Die Struktur, die Rekristallisationsfähigkeit und die Festigkeitseigenschaften von Elektrolytkupfer.

Von

O. FAUST.

Mit 3 Tafeln.

Elektrolytische Metallniederschläge sind bisher kaum auf ihre Eigenschaften hin untersucht worden. Der Hauptgrund hierfür ist wohl darin zu suchen, daß die elektrolytisch in technischen Betrieben hergestellten Metalle nicht als solche Verwendung finden, sondern immer ungeschmolzen oder sehr stark bearbeitet in den Verkehr gelangen und dann ihren ursprünglichen Charakter nicht mehr besitzen. Andererseits erfordert es längere Zeit und einige Sorgfalt, selber im kleinen gute Stücke von Elektrolytkupfer zu erzeugen, an denen man die Eigenschaften desselben studieren könnte. In der Literatur finden sich Angaben über diesen Gegenstand nur äußerst spärlich. BERGMANN¹ hat elektrolytisch Kupferscheiben hergestellt und die elektrische Leitfähigkeit seines Materiales mit Hilfe der Induktionswaage gemessen. Er fand bei vier verschiedenen Proben eine geringere Leitfähigkeit, als bei gewöhnlichem Kupfer, nämlich:

	1	2	3	4
Leitfähigkeit:	53.45	52.95	50.96	50.38

Nach einstündigem Erhitzen auf 300° war das Leitvermögen um 3.7—4.9 % gestiegen:

	1	2	3	4
Leitf. nach dem Erhitzen:	55.45	54.63	53.88	52.87

Hiermit war die Leitfähigkeit seiner anderen aus gewöhnlichem Kupfer hergestellten Proben wieder erreicht. Über das Aussehen des Elektrolytkupfers sagt BERGMANN: „Es war mit zahlreichen kleinen Kriställchen bedeckt, die anscheinend parallel zur Stromrichtung aufgewachsen waren und daher im reflektierten Lichte einen orientierten atlasartigen Schimmer zeigten.“

¹ *Wied. Ann.* **36** (1889), 790.

Ferner gibt GEWECKE¹ an, daß die Kristalle im Elektrolytkupfer einander parallel laufen.²

Ich habe es nun unternommen, eine größere Anzahl von elektrolytischen Kupferstücken herzustellen und eingehender auf ihre Struktur und ihre mechanischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Der Einfluß der Temperatur wurde hierbei nicht in den Bereich der Betrachtung gezogen, sondern es wurde immer bei 18—20° elektrolysiert. Das Elektrodenmaterial wurde mehrfach gewechselt, um festzustellen, ob ein Einfluß desselben auf die Struktur des ausgeschiedenen Kupfers vorhanden ist. Es wurden verwendet Elektroden aus: 1. Eisen, 2. sogen. verbranntem Eisen, das also in der Hauptsache aus grobkristallinischem Cementit besteht, 3. Wismut, und zwar eine Kristallfläche eines großen Wismutkristalles, 4. Antimon, ebenfalls eine Kristallfläche eines großen Kristalles, 5. Holzkohle, 6. Kohle für Bogenlampen.

1. Die Struktur des Elektrolytkupfers.

Es schien zunächst nicht ausgeschlossen, daß die an der Kathode ausgeschiedenen Kupfermoleküle sich der Struktur des jeweiligen Elektrodenmaterials anschmiegen würden, es zeigte sich jedoch bei allen Versuchen, daß eine solche Anlehnung durchaus nicht stattfindet. Man kann das leicht feststellen, indem man durch die ganze Kathode mit anhaftendem Elektrolytkupfer einen Querschnitt macht, diesen anpoliert und dann ätzt. Man sieht dann ohne weiteres, daß zwischen den Kristalliten des Kathodenmaterials und denen des daran ausgeschiedenen Kupfers durchaus kein Zusammenhang besteht; die Kristallite des Elektrodenmaterials werden in keiner Weise etwa fortgesetzt durch die des ausgeschiedenen Kupfers, sondern es besteht eine scharfe Grenze, auch in den Fällen, wo die Kathode selber aus Kupfer bestand, also sicher demselben Kristallsystem angehörte, wie das an ihr ausgeschiedene Metall.

Ein deutlicher Einfluß der Stromdichte und der Kupferkonzentration in der Lösung auf die Korngröße der Kristallite ist festzustellen, doch sind leider quantitative Versuche hierüber nicht leicht anzustellen, da es schwierig ist, die Verhältnisse längere Zeit hindurch konstant und vergleichbar zu halten. Bei größerer Stromdichte tritt eine stärkere Verarmung an Kupfer an der Kathode

¹ Dissertation, Darmstadt 1909.

² Vgl. auch MERTENS-HEYX, Handbuch, II. Teil. Metallographie 1912.

ein und man müßte schon entsprechend stärker rühren, um diese Konzentrationsänderung wieder auszugleichen und es bliebe schließlich doch zweifelhaft, ob eine größere Rührgeschwindigkeit wirklich imstande wäre, direkt an der Elektrode, an der Stelle, wo die Ausscheidung stattfindet, die Konzentration hinreichend auszugleichen. Qualitativ läßt sich jedoch sagen, daß die Kristallite des ausgeschiedenen Kupfers um so kleiner sind, je geringer die Kupferkonzentration und je größer die Stromdichte ist. Während für den Einfluß, den die Konzentration auf die Kristallitgröße ausübt, eine genügende Erklärung zurzeit noch aussteht, läßt sich der Einfluß der Stromdichte zwanglos dadurch deuten, daß bei Anwendung der doppelten Stromdichte auch doppelt soviel Kupfermoleküle pro Quadratcentimeter in derselben Zeit abgeschieden werden und daher die Möglichkeit der Kernbildung erheblich größer geworden ist. In der Technik der elektrolytischen Kupfergewinnung ist es hinreichend bekannt, daß man abgesehen von einigen Kunstgriffen mit kleinen Stromdichten und konzentrierten Lösungen arbeiten muß, um schöne zusammenhängende Niederschläge zu erhalten. Diese Niederschläge sind immer verhältnismäßig grobkristallinisch; sie sind duktil, während die mit hoher Stromdichte erhaltenen Niederschläge sehr hart und brüchig sind und unter dem Mikroskop häufig Löcher und Einschlüsse zeigen. Auch makroskopisch unterscheiden sich die Niederschläge stark; die mit kleiner Stromdichte hergestellten sind bedeutend gleichmäßiger und besitzen eine glattere Oberfläche als die mit hoher Stromdichte gefällt.

In den Mikrophotogrammen 1 a, 2, 3 a, 3 b (Taf. II) und 4 (Taf. III) sind Bilder von elektrolytischem Kupfer wiedergegeben, die das oben Gesagte illustrieren sollen. Die Bilder zeigen Schnitte parallel zur Stromrichtung und sind so angeordnet, daß immer die untere Kante der Figur die Seite ist, mit der das Kupfer an der Kathode festgesessen hat. Fig. 1 a (Taf. II) zeigt die 42fache Vergrößerung eines Kupferstückes, das aus einer Lösung von 200 g Kupfersulfat im Liter mit einer Stromdichte von 0.01 Amp./qcm abgeschieden wurde. Die Figur zeigt deutlich, wie die Kristallite ziemlich parallel zur Stromrichtung aufgewachsen sind und es zeigt auch, daß zu Beginn der Elektrolyse sich zunächst eine große Anzahl von kleinen Kristallen bildet (s. den unteren Teil der Fig. 1, Taf. II); die meisten dieser kleinen Kristallite hören jedoch bald auf zu wachsen und nach und nach wachsen nur noch eine gegen den Beginn der Elektrolyse verhältnismäßig geringe Zahl von Kristalliten und diese wachsen solange, wie

man die Elektrolyse ohne Unterbrechung fortsetzt; sie können leicht eine Länge von 1 cm erreichen. Bei makroskopischer Betrachtung eines solchen Kupferstückes nach dem Anätzen sieht man deutlich die Kristallite balkenartig das ganze Kupferstück durchsetzen. Die Erscheinung, daß sich direkt an der Elektrode zuerst gleich nach Beginn der Elektrolyse eine große Anzahl sehr kleiner Kristallite bildet, wurde stets beobachtet, ganz unabhängig davon, welches Material als Elektrode benutzt wurde. Die Fig. 2 (Taf. II) zeigt ein Kupferstück in 180 facher Vergrößerung, das mit der dreifachen Stromstärke (0.03 Amp. pro Quadratcentimeter) aus einer halb so konzentrierten Lösung (100 g Kupfersulfat im Liter) niedergeschlagen wurde. Man sieht, daß die Kristallite ganz erheblich viel kleiner sind, als im vorbergehenden Fall Fig. 1 (Taf. II). Auch zeigen sich eigentümliche Trennungslinien im Kupfer (in der Fig. 2, Taf. II, ungefähr in der Mitte liegend), die vermutlich daher rühren, daß infolge von Konzentrationsverschiedenheiten an verschiedenen Stellen der Kathodenoberfläche das Kupfer an einzelnen Punkten stärker gewachsen ist, wegen der besseren Leitfähigkeit der konzentrierteren Lösung. Daher rührt vermutlich auch die schon von KOHLRAUSCH¹ beobachtete „dendritenartige“ Struktur von elektrolytischem Kupfer, das vermutlich mit hoher Stromdichte schwammartig an der Kathode abgeschieden wurde, „in Fäden, die bisweilen unter 0.01 mm dick, beim Unterbrechen des Stromes schlaff herabsinken, sich aber beim wiedererfolgenden Stromschluß momentan wieder auseinanderspreizen“. Solche schwammigen Niederschläge erhält man bei Anwendung hoher Stromdichten. Die in Fig. 2 (Taf. II) bemerkbaren Trennungslinien sind natürlich auch ein Grund für die beobachtete Brüchigkeit des Materiales. Die Fig. 3a (Taf. II) zeigt die 72 fache Vergrößerung eines ebenfalls mit 0.03 Amp. pro Quadratcentimeter aus einer doppelt so konzentrierten Lösung wie bei Fig. 2 (Taf. II) (also 200 g Kupfersulfat im Liter) abgeschiedenen Kupferstückes. Auch hier zeigt sich noch eine solche Trennungslinie wie bei Fig. 2 (Taf. II). Fig. 3b (Taf. II) zeigt dasselbe Kupferstück in 180 facher Vergrößerung und durch einen Vergleich mit Fig. 2 (Taf. II) wird hier der Einfluß der Konzentration auf die Struktur, insbesondere die Größe der Kristallite, verdeutlicht. Fig. 4 (Taf. II) zeigt in 180 facher Vergrößerung ein aus gleicher Lösung wie Fig. 3 (Taf. II) (200 g Kupfersulfat im Liter) mit einer Stromdichte von 0.4 Amp. pro Quadratcentimeter

¹ *Wied. Ann.* 26 (1885), 212.

niedergeschlagenes Kupferstück. Die Stromdichte betrug hier also mehr als das 13fache gegenüber dem soeben besprochenen Versuch, und dementsprechend sind die Kristallite so klein, daß sie selbst bei 180facher Vergrößerung schwer als solche erkennbar sind. Die subjektive Betrachtung am Mikroskop, bei der der Beobachter Beleuchtung und Einstellung nach Belieben variieren kann, erwiesen jedoch deutlich, besonders bei noch stärkerer Vergrößerung, daß es sich auch hier, wie in allen Fällen, um ein deutlich kristallinisches Gefüge handelt. Dieses Kupferstück zeigte vielfach Löcher und Einschlüsse und war außerordentlich brüchig.

2. Die Rekristallisation.

Die Rekristallisationsfähigkeit von Metallen, d. h. die Eigenschaft, nach dem Erhitzen ein gröber kristallinisches Gefüge zu zeigen, ist schon häufig festgestellt worden. TAMMANN¹ hat kürzlich die theoretische Deutung für diese Erscheinung gegeben, die auf eine Wirkung der Oberflächenkräfte zurückzuführen ist. Besonders auch die Tatsache, daß ein und dasselbe Metall je nach seinem feineren oder gröberen Gefüge eine niedrigere oder höhere Rekristallisationstemperatur besitzt, ist von TAMMANN in einfacher Weise gedeutet worden. Ich möchte im folgenden einige Photogramme wiedergeben (Fig. 5, Taf. III bis Fig. 12, Taf. IV), die die Rekristallisationserscheinung deutlich vor Augen führen. Die Photogramme sind alle mit 72facher Vergrößerung hergestellt. Fig. 5 (Taf. III) zeigt einen Schliff von geschmolzenem langsam abgekühltem Kupfer. Fig. 6 (Taf. III) zeigt Kupfer, das durch mechanischen einseitigen Druck sehr stark beansprucht war. Die Kristallite sind außerordentlich stark zerkleinert worden und die Elastizitätsgrenze dieses Kupfers ist stark erhöht gegen die des geschmolzenen Kupfers.² Fig. 7 (Taf. III) zeigt die Struktur des Kupfers, nachdem es 40 Minuten auf 650—700° erhitzt war. Man kann eine geringe, aber deutliche Vergrößerung der Kristallite feststellen. Fig. 8 (Taf. III) zeigt dasselbe Stück, nachdem es 20 Minuten auf 800° gehalten war, Fig. 9 (Taf. III) nach weiteren 30 Minuten auf 800°. Diese beiden Figuren zeigen keine sehr großen Unterschiede hinsichtlich ihrer Kristallitgröße, was nach der Theorie TAMMANNs durchaus verständlich erscheint, da eben beim ersten Erhitzen auf 800° die Re-

¹ TAMMANN, *Gött. Nachr.* 1912.

² FAUST und TAMMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 75 (1910), 108.

kristallisation soweit vorgeschritten war, wie es dieser Temperatur entsprach; ein nochmaliges Exponieren des Stückes auf dieselbe Temperatur kann alsdann keine Veränderung der Kristallitgröße mehr hervorrufen. Fig. 10 (Taf. III) zeigt dasselbe Stück, nachdem 10 Sekunden auf 900° gehalten war, Fig. 11 (Taf. IV) nach weiteren 80 Sekunden auf 900° . Die Kristallite sind wieder erheblich größer geworden gegenüber den in Fig. 8 (Taf. III) und Fig. 9 (Taf. III). Fig. 12 (Taf. IV) schließlich zeigt das Kupfer, nachdem es 20 Minuten auf 1050° erhitzt worden war. Ein längeres Erhitzen auf diese Temperatur ließ keine Änderung in der Kristallgröße mehr erkennen. Die Fig. 5 (Taf. III) bis Fig. 12 (Taf. IV) zeigen deutlich das Fortschreiten des Rekristallisationsgrades mit zunehmender Temperatur, wie es die Theorie TAMMANNs fordert. Wie jedoch die einzelnen kleinen Kristallite bei Erhitzen zu größeren sich vereinigen, läßt sich auf Grund dieser Figuren nicht entscheiden. Es ist auch nicht möglich, experimentell hierüber eine Entscheidung dadurch zu treffen, daß man ein feinkristallinisches angeätztes Kupferstück in Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre oder im Vakuum erhitzt und eine bestimmte Stelle mikroskopisch beobachtet. Die angeätzte Oberfläche ändert hierbei ihr Aussehen in keiner Weise, poliert man jedoch das Stück nach dem Erhitzen von neuem und ätzt dann wieder an, so sieht man, daß doch eine Rekristallisation stattgefunden hat und zwar je nach dem Grade der vorausgegangenen Erhitzung mehr oder weniger stark. Diese Erscheinung rührt daher, daß beim Ätzen die Metallfläche ein stufenartiges Relief bekommt, indem manche Kristallite stärker, manche weniger stark vom Ätzmittel angegriffen werden. Bei der durch Erhitzen im Innern des Stückes eintretenden Rekristallisation bleibt das Relief der Oberfläche erhalten und man kann nach nochmaligem Polieren und Ätzen nur feststellen, daß eine Rekristallisation stattgefunden hat. Eine Methode, die vielleicht einige Aussicht auf Erfolg bietet, wäre die, das Kupferstück bis zum Auftreten von Gleitlinien zu beanspruchen, die Richtung der Gleitlinien photographisch festzustellen, dann etwas rekristallisieren zu lassen, wieder nach dem Polieren bis zum Auftreten von Gleitlinien zu beanspruchen und alsdann vielleicht aus der Richtung der Gleitlinien festzustellen, welche Kristallite sich vereinigt haben.

Nach TAMMANNs Ausführungen ist durchaus zu erwarten, daß auch im Elektrolytkupfer eine Rekristallisation stattfindet; da die Kristallite bisweilen sehr klein sind, wie Fig. 4 (Taf. III) zeigt, kann

dementsprechend die Rekristallisationstemperatur bisweilen sehr tief liegen, wie es bei den im Eingang erwähnten Versuchen von BERGMANN der Fall gewesen zu sein scheint. Bei den hier neu beschriebenen Versuchen konnte auch stets eine Rekristallisation beobachtet werden. Fig. 1 b (Taf. II) zeigt in 72 facher Vergrößerung das in Fig. 1 a (Taf. II) abgebildete Elektrolytkupfer, nachdem es 1 Stunde auf 1000° erhitzt war. Die Kristallite haben ungefähr dieselbe Größe erreicht, wie die in Fig. 12 (Taf. IV) dargestellten. Fig. 3 c (Taf. II) zeigt in 180 facher Vergrößerung das in Fig. 3 b (Taf. II) abgebildete Elektrolytkupfer, nachdem es einige Minuten auf 700° erhitzt war. Die Struktur hat sich auch hier ganz erstaunlich gegenüber der in Fig. 3 b (Taf. II) verändert und ist kaum wiederzuerkennen, jede Richtung der Kristallite scheint verschwunden. Im folgenden wird gezeigt werden, daß auch nach eingetretener Rekristallisation die Lage der Kristallite im Elektrolytkupfer noch eine orientierte ist.

3. Die untere Elastizitätsgrenze des Elektrolytkupfers in verschiedenen Richtungen.

Es ist bisher außer beim Wismut und Antimon noch bei keinem Metall möglich gewesen, die vektoriellen Eigenschaften der Kristallite in ihrer Abhängigkeit von der Richtung im Kristall zu untersuchen, da man nicht über Kristallite von genügender Größe verfügte. Da jedoch die Kristallite in elektrolytisch hergestellten Metallen so durchgehend gleichmäßig orientiert sind, scheint es durchaus möglich, solches Material zum Studium der vektoriellen Eigenschaften der Metalkristallite zu benutzen, indem man bloß an Stelle eines einzelnen Kristallindividuums ein Konglomerat von vielen aber gleich gerichteten Kristalliten untersucht. Die elektrolytisch niedergeschlagenen Metalle stellen demgemäß ein wertvolles Material dar zum Studium von allerlei Eigenschaften der Metalle, die von der Richtung im Kristallit abhängig sind und die wir als vektorielle zu bezeichnen gewohnt sind.

Im folgenden ist die Eigenschaft der Elektrolytmetalle, aus orientierten Kristalliten zu bestehen, dazu benutzt, um die untere Elastizitätsgrenze des Kupfers in zwei zueinander senkrechten Richtungen zu untersuchen. Dies Verfahren, an Stelle eines Kristalles zur Untersuchung der Elastizitätsgrenze ein Bündel gleichgerichteter Kristallite zu benutzen, ist gerade beim Kupfer deshalb einwandfrei,

weil sich feststellen ließ,¹ daß bei diesem Metall beim Überschreiten der Elastizitätsgrenze nicht die einzelnen Kristallite gegeneinander verschoben werden, sondern beim Kupfer tritt, bei der ersten bleibenden Deformation, unter Bildung von Gleitflächen in den Kristalliten selber eine Verschiebung einzelner Teile ein und desselben Kristalliten gegeneinander ein, während Schiebungen an den Grenzen zweier Kristallite zunächst nicht auftreten.

Zur Bestimmung der unteren Elastizitätsgrenze wurde die von FAUST und TAMMANN² benutzte Methode verwendet. Die Versuche wurden ganz in gleicher Weise, wie früher, ausgeführt, so daß eine genauere Beschreibung hier nicht mehr nötig ist. Es wurde die untere Elastizitätsgrenze in der Richtung des Wachstums der Kristallite, d. h. in der Richtung der besten elektrischen Leitfähigkeit, und in der dazu senkrechten Richtung bestimmt. Es wurden drei verschiedene Bestimmungen ausgeführt, und es ergab sich übereinstimmend, daß die untere Elastizitätsgrenze in Richtung des Wachstums der Kristallite, also in Richtung des besten Leitvermögens, ein wenig niedriger ist, als senkrecht dazu. Es wurde gefunden an dem in Fig. 1 (Taf. II) abgebildeten Kupfer die untere Elastizitätsgrenze von 667 kg pro Quadratcentimeter und senkrecht dazu 680 kg pro Quadratcentimeter. Die Bestimmung ist auf 3—5 kg genau ausgeführt, die Unterschiede, wenngleich nicht sehr erheblich, liegen doch jedenfalls außerhalb der Fehlergrenzen. Die untere Elastizitätsgrenze des geschmolzenen und langsam abgekühlten Kupfers war früher zu 205 kg pro Quadratcentimeter gefunden, also sehr viel niedriger, als die des hier untersuchten Elektrolytkupfers. Über die Gründe hierfür kann man verschiedener Meinung sein. Man kann einerseits annehmen, daß das geschmolzene Kupfer durch Gegenwart geringer Mengen in ihm gelösten Kupferoxyduls weicher geworden ist, andererseits könnte man denken, daß das Elektrolytkupfer etwas Wasserstoff enthält, der ihm eine größere Härte verleiht, wie das z. B. beim Eisen der Fall ist. Nun kann man kaum merkliche Mengen von Wasserstoff im Elektrolytkupfer erwarten, da die Abscheidungsspannung, die etwa 0.5 Volt betrug, zu niedrig ist, um Wasserstoffionen zur Entladung bringen zu können. Ferner ist die Löslichkeit von Wasserstoff in Kupfer viel geringer, als in Eisen und Nickel,³ sie beträgt bei 800° nur noch 0.6 mg Wasserstoff

¹ FAUST und TAMMANN, l. c. S. 110 u. 111.

² l. c. S. 109.

³ SIEVERTS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 45 (1912), 225.

in 100 g Kupfer, also 0.006 ‰, und nimmt außerdem mit sinkender Temperatur noch stark ab. Wenn man dies Elektrolytkupfer 1 Stunde im Vakuum der Gaedepumpe auf 1000° erhitzte, so zeigte es die in Fig. 1 b (Taf. II) wiedergegebene Struktur und hatte die untere Elastizitätsgrenze von 205 kg pro Quadratzentimeter, also die früher beim geschmolzenen Kupfer gefundene. Die Struktur ist der in Fig. 12 (Taf. IV) am geschmolzenen nach der Bearbeitung rekristallisiertem Kupfer sich zeigenden sehr ähnlich geworden. Dieses Kupfer enthielt, wie aus seiner Vorbehandlung folgt, weder Oxydul noch Wasserstoff. Andererseits enthielt das geschmolzene und durch einseitigen Druck verfestigte Kupfer sicherlich keinen Wasserstoff. Die Verfestigung muß daher eine andere Ursache haben. Bei dem geschmolzenen Kupfer war beobachtet, daß parallel mit zunehmender Verfestigung eine Abnahme der Kristallitgröße ging. Auch das Elektrolytkupfer hat kleinere Kristallite, als das geschmolzene Kupfer und auch die Kristallite des Elektrolytkupfers werden durch Glühen größer, während dabei seine untere Elastizitätsgrenze erniedrigt wird. Ob aber das kleinere Korn, (das Elektrolytkupfer hat ein viel kleineres Korn als das rekristallisierte oder geschmolzene Kupfer), hinreicht die höhere untere Elastizitätsgrenze des Elektrolytkupfers im Vergleich zu der des rekristallisierten Kupfers zu erklären, muß dahingestellt bleiben. Im folgenden wird gezeigt werden, daß im Elektrolytkupfer häufig starke Spannungen auftreten, welche die untere Elastizitätsgrenze des geschmolzenen Kupfers sogar überschreiten können, wodurch die Verfestigung des Elektrolytkupfers verständlich wird.

Charakteristisch ist die Art, in welcher beim Elektrolytkupfer bei Druckbeanspruchung parallel zur Stromrichtung die Gleitlinien auftreten. Dies ist in Fig. 12 (Taf. IV) in 72facher Vergrößerung gezeigt. Die ersten Gleitlinien treten fast ausschließlich in einer Richtung auf, die nicht ganz senkrecht zur Druckrichtung und Wachsrichtung des Kristalles liegt, sondern ein wenig zur Senkrechten geneigt. Die Gleitlinien durchqueren nicht nur einen Kristall, sondern sie setzen sich im nebenliegenden Kristalliten mit etwas veränderter Richtung fort und lassen sich fast immer über das ganze Kupferstück hin verfolgen. Es scheint zwei verschiedene gleichwertige Richtungen von am leichtesten auftretenden Gleitlinien zu geben, sie treten zuweilen beide in ein und demselben Kristalliten auf. Die Winkel, in denen sie zur Druckrichtung geneigt sind, ergänzen sich zu zwei Rechten, d. h. sie liegen symmetrisch zur Druckrichtung, und der Winkel, den sie miteinander bilden, wird von der

Richtung halbiert, in der der Kristallit gewachsen ist. Diese Verhältnisse zeigen sich in Fig. 13 (Taf. IV) sehr deutlich. Verschiedenartig ist das Bild, welches auftritt, wenn man die Druckversuche senkrecht zur Wachsrichtung der Kristallite ausführt. Hier kommt es darauf an, ob man die Fläche beobachtet, die bei der Elektrolyse direkt an der Kathode gegessen hat, oder die der Kathode abgewendete Fläche. Fig. 14 (Taf. IV) zeigt in 72facher Vergrößerung das Aussehen der Fläche, die an der Kathode festgegessen hatte, nach Druckbeanspruchung über die untere Elastizitätsgrenze hinaus. Man sieht, daß hier im wesentlichen die Kristallite herausgetreten sind, die, wie schon früher ausgeführt, an der der Kathode zugewandten Seite außerordentlich klein sind, nur bisweilen bemerkt man, besonders bei stärkerer Vergrößerung, einzelne Gleitlinien in einzelnen Kristalliten. Bei der Untersuchung der unteren Elastizitätsgrenze wurden diese Flächen soweit abgeschliffen, daß das zu untersuchende Stück durchweg aus Kristalliten von annähernd gleicher Größe bestand.

Ganz anders ist das Bild, das sich darbietet, wenn man die der Kathode abgewandte Seite beobachtet, an der also das Kupfer zuletzt abgeschieden ist. Hier ist der Querschnitt der Kristallite, wie man schon von Fig. 1 a (Taf. II) ableiten kann, erheblich größer, als direkt an der Kathode. Hier treten bei Beanspruchungen über die untere Elastizitätsgrenze hinaus Gleitlinien auf und zwar, wie es scheint, vorzugsweise in zwei Richtungen, die miteinander einen Winkel von $60-70^\circ$ bilden. Dies wird durch Fig. 15 (Taf. IV) illustriert. Eine solche Regelmäßigkeit der Gleitlinien wie in Fig. 13 (Taf. IV), ist allerdings nicht zu bemerken. Fig. 16 (Taf. IV) zeigt in einer Schnittfläche parallel zur Stromrichtung bzw. Wachsrichtung der Kristallite die Gleitlinien auf einem Stück Elektrolytkupfer, das $\frac{1}{2}$ Stunde auf 600° erhitzt war. Eine Rekristallisation ist bereits eingetreten. Die untere Elastizitätsgrenze wurde aus diesem Stück zu 460 kg pro Quadratzentimeter parallel zur Wachsrichtung der Kristallite bestimmt, senkrecht dazu zu 467 kg pro Quadratzentimeter. Der Unterschied in der Elastizitätsgrenze ist also trotz eingetretener Rekristallisation noch nicht ganz verschwunden und man sieht auch, daß dementsprechend die Gleitlinien in der Fig. 16 (Taf. IV) noch immer hauptsächlich in zwei Richtungen auftreten. Das Bild gewährt einen gewissen Einblick in den Vorgang der Rekristallisation in diesem Falle. Eine Drehung der Kristallite hat im allgemeinen nicht stattgefunden, dagegen sind die langen, bisher das ganze Stück

durchsetzenden Kristallite unterteilt, die Längsausdehnung ist kleiner geworden, während die Breitenausdehnung zugenommen hat, wie das unter der Wirkung einer Oberflächenkraft wohl eintreten könnte. Fig. 17 (Taf. IV) schließlich zeigt das Analoge wie Fig. 16 (Taf. IV), nur war das Stück 2 Minuten auf 1000° erhitzt und die Rekristallisation ist dementsprechend weiter vorgeschritten. Im Zusammenhang hiermit sei nochmals auf die Fig. 1 b (Taf. II) hingewiesen, das Elektrolytkupfer, bei 1000° im Vakuum rekristallisiert und dann abgeätzt, 72fach vergrößert, darstellt. Hier zeigt sich in auffälliger Weise die Bildung von Zwillingskristallen, wie man sie sonst auch bei stark bearbeiteten und dann rekristallisiertem Kupfer beobachtet, geschmolzenes Kupfer scheint sie nicht zu zeigen. Die Richtung dieser lamellenartigen Zwillingskristalle ist dieselbe, wie die der Gleitflächen in Fig. 16 und 17 (Taf. IV), bisweilen findet man auch in einem Kristalliten beide bevorzugte Richtungen vertreten. Die Bildung von Zwillingskristallen zeigt sich sehr häufig bei elektrolytischem Kupfer nach der Rekristallisation, ebenso auch bei bearbeitetem Kupfer nach der Rekristallisation, während sie bei geschmolzenem Kupfer nicht beobachtet wurde. Auch andere Versuche lassen erkennen, daß Elektrolytkupfer wohl vielleicht die Eigenschaften von mechanisch bearbeitetem Kupfer haben kann, indem vielleicht der Druck, unter dem das Metall unter dem Einfluß der elektrischen Kraft bei der Elektrolyse abgeschieden wird, eine einer mechanischen Bearbeitung analoge Wirkung haben kann. Diese Drucke sind nicht unerheblich, unter ihrem Einfluß werden oft dicke Kupferplatten bei der Elektrolyse stark verbogen. BONTY¹ und E. J. MILLS² haben auf einer durch Graphitstaub leitend gemachten Thermometerkugel eines Quecksilberthermometers Kupfer elektrolytisch niedergeschlagen. Bei der Elektrolyse stieg der Quecksilberfaden des Thermometers stark infolge des allseitigen Druckes, den das Elektrolytkupfer auf die Thermometerkugel ausübte. Nach Angaben von MILLS sind diese Drucke ganz erheblich, sie können beim Kupfer bis 109 Atmosphären, nach BONTY sogar bis 350 Atmosphären = 476 kg betragen. Diese Drucke überschreiten jedenfalls die früher beim geschmolzenen Kupfer gefundene untere Elastizitätsgrenze um mehr als das Doppelte und es scheint nicht ausgeschlossen, daß sie in ihrer Wirkung einer einfachen mechanischen Bearbeitung des Kupfers gleichkommen.

¹ BONTY, *Compt. rend.* 88 (1879), 714—716.

² E. J. MILLS, *Proc. Roy. Soc.* 26 (1877), 504.

1. Es wurde an Hand von Mikrophotogrammen die orientierte Richtung der Kristallite im Elektrolytkupfer erwiesen und der Einfluß von Stromdichte und Konzentration der Kupferlösung auf die Struktur des elektrolytisch abgeschiedenen Kupfers bei Zimmertemperatur untersucht.

2. Es wurde die Erscheinung der Rekristallisation an stark bearbeitetem Kupfer an Photographien gezeigt, die eine weitere experimentelle Bestätigung der TAMMANNschen Theorie der Rekristallisation erbringen. Des weiteren wurde das Auftreten der Rekristallisation am Elektrolytkupfer erwiesen und mit Hilfe der Gleitlinien ein Einblick in den Mechanismus der Rekristallisation gewonnen. Es macht sich unter dem Einfluß der Oberflächenspannung das Bestreben bemerkbar, lange Kristallite in kürzere von größerer Breitenausdehnung zu überführen.

3. Die weitgehende Orientierung der Kristallite im Elektrolytmetall läßt sich benutzen, um vektorielle Eigenschaften der Kristallite zu untersuchen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, August 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 1912.

Fig. 1a. 42 $\times$ Vergröß.
Elektrolytkupfer mit 0,01 Amp./qcm abge-
schieden. Wachrichtung der Kristallite von
unten nach oben. 200 g Kupfersulfat im Liter.

Fig. 1b. 72 $\times$ Vergröß.
Dasselbe Elektrolytkupfer, wie in 1a, eine Stunde im Hochvakuum auf
1000° erhitzt.

Fig. 2. 180 $\times$ Vergröß.
Elektrolytkupfer mit 0,03 Amp. qcm abgeschieden. Strom-
richtung von unten nach oben. 100 g Kupfersulfat im Liter.

Fig. 3a. 72 $\times$ Vergröß.
Elektrolytkupfer mit 0,03 Amp. qcm abgeschieden. Strom-
richtung von unten nach oben. 200 g Kupfersulfat im Liter.

Fig. 3b. 180 $\times$ Vergröß.
Dasselbe wie in 3a und 3b, einige
Minuten auf 700° erhitzt.

Fig. 3c. 180 $\times$ Vergröß.
Dasselbe Kupfer wie in 3a und 3b, einige
Minuten auf 700° erhitzt, zeigt Rekristallisation.

Fig. 4. 180 $\times$ Vergröß.
Elektrolytkupfer mit 0,4 Amp./cm abgeschieden. Stromrichtung von unten nach oben. 200 g Kupfersulfat im Liter.

Fig. 5. 72 $\times$ Vergröß.
Kupfer geschmolzen, langsam abgekühlt.

Fig. 6. 72 $\times$ Vergröß.
Kupfer geschmolzen, durch hohen einseitigen Druck stark verfestigt.

Fig. 7. 72 $\times$ Vergröß.
Durch einseitigen Druck stark verfestigtes geschmolzenes Kupfer, 40 Minuten auf 650–700° erhitzt, zeigt beginnende Rekristallisation.

Fig. 8. 72 $\times$ Vergröß.
Dasselbe Kupfer wie in 7, jedoch 20 Minuten auf 800° erhitzt, zeigt stärkere Rekristallisation.

Fig. 9. 72 $\times$ Vergröß.
Dasselbe Kupfer, wie in 8, weitere 30 Minuten auf 800° erhitzt, zeigt keine weitere Rekristallisation.

Fig. 10. 72 $\times$ Vergröß.
Dasselbe Kupfer, wie in den Bildern 6 bis 9, zehn Sekunden auf 900° erhitzt, zeigt weiter fortgeschrittene Rekristallisation.

Fig. 11. 72 $\times$ Vergröß.
Dasselbe Kupfer, wie in 10, weitere 80 Sekunden auf 900° erhitzt, zeigt keinen weiteren Fortschritt der Rekristallisation.

Fig. 12. 72 $\times$ Vergröß.
Dasselbe Kupfer, wie in 6, 20 Minuten auf 1050° erhitzt, zeigt weiteren Fortschritt der Rekristallisation. Weiteres Erhitzen auf 1050° bewirkte keine Vergrößerung der Kristallite mehr.

Fig. 13. 72 $\times$ Vergröß.
Gleitflächen, durch einseitigen Druck parallel zur Stromrichtung auf poliertem Elektrolytkupfer (hergestellt wie 1), erzeugt. Wachsrichtung der Kristallite von unten nach oben.

Fig. 14. 72 $\times$ Vergröß.
Elektrolytkupfer (hergestellt wie 1) nach dem Polieren einseitig durch Druck beansprucht, senkrecht zur Wachrichtung. Das Bild zeigt die Seite, die bei der Elektrolyse an der Kathode angehaftet hatte.

Fig. 15. 72 $\times$ Vergröß.
Wie in 14. Das Bild zeigt die Seite, die bei der Elektrolyse der Kathode nicht angehaftet hatte.

Fig. 16. 72 $\times$ Vergröß.
Elektrolytkupfer (hergestellt wie in 1) 1½ Stunde auf 600° erhitzt und dann nach dem Polieren durch Druck parallel zur Stromrichtung über die untere Elektrizitätsgrenze hinaus beansprucht, zeigt die eingetretene Rekristallisation und Gleitlinien. Stromrichtung von unten nach oben.

Fig. 17. 72 $\times$ Vergröß.
Elektrolytkupfer (hergestellt wie 1), zwei Minuten auf 1000° erhitzt und nach darauffolgendem Polieren durch Druck, parallel zur Stromrichtung über die untere Elastizitätsgrenze hinaus beansprucht, zeigt die eingetretene starke Rekristallisation, und die Richtung der Gleitlinien, die immer noch dieselbe ist, wie in 13, beim nicht geglihten Elektrolytkupfer.