

der Nachweis von Bi in Pb genannt sei, weil Bi der größte Schädling für die Akkumulatoren zu sein scheint. Und noch aus einem zweiten Grund halte ich diese Nachweisempfindlichkeit für vorhanden: weil wir in Metallen der Reinheitsstufe V ($\Delta = < 10^{-3}\%$) noch stets mit Leichtigkeit Verunreinigungen finden konnten.

Aber dieser Punkt der spektralanalytischen Methode scheint mir nicht einmal der wichtigste zu sein, zumal es vorerst noch an Anhaltspunkten fehlt, welche Mengen von Zusätzen etwa für die Metalltechnik schädlich sind, während man allerdings den großen Einfluß geringster Spuren auf den Verlauf katalytischer Reaktionen und auf die physikalisch-theoretisch wichtige Supraleitfähigkeit wenigstens qualitativ kennt. Für den analytischen Chemiker möchte ich ihre besondere Bedeutung⁷⁾ in folgender Regelung des Arbeitsganges sehen:

Man macht vor jeder chemischen Analyse von der auf Metalle und Metalloide zu analysierenden Substanz — gleichgültig in welcher Form sie vorliegt — eine

⁷⁾ Ich sehe dabei ab von den speziellen quantitativen spektralanalytischen Untersuchungen (vgl. Vortrag Feußner).

Spektralaufnahme im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. Man weiß dann aus dieser Aufnahme mit einem Schlag, welche Elemente überhaupt in der Probe enthalten sind; man weiß auch, wenn man einmal etwas Erfahrung hat, die Größenordnung ihrer Mengen, besonders wenn es sich um kleine Mengen handelt. Man weiß schließlich, welche Elemente vielleicht vermutet waren, aber nicht in spektralanalytisch nachweisbaren Beträgen vorhanden sind. Der Chemiker kann also über den einzuschlagenden Arbeitsgang disponieren, da er ja weiß, worauf er zu achten, worauf er nicht zu achten hat. Er wird im besonderen ganz unerwartete Elemente finden. Auch bei der weiteren Durchführung der chemischen Analyse bewährt sich eine eingeschaltete spektrophotographische Prüfung bei der Feststellung, ob eine Substanz vollständig ausgefällt ist, ob bei einer Fällung eine andere Substanz mitgerissen wurde. Der so sehr geringe Zeitaufwand einer solchen spektralanalytischen Prüfung kommt bei wichtigen Analysen gar nicht in Betracht, im Gegenteil dürfte die spektralanalytische Prüfung sehr langwierige chemische Arbeitsgänge ganz unnötig machen. [A. 65.]

Die galvanische Versilberung von phosphorhaltigem Grundmetall.

Ein Beitrag zur Frage der elektrolytischen Entfettung.

(Eingeg. 25. April 1933.)

Von Bergrat Dr. MOSER, Dr. K. W. FRÖHLICH und Dr. E. RAUB; Schwäb. Gmünd, Forschungsinstitut für Edelmetalle.

Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933.

Unserem Institut werden von Zeit zu Zeit aus Silber-Kupfer-Legierung hergestellte Gegenstände zur Untersuchung eingeschickt, die beim galvanischen Überziehen mit einer Feinsilberschicht streifenweise teils mit zahllosen Poren, teils auch mit Warzen besetzt dem Silberbad entnommen worden sind und bei der darauffolgenden Nachbehandlung (Kratzen, Polieren) entsprechende, meist streifig orientierte Fehler behalten haben (Abb. 1). Da verschiedentlich nachgewiesen werden konnte, daß die für das Versilbern erforderlichen Arbeitsbedingungen eingehalten worden waren und daß auch das betreffende galvanische Bad die vorschriftsmäßige Zusammensetzung und Temperatur gehabt hatte, blieb nichts anderes übrig, als die Ursache für die mißratene Versilberung in der Beschaffenheit des Grundmetalls zu suchen. Dieses, meist aus 80 oder 83,5% Silber, Rest Kupfer bestehend, unterschied sich bei den beanstandeten Stücken äußerlich in keiner Weise von solchen mit gesunder Versilberung; wohl aber brachte die mikroskopische und noch mehr die chemische Analyse das auffallende Ergebnis, daß gerade bei allen mit dem charakteristischen Fehler behafteten Stücken das Grundmetall mehr oder weniger geringe Mengen von Phosphor enthielt. An sich ist die häufige Anwesenheit von Phosphor in solchen Legierungen erklärlich, da die Silberwarenindustrie wie kaum eine andere auf die Wiederverwendung ihrer Abfälle bedacht sein muß und demzufolge ihren Schmelzen zwecks Desoxydation Phosphorkupfer zusetzt. Aber es lag nahe, die hierbei häufig zurückbleibenden überschüssigen Phosphorgehalte, zwischen 0,008 und 0,2% gefunden, für das Zustandekommen der oben geschilderten Fehlererscheinung verantwortlich zu machen. In der Tat ergab eine Reihe von Versilberungsversuchen, die mit teils phosphorfreien, teils phosphorhaltigen Probeblechen vorgenommen wurden, das Auftreten der nämlichen Fehler bei den letzteren. Allerdings wurden auch bei den nicht mit Phosphor legierten Silberblechen mitunter zwar nicht die gleichen, aber doch ähnlich mißratene Versilberungen erzielt. Im folgenden wird gezeigt werden,

daß in beiden Fällen ein ursächlicher Zusammenhang besteht und daß es bei Anwesenheit von Phosphor oder aber auch von nennenswerten Mengen Kupferoxydul im Grundmetall für das Ausfallen der Versilberung von entscheidender Bedeutung ist, wie der betreffende Gegenstand vor der Versilberung vorbehandelt wurde.

Die Vorbehandlung besteht allgemein in der Herstellung einer sauberen glatten Oberfläche durch Schleifen mit Bimsmehl, Vorpolieren und darauffolgendes Entfetten; mitunter wird auch noch ein Beizen mit sauren oder cyankalischen Lösungen zwischengeschaltet. Das Entfetten geschieht durch Behandeln mit organischen Lösungsmitteln, durch Abbürsten mit Kalk, Abkochen mit alkalisch reagierenden Lösungen oder schließlich, indem man den betreffenden Gegenstand in einem alkalischen Bad als Kathode schaltet. Letztere sehr häufig angewandte Methode nutzt neben der verseifenden Wirkung des kathodisch gebildeten konzentrierten Alkalis noch die mechanische, abhebende Wirkung des zweckmäßig unter hoher Stromdichte entwickelten Wasserstoffs aus.

Gerade diese zuletzt beschriebene Art der elektrolytischen Entfettung ist es aber, die, wie mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, beim Vorliegen eines phosphorhaltigen, unter Umständen auch kupferoxydulhaltigen Werkstoffes die Vorbedingungen für ein Mißlingen der nachfolgenden Versilberung schafft. In den in Frage kommenden Legierungen (Ag-Cu) tritt der Phosphor immer als Verbindung Cu_3P (3-Kupfer-Phosphid) auf¹⁾. Obschon diese Verbindung recht stabil ist und von molekularem Wasserstoff selbst bei 900° noch nicht, geschweige denn bei Zimmertemperatur zersetzt wird, unterliegt sie doch dem Angriff von kathodisch entwickelten Wasserstoffatomen. Hängt man z. B. handelsübliches 14%iges Phosphorkupfer, dessen Zusammensetzung annähernd der Verbindung Cu_3P entspricht, als Kathode in eine Sodalösung, so tritt ein starker Geruch nach Phosphin auf, während ein dunkler

¹⁾ Moser, Fröhlich u. Raub, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 208, 225 [1932].

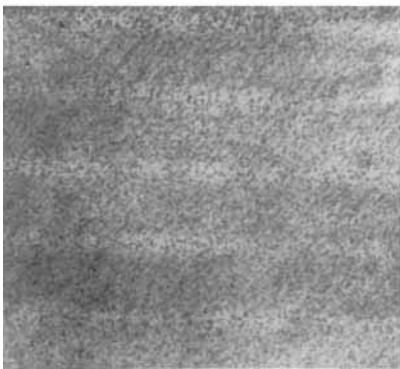


Abb. 1. Zahllose Poren in der Versilberung eines Zigaretteneutis aus 835/000 Ag-Cu mit 0,023% P. 2×



Abb. 2. Geglühtes Silber-Kupfer-Blech mit 0,2% P vor der Entfettung und Versilberung. 280×.

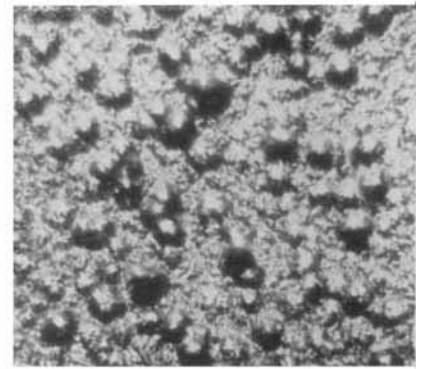


Abb. 3. Das gleiche Blech wie Abb. 2 elektrolytisch entfettet und versilbert. Zahlreiche Poren. 280×.



Abb. 4. Gleiches Grundmetall wie Abb. 2 und 3, aber ungeglüht, Walzgrad etwa 50%. Versilberungsfehler sind in der Walzrichtung orientiert. 15×.

Abb. 5. Fehlversilberung auf einem Grundmetall, in dem der Phosphor als ternäres Eutektikum Ag-Cu-Cu₃P vorliegt. 280×.

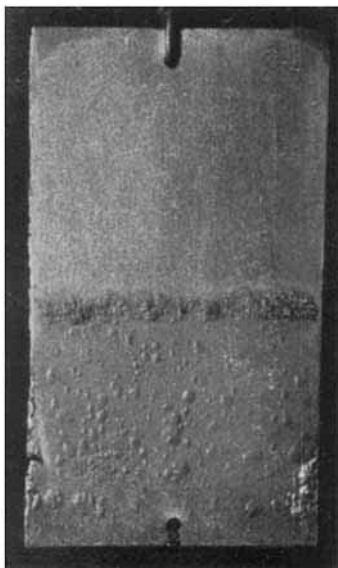
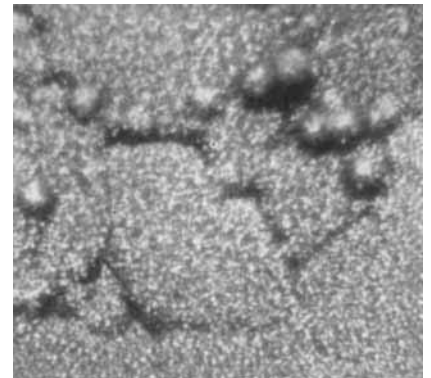


Abb. 9. Oxydulhaltiges Kupferblech, oben und unten mit verschiedener Stromdichte entfettet, ganz versilbert. 1×.

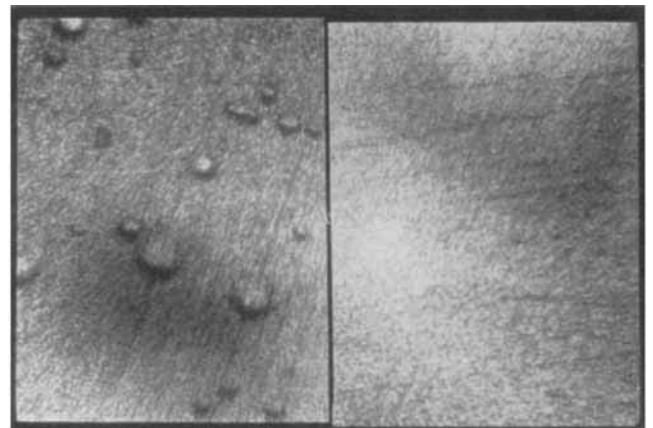


Abb. 10. 835/000 Ag-Cu mit 0,18% P, elektrolytisch entfettet und versilbert. Rechtes Blech vor dem Versilbern 3 min in siedende KCN-Lösung getaucht. 155×.



Abb. 6. Schwammversilberung über elektrolytisch reduziertem Kupferoxyduleinschluß. Die linke untere Ecke zeigt normale Versilberung. 640×.

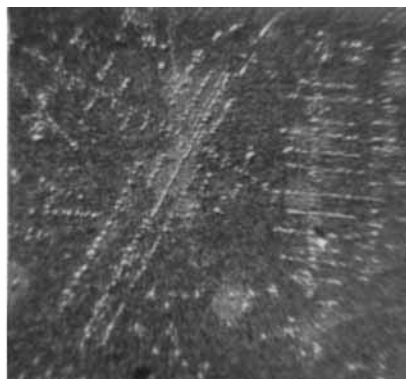


Abb. 7. Dendritisch vertiefte Versilberung über entsprechend gelagerten, reduzierten Kupferoxyduleinschlüssen. 50×.

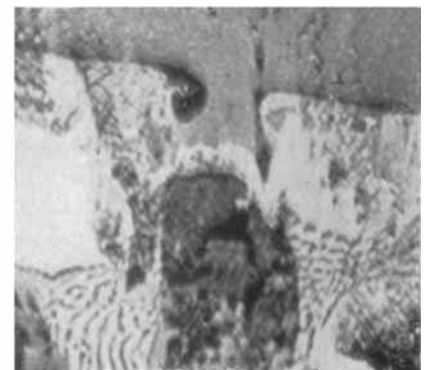


Abb. 8. Querschnitt durch eine Vertiefung aus Abb. 7 mit Einbuchtung über einem Cu₂O-Korn. Der obere Bildrand ist nachträglich aufgebrachtes Kupfer. 1180×.

Schlamm zu Boden fällt. Daß diese Reduktion des Kupferphosphids auch dann vor sich geht, wenn es in verschwindend geringer Menge als Legierungsbestandteil auftritt, wurde durch folgenden Versuch erwiesen:

Ein 30 cm² großes Blech aus etwa 80% Silber, rund 20% Kupfer und 0,008% Phosphor wurde als Kathode in 10%ige Sodalösung gehängt und 6 h mit $ND_{100} \approx 1 \text{ A}^2$ elektrolysiert. Die im Kathodenraum entwickelten Gase wurden durch einen mit ammoniakalischer Silberacetatlösung gefüllten U-Rohrschenkel gedrückt. Nach einiger Zeit setzte sich an dessen Wandung ein gelbbrauner Belag ab. Die Lösung dieses Belages in einigen Tropfen rauchender Salpetersäure lieferte nach kurzem Erwärmen die bekannten Reaktionen der Phosphorsäure.

Die Veränderung, die das in ein anderes Metall eingebettete Kupferphosphid durch die Einwirkung naszierenden Wasserstoffs erleidet, wurde durch mikroskopische Beobachtung näher untersucht. Hierbei zeigte sich, daß die ursprünglich hellgrau gefärbten Einschlüsse nach der Elektrolyse völlig schwarz gefärbt sind. Beim Einstellen des Objekts auf eine solche Stelle kondensiert sich auf der vorderen Linse Wasserdampf, selbst wenn das betreffende Metallstück scheinbar gut abgetrocknet wurde. Es muß also nach der Reduktion des Phosphideinschlusses dieser durch eine Art Kupferschwamm ersetzt sein; dieser liegt, soweit man bei der Untersuchung im auffallenden Licht erkennen kann, bald höher, bald tiefer als die ursprüngliche Schliffebene.

Wie sich ein derartig elektrolytisch entfettetes, d. h. also reduziertes phosphidhaltiges Blech beim Versilbern verhält, zeigt Abb. 3. Abb. 2 gibt die angeschliffene Stelle eines Silberbleches mit 0,4% Phosphor im ursprünglichen Zustand (geglüht) wieder. Das Blech wurde 3 min elektrolytisch entfettet, abgespült und im cyankalischen Silberbad unter normalen Bedingungen 45 min versilbert. Die erzielte Versilberung war stark porig (Abb. 3), vom technischen Standpunkt aus also völlig unbrauchbar. Entsprechend lieferte die Versilberung eines kaltgewalzten Bleches ein langgestrecktes „Porensystem“, weil die hierfür verantwortlichen Phosphideinschlüsse sich ja auch in der Walzrichtung gestreckt und umgelagert haben (Abb. 4). Die Verbindung Kupferphosphid bildet mit metallischem Silber und Kupfer ein ternäres Eutektikum von der Zusammensetzung:

17,9% Ag
30,4% Cu
51,7% Cu₃P; d. i. 7,2% P²⁾.

Dieses ternäre Eutektikum liegt in den technischen Legierungen als zuletzt erstarrter Anteil in äußerst feiner Verteilung an den Korngrenzen der Primärkristallite; in gegossenen Stücken sind seine einzelnen Bestandteile meistens sogar nicht mehr mikroskopisch auflösbar. Eingehende mikroskopische Untersuchung zeitigte das Ergebnis, daß an solchen eutektischen, ternär aufgebauten Zonen von naszierendem Wasserstoff ein ähnliches „Krankheitsbild“ hervorgerufen wird, als ob an diesen Stellen Kupferphosphid in homogener Phase vorläge, d. h. die metallische Oberfläche wird hier in ihrem kontinuierlich kompakten Zusammenhang unterbrochen, und die weiteren Symptome der Krankheit sind die, daß die nachfolgende Versilberung porig und pustelig ausfällt. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß Kupferphosphid infolge seiner geringeren Dichte etwa zwei Drittel des Volumens des ternären Eutektikums ausmacht,

²⁾ Normaldichte, d. i. Ampere pro 100 cm². Im folgenden wird der von v. Klobukow eingeführte Ausdruck öfter zur Bezeichnung der angewendeten Stromdichte benutzt werden.

³⁾ Moser, Fröhlich u. Raub l. c.

also gewissermaßen dessen Muttersubstanz darstellt, und ferner, daß – wenigstens bei den meisten Silber-Kupfer-Legierungen der Praxis – 1 vorhandener Gewichtsteil Phosphor das Auftreten der 14fachen Menge Eutektikum bedeutet. — Abb. 5 zeigt die fehlerhafte Versilberung auf einer solchen Legierung, die 3 min lang mit $ND_{100} \approx 0,2 \text{ A}$ in 10%iger Sodalösung entfettet wurde. Die Versilberungsdauer ($ND_{100} \approx 0,3 \text{ A}$) betrug 50 min; selbst nach dieser verhältnismäßig langen Zeit läßt sich die polyedrische Anordnung des Eutektikums im Grundmetall noch gut durch entsprechende Vertiefungen der Versilberung erkennen; hier und da treten an den Fehlstellen auch Knospungen auf.

Es sei ausdrücklich bemerkt, daß die zahlreichen untersuchten, mehr oder weniger stark phosphorhaltigen Legierungsproben, die nach elektrolytischer Entfettung Fehlversilberungen lieferten, sich durchaus einwandfrei versilbern ließen, wenn sie nach einer der sonst gebräuchlichen Methoden entfettet wurden. Eine Ausnahme machten nur solche Legierungen, bei denen der Phosphorgehalt ziemlich hoch war – etwa 1% und mehr – und bei denen zudem durch besondere thermische Behandlung ein außergewöhnlich hoher Einformungsgrad des Kupferphosphids erzielt worden war.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß von Stromdichte und Spannung auf die oben geschilderten Vorgänge untersucht. Es fand sich, daß, sobald auch nur die geringste kathodische Wasserstoffentwicklung einsetzt, auch schon die Entwicklung von Phosphorwasserstoff beginnt; demzufolge wurden z. B. an einem 0,1% Phosphor enthaltenden Blech nach der Entfettung mit $ND_{100} = 0,04 \text{ A}$ – die in der Praxis kaum ihren eigentlichen Zweck mehr erfüllen dürfte – Versilberungen erzielt, die die oben geschilderten charakteristischen Fehler in gleicher Art und Intensität aufzeigten, als wenn sie mit normaler, weit höherer Stromdichte entfettet worden wären. Wurde die elektrolytische Entfettung durch einfaches Abbürsten mit heißer konzentrierter Pottaschelösung ersetzt, so geriet die Versilberung tadellos. Durch Anwendung einer ungewöhnlich hohen Entfettungsstromdichte, beispielsweise $ND_{100} = 5 \text{ A}$, wurde der Grad der Fehlerhaftigkeit in keiner Weise erhöht. Beim Versilbern ist letzterer überhaupt starken Schwankungen unterworfen; abgesehen von den absoluten Gehalten des Grundmetalles an Kupferphosphid sind sie auch abhängig von dessen Korngröße. Manchmal tritt der Fehler auch nur an einzelnen Partien des Bleches oder Gegenstandes auf. An geglühtem Material zeigt er sich im allgemeinen stärker als an ungeglühtem. Die Versilberungsdauer bzw. die hiervon abhängige Dicke der Feinsilberschicht ist für den Techniker insofern von Bedeutung, als mit deren zunehmender Stärke durch das dem Versilbern folgende Kratzen und Polieren des Niederschlages ein Verdecken der Fehlstellen ermöglicht wird.

In Silber-Kupfer-Legierungen, die nicht mit Phosphorkupfer oder einem anderen Agens desoxydiert wurden, findet sich als ständiger und in mehrfacher Hinsicht störender Begleiter Kupferoxydul. In einer früheren⁴⁾ Untersuchung konnten wir zeigen, daß diese Einschlüsse im Grundmetall keine Versilberung annehmen und daß sich über den betreffenden Stellen ein in die galvanische Schicht hineinragender, mit Badflüssigkeit erfüllter Hohlraum bildet, der zwar meist zuwächst, aber beim Polieren wieder aufgerissen werden kann und dann nach längerem Lagern des anscheinend einwandfrei aussehenden Gegenstandes auf dessen Oberfläche die sogenannten Ausblühungen hervorrufen kann. Den damals

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 97 [1931].

geschilderten Versuchen und Beobachtungen lag ausschließlich gewöhnlich, d. h. nicht elektrolytisch entfettetes Versilberungsmaterial zugrunde. Unterwirft man nun ein oxydulhaltiges Grundmetall der elektrolytischen Entfettung, so zeigt sich, daß nicht allein das Kupferoxydul in ähnlicher Weise wie das Kupferphosphid durch Wasserstoff in statu nascendi reduziert wird, sondern daß die der Reduktion unterworfenen Stellen auch in ähnlich ungünstiger Weise die Versilberung beeinflussen können. Allerdings ist der Grad und die Art der Fehlversilberung in diesen Fällen von der Stromdichte, der Entfettung und von der Menge und Korngröße des vorhandenen Kupferoxyduls weit abhängiger. Kupferblech, das sehr oft größere Kupferoxydulschlüsse enthält, wird darum von den meisten Galvanisuren vor dem Versilbern nach einem anderen als dem elektrolytischen Verfahren entfettet, ohne daß bisher eine positive Begründung hierfür gegeben werden konnte.

Abb. 6 zeigt bei starker Vergrößerung eine Art Schwammversilberung über einem elektrolytisch reduzierten Kupferoxydulkristalliten, der in Silber eingebettet lag. Auch diese Art der Fehlversilberung hält örtlich hartnäckig Feuchtigkeit zurück. Nach gewöhnlicher, d. h. nichtelektrolytischer Entfettung würde sich zunächst zwar über dem Oxydulkristallen überhaupt kein Silber abgeschieden haben, aber der entstehende Hohlraum würde nach einiger Zeit von den Seiten her dachförmig zugewachsen sein und schließlich — genügend lange Versilberungsdauer vorausgesetzt — die ursprüngliche Fehlstelle nicht mehr haben erkennen lassen. Beim elektrolytischen Entfetten hinterbleibt jedoch an den anfänglich vom Kupferoxydul eingenommenen Stellen ein manchmal braun, manchmal auch hellrosa (Dunkelfeld) gefärbtes Reduktionsprodukt, das im wesentlichen aus metallischem Kupfer bestehen dürfte und das infolge seiner schwammigen Beschaffenheit den aus dem Ionenzustand sich abscheidenden Silberkriställchen keine glatte, ebene Haftfläche bietet wie das umgebende Grundmetall, sondern den eigentlichen Herd für eine knospige oder meist porige Versilberung bietet. Diese zeigt makroskopisch dann auch nach langer Versilberungsdauer die Lage und Gestaltung der Einschlüsse an, wie Abb. 7 erkennen läßt; es handelt sich hier um ein Grundmetall, dem absichtlich 8% Kupferoxydul zulegiert worden waren, um möglichst charakteristische, dendritisch geformte Einschlüsse zu erhalten. Man sieht, wie nach 50 min Versilberungsdauer in die galvanisch erzeugte Schicht ($ND_{100} = 0,3$ A) dendritisch ausgebildete, d. h. den Einschlüssen des nun reduzierten Kupferoxyduls angepaßte Vertiefungen eingebettet sind. Abb. 8 gibt einen Querschnitt durch eine solche Vertiefung wieder. Um die Anfertigung des Querschliffes zu ermöglichen, wurde auf die Feinsilberauflage nachträglich eine dicke Kupferschicht aufgebracht. Die Bildmitte nimmt ein in die z. T. eutektische Grundmasse eingebettetes „pseudomorphes“ Kupferoxydulkorn ein, d. h. es ist inzwischen durch die elektrolytische Entfettung ganz oder teilweise zu metallischem Kupfer reduziert worden. Hierbei ist der der ursprünglichen Oberfläche zugekehrte Teil des Oxydulschlusses eingebuchtet, gewissermaßen zurückgesunken, und man sieht, wie infolgedessen die Versilberung ebenfalls zurückgesunken erscheint. Das ist die Entstehungsgeschichte der relativ tiefen, nachträglich mit Kupfer ausgefüllten und in der Aufsicht als Pore erscheinenden Fehlstelle.

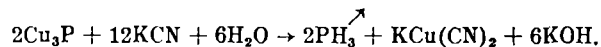
Es sei erwähnt, daß kathodisch sich abscheidender Wasserstoff mit ziemlicher Geschwindigkeit in die Kathode hineinzudiffundieren vermag, und daß man in der mikroskopisch ausmeßbaren Tiefe der Reduktionszone

eine ausgezeichnete visuelle Methode in der Hand hat, um diese Diffusionsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur zu beobachten. Beispielsweise wurden in Silber nach viertelstündiger Elektrolyse Eindringungstiefen von 0,110 mm festgestellt; auch ließ sich der Einfluß der Korngröße des Metalles auf die Diffusionsgeschwindigkeit studieren⁵⁾.

Wie oben erwähnt, ist die Empfindlichkeit von sauerstoffhaltigem Grundmetall gegenüber elektrolytischer Entfettung von der Stromdichte abhängig, im Gegensatz zu dem mit Phosphor legierten Material. Es wurde an einer Reihe von Blechproben beobachtet, bis zu welcher Höchststromdichte man bei der Entfettung von kupferoxydulhaltigen Legierungen gehen könne, ohne die Güte der nachfolgenden Versilberung zu gefährden. Hierbei ergab sich als kritischer Grenzwert im Mittel ungefähr $ND_{100} = 0,8$ A. Allerdings bedarf diese Angabe gewisser Einschränkungen; Legierungen mit geringem Oxydulgehalt, etwa $< 0,1\%$, lassen meist auch höhere Stromdichte zu. Beträgt dagegen der Oxydulgehalt mehrere Prozent — was durchaus keine Seltenheit ist —, so ist es selbst bei nichtelektrolytischer Entfettung schon kaum mehr möglich, eine fehlerfreie Versilberung zu erzielen, namentlich wenn die Einschlüsse ziemlich stark eingeformt sind.

Abb. 9 zeigt ein Kupferblech mit einem Sauerstoffgehalt von 0,36% (entspr. 3% Cu_2O). Das Kupferoxydul findet sich in dieser Legierung, wie mikroskopisch festgestellt wurde, in sehr feiner, ausschließlich eutektischer Verteilung vor. Die obere Hälfte wurde mit $ND_{100} = 0,2$ A, die untere Hälfte mit $ND_{100} = 1,1$ A je 3 min lang entfettet und darauf das ganze Blech mit $ND_{100} = 0,3$ A 60 min lang versilbert. Der Unterschied ist augenscheinlich; während sich die obere Blechhälfte auch bei mikroskopischer Betrachtung als fehlerfrei versilbert erwies, zeigt der mit höherer Stromdichte entfettete Teil schon dem bloßen Auge zahlreiche große und kleine Blasen; vor dem Objektiv erwies sich die Versilberung zudem noch als sehr stark porig.

Schließlich sei noch ein Verfahren angegeben, das sowohl bei kupferoxydul- wie phosphidhaltigem Grundmetall elektrolytische Entfettung gestattet, ohne die nachfolgende Versilberung zu gefährden. Es genügt, die Bleche oder Gegenstände einige Minuten in siedende Cyankalilösung (etwa 10%ig) zu tauchen. Hierbei gehen Kupferoxydul und Kupferphosphid in Lösung, letzteres nach einer von K. A. Hofmann entdeckten Reaktion:



Gleichzeitig geht durch Lokalelementwirkung das an der Oberfläche liegende metallische Kupfer in Lösung bzw. überzieht sich mit einer von den benachbarten Silberteilen entnommenen Silberhaut. Derartig vorbehandelte Metallflächen lassen sich mit mäßiger Stromdichte entfetten — soweit überhaupt noch eine Entfettung erforderlich ist —, ohne daß die Güte der nachfolgenden Versilberung dadurch beeinträchtigt würde. Abb. 10 zeigt zwei Bleche gleicher Herstellung und Zusammensetzung; beide sind phosphorhaltig und wurden elektrolytisch entfettet, das rechte jedoch noch vorher nach dem eben beschriebenen Verfahren behandelt; schließlich wurden beide Bleche gleichzeitig versilbert, wobei das unbehandelte Blech wieder die dieser Arbeit zugrunde liegende Fehlererscheinung aufzeigte. —

Wir danken bestens der *Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft*, die auch diese Untersuchung tatkräftig gefördert hat. [A. 52]

⁵⁾ Hierüber werden noch weitere Versuche angestellt.