

# Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische Untersuchung

VII. Mitteilung

Versuche zur Darstellung kathodischer, funkender  
Abscheidungen aus glycerinhaltenen Eisensalzlösungen  
bei Zusatz anderer Salze, im besondern von Cerchlorid

Von

Robert Kremann, Rudolf Schadinger und Richard Kropsch

(Mit 3 Tafeln)

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1916)

In der VI. Mitteilung<sup>1</sup> hat der eine von uns gemeinsam mit J. Lorber festgestellt, daß man aus Bädern, die in zirka 75prozentigem Glycerin  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$  und  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ aq}$  im Verhältnis 0·7—1·5 enthalten, kathodische Kohlenstoff- und Magnesiumhaltige, oxydische Eisenabscheidungen erhält, die beim Ritzen mit Metallkanten oder Spitzen funken. Es war dort festgestellt worden, daß für die Pyrophorität derartiger kathodischer Abscheidungen eine ganz bestimmte eng begrenzte Wahl der Temperatur und Stromdichteverhältnisse sowie der Badzusammensetzung nötig ist, sowohl was das gegenseitige Verhältnis der Salze als die Zusammensetzung des Glycerin-Wassergemisches anlangt. Es war aber auch festgestellt worden, daß der Magnesiumgehalt primär nicht als Träger der Pyrophorität der genannten kathodischen Abscheidungen aufzufassen ist, indem u. a. bei Ersatz des  $\text{MgCl}_2$  im

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 35, 1387 (1914).

Bade durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gleichfalls, wenn auch schwächer funkende Abscheidungen erhalten wurden.

In weiterer Verfolgung der Untersuchungen über die Abscheidung von funkenden Kathodenprodukten aus glycerinhaltigen Eisensalzlösungen haben wir untersucht, in welcher Weise einerseits verschiedene andere Zusätze, andererseits Ersatz der bisher verwendeten Salze durch andere auf die Eigenschaften und Zusammensetzung im besonderen auf das Funkenphänomen der kathodischen Abscheidungen wirkt. Vor allem war es hier naheliegend, das Magnesiumchlorid durch Cerchlorid zu ersetzen. Es war zu erwarten, daß dann in den kathodischen Abscheidungen das Magnesium durch Cer ersetzt, ja vielleicht Cer, das edler als Magnesium ist, in größeren Beträgen mit abgeschieden werden würde. Da nun Cer-Eisenlegierungen bestimmter Zusammensetzung mit einem größeren oder geringeren Oxydgehalt das Prototyp der pyrophoren Legierungen, das Auermetall, darstellen, war zu erwarten, daß man kathodische Abscheidungen erhalten würde, die das Funkenphänomen mit besonderer Stärke zeigen würden, man also auch auf dem von uns eingeschlagenen Wege zu einem technisch brauchbaren Material käme. Die in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche lassen sich also in zwei Gruppen teilen:

I. Die verschiedenen Versuche, in denen zu den bisher verwendeten Bädern verschiedene Zusätze gemacht wurden, beziehungsweise einzelne Salze, beziehungsweise das Glycerin der bisher verwendeten Bäder durch andere Salze, beziehungsweise durch Äthylalkohol ersetzt wurden.

II. Die Versuche, bei denen das bisher verwendete Magnesiumchlorid im besonderen durch Cerchlorid ersetzt wurde, bei Verschiedenheit des Verhältnisses der beiden Salze, beziehungsweise von Wasser und Glycerin im Bade.

Zusammenfassend darf gesagt werden, daß bei keinem der angestellten Versuche eine wesentliche Besserung des Funkenphänomens der kathodisch abgeschiedenen Niederschläge, gegenüber den in der VI. Mitteilung beschriebenen, aus  $\text{FeSO}_4\text{-MgCl}_2$ -Bädern erhaltenen, beobachtet werden konnte.

In den allermeisten Fällen trat im Gegenteil eine Verminderung in der Intensität des Funkens ein. Nur in einzelnen Fällen, in denen cerreiche Abscheidungen (mit Cergehalten bis über 30%) erhalten wurden, war die Intensität des Funkenphänomens etwa gleich wie bei den in dieser Beziehung die günstigsten Verhältnisse zeigenden kathodischen Abscheidungen aus  $\text{FeSO}_4$ - $\text{MgCl}_2$ -Bädern mit 75prozentigem Glycerin, die Festigkeit jedoch etwas größer als bei diesen Materialien.

Während man bei den Abscheidungen aus  $\text{FeSO}_4$ - $\text{MgCl}_2$ -Bädern in ungefähr 75prozentigem Glycerin ein Intensitätsmaximum des Funkenphänomens beobachtet, scheint dieses bei den  $\text{FeSO}_4$ - $\text{CeCl}_3$ -Bädern einem geringeren Glyceringehalt zu entsprechen.

Im Hinblick auf den Umstand, daß auf Grund unserer Versuche auf den von uns eingeschlagenen Wegen die Herstellung von technisch brauchbaren funkenden Materialien nicht gelingt — abgesehen von der durch den großen Glycerinverbrauch bedingten Kostspieligkeit eines solchen Verfahrens —, wesentlich neue theoretische Gesichtspunkte sich nicht finden ließen, haben wir die einschlägigen Versuche über die kathodischen Abscheidungen aus Glycerin-Wassergemischen einem gewissen Abschluß zugeführt.

## Experimenteller Teil.

### I. Versuche ohne Cerochlorid.

Die Ergebnisse der einschlägigen Versuche sind in Tabelle I mitgeteilt.

1. Zusatz von Salzsäure. Einem Bad, entsprechend einer Zusammensetzung, bei der gut pyrophore Abscheidungen erzielt worden waren (entsprechend Versuch 4, III, 1, A der Tabelle I der VI. Mitteilung) — wir wollen ein solches der Kürze halber als »Normbad« bezeichnen —, wurden 5  $\text{cm}^3$  konzentrierte Salzsäure zugesetzt (Versuch 1 der Tabelle I dieser Mitteilung). Die Zusammensetzung des Kathodenmaterials ist fast die gleiche wie ohne Zusatz von Salzsäure, nur ist der Magnesiumgehalt etwas geringer. Hingegen zeigt die Abscheidung nicht das in der VI. Mitteilung erwähnte

Tabelle 1.

Stromstärke 0.1; Stromdichte pro Quadratdezimeter 0.26 Ampere; Zimmertemperatur.

Nummer des Versuches	Badzusammensetzung	Badspannung in Volt	Gewichtszunahme des Cu-Voltmeters	Menge der gelösten Eisenanode	Menge der kathodischen Abscheidung	Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung				Bemerkung über die Natur der kathodischen Abscheidung
						% Fe	% C	% Mg	% andere Stoffe	
1	In 300 g Glycerin + 100 g Wasser sind enthalten 112 g FeSO <sub>4</sub> .7 aq + 112 g MgCl <sub>2</sub> .6 aq + 5 cm <sup>3</sup> konz. HCl	3.7	3.15	2.83	2.27	88.21	2.77	0.17	—	Glatt, hart, abblättern, nicht pyrophor
2	112 g FeSO <sub>4</sub> .7 aq + 112 g MgCl <sub>2</sub> .6 aq + 20 g Zitronensäure	4.3	2.03	2.47	1.20	88.7	3.84	0.46	—	Teilweise schwarz, pulverig und etwas pyrophor
3	112 g FeSO <sub>4</sub> .7 aq + 112 g MgCl <sub>2</sub> .6 aq + 40 g SrCl <sub>2</sub> .6 aq	4.0	2.12	2.30	0.93	92.7	1.15	Spuren	0.0% Sr	Hart, glatt, metallisch, in der Kälte nicht, etwas beim Erwärmen pyrophor
4	112 g FeSO <sub>4</sub> .7 aq + 56 g MgCl <sub>2</sub> .6 aq + 56 g NiSO <sub>4</sub> .7 aq	3.9	3.03	2.62	2.00	85.3	0.40	2.1	11.8% Ni	Metallisch glänzend, beim Erwärmen schwach pyrophor

5	130 g FeSO <sub>4</sub> .7 aq + 90 g MgCl <sub>2</sub> .6 aq + 60 g Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .18 aq	5.9	3.41	2.95	3.28	66.45	1.38	1.28	Spuren Al	Schwarz, nicht metallisch, blasig und brüchig, nicht pyrophor
6	130 g FeSO <sub>4</sub> .7 aq + 100 g MgCl <sub>2</sub> .6 aq + 40 g Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .18 aq	4.0	7.77	7.06	7.46	69.27	1.17	1.6	Spuren von Cr	Schwarz, nicht metallisch, blasig und brüchig, nicht pyrophor
7	65 g FeCl <sub>3</sub> .12 aq + 112 g MgCl <sub>2</sub> .6 aq	2.0	2.17	2.35	1.02	91.07	4.07	0.45	—	Schwarz, pulverig, nicht pyrophor
8	65 g FeCl <sub>3</sub> .12 aq + 180 g MgCl <sub>2</sub> .6 aq	3.3	3.90	3.67	2.70	80.08	3.30	0.71	—	Weich, pulverig, nicht pyrophor
9	112 g FeSO <sub>4</sub> .7 aq + 93 g MgSO <sub>4</sub> .7 aq	ca. 10	2.71	1.12	2.26	87.2	2.27	0.25	—	Metallisch, hart, glänzend, nicht pyrophor
10	112 g FeSO <sub>3</sub> .7 aq + 148 g MgSO <sub>4</sub> .7 aq	ca. 10	3.92	1.63	2.80	77.4	3.3	0.52	—	Weich, pulverig, nicht metallisch und nicht pyrophor
11	In 225 g Äthylalkohol und 150 g Wasser sind enthalten: 85 g FeSO <sub>4</sub> .7 aq + 112 g MgCl <sub>2</sub> .6 aq	1.8	3.48	3.10	3.58	69.1	0.60	3.73	—	Samtschwarz, kittähnlich, erinnert an die Abscheidung aus wässriger FeSO <sub>4</sub> -MgCl <sub>2</sub> -Bädern

»Kugelphänomen« bei der mikrographischen Untersuchung, sie ist glatt, hart, vom Grundmaterial abblättern und nicht pyrophor. Salzsäurezusatz zum Bade hat also nicht die Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung, wohl aber deren Form geändert und ihre Pyrophorität vernichtet. Dieser Versuch kann also als ein erneuter Beweis dafür aufgefaßt werden, daß neben der Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung deren Form mit das Funkenphänomen bedingt.

2. Zusatz von Zitronensäure. Setzt man dem Normalbad statt  $5\text{ cm}^3$  konzentrierter HCl 40 g Zitronensäure zu, bleibt die Zusammensetzung (siehe Versuch 2 der Tabelle I dieser Mitteilung) des Kathodenproduktes bezüglich des Eisen- und Magnesiumgehaltes die gleiche wie bei Verwendung des Normalbades ohne jeglichen Zusatz (Versuch 4, III, 1, A der Tabelle I der VI. Mitteilung), wogegen der Kohlenstoffgehalt begreiflicherweise etwas hinaufgeht. Was die Eigenschaften der Abscheidung anlangt, so ist diese bei Zusatz von Zitronensäure mehr pulverig, weniger konsistent und nur schwach pyrophor. Es vermindert also auch Zitronensäurezusatz stark die Intensität des Funkenphänomens.

3. Zusatz von Strontiumchlorid. Zusatz von 40 g  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{ aq}$  zum Normalbade bewirkt in der kathodischen Abscheidung Erhöhung des Eisengehaltes, Verminderung des Kohlenstoff- und Magnesiumgehaltes. Strontium läßt sich in der kathodischen Abscheidung nicht nachweisen. Im Zusammenhang mit ihrer Zusammensetzung erscheint die Abscheidung von ausgeprägt metallischem Charakter. Sie ist glatt und beim Ritzen bei Zimmertemperatur funkt sie nicht. Ein Funken beobachtet man erst, wenn die Abscheidung mäßig erwärmt wird. Strontiumchloridzusatz vermindert also die Intensität der Pyrophorität der kathodischen Abscheidung auf ein Mindestmaß.

4. Teilweiser Ersatz von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{ aq}$  durch  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{ aq}$ . Bei Ersatz der Hälfte des  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{ aq}$  des »Normalbades« durch Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{ aq}$ ) erhält man kathodisch eine im allgemeinen harte, glatt aussehende, in der Kälte nicht, beim Erwärmen schwach pyrophore Abscheidung. Bei der mikrographischen Untersuchung erinnert die Abscheidung an ihrer Oberfläche (siehe Fig. 1, Taf. I, dieser Mitteilung) an die

schwach pyrophore Abscheidung, die laut der VI. Mitteilung aus  $\text{MgCl}_2$ -freiem Bade bei Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhalten wurde. Wie dort (siehe Taf. III, Fig. 18, der VI. Mitteilung) besteht die Oberfläche aus kugelförmigen Aggregaten verschiedener Größe und unregelmäßiger Verteilung.

In der Abscheidung ist naturgemäß ein Teil des Eisens durch Nickel ersetzt, der Magnesiumgehalt ist verhältnismäßig hoch, 2·1%, was sich daraus erklärt, daß bekanntlich Nickel bei seiner Abscheidung eine relativ größere Tendenz zur Mitnahme von Magnesium aus dem Bade zeigt als *ceteris paribus* Eisen.<sup>1</sup> Der Kohlenstoffgehalt scheint stark herabgedrückt. Das Kathodenmaterial scheint aber wenig homogen zu sein, was aus der Verschiedenheit der in einer polierten Stelle des Materials beobachteten Ritzstreifen hervorgeht. Mit dem Martens'schen Ritzhärteprüfer wurden bei einer Belastung von 20 g die folgenden Strichbreiten in Teilstrichen des Okularmikrometers (1 Teilstrich = 0·44  $\mu$ ) gefunden:

64·5, 56·5, 40·0, 35·0, 50, 64·5, 77·5, 72·5, 43·5, 36·5,  
31, 31·5, 29·0, 30·0.

Die schmalen Striche um 30 liegend entsprechen ungefähr der Härte der elektrolytisch abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen (siehe I. Mitteilung, Tabelle IX, 30 Teilstriche = 0·30 Umdrehungen), die breiten Striche, gegen 70 herum, der Größenordnung nach den Strichbreiten, wie sie magnesiumhaltiges metallisches Eisen zeigt (siehe IV. Mitteilung, Tabelle 6). Wir dürfen also schließen, daß das Gefüge dieser Abscheidungen aus nebeneinander gelagerten Teilen reiner Nickel-Eisenlegierungen und solcher mit größerem oder geringerem Gehalt an Magnesium besteht, abgesehen von Stellen mit oxydischen Einschlüssen. Als wesentlichstes Ergebnis ist hervorzuheben, daß also auch Nickelzusatz die Pyrophorität der Abscheidungen auf ein Mindestmaß vermindert.

<sup>1</sup> Vgl. R. Kremann, Sammlung Vieweg, Heft 19. Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässrigen Lösungen. Vieweg's Verlag, 1914, p. 44 f.; A. Coehn, Zeitschr. f. Elek., 8, 591, und A. Siemens, Zeitschr. an. Ch., 41, 269—275.

5. und 6. Teilweiser Ersatz von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ aq}$  durch  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ aq}$  und  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ aq}$ . Teilweiser Ersatz von  $\text{MgCl}_2$  durch die beiden genannten Sulfate wirkt ziemlich gleichartig. In den kathodischen Abscheidungen wird (siehe Tabelle I dieser Mitteilung) der Eisengehalt stark herabgedrückt, der Magnesiumgehalt und ebenso der Kohlenstoffgehalt geht etwas in die Höhe, gegenüber den kathodischen Abscheidungen aus dem Normalbad, Aluminium und Chrom lassen sich nur in Spuren nachweisen. Die Kathodenprodukte sind also erheblich oxydischer, was auch aus ihrem Aussehen hervorgeht, und nicht pyrophor. Bei der mikrographischen Untersuchung der Kathodenoberfläche sieht man, daß die Abscheidung bei Zusatz von Aluminiumsulfat zum Bade aus unregelmäßigen, schartig begrenzten Gebilden besteht (siehe Fig. 2, Taf. I), während die Abscheidung bei Chromsulfatzusatz zum Bade die bekannten Kugelgebilde mit Kammer-einteilung, blumenkohlartige Gebilde, aufweist (siehe Fig. 3, Taf. I). Letzteres Material scheint aber ziemlich homogener Natur zu sein, indem bei Prüfung einer polierten Stelle mit dem Ritzhärteprüfer die verschiedenen Strichbreiten ziemlich gleich sind. Es wurden folgende Werte der Strichbreiten in Teilstrichen des Okularmikrometers gefunden:

57, 57, 51, 51, 52, 53, 50, 52, also 53 im Mittel.

7. und 8. Teilweiser Ersatz von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$  durch  $\text{FeCl}_3 \cdot 12 \text{ aq}$ . Ersetzt man im eingangs beschriebenen Normalbad das  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$  durch  $\text{FeCl}_3 \cdot 12 \text{ aq}$ , so erhält man nach erfolgter teilweiser Reduktion von  $\text{FeCl}_3$  im Bad eine schwärzliche, pulverige, nicht pyrophore Abscheidung von etwas höherem Eisengehalt. Durch gleichzeitige Steigerung des Magnesiumgehaltes im Bad sinkt der Eisengehalt der Abscheidung, während ihr Charakter im allgemeinen unverändert bleibt; nur ist sie etwas weicher. Der geschilderte Charakter dieser Abscheidungen kommt auch bei der mikrographischen Betrachtung (siehe Fig. 4, Taf. I) zum Ausdruck, wo man das kleinkörnige und lose (pulverige) Gefüge sieht. Pyrophor sind diese Abscheidungen nicht.

9. und 10. Ersatz von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ aq}$  durch  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$ . Bei Ersatz von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ aq}$  im Normalbad durch  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$  bleibt die Zusammensetzung der kathodischen Abscheidungen gleich, sie weist metallischen Habitus auf, ist hart und glänzend, im Kleingefüge sieht man schildbuckelartige Erhebungen (siehe Fig. 5, Taf. I) größeren Kalibers als bei den bisherigen Abscheidungen beobachtet wurde. Sie ist nicht pyrophor. Wird der Magnesiumsulfatgehalt im Bade gesteigert, vermindert sich der metallische Charakter der Abscheidung, ohne daß Pyrophorität aufträte.

## II. Versuche mit Cerochlorid bei bestimmtem Verhältnis der beiden Salze in 75prozentigem Glycerin.

1. Versuch »A«. Nachdem sich nach obigem ergeben hatte, daß für die Abscheidung pyrophorer Kathodenprodukte aller Wahrscheinlichkeit nach ein ganz bestimmtes Verhältnis bestimmter Metallsulfate und Chloride, also gleichzeitige Anwesenheit von Sulfat- und Chlorion nötig ist, in sulfat- oder chloridfreien Bädern pyrophore kathodische Abscheidungen nicht erzielt werden, haben wir das Magnesiumchlorid im erwähnten »Normalbade« durch Cerochlorid ersetzt, obschon infolge der Schwerlöslichkeit von Cerosulfat eine Fällung dieses Salzes infolge der Anwesenheit von Ferrosulfat im Bade zu erwarten war.

In einer Mischung von 300 g Glycerin und 100 g Wasser ließen sich je 100 g Ferrosulfat  $\cdot 7 \text{ aq}$  und technisches Cerochlorid nicht zur Lösung bringen. Auch beim Vermischen der klaren Lösungen der einzelnen Salze kam es zur Abscheidung eines weißen Niederschlages, der jedoch, wie durch Restanalysen festgestellt wurde, nicht reines Cerosulfat, sondern vermutlich ein Doppelsalz mit Ferrosulfat darstellt.

Wir verwendeten nun zunächst (Versuch »A«) die beim längeren Rühren von 300 g Glycerin und je 100 g Wasser, Ferrosulfat und technischem Cerochlorid entstehende Aufschwemmung als Badflüssigkeit und elektrolysierten zwischen Eisenelektroden bei einer Stromdichte von 0.26 Ampere.

Es wurde erhalten:

Abscheidung im Cu-Voltmeter .....	4·32 g
Abnahme der Eisenanode .....	4·40 g
Abscheidung an der Kathode .....	4·58 g

Die kathodische Abscheidung ist schwarzgrau, wenig metallisch, brüchig und blasig und nicht pyrophor. Die Analyse der kathodischen Abscheidung ergab die folgenden Resultate:

Fe .....	60·1 0/10
Ce <sup>1</sup> .....	26·4 0/10
C .....	1·6 0/10

Man sieht also, daß es gelingt, Cer in größerem Maßstabe kathodisch mit Eisen abzuscheiden, jedoch mangelte unter diesen Umständen der Abscheidung der pyrophore Charakter. Während der Elektrolyse hatten sich die aufgeschwemmten ungelösten Salze am Boden abgesetzt. Wir filtrierten nun die einen honiggelben Stich zeigende Badflüssigkeit vom Bodensatz ab und unterwarfen die klare Flüssigkeit neuerdings der Elektrolyse unter den gleichen Bedingungen. Es wurden hierbei erhalten:

Abscheidung im Cu-Voltmeter .....	3·50 g
Abnahme der Eisenkathode .....	3·21 g
Abscheidung an der Kathode .....	3·35 g

Die kathodische Abscheidung ist schwarzgrau, hart, fest, von metallischem Charakter, stark pyrophor und enthielt:

Fe .....	62·4 0/10
Ce .....	32·9 0/10
C .....	1·2 0/10

Das Kleingefüge der Oberfläche dieser pyrophoren Abscheidung zeigt (siehe Fig. 6, Tabelle I) eine noch feinere Verteilung der hier schärfer kantigen Teilaggregate als z. B. die Abscheidung des pyrophoren Materials aus MgCl<sub>2</sub>-haltigen

<sup>1</sup> Bei Fällung des Cers wurde naturgemäß statt reinem Cerioxyd ein sogenanntes »buntes Erdgemisch« erhalten. In den Analysendaten wurde hier wie im folgenden dieses auf reines Cer umgerechnet.

Bädern, die sich durch größere, ausgeprägt kugelförmige Teilaggregate auszeichnen (siehe die Fig. 15 bis 17 der Taf. III der VI. Mitteilung). Es erinnert die Oberflächenstruktur vielmehr an die in Fig. 12, Taf. II, der VI. Mitteilung wieder-gegebene von nahezu reinem Eisen, wie es aus  $MgCl_2$ -haltigen wässrigen Bädern von Ferrosulfat erhalten wurde.

Das polierte Material weist bei einer Belastung von 20 g folgende Strichbreiten in Teilstrichen des Okularmikrometers auf:

21·5, 21·5, 21·5, 21·0, 24·5, 23·0, 24·5, 25·0, 22·5.

Die kathodische Abscheidung erscheint also ziemlich homogen und ziemlich hart, mit einer mittleren Strichbreite von 23 Teilstrichen, die um den Mittelwert nur wenig schwankt, härter und homogener als die pyrophoren Abscheidungen aus  $MgCl_2$ -haltigen Bädern (vgl. Material 4<sub>VIII</sub> der Tabelle I, VI. Mitteilung) mit einer mittleren Strichbreite von 27 Teilstrichen, die zwischen den Werten 19 bis 32·5 schwankt, und härter als das aus  $MgCl_2$ -freiem,  $NH_4Cl$ -haltigem Bad gewonnene, schwach pyrophore Material mit einer mittleren Strichbreite von 30 Teilstrichen.

Als wichtigstes Resultat ist die Beobachtung hervorzuheben, daß es unter den geschilderten Versuchsbedingungen in der Tat gelingt, kathodische Abscheidungen von metallischem Charakter mit einem Cergehalt bis gegen 30% zu erzielen, die verhältnismäßig gut pyrophor sind.

Wir haben nun im weiteren untersucht, in welcher Weise Änderungen der Versuchsbedingungen bei Verwendung des obigen Bades »A« den Charakter der Abscheidungen in bezug auf die Pyrophorität beeinflussen.

2. Die Aufschwemmung von je 100 g  $FeSO_4 \cdot 7 aq$  und Cerchlorid in 400  $cm^3$  75prozentigem Glycerin wurde nun zirka 24<sup>h</sup> mit einer Stromdichte von 1·5 Ampere/ $dm^2$  zwischen Eisenelektroden elektrolysiert. Die bei Durchgang von einer Elektrizitätsmenge von 37.200 Coulomb erhaltene kathodische Abscheidung von 10·34 g war in Übereinstimmung mit dem sub 1 beschriebenen eine bröslige, wenig metallische. Die nach 24stündiger Verwendungsdauer filtrierte dunkelgrüne Bad-

flüssigkeit wurde nun mit einer Stromdichte von  $0.5 \text{ Ampere/dm}^2$  elektrolysiert. Unter Zuführung einer Elektrizitätsmenge von 13.480 Coulombs wurde  $1.97 \text{ g}$  einer kathodischen Abscheidung erhalten, die wohl äußerlich metallischen Charakter besaß, aber äußerst brüchig und nicht pyrophor war. Bei weiterer Fortsetzung der Elektrolyse bei einer Stromdichte von  $0.4 \text{ Ampere/dm}^2$  wurden nach Zuführung von 8733 Coulombs  $2.5 \text{ g}$  einer kathodischen Abscheidung von stärker hervortretendem metallischen Habitus erhalten, die in ihrer Konsistenz wohl immer noch stark brüchig, aber etwas fester als die vorige und schwach pyrophor war.

3. Das dem Versuch »A« entsprechende Bad wurde vor der Elektrolyse filtriert und die klare honiggelbe Flüssigkeit bei einer Stromdichte von  $1.85 \text{ Ampere}$  unter Zufuhr von 45.020 Coulombs elektrolysiert. Die erhaltene kathodische Abscheidung von  $4.95 \text{ g}$  stellt eine schwarze, kohlige, wenig metallische Abscheidung dar. Setzt man mit diesem Bade die Elektrolyse nun mit einer Stromdichte von  $0.45 \text{ Ampere/dm}^2$  fort, erhält man nach Zuführung von 11.050 Coulombs  $1.80 \text{ g}$  einer kathodischen Abscheidung, die schwach pyrophor, jedoch stark brüchig ist.

4. Elektrolysiert man das dem Versuch »A« entsprechende Bad nach erfolgter Filtration von vornherein mit einer geringeren Stromdichte von  $1.1 \text{ Ampere/dm}^2$ , so erhält man nach Zuführung von 24.690 Coulombs  $6.18 \text{ g}$  einer Abscheidung, die den äußeren Habitus der bekannten pyrophoren Eisenabscheidungen aus Glycerinbädern (Kugelphänomen) zeigt, jedoch so brüchig ist und vom Kathodenmaterial abbröselt, daß die Probe auf Pyrophorität nicht anstellbar war. Setzt man mit diesem Bade die Elektrolyse bei niedrigerer Stromdichte,  $0.36 \text{ Ampere/dm}^2$ , fort, so erhält man bei Zufuhr von 22.620 Coulombs  $6.13 \text{ g}$  einer vom Kathodenmaterial leicht ablösbaren, spröden, ziemlich pyrophoren Abscheidung. Bei weiterer Fortsetzung dieses Versuches bei Stromdichten von  $0.24 \text{ Ampere}$  erhält man bei Zufuhr von 29.540 Coulombs  $6.60 \text{ g}$  einer Abscheidung, die kräftig pyrophor ist.

5. Setzt man bei Verwendung des filtrierten Bades A die Stromdichte zu Beginn der Elektrolyse noch mehr herab:

0·4 Ampere/dm<sup>2</sup>, so erhält man bei Zufuhr von 9,350 Coulombs 2·58 g einer ziemlich harten metallischen Abscheidung, die schwach pyrophor ist. Bei weiterer Fortsetzung des Versuches bei gleicher Stromdichte zeigte die nach Zufuhr von 91·69 Coulombs erhaltene Abscheidung von 2·58 g den gleichen äußeren Habitus, doch stieg die Intensität der Pyrophorität.

Zusammenfassend darf als Ergebnis der bisherigen Versuche gesagt werden, daß es sich im allgemeinen zwecks Gewinnung pyrophorer Abscheidungen empfiehlt, sich niedriger Stromdichten vom Beginn der Elektrolyse an zu bedienen. Die Abscheidungen während der ersten 24<sup>h</sup> eines Versuches sind nicht oder, wenn die Badflüssigkeit keine ungelösten Salze enthält, also in filtriertem Zustande in Verwendung kommt, nur schwach pyrophor. Kräftig pyrophor und von größerer Konsistenz sind meist erst die zweiten Abscheidungen nach zirka 24stündiger Verwendungsdauer eines Bades.

Man darf also schließen, daß sich die für die Abscheidung pyrophorer Legierungen unter den angewendeten Badzusammensetzungen geeigneten Bedingungen erst im Laufe der Elektrolyse herstellen, die zweckmäßig von vornherein mit niedrigen Stromdichten zu erfolgen hat. Eine weitere Notwendigkeit ist die Verwendung klarer Lösungen ohne Bodenkörper. Dieser kann sowohl vor der Elektrolyse oder aber auch nach einiger Zeit der Elektrolyse entfernt werden.

### III. Versuche bei wechselndem Verhältnis der beiden Salze in 75prozentigem Glycerin.

Zwecks Untersuchung des Einflusses des Mischungsverhältnisses beider Salze im Bade selbst haben wir auf Grund entsprechender analytischer Versuche solche Mischungsverhältnisse von FeSO<sub>4</sub>·6 aq und technischem Cerchlorid aufgesucht, die in dem von uns verwendeten 75prozentigen Glycerin bis auf leichte Trübungen homogene Lösungen liefern. Die aus solchen Lösungen hergestellten Bäder haben wir nun unter wechselnden Versuchsbedingungen elektrolysiert. Die folgende Tabelle 2 gibt die diesbezüglichen Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 2.

Versuchsnummer	Badzusammensetzung auf 1 l 75% Glycerin		Stromstärke in Ampere		Gewichtsabnahme der Fe-Anode	Gewichtszunahme des Cu-Voltameters	Menge der kathodischen Abscheidung	Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung		Bemerkung
	FeSO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	in Ampere	Stromdichte				% Fe	% Ce	
I <sub>0</sub>	90	20	0.2	1.00	2.829	4.02	0.17	n. a. <sup>1</sup>	n. a.	—
I <sub>00</sub>	90	20	0.1	0.50	1.295	1.88	0.09	n. a.	n. a.	—
I	90	21	0.05	0.25	1.68	1.70	4.89	n. a.	n. a.	Kohlige Abscheidung
I <sub>1W</sub>	fortlaufend		0.05	0.25	1.41	2.10	0.5	n. a.	n. a.	Kohlige Abscheidung
I <sub>2W</sub>	fortlaufend		0.05	0.25	1.70	2.31	1.10	15.8	0.0	Kohlige Abscheidung
I <sub>3W</sub>	fortlaufend		1.0	5	14.28	41.210	7.141	16.0	0.0	Kohlige Abscheidung
I <sub>2b</sub>	180	50	0.5	2.5	14.410	16.11	3.010	65.3	0.0	Metallische Abscheidung
I <sub>2a</sub>	180	50	0.2	1.00	8.050	10.25	4.120	85.65	0.0	Metallische Abscheidung
II	180	53	0.05	0.25	2.66	3.20	1.66	36.9	0.0	Metallische, oxydische Abscheidung, kohlig
II <sub>1W</sub>	fortlaufend		0.05	0.25	2.18	3.91	3.24	n. a.	n. a.	Kohlige Abscheidung
II <sub>2W</sub>	fortlaufend		0.05	0.25	2.31	3.29	3.37	17.2	0.0	Kohlige Abscheidung
III	90	120	0.05	0.25	3.35	2.45	16.74	29.66	4.8	Kohlige (torfähnlich)
III <sub>1W</sub>	fortlaufend		0.05	0.25	3.65	0.68	16.1	n. a.	n. a.	Kohlige (torfähnlich)
III <sub>2W</sub>	fortlaufend		0.05	0.25	2.50	1.63	14.51	14.25	13.6	Kohlige (torfähnlich)

<sup>1</sup> Hier wie in folgender Tabelle 3 bedeutet »n. a.« nicht analysiert.

Diese Versuche lassen sich in bezug auf die Badzusammensetzung in zwei Serien teilen: solche, bei denen ein Überschuß an Ferrosulfat, und solche, bei denen ein Überschuß an Cerchlorid vorhanden ist.

Zunächst wollen wir die Versuche der ersteren Reihe besprechen. Bei einem Bad, in dem auf 1 l 90 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$  und 20 g Cerchlorid aufgelöst waren, war der Badwiderstand so groß, daß nur Stromdichten unter 1 Ampere/ $\text{dm}^2$  verwendet werden konnten. Doch erhält man, wie Versuch I<sub>0</sub> in I<sub>00</sub> zeigt, bei Stromdichten von 1 und 0·5 Ampere/ $\text{dm}^2$  nur minimale Abscheidungen an der Kathode. Erst bei Stromdichten von 0·25 Ampere/ $\text{dm}^2$  erhält man Abscheidungen an der Kathode in größeren Mengen. Diese stellen jedoch nur kohlige Produkte dar, die nur wenig Metall enthalten, also hauptsächlich Zersetzungsprodukte des Glycerins sind. Abscheidung I<sub>2IV</sub> z. B. enthielt kein Cer und nur 15·8 % Fe.

Bei den weiteren Versuchen mit einem Überschuß von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$  im Bad war das Verhältnis von Ferrosulfat zu Cerchlorid nur ein wenig kleiner, die Konzentration beider Salze aber ungefähr doppelt so groß (zwecks Verminderung des Badwiderstandes). 1 l Badflüssigkeit enthielt 180 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$  und 50 g technisches Cerchlorid. Bei der niedrigsten angewendeten Stromdichte von 0·25 Ampere/ $\text{dm}^2$  erhält man eine Abscheidung II, die einen oxydischen, kohligen Habitus mit stellenweise metallischem Charakter aufwies, kein Cer und im Mittel 36·9 % Fe enthielt. Fig. 7 der Taf. II stellt die Oberfläche dieser Abscheidung bei der hier und in den früheren Mitteilungen zu diesem Zwecke verwendeten 76fachen linearen Vergrößerung dar. Man sieht, daß der Habitus durch den gleichzeitigen Metallgehalt bedingt ist, indem die Abscheidung aus einem Aggregat kugelförmiger Gebilde aus metallischem Eisen zu bestehen scheint, in die die oxydischen und organischen (kohligen) Bestandteile eingebettet sind. Dieser Habitus bleibt noch ziemlich erhalten bei weiterer Verwendung desselben Bades, obschon hier die kohligen Anteile superponieren (Fig. 8, Taf. II). Bei noch längerer Verwendung desselben ist die Abscheidung durchaus köhlig (Versuch II<sub>2IV</sub>) und enthält nur mehr 17·2 % Fe.

Das Gefüge dieser Abscheidung (siehe Fig. 9 der Taf. II) ist nun ein vollkommen anderes und erinnert ganz an das einer Bruchstelle von Retortenkohle (Koks), wie es bei gleicher Vergrößerung vergleichsweise Fig. 10 zeigt. Das eben beschriebene Gefüge ist übrigens allen kohligen Abscheidungen eigentümlich. Steigert man bei dieser Zusammensetzung des Bades die Stromdichte, so nimmt die Abscheidung zunächst mehr metallischen Charakter an. Das Material von Versuch 2 *a*, mit 1 Ampere/ $dm^2$  Stromdichte erhalten, enthält 85·6% Eisen. Das Gefüge der Abscheidung stellt Fig. 11, Taf. II, dar.

Mit weiter steigender Stromdichte nimmt der Eisengehalt wieder ab. Versuch 2 *b* mit 2·5 Ampere/ $dm^2$  enthält 65·5% Fe. Das Gefüge dieser Abscheidung ist in Fig. 12, Taf. III, gegeben und entspricht dem Typus kugeligter Abscheidung, wie er für die meisten eisenreicheren Abscheidungen aus Glycerinbädern typisch ist (vgl. VI. Mitteilung).

Steigert man die Stromdichte weiter, Versuch 2 *c*, so erhält man immer kohligere Abscheidungen. Mit einer Stromdichte von 5 Ampere/ $dm^2$  wurde eine Abscheidung mit nur mehr 16% Fe erhalten, deren Gefügebild wieder (Fig. 13, Taf. III) an das von Koks (Fig. 10, Taf. II) erinnert. Cer war in allen diesen Abscheidungen, die nicht pyrophor waren, nicht enthalten.

Gleichzeitige Abscheidung von Cer beobachtet man nur bei den Versuchen, bei denen der Cergehalt größer als der Ferrosulfatgehalt ist, bei denen in 1 l Badflüssigkeit auf 90 g  $FeSO_4$  140 g Cerchlorid enthalten sind. Bei diesen Versuchen sind höhere Stromdichten als 0·25 Ampere/ $dm^2$  wegen des hohen Badwiderstandes schwer zu erreichen.

Die Abscheidungen weisen durchaus kohlig-oxydischen Charakter auf, so daß Cer und Eisen kathodisch vornehmlich in Oxydform abgeschieden werden dürften. Mit steigender Verwendungsdauer eines solchen Bades nimmt der Eisengehalt der kathodischen Abscheidung ab, der von Cer nimmt zu. Überwiegt der Eisengehalt in der kathodischen Abscheidung, erinnern die Abscheidungen mehr an Torf, weil die Oxyde, beziehungsweise Hydroxyde des Eisens der Abscheidung dominierend einen braunen Ton verleihen. Keine der

bisher besprochenen Abscheidungen aus 75prozentigem Glycerin war pyrophor.

Zusammenfassend läßt sich über diese Versuche sagen, daß, während in 75prozentigem Glycerin bei Stromdichten von zirka  $0.25 \text{ Ampere/dm}^2$  aus Ferrosulfat-Magnesiumchloridbädern pyrophore Abscheidungen mit rund 90% Eisen, 0.1 bis 0.5% Magnesium und 1 bis 2% C erhalten worden waren, bei Ersatz von Magnesiumchlorid durch Cerchlorid der Kohlenstoffgehalt der Abscheidung an der Kathode superponiert, d. h. der Eisengehalt der Abscheidung zurückgeht. Man erhält also hier meist stark kohlige Abscheidungen, d. h. bei 75prozentigen Glycerinbädern tritt ceteris paribus die Zersetzung des Glycerins bei Anwesenheit von Cerchlorid im Bade stärker in den Vordergrund als bei Anwesenheit von Magnesiumchlorid.

Bei Ersatz von  $\text{MgCl}_2$  durch Cerchlorid im Bad scheinen in bezug auf die Pyrophorität der Abscheidung in glycerinärmeren Bädern die günstigeren Verhältnisse zu liegen.

Auch bei dem einzigen Versuch in 75prozentigem Glycerin, bei dem pyrophore Abscheidungen erhalten wurden (Versuch »A« und seine Variationen), stellt sich eine nennenswerte Pyrophorität erst nach einiger Dauer der Elektrolyse ein, nachdem also u. a. infolge Zersetzung von Glycerin im Bade das Bad glycerinärmer geworden war.

Wir haben daher im weiteren Versuche in 50prozentigem Glycerin angestellt.

#### IV. Versuche in 50prozentigem Glycerin.

Bei diesen Versuchen, die in Tabelle 3 zusammenfassend wiedergegeben sind, wurden gleichfalls solche Mischungsverhältnisse von Ferrosulfat und technischem Cerchlorid gewählt, die klare Bäder gaben.

Hier kommen wieder drei Serien von Versuchen in Betracht; solche mit einem Überschuß von Ferrosulfat u. zw. bei zwei verschiedenen absoluten Konzentrationen der beiden Salze und solche mit einem Überschuß von Cerchlorid im Bade. Bei Versuchen mit 90 g Ferrosulfat.7 aq und 20 g Cerchlorid in

Tabelle 3.

Ver- suchs- nummer	Badzusammensetzung auf 1 l 50% <sub>0</sub> Glycerin		Strom- stärke	Strom- dichte	Gewichts- abnahme der Eisen- anode	Gewichts- zunahme des Cu-Volta- meters	Menge der kathodi- schen Ab- scheidung	Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung		Bemerkung über die Natur der kathodischen Abscheidung
	FeSO <sub>4</sub> 7aq	Ce <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>						Fe % <sub>0</sub>	Ce % <sub>0</sub>	
3a	90	20	0·2 Amp.	1·0	4·59	5·40	3·29	39·9	18·2	pyrophor
3b	90	20	0·5	2·5	11·69	12·76	11·92	n. a.	n. a.	oxydisch
3c	90	20	1·0	5·0	14·70	16·54	20·20	55·5	0·0	kohlige
α	90	21	0·05	0·25	1·22	1·87	1·87	89·0	0·0	metallisch
α1W	fortlaufend		0·05	0·25	1·57	2·36	0·63	n. a.	n. a.	metallisch
α2W	fortlaufend		0·05	0·25	2·10	1·54	0·54	n. a.	n. a.	metallisch
4a	220	50	0·2	1·0	8·15	6·45	5·54	88·35	0·0	metallisch
4b	220	50	0·5	2·5	24·22	15·40	11·0	n. a.	n. a.	metallisch
4c	220	50	1·0	5·0	— 1	27·98	16·59	87·654	0·0	metallisch
β	220	53	0·05	0·25	2·24	2·91	0·50	78·06	3·32	pyrophor
β1W	fortlaufend		0·05	0·25	1·37	3·07	0·83	n. a.	n. a.	oxydisch
β2W	fortlaufend		0·05	0·25	0·34	1·31	0·10	87·29	0·0	oxydisch
γ	90	140	0·05	0·25	2·90	3·05	3·24	80·35	6·05	pyrophor
γ1W	fortlaufend		0·05	0·25	2·18	— 2	2·16	n. a.	n. a.	oxydisch
γ2W	fortlaufend		0·05	0·25	1·06	3·24	1·41	n. a.	n. a.	oxydisch

1 Anode vollkommen aufgezehrt. — 2 Nicht bestimmt.

1 l Badflüssigkeit erhält man mit Stromdichten von  $0.25 \text{ Ampere/dm}^2$  (Versuch  $\alpha$ ) eine metallische Abscheidung ohne Cer und mit  $82.0\%$  Fe. Auch bei längerer Verwendungsdauer des Bades tritt keine wesentliche Änderung im äußeren Habitus der Abscheidungen ein. Nur ist zu bemerken, daß die kathodische Abscheidung mit immer geringerer Stromausbeute erfolgt. Alle diese Abscheidungen  $\alpha$ ,  $\alpha_{1W}$ ,  $\alpha_{2W}$  sind nicht pyrophor. Steigert man die Stromdichte, so erhält man mit  $1.0 \text{ Ampere/dm}^2$  (Versuch 3 a) eine sehr bröslige, jedoch schwach pyrophore Abscheidung, die nunmehr  $18.2\%$  Cer und  $40\%$  Eisen enthält. Mit weiter steigender Stromdichte werden die Abscheidungen immer oxydischer (Versuch 3 b) und kohlig (Versuch 3 c) und der Gesamtmetallgehalt nimmt ab, indem gleichzeitig der Cergehalt verschwindet (Versuch 3 c). Gleichzeitig verschwindet auch die bei einer Stromdichte von  $1 \text{ Ampere/dm}^2$  aufgetretene schwache Pyrophorität vollkommen.

Steigert man den Gehalt der Salze im Bad auf  $220 \text{ g}$  Ferrosulfat und  $50 \text{ g}$  Cerochlorid im Liter, also bei gleichbleibendem Verhältnis der beiden Salze, so erhält man eine pyrophore Abscheidung bei der niedrigsten Stromdichte (Versuch  $\beta$ ) mit  $78.1\%$  Fe und  $3.32\%$  Cer, trotzdem der Gehalt an Metallen ein verhältnismäßig geringer ist. Der Habitus der Abscheidungen ist in Fig. 14 wiedergegeben. Es zeigt sich hier wieder das bekannte Kugelphänomen. Jedoch schon nach einem Tag Verwendungsdauer erhält man auch dem Aussehen nach oxydische Abscheidungen, die nicht mehr pyrophor sind.

Desgleichen erhält man aus diesen Bädern von vornherein keine pyrophoren Abscheidungen bei Steigerung der Stromdichte: Versuche 4 a, b, c.

Diese Abscheidungen zeigen alle metallisches Gefüge (vgl. Fig. 15), enthalten ziemlich gleich viel Eisen, kein Cer und verhältnismäßig weniger kohlenstoffhaltige Einschüsse und Oxyde.

Pyrophore Abscheidungen, die cerhaltig sind, erhält man aus cerochloridreichen Bädern (siehe die Versuche  $\gamma$ ) bei niedrigen Stromdichten. Doch sind auch hier die Abscheidungen nach einem Tag Verwendungsdauer nicht mehr pyrophor und stark kohlig und oxydisch. Das Gefügebild der pyrophoren

Abscheidung 7, Fig. 16, erinnert an das Gefüge der pyrophoren cerhaltigen Abscheidung von Versuch A, wie es in Fig. 6 dargestellt ist.

### Zusammenfassend

kann man sagen, daß eine wesentliche Steigerung des Phänomens der Pyrophorität bei Ersatz von Magnesiumchlorid in glycerinhaltigen Ferosulfatbädern durch Cerchlorid nicht erzielt wird. In einzelnen Fällen wird eine größere Mitabscheidung von Cer in den kathodischen Abscheidungen erreicht. Die Gehalte an Ceritmetallen erreichen aber keinesfalls solche Werte, wie sie den technischen pyrophoren Cerlegierungen entsprechen.

Es dürfte sich also in solchen Fällen, wo es gelingt, cerhaltige pyrophore Kathodenprodukte zu erhalten, nicht um eine primäre Wirkung des Cers handeln. Ebenso wie bei den Abscheidungen aus cerchloridfreien, magnesiumchloridhaltigen Bädern handelt es sich um die Abscheidung von Eisen, das bei dem gegebenen Bedingungskomplex in pyrophorem Zustand abgeschieden wird. Das Cerchlorid im Bad wirkt sekundär ebenso wie bei den früheren Versuchen das Magnesiumchlorid, indem es auf die Abscheidungsform des Eisens als solche, beziehungsweise die Bildung geeigneter Metalloxyde und geeigneter Abbauprodukte des Glycerins an der Kathode einen bestimmenden Einfluß ausübt. Im allgemeinen scheint auf die Glycerinzersetzung *ceteris paribus* das Cerchlorid weit intensiver zu wirken als das Magnesiumchlorid im Bade.

Es ist demgemäß viel schwieriger, bei Anwesenheit von Cerchlorid im Bade den für die Abscheidung pyrophorer Kathodenprodukte geeigneten Bedingungskomplex aufzufinden und abzugrenzen, der hier noch viel beschränkter zu sein scheint. Im Sinne der beobachteten intensiveren Wirkung des Cerchlorids auf die Glycerinzersetzung im Bade, für welche man an eine sauerstoffübertragende Wirkung des Cerchlorids denken könnte, kann man im Einklang mit unseren Versuchen sagen, daß man im allgemeinen bei Verwendung von Cerchlorid statt Magnesiumchlorid im Bade mit dem Glycerin-gehalt der Badflüssigkeit herabgehen muß, um pyrophore

Abscheidungen zu erzielen. Zum gleichen Resultat kann man auch in geeigneten Bädern nach längerer Verwendungsdauer eines Bades kommen, nachdem eben die gerade nötige Glycerinmenge zersetzt wurde.

Natürlich ist es nicht ausgeschlossen und sogar wahrscheinlich, daß dort, wo in den kathodischen Abscheidungen Cer in größerem Gehalte vorhanden ist, dieses verstärkend auf die Intensität des Funkenphänomens wirkt infolge der den Ceritmetallen, beziehungsweise deren Legierungen eigentümlichen Fähigkeit des Funkens.

---

Fig. 1

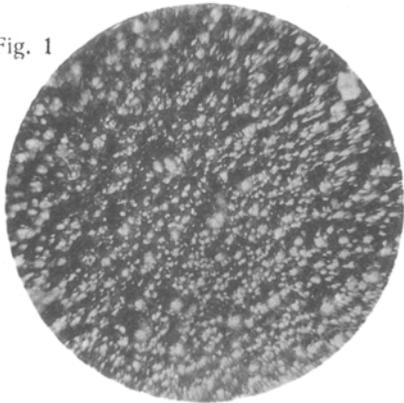


Fig. 2

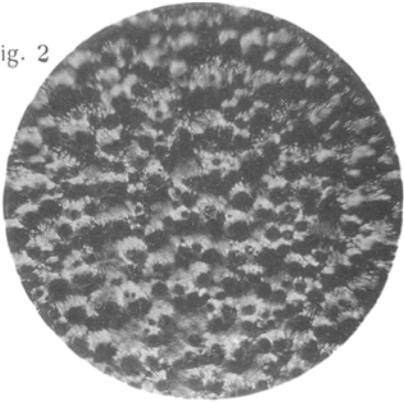


Fig. 3

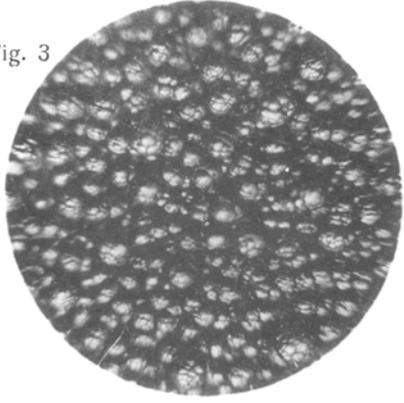


Fig. 4

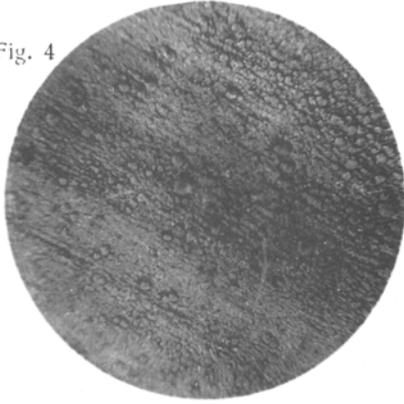


Fig. 5

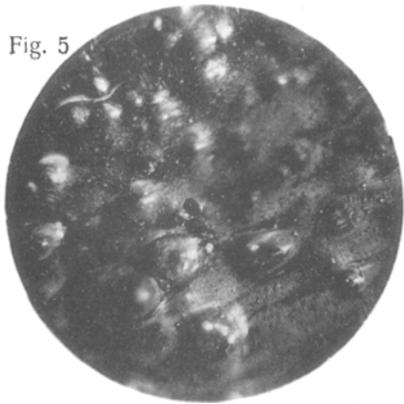
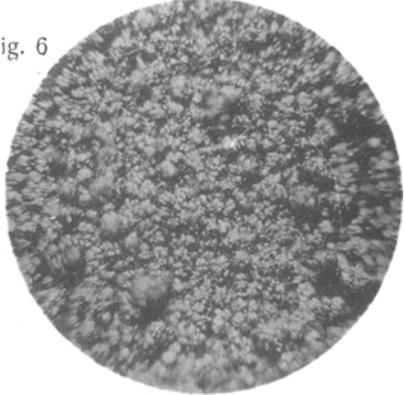


Fig. 6



Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien

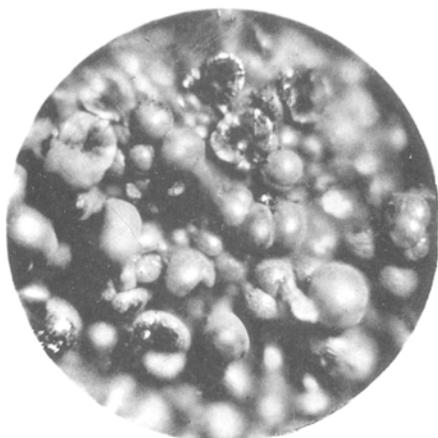


Fig. 7

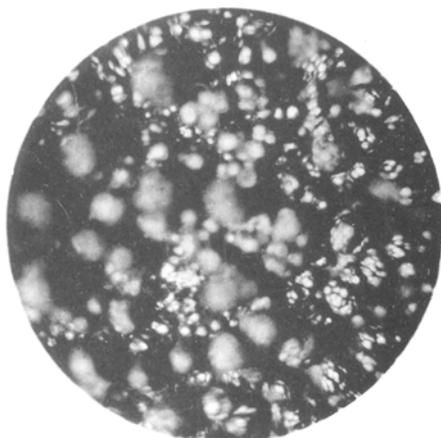


Fig. 8

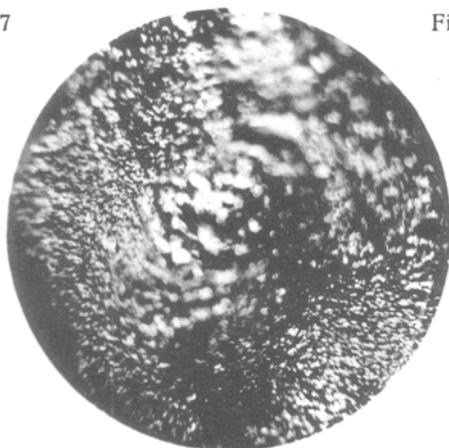


Fig. 9

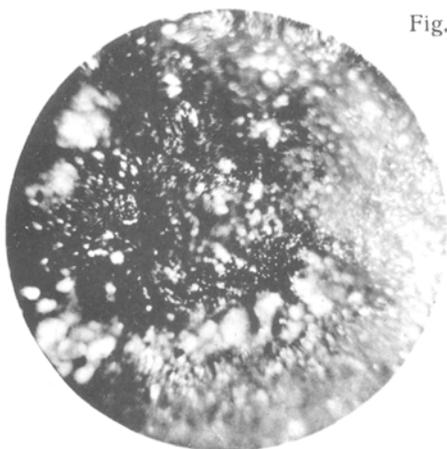


Fig. 10

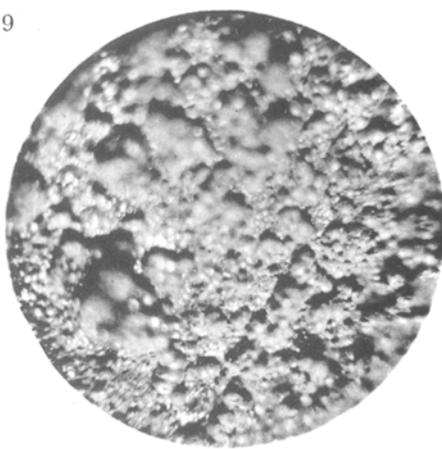


Fig. 11

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien

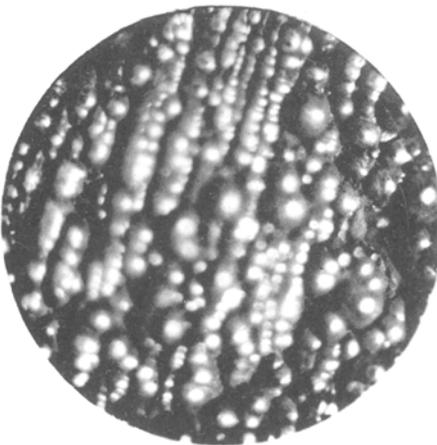


Fig. 12

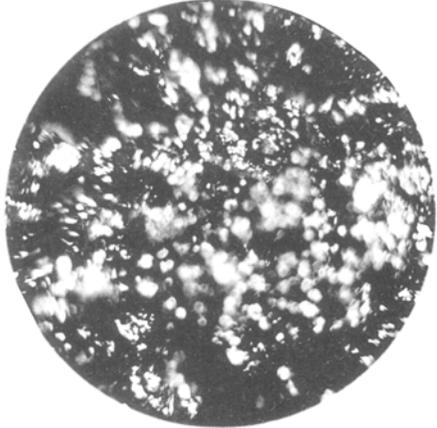


Fig. 13

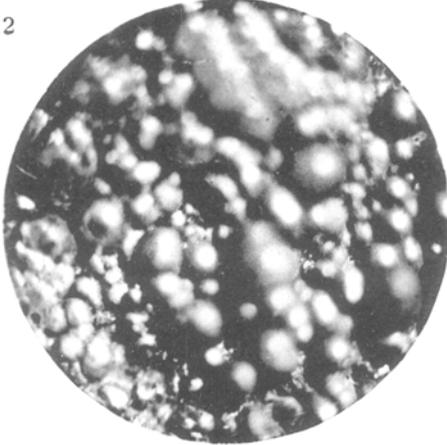


Fig. 14

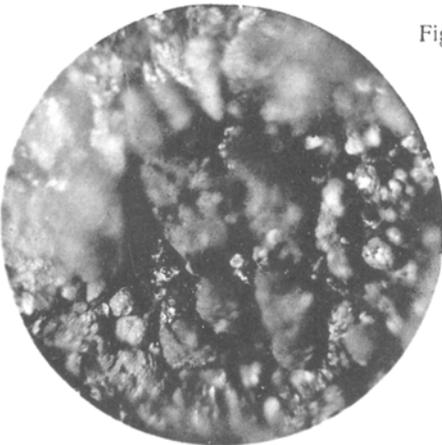


Fig. 15

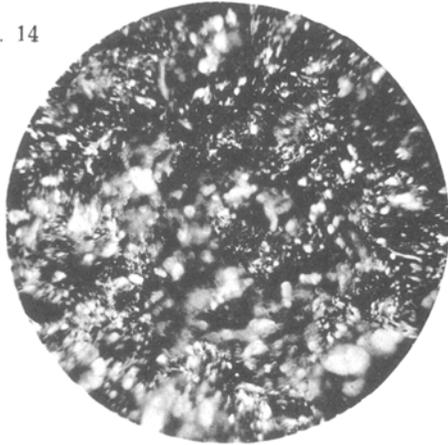


Fig. 16

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.