 0·12 ist, das innerhalb niedriger Stromdichten ziemlich unabhängig von der angewendeten Stromdichte ist.

Wir haben zwei Versuche bei 25 Atm. H_2 -Druck mit Stromdichten von 0·25, beziehungsweise 0·75 Amp./ dm^2 angestellt und die als Material 4, beziehungsweise 5 bezeichneten Abscheidungen erhalten. Im Gegensatz zu den Abscheidungen von reinem Eisen, wie sie unter höheren H_2 -Drucken erhalten worden waren, erwiesen sich diese Abscheidungen keineswegs als verhältnismäßig feste ebene Platten, sondern waren unregelmäßig, brüchig und zeigten gleichwohl das »Abblättern«. Dieses unterschiedliche Verhalten kann durch zweierlei Ursachen bedingt sein:

a) Die Überspannung der Wasserstoffabscheidung wird am reinen abgeschiedenen Eisen weniger herabgesetzt als an der abgeschiedenen Eisen-Nickellegierung, wodurch die Vorteile, die das Arbeiten mit höheren H_2 -Drucken bei Abscheidung von reinem Eisen mit sich bringt, hier in den Hintergrund treten.

b) Die Brüchigkeit und die inneren Spannungen werden bei den elektrolytisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen weniger durch den Wasserstoffgehalt, als vielmehr superponierend durch die unvollkommene Legierung beider Metalle bedingt, welcher Vorgang gegenüber dem Arbeiten bei gewöhnlichen Drucken durch eine Druckvermehrung von 25 Atm. bei gewöhnlicher Temperatur naturgemäß keine wesentliche Änderung erfährt.

In der Tat zeigt denn auch das Kleingefüge der bei 25 Atm. H_2 -Druck abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen das gleiche Bild wie das der unter Atmosphärendruck abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen, wie sie in der I. Mitteilung beschrieben wurden. Fig. 19 und 21 zeigt das Kleingefüge der Abscheidung 5 an zwei Stellen ($V = 76$), Fig. 20 im Querschnitt. An der einen der untersuchten Stellen, Fig. 19, scheint die Legierung eine verhältnismäßig gute zu sein. Das Gefüge erinnert an das in Fig. 9 der Taf. II der I. Mitteilung dargestellte, wie es einer bei gewöhnlichem Druck, aber unter sonst gleichen Bedingungen gewonnenen Eisen-Nickelabscheidung entspricht, beziehungsweise an das Gefüge von technischem Nickelstahl, wie es in Fig. 13 und 14 der Taf. III der I. Mitteilung wiedergegeben ist. Die zweite Stelle, Fig. 21, zeigt die durch Abscheidung von Schichten verschiedener Zusammensetzung bei gleichzeitiger unregelmäßiger knolliger Abscheidung bedingte Ringbildung, auf die in der I. und V. Mitteilung ausführlich verwiesen wurde. Diesen zwei Typen von Kleingefüge entsprechen alle übrigen untersuchten Stellen der beiden Materialien. Auch die Ritzhärte ist nahezu die gleiche wie bei den Ni-Fe-Abscheidungen, wie sie aus neutralem Bad ungefähr gleicher Badzusammensetzung erhalten wurden.

Die Härte dieser letzterwähnten Materialien liegt zwischen 21 bis 36 oben definierter Strichbreiteinheiten. Bei den bei 25 Atm. H_2 -Druck erhaltenen Abscheidungen 4 und 5 haben wir die folgenden Strichbreiten gefunden:

Material	Strichbreite i. M.
4	33, 30, 29, 31, 32, 27, 33, 31, 27, 34, 32 31 i. M.
5	30, 30, 29, 36, 33, 32, 36, 33, 27, 28, 31, 30 30 i. M.

Nur in bezug auf das elektromotorische Verhalten der unter höheren H_2 -Drucken erhaltenen gealterten Eisen-Nickelabscheidungen haben wir ein analoges Verhalten mit dem unter höheren H_2 -Drucken abgeschiedenen gealterten Eisen beobachtet. Dies ist verständlich, da eben das elektromotorische Verhalten in auswählender Weise, unabhängig von der größeren oder geringeren Legierung, mit der Wasserstoffabscheidung zusammenhängt.

Die elektrolytisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen zeigen laut den in der V. Mitteilung niedergelegten Beobachtungen *ceteris paribus* beim Altern viel höhere Passivität, unedlere Potentiale (bis gegen +0.4 Volt gegen 1n. $FeSO_4$ -Lösung) und werden in Berührung mit 1n. $FeSO_4$ viel langsamer passiv als elektrolytisch abgeschiedenes reines Eisen, indem sie nach 24stündigem Liegen in 1n. $FeSO_4$ -Lösung unter Luftabschluß gegen diese noch Werte von +0.2 Volt zeigen, selten aber Werte bis -0.35 Volt aufwiesen. Es prägt eben das Nickel, das schwer einstellbare Potentiale aufweist, den Legierungen diese seine Eigentümlichkeit auf. Die damals bei gewöhnlichem Druck erhaltenen Eisen-Nickellegierungen hatten ungefähr $1\frac{1}{2}$ Jahre gealtert. Die von uns bei höheren Wasserstoffdrucken gewonnenen Materialien 4 und 5 haben die doppelte Zeit gealtert. Gleichwohl konnten wir feststellen, wie aus den im folgenden mitgeteilten Daten zu sehen ist, daß die Anfangspotentiale von vornherein im allgemeinen weniger häufig unedler sind, also geringere Passivität zeigen und sich auch rascher dem Gleichgewichtspotential des reinen Eisens, beziehungsweise der potentialbestimmenden Eisen-Nickellegierung (für diese liegen die Werte von ϵ_h zwischen -0.33 bis -0.47) nähern.

Bei der zeitlichen Verfolgung der Potentiale der ab-
geschiedenen Materialien gegen 1n. FeSO_4 -Lösung in Be-
rührung mit derselben unter Luftabschluß, haben wir folgende
Resultate mit verschiedenen Stücken der oben erwähnten
Materialien 4 und 5 erhalten:

Material 4.

a) Zeit	0	4 ^h	6 ^h 25 ^m	10 ^h 35 ^m	20 ^h 10 ^m
ε_h	+0.268	-0.267	-0.367	-0.392	-0.473
b) Zeit	0			11 ^h 15 ^m	22 ^h 45 ^m
ε_h	+0.268			-0.375	-0.467
c) Zeit	0	1 ^h 40 ^m	11 ^h 35 ^m	21 ^h 10 ^m	
ε_h	—	+0.341	+0.341	+0.321	
d) Zeit	0	5 ^h 15 ^m	7 ^h 15 ^m	11 ^h 15 ^m	22 ^h 45 ^m
ε_h	-0.347	-0.367	-0.377	-0.379	-0.417

Material 5.

a) Zeit	0	3 ^h 15 ^h		24 ^h	
ε_h	-0.297	-0.387		-0.397	
b) Zeit	0	5 ^h	14 ^h	24 ^h	
ε_h	-0.341	-0.367	-0.377	-0.397	
c) Zeit	0	1 ^h 15 ^m		27 ^h 30 ^m	
	+0.441	+0.418		+0.393	
d) Zeit	0	3 ^h	7 ^h	24 ^h	
ε_h	-0.337	-0.367	-0.387	-0.397	

Die Ursache dieses unterschiedlichen Verhaltens der bei
gewöhnlichem und bei höheren H_2 -Drucken hergestellten Eisen-
Nickelabscheidungen ist jedenfalls die gleiche, wie sie oben
bei der Besprechung des elektromotorischen Verhaltens des
unter höheren H_2 -Drucken abgeschiedenen Eisens als wahr-
scheinlich auseinandergesetzt wurde.



Fig. 1



Fig. 2

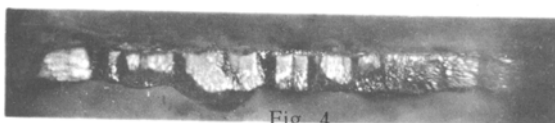


Fig. 4



Fig. 5

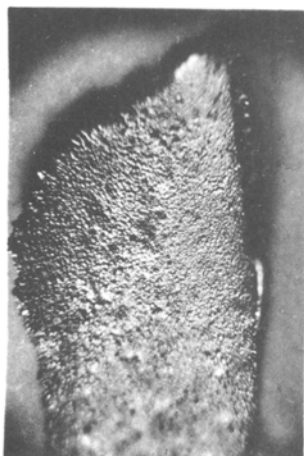


Fig. 3



Fig. 6

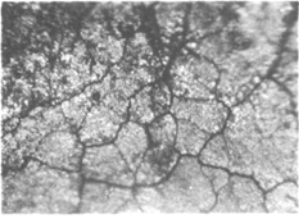


Fig. 7



Fig. 8

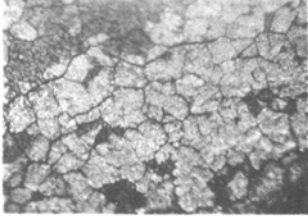


Fig. 9

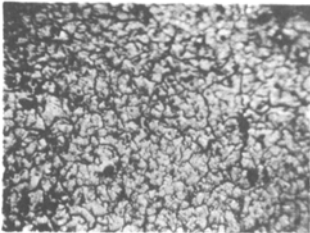


Fig. 10



Fig. 11



Fig. 12

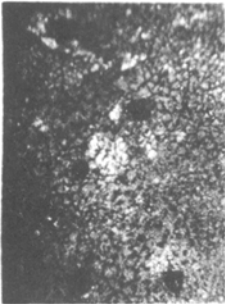


Fig. 13

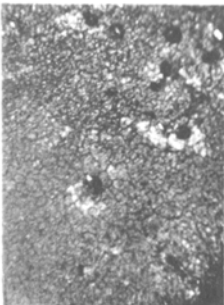


Fig. 14



Fig. 15



Fig. 16



Fig. 17



Fig. 18

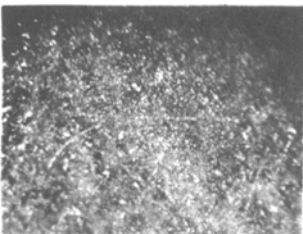


Fig. 19



Fig. 20

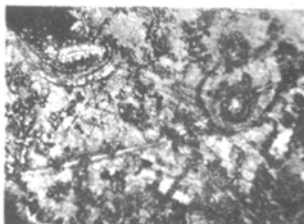


Fig. 21