

Die Struktur von Kupferniederschlägen aus der technischen Galvanoplastik.

VON A. SIEVERTS UND W. WIPPELMANN †.

Mit 5 Tafeln.

Der Vormittag, an dem ich die Niederschrift dieser Abhandlung beendete, brachte mir die Nachricht, daß mein lieber Mitarbeiter Dr. WILLY WIPPELMANN am 12. August im Westen gefallen sei. Als im Spätsommer 1914 seine Meldung als Kriegsfreiwilliger ohne Erfolg blieb, nahm er im Laboratorium die Untersuchung elektrolytischer Metallniederschläge wieder auf, der auch seine Dissertation gegolten hatte. Neben den hier veröffentlichten Beobachtungen beschäftigte ihn das Gefüge des Elektrolytnickels, bis er im November eingezogen wurde. Ende Juli dieses Jahres hat er noch die Mitteilung erhalten und sich darüber gefreut, daß die zweite Abhandlung über das Kupfer nahezu druckfertig sei.

Einleitung.

Vor kurzem haben wir eine Untersuchung über die Struktur des elektrolytisch abgeschiedenen Kupfers veröffentlicht.¹ Die darin gewählten Versuchsbedingungen kamen zwar denen der technischen Galvanoplastik in vielen Fällen nahe, doch waren die Verhältnisse absichtlich so gewählt, daß alle zufälligen Unregelmäßigkeiten möglichst ausgeschlossen wurden; als Matrizen kamen nur geschliffene ebene Flächen zur Verwendung, und die Bäder wurden viel stärker gerührt, als es in der Technik gebräuchlich oder möglich ist. Um die Struktur technischer Kupferniederschläge kennen zu lernen, haben wir die Langbein-Pfanhauser-Werke (L. P. W.) in Leipzig-Sellerhausen und die Württembergische Metallwarenfabrik (W. M. F.) in Geislingen-Steige um Überlassung geeigneter Proben gebeten. Durch das dankenswerte Entgegenkommen beider Firmen gelangten wir in den Besitz einer Reihe von technisch vollkommenen

¹ *Z. anorg. Chem.* **91** (1915), 1 und W. WIPPELMANN, Die Struktur elektrolytisch erzeugter Kupferniederschläge, Dissertation, Leipzig (Weida i. Th.) 1914.

Niederschlägen aus der gewöhnlichen und aus der Schnellgalvanoplastik. Auch zwei Erzeugnisse des Elmore-Verfahrens konnten wir untersuchen; das eine verdanken wir der gütigen Vermittlung des Hrn. Prof. FRITZ FÖRSTER in Dresden. Endlich haben wir ein in der Sammlung des Laboratoriums befindliches Blech von Mansfelder Elektrolytkupfer geprüft. Zwar gehört dieses Beispiel streng genommen nicht hierher, aber man pflegt alle aus sauren Kupferbädern gefällten Kupferniederschläge, auch wenn sie fest auf der Unterlage haften sollen, dem Arbeitsgebiet der Galvanoplastik zuzurechnen (Überzug- oder Kerngalvanoplastik im Unterschied von der gewöhnlichen Hohlgalvanoplastik). Die Verkupferung aus cyanalkalischem Bade dagegen wird regelmäßig zu den galvanostegischen Verfahren gezählt. Wenn diese Einteilung auch den Begriffen der Galvanostegie und Galvanoplastik nicht entspricht, so ist sie doch in der chemischen Eigenart der verschiedenen Verfahren wohl begründet.

I. Die mikroskopische Untersuchung der Niederschläge.

Verfahren:

Das beim Schleifen benutzte Verfahren ist früher¹ beschrieben worden. Als Ätzmittel wurde in der Regel die von HEYN vorgeschlagene Auflösung von 1 Teil Kupferammonchlorid in 12 Teilen Wasser benutzt, der soviel Ammoniak hinzugefügt wird, daß der entstehende Niederschlag sich wieder löst.² Die Schiffe werden mit ammoniakhaltigem Wasser und mit Alkohol gewaschen. Nach diesem Verfahren läßt sich sicherer arbeiten als mit Salpetersäure. Unbedingt vorzuziehen ist das HEYNSche Ätzmittel, wenn das Schichtengefüge des Elmorekupfers sichtbar gemacht werden soll. Die Salpetersäure ist für die Feststellung so feiner Unterschiede ungeeignet, vielleicht, weil sie beim Ätzen zugleich Gasentwicklung hervorruft.

Während in der früheren Arbeit fast sämtliche Niederschläge bei 200facher (im Drucke 125facher) Vergrößerung untersucht wurden, haben wir jetzt, je nach dem Gegenstand, die Vergrößerungen 7.4, 22, 100 und 200 angewendet.³ Bei den dicken, z. T. sehr grobkristallinen Niederschlägen ist eine zu starke Vergrößerung nur

¹ Z. anorg. Chem. 91 (1915), 1.

² Vgl. HEYN und BAUER, Metallographie I, Sammlung GÖSCHEN Nr. 432 (1909), S. 25.

³ In der Wiedergabe auf Tafel 1—5 sind die Vergrößerungen nur $\frac{3}{4}$ mal so groß, also 5.6, 16.5, 75 und 150fach.

verwirrend. Für Galvanos der graphischen Technik von 0.15—0.2 mm Dicke ist dagegen die Untersuchung bei 200 facher Vergrößerung empfehlenswert.

Die in den Tabellen und im Texte gemachten Angaben über die Dicke der Niederschläge sind nur ungefähre Zahlen. Keines der untersuchten Muster war an allen Stellen gleich stark; wenn die Badseite dicht mit Perlen bedeckt war, so ließ sich nur ein roher Durchschnittswert feststellen. Der benutzte Dickenmesser (von Reinecker in Chemnitz) gestattete $\frac{1}{100}$ mm abzulesen. Alle Maßangaben im Texte beziehen sich, wenn nicht ausdrücklich anderes bemerkt ist, auf die natürliche Größe.

Die bei der Herstellung der Kathode, also der Form oder Matrize, zugekehrte Fläche eines Niederschlags wird im folgenden als „Formseite“ bezeichnet werden, die entgegengesetzte, dem Elektrolyten zugewandte Fläche dagegen als „Badseite“. In der Überzugsgalvanoplastik gibt es nur eine Badseite, bei der gewöhnlichen Hohlgalvanoplastik ist die Beschaffenheit vor allem der Formseite wichtig, bei der Herstellung nahtloser Kupferrohre haben beide Seiten gleiche Bedeutung. In den Querschnittbildern der Tafeln 1—5 entspricht die Richtung von unten nach oben der Wachstumsrichtung des Kupfers; wo Ränder sichtbar sind, gehört der untere der Formseite, der obere der Badseite an.

A. Gewöhnliche Galvanoplastik.¹

Die gewöhnliche Kupfergalvanoplastik arbeitet mit Bädern, die im Liter 200—220 g Kupfervitriol neben 20—30 g freier Schwefelsäure enthalten. Bei ruhendem Elektrolyten beträgt die Stromdichte 0.01—0.02 amp/qcm, gewöhnlich nicht mehr als 0.015 amp/qcm.² Wird aber die Badflüssigkeit bewegt, so sind noch Stromdichten bis zu 0.03 amp/qcm zulässig. Von diesen Vorschriften wird in der Technik nur in einzelnen Fällen und zu besonderen Zwecken abgewichen. Über den Einfluß der jeweiligen Fällungsweise auf das Gefüge des niedergeschlagenen Kupfers finden sich nur wenige und einander zum Teil widersprechende Angaben, die im folgenden kurz zusammengestellt seien.

¹ Die meisten Angaben über die technischen Verfahren sind entnommen den bekannten Werken von: G. LANGBEIN, Handbuch der elektrolytischen Metallniederschläge, 6. Aufl., Leipzig 1906, und W. PFANHAUSER JR., Die elektrolytischen Metallniederschläge, Berlin 1910. Sie sind im folgenden kurz mit LANGBEIN und PFANHAUSER bezeichnet.

² PFANHAUSER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 20 (1914), 441.

Bäder mit geringem Kupfersalzgehalt neigen zur Bildung grober Kristalle. In gleichem Sinne wirken Bedingungen, die eine Verarmung von Kupfersalz an der Kathode befördern, wie fehlende oder mangelhafte Bewegung des Elektrolyten oder größere Zähigkeit der Badflüssigkeit. Der Gehalt von 20% Kupfersulfat wird deshalb in der Technik fast niemals unterschritten.¹

Den günstigen Einfluß eines Zusatzes von freier Säure hat v. HÜBL untersucht. Die Niederschläge werden feinkörniger und minder brüchig als in neutralen Lösungen. Eine Steigerung des Schwefelsäurezusatzes von 2—8% ändert das Gefüge nach v. HÜBL nicht. Doch sollen höhere Säuregehalte das Kupfer härter und spröder machen. Genauere Angaben finden sich nicht; nach LANGBEIN sind mehr als 3% Schwefelsäure nur selten vorteilhaft. Einzelne Vorschriften gehen bis zu 7% Schwefelsäure²; so schreibt eine Anleitung von NEUBECK für feine Arbeiten der Überzuggalvanoplastik im Zellenapparat eine 20%ige Kupfersulfatlösung mit 6% Schwefelsäure vor.³

Für den Einfluß der Stromdichte ist die allgemeine Regel aufgestellt worden, daß das Gefüge um so kleiner kristallinisch ausfällt, je höher die angewandte Stromdichte ist. Dem stehen verschiedene Vorschriften entgegen, die für die Erzielung gerade eines feinkörnigen Gefüges sehr niedrige Stromdichten verlangen, so für den Banknotendruck⁴ (0.0075 amp/qcm) und für die Überzuggalvanoplastik (0.003 amp/qcm im ruhenden Bad und 0.012 amp/qcm im bewegten Bad).⁵ Bei all diesen Angaben ist zu berücksichtigen, daß das Gefüge gewöhnlich nur nach dem Aussehen der dem Elektrolyten des Niederschlags zugewandten Seite beurteilt wird. Die Badseite des gefällten Kupfers aber ist um so freier von Unregelmäßigkeiten, insbesondere von einzelnen größeren aus der Fläche hervorragenden Kristalliten oder Kristallitgruppen, je geringer die Stromdichte ist. In diesem Sinne wird die Feinkörnigkeit des Kupfers durch Herabsetzung der Stromdichte befördert. Es ist begreiflich, daß man gerade dann sehr niedrige Stromdichten wählt, wenn es, wie in der Überzuggalvanoplastik, auf

¹ Eine Ausnahme bildet das von PFANHAUSER (S. 310) empfohlene Bad zur Mattverkupferung mit nur 15% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 3% H_2SO_4 .

² LANGBEIN 458.

³ LANGBEIN 534. Die gewöhnlichen Vorschriften für den Zellenapparat fordern nur 1.5—2% H_2SO_4 (PFANHAUSER 671).

⁴ PFANHAUSER 737.

⁵ LANGBEIN 537.

die Beschaffenheit der Badseite des Kupfers ankommt, oder wenn man dickere Kupfergalvanos von möglichst gleichmäßigem Gefüge zu erzielen wünscht. In der Hohlgalvanoplastik gibt die der Form zugewandte Seite nach dem Abheben alle Einzelheiten der Unterlage wieder, sie hat kein sichtbar kristallinisches Gefüge. Doch verdirbt eine zu hohe Stromdichte auch die Formseite des Kupfers, weil das Metall bei zu rascher Abscheidung nicht Zeit findet, sich allen Feinheiten der Unterlage anzupassen; das gilt besonders von Formen, die nur an ihrer Oberfläche leitend gemacht sind und schon deshalb den Strom viel weniger gleichmäßig aufnehmen als Matrizen aus Metall. — Die Herstellungsbedingungen der von uns untersuchten Niederschläge sind uns nur zum Teil bekannt, doch wird man annehmen dürfen, daß sie von den üblichen nirgends erheblich abweichen.

1. Niederschläge von weniger als 1 mm Dicke.

Tabelle 1.

Nummer d. Musters	Herstellung	Formseite	Badseite	Dicke mm	Struktur	Fig.
3a	auf einer Metallform mit 0.015—0.02 amp/qcm niedergeschlagen. L. P. W.	hochglänzende ebene Fläche, ohne Muster	sehr gleichmäßig feinkörnig, mit wenigen zerstreuten Perlen	0.16 bis 0.17	breite, nicht ganz regelmäßig gelagerte Kristallite	1
3b	auf einer Wachstform mit 0.01-0.02 amp/qcm niedergeschlagen. L. P. W.	flach erhabenes Pflanzenmuster auf glattem, nicht glänzendem Grunde	deutliches Negativ der Formseite, sehr gleichmäßig feinkörnig, einzelne Perlen in den Vertiefungen	0.5 bis 0.6	lange, nicht sehr regelmäßig gelagerte, undeutlich begrenzte Kristallite	2
4	Medaille. L. P. W.	flach erhabene figürliche Darstellung mit Umschrift	deutliches Negativ der Formseite, feinkörnig, mit vielen kleinen Perlen	0.35 bis 0.65	ebenso	3

Die Struktur der in Tabelle 1 beschriebenen Niederschläge ist annähernd die gleiche. Unmittelbar von der Kathodenfläche aus und senkrecht zu ihr wachsen die Kristallite, sich nach oben verbreiternd. Eine feinkörnige Schicht an der Formseite ist nirgends erkennbar. Die Begrenzung der einzelnen Kristallite ist nicht sehr deutlich. Einige von ihnen lassen sich durch den ganzen Querschnitt des Niederschlags verfolgen. Ätzt man zu lange, so zeigen die Kristallite parallel zu den Kanten der Längsrichtung Streifen; es scheint, als ob sie in schmalere Teile zerfallen. Fig. 3 zeigt einen

Querschnitt durch die erhöhte Schrift von Muster 4. Man erkennt deutlich, daß die Kristallite, der Biegung folgend, überall senkrecht zur Fläche wachsen. Wo sie im Innern von zwei Seiten aufeinander treffen, entsteht eine Naht.

Die früher von uns aus stark gerührten Elektrolyten bei 0.01 bis 0.02 amp/qcm erhaltenen Niederschläge hatten ähnliches Gefüge, nur waren die Kristallite regelmäßiger nebeneinander geordnet (vgl. die Tabellen 1 und 7¹), wie man es bei dem durch die Rührung bewirkten besseren Ausgleich erwarten muß. Auch die undeutliche Begrenzung der Kristallite haben wir früher beobachtet; auf den Lichtbildern der mit den Stromdichten 0.01 und 0.02 amp/qcm hergestellten Bleche war das Gefüge nur eben erkennbar.² Wir haben die Ätzbedingungen mehrfach ohne Erfolg abgeändert; es scheint, als ob die unscharfe Begrenzung der Kristallite mit dem langsamen Wachstum in ursächlichem Zusammenhang steht.

2. Prägeplatten von mehr als 1 mm Dicke.

Tabelle 2.

Nummer d. Musters	Herstellung	Formseite	Badseite	Dicke mm	Gefüge	Fig.
2	auf einer Metallform mit etwa 0.015—0.02 amp/qcm niedergeschlagen. L. P. W.	vertiefte ornamentale und figürliche Umrißzeichnung auf glattem Grunde	Negativ erkennbar, kleine Löcher der Formseite erscheinen als derbe Erhöhungen	1.6 bis 2.7	große Kristallite, an der Formseite sehr regelmäßig	4
5	auf einer Bleiprägung mit unzulässig hoher Stromdichte niedergeschlagen. L. P. W.	vertiefte Ornamente in glattem Grunde	völlig mit Knospen bedeckt	bis 14	an der Formseite: große regelmäßig gelagerte Kristallite; an der Badseite: völlig unregelmäßig	5

Die erste Prägeplatte (Muster 2) zeigt durchaus normales Gefüge: große, zur Fläche senkrechte Kristallite, die namentlich an der Formseite sehr regelmäßig gelagert sind. In den später gebildeten Teilen des Niederschlags ist das Wachstum minder gleichmäßig. Bei geeigneter Ätzung ist in einem Abstand von etwa 0.3 mm von der Formseite eine im Zickzack verlaufende Fuge sichtbar, die einzelne

¹ *Z. anorg. Chem.* **91** (1915), 9 u. 16.

² Dasselbst: Tafel I, Nr. 1 u. 2; bei der unmittelbaren mikroskopischen Betrachtung ist das Gefüge deutlicher.

Kristallite durchschneidet, andere aber in ihrer Längsausdehnung begrenzt. Im zweiten Falle wird die Fuge Ausgangszone für neue Kristallite. Wahrscheinlich ist die Elektrolyse mit einer niedrigeren Stromdichte begonnen und dann der 0.3 mm starke Niederschlag mit einer höheren Stromdichte, vielleicht in einem anderen Bade verstärkt worden. — An der mit unzulässig hoher Stromdichte hergestellten Prägeplatte (Muster 5) war schon mit bloßem Auge im Querschnitt eine Fuge sichtbar, an einzelnen Stellen ließen sich die beiden Schichten mühelos auseinander brechen. Fig. 5 zeigt den Querschnitt von der Formseite bis über die grobe Fuge hinaus. In der etwa 0.45 mm dicken Schicht unterhalb der Fuge sind die Kristallite ganz regelmäßig gelagert. Jenseits dagegen ist das Gefüge sehr unregelmäßig; fächerförmig angeordnete Gruppen, wie sie früher¹ abgebildet sind, überwiegen. Aus der guten Beschaffenheit der Formseite und der Untersuchung des Querschnitts, muß gefolgert werden, daß die „unzulässig hohe“ Stromdichte erst eingesetzt hat, nachdem der Niederschlag eine Dicke von 0.45 mm erreicht hatte. Der mangelhafte Zusammenhalt der beiden Schichten und die scharfe Begrenzung der zuerst gebildeten Kristallite durch die Fuge läßt darauf schließen, daß die Elektrolyse vor dem Übergang zu neuen Fällungsbedingungen längere Zeit unterbrochen war.

3. Galvanos der Württembergischen Metallwarenfabrik.

(Über die Formen und Stromdichten haben wir keine Angaben erhalten.)

Tabelle 3.

Nummer d. Musters	Formseite	Badseite	Dicke mm	Gefüge	Fig.
10	glatte ebene Fläche ohne Muster	sehr eben und gleichmäßig, ganz wenig Perlen	3.25 bis 3.8	sehr regelmäßig gelagerte, lange, sich allmählich verbreiternde Kristallite	6 bis 10
12	flaches Relief, Profil dreier Kinderköpfe, bis 3 mm über die Grundfläche vorspringend	Negativ der Formseite sehr deutlich, feinkörnig, mit zerstreuten Perlen	Figuren: 2.0 Rand: 2.4		—
11	bis 16 mm über die Grundfläche vorspringendes Relief, Frauenkopf enface, mit Umschrift	gibt in wulstigen Linien nur die groben Höhenunterschiede des Reliefs im Negativ wieder; grobkörnig, aber frei von Perlen ²	2.8 bis 6 mm		11 bis 13

¹ Z. anorg. Chem. 91 (1915), 1, Tafel I, Nr. 6.

² Die Grundfläche und einige hervorstehende Teile waren auf der Rückseite des Reliefs abgeschliffen.

Alle drei Niederschläge waren einander im Gefüge sehr ähnlich. Gute Übersichtsbilder erhielt man schon bei 16.5facher Vergrößerung, sie lassen erkennen, daß die Kristallite überall senkrecht zur Kathodenfläche gewachsen sind. An einer ebenen Kathode ist deshalb das Gefüge ausgesprochen parallel, und es bleibt parallel, selbst wenn der Niederschlag eine beträchtliche Dicke erreicht hat. (Fig. 7: Formseite; Fig. 8: Badseite.) Wo aber die Kathodenfläche gewölbt ist, stehen die Kristallite geneigt zueinander. Fig. 11 zeigt das besonders deutlich. Es stellt in 16.5facher Vergrößerung einen horizontalen Querschnitt durch den unteren Teil der Nase des Reliefkopfs von Muster 11 dar.¹ An dem unteren, fast kreisförmig gebogenen Umriß des Bildes, der einer Linie um den Nasenrücken herum entspricht, ändert sich die Wachstumsrichtung der Kristallite um etwa 130° , sie sind radial nach einem Punkte gerichtet. Weiter oben stoßen die Kristallite im Winkel von 130° zusammen; wo sie aufeinander treffen, entsteht eine Naht, die sich bis zur Badseite fortsetzt. Bei stärkerer Vergrößerung ließen sich noch zwei Seitenäste der Hauptnaht eine Strecke lang verfolgen (Fig. 12, 75fache Vergrößerung). Von dem gleichen Muster 11 ist noch ein Querschnitt durch den die Umschrift begrenzenden erhöhten Rand abgebildet (Fig. 13, 16.5fache Vergrößerung). Auch hier ist die Anpassung der Wachstumsrichtung an die Kathodenfläche und die Naht zwischen den einander entgegenwachsenden Kristalliten deutlich sichtbar. Außerdem aber läßt die geätzte Fläche eine helle Randzone von etwa 5 mm Breite (0.3 mm natürliche Größe) erkennen. Bei der Herstellung des Niederschlags müssen also zu Anfang andere Bedingungen verwendet worden sein als später; wahrscheinlich ist die erste Schicht mit geringerer Stromdichte niedergeschlagen als die Hauptmasse des Metalls. Auch auf Fig. 11 ist am Rand ein helleres Band sichtbar, das minder scharf begrenzt und nur halb so breit ist. Aber auch die Gesamtdicke des Kupfers ist hier nur halb so groß wie an dem in Fig. 13 abgebildeten Rande (2.8 gegen 6 mm). Das Relief ist also an den am weitesten vorspringenden Stellen nur halb so schnell gewachsen wie nahe seiner Grundfläche. Auch sonst fällt an diesem Beispiel der Einfluß der ungleichen Stromverteilung besonders in die Augen. Die tiefer liegenden Teile des Reliefs (also der Formseite) sind auf der Badseite durch dicke Wülste so stark überhöht, daß das Negativ des Reliefs kaum

¹ Der Schnitt wurde senkrecht zur Grundfläche des Reliefs ausgeführt.

in den größten Umrissen zu erkennen ist. Wenn trotzdem das Gefüge des Kupfers auf der Badseite frei ist von groben Unregelmäßigkeiten, Perlen oder Knospen, so zeugt das für eine hohe Vollkommenheit des technischen Verfahrens.

Werden die beiden Flächen einer Kupferplatte wie Muster 10 geschliffen, so lassen sich Bad- und Formseite nicht mehr ohne weiteres voneinander unterscheiden. Bei der mikroskopischen Untersuchung der geätzten Flächen aber ergibt sich ein wesentlicher Unterschied. Da sich die Kristallite im Wachsen verbreitern, so ist die Formseite feinkristallinisch, die Badseite aber grobkristallinisch. Die Fig. 9 und 10 lassen bei 150facher Vergrößerung diese Unterschiede deutlich erkennen. Fig. 6 zeigt endlich bei derselben Vergrößerung einen Querschnitt durch Muster 10. Die langgestreckten Kristallite sind sehr regelmäßig gelagert; in der dargestellten, 0,4 mm breiten Schicht ist die Wachstumsrichtung nicht zu erkennen.

4. Kupfer aus der elektrolytischen Raffination.

Bei der metallurgischen Raffination des Kupfers durch Elektrolyse werden meist Bäder von 160 g Kupfervitriol und 100 g Schwefelsäure im Liter verwendet. An den auf 40 bis 50° erwärmten, durch Strömung bewegten Badflüssigkeiten wird das Metall mit kleiner Stromdichte, meist mit 0,01 bis 0,02 amp/qcm, gefällt.¹ Die genauen Arbeitsvorschriften der Mansfeldschen Kupferschiefer bauenden Gewerkschaft sind nicht bekannt. Das für Sammlungszwecke gelieferte, von uns untersuchte rechteckige Blech ist 4 bis 5 mm dick und besteht deutlich aus zwei durch eine glatte Fuge getrennten Schichten, von denen die eine anderthalbmal so dick ist wie die andere. An den Kanten bildet das Kupfer eine schwach gewölbte nahtlose Wulst. Beide Flächen des Blechs sind mit kleinen Perlen dicht besät, einzelne größere ragen daraus hervor. Die zu der dickeren Schicht gehörige Oberfläche ist, wie zu erwarten, sichtlich grobkörniger; die Perlen auf ihr sind reihenweise geordnet, so daß die Fläche dadurch eine feine horizontale² Streifung erhält. Wie das Blech hergestellt wurde, läßt sich aus dem Gefüge (Fig. 14 und 15) nicht sicher ableiten. Jedenfalls ist ein elektrolytisch ge-

¹ Vgl. besonders BILLITER, Elektrometallurgie wässriger Lösungen. Halle a. S. 1909, S. 63 ff.

² Also parallel zur Oberfläche des Elektrolyten.

wonnenes Mutterblech benutzt worden, dessen eine Seite von einem glatten Walzblech abgezogen war, während die dem Elektrolyten zugekehrte Seite das ihrem Wachstum entsprechende Gefüge zeigte. An der glatten Fläche des Mutterblechs ist das Kupfer bei der Raffination niedergeschlagen, und hier entstand die Fuge. Vielleicht aber ist das Mutterblech auch auf der entgegengesetzten Seite gewachsen; zwar fehlt eine zweite Naht, doch könnten die Kristallite, wenn das Blech nach der Herstellung bald in das Raffinationsbad gebracht wurde, dort ohne sichtbare Naht weiter gewachsen sein.¹ Fig. 14 gibt in 5.6facher Vergrößerung eine Übersicht über das Gefüge. Fig. 15 zeigt die Naht und die dickere Schicht, 16.5mal vergrößert. Nahe der Fuge liegen zahlreiche schmalere Kristallite, weiter ab finden sich einzelne sehr große und gut begrenzte Kristallite, deren einen Fig. 16 in 75 facher Vergrößerung wiedergibt. Die zur Fläche annähernd senkrechte Wachstumsrichtung ist überall deutlich. Sucht man die Struktur nahe der Fuge durch längeres Ätzen weiter aufzulösen, so zerfallen bei 150facher Vergrößerung die Kristallite in schmalere Streifen (vgl. S. 291).

Um auch das Gefüge einer Fläche senkrecht zur Wachstumsrichtung des Kupfers darzustellen, wurde ein geätzter Schliff von der Oberfläche der dickeren Schicht abgebildet (Fig. 17, 75 fache Vergrößerung). Die Kristallite sind groß und scharf begrenzt.²

B. Schnellgalvanoplastik.

Unter Schnellgalvanoplastik versteht man alle Verfahren, die mit einer wesentlich höheren Stromdichte arbeiten als 0.02 amp/qcm. Das für diesen Zweck bestimmte Bad enthält meist 220 bis 260 g Kupfervitriol neben 7 bis 8 g Schwefelsäure im Liter, die Badtemperatur soll nicht unter 16 bis 20° sinken, der Elektrolyt muß durch eingeblassene Luft oder auf andere Weise bewegt werden.³ Für flache Prägnungen der graphischen Technik wird auch ein Bad

¹ Setzt man auf beiden Seiten gleiche Stromdichte voraus, so würde das 1 mm dicke Mutterblech auf beiden Seiten um etwa 1.7 mm verstärkt sein.

² Ähnliches Gefüge zeigte auch der kreisförmige Querschnitt eines sehr reinen Stabkupfers (9 mm Durchmesser, bezogen von der Elmore-Metall-A.-G., Schladern a. d. Sieg). Bei dem Vergleich von Bild 17 mit Bild 9 und 10 ist zu beachten, daß diese doppelt so stark vergrößert sind wie jenes.

³ LANGBEIN 473, PFANHAUSER 679.

mit 340 g Kupfervitriol empfohlen. Um ein Auskristallisieren des Kupfersalzes zu verhindern, ist dann der Schwefelsäuregehalt auf 2 g im Liter herabzusetzen und die Temperatur auf 26 bis 28° zu halten.¹ Mit einem ähnlichen Bade hat zuerst 1900 CARL POLENZ Stromdichten von 0.05 amp/qcm angewendet. Bei graphitierten Formen scheint auch heute noch eine Stromdichte von 0.05 bis 0.06 amp/qcm die Regel zu sein; tiefe und steile Formen werden dabei zweckmäßig zunächst nach dem gewöhnlichen Verfahren in stark saurem Bade mit kleiner Stromdichte vorverkupfert² und erst, wenn die Oberfläche sich vollständig mit einer Kupferhaut bedeckt hat, in das Schnellgalvanoplastikbad gebracht. Die Entstehung von „Löchern und Strahlen“ auf der Formseite wird auf diese Weise sicher vermieden. Bei den in die Technik immer mehr eingeführten Bleimatrizen ist die Stromzuleitung auf der Oberfläche so gut und gleichmäßig, daß die Verkupferung sofort mit Stromdichten von 0.06 bis 0.1 amp/qcm begonnen werden kann.³ Erhöht man die Temperatur und den Kupfervitriolgehalt der Bäder, so sollen noch Stromdichten bis zu 0.15 amp/qcm verwendet werden.⁴

Die Langbein-Pfanhauser-Werke haben vor einigen Jahren ein besonders leicht lösliches, hygroskopisches Kupfersalz gefunden⁵, durch dessen Auflösung es gelingt, Flüssigkeiten mit 45% Kupfer herzustellen. Mit diesen Bädern, über deren Zusammensetzung uns weiteres nicht bekannt ist, soll man noch bei Stromdichten von 0.3 bis 0.4 amp/qcm brauchbare Niederschläge erhalten. Geht man aber mit der kathodischen Stromdichte unter einen bestimmten (nicht näher bezeichneten) Wert herunter, so wird das gefällte Kupfer brüchig. Vielleicht bewirkt der sehr hohe Kupfergehalt⁶ bei niedrigen Stromdichten eine Mitabscheidung von Kupferoxydul, das die mechanischen Eigenschaften des Kupfers verschlechtert.

¹ LANGBEIN 471.

² Man hat die Vorverkupferung zu umgehen und das „Zugehen“ an Formen im Schnellgalvanoplastikbad durch Zusatz von 5–10 g Alkohol auf 1 Liter (PFANHAUSER 682, LANGBEIN 474) zu verbessern gesucht. Doch scheint der Zusatz nicht zuverlässig zu wirken.

³ PFANHAUSER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 20 (1914), 441.

⁴ PFANHAUSER 683.

⁵ PFANHAUSER 684.

⁶ FÖRSTER, *Elektrochemie wässriger Lösungen.* 2. Aufl. Leipzig 1915. S. 438, s. auch und *Z. anorg. Chem.* 91, (1915) 17.

Tabelle 4.

Nummer d. Musters	Herstellung	Formseite	Badseite	Dicke mm	Gefüge	Fig.
6	Stromdichte 0.03—0.05 amp/qcm L. P. W.	schwach erhabenes Blumenmuster auf glattem Grund	deutliches Negativ, sehr feinkörnig, mit zahlreichen kleinen Perlen	0.15 bis 0.30	auffallend derbe und scharf begrenzte Kristallite (z. T. quaderartig)	18 bis 20
9	Stromdichte 0.15 - 0.20 amp/qcm im Rapidgalvanoplastikbad L. P. W.	hochglänzende ebene Fläche, ohne Muster	dicht mit kleinen und großen Perlen besetzt	1.3 bis 1.5	Schon nahe der Formseite ganz unregelmäßig, Nähte und Risse	21 und 22

Das nach dem Verfahren der Schnellgalvanoplastik erhaltene Kupferblech ist aus ungewöhnlich derben und scharf begrenzten Kristalliten zusammengesetzt. Das Bestreben der Kristallite, zur Fläche senkrecht und einander parallel zu wachsen, ist unverkennbar (Fig. 18, 150fache Vergrößerung). Aber an zahlreichen Stellen, zum Teil schon nahe an der Kathode, wird die Regelmäßigkeit des Gefüges gestört durch die Neigung einzelner Kristallite, in die Breite zu wachsen. Auf Fig. 19 (150fache Vergrößerung) ragt links und in der Mitte je ein derartiger Kristallit über den Rand hinaus; die sonst beobachtete fächerförmige Struktur der Auswüchse ist nicht vorhanden. Sie fehlt auch in Fig. 20 vollständig, das in halb so starker Vergrößerung das Gefüge einer Stelle mit großen Auswüchsen auf der Badseite zeigt. Das Blech erscheint hier ganz aus quaderförmigen Kristalliten zusammengesetzt. — Es muß dahingestellt bleiben, ob das hier gefundene Gefüge für alle Niederschläge der technischen Schnellgalvanoplastik bezeichnend ist. Man würde sie dann ohne weiteres von Niederschlägen der gewöhnlichen Galvanoplastik unterscheiden können.

Das aus dem Rapid-Galvanoplastikbade stammende Kupferblech war nur mit der halben für solche Bäder zulässigen Stromdichte hergestellt (0.15 bis 0.20 statt 0.3 bis 0.4 amp/qcm). Immerhin hat das Gefüge alle für eine hohe Stromdichte bezeichnenden Eigenschaften: unregelmäßige Lagerung der Kristallite, fächerförmig angeordnete Gruppen, die bis nahe an die Kathode reichen, an den Berührungsflächen dieser Gruppen zahlreiche Nähte und Risse (Fig. 21 und 22, 75fache Vergrößerung). Die Formseite gibt trotzdem den Glanz der polierten Fläche ausgezeichnet wieder, und die

mechanischen Eigenschaften des Blechs scheinen ausreichend zu sein. Doch möchte man zweifeln, ob auch bei doppelt so großer Stromdichte noch ein brauchbarer Niederschlag entstanden wäre.

C. Elmoreverfahren.

Das Elmoreverfahren dient hauptsächlich zur Herstellung nahtloser Kupferrohre.¹ Die zylindrischen Formen sind liegend angeordnet und drehen sich langsam um ihre horizontale Achse. Der während der Umdrehung jeweilig am höchsten liegende Teil des Zylindermantels ragt aus der Badflüssigkeit heraus. Sobald sich eine dünne Kupferschicht gebildet hat, wird an die rotierende Kathode durch Federkraft ein Achat gedrückt, der sich in der Längsrichtung der Form vor- und rückwärts verschiebt. Dabei darf der Druck des Achats nicht so groß sein, daß die Oberfläche poliert wird. Über die Badzusammensetzung ist nichts näheres bekannt, auch über die kathodische Stromdichte fehlen zuverlässige Angaben. — In ähnlicher Weise werden die Kupferwalzen für das Tiefdruckverfahren hergestellt. Hier bleibt der Kupferüberzug auf dem als Kathode dienenden Messingrohr sitzen. Es handelt sich also um einen Fall von Überzugsgalvanoplastik. PFANHAUSER gibt an, daß der glättende Achat denselben Kupferkristalliten wieder trifft, wenn dieser um 0.02 bis 0.03 mm gewachsen ist. Die Stromdichte soll bis zu 0.04 amp/qcm betragen. Das Prinzip des Elmoreverfahrens wird neuerdings auch benutzt bei der galvanoplastischen Herstellung von Preßmatrizen für Grammophonplatten. Der rotierende „Kupfershell“ wird während der Abscheidung durch einen Achat geglättet.²

Im folgenden sollen besprochen werden:

1. Ein nahtloses Kupferrohr nach ELMORE;
2. eine Kupfertiefdruckwalze der Rotophot-Gesellschaft und
3. eine Grammophon-Preßmatrize (L. P. W.)

Ein nach dem Verfahren von COOPER-COWLES³ hergestelltes Kupferrohr haben wir leider nicht beschaffen können,

a) **Nahtloses Kupferrohr (Elmore)** (Muster 14, Fig. 23 bis 29). Das untersuchte Kupferrohr war vor 15 bis 20 Jahren hergestellt

¹ Vgl. BILLITER, Elektrometallurgie wässeriger Lösungen. Halle a. S., 1909, S. 130.

² PFANHAUSER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **20** (1914), 442.

³ Vgl. z. B. FÖRSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 445, Leipzig 1915; auch BILLITER, l. c.

worden. Fig. 23 zeigt das 110 mm lange Rohrstück von 270 mm lichtigem Durchmesser in ungefähr $\frac{1}{4}$ der natürlichen Größe. Nur ein Teil des Rohrabchnitts ist geglättet, der andere ist während der Elektrolyse vom Achat nicht getroffen worden und auf der Badseite dicht mit großen Perlen und Knospen besetzt; die beiden Teile der Oberfläche gehen ohne scharfe Grenze ineinander über. Die Wandstärke des glatten Stückes ist 7.8 mm, an dem nicht geglätteten Teil schwankt die Dicke zwischen 5 und 21 mm; einige besonders starke Auswüchse ragen auf der rechten Seite des Bildes hervor. Für die mikroskopische Untersuchung wurde aus dem glatten und aus dem rauhen Teile des Rohres je ein Keil herausgesägt. Die entstandenen Lücken sind auf dem Bilde zu sehen.

An dem geschliffenen, aber noch nicht geätzten Querschnitt der glatten Rohrwand war schon mit bloßem Auge eine parallel zum Rohrumfang verlaufende, von der Formseite 1.5 mm entfernte Fuge sichtbar. Sie wurde von ammoniakalischer Kupferammonchloridlösung sehr rasch angeätzt. In der Abbildung 24 des geätzten Querschnitts (5.6fache Vergrößerung) liegt sie 8.6 mm über dem unteren Rand, noch deutlicher ist sie bei 150facher Vergrößerung auf Fig. 27 zu erkennen. Ihre Entstehung ist wahrscheinlich auf eine längere Unterbrechung der Elektrolyse zurückzuführen, die stattfand, als das Kupfer eine Dicke von 1.5 mm erreicht hatte. Langsamer als die Fuge werden die übrigen in Fig. 24 erkennbaren Schichten durch das Ätzmittel hervorgerufen; ihre Zahl wächst mit der Ätzdauer. Bei starker Vergrößerung (150fach) wird an vielen Stellen eine sehr feine Parallelstreifung sichtbar. Bald sind es zusammenhängende Linien (Fig. 27, über der Fuge), bald zerfallen sie in kurze Striche (Fig. 25, linke Hälfte). Der Abstand dieser Linien schwankt zwischen 0.013 und 0.017 mm, sie sind wahrscheinlich da entstanden, wo der glättende Achat die Kristallisation vorübergehend gestört hat. Außerdem wird die Schichtenbildung dadurch befördert, daß bei der Umdrehung der Kathode immer ein mit saurer Kupfervitriollösung befeuchteter Teil der Kupferoberfläche aus dem Bade hervortauht und der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt wird. Auf der so angeätzten Fläche können dann nicht alle Kristallite weiterwachsen.

Die größere, auch bei schwachen Vergrößerungen sichtbare Schichtung des Kupfers kann mit der Glättvorrichtung nicht zusammenhängen, denn sie findet sich auch an dem von dem Achat nicht getroffenen, rauhen Teile der Rohrwand wieder. Die Schicht-

grenzen in Fig. 28¹ aber sind nicht flache Kreisbögen wie in der bei gleicher Vergrößerung aufgenommenen Fig. 24, sondern stark wellige Linien, an deren Verlauf sich die immer mehr zunehmende Unebenheit der Badseite und das allmähliche Anwachsen der Perlen vortrefflich verfolgen läßt. Den äußeren Rand an der Grenze zweier Perlen zeigt Fig. 29 in 16.5facher Vergrößerung. Das Gefüge ist völlig achatartig. — Die Ursache der groben Schichtung läßt sich nur vermuten. PFANHAUSER gibt für die Herstellung der Tiefdruckwalzen eine kathodische Stromdichte von 0.04 amp/qcm an. Legt man diesen Wert zugrunde, so hat die Gewinnung eines 7.8 mm starken Kupferrohres 146 Stunden oder rund 6 Tage erfordert. In so langer Zeit können Abweichungen in den Arbeitsbedingungen wohl vorkommen und infolge davon Kupferschichten von verschiedenen Eigenschaften entstehen. Aus dem besonderen Gefüge der „rauh“ Rohrwand kann man vielleicht schließen, daß suspendierte oder kolloide Verunreinigungen des Bades dabei eine Rolle spielen.

Die das Elmorekupfer aufbauenden Kristallite liegen senkrecht zur Kathodenfläche und den Schichten, sie sind schmal und kurz (Fig. 26, 150fache Vergrößerung), nur vereinzelt kommen auch größere Kristallite vor, besonders in der zuerst niedergeschlagenen Kupferschicht unterhalb der Fuge (vgl. Fig. 25, 150fache Vergr., rechte Seite). — Der rauhe Teil des Rohres ist grobkristallinisch (Fig. 28, 5.6fache Vergrößerung), die Perlen bestehen aus fächerförmig geordneten Gruppen. Alles spricht für eine verhältnismäßig hohe Stromdichte bei ungenügender Bewegung des Elektrolyten. Einzelne Kristallite werden von Schichtgrenzlinien durchschnitten, ohne in ihrem Wachstum gestört zu sein. Die gleiche Beobachtung haben wir auch sonst² gemacht, doch ist nicht untersucht worden, ob die Grenzfläche wirklich den ganzen Kristalliten durchsetzt.

b) Kupfertiefdruckwalze (Muster 7, Fig. 30 und 31). Das vorliegende Stück war aus einer Kupfertiefdruckwalze von 130 mm lichtem Durchmesser herausgeschnitten. Auf einer Messingunterlage von 2.7 mm Dicke war eine 1.7 mm starke Kupferschicht niedergeschlagen. Die Oberfläche des Kupfermantels war matt; annähernd parallel zur Achse der Walze verliefen 1.6 bis 1.7 mm breite, durch ganz schmale Rippen getrennte Streifen. Da die Oberfläche nach

¹ Die Linien sind auf dem Bilde mit Bleistift verstärkt.

² Vgl. S. 293 und 303.

Angabe der Firma (L. P. W.) eine nachträgliche Bearbeitung nicht erfahren hatte, müssen die Streifen bei der Elektrolyse entstanden sein, vermutlich durch den Achat.

Das Gefüge des Kupfers ist dem des im vorigen Abschnitte besprochenen nahtlosen Kupferrohres sehr ähnlich. Doch läßt die größere Gleichmäßigkeit in der Anordnung und Größe der Kristallite erkennen, daß das technische Verfahren sich inzwischen vervollkommen hat. Die Grenze zwischen Messing und Kupfer war auch bei starker Vergrößerung überall scharf abgezeichnet. Beim Ätzen mit ammoniakalischer Kupferammonchloridlösung traten im Abstand von 0.77 und 0.94 mm von der Messingunterlage zwei Parallelfugen besonders früh hervor (Fig. 30, 150fache Vergrößerung). Bei weiterem Ätzen kamen noch zahlreiche Linien zum Vorschein, an einem Querschnitt wurden bei 100facher Vergrößerung 18 gezählt, deren Abstand zwischen 0.02 und 0.2 mm schwankte; Entfernungen von 0.02 bis 0.05 mm wurden 8mal beobachtet.¹ Dieser Abstand ist etwa gleich dem Zuwachs, den nach PFANHAUSER² jeder Kupferkristallit erfährt, ehe ihn der Achat von neuem trifft. Aber nicht jede Berührung des Achats scheint eine Grenzlinie zu erzeugen, denn es gelingt nicht, das ganze Querschnittsbild in Schichten von wenigen hundertstel Millimetern zu zerlegen.

Ein Schliff von der Oberfläche der Tiefdruckwalze zeigt ein sehr gleichmäßiges und feinkörniges Gefüge, wie es nach den Querschnittsbildern erwartet werden muß (Fig. 31, 150fache Vergrößerung).

c) Grammophon-Preßmatrize (Muster 8, Fig. 32 und 33). Die Formseite der kreisförmigen, nicht hinterlöteten Platte (Durchmesser 280 mm) ist zum größten Teil mit annähernd konzentrischen Rippen bedeckt, nur Rand und Mitte sind glatt. Die Dicke beträgt am Rande 0.4 mm, in der Mitte 0.24 mm. Die Badseite ist eben und matt und von radialen Riefen durchzogen, die wohl mit der Glättung zusammenhängen. Das Rippenmuster ist auf der Badseite noch eben zu erkennen, an einigen Stellen nahe der Mitte finden sich rauhe mit kleinen Perlen besetzte Flecken.

In Fig. 32 ist der Querschnitt der Platte in 150facher Vergrößerung wiedergegeben. Da die Rippen einen durchschnittlichen Abstand von 0.25 mm haben, so ist nur eine davon als gleich-

¹ Die Linien wurden photographiert oder auch auf der Mattscheibe gemessen.

² 0.02—0.03 mm, vgl. S. 299.

schenkliges, stumpfwinkliges Dreieck sichtbar. Es ist 0.04 mm hoch und an der Basis 0.11 mm breit. Das Gefüge ist sehr regelmäßig, lange Kristallite sind an den ebenen Stellen der Platte parallel gelagert (Fig. 33, 150fache Vergrößerung). In den Rippen stehen sie senkrecht zu den Begrenzungsflächen, die bei dem Gegeneinanderwachsen der Kristallite gebildete Naht reicht bis tief (0.2 mm) in den Niederschlag hinein. In einer Entfernung von 0.22 bis 0.25 mm von der Kathodenfläche verlaufen parallel zu ihr Schichtgrenzen, auf dem Querschnitt (Fig. 33)¹ sind davon fünf als horizontale Linien erkennbar, mit einem durchschnittlichen Abstand von 0.02 mm. Wahrscheinlich ist der glättende Achat erst in Tätigkeit getreten, nachdem eine Kupferschicht von 0.25 mm niedergeschlagen war. Die grobkristallinische Art des Gefüges in allen Teilen des Niederschlags läßt darauf schließen, daß die Stromdichte während der ganzen Dauer der Elektrolyse niedrig war. Auch in Fig. 33 werden einzelne Kristallite von Grenzlinien geschnitten, ohne scheinbar in ihrem Wachstum gestört zu werden.

Die Wirkung des Achats bei dem Elmoreverfahren besteht wohl nur zum kleinsten Teil in einem Glätten vorhandener Unebenheiten. Aber indem der Achat auf dem rotierenden Kupfermantel hin und her bewegt wird, streift er den anhängenden Elektrolyten und etwaige Verunreinigungen ab und schafft so immer wieder eine saubere und überall gleichwertige Oberfläche, auf der sich beim Wiedereintauchen des Kupfers das Metall gleichmäßig niederschlägt. Auf diese Weise verhindert der Achat die Entstehung von Unebenheiten und wirkt glättend. Ein Polieren der Kupferfläche durch den Achat muß nach den technischen Vorschriften vermieden werden. Es würde die Kristallisation zu weitgehend stören und die Schichtenbildung, die nur eine Folge aber nicht der Zweck des Elmoreverfahrens ist, in unerwünschter Weise verstärken.

Bei dem Vergleich der technischen Niederschläge mit den früher von uns hergestellten Kupferblechen ist zu berücksichtigen, daß diese aus stark gerührtem Elektrolyten gewonnen wurden, während die Technik mit ruhenden oder mäßig bewegten Bädern arbeitet. Dem besseren Konzentrationsausgleich in der Flüssigkeit ent-

¹ Auf Fig. 33 ist fast der ganze Querschnitt der Platte wiedergegeben. Am oberen Rande fehlen etwa 4.5 mm (= 0.03 mm der natürlichen Größe).

sprechend, war deshalb bei gleichen Stromdichten die Anordnung der Kristallite in den Blechen regelmäßiger; fächerförmige Gruppen (Perlen) traten erst bei höheren Stromdichten auf. Die früher in der Regel beobachtete dünne Schicht sehr kleiner Kristallite zunächst der Kathode haben wir an den technischen Niederschlägen nicht wiedergefunden. Die sehr breiten, „quaderartigen“ Kristallitformen des Schnellgalvanoplastikmusters sind uns in keinem anderen Falle wieder begegnet.

Die in den vorhergehenden Abschnitten geschilderten Beispiele zeigen, daß das Gefüge der in der technischen Galvanoplastik gewonnenen Kupferniederschläge je nach der Herstellung ganz verschieden ausfällt. Gemeinsam jedoch ist allen, daß die Kristallite in ihrer Längsrichtung senkrecht zur Kathodenfläche wachsen. An dieser Eigenart des Gefüges läßt sich elektrolytisch gefälltes Kupfer leicht von anderen Kupferarten unterscheiden.¹ Aber die mikroskopische Untersuchung ist darüber hinaus ein Mittel, um an dem fertigen Erzeugnis die Herstellungsart zu erkennen und Fehler oder Unterbrechungen im Verlauf der Elektrolyse aufzudecken. Sie leistet ferner gute Dienste, wenn ein neues Verfahren erprobt, wenn etwa für gegebene Bedingungen die höchste zulässige Stromdichte bestimmt werden soll. Beispiele dafür finden sich in den früher von uns veröffentlichten Versuchsreihen.

II. Härtebestimmungen.

Die Härtebestimmungen wurden mit dem MARTENSSchen Ritzhärteprüfer bei 20 g Belastung ausgeführt. Die Messung der Strichbreiten geschah mit einem LEITZschen Okularmikrometer und dem LEITZschen Objektiv 3a; einer Drehung der Mikrometerschraube um einen Teilstrich entsprach nach wiederholten, auf verschiedene Weise ausgeführten Bestimmungen eine Verschiebung des Fadens von 0.00027 mm²; da die im folgenden angegebenen Zahlen Trommelteile bedeuten, so erhält man die Strichbreiten durch Multiplikation mit dieser Zahl. Der größeren Strichbreite entspricht die kleinere Härte. Wo es möglich war, wurde die Formseite in ungeschliffenem Zustande geritzt, in einigen Fällen die geschliffene Badseite oder der geschliffene Querschnitt. Durch besondere Versuche wurde

¹ Z. B. ein galvanisch hergestelltes Klischee von einer photographisch übertragenen und dann geätzten Autotypie.

² Früher war mit der gleichen Optik 0.000292 mm gefunden worden.

festgestellt, daß man an ungeschliffenen glatten Flächen — sofern sie sauber und oxydfrei sind — die gleichen Zahlen erhält wie nach dem Schleifen mit Schmirgelpapier 00.¹ Auch die Lage der geritzten Striche zur Schleifrichtung ist ohne Einfluß, doch sind die Ablesungen unscharf, wenn Striche und Schleifriefen parallel laufen. Durch Polieren wird die Oberfläche etwas weicher (Stabkupfer geschliffen 81, poliert 87), durch Ätzen dagegen wesentlich härter (Elmorerohr-Querschnitt ungeätzt 82, geätzt 48). Man schleift die für die Härtemessung bestimmte Fläche zweckmäßig so, daß die letzten Schleifriefen senkrecht oder diagonal zu der Richtung der zu ritzenden Striche verlaufen.²

Die Härtebestimmungen geschahen in zwei durch einen Zeitraum von mehreren Monaten getrennten Reihen. Als die zweite Reihe begonnen wurde, konnten die in der ersten Reihe erhaltenen Werte nicht wieder erhalten werden. Die Strichbreiten fielen meist erheblich größer aus, besonders bei den härteren Flächen. Wir haben darauf einige der früher untersuchten Kupferbleche nachgeprüft und gefunden, daß auch sie größere Strichbreiten gaben, als wir damals³ mitteilten. So erhielten wir für das Blech V_3 auf der ungeschliffenen Formseite 66 (statt 47), auf der geschliffenen Badseite 95 (statt 80), für den Kupferüberzug D_3 58 (statt 45). Die Beispiele zeigen, daß die relativen Verschiedenheiten der Härte auch unter den geänderten Bedingungen hervortreten. Das gilt auch von den Messungen in dieser Arbeit, denn die Reihenfolge der nach dem Härtegrade geordneten Kupferproben ist nach den Bestimmungen der ersten und zweiten Reihe annähernd die gleiche. Freilich sind die Unterschiede zwischen den härtesten und weichsten Proben in der zweiten Reihe geringer als in der ersten. Wodurch die Abweichungen verursacht sind, wissen wir nicht; die subjektiven Beobachtungsfehler⁴ sind sicher nicht wesentlich, denn die Messungen des einen von uns sind häufig mit gleichem Ergebnis von

¹ Vorausgesetzt ist natürlich, daß durch das Schleifen nur dünne Schichten entfernt werden; an der Formseite kann auch das verändernd wirken.

² Betreffs der weiteren Ausführung der Messung vgl. *Z. f. anorg. Chem.* **91** (1915), 5f.

³ *Z. anorg. Chem.* **91**, 43.

⁴ Nur wenn das Auge (etwa durch zahlreiche Messungen) ermüdet ist, wird die Beobachtung sehr unsicher. Die photographische Ausmessung der Strichbreiten haben wir versucht, ohne sie für unseren Fall vorteilhaft zu finden (vgl. KURNAKOW und SCHEMITSCHUSCHNY, *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 1.

dem anderen wiederholt worden. Daß eine gleichmäßige Veränderung der verschiedenartigsten Kupferproben stattgefunden haben sollte, ist völlig unwahrscheinlich, und so bleibt nur die Annahme, daß die zufällige Änderung irgendeiner Apparatenkonstante im Spiele ist.

In der Tabelle 5 sind die Kupferproben nach steigenden Strichbreiten, also nach abnehmender Härte geordnet. Die Zahlen der ersten Messungsreihe sind in Klammern vorangesetzt; sie sind sicher mit den früher¹ veröffentlichten Werten besser vergleichbar als die der zweiten Reihe.

Tabelle 5.

Härtebestimmungen.

Muster	Gegenstand	Formseite (* = geschliffen)	Badseite, geschliffen	Querschnitt, geschliffen
7	Rotophot Kupferwalze		(41, 43) 60	↓ 66 → 65
9	Rapidgalvanoplastik	(55) 62		
8	Shell (Grammophonpreßmatrize)	(46) 67 73*		
5	Prägeplatte	(64) 70 70*		
2	Prägeplatte	(59) 73		
6	Schnellgalvanoplastik	74 (75)		
14	Nahtloses Elmore-Rohr, glatter Teil		76	↓ 82 → 82
	dasselbe, rauher Teil			↓ 85 → 84 ²
3b	Galvano von Wachstform	(75) 80		
0	Mansfelder Elektrolytkupfer		81	→ 72 ↓ 82
13	Querschnitt von Stab- kupfer ³		(77) 81; poliert: (80) 87	
3a	Galvano von Metallform	(97) 90		
10	Platte der Württemberger Metallwarenfabrik	97*	92	

In der Tabelle bedeutet → quer zur Wachstumsrichtung der Kristallite geritzt; ↓ parallel zur Wachstumsrichtung der Kristallite geritzt.

Die Zahlen mit 0.00027 multipliziert ergeben die Strichbreiten; der größeren Breite entspricht die kleinere Härte.

¹ *Z. anorg. Chem.* **91** (1915), 43, Tabelle 17.

² Einzelne Schichten schienen weicher zu sein.

³ Auf einer geätzten Fläche des Stabkupfers schnitten die Striche, ohne ihre eigene Breite zu ändern, mehrere Kristallite.

Bei den von uns in der ersten Arbeit aus stark gerührten Elektrolyten hergestellten Blechen waren die Formseiten am härtesten, und alle etwa gleich hart. Das gleichmäßige Verhalten wurde zurückgeführt auf das regelmäßige Entstehen einer sehr feinkristallinischen Schicht zunächst der Kathode. Bei den technischen Niederschlägen, die mit geringer Stromdichte aus ruhendem oder doch verhältnismäßig schwach bewegtem Bade gewonnen werden, fehlt eine solche Schicht. Die Härte der Formseiten der nach dem Verfahren der langsamen Galvanoplastik gewonnenen Niederschläge (5, 2, 3 b, 3 a, 10) schwankt ohne erkennbare Ursache zwischen 70 und 97. Am weichsten war die geschliffene Formseite der grobkristallinischen Kupferplatte 10; am härtesten, übrigens ihrem Zwecke entsprechend, die beiden Prägeplatten.

Ungefähr gleich hart war das Blech (6) aus dem Schnellgalvanoplastikbade und der an rotierender Kathode niedergeschlagene Kupfershell (8). Die härteste Formseite aber hatte die Probe aus dem Rapidgalvanoplastikbade. Eine Steigerung der Stromdichte scheint also die Härte der Formseite zu vergrößern; auch LANGBEIN¹ gibt an, daß das Kupfer aus dem Schnellgalvanoplastikbade etwas härter sei und weniger abgenutzt werde als das langsam niedergeschlagene Metall.

Denselben hohen Härtegrad erreicht die Kupfertiefdruckwalze; die durch den Achat geglättete Fläche (Badseite) ist etwas härter als der Querschnitt; auf diesem ist die Lage der geritzten Streifen zur Wachstumsrichtung der Kristallite ohne Einfluß.² Ähnliches gilt von dem nahtlosen Elmorerohr, das aber beträchtlich weicher ist als die Kupferwalze. Das Mansfelder Elektrolytkupfer und gezogenes Stabkupfer, beide sehr grobkristallinisch, sind gleich hart und gehören zu den weicheren Kupferarten. Auf dem Querschnitt des Mansfelder Elektrolytkupfers war die Strichbreite quer zur Wachstumsrichtung der Kristallite deutlich kleiner als parallel zu ihr; wir haben diese Beobachtung nicht weiter verfolgt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Härte des zuerst niedergeschlagenen Kupfers (also der Formseite) schon durch geringe

¹ LANGBEIN 474.

² Auch mit dem Sklerometer von SHORE wurde die größere Härte der Tiefdruckwalzen festgestellt, vgl. PFANHAUSER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 20 (1914), 442. Gemessen wird nach SHORE die Höhe des Zurückprallens einer Stahlkugel. Vgl. DESCH, *Metallographie*, Leipzig 1914, S. 143.

Änderungen der Fällungsbedingungen stark beeinflußt wird; erhöhte Stromdichte und lebhaftere Badbewegung¹ scheinen sie zu vergrößern. Für die im weiteren Verlauf der Elektrolyse gefällten Schichten gilt die Regel, daß ein sehr feinkristallinisches Gefüge größere Härte bedingt.

Zusammenfassung und Schluß.

1. Das Gefüge¹. Alle untersuchten Kupferniederschläge haben kristallinisches Gefüge. Die Kristallite wachsen stets annähernd senkrecht zur Kathodenfläche. Für ebene Kathodenflächen folgt daraus parallele Lagerung der Kristallite im Querschnitt des Niederschlags. An winkligen oder gebogenen Flächen aber wachsen sie geneigt zueinander, bis sie sich (falls sie konvergent gerichtet sind) in deutlich sichtbaren Linien (Nähten) schneiden.

In der mit kleinen kathodischen Stromdichten (0.01 bis 0.02 amp/qcm) arbeitenden langsamen Galvanoplastik entsteht grobkristallinisches Gefüge. Die im Wachstum sich verbreiternden Kristallite erreichen oft erhebliche Länge und Breite. Die Anordnung der Kristallite ist nicht immer regelmäßig; Störungen treten besonders in später niedergeschlagenen Schichten dickerer Niederschläge auf. Doch sind die Muster der W. M. F. ein Beispiel dafür, daß auch dicke Niederschläge von hoher Gleichmäßigkeit des Gefüges erzeugt werden können. Während die Oberfläche der Formseite von den Spitzen zahlreicher großer und kleiner Kristallite gebildet wird, ist die Oberfläche der Badseite unter sonst gleichen Bedingungen um so grobkristallinischer, je dicker der Niederschlag ist.

Auch die Schnellgalvanoplastik (Stromdichten 0.03 bis 0.10 amp/qcm) gibt grobkristallinisches Metall; die Anordnung der Kristallite ist minder regelmäßig als bei dem langsamen Verfahren. An dem untersuchten Muster (gefällt mit einer Stromdichte von 0.03 bis 0.05 amp/qcm) waren die Kristallite auffallend breit, zum Teil quaderartig; der fächerförmige Aufbau der Auswüchse auf der Badseite fehlte ganz.

¹ Vgl. Tabelle 17 der ersten Arbeit.

² Im Juli d. J. hat M. v. SCHWARZ in der *Intern. Zeitschr. f. Metallographie*, (Bd. 7, S. 124) „Metallographische Studien“ veröffentlicht, in denen er sich u. a. eingehend mit den kristallographischen Eigenschaften des elektrolytisch abgeschiedenen Kupfers beschäftigt. Die wertvolle Abhandlung, in der, beiläufig bemerkt, weder die Arbeit von FAUST (*Z. anorg. Chem.* 78 [1912], 201) noch unsere frühere Untersuchung erwähnt wird, ist mir erst nach Abschluß des vorliegenden Druckes bekannt geworden. SIEVERTS.

Der aus dem Rapidgalvanoplastikbade der L. P. W. hergestellte Niederschlag zeigte alle Merkmale einer hohen Stromdichte (0.15 bis 0.20 amp/qcm): höchst unregelmäßiges Gefüge, zahlreiche fächerförmige Kristallitgruppen, Fugen und Spalten.

Die mit Achatglättung auf rotierender Kathode hergestellten Kupferrohre (Elmoreverfahren) sind feinkristallinisch. Bei geeigneter Ätzung zeigt der Querschnitt der Rohrwand eine Reihe zur Kathodenfläche paralleler Schichten. Die Grenzlinien der Schichten verhalten sich gegen das Ätzmittel (ammoniakalische Kupferammoniumchloridlösung) nicht gleichwertig. Ein Teil von ihnen ist wahrscheinlich auf das Hervortreten des Kupfers aus dem Bade und das „Glätten“ durch den Achat zurückzuführen. Da aber auch an dem nicht geglätteten Ende eines Elmorerohres Schichten beobachtet werden, so müssen noch andere Umstände mitwirken, etwa Unterbrechungen der Elektrolyse oder Schwankungen in den Fällungsbedingungen und der Badbeschaffenheit. — Auch an einer mit Glättung auf rotierender Kathode gewonnenen Kupferscheibe war die Wirkung des Achats im Querschnitt an einer Schichtung des Metalls nahe der Badseite zu erkennen.

2. Die Ritzhärte. Während die früher aus stark bewegten Bädern hergestellten Bleche auf den nicht geschliffenen Formseiten alle die gleiche und zwar die größte gemessene Härte zeigten, weichen die auf gleiche Weise an verschiedenen technischen Mustern gemessenen Werte sehr erheblich untereinander ab. Hohe Stromdichte und lebhafte Bewegung des Elektrolyten scheinen die Ritzhärte der Formseite zu vergrößern. — An den auf den Badseiten hergestellten Schliffen wurden die größten Härten bei feinkristallinischem Gefüge beobachtet. Am härtesten war die Oberfläche einer Kupferwalze für den Rotationstiefdruck.

In der Einleitung zu der früheren Abhandlung ist erwähnt worden, daß wir der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie einen großen Teil der für die Versuche erforderlichen Mittel verdanken. Wir hoffen, sie so verwendet zu haben, daß auch die Technik einigen Nutzen aus unserer Arbeit ziehen kann. Die Untersuchung des elektrolytisch gefällten Nickels hat in den letzten Monaten leider nicht gefördert werden können, doch lassen die vorhandenen Beobachtungen erkennen, daß das Gefüge des Elektrolyt-

nickels sich von dem des Elektrolytkupfers in mancher Hinsicht wesentlich unterscheidet; so scheint dem Nickel die Fähigkeit zur Bildung großer Kristallite ganz zu fehlen.

Bemerkung zu den Tafeln.

Die Reihenfolge der Lichtbilder ist die gleiche wie in den Tabellen 1—4 und später im Text. Die Vergrößerung ist unter jedem Bilde angegeben. Alle Lichtbilder, mit Ausnahme von Nr. 9, 10, 17, 23 und 31, stellen Querschnitte dar; die Richtung von unten nach oben auf den Bildern entspricht der Wachstumsrichtung des Kupfers. Nr. 9, 10, 17 und 31 sind Oberflächenschliffe, Nr. 23 ist die verkleinerte Ansicht eines Elmorerohr-Abschnitts.

*Leipzig, Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität,
28. August 1915.*

Bei der Redaktion eingegangen am 31. August 1915.

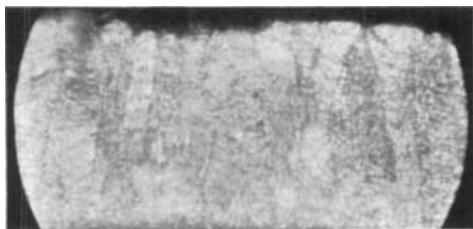


Fig. 1. 150 × Vergr.

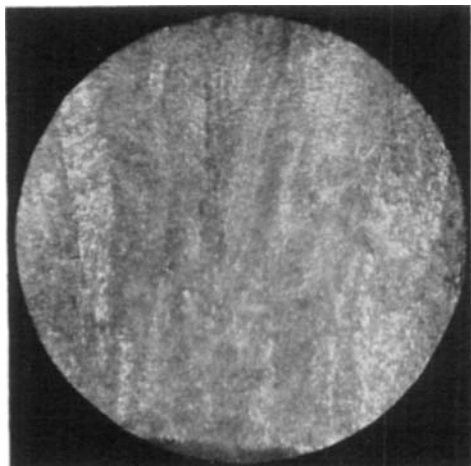


Fig. 2. 150 × Vergr.

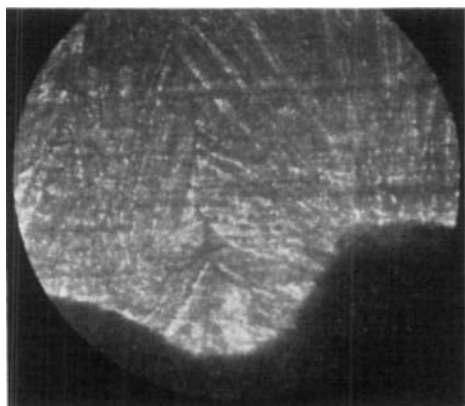


Fig. 3. 150 × Vergr.

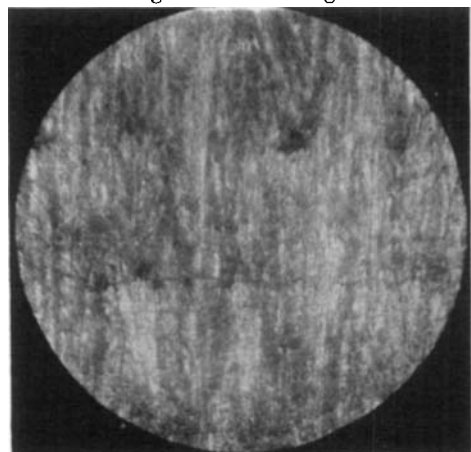


Fig. 4. 75 × Vergr.

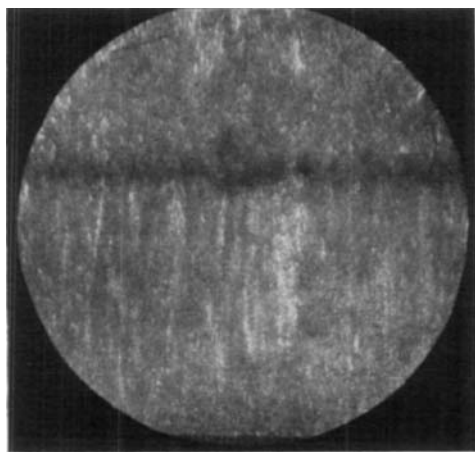


Fig. 5. 75 × Vergr.

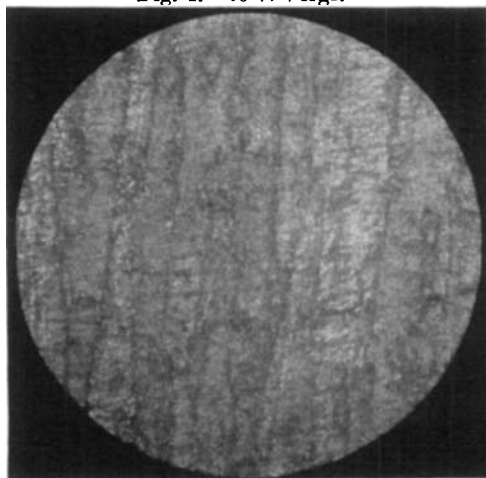


Fig. 6. 150 × Vergr.

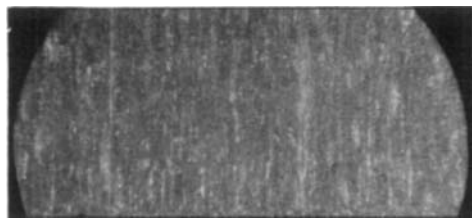


Fig. 7. 16.5 × Vergr.

A. SIEVERTS und W. WIPPELMANN.

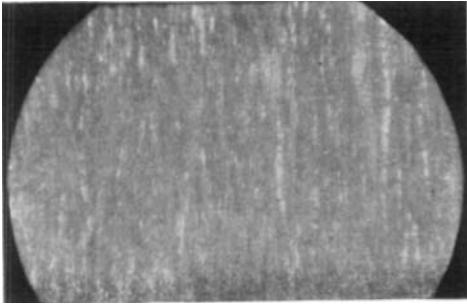


Fig. 8. 16.5 × Vergr.

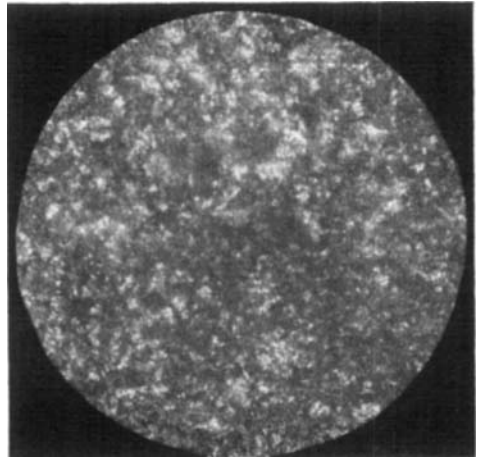


Fig. 9. 150 × Vergr.

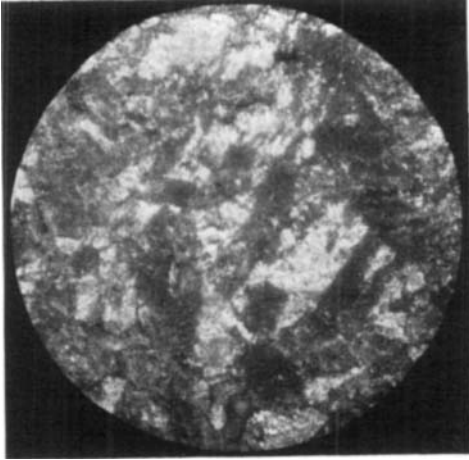


Fig. 10. 150 × Vergr.

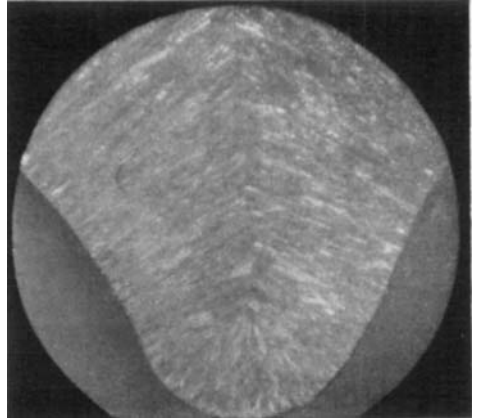


Fig. 11. 16.5 × Vergr.

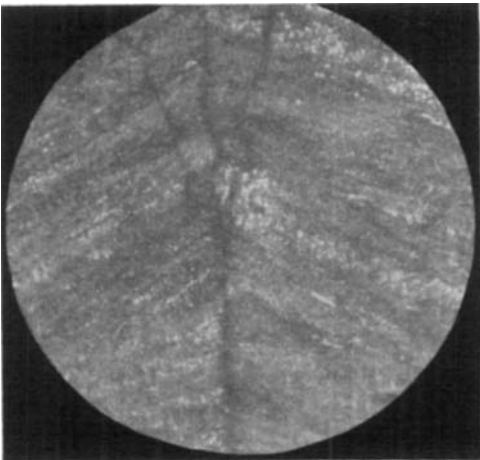


Fig. 12. 75 × Vergr.

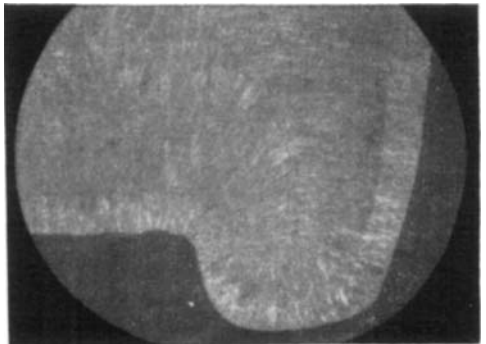


Fig. 13. 16.5 × Vergr.

A. SIEVERTS und W. WIPPELMANN.

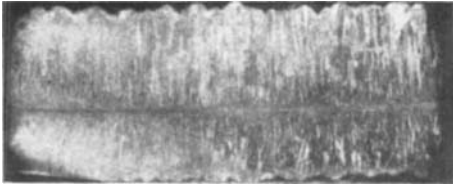


Fig. 14. 5.6 × Vergr.

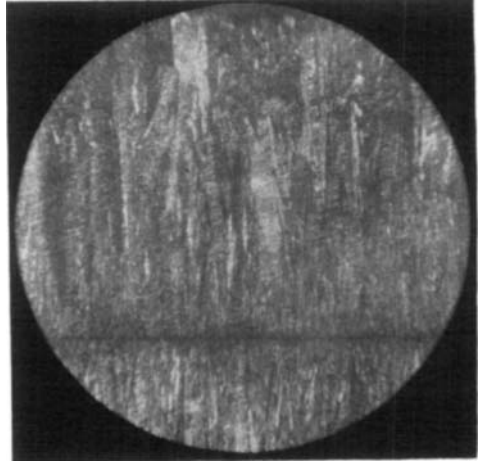


Fig. 15. 16.5 × Vergr.

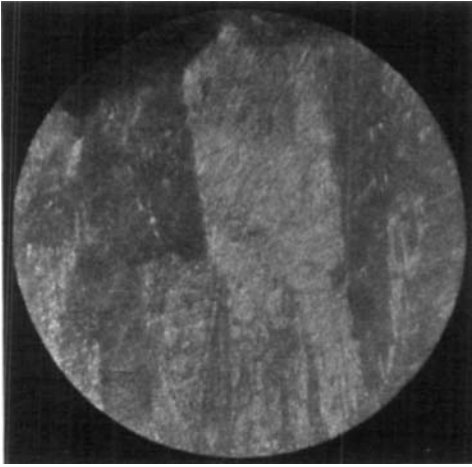


Fig. 16. 75 × Vergr.

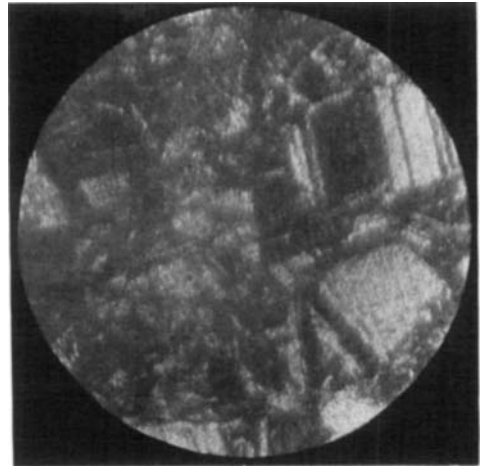


Fig. 17. 75 × Vergr.

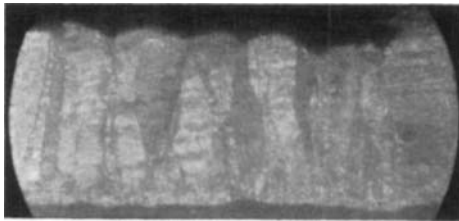


Fig. 18. 150 × Vergr.

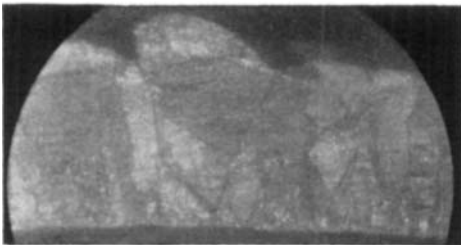


Fig. 19. 150 × Vergr.

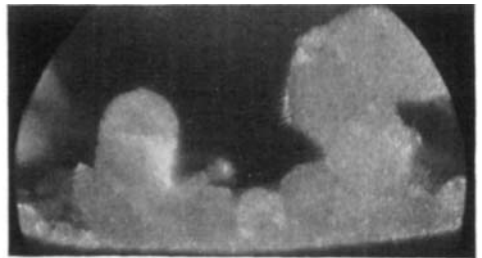


Fig. 20. 75 × Vergr.

A. SIEVERTS und W. WIPPELMANN.

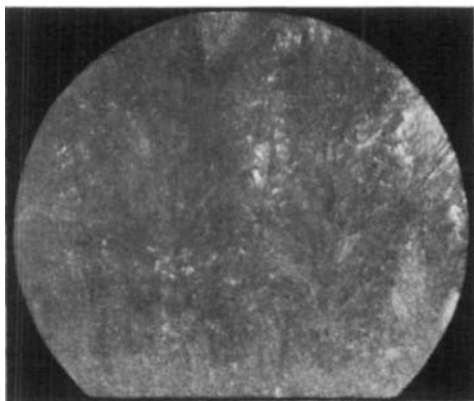


Fig. 21. 75 × Vergr.

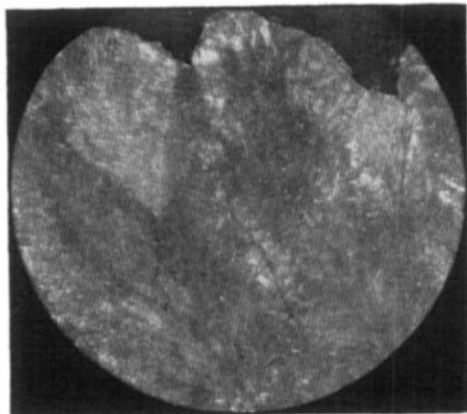


Fig. 22. 75 × Vergr.

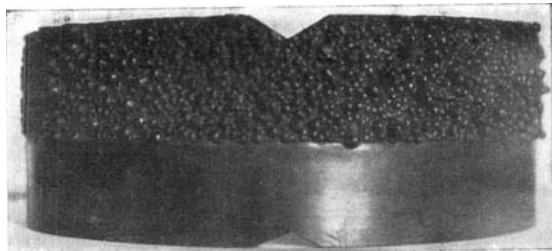


Fig. 23. $\frac{1}{4}$ × Vergr.

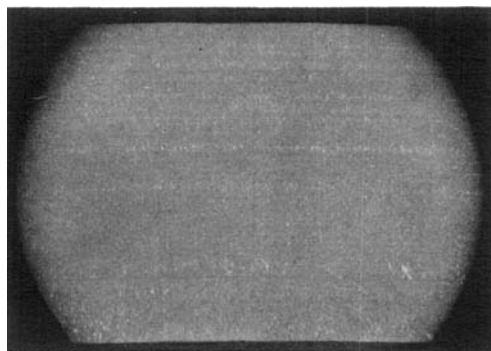


Fig. 24. 5.6 × Vergr.

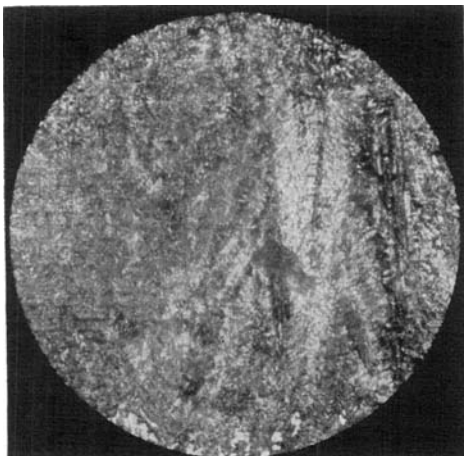


Fig. 25. 150 × Vergr.

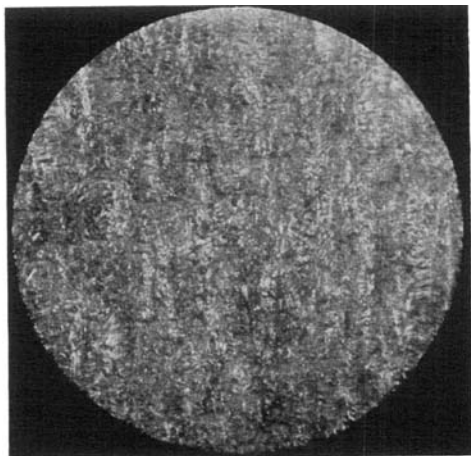


Fig. 26. 150 × Vergr.

A. SIEVERTS und W. WIPPELMANN.

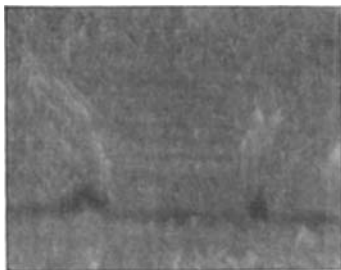


Fig. 27. 150 × Vergr.



Fig. 28. 5.6 × Vergr.

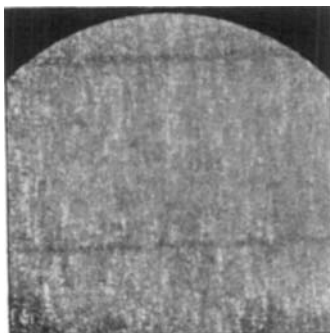


Fig. 30. 150 × Vergr.

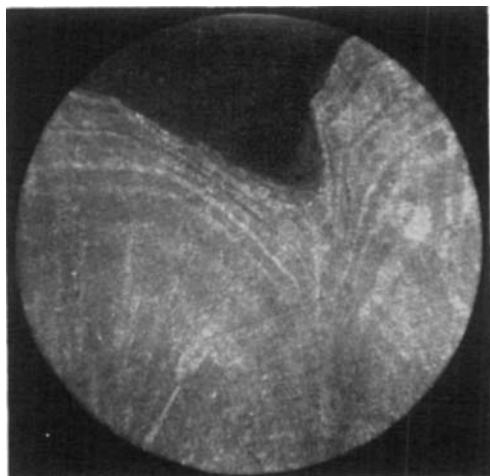


Fig. 29. 16.5 × Vergr.

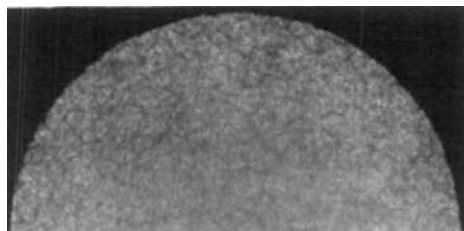


Fig. 31. 150 × Vergr.

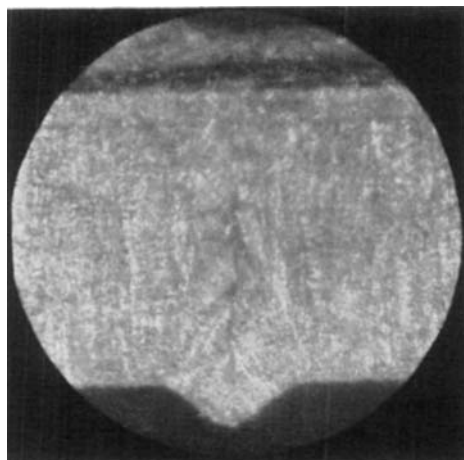


Fig. 32. 150 × Vergr.

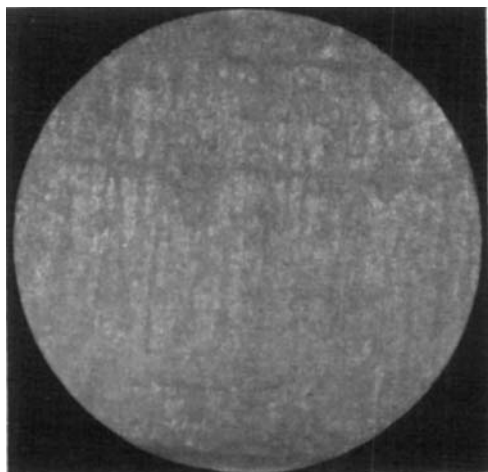


Fig. 33. 150 × Vergr.