

reaktion. Da aber das hiermit erhaltene negative Bild häufig durch darunterliegende Schichten mit noch positiver Chloridreaktion verdunkelt wird, erhält man mit der Hanikirsch-Reaktion noch bessere Resultate, da bei der Belichtung hauptsächlich die Oberfläche



Abb. 10. Ausradierte, nach Hanikirsch wieder hervorgerufene Tintenschrift (negatives Bild).

in Reaktion tritt (Abb. 10). Die Aussicht, auf Grund dessen radierte Schriften im Negativ hervorzubringen, besteht nur bei mindestens 1—2 Jahre alten Tinten, wobei nach der Radierung nicht mehr als 1 Jahr vergangen sein darf; die Tinte muß annähernd chloridfrei gewesen sein. Je älter die Tinte vor der Radierung war, desto günstiger liegen die Umstände, und desto längere Zeit kann nach der Radierung vergangen sein. Jedoch ist auf Kartonpapier und auch auf Holzpapier ein Nachweis selten möglich, und bei allen angegebenen Zeiten ist zu

beachten, daß innerhalb dieser Zeiten nur die Möglichkeit zu einer Wiederhervorbringung besteht.

Zur Hervorrufung von chemisch entfernten Tinten kommen Chlorid- und Sulfatreaktion weniger in Betracht. Bei kurzer Dauer der chemischen Behandlung (etwa 5 s) werden die Chloride zwar nur gelöst, aber nicht über das Papier verteilt; doch ist in solchen Fällen dann stets auch Eisen zurückgeblieben. Eisenhaltige Tinten kann man also einfacher durch eine Eisenreaktion wieder sichtbar machen.

Wenn die ursprüngliche Tinte ein negatives Chloridbild zeigte, tritt bei der Wiedersichtbarmachung nach Hanikirsch die Tinte auch im Negativ hervor. Aber auch Tinten mit positivem Chloridbild können als Negativ hervortreten, wenn nämlich zur Zerstörung der Tintenschrift chloridhaltige Reagenzien verwendet wurden. Da dann die ganze Stelle ziemlich gleichmäßig mit Chlorid imprägniert ist, erhält man mit der Chloridreaktion kein Bild der Tinte mehr. Daß nach Hanikirsch ein negatives Bild entsteht, geht also auf eine andere Ursache zurück, und zwar wahrscheinlich auf das Eisen, das in solchen Fällen stets noch nachweisbar ist und vielleicht die Bräunung der Silbersalze im Licht verlangt.

[A. 113.]

## Wiedersichtbarmachen ausgefeilter Prägungen auf Metallen\*).

Von Dr. O. MEZGER, Dr. B. SCHÖNINGER und Dr. E. ELBEN.

Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Stuttgart.

(Eingeg. 4. Juli 1931.)

Bei Diebstahl von Gegenständen, die entweder ganz oder teilweise aus Metall bestehen und die von den herstellenden Firmen durch irgendwelche Zeichen (Nummern, Firmenstempel) mittels Prägung gezeichnet sind, wird es der Dieb gewöhnlich versuchen, durch Abfeilen oder Abschleifen diese ihn eventuell verratenen Spuren zu verwischen. Dabei wird er aber wohl in den meisten Fällen, um keinen neuen Verdacht zu erwecken, nur so weit gehen, daß gerade die Schriftzeichen für sein Auge verschwunden sind. Es wird somit häufig die Hoffnung bestehen, durch Anätzen der verdächtigen Stellen die ursprüngliche Prägung wieder sichtbar zu machen.

Durch das Prägen mittels Stahlstempel entsteht in Metallen unterhalb der Einschlagstellen eine Deformation der Kristallite (Pressung usw.) wenigstens bis zu einer gewissen Tiefe. Werden nun die Prägungen durch vorsichtiges Abfeilen oder Abschleifen eben wieder zum Verschwinden gebracht, so besteht die blanke Oberfläche neben „weichen“ Teilen noch aus Teilen in „hartem“ Zustand — eben diesen deformierten Stellen. Letztere sind, da sie einen größeren Energieinhalt besitzen, unedler als Teile im weichen Zustand, werden also durch geeignete Ätzmittel rascher angegriffen. Es wird beim Ätzen somit wieder ein reliefartiges Bild entstehen, das genau der ursprünglichen Prägung entspricht.

Ein Teil der in der Fachliteratur (siehe am Schluß) für metallographische Untersuchungen, speziell für Metallätzung zu Verzierungen usw., zahlreich niedergelegten Ätzvorschriften hat sich für vorliegenden Zweck sehr gut

bewährt. Obwohl die Galvanokaustik bei sonstigen metallographischen Arbeiten eine erhebliche Rolle spielt, da sie gleichmäßige Anätzung, leichte Regulierung, scharfe Umrisse und besonders keine „Unterfressungen“ liefert, wurde von ihr im Hinblick auf ihre im vorliegenden Fall beschränkte Anwendungsmöglichkeit abgesehen, ebenso von der Herstellung von Dünnenschliffen. Ferner läßt sich natürlich nicht für sämtliche Metalle eine Norm aufstellen, ja es ist manchmal notwendig, während der Ätzung das Reagens zu wechseln oder zumindesten die Konzentration desselben. Es lag außerdem nahe, die jedem Metalltechniker bekannte Tatsache, daß sich Metalle je nach ihrer physikalischen Beschaffenheit bei der sogenannten Metalfärbung verschieden färben, zu verwerten, doch konnte damit kein Erfolg erreicht werden.

Das aussichtsreichste Ätzmittel ist wohl das Chlor, und zwar in Form einer salzauren Eisen- oder Kupferchloridlösung angewendet, eventuell auch eine alkoholische Eisenchloridlösung. Daneben kommt noch der Salpetersäure in wässriger oder alkoholischer Lösung und dem Ammoniak eine gewisse Bedeutung zu. In jedem vorliegenden Faile ist es aber ratsam, möglichst zunächst an einer unwichtigen Stelle des Metalls durch Einschlagen einer Nummer mittels Stahlstempel und vorsichtiges Abfeilen derselben eine Probeätzung auszuführen. Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß Ätzmittel, die ein grobkörniges, glänzendes Kristallitenbild liefern, unbrauchbar sind und nur solche Reagenzien in Betracht kommen, die eine feinkörnige und matte Ätzung liefern. Die Frage, inwieweit durch kurzes stärkeres Erhitzen der Metalle Rekristallisation eintritt, somit keinerlei Erfolg durch Ätzen mehr zu erzielen ist, konnte nicht einwandfrei beantwortet werden. Verschiedene Versuche auf

\*) Diese Arbeit wurde mit Mitteln ausgeführt, welche mir in freundlicher Weise von der Vereinigung der Freunde der Techn. Hochschule Stuttgart zur Verfügung gestellt wurden. Der genannten Vereinigung spreche ich dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus. Mezger.

gewöhnlichem Kupfer haben letztere Annahme zwar bestätigt. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt anscheinend im Laufe der Jahrzehnte keine Rekristallisation ein, denn auf Silber- und Kupfermünzen, die vor 100 bis 150 Jahren geprägt worden waren, konnte das ursprüngliche Bild durch Ätzung wieder hervorgerufen werden.

Voraussetzung für ein etwaiges Gelingen einer Metallätzung ist natürlich, daß die zu ätzende Fläche vollkommen öl- und fettfrei ist (Abwischen mit Alkohol, Benzin usw.). Teile, die nicht angeätzt werden sollen, werden zweckmäßig mit einer dünnen Wachs- oder Paraffinschicht überzogen. Kommt eine Konservierung der geätzten Stücke in Betracht, so sind die Ätzstellen mit verdünnter Sodalösung zu entsäuern; nach dem Trocknen bewährt sich dann ein dünner Überzug mit Zaponlack zum Schutze gegen Oxydation sehr gut.

Von der Firma Robert Bosch A.-G., Stuttgart, wurden uns einige Metalle bzw. Legierungen für unsere Versuche in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt, wofür derselben an dieser Stelle besonders gedankt sei. In folgendem sei nun über die Ergebnisse unserer Versuche zum Wiederlesbarmachen ausgefeilter Stempelindrücke berichtet:

#### 1. Verschiedene Stähle:

- legierter Einsatzstahl (0,12% C, 1,0% Cr, 4,7% Ni), Ätzmittel: Königswasser (1 Teil konz.  $\text{HNO}_3$  + 1 Teil konz.  $\text{HCl}$ ), Dauer etwa 1 Min., Ziffern gut lesbar;
- unlegierter Einsatzstahl (0,15% C), Ätzmittel: verd. Königswasser oder eine Lösung von 9 Teilen Alkohol + 1 Teil rauchender  $\text{HNO}_3$  (unter Kühlen mischen), Ziffern schlecht lesbar;
- gewöhnlicher Stahl, Ätzmittel: 10 g  $\text{FeCl}_3$  in 100 cm<sup>3</sup> konz. HCl, Ziffern lesbar.

#### 2. Kupfer und Kupferlegierungen:

- Elektrolytkupfer, Ätzmittel: ca. 20 cm<sup>3</sup> ammoniak.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1 Teil  $\text{NH}_3$  + 1 Teil  $\text{H}_2\text{O}_2$  [3%]) + 1 g Weinsäure (um Cu in Lösung zu bringen), Wirkung sehr gering;
- Zinnbronze (92% Cu, 8% Sn), Ätzmittel: wie bei 1c. Dazu anfangs Zusatz von kristallisiertem  $\text{KClO}_3$ . Dauer 1 bis 5 Min. Ziffern hell auf dunklem Grund, sehr gut lesbar (vgl. Abb. 1a vor, Abb. 2a nach der Ätzung);



Abb. 1. Vor der Ätzung.

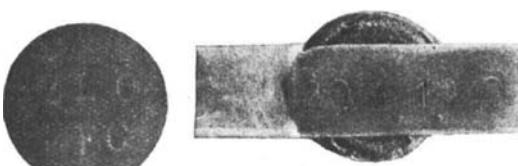


Abb. 2. Nach der Ätzung.

c) gewöhnliches Cu-Blech, Ätzmittel: wie bei 1c, zum Schluß noch abwechselnd mit Lösung 1c und 2a behandelt (Abb. 1b bzw. 2b vor bzw. nach der Ätzung). Wirkung gut;

d) Nietmessing (62% Cu, 38% Zn), Ätzmittel: wie bei 2a, Wirkung gering;

e) Messing: mit 1c behandelt, Wirkung gut.

- Reinaluminium (über 98,5% Al), Ätzmittel: 1 Teil Manganchlorid + 10 Teile konz. HCl, Nachbeizen mit Natriumpikrat. Wirkung schwach. Oder aber kurzes Eintauchen in 40%iger Flüssigkeitsäure und dann sofort in konz. Salpetersäure oder aber auch verd. Laugen. Wirkung schwach.



Abb. 3. Vor der Ätzung.



Abb. 4. Nach der Ätzung.

Abb. 3 und 4 zeigen 2 Münzen, ein 1-Pfennig-Stück aus Kupfer und ein 5-Pfennig-Stück aus Aluminiumbronze (91,5% Cu, 8,5% Al) vor und nach der Ätzung mit Eisenchlorid (1 Teil  $\text{FeCl}_3$  + 10 Teile konz. HCl, unter Erwärmung, Dauer etwa 2 Std.). Ferner hat sich für abgegriffene Silbermünzen konz. Salpetersäure, für Nickelmünzen alkohol. Salpetersäure und anschließend kurzes Eintauchen in salzaure Eisenchloridlösung bewährt. Es besteht also auch bei alten, abgegriffenen Münzen die Aussicht, in manchen Fällen die ursprüngliche Prägung lesbar zu machen.

Von gewisser Bedeutung ist vielleicht außerdem noch, daß Stahl von Schußwaffen durch gesättigte, wässrige Pikrinsäurelösung angeätzt wird. [A. 116.]

#### Literatur.

- Chemisches Hilfsbuch für die Metallgewerbe, Dr. R. Kayser, Würzburg, Stubers Verlag, 1896.
- Hilfsbuch für Metalltechniker, Georg Buchner, Berlin, Verlag von Jul. Springer, 1923.
- Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. VIII, S. 34 ff., Ausgabe 1920.
- Metallographie, Prof. E. Heyn u. Prof. O. Bauer, Hamburg, Sammlung Göschen 1909 bzw. 1926.
- Krupp. Monatsh. 2, 117 ff. [Juli 1921].
- Lunge-Berl., Chem.-techn. Untersuchungsmeth. I, 759/60 [1931].
- Metalltechnischer Kalender (1925) von W. Gürtler, Berlin, Gebr. Bornträger.
- Heyn, E., Bericht über Ätzverfahren zur makroskopischen Gefügeuntersuchung des schmiedbaren Eisens, Mitt. aus dem königl. Materialprüfungsamt, Berlin 1906, H. 5, S. 253.
- Das Ätzen u. Färben d. Metalle, Georg Buchner, Berlin, M. Krayn, 1922.
- Das Ätzen der Metalle für kunstgewerbliche Zwecke, H. Schubert, Leipzig, Hartlebens Verlag, 1888.