

# Chemische Färbungen von Kupfer und Kupferlegierungen



**Herausgeber:**

Deutsches Kupferinstitut  
Auskunfts- und Beratungsstelle  
für die Verwendung von  
Kupfer und Kupferlegierungen

Am Bonneshof 5  
40474 Düsseldorf  
Telefon: (0211) 4 79 63 00  
Telefax: (0211) 4 79 63 10  
info@kupferinstitut.de  
www.kupferinstitut.de

Alle Rechte, auch die des  
auszugsweisen Nachdrucks und  
der photomechanischen oder  
elektronischen Wiedergabe,  
vorbehalten.

Auflage 2010

# Vorwort

## **Vorwort zur 5. Auflage**

Die Nachfrage nach Rezepten zur chemischen Färbung von Kupfer und Kupferlegierungen ist unvermindert groß. Dies veranlasste uns, die 5. Auflage dieser Schrift, die wieder eine Vielzahl bewährter Färberezepte enthält, in der modernen Form einer PDF-Datei der Öffentlichkeit zugänglich zu machen. Trotz des hohen Standes der Technik können die Farbtafeln auch diesmal nur einen unvollkommenen Eindruck von der Schönheit chemischer Färbungen vermitteln.

Düsseldorf, im Oktober 2009

Vorwort zur 5. Auflage .....	1	2.2.3 Anwendung von Netzmitteln .....	17
<b>1. Allgemeine Richtlinien für die Ausführung der Färbungen auf Kupfer und Kupferlegierungen</b> ....	<b>4</b>	2.2.4 Anwärmen der zu patinierenden Gegenstände .....	17
1.1 Mechanische Vorbehandlung der Metalloberfläche .....	4	2.2.5 Haftfestigkeit der künstlichen Patina .....	17
1.1.1 Schleifen .....	4	2.2.6 Wirkung von Oxidationsmitteln .....	18
1.1.2 Polieren .....	4	2.2.7 Aktivierung der Oberfläche durch Quecksilber .....	18
1.1.3 Kratzen .....	4	2.2.8 Färbung durch Gase .....	18
1.1.4 Strahlen .....	5	2.3 Die Wirkung einzelner Bestandteile der Patinierungslösungen .....	18
1.1.5 Strichmattieren, Mattschlagen, Grainieren .....	5	2.3.1 Die Wirkung von Säuren .....	19
1.2 Chemische Vorbehandlung der Metalloberfläche .....	5	2.3.2 Kupfersalze .....	19
1.2.1 Entfetten .....	5	2.3.3 Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze .....	19
1.2.2 Beizen und Brennen .....	7	2.3.4 Verhalten der verschiedenen Kupferlegierungen bei der Färbung .....	19
1.2.3 Chemisches Glänzen .....	10	2.4 Arbeitsvorschriften zur Herstellung von Grünfärbungen .....	20
1.2.4 Elektrolytisches Glänzen .....	11	2.4.1 Verfahren durch Auftupfen, Aufstreichen und Aufspritzen .....	20
1.2.5 Spülen und Trocknen .....	11	2.4.2 Tauchverfahren .....	24
1.3 Richtlinien für die Ausführung von Metallfärbungen .....	11	2.4.3 Elektrolytische Grünfärbeverfahren .....	24
1.3.1 Allgemeines über das Färben .....	11	2.5 Die Edelpatina, auch kalte Patina genannt .....	25
1.3.2 Elektrolytische Metallfärbungen .....	11	2.6 Die Spritzpatinierungen .....	25
1.3.3 Das Bearbeiten gefärbter Oberflächen .....	12	2.6.1 Das CABRA-Verfahren .....	25
1.3.4 Nach dem Färben auftretende Fehler .....	12	2.6.2 Das Verfahren der Svenska Metallverken .....	26
1.3.5 Das Trocknen gefärbter Gegenstände .....	12	2.6.3 Das JCDA-Verfahren .....	26
1.4 Nachbehandlung gefärbter Gegenstände .....	12	2.6.4 Das INCRA-Verfahren .....	26
1.4.1 Ölen, Firnissen, Wachsen .....	12	2.7 Nachbehandlung .....	26
1.4.2 Zaponieren und Lackieren .....	13	<b>3. Schwarz- und Graufärbeverfahren</b> .....	<b>27</b>
<b>2. Grünfärbeverfahren</b> .....	<b>15</b>	3.1 Schwarzfärben mit Kupfer(II)-nitrat (Schwarzbrenne) .....	27
2.1 Die natürliche Patina .....	15	3.1.1 Abänderung des Färbeverfahrens .....	27
2.1.1 Zusammensetzung und Schutzwirkung .....	15	3.1.2 Störungen und Fehler .....	27
2.1.2 Bildungsgeschwindigkeit der natürlichen Patina-Schutzschicht .....	15	3.1.3 Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbeverfahrens .....	28
2.2 Allgemeines über die Ausführung der künstlichen Grünpatinierung (Grünfärbung) .....	15	3.2 Schwarzbeize für Messing .....	28
2.2.1 Entfetten und Vorbereiten der Oberfläche .....	15	3.2.1 Abänderungen des Färbeverfahrens .....	28
2.2.2 Auftragen der Patinierungsflüssigkeit .....	16		

3.2.2	Störungen und Fehler .....	29	4.4	Die Natriumdichromatbeizen .....	37
3.2.3	Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbeverfahrens .....	29	4.4.1	Haltbarkeit der Färbungen und Wirtschaftlichkeit des Färbeverfahrens .....	37
3.3	Die Kaliumpersulfatbeize .....	29	4.5	Rotfärben von Kupfer durch Nitrite .....	37
3.3.1	Änderungen des Färbeverfahrens .....	29	4.5.1	Abänderung des Färbeverfahrens .....	38
3.3.2	Störungen und Fehler .....	29	4.5.2	Störungen und Fehler, Vorsichtsmaßnahmen .....	38
3.3.3	Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbeverfahrens .....	30	4.5.3	Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbeverfahrens .....	38
3.4	Weitere Schwarzbeizen.....	30	4.6	Färben mit Kupfer(II)-Sulfat und anderen Lösungen .....	38
3.4.1	Schwarzbeize Rapid.....	30	4.6.1	Arbeitsweisen und Abänderungen der Färbe- verfahren nach Versuchen .....	39
3.4.2	Oxidbeize Blitz .....	30	4.6.2	Störungen und Fehler .....	40
3.5	Die Arsenbeize .....	30	4.6.3	Haltbarkeit der Färbungen und Wirtschaftlichkeit der Färbeverfahren .....	40
3.5.1	Abänderung des Färbeverfahrens .....	31	4.7	Färben mit Färbelacken.....	40
3.5.2	Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbeverfahrens .....	31	<b>5.</b>	<b>Lüstersude für Kupfer und Kupferlegierungen.....</b>	<b>41</b>
3.6	Elektrolytische Schwarz- und Graufärbungen .....	31	5.1	Lüstersud oder Blausud .....	41
3.6.1	Abänderungen, Störungen und Fehler .....	32	5.1.1	Störungen und Fehler .....	42
3.6.2	Haltbarkeit der Färbungen und Wirtschaftlichkeit der Färbeverfahren .....	32	5.1.2	Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbeverfahrens .....	42
<b>4.</b>	<b>Braun- und Rotfärbeverfahren .....</b>	<b>33</b>	<b>6.</b>	<b>Das Electrocolor-Verfahren .....</b>	<b>43</b>
4.1	Färben durch Bildung von Kupfer(II)-Sulfid .....	33	<b>7.</b>	<b>Interferenzfärbeverfahren der INCRA .....</b>	<b>44</b>
4.1.1	Abänderung des Färbeverfahrens .....	34	<b>8.</b>	<b>Arbeitsschutz und Umweltfragen.....</b>	<b>45</b>
4.1.2	Störungen und Fehler .....	34	<b>9.</b>	<b>Verzeichnis der verwendeten Chemikalien .....</b>	<b>47</b>
4.1.3	Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbeverfahrens .....	34	<b>10.</b>	<b>Schrifttumsnachweis.....</b>	<b>49</b>
4.2	Die Kaliumpermanganatbeize (Universalbeize, Braunbad).....	35		Allgemeine Quellen .....	50
4.2.1	Änderung des Färbeverfahrens.....	35		Quellennachweis der Bilder .....	50
4.2.2	Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbeverfahrens .....	36			
4.3	Die Natriumchloratbeizen .....	36			
4.3.1	Abänderungen des Färbeverfahrens .....	36			
4.3.2	Störungen und Fehler .....	37			
4.3.3	Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbeverfahrens .....	37			

# 1. Allgemeine Richtlinien für die Ausführung der Färbungen auf Kupfer und Kupferlegierungen

Eine sachgemäße Vorbereitung und Vorbehandlung der zu färbenden Metalloberflächen ist ebenso wichtig wie die Ausführung der Färbung selbst. Nur auf einer metallisch reinen sowie oxid- und fettfreie Oberfläche sind gut haftende, gleichmäßig ausgebildete und fleckenfreie Färbungen zu erzielen. Von einigen Ausnahmen – z.B. dem Patinieren – abgesehen, können chemische Färbungen die Unvollkommenheiten einer Oberfläche, wie z.B. Risse, Rauheiten und Poren, nicht verdecken oder ausfüllen, wie dies bei Anstrichen der Fall ist. Oberflächenfehler treten nach einer chemischen Färbung meist noch mehr in Erscheinung als vorher. Daher ist es erforderlich, die zu färbende Oberfläche bereits vor dem Färbeprozess einer zweckdienlichen Vorbehandlung zu unterziehen. Dabei richtet sich die Art

## 1.1.1 Schleifen

Zum Schleifen von Stückware verwendet man Lederscheiben, mit Leder bestückte Holzscheiben, elastische Filz-, Kork- und Sisalscheiben sowie Scheiben aus Synthetikgewebe, die mit einem geeigneten Schleifkorn beklebt sind. Schleifscheiben müssen völlig rund laufen. Zum Feinschleifen ist der kurzhaarige und möglichst fettarme Filz am zweckmäßigsten. Bei Schleifscheibendurchmessern von 100 bis 250 mm beträgt die günstigste Umfangsgeschwindigkeit der Scheiben beim Schleifen von Kupfer, Messing, Tombak und Bronze etwa 25 m/s, von Neusilber und anderen nickelhaltigen Kupferlegierungen rund 20 m/s. Zum Bandschleifen, das sich aus technischen und wirtschaftlichen Gründen stark durchsetzen konnte, sind die in Tabelle 1 angegebenen Arbeitsbedingungen zu empfehlen.

## 1.1.2 Polieren

Zum Polieren dienen sogenannte Schwabblerscheiben aus Tuch-, Nessel- oder Kunstfaserlappen, die zwischen zwei Metallscheiben zusammengesprengt oder nur aufeinandergesteppert sind. Auch Scheiben aus besonders weichen Filzsorten oder mit Tuch bezogene Holzscheiben sind üblich. Ein Poliermittel (Polierrot = eisenoxidhaltige Masse, Poliergrün = chromoxidhaltige Masse, Wiener Kalk = gebrannter Dolomit, auch Tonerde = Aluminiumoxid) wird mit Öl oder Fett gemischt oder als fertige Polierpaste auf die Scheiben aufgetragen. Handelsübliche Polierpasten enthalten neben den Poliermitteln noch Bindemittel sowie Sonderzuschläge wie z.B. Netzmittel, Emulgatoren und farbgebende Substanzen. Die Pasten müssen so beschaffen sein, dass ihre spätere

Werkstoff Halbzeug	Schleifmittel	Korngröße beim Normalschleifen			Bandgeschwindigkeit in m/s
		Vorschleifen		Feinschleifen	
Kupferblech	Silicium-Carbid	60 bis 80	–	120 bis 180	12 bis 15
Kupferprofile		36 bis 50	50 bis 80	100 bis 240	30 bis 40
Messingblech		40 bis 80	–	120 bis 180	22 bis 25
Messingprofile		24 bis 36	50 bis 80	100 bis 240	33 bis 36

Tabelle 1: Arbeitsbedingungen beim Bandschleifen von Kupfer und Messing

dieser Vorbehandlung danach, ob die gefärbte Oberfläche ein glänzendes, kern- oder strichmattes, strukturiertes oder ornamentiertes Aussehen haben soll. Diese Forderungen werden durch Anwendung einer oder mehrerer der nachstehend besprochenen Vorbehandlungen erfüllt.

## 1.1 Mechanische Vorbehandlung der Metalloberfläche

Ist nach dem Drehen oder Fräsen bereits eine saubere, glatte Oberfläche vorhanden, kann man vielfach auf eine weitere mechanische Feinbearbeitung verzichten. Werden höhere Anforderungen gestellt, so ist ein glänzenderes Aussehen durch Feinstdrehen, Schleifen und Polieren zu erreichen. Gussteile erfordern in den meisten Fällen Feinstdreh- und Schleifbearbeitungen, während bei z.B. gezogenen Werkstücken ein mechanisches Polieren im Allgemeinen ausreicht.

Armaturen sowie Klein- und Kleinstteile werden besonders wirtschaftlich durch Trommelbehandlung mit folgendem Arbeitsablauf vorbereitet:

- Etwa 4 bis 8 h Grobschleifen je nach Ausgangszustand der Teile;
- etwa 4 bis 6 h Glätten als Vorbehandlung zum anschließenden Kugelpolieren oder zur Weiterverarbeitung von Hand bzw. auf Automaten;
- Trommelpolieren als Endpolitur oder als Vorarbeit für ein leichtes Nachpolieren von Hand.

Die Maschinenindustrie bietet heute vollautomatisch funktionierende Trommel-, Vibrator- und Tauschschleif- bzw. -poliermaschinen an, in denen bei Anwendung geeigneter Chemikalien und Schleif- bzw. Polierchips optimale Wirkungen in wesentlich kürzeren Zeiten erreicht werden. In Fliehkraftmaschinen sind nur noch Bruchteile der bei konventionellen Trommeln benötigten Zeiten erforderlich.

Entfernung von zu färbenden Oberflächen keine besonderen Probleme aufwirft: man fordert heute leichte und restlose Ablösung von der Metalloberfläche durch die üblichen Reinigungs- und Entfettungsmittel und -verfahren. Flüssige Poliermittel, die über Tropfdosierer oder mittels Airlesspistolen auf die Polierscheiben gebracht werden, bieten eine Reihe von technischen Vorteilen und sind ganz besonders wirtschaftlich anzuwenden. Die Umfangsgeschwindigkeit der Polierscheiben bei Kupfer, Messing, Tombak und Bronze beträgt etwa 25 m/s, bei Neusilber und ähnlichen Werkstoffen rund 30 m/s.

## 1.1.3 Kratzen

Gussstücke werden mit rotierenden Drahtbürsten verschiedener Härte und Drahtdicke gekratzt. Die Drähte sollen aus einem Kupferwerkstoff bestehen. Stahldraht ist nur dann anzuwenden, wenn grobe Verschmutzungen, z.B.

Gießsand, zu entfernen sind und wenn anschließend mit Drahtbürsten aus Kupferwerkstoffen nachgekratzt wird. Da nur die Spitzen der Drähte arbeiten dürfen, sollen die Gegenstände nicht zu stark gegen die Bürste gedrückt werden. An für die Bürste unzugänglichen Stellen wird man mit Stichel oder Schaber von Hand nacharbeiten müssen. Ein reinigendes Kratzen, vor allem von Blechteilen oder glattbearbeitetem Guss, erfolgt zweckmäßig nass, wobei Wasser über die Bürstenperipherie auf die zu kratzende Fläche laufen muss. Massenteile werden nicht gekratzt, sondern in Trommeln oder Vibratoren mattgeschleuert.

#### 1.1.4 Strahlen

Strahlverfahren benutzt man zur Reinigung von Oberflächen, wenn auf diesen z.B. noch Gießsandreste haften, oder zur Entfernung von Zunder und Oxidschichten. Aber auch zum Mattieren werden Strahlverfahren eingesetzt. Man kann durch den Strahldüsendurchmesser, die Härte und Form des verwendeten Strahlmittels sowie durch den Strahldruck den Mattierungsgrad und -effekt auf der zu strahlenden Oberfläche beeinflussen. Als Strahlmittel verwendet man natürliche und synthetische Stoffe sowie Stahlgrieß und Stahldrahtkorn. Neuerdings werden Schlacken als Strahlmittel verwendet, die besonders scharf angreifen. Das Strahlen kann aber auch zu glatten bis hochglänzenden Oberflächen führen, wenn man als Strahlmittel Glaskugeln anwendet. Durch den Beschleunigungseffekt entstehen mikrofeine Einschlüsse, die nach einer bestimmten Strahldauer den Eindruck eines Poliereffektes vermitteln. Alle Strahlmittel können trocken oder nass angewendet werden. Das Strahlen mit Glaskugeln wird besonders dann eingesetzt, wenn verbundene Buntmetallkonstruktionen, z.B. Hartlötverbindungen, gereinigt werden sollen. Im Gegensatz zum Strahlen mit scharfen Strahlmitteln führt das Glaskugelstrahlen nicht zu veränderten Toleranzen bei den gestrahlten Teilen.

#### 1.1.5 Strichmattieren, Mattschlagen, Grainieren

Ein Strichmatt wird mit Fiber-, Sisal- oder Synthetikrundbürsten nach vor-

angegangenem Auftragen eines Gemisches von Öl und Schmirgel oder unter Anwendung flüssiger Schleifmittel erzielt. Zum Mattschlagen verwendet man Drahtbürsten, deren Drähte härter sein müssen als das mattzuschlagende Material. Die Drahtbündel dieser Bürsten sind in Ringen oder Stiften frei beweglich, d.h. fliegend angeordnet. Die Umdrehungszahl der Bürsten schwankt zwischen 300 und 600 U/min und steigt bei grobem Strich auf 1000 U/min und darüber. Zum Grainieren, d.h. zur Erzielung einer sehr feinen Mattierung, verwendet man Drahtbürsten mit Drahtbündeln bis zu 120 mm Länge und einer Drahtdicke von 0,15 bis 0,2 mm. Man lässt von der Seite einen Wasserstrahl aus einem Rohr mit etwa 10 bis 20 mm Durchmesser auf die auf einem Holzbrett aufgeklippten Gegenstände fließen. Die Teile dürfen nur wenige Male und sehr rasch unter der Bürste bewegt werden.

Während dieser mechanischen Bearbeitungsvorgänge ist die zu färbende Metalloberfläche oft mit den Händen berührt worden und dadurch mit einer mehr oder weniger fest haftenden Schmutz- und Fettschicht bedeckt. Ferner haben sich Reste von Schleif- und Polierstaub, Kalk, Bimsmehl oder auch Korn vom Strahlgebläse in Poren, Bohrungen, Umbördelungen und sonstigen Hohlräumen festgesetzt. Alle diese Verunreinigungen und Rückstände müssen vor dem Färben restlos entfernt werden, weil sie beim Brennen, Beizen oder Färben zu Fehlern führen können. Deshalb werden alle zu färbenden Gegenstände abgeburstet, gebeizt und gespült, vor allem aber sorgfältig entfettet. Je nach Art einer bereits erfolgten Vorbearbeitung reicht eine Entfettung allein in vielen Fällen aus, um Teile für das Färben vorzubereiten.

#### 1.2 Chemische Vorbehandlung der Metalloberfläche

Eine Analyse der auf Metalloberflächen vorgefundenen Verunreinigungen zeigt an, ob diese mit chemischen Mitteln entfernt werden können, und falls ja, welche Art von Reinigungsmitteln anzuwenden, mit welchen Korrosions- und Giftigkeitsproblemen zu rechnen ist und schließlich, unter welchen

Bedingungen die notwendige Reinigung am besten durchgeführt werden sollte. Nach allen Reinigungen folgen Spülungen, denen ganz besondere Sorgfalt zu widmen ist; unsachgemäße oder unvollständige Spülungen machen selbst die besten Reinigungserfolge zunichte und können das gereinigte Material sogar empfindlich angreifen, so dass der Gesamtzustand nach dem Reinigen unter Umständen schlechter wird als vorher.

#### 1.2.1 Entfetten

Zum Entfetten der Werkstoffoberflächen bedient man sich entweder organischer fettlösender Mittel oder alkalischer Reiniger. Ist eine entsprechende Einrichtung vorhanden, entfettet man auch auf elektrolytischem Wege, und zwar bevorzugt in alkalischen Lösungen. Kombinierte Entfettungszyklen sind üblich.

##### 1.2.1.1 Fettlösungsmittel

Überwiegend werden Waschbenzin, Waschbenzol, Trichloräthylen, Perchloräthylen und Mischlösungsmittel verwendet. Im Gegensatz zu Benzin und Benzol sind Trichloräthylen und Perchloräthylen nicht feuergefährlich.

*Da ihre Dämpfe jedoch gesundheitsschädigend sind, müssen die entsprechenden Sicherheitsvorschriften eingehalten werden. Außerdem ist, wenn der zulässige MAK-Wert \*) durch das verwendete Lösungsmittel (je 100 ppm) überschritten wird, mit geschlossenen Apparaten zu arbeiten, die den gesetzlichen Empfehlungen und Bestimmungen entsprechend konstruiert und ausgerüstet sind. Bei brennbaren Lösungsmitteln sind flammgeschützte Apparate anzuwenden. Ein offenes Hantieren ist verboten.*

Organische Fettlösungsmittel lösen zwar Öle und Fette auf der Metalloberfläche, entfernen jedoch nicht unbedingt auch die festen anorganischen Bestandteile von Polierpasten. Diese bleiben leicht auf Metalloberflächen haften und können durch den Anpressdruck, wenn beim Polieren örtliche Werkstoffüber-

\*) MAK = Maximale Arbeitsplatz-Konzentration, das ist die maximal zulässige Konzentration des schädigenden Stoffes in der Atemluft.

hitzungen entstehen, sogar eingebrannt sein. Die Metallentfettung wird dann unvollständig, sobald sich Öle und Fette im verwendeten Lösungsmittel gelöst haben, die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wieder auf der Metalloberfläche haften. Daher entfettet man bei Anwendung organischer Lösungsmittel zweckmäßig im Mehrstufenverfahren. In einer ersten Stufe wird vorentfettet; das Lösungsmittel reichert sich hierbei besonders stark mit Ölen und Fetten an. In einer folgenden zweiten Stufe erfolgt die Entfettung schon ziemlich vollständig, und in der dritten Stufe – in einem Gefäß mit reinstem Lösungsmittel – wird die Oberfläche fettfrei. Es sind auch Anlagen üblich, in denen in einer Behandlungsstufe das Lösungsmittel verdampft und beim Eintauchen von Metallteilen auf deren Oberfläche kondensiert wird. Fließt nun das Kondensat von der Oberfläche ab, führt es Öle und Fette im gelösten Zustand mit. Da nur reines Lösungsmittel verdampft, wird eine in Lösungsmitteldampf durchgeführte Entfettung nicht nur besonders gründlich, sondern auch sauber ausfallen. Kombinationen in den Zyklen flüssig – dampfförmig – flüssig, dampfförmig – flüssig, dampfförmig – flüssig – dampfförmig sind üblich.

### 1.2.1.2 Alkalische Entfettungsmittel

Man verwendet für Kupferwerkstoffe Reiniger, welche Trinatriumphosphat, Natriummetasilikat, Natriumhydroxid und Natriumcarbonat sowie Netzmittel und besonders wirkungsvolle Emulgatoren enthalten. Die genannten Chemikalien können jeweils für sich allein oder in den unterschiedlichsten Mischungsarten und Mengenverhältnissen angewendet werden. Die gebrauchsfertige Reinigerlösung wird mit einem Gehalt von 2 bis 5 % Salzen als wässrige Lösung angesetzt und auf eine Betriebstemperatur von 60 bis 90°C gebracht. Während des Reinigungsvorgangs, den man in Stahlbehältern oder in speziellen Abkoch-, Flut- oder Spritzanlagen durchführt, werden Öle und Fette emulgiert und/oder verseift. Emulsion und Verseifungsprodukte schwimmen auf dem Reiniger und müssen von Zeit zu Zeit abgeschöpft werden. Bei gut konstruierten Reini-

gungsanlagen wird diese Reinigung der Badoberfläche mittels Überlauf getätigt.

*Nur aus Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung bestehende Reiniger werden heute kaum noch angewendet, weil sie die menschliche Haut stark ätzen, Nasen- und Rachenschleimhäute entzünden und somit die Gesundheit gefährden (s. Kap. 8).*

Außerdem greifen sie die Oberfläche der Kupferwerkstoffe leicht an, wenn nicht rasch genug gespült wird oder wenn Reiniger in Bohrungen und Spalte fließt, in denen die Spülung nicht ausreichend wirken kann.

Will man nicht mit handelsüblichen Reinigern arbeiten, so kann man eine Lösung aus 100 g Natriumhydroxid in 1000 ml Leitungswasser herstellen und diese siedend anwenden. Nach der Entfettung in einer solchen Lauge werden die Teile unter fließendem Wasser gründlich abgespült und mit einem Kalk-Schlämmkreide-Brei abgebürstet. Nach nochmaligem Spülen, möglichst in entsalztem Wasser, werden die Teile zur Beseitigung eines möglicherweise entstandenen Filmes in eine cyanidische Lösung (5 g Kalium- oder Natriumcyanid auf 1000 ml Wasser) getaucht und erneut in Wasser gespült. Blanke Messingteile werden in einer 5- bis 25 %igen Natriumcarbonatlösung abgekocht und ebenfalls in Kalium- oder Natriumcyanidlösung dekapiert\*).

*Vorsicht beim Umgang mit Kalium- bzw. Natriumcyanid! Diese Stoffe sind stark giftig, weil sie mit Säuren (z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Magensäure!) gasförmige, nach bitteren Mandeln riechende Blausäure (Cyanwasserstoff; HCN) entwickeln. Schon wenige Milligramm Cyanwasserstoff können tödlich wirken (s. auch Kap. 8).*

Die Abwasserprobleme, vor denen heute nahezu alle metallverarbeitenden und -veredelnden Betriebe stehen, haben auch auf dem Chemikaliensektor zu abwasserfreundlichen Ent-

\* Dekapieren = Entfernen von dünnen Anlauf- und Oxidfilmen (nach Taschenbuch des Metallschutzes, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart).

wicklungen geführt. So kann man anstelle giftiger Cyanidlösungen mit gutem Erfolg auch Weinsäurelösungen mit 15 bis 25 g/l oder Zitronensäurelösungen mit 35 bis 50 g/l Wasser kalt anwenden. In den Bemühungen um möglichst giftfreies Arbeiten gehören auch Abkochlösungen für Kupferwerkstoffe, die Gluconate enthalten. Trotz des Gehaltes an Natriumhydroxid sind diese Reiniger sehr milde. Für Kupferwerkstoffe kann folgendes Verfahren empfohlen werden:

[1]

Natriumhydroxid:	15 g
Natriumcarbonat:	10 g
Trinatriumphosphat:	10 g
Natriumgluconat:	20 g
Netzmittel:	0,8 g
Wasser:	1000 ml
Betriebstemperatur:	70 bis 80°C
Flüssigkeitsbewegung:	Luftrührung oder Umpumpen
Behandlungsdauer:	3 bis 8 min

Die Entfettung mit Spezialreinigern kann nach dem einfachen Abkochverfahren erfolgen, besser ist es jedoch, im Flut- oder Spritzprozess zu arbeiten. Infolge der intensiven Bewegung ist der Reinigungseffekt in Flutanlagen besonders groß, außerdem kann mit niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden. Beim Spritzverfahren wird die Reinigungsintensität durch den Spritzdruck gefördert. Flut- und Spritzanlagen arbeiten auch mehrstufig, z.B. mit den Folgen Flutreinigen – Spülen – Trocknen oder Spülen – Flutreinigen – Spülen – Nachspülen. Beim Reinigen in geschlossenen Anlagen wird durch den Angriff der Chemikalien auf die Werkstoffoberflächen weniger Metall abgetragen als in offenen Verfahren. Man hat festgestellt, dass bei offenen Verfahren der Metallabtrag etwa vier- bis fünffach höher liegt als in geschlossenen Systemen.

Der vorstehende Reiniger [1] auf Gluconatbasis eignet sich für das Handbürstverfahren. Ein Brei aus Wiener Kalk und Schlämmkreide (nach dem Löschen vor Gebrauch erkalten lassen) oder eine Aufschlämmung von Wiener Kalk und Schlämmkreide in Wasser ist



ebenfalls ein gut geeignetes Entfettungsmittel. Von Hand entfettet man, indem die erwähnten Lösungen mit einer äußerst weichen Borstenbürste aufgetragen und verteilt werden. Anschließend wird mit Wasser gründlich abgespült, bis alle Rückstände beseitigt sind.

### 1.2.1.3 Elektrolytische Entfettung

Beim anodischen Entfetten verfärben sich Metalle leicht, weil sich auf ihrer Oberfläche ein Passivfilm bildet. Beim sogenannten Überentfetten kann es sogar zu Korrosionserscheinungen auf der Werkstoffoberfläche kommen. Aus diesem Grund wandte man in der Vergangenheit bevorzugt das kathodische Entfetten an, welches auch heute noch in den meisten europäischen Ländern üblich ist. Durch neuere Erkenntnisse über die Vorgänge beim elektrolytischen Entfetten der Werkstoffoberflächen geht man jedoch nach und nach dazu über, anodische Entfettungsverfahren oder kombinierte Zyklen kathodisch-anodischer Entfettung zu bevorzugen.

Für alle Kupferwerkstoffe ist das folgende Verfahren zu empfehlen: Mit einem Chemikaliengemisch aus

[2]

Natriumcarbonat:	40 – 50 Gew.-%
Trinatriumphosphat:	25 – 40 Gew.-%
Natriumhydroxid:	10 – 25 Gew.-%
oberflächenaktiver Zusatz:	etwa 1 Gew.-%

kann ein Entfettungselektrolyt mit den Konzentrationsbereichen 30 bis 45 g/l Wasser angesetzt werden. Entfettet wird bei 60 bis 70°C mit einer Stromdichte von 1 bis 3 A/dm<sup>2</sup> während 1 bis 3 min kathodisch und 5 bis 10 s anodisch. Dieser cyanidfreie Prozess ist in den USA sehr verbreitet und wird auch von europäischen Firmen immer mehr übernommen.

Die technischen Vorteile von Natriumgluconat werden auch bei Entfettungselektrolyten ausgenutzt. Ein kathodisch arbeitender Elektrolyt hat folgende Verfahrensparameter:

[3]

Natriumhydroxid:	15 g
Natriumgluconat:	15 g
Polyglykoläthersulfat:	0,8 g
Wasser:	1000 ml
Betriebstemperatur:	bis 30°C
Stromdichte:	1,5 bis 2,5 A/dm <sup>2</sup>
Behandlungsdauer:	15 bis 30 s

Als Badbehälter verwendet man Stahlblechwannen, in die Drahtglasplatten gelegt und gestellt werden, um Berührungskontakte zwischen dem Entfettungsgut und dem Behälter zu vermeiden. Als Anoden werden vernickelte Stahlbleche oder Reinnickelstreifen eingehängt; keinesfalls darf die Wanne selbst als Anode geschaltet werden.

Bei der elektrolytischen Entfettung werden Öle und Fette von zu reinigenden Oberflächen durch chemische Reaktionen und die mechanische Wirkung der Wasserstoffbildung gelöst und abgestoßen. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte schwimmen auf der Badoberfläche und müssen kontinuierlich entfernt werden. Moderne Entfettungsanlagen haben einen entsprechenden Überlauf und eine Kreislauführung für den Elektrolyten. Entfernt man die Reaktionsprodukte nicht, so ist man gezwungen, die entfetteten Teile durch diese Schmutzschicht zu ziehen, wodurch sie erneut verunreinigt werden.

Messing- und Bronzen sollten nicht zu lange der Entfettungsbehandlung ausgesetzt werden. Für diese Werkstoffe ist dem Entfettungsverfahren [3] der Vorzug einzuräumen.

### 1.2.1.4 Behandlung nach der Entfettung

Nach der Entfettung dürfen die Teile nicht mehr mit den Händen berührt werden, weil sich dadurch Flecken bilden, die später in der Färbung zu erkennen sind. Da auch Reste von Entfettungsmitteln Fleckenbildung verursachen können, muss nach dem Entfetten gründlich in reinem, möglichst fließendem Wasser gespült werden.

### 1.2.2 Beizen und Brennen

Zur Entfernung von Oxid- und ähnlichen zusammengesetzten Oberflächen-

schichten, wie Gushaut, Glühzunder, Anlaufstellen, Lötschlacke usw., verwendet man Säuren und Säuregemische. Wird mit verdünnten Säuren gearbeitet, so spricht man von Beizen, arbeitet man mit konzentrierten Säuren, so spricht man von Brennen. Stets soll dadurch eine metallisch reine, vielfach auch zugleich eine glänzende (Glanzbrünne) oder matte (Mattbrünne) Oberfläche erzielt werden. Sollen mit Hilfe von Säuren Muster, Schriften u. dgl. hergestellt werden, so spricht man von Tiefätzen. Die Oberfläche muss fettfrei sein, damit die Beizen oder Brennen gleichmäßig angreifen.

### 1.2.2.1 Beizen

Zum Beizen der Kupferwerkstoffe wurde früher fast ausschließlich Schwefelsäure in unterschiedlichen Konzentrationen benutzt. Durch neuere Entwicklungen sind andere Beizmittel stark in den Vordergrund gerückt, wofür technische Gründe, aber auch Fragen der Abwasserbehandlung und Metallrückgewinnung, maßgebend sind. Neuere Beizmittel ermöglichen auch kontinuierliche Kreislauführungen und zum Teil eine gleichzeitige Aufbereitung der Abbeize. Die Industrie wendet heute folgende Beizen für Kupferwerkstoffe an:

#### [4] Schwefelsäure

Wasser:	900 ml
Schwefelsäure, Dichte 1,84 g/ml:	100 ml

*Beim Ansetzen ist die Säure in dünnem Strahl langsam unter ständigem Rühren in das Wasser zu geben; umgekehrt darf nicht verfahren werden, weil dabei die Säure verspritzt. Bei der Herstellung dieser Beize, wie überhaupt bei jedem Umgang mit ätzenden Mitteln, sind die Sicherheitsvorschriften einzuhalten, z.B. das Tragen von Schutzkleidung und Schutzbrillen (vgl. Kap. 8).*

Schwefelsäurebeize wird bei Raumtemperatur angewendet. Heiße Messingteile dürfen nicht in die Beize getaucht werden, weil sich dann Kupferflecken bilden, die nur noch mit mechanischen Mitteln entfernt werden können.

### [5] Ammoniumpersulfat

Ammoniumpersulfat:	250 g
Wasser:	1000 ml
Betriebstemperatur:	54 bis 60° C
Behandlungsdauer:	10 bis 60 s

Ammoniumpersulfat entfernt die Oxidfilme von den Werkstoffoberflächen besonders rasch, ohne einen ausgeprägten korrosiver Angriff auszuüben. Nach dem Beizen dauert es länger als bei Anwendung von Schwefelsäure, bis ein erneuter Oxidfilm gebildet wird. Die entfetteten Teile werden in Lösung [5] gebeizt, unter fließendem Wasser gespült und weiterbehandelt.

Verlängert man die Behandlungsdauer, so wird die Oberfläche aufgeraut. Mit zunehmender Beizdauer erfolgt schließlich eine strukturierte Ätzung, die man z.B. als Dekor absichtlich herbeiführt.

Ammoniumpersulfatbeizen können kontinuierlich betrieben und regeneriert werden. Der Abwasserhaushalt wird nicht belastet.

### [6] Amidosulfonsäure

Amidosulfonsäure:	30 g
Wasser:	1000 ml
Betriebstemperatur:	25° C

Amidosulfonsäure ist das Halbamid der Schwefelsäure, nicht flüchtig, nicht hygroskopisch und kristallin. Sie ist die einzige feste organische Säure, die zur Zeit auf dem Markt erhältlich ist, und die stärkste Säure überhaupt, die aus Kristallen durch Lösen in Wasser gewonnen werden kann. Amidosulfonsäure erlaubt die Herstellung saurer wässriger Lösungen von ähnlich starker Säurewirkung wie Schwefel-, Salz- oder Salpetersäuren mittlerer Konzentrationen.

Auf Kupferwerkstoffoberflächen wirken Lösungen der Amidosulfonsäure weniger korrosiv als andere Mineralsäuren. Da durchweg mit einer Lösung [6] gebeizt wird, ergeben sich vergleichsweise folgende Angriffsgeschwindigkeiten: Amidosulfonsäure : Schwefelsäure : Salzsäure = 1 : 1,2 : 5 bei Kupfer, 1 : 1,5 : 2,5 bei Messing und 1 : 3 : 6 bei Bronze.

### [7] Fluoroborsäure

Fluoroborsäure 49 %ig:	1 Vol. Teil
Wasser:	2 Vol. Teile

Bleihaltige Bronzen werden egalisierend gebeizt, wenn man folgenden Beizzyklus anwendet:

- anodische alkalische Reinigung in [2] oder [3]
- Spülen in Wasser
- Bürsten mit feinstem Bimsmehl
- Spülen in Wasser
- Beizen in [7] während 5 bis 15 s bei Raumtemperatur
- Spülen in Wasser
- Färben

Fluoroborsäure führt bei längerer Einwirkungsdauer zu einem schönen Satinfinish und kann daher als Vorbehandlung von Färbungen für Architekturteile, z.B. Paneele, angewendet werden.

### [8]

#### Beizen mit Ultraschall

Ultraschall beschleunigt Beizvorgänge und bietet daher die Möglichkeit, kürzere Beizeiten anzuwenden. Dadurch werden wirtschaftliches Arbeiten erreicht und Beizsprödigkeiten weitgehend ausgeschaltet. Walz- und Glühhaut werden durch den Einfluss von Ultraschallschwingungen rascher von der Werkstoffoberfläche entfernt als bei Anwendung der gleichen Beizlösungen ohne Ultraschall.

Die Beizgeschwindigkeit kann durch Anwendung von Ultraschall je nach Werkstoff um das 1- bis 15fache beschleunigt werden. Vermieden wird Beizsprödigkeit auch durch einen Nebeneffekt: sich bildende Wasserstoffbläschen stoßen sofort vom Werkstoff ab und finden keine Zeit, um z.B. einzudiffundieren. Bisher wird Ultraschall beim Beizen in Schwefelsäurelösungen angewendet, jedoch werden mit Fluoroborsäure ebenfalls gute Erfolge erzielt.

Ätzmittel für Kupferwerkstoffe werden nach Art der erhaltenen Ätzung und nach der Lösungsgeschwindigkeit unterteilt. Kaliumpersulfat wird für schwache Ätzungen angewendet, um Strukturen sichtbar zu machen. Dichromatlösungen sind insbesondere

zum Tiefätzen geeignet; sie sind regenerierfähig und können sehr gut für zinkhaltige Kupferwerkstoffe (Messinge) verwendet werden. Das elektrolytische Ätzen ermöglicht besonders gleichmäßige Ätzmuster.

### [9a] Kaliumdichromat

Kaliumdichromat:	100 g
Schwefelsäure,	
Dichte 1,84 g/ml:	100 ml
Wasser:	1000 ml

### [9b] Kupfer(II)-chlorid

Eine 2molare Lösung aus Kupfer(II)-chlorid wird mit Kochsalz oder Salzsäure oder Ammoniumchlorid gesättigt.

### [9c] Eisen(III)-chlorid

Eisen(III)-chlorid:	250 g
Salzsäure,	
Dichte 1,18 g/ml:	250 ml
Wasser:	1000 ml

### [9d] Chromsäure

Chromtrioxid:	100 g
Ammoniumsulfat:	100 g
Wasser:	1000 ml
Stromdichte:	bis 2 A/dm <sup>2</sup>
Betriebstemperatur:	25 bis 35°C

#### 1.2.2.2 Brennen

Entfettete Teile aus Kupferwerkstoffen werden meist noch gebrannt, wobei eine Vorbrenne zunächst eine metallisch reine Oberfläche herbeiführt, während die Glanzbrenne bzw. Mattbrenne der Oberfläche das gewünschte Aussehen verleiht.

Durch die neueren Beizmittel, die vorstehend bereits besprochen wurden, hat das eigentliche Brennen nicht mehr die große technische Bedeutung wie früher, denn man erreicht mit anderen Beizverfahren gleiche Effekte, schaltet gewisse Gefahren des Gelbbrennens aus, entlastet den Abwasserhaushalt, kann kontinuierlich arbeiten und, falls gewünscht, auch regenerieren.

Die Vorbrennen bestehen aus Salpetersäure mit geringen Zusätzen von Kochsalz oder Salzsäure und Glanzruß. Glanzruß ist heute kaum noch erhältlich, auch hat er den Nachteil, dass eine kontrollierte Verfahrensführung nicht möglich ist. Neuere Zusatzmittel, z.B. HY-Brite, haben Glanzruß abgelöst und ermöglichen eine gelenkte Beizbadführung bei gleich guten Beizergebnissen.

#### [10] Vorbrenne

Salpetersäure,	
Dichte 1,33 g/ml:	1000 ml
Natriumchlorid:	5 bis 10 g
Glanzruß oder HY-Brite:	5 bis 10 g

Glanzruß fördert katalytisch die Bildung von salpetriger Säure, die den Beizangriff bewirkt. Eine ähnliche Wirkung hat HY-Brite.

#### [11] Vorbrenne

der ehemaligen Physikalisch-Technische Reichsanstalt (PTR)	
Salpetersäure,	
Dichte 1,38 g/ml:	1000 ml
Salzsäure,	
Dichte 1,18 g/ml:	10 ml

Die Teile werden nur kurz, d.h. so lange in die Brenne getaucht, bis sie eine metallisch reine Oberfläche zeigen, dann in heißem Wasser gespült und anschließend in die Glanzbrenne gehalten.

#### [12] Glanzbrenne

Salpetersäure,	
Dichte 1,38 g/ml:	500 ml
Schwefelsäure,	
Dichte 1,84 g/ml:	500 ml
Salzsäure,	
Dichte 1,18 g/ml:	10 ml
oder Natriumchlorid:	10 g
Glanzruß oder HY-Brite:	5 g

*Beim Ansetzen von Brennen ist die Schwefelsäure langsam und in dünnem Strahl unter ständigem Rühren in die Salpetersäure und nicht die Salpetersäure in die Schwefelsäure zu geben (Verspritzungsgefahr!).*

Glanzruß bzw. HY-Brite wird erst nach dem Erkalten des Säuregemisches zugegeben. Je nach Zusammensetzung des zu beizenden Werkstoffs kann es vorteilhaft sein, das Mischungsverhältnis der Säuren zu ändern. Z.B. ist es ratsam, für Drehteile aus bleihaltigem Messing wie CuZn39Pb3 bei der Glanzbrenne mehr Schwefelsäure (bis zu 2/3 Volumenteilen) und für CuZn37-Blechteile mehr Salpetersäure zu nehmen.

Vor- und Glanzbrennen arbeiten bei Raumtemperatur, jedoch werden gleichmäßigere Oberflächeneffekte erzielt, wenn mit 32°C gearbeitet wird.

*Der Gebrauch einer Schutzbrille ist erforderlich und das Tragen von Schutzkleidung ist zu empfehlen.*

Die Mattbrennen enthalten Zink, das entweder als Metallsalz, z.B. Zinksulfat oder als Zinkmetall zugegeben wird, z.B.:

#### [13a] Mattbrenne

Schwefelsäure,	
Dichte 1,85 g/ml:	2000 g
Salpetersäure,	
Dichte 1,33 g/ml:	3000 g
Natriumchlorid:	10 bis 20 g
Zinksulfat:	10 g nach dem Erkalten

#### [13b] Mattbrenne

Schwefelsäure,	
Dichte 1,84 g/ml:	1000 g
Salpetersäure,	
Dichte 1,38 g/ml:	1000 g
Zink:	50 g

Der französischen Mattbrenne setzt man außerdem noch 50 g Ammoniumchlorid in Stückform und 50 g Schwefelblüte zu, ausgehend von Zusammensetzung [13a] oder [13b].

Für Messingteile verwendet man zum Mattbrennen auch chromsäurehaltige Lösungen. Ein schönes Matt wird mit folgender Lösung erzielt:

#### [14] Mattbrenne für Messing

Kaliumchromat:	250 g
Schwefelsäure,	
Dichte 1,38 g/ml:	135 ml
Natriumchlorid:	3 g
Wasser:	1000 ml

Die Mattbrenne wird am besten auf etwa 30 bis 40°C erwärmt. Bei Tauchzeiten von 20 bis 30 s erhält man eine feinkörnige, seidenmattglänzende Oberfläche. Nach dem Ansetzen muss die frische Brenne mindestens 24 h stehen, wenn sie einwandfrei arbeiten soll.

Die Teile dürfen in der Brenne nicht bewegt werden, weil sonst keine Mattierwirkung erzielt wird. Sie müssen vorsichtig herausgenommen werden, um Fleckenbildung zu vermeiden. Unmittelbar nach dem Brennen wird gründlich in Wasser gespült und rasch getrocknet.

Für nickelreiche Kupferlegierungen sind die folgenden Lösungen gut geeignet:

#### [15] Mattbrenne für geglühte Teile

Schwefelsäure,	
Dichte 1,8 g/ml:	204 g
Natriumnitrat:	72 g
Natriumchlorid:	84 g
Wasser:	1000 ml
Betriebstemperatur:	70 bis 80°C

#### [16] Mattbrenne für nicht geglühte Teile

Schwefelsäure,	
Dichte 1,84 g/ml:	140 g
Salpetersäure,	
Dichte 1,38 g/ml:	8 g
Natriumchlorid:	90 g
Natriumnitrat:	60 g
Wasser:	1000 ml
Betriebstemperatur:	70 bis 80°C

Überbrannte Teile können wieder glänzend gebrannt werden, wenn man die Brenne [17] anwendet:

### [17] Brenne nach Buchner

Salpetersäure, Dichte 1,38 g/ml:	1000 ml
Salzsäure, Dichte 1,18 g/ml:	6000 ml
Wasser:	2000 ml

Zur Beurteilung der Wirkung der einzelnen Bestandteile von Vor-, Matt- und Glanzbrennen und ihrer Mischungsverhältnisse können auf Grund praktischer Erfahrungen folgende Angaben dienen:

- Erhöhung der Salpetersäurekonzentration steigert die Lösungsgeschwindigkeit des Kupfers;
- Erhöhung der Salzsäurekonzentration steigert die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks, verändert aber die des Kupfers nur wenig;
- Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration steigert die Lösungsgeschwindigkeit von Kupfer und Zink;
- mit zunehmender Betriebstemperatur steigt die Lösungsgeschwindigkeit des Beizgutes.

*Bei salpetersäurehaltigen Lösungen entweichen während der Behandlung braune, giftige nitrose Gase, deren Einatmung lebensgefährlich ist (vgl. Kap. 8). Sie müssen deshalb wirksam und auch in einer für die Nachbarschaft unschädlichen Weise, am zweckmäßigsten an der Entstehungsstelle, abgesaugt und unschädlich gemacht werden.*

#### 1.2.2.3 Fehlerhafte Brennen

Braust eine Brenne auf, wobei Chlor und nitrose Gase entweichen, und erwärmt sie sich rasch, so ist die Säurekonzentrationen zu hoch. Man verdünnt vorsichtig mit Wasser und kühlt die Brenne, deren Temperatur in keinem Fall 50°C übersteigen darf, ab.

Wirkt eine Brenne zu schwach und arbeitet sie zu langsam, so ist sehr oft die Salpetersäure teils in Form von Stickoxiden entwichen, teils auch durch Nitratbildung verbraucht. Sie wird in der Praxis durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure oder etwas Salzsäure aufgefrischt bzw. nachgeschärft. Gelingt dies nicht mehr, dann ist sie durch eine neue Brenne zu ersetzen. Im Winter ist eine

träge Wirkung der Brenne auch auf zu niedrige Temperaturen zurückzuführen. Unter 6°C soll sie sich nicht abkühlen.

Ist der erhaltene Glanz auf dem Beizgut ungenügend, kann er durch einen kleinen Zusatz von Salzsäure verbessert werden. Lehmige Flecken oder Streifen auf den Metallteilen lassen auf zu geringen Salpetersäuregehalt schließen und sich durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure beheben. Bei zu hohem Salpetersäure- oder Salzsäuregehalt laufen die gebeizten Gegenstände dunkel, bräunlich oder auch rötlich an. Um dieses Anlaufen zu verhindern, setzt man konzentrierte Schwefelsäure zu. Weiße Schlieren entstehen z.B. auf Messingteilen bei zu hoher Temperatur der Brenne. Mattes, trübes, dunkles oder grünliches Aussehen wird durch zu langes Eintauchen oder durch zu alte Brenne verursacht.

Flecken können auch entstehen, wenn man die Gegenstände in Berührung mit Eisen in die Brenne bringt, ferner bei Verunreinigung der zu brennenden Teile durch Quecksilber und durch Arsen, durch schlechtes Entfetten und Abtrocknen mit harzhaltigem Sägemehl, Aufrühren des Bodenschlammes der Brenne oder durch Verunreinigungen im zu beizenden Werkstoff selbst.

#### 1.2.3 Chemisches Glänzen

An sich ist das Glanzbrennen bereits ein chemischer Glanzprozess, der jedoch nicht wie die besonders entwickelten chemischen Glanzverfahren mit gelenkten Wirkungen verwendet werden kann. Auf chemischem Wege können Kupfer und eine ganze Reihe von Kupferlegierungen, insbesondere Messinge, aber auch Neusilber und andere hochnickelhaltige Legierungen, gegläntzt werden. Die Legierungszusammensetzung hat auf das Glanzergebnis weniger Einfluss als die Homogenität des Gefüges. Die größte technische Bedeutung hat das chemische Glänzen für Messinge erlangt.

Für das chemische Glänzen eingesetzte Badbehälter müssen gegen die verwendete Glanzlösung beständig sein (z.B. nichtrostende Stähle, PVC, Keramik oder Hartglas). Die zu glänzenden

Teile werden auf Gestelle gehängt und mit diesen in die Lösung getaucht. Nach dem Glänzen muss gründlich gespült, bei hochviskosen Glanzlösungen, z.B. solchen auf Phosphorsäurebasis, sogar gewässert und abgespritzt werden.

Betriebsbereite Glanzbäder und komplette Anlagen werden von einigen Spezialfirmen angeboten. Nachstehend sollen einige Empfehlungen für Glanzlösungen angegeben werden.

### [18] Glanzlösung für Kupfer und Kupferlegierungen

Salpetersäure, Dichte 1,28 g/ml:	81 Gew.-%
Chromtrioxid:	15 Gew.-%
Kupfersulfat:	4 Gew.-%
Betriebstemperatur:	50 bis 60°C

### [19] Glanzlösung für Reinkupfer, Messinge, Tombak und Neusilber

Salpetersäure, Dichte 1,41 g/ml:	50 Gew.-%
Dodecylpyridinium- chlorid 100 %ig:	12,5 Gew.-%
Wasser:	37,5 Gew.-%
Betriebstemperatur:	Raumtemperatur
Behandlungsdauer:	0,5 bis 2 min

### [20] Glanzlösung für Reinkupfer und Kupferlegierungen; Universallösung

ortho-Phosphorsäure, Dichte 1,75 g/ml:	55 Gew.-%
Eisessig:	25 Gew.-%
Salpetersäure, Dichte 1,40 g/ml:	20 Gew.-%
Betriebstemperatur:	55 bis 80°C

### [21] Glanzlösung speziell für Messinge mit 58 bis 90 % Cu

Eisessig:	66 Gew.-%
ortho-Phosphorsäure, Dichte 1,71 g/ml:	17 Gew.-%
Salpetersäure, Dichte 1,40 g/ml:	17 Gew.-%
Betriebstemperatur:	50°C

Zahlreiche Lösungen für das chemische Glänzen stehen unter gewerblichem Rechtsschutz und werden auf dem Lizenzweg vertrieben.

#### 1.2.4 Elektrolytisches Glänzen

Der Prozess des elektrolytischen Glänzens führt beim anodisch geschalteten Werkstück zu einer Einebnung von Oberflächenunregelmäßigkeiten und schließlich zu Hochglanz. Die erforderlichen Anlagen sind wie Galvanisieranlagen ausgestattet.

Für Kupfer und Kupferlegierungen haben sich folgende Elektrolyte neben handelsüblichen Lösungen bewährt:

[22]

Schwefelsäure, Dichte 1,84 g/ml:	14 Gew.-%
Phosphorsäure, Dichte 1,75 g/ml:	59 Gew.-%
Chromtrioxid:	0,5 Gew.-%
Wasser:	26,5 Gew.-%
Betriebstemperatur:	16 bis 77°C
Stromdichte:	10 bis 100 A/dm <sup>2</sup>

[23]

Glycerin:	75 Gew.-%
Salpetersäure, Dichte 1,38 g/ml:	25 Gew.-%
Betriebstemperatur:	20°C
Stromdichte:	10 bis 100 A/dm <sup>2</sup>

[24]

ortho-Phosphorsäure, Dichte 1,75 g/ml:	45 Gew.-%
Milchsäure:	22 Gew.-%
Propionsäure:	22 Gew.-%
Schwefelsäure, Dichte 1,84 g/ml:	11 Gew.-%
Wasser:	30 Vol.-%
Kathodenwerkstoff:	Kupfer
Betriebstemperatur:	20 bis 25°C
Badspannung:	5 bis 10 V
Behandlungsdauer:	1 bis 5 min

Dieses Verfahren ist besonders gut geeignet, hochzinnhaltige Bronzen zu glänzen.

#### 1.2.5 Spülen und Trocknen

Nach einer Beiz-, Brenn- oder Glanzbehandlung muss das Gut gründlich in fließendem Wasser gespült werden. Steht kein fließendes Wasser zur Verfügung, verwendet man zwei Spülbehälter, in denen das Wasser oft erneuert werden muss. Zuerst spült man in einem dieser beiden Behälter vor und

anschließend in dem zweiten Behälter nach. Anwendung von fließendem Wasser sollte die Regel, das Zweibeihaltersystem lediglich Notbehelf sein. Eine besonders intensive Spülung, die bei hochviskosen Elektrolyten, z.B. solchen mit Phosphorsäuregehalten, empfohlen werden kann, ist die Dreikammerspülung. In der ersten Kammer wird in fließendem kaltem Wasser, in der zweiten in heißem und in der dritten wiederum mit fließendem kaltem Wasser gespült. Die Heißwasserspülung sorgt dafür, dass auch aus Hinterschneidungen etc. der Elektrolyt vollständig entfernt wird.

Das Trocknen erfolgt in reinem Sägemehl aus harzarmen, besser aus harzfreien Holzsorten (z.B. Buche, Eiche oder Lärche). Das Sägemehl soll angewärmt werden, um den Trocknungsvorgang zu beschleunigen und um das aufgesaugte Spülwasser zu verdunsten.

Größere Produktionen werden wirtschaftlicher in Trocknungsöfen behandelt, die nach dem Luftumwälzsystem arbeiten oder mit Infrarotstrahlern ausgestattet sind.

Nass-Nass-Trocknung ist möglich, indem man die wassernassen Teile in eine heiße Perchloräthylenemulsion taucht. Dabei entstehen keine Wasserflecken auf z.B. polierten Teilen.

### 1.3 Richtlinien für die Ausführung von Metallfärbungen

#### 1.3.1 Allgemeines über das Färben

Kleine Massenartikel werden durch Eintauchen in das kalte oder erwärmte Färbebad gefärbt. Die verwendeten Badgefäße sollen nicht zu klein sein und die zu färbenden Gegenstände müssen bewegt werden, weil sonst Konzentrations- und Temperaturunterschiede ungleichmäßige Färbungen verursachen können. Bei Teilen mit verschiedener Wanddicke, z.B. Gussstücke, können in heißen Färbebädern Farbunterschiede entstehen, weil sich dicke und dünne Wandungen verschieden stark erwärmt bzw. abgekühlt haben. Man taucht deshalb solche Stücke am besten vor dem Färben in reines, heißes Wasser, bis sie überall die Temperatur des Färbebades ange-

nommen haben. Nach dem Färben spült man auch wieder in heißem Wasser nach.

Gussstücke bereiten beim Färben oft Schwierigkeiten, weil der Guss infolge von Seigerungen beim Erstarren an einzelnen Stellen von der allgemeinen Beschaffenheit der Legierung abweicht.

Noch größere Schwierigkeiten entstehen bei Gegenständen, die aus Guss- und Blechteilen oder Messingblech und -stangen zusammengesetzt sind. Um eine gleichmäßige Färbung zu erzielen, muss man auf solchen Werkstückoberflächen unter Umständen zuerst durch eine elektrolytische Metallabscheidung eine egalisierte Oberfläche schaffen. Zusammengesetzte Teile aus verschiedenen Legierungen, Berührungen mit Einhängedrähten oder -haken aus anderem Metall oder anderen Legierungen können durch Bildung galvanischer Elemente zu Störungen führen. Aus kupfersalzhaltigen Bädern kann sich Kupfer auf unedleren Werkstoffen infolge der bekannten Austauschreaktion niederschlagen.

Große Werkstücke, die man nicht tauchen kann, werden mit der färbenden Lösung übergossen, abgetupft, abgebürstet oder besprüht. Dabei muss man auf einen möglichst gleichmäßigen und dünnen Auftrag achten. Die Färbelösung darf auf dem Werkstück keine Pfützen bilden und nicht verlaufen, weil sonst fleckige und schlecht haftende Färbungen entstehen. Muss das Werkstück für das Auftragen der Färbelösung erwärmt werden, ist möglichst langsam und gleichmäßig zu erwärmen und darauf zu achten, dass keine werkstoffschädigende Überhitzung eintritt. Auch örtliche Überhitzungen sind unbedingt zu vermeiden.

#### 1.3.2 Elektrolytische Metallfärbungen

Vielfach sind Metallfärbverfahren vorgeschlagen und auch durch zahlreiche Patente geschützt worden, bei denen die Färbung unter Einwirkung eines elektrischen Stromes auf der mit dem positiven Pol (Anode = anodische Verfahren) oder dem negativen Pol

(Kathode = Kathodische Verfahren) verbundenen, in das Färbebad (den Elektrolyten) eingehängten Ware entsteht. Die elektrolytischen Färbeverfahren haben sich nicht in größerem Umfang einführen können. Eine Ausnahme bilden die farbigen Niederschläge, die mit Arsen-, Nickel- und Molybdänsalzlösungen (Abschn. 3.6) sowie mit dem Elektrocolor-Verfahren (Abschn. 6) erzeugt werden. Auch die elektrolytische Grünpatinierung (Abschn. 2.4.3) hat größere praktische Bedeutung erlangt.

Um gleichmäßige Färbungen zu erzielen, muss der Abstand der zu färbenden Gegenstände von der Gegenelektrode möglichst groß und der Färbelösung dementsprechend geräumig sein. Haben Parteien eines Gegenstandes sehr unterschiedlichen Elektrodenabstand, so erhält man keine gleichmäßige Färbung. Selbst bei Blechen, die den Gegenelektroden parallel gegenüberstehen, zeigen die Ränder oft andere Farbtöne als die Blechmitte. Bei anodischen Färbungen können die Teile mit geringem Abstand von den Gegenelektroden schon angefressen werden, bevor die entfernter liegenden Parteien gefärbt sind. Als Richtwert beträgt der mittlere Elektrodenabstand 100 bis 250 mm.

### 1.3.3 Das Bearbeiten gefärbter Oberflächen

Häufig erhält man in den Färbebädern nicht sofort den gewünschten Farbton. Die Färbung hat ein mattes Aussehen oder sie kann irisierend bzw. sogar fleckig sein. Die gefärbte Schicht wird durch Bürsten, sogenanntes Kratzen (Abschn. 1.1.3), überarbeitet, um die oberste lockere Schicht zu entfernen, die Oberfläche nachzuglätten und Glanz zu erzeugen. Dafür werden rotierende Borsten-, Fiber-, Synthetik- oder Drahtbürsten aus Messing oder Neusilber benutzt. Manchmal muss man das Färbebad noch ein zweites Mal in das Färbebad tauchen. Beim nun folgenden Abtönen erreicht man durch stärkeres Bürsten und Schwabbeln der erhabenen Flächen Glanz und Leuchtkraft und damit eine Abstufung des Farbtons gegenüber den stumpferen, dunkleren und tiefer liegenden Flächen. In anderen Fällen, z.B. bei den sogenannten

„Alt“-Färbungen, wird die Färbung mittels Schwabbel-scheibe und Polierrot oder mit rotierenden Bürsten und Bimsmehlauflösung abgeschattiert, so dass die erhabenen Stellen zum Teil die Farbe des blanken Metalls zeigen und die Färbung nur in den Tiefen zurückbleibt. Dadurch wird das Ornament wirkungsvoller hervorgehoben.

### 1.3.4 Nach dem Färben auftretende Fehler

Reste der Färbelösungen verursachen häufig erst nach längerer Zeit Flecken. Falls die Gegenstände gut getrocknet wurden, sind die verbleibenden Salzurückstände zunächst noch unwirksam.

Sie ziehen jedoch, falls sie hygroskopisch sind, die Luftfeuchtigkeit rasch an und reagieren dann mit dem Metall. Ausblühungen von chemischen Verbindungen sind die Folge. Da diese Reaktionsprodukte voluminös sind, stoßen sie auch eine über der Färbung liegende Zaponierung oder Lackschicht ab.

Man muss also auch nach dem Färben, wie z.B. in Abschn. 1.2.5 beschrieben, gründlich spülen. Ist die Nachwirkung von stark sauren oder alkalischen Resten zu befürchten, die in Poren oder Fugen zurückgeblieben sind, so wendet man häufig Neutralisationsbäder an. Säurereste werden durch Tauchen in Kalkmilch, Sodalösung oder ganz schwache Laugen, Laugenreste, Zitronensäure, Weinsäure oder Weinsteinlösung neutralisiert. Dieses Neutralisieren ist aber mit Vorsicht anzuwenden, weil die Rückstände der Neutralisationsbäder oft ebenso schädlich wirken können wie die Rückstände von Entfettungslösungen, Beiz- und Färbebädern.

In die Poren eingedrungene Badflüssigkeit kann man durch Tauchen der Gegenstände in Ceresin entfernen, das zu diesem Zweck auf etwa 130°C erwärmt wird. Bei dieser Temperatur verdampft die in den Poren vorhandene Flüssigkeit in längstens zwei Stunden. Nach beendeter Dampfentwicklung und während des Erkaltes werden die Poren durch das chemisch indifferente Ceresin geschlossen.

### 1.3.5 Das Trocknen gefärbter Gegenstände

Spülen in genügend reinem und heißem Wasser verkürzt die Zeit der Trocknung, weil die Werkstücke dabei Wärme aufnehmen. Die gut gespülten Gegenstände werden durch Abreiben mit reinen, harzfreien, am besten erwärmten Sägespänen getrocknet. Porösen Guss trocknet man möglichst in einem Trockenofen nach. Für Massenartikel verwendet man zum Trocknen auch Zentrifugen, in denen das Wasser z.T. abgeschleudert, der Rest durch einen Heißluftstrom verdampft wird. Fachfirmen liefern Mittel, die in geringer Menge dem letzten Spülwasser zugesetzt, das Abtropfen und Abschleudern des Wassers erleichtern und eine Bildung von Kalkflecken unterbinden, die bei Anwendung von hartem Wasser auftreten können.

### 1.4 Nachbehandlung gefärbter Gegenstände

Um Färbungen von späteren Einwirkungen zu schützen, die sie verändern oder gar zerstören können, ist eine Nachbehandlung zu empfehlen.

#### 1.4.1 Ölen, Firnissen, Wachsen

Will man die metallische Oberfläche erhalten, so bürstet man die Gegenstände mit einer über Hartwachs gestrichenen Bürste ab, wobei man das Wachs oder die Bürste mit Terpentinöl oder Benzin anfeuchtet. Man kann auch Wachs in Terpentinöl oder in Trichloräthylen lösen, diese Lösung mit einem Pinsel auftragen oder aufspritzen und mit einem weichen Lappen verreiben. Empfohlen wird folgende Mischung:

[25]

Pflanzenwachs:	200 g
Terpentinöl:	400 g

Das Pflanzenwachs wird unter Erwärmung im Terpentinöl gelöst. Eine andere Mischung enthält

[26]

Pflanzenwachs:	10 g
Benzin oder Trichloräthylen:	150 g

Die gefärbten Flächen bekommen durch diesen Auftrag Glanz. Ist ein stumpferes Aussehen erwünscht, so werden die gefärbten Gegenstände nur mit säurefreiem Öl eingerieben.

#### 1.4.2 Zaponieren und Lackieren

Diese Verfahren werden am häufigsten zur Herstellung von Schutzüberzügen auf gefärbten Metallteilen angewendet. Bei Massenartikeln werden Spirituslacke nur noch selten verwendet, obwohl sie den Vorzug haben, den Metallen besonderen Glanz zu geben. Sie sind z.B. noch bei Arsenfärbungen, die gegen manche Zaponlacke empfindlich sind, in Gebrauch. Heute benutzt man fast nur noch Nitrozellulose- und Zaponlacke sowie farblose Lacke auf Kunstharzbasis, die den verschiedensten Anforderungen angepasst und farblos, gefärbt sowie als Mattlack erhältlich sind. Farblose Lacke bilden eine den Metallcharakter nicht verändernde unsichtbare Schutzschicht. Mit durchsichtigen, leicht gefärbten Lacken kann man den Farbton der chemisch gefärbten Oberfläche oder den Farbton des Basismetalls ändern, z.B. dem Messing ein goldähnliches Aussehen verleihen (neuartige Färbelacke siehe Abschn. 4.7).

Tab. 2 zeigt Vergleiche einiger Klarlackbeschichtungen für Färbungen.

##### 1.4.2.1 Ausführung des Verfahrens

Man kann Lacke durch Streichen, Spritzen oder Tauchen auftragen. Die anzu-

wendende Lackiertechnik richtet sich nach Art, Form und Größe der Gegenstände. Allgemeine Regeln lassen sich nicht aufstellen. Stark gefärbte Lacke sollen nicht durch Tauchverfahren aufgebracht werden. Um beliebige farbige Effekte zu erzielen, kann man aber Goldtauchfarben anwenden, die nach Lufttrocknung im Spritz- oder Tauchverfahren mit farblosem Lack überzogen werden.

Streichlacke werden mit einem breiten, weichen Haarpinsel voll aufgetragen. Auch Watte ist anwendbar, jedoch gehört dazu sehr viel Übung. Auf Hohlkörper, die lediglich von außen lackbeschichtet werden sollen, wird Lack auch aufgegossen.

Beim Tauchverfahren werden die Teile langsam eingetaucht und, ebenfalls langsam, wieder herausgezogen. Darauf lässt man sie etwa 10 min abtropfen und danach am besten 15 min bei etwa 60°C im Trockenofen trocknen. Lackansammlungen an den unteren oder vorspringenden Teilen werden vorsichtig mit einem Pinsel oder mit einem Stück Fließpapier abgenommen. Anwärmen der zu lackierenden Stücke vor dem Tauchen ist vorteilhaft, aber nicht unbedingt erforderlich.

Massenartikel werden mit der Spritzpistole oder in einer Lackzentrifuge, große und besonders schwere Teile ebenfalls mit einer Spritzpistole lackiert.

Während einige Lacksorten bereits an der Luft trocknen und einen mittleren Schutz bieten, kann in Fällen, bei denen erhöhte Resistenz gegen äußere Angriffe chemischer und physikalischer Art bzw. erhöhte Haftfestigkeit und Standfestigkeit gewünscht werden, die Verwendung von ofentrocknenden oder thermohärtenden Lacksorten angebracht sein. In solchen Fällen werden die getauchten oder gespritzten Werkstücke etwa 15 bis 20 min bei 120°C in Umluft getrocknet bzw. 5 bis 10 min bei 120°C infrarot bestrahlt.

Die aufgetragenen Lackfilme dürfen keine Schlieren bilden, keine festen Beimengungen enthalten und müssen sich mit den entsprechenden Verdünnungsmitteln ohne Trübung mischen lassen. Es darf aber immer nur das zum jeweiligen Lack gehörende Verdünnungsmittel verwendet werden. Spritz-, Tauch- und Gießlacke haben im allgemeinen eine geringere Viskosität als Streichlacke.

##### 1.4.2.2 Lackierräume

Ein Lackierraum soll nicht in der Nähe anderer Betriebsräume, möglichst in Richtung Norden liegen und mit ausreichender gleichmäßiger Heizung und Lüftung versehen sein. Er muss vor allem staubfrei und gegen eindringende Luftfeuchtigkeit geschützt sein. Unnötiges Öffnen von Fenstern und Betreten des Raumes mit nassen Kleidern sind zu vermeiden.

Überzug	Relative Kosten	Trocknungsgeschwindigkeit	Lichtdurchtritt	Nachdunkeln	Haltbarkeit	Abriebwiderstand	Chemikalienbeständigkeit
Nitrozellulose	niedrig	A	SG	gering	G	G	M
Acrylharz	mittel	SG	A	nicht	A	M	MG
Zelluloseacetatbutyrat	niedrig	SG	SG	sehr gering	SG	M	M
Alkyd-Melamin	mittel	Einbrennen	SG	sehr gering	G	SG	G
thermo-härtendes Acrylharz	hoch	Einbrennen	A	nicht	A	SG	G
Epoxyd, katalyt.	sehr hoch	M	G	mittel	G	A	A
Epoxyd-Harnstoff	sehr hoch	Einbrennen	SG	gering	G	A	A

Table 2: Vergleich von Klarlackbeschichtungen über Färbungen auf Kupferwerkstoffen\*)

\*) A = ausgezeichnet, SG = sehr gut, G = gut, MG = mäßig bis gut, M = mäßig.

### 1.4.2.3 Fehlermöglichkeiten beim Lackieren

Nach dem Umfüllen von Lack muss man mit dem Eintauchen des Pinsels so lange warten, bis aus dem Lack keine Luftblasen mehr aufsteigen. Blasenbildung während des Aufstreichens kann durch langsame Pinselarbeit vermieden werden. Watte muss vor dem Auftragen des Lacks ziemlich stark benetzt und ohne Druck leicht über die Oberfläche geführt werden. Beim Tauchen sind die Gefäße, um ein Überlaufen zu verhüten, nicht zu hoch zu füllen. Taucht man zu schnell, bleiben Luftblasen im Lackfilm haften. Zieht man die Teile zu rasch aus dem Lackbad, so verläuft der Lack ungleichmäßig und bildet Gerinne, Vorhänge, Nasen usw. Spitze Gegenstände können schneller eingetaucht werden als abgerundete. Das Tauchlackieren kann auch maschinell geschehen. Die Geschwindigkeit des Herausziehens wird dabei mit 2 bis 4 cm/min gewählt. Es wurde schon darauf hingewiesen, dass gefärbte Lacke sich

nicht besonders gut für die Tauchlackierung eignen. Beim Spritzen ist die richtige Entfernung der Spritzpistole zum Gegenstand von Bedeutung.

Bei zu geringer Entfernung entstehen Nasen und Vorhänge. Ist sie zu groß, so tritt Schlierenbildung auf oder der Lack blättert ab, weil während des Aufspritzens zuviel Verdünnungsmittel verdunstet. Man nennt dies „Trockenspritzen“.

Zaponlack soll in möglichst frischer Qualität verwendet werden. Während längerer Lagerung können Zersetzungsprodukte entstehen, die zu Fleckenbildungen führen.

Folgende Fehler kommen beim Lackieren am häufigsten vor:

**Irisieren.** Es zeigt sich nach zu starker Verdünnung des Zaponlacks oder zu kräftigem Ausdrücken des Pinsels oder der Watte. Der gleiche Effekt wird beobachtet, wenn die Oberfläche der

Metallteile vor der Lackierung feucht gewesen ist.

**Weißliche Schichten.** Sie treten auf, wenn der Lackiererraum zu kalt ist, kalter Luftzug oder Feuchtigkeit auf die lackierten Gegenstände einwirken oder wenn beim Spritzen Kondenswasser in die Apparatur gelangte. Man beugt vor, indem man die Gegenstände auf etwa 40 % erwärmt.

**Raue Oberfläche** wird durch Staub, unreinen Lack, beim Spritzen auch durch zu große Entfernung der Spritzpistole oder zu hohe Temperatur des Raumes hervorgerufen, bei der das Lösungsmittel zu rasch verdunstet.

**Poren und Blasenbildung** im Überzug sind auf falsche Zusammensetzung des Lackes (niedrigsiedende Nichtlöser neben hochsiedendem Lösungsmittel) zurückzuführen.

**Blindwerden und Grünfärbungen.** Sie sind die Folge von zu dünnen Überzügen.



Bild 1 (DKI 4224) Natürliche Patina auf dem Dach des Rathauses in Bremen



## 2. Grünfärbeverfahren

Natürlichen Grünfärbungen auf Kupfer und Kupferlegierungen begegnen wir überall bei Kupferdächern und Standbildern. Das älteste Kupferdach Deutschlands befand sich bis zur Zerstörung im letzten Krieg durch Fliegerbomben im März 1945 auf dem Hildesheimer Dom. Seine gehämmerten und in Falztechnik verlegten Kupferbleche haben dieses Bauwerk über 700 Jahre vor den Einflüssen der Witterung geschützt. Unzählige andere Bauten sind seitdem in Kupfer gedeckt worden. Bild 1 zeigt das Kupferdach des Bremer Rathauses.

Es ist daher auch nicht verwunderlich, dass sich schon frühzeitig Praktiker und Wissenschaftler bemühten, den Aufbau und das Zustandekommen dieser von der Natur geschaffenen schönen Grünfärbung zu erforschen. Durch ihre Arbeiten und Versuche wollten diese Forscher nicht nur die bekanntlich sehr langsam fortschreitende natürliche Bildung der Farbtönungen auf Kupferdächern verkürzen, sondern die Grünfärbung auch auf Gegenständen des Kunsthandwerks und des täglichen Bedarfs künstlich erzeugen, um ihr Aussehen zu verbessern.

Die sehr zahlreich veröffentlichten Verfahren wurden nachgeprüft, auf ihre praktische Brauchbarkeit untersucht, eine Auswahl getroffen und in diesem Buchteil zusammengefasst. In mehreren Bildern sind Untersuchungsproben und Gegenstände des Kunsthandwerks so farbengetreu wie drucktechnisch möglich wiedergegeben. Sie sollen das praktische Arbeiten auf diesem Sondergebiet der Metalloberflächentechnik für den Anfang erleichtern. Die erforderlichen Vorbehandlungen der zu färbenden Gegenstände sind im Abschnitt 1 behandelt worden.

### 2.1 Die natürliche Patina

#### 2.1.1 Zusammensetzung und Schutzwirkung

Patina ist nach eine Deckschicht auf Kupfer und Kupferlegierungen, die sich allmählich an der Atmosphäre bildet. Sie ist witterungsbeständig, fest haftend und nicht giftig. Die Zusammensetzung der Patina ist aufgrund der variierenden atmosphärischen Bedin-

gungen regional unterschiedlich. In Industrie- und Großstadtluft besteht sie vorwiegend aus basischem Kupfersulfat, in Meeresnähe aus basischem Kupfercarbonat. Die entsprechenden neutralen Salze sind in Wasser meist leicht löslich und können daher keine festhaftende Patina bilden. Die Patina-Schutzschicht ist selbstheilend, d.h. mechanisch bedingte Oberflächenbeschädigungen werden durch die erneut einsetzende Patinabildung wieder abgedeckt.

In der Umgangssprache wird die aus grünen Kupfersalzen bestehende Patina oftmals als Grünspan bezeichnet. Diese Bezeichnung ist falsch. Grünspan entsteht nur durch chemische Reaktion von Kupferwerkstoffen mit Essigsäure und ist ein Gemenge aus basischen Kupfer(II)-acetaten. Im Gegensatz zu Kupfersalzen, die die natürliche Patinaschutzschicht bilden, ist Grünspan wasserlöslich und zeigt einen stechend grünen Farbton.

Weiterhin ist die Belastung der Atmosphäre von entscheidender Bedeutung für die Bildungsgeschwindigkeit der Patina, vorausgesetzt, dass die Verunreinigungsbestandteile nicht in einer nachteilig hohen Konzentration auftreten. So lassen sich für die verschiedenen atmosphärischen Bedingungen in etwa folgende Zeiten für die Ausbildung der natürlichen Patina-Schutzschicht angeben:

- In Meeresluft nach ca. 4 bis 6 Jahren,
- in Großstadt- und Industrieluft nach ca. 5 bis 8 Jahren,
- in normaler Stadtatmosphäre nach ca. 8 bis 12 Jahren,
- in reiner Gebirgsluft nach ca. 30 Jahren.

Ohne Einfluss auf die Bildungsgeschwindigkeit der Patina sind der Festigkeitszustand und der Reinheitsgrad des Kupfers.

#### Für die Patinabildung kommen im Wesentlichen folgende im Wasser nicht lösliche Verbindungen in Frage:

Kupfer(I)-oxid	$\text{Cu}_2\text{O}$	rot
Kupfer(II)-oxid	$\text{CuO}$	dunkelbraun bis anthrazitgrau
Kupfersulfid	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}$	schwarz
Kupferhydroxid	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	blau
basisches Kupfercarbonat	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	grünblau
basisches Kupfersulfat	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	grünblau
basisches Kupferchlorid	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	grün

#### 2.1.2 Bildungsgeschwindigkeit der natürlichen Patina-Schutzschicht

Die wichtigsten Einflussfaktoren für die Bildungsgeschwindigkeit sowie für das Entstehen der Patina sind die Zusammensetzung der Atmosphäre und verschiedene Feuchtigkeitsphasen (Regen, Schnee, Reif, Tau etc.). In Betracht zu ziehen ist auch die Beanspruchung durch feste Teilchen (Staub, Ruß, Sand etc.) und durch Mikroorganismen (Pilze, Bakterien etc.) Begünstigend für eine rasche Patinabildung sind unter anderem größere Regenmengen, hohe Durchschnittstemperaturen, Neigung der Kupferbauteile unter  $80^\circ$  und Lage der Kupferbauteile zur Hauptwetterrichtung.

### 2.2 Allgemeines über die Ausführung der künstlichen Grünpatinierung (Grünfärbung)

#### 2.2.1 Entfetten und Vorbereiten der Oberfläche

Die zu patinierende Oberfläche muss, wie vor jeder Oberflächenbehandlung, gut entfettet werden (Abschn. 1.2.1). Dagegen soll man vorhandene natürliche Oxide belassen, sofern sie nicht durch grobe Flecke stören. Oxide bilden einen besseren Haftgrund für die Patina als blank gebeizte oder polierte Metalloberflächen. Die Ansicht, Fettrückstände könnten durch das Anwärmen mit der Flamme soweit entfernt werden, dass sie nicht mehr stören, ist falsch. Durch die Flamme werden zwar

Öle und Fette verbrannt, aber die Verbrennungsrückstände, die man oft nicht mit dem bloßen Auge erkennen kann, verursachen Störungen. Eine einwandfreie Entfettung ist also erforderlich.

Als Untergrund für eine Patina eignet sich am besten eine gebürstete Oberfläche. Man entfettet die zu patinierenden Teile durch Behandlung in Tri- oder Perchloräthylen, oder kocht sie in einem geeigneten Reiniger ab (Abschn. 1.2.1.2). Danach werden sie gespült und durch eine etwa 5 bis 10 %-ige Natriumcyanidlösung gezogen. Dabei werden die bei der mechanischen Bearbeitung entstandenen Verfärbungen und Oxidfilme von der Oberfläche entfernt.

*Es ist darauf zu achten, dass die Lösung stets alkalisch bleibt, weil sich im sauren Bereich giftiger Cyanwasserstoff (gasförmige Blausäure) mit bittermandelartigem Geruch bildet.*

Anschließend wird unter langsam abtropfendem Wasser mit einem Brei aus Bimsmehl und Wasser die Oberflä-

che gekratzt. Die Vorbereitung kann auch durch Strahlen erfolgen. Beide Verfahren haben die Aufgabe, die Oberfläche mikrofein aufzurauen bzw. aufzureißen, wodurch sie einen idealen Haftgrund für die Patina bietet.

### 2.2.2 Auftragen der Patinierungsflüssigkeit

Bis etwa 1940 wurde meistens nach den Tüpfel- oder Aufputzverfahren gearbeitet. Die rationelleren Verfahren, wie beispielsweise der Auftrag durch Tauchen oder Aufspritzen, konnten bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht angewendet werden, weil rasch reaktionsfähige Patinierungslösungen noch nicht bekannt waren.

Während die elektrolytischen Patinierungsverfahren früher nur bei wenigen Firmen anzutreffen waren, sind sie heute bereits zu einer ausgereiften Technik entwickelt worden, und sie werden in vielen Werkstätten auch zur Färbung von Massenartikeln eingesetzt. Die meisten Massenartikel werden jedoch braungefärbt. Bei Einzelstücken, wie z.B. Kunstgegenständen, wertvollen Gedenk- und Wappentafeln sowie

auch bei Kronleuchtern u.a. wird man zum Grünfärben bevorzugt das Tüpfelverfahren anwenden. Hierbei wird die Patinierungslösung wiederholt dünn aufgebracht und anschließend einer längeren Einwirkungszeit überlassen. Dieses Verfahren ist umständlich und zeitraubend, weil die Schicht um so besser haftet, je langsamer die Patinabildung verläuft. Bei zu dickem Auftrag und bei Anwendung zu hoch konzentrierter Lösungen blättert die Patinaschicht leicht ab.

Die Patinierungsflüssigkeit kann mit einem Pinsel aufgetragen werden. Am besten sind Pinsel mit Kunststoffborsten geeignet, weil diese gegenüber den Patinierungsflüssigkeiten beständiger sind als echte Tierborsten. Man nimmt den Pinsel nicht zu voll und streicht ihn gut aus, oder man bindet die Borsten ganz kurz ab und feuchtet den Pinsel nur auf einem mit der Patinierungslösung getränkten Filzstück oder hartem Tuch leicht an. Je dünner man aufträgt, um so gleichmäßiger bildet sich die Patina aus und um so festhaftender wird sie. Bei großen Flächen, wie z.B. Kupferbedachungen, Bronzestandbildern und ähnlichen Objekten muss die Lösung mit Bürsten, Lappen oder Schwämmen möglichst dünn und gleichmäßig aufgetragen werden. Kunstfaserschwämme und Bürsten mit Kunststoffborsten sind länger haltbar als Naturschwamm und tierische Borsten. Die Lösung darf sich nicht an einzelnen Stellen etwa in Pfützen sammeln, weil man dort keine fest haftende Grünfärbung erhält. Das gilt insbesondere beim Auftragen der Lösung mit Zerstäubern, wobei Tropfenbildung kaum zu vermeiden ist.

Die aufgebrachte Lösung soll langsam trocknen und auf die Kupferfläche einwirken. Ein weiterer Auftrag von Patinierungslösung darf erst nach völligem Trocknen der vorherigen Schicht folgen. Zwischen den einzelnen Auftragungen wird das nur locker haftende Reaktionsprodukt abgebürstet oder mit einem weichen trockenen Lappen abgewischt. Häufigeres Auftragen verdünnter Lösungen ist (den zwar schneller wirkenden) höher konzentrierteren Lösungen vorzuziehen. Wurde eine konzentrierte Lösung ange-



**Bild 2 (DKI 4785)** Spritzpatinierte Schale aus Messing, Mittelstück aus Zinkdruckguss, elektrolytisch vermessingt und braungefärbt.

wendet und ist auf der Oberfläche eine dickere, aber lockere Salzschrift entstanden, so kann man zwischendurch mit Wasser betupfen.

Ein sehr erfolversprechendes, doch selten angewandtes Arbeitsgebiet sind die Spritzpatinierungen, mit denen man sehr wirkungsvolle Effekte erzielen kann und die vor allem für große Flächen einzusetzen sind (Abschn. 2.6). Die in Bild 2 gezeigte Schale aus Messing wurde zunächst gebeizt und gelbgebrannt, gespült, getrocknet und unter Anwendung von feinstem Strahlmittel gestrahlt. Auf den so vorbereiteten Untergrund wurde eine Nitratpatina in drei aufeinanderfolgenden Schichten eingebrannt und anschließend leicht mit einer weichen Bürste überbürstet. Danach wurde getrocknet. Zu diesem Zweck wurde die Schale so hoch erwärmt, dass ein aufgespritzter Wassertropfen zischend verdampfte. Sie wurde anschließend auf eine rotierende Scheibe gestellt und mit hoher Tourenzahl gedreht. Die Patinierungsflüssigkeit wurde nun langsam von der Schalenmitte zum Schalenrand hin aufgesprüht, die sich noch drehende Schale mit einer Gas-Luft-Flamme leicht umfächelt, bis die Patinierung blaugrün und vor allem trocken durchschlug. Anschließend wurde die Schale einige Stunden in einem Ofen bei etwa 85°C nachgetrocknet, nach dem abkühlen mit kaltem Wasser gewaschen, wieder getrocknet und mit farblosem Acrylharzlack überlackiert. Der Schalenrand ist durchpoliert. Die Zierlinien sind durch die Patinierung eingeschnitten worden, während die Schale auf einer Drückbank rotierte. Das Mittelstück besteht aus vermessingtem, braun gefärbtem, durchpoliertem und nachlackiertem Zinkdruckguss.

### 2.2.3 Anwendung von Netzmitteln

Beim Auftragen der Patinierungslösung, vor allem auf Reinkupfer, haftet die Lösung nicht gut auf der Metalloberfläche, so dass die sich bildende Patina unregelmäßig wird. Als Ursache sieht man häufig eine ungenügende Entfettung der Oberfläche an.

Da diese Erscheinung jedoch auch bei fettfreier Oberfläche auftritt, wird sie auf hohe Oberflächenspannungen der

Patinierungsflüssigkeit zurückgeführt, die durch Zugabe geeigneter Netzmittel verringert werden kann. Netzmittelhaltige Patinierungslösungen verteilen sich rasch und vor allem gleichmäßig auf der Metalloberfläche. Brennspritus zeigt eine gleiche Wirkung.

### 2.2.4 Anwärmen der zu patinierenden Gegenstände

Die Patinierung kann durch Anwärmen des Objekts beschleunigt werden. Es bieten sich verschiedene Möglichkeiten des Anwärmens an. Die Auswahl des Verfahrens hängt von der Art und Form des Gegenstandes ab, ebenso von der Zahl der zu patinierenden Gegenstände.

Einzelteile wird man auf einer elektrisch beheizten Platte erwärmen oder mit der Flamme eines Gas-Luft-Gemischs bestreichen. Größere Mengen von Werkstücken werden auf Steinplatten gelegt, die man von unten mit Flammen erhitzt. Kammer- und Muffelöfen dienen ebenfalls der Erwärmung größerer Stückzahlen. Die Beleuchtungskörperindustrie im Saarland wendet trotz der hohen Stückzahlen Handbrenner an, die mit Gas-Luft-Gemisch gespeist werden. Verschiedene Metallwarenfabriken, die gegossene Teile, z.B. Ascher, Korkenzieher, Rauchgarnituren, Schreibtischgarnituren und ähnliches herstellen, wärmen in gemauerten Öfen eine große Partie von Teilen vor und tupfen sie nach dem Herausnehmen aus dem Ofen auf einer ebenfalls erhitzten Steinplatte mit der Patinierungslösung.

Die Arbeitsplätze für das Schwarzbrennen sowie das Einlegen und Grünfärben über den schwarzen Untergrund müssen getrennt werden, weil beim Schwarzbrennen Verbrennungs- und Reaktionsrückstände entstehen. Diese verschmutzen den Arbeitsplatz im Laufe der Zeit und Schmutzteilchen können sich beim Tupfen mit der Patina auf dem Werkstück festsetzen. An dem besonderen, sauberen Arbeitsplatz zum Einlegen stehen die erforderlichen Hilfsmittel, wie z.B. Wasserstoffperoxid, weiche und saubere Bürsten, Pinsel und saubere Lappen bereit.

Zum Vorbrennen werden auch Drehstift- und Gasbrenner verwendet. Solche

Drehtische haben eine fußbetätigte Pumpe zur Erzeugung von Druckluft, die den Brennern dosiert zugeführt werden kann. Diese Tische und Brenner bieten die Möglichkeit, Flammenintensität und -temperatur nach Wunsch zu regeln.

Oft wird die aufgetragene Patinierungslösung mit zu hoher Temperatur behandelt. Sie verbrennt oder verglüht mit zunehmender Temperaturüberschreitung. Die Oberfläche wird verändert, ohne dass eine Patina entsteht. Derartige Fehler beim Vorbrennen lassen sich nicht mehr überdecken und das Stück muss vollkommen neu behandelt, d.h. gebürstet oder poliert werden. Ist die Schicht zu stark eingebrannt, dann hilft nur ein kräftiges Abbürsten mit einer rotierenden Drahtbürste und nassem Bimsmehl.

Beim Anwärmen der Oberfläche während des Tupfens ist möglichst ein direktes Bestreichen der Metalloberfläche mit der Flamme zu vermeiden, weil die sich bildende Patina dadurch schmutziggelb bzw. schmutzigblau wird. Mit Wasserstoffperoxid kann in einem solchen Fall nicht mehr nachgeholfen werden.

Am zuverlässigsten ist das Arbeiten mit offener Flamme oder das Vorbrennen im Ofen und das Anwärmen der Teile zum Tupfen auf elektrisch beheizten Platten.

### 2.2.5 Haftfestigkeit der künstlichen Patina

Die Haftfestigkeit der Patinaschicht hängt in erster Linie vom Zustand des Untergrundes vor der Behandlung ab. Dieser muss unbedingt metallisch rein sein. Man beachte deswegen besonders die Ausführungen in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.4.

Die Haftfestigkeit der Grünfärbungen auf Kupfer und Kupferlegierungen ist allein infolge ihrer größeren Schichtdicke nicht so gut wie diejenige der Braun- und Schwarzfärbungen oder eine der in Tauchbädern hergestellten olivgrünen Färbungen. Besonders für Gegenstände, die später durch Biegen o.ä. umgeformt werden, ist die Haftfestigkeit unzureichend. Sie wird

wesentlich durch eine als Grundlage für die Grünfärbung dienende Schwarz- oder Braunfärbung (Abschn. 3 und 4) verbessert. Dabei sind die oxidischen Färbungen vorzuziehen.

Die oft empfohlene Schwefelleber-Vorfärbung ist weniger geeignet, weil sie sich schlecht benetzt und beim stärkeren Erwärmen zerstört wird. Eine gute Vorfärbung durch eine oxidische Grundschrift verbessert meist auch das Aussehen der Patina und macht die künstliche Grünfärbung der natürlichen Patina ähnlicher.

Die im Abschnitt 4.2 ausführlich beschriebene Universalbeize ergibt einen besonders guten Untergrund für Patinierungen. Bei Grüntüpfelungen arbeitet man nach der normalen Vorschrift, während mit der Groschuff'schen Variante (Abschn. 4.2) als Untergrund und einer bläulichen Auftüpfung besonders wirkungsvolle, der natürlichen Patina sehr ähnliche Schichten entstehen. Dies bestätigen auch einige Versuche mit Dachkupferblechproben, die im Anlieferungszustand mit einer stärkeren oxidischen Schicht, Kupfer(II)-oxid, bedeckt waren. Sie ließen sich besonders leicht und schnell patinieren.

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, dass eine im Schnellverfahren erzeugte Färbung mit dem Grundmetall niemals so innig verwachsen und in sich selbst so verfestigt sein wird wie eine im Verlaufe von Jahrzehnten gebildete natürliche Patina.

### **2.2.6 Wirkung von Oxidationsmitteln**

Nach H. Krause wird eine gute Haftfestigkeit durch Zwischenbehandlung mit verdünnter Wasserstoffperoxidlösung erzielt. Dabei entstehen nicht nur bräunliche Tönungen in der grünen Patina, die auch in der natürlichen Patina sehr oft angetroffen werden, sondern das Wasserstoffperoxid, welches oxidierend und reduzierend wirken kann, scheint neben der guten Haftfestigkeit auf dem Metall noch eine Verfestigung der Patinaschicht in sich herbeizuführen.

### **2.2.7 Aktivierung der Oberfläche durch Quecksilber**

Um die Patinierungsflüssigkeiten reaktionsfähiger zu machen, setzten manche Praktiker Quecksilbersalze zu. Quecksilber scheidet sich durch Elementbildung auf Kupferwerkstoffen ab, amalgamiert die Oberfläche und beschleunigt durch chemische und elektrochemische Reaktionen die Patinabildung. Dieser Zusatz ist mit äußerster Vorsicht anzuwenden. Eine zu starke Amalgamierung erschwert oder verhindert sogar die Grünfärbung, sie kann zu Korngrenzenkorrosion bis zur Rissbildung im Werkstück führen, wenn dieses aus Blech gefertigt ist und möglicherweise durch vorangegangene Kaltumformung Eigenspannungen besitzt.

Versuche, die Bildung der grünen Patina durch Katalysatoren zu beschleunigen, waren bisher nicht besonders erfolgreich. Als ein erster Versuch ist der Zusatz von Kobalt(II)-sulfat bei der Färbung mit Ammoniumsulfid bekannt.

### **2.2.8 Färbung durch Gase**

Obwohl die Färbung durch Gase in die Betriebspraxis noch nicht eingeführt ist, soll sie hier erwähnt werden, weil sich mit diesem Verfahren besonders schöne Effekte erzielen lassen.

Bei der einfachsten Ausführung stellt man den zu färbenden Gegenstand zusammen mit einer Flüssigkeit, z.B. stark verdünnter Salpetersäure, Essigsäure oder Ammoniak, in einen dicht schließenden Gasbehälter, z.B. unter einer Glasglocke. Durch die Verdunstung der Flüssigkeit entsteht auf der Metalloberfläche ein Kondensat, welches die färbenden Reaktionen mit dem Metall bewirkt.

### **2.3 Die Wirkung einzelner Bestandteile der Patinierungs-lösungen**

Gemäß der Anschauung über die chemische Zusammensetzung der natürlichen Patina hat man früher zunächst versucht, eine Carbonatpatina künstlich herzustellen. Da die Carbonate aber von allen zum Grünfärben verwendeten Chemikalien am schwächsten und langsamsten wirken, wurden ihnen stärkere Mittel, wie z.B.

Chloride und Acetate, zugesetzt. Bei diesen kommt aber die unmittelbare Wirkung der Carbonate auf das Kupfer kaum noch in Betracht; sie beeinflussen vielmehr den Farbton durch sekundäre Umsetzungen. Die im Fachschrifttum aufgeführten zahlreichen Vorschriften für derartige Patinierungs-lösungen sind auf rein empirischem Wege entstanden und alle mehr oder weniger brauchbar, ohne jedoch besondere Vorteile zu bieten. Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der natürlichen Patina (Abschn. 2.1.1) gaben in neuerer Zeit Veranlassung, vor allem nach Wegen zur künstlichen Erzeugung einer brauchbaren Sulfatpatina zu suchen.

Von den zur Patinierung angewendeten Chemikalien wirken die Chloride am schnellsten und stärksten. Deshalb enthalten auch viele Patinierungs-lösungen Chloride, bevorzugt Ammoniumchlorid, aber auch Natriumchlorid, Seesalz, Zinkchlorid oder Kupfer(II)-chlorid. Die Farbe der Chloridpatina ist jedoch nicht so schön wie die der natürlichen Patina.

Basisches Kupfer(II)-nitrat ergibt eine Patinierung von schöner Farbe und wirkt gleichzeitig schnell. Die Nitratpatina schützt den Grundwerkstoff, obwohl ihre Zusammensetzung chemisch nicht der natürlichen Patina entspricht. Da die Werkstücke beim Auftragen von Nitratpatina erwärmt werden müssen, ist diese Art der Färbung nicht bei allen Stücken und auch nicht in allen Betrieben durchführbar.

Die Nitratpatina zeichnet sich durch sehr gute Deckwirkung aus, die nach Labanukrom auf die schuppige Kristallstruktur zurückzuführen ist. Das basische Kupfercarbonat hat eine körnige, das basische Sulfat sowie das Acetat haben eine nadelige Struktur. Das amorph erscheinende basische Chlorid lässt bei starker Vergrößerung kristallinen Aufbau erkennen.

In Fachbüchern und Zeitschriftenaufsätzen werden zahlreiche Lösungen zum Grünpatinieren empfohlen, weil Kupfer mit zahlreichen Säuren grün

oder blau gefärbte Salze bildet. Die meisten der bekannt gewordenen Arbeitsvorschriften sind durch Proben in den einzelnen Betrieben entstanden. H. Krause untersuchte deshalb die Wirkung der einzelnen Bestandteile der im Schrifttum empfohlenen Lösungen und verbesserte sie zum Teil durch geeignete Zusätze. Wie üblich, trug er bei diesen Versuchen die Lösung durch mehrfaches dünnes Bestreichen oder Betupfen auf die Bleche aus Kupfer, Bronze (CuSn6), Tombak (CuZn10) und Messing (CuZn37 und CuZn33) bei Raumtemperatur auf. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen mitgeteilt:

### 2.3.1 Die Wirkung von Säuren

Von den Säuren ist lediglich verdünnte Essigsäure anwendbar. Sie ergibt ein giftiges Grün, das der echten Patina nicht gleicht. Weinsäure und Oxalsäure ergeben zwar auch Grünfärbungen, wirken aber auf Kupferwerkstoffe nur schwach. Chromsäure, Gerbsäure, Phenole und Sulfosäuren ergeben keine Grünfärbungen.

### 2.3.2 Kupfersalze

Kupfer(II)-sulfat ist für Grünfärbungen unbrauchbar. Kupfer(II)-chlorid und Grünspan (Gemenge basischer Kupfer(II)-acetate sind wegen der geringen Haftfestigkeit nicht zu empfehlen. Als einziges Kupfersalz für die künstliche Grünfärbung kann Kupfer(II)-nitrat verwendet werden.

### 2.3.3 Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze

Von den Natrium- und Kaliumsalzen ist allenfalls Natriumchlorid brauchbar. Weinstein, Kleesalz und Natriumcarbonat ergeben nur ungenügende Färbungen. Bei den Versuchen waren Ammoniumsalze in der Wirkung den Natrium- und Kaliumsalzen weit überlegen, weil sie Kupfer stärker als die Natrium- und Kaliumsalze angreifen. Werden die Ammoniumsalzlösungen beim ersten Auftragen ganz schwach ammoniakalisch gemacht, so lässt sich die Wirkung der Ammoniumsalze noch steigern. Ammoniumsalzlösungen benetzen auch die Metalloberfläche besser. Natrium- oder Kaliumchromat oder -dichromat sind dem Ammoniumsalz nur vorzuziehen, wenn zum Abtönen einer mit anderen

Mitteln hergestellten Patina chromsaure Salze unbedingt benötigt werden.

Die Ammoniumsalze wirken also durchweg am besten, so dass andere Salze und Säuren höchstens als kleinere Zusätze in Frage kommen. Grünfärbversuche wurden mit folgenden Ammoniumsalzlösungen durchgeführt:

Ammoniumcarbonat  
Ammoniumtartrat  
Ammoniumacetat

Ammoniumchlorid  
Ammoniumbutyrat  
Ammoniumlactat

Ammoniumsulfat  
Ammoniumsulfid  
Ammoniumborat

Ammoniumoxalat  
Ammoniumnitrat  
Ammoniumfluorid  
und Diammoniumphosphat

Bemerkenswert waren nur die Wirkungen von Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfid, Ammoniumbutyrat und Diammoniumphosphat. Ammoniumcarbonat wirkte wie die meisten anderen löslichen Carbonate sehr schwach. Selbst wenn die Bildung einer Carbonatpatina beabsichtigt war, ist es deshalb bisher immer zusammen mit Ammoniumchlorid angewendet worden. Ammoniumchlorid wirkt am schnellsten, doch ist die Chloridpatina weniger schön als die durch Sulfat oder Nitrat hervorgerufene. Schnell wirkte besonders auch Ammoniumbutyrat. Die Haltbarkeit der damit erzielten schönen blaugrünen Patina war ziemlich gut. Der widerwärtige, den gefärbten Gegenständen noch lange anhaftende Geruch, verbietet jedoch die Anwendung dieser Verbindung der Buttersäure. Diammoniumphosphat gibt eine hellbläulich-grüne Patina, während Ammoniumnitrat nur zur Vorbehandlung verwendet werden kann. Zur Erzielung einer Nitratfärbung ist es dem Kupfer(II)-nitrat nicht gleichwertig. Ein Grundieren mit Ammoniumnitrat scheint die Bildung einer Patina auf der Metalloberfläche zu fördern, weil jede natürliche oder künstliche Oxidschicht die Bildung einer gut haftenden grünen

Patina außerordentlich begünstigt (siehe auch Abschnitt 2.2.5).

Im Übrigen bleibt die Verwendung einer Mischung von Ammoniumchlorid- und Ammoniumcarbonatlösungen oder auch die Vorbehandlung mit der Chloridlösung und die Nachbehandlung mit der Carbonatlösung das einfachste Patinierungsverfahren. Will man aber eine Sulfatpatina herstellen, so ist die Benutzung von Ammoniumsulfid oder von Ammoniumsulfat vorzuziehen, weil auch durch die Einwirkung von Ammoniumsulfid unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes nicht Kupfersulfid, sondern basisches Kupfersulfat entsteht. Die Grünfärbung wird durch Anwendung einer oxidischen Vorfärbung oder durch Vorbehandlung mit Ammoniumnitrat oder/und durch Nachbehandlung mit verdünnter Wasserstoffperoxidlösung oder nur durch Behandlung mit Wasserstoffperoxidlösung beschleunigt.

Aus diesen Versuchen mit einzelnen Reagenzien darf jedoch nicht die Schlussfolgerung gezogen werden, dass diejenigen Reagenzien, die nicht zu günstigen Ergebnissen geführt haben, auch in Kombination mit anderen Stoffen unbrauchbar wären. Unter gewissen Umständen können solche Kombinationen bei Kupferlegerlegierungen Vorteile bieten.

Obwohl Lösungen von Ammoniumsalzen besser als andere Salze benetzen, kann der Gebrauch von Netzmitteln trotzdem von Vorteil sein. Man kann geringe Zusätze der Netzmittel zu den Lösungen geben oder die zu färbende Oberfläche vorher mit einer Lösung des Netzmittels bestreichen.

### 2.3.4 Verhalten der verschiedenen Kupferlegerlegungen bei der Färbung

Die Kupfer-Zink-Legierungen lassen sich von allen Kupferlegerlegungen am leichtesten färben, die Haftfestigkeit der Farbschicht ist aber auf ihnen am geringsten. Bei Tombak ist die Haftfestigkeit zwar etwas besser als beim Messing, aber auch noch nicht ausreichend. Die Zinnbronzen lassen sich am schwersten färben, die Haftfestigkeit ist gleichfalls gering. Sondermessinge und Rotguss bilden eine etwas besser haftende Patinaschicht.

## 2.4 Arbeitsvorschriften zur Herstellung von Grünfärbungen

### 2.4.1. Verfahren durch Auftupfen, Aufstreichen und Aufspritzen

Das Auftupfen, Aufstreichen und Aufspritzen kann bei Kupfer und allen Kupferlegierungen, mit Ausnahme der passiven nickelhaltigen Kupferwerkstoffe, sowohl bei sehr kleinen als auch sehr großen Gegenständen, z.B. Bronzestandbildern, und auch auf Kupferbedachungen angewendet werden. In Ermangelung eines besseren Tauchverfahrens und infolge der begrenzten Anwendbarkeit elektrolytischer Verfahren wird am häufigsten nach diesen Verfahren gearbeitet.

Das Auftragen geschieht wie im Abschnitt 2.2.2 beschrieben, jedoch sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass die Patina um so dichter und haftender wird, je langsamer sie sich bildet. Zu stark konzentrierte Lösungen dürfen nicht verwendet werden.

Da die Nitratpatina am besten direkt und gut haftet (Abschn. 2.3), wird sie im Folgenden zuerst behandelt. Ihr folgt die Chloridpatina, die ebenfalls vielseitig verwendet wird. Eine amerikanische Empfehlung für Sulfatpatina wird im Folgenden gegeben, obwohl nach anderer Auffassung (Abschn. 2.3.2) Kupfer(II)-sulfat für Grünfärbungen unbrauchbar sein soll.

Es bleibt auch die Frage offen, ob man auf die Herstellung der Sulfatpatina besonderen Wert legen soll, weil Haltbarkeit und Schutzwirkung einer künstlichen Patina wesentlich sind als die Übereinstimmung mit der Zusammensetzung der natürlichen Patina.

#### 2.4.1.1 Nitratpatina

[27]

Kupfer(II)-nitrat:	300 g
Wasser:	1000 ml

Zum besseren Benetzen ist etwas Brennspritus, zweckmäßiger jedoch ein handelsübliches Netzmittel zuzusetzen.

#### Arbeitsweise

Es wird nach der im Abschnitt 2.2.2. „Auftragen der Patinierungsflüssigkeit“ für das Tüpfelverfahren gegebenen Anweisung gearbeitet.

Beim Trocknen bildet sich eine blaugrüne Oberflächenschicht. Deckt diese das Metall noch nicht, so muss das Auftupfen wiederholt werden. Danach erhitzt man so lange, bis die grüne Schicht schwarz wird und bürstet das nur locker haftende Reaktionsprodukt mit einer weichen Bürste ab. Der schwach angewärmte Gegenstand wird nun noch mehrmals betupft und erneut nur so weit erhitzt, dass die Schicht nicht schwarz wird. Im Allgemeinen nehmen die zu färbenden Teile bei geringer Erwärmung eine blaugrüne, durch stärkeres Erhitzen bei weiterem Betupfen jedoch eine gelbgrüne bis braun-grüne Farbe an (Bild 4).

Durch nachträgliches kurzes Tauchen der Gegenstände in eine alkalische Lösung, z.B. in verdünnte Natronlauge oder Sodalösung, erhält man eine blaugrüne bis blaue Färbung (Bild 4, unten links).

Statt des nach vorstehender Beschreibung hergestellten schwarzen Untergrundes kann man Messing auch mit Schwarzbeize vorfärben (Abschn. 3.2).



Bild 3 (DKI 4235) Türblatt aus Kupfer, 2100 x 1100 mm groß, mit Nitratpatina.

### 2.4.1.2 Modifizierte Nitratpatina

Nach H. Krause erhält man eine besonders schöne Patina durch Zwischenbehandlung mit Wasserstoffperoxid. Zunächst wird bei dieser Behandlung die Patinaschicht braun, bei wiederholtem Tupfen mit verdünnter Kupfer(II)-nitratlösung oder mit Wasser erscheint die Grünfärbung wieder, jedoch mit braunen Untertönen,

wie sie die natürliche Patina auch zeigt. Außerdem scheint diese Zwischenbehandlung eine innige Verfestigung der Patinaschicht zu bewirken. Infolge der an sich schon günstigen Kristallstruktur des basischen Kupfer(II)-nitrats bildet sich so eine sehr dichte, gut deckende und fest haftende Patina, die in dieser Güte nach anderen Verfahren kaum zu

erzielen ist. Außerdem lässt sich dabei eine feine Farbabstufung von blaugrün bis braungrün erreichen (Bild 4, oben rechts und unten rechts).

#### Arbeitsweise

30 %iges Wasserstoffperoxid wird mit ungefähr der vierfachen Menge Wasser verdünnt und mit dem Pinsel aufgetupft.

Für die weiteren Tupfungen werden noch schwächere Wasserstoffperoxidlösungen verwendet, zuletzt wird mit reinem Wasser benetzt. Je langsamer diese Behandlung durchgeführt wird, desto dichter und schöner wird die Patina.

*Achtung! Durch hochprozentige Wasserstoffperoxidlösungen entzünden sich Naturborsten leicht. Daher sollte man bevorzugt solche Synthetikfasern anwenden, die gegen Wasserstoffperoxid beständig sind (z.B. Dralon und Perlon). Die Lösungen verursachen außerdem bei Berührung mit der Haut einen starken, lange andauernden Schmerz, ähnlich wie bei Verbrennungen und Ätzungen durch Säuren (Vgl. Abschn. 8).*

Der Nitratlösung können auch Chloride, z.B. Ammonium-, Natrium- oder Zinkchlorid, bis zur Höhe des Nitratgehaltes zugegeben werden. Dieser Zusatz ist bei der Färbung von Zinnbronzen zu empfehlen, bei Reinkupfer und anderen Kupferlegierungen nur beim Färben ohne Erwärmen des Objekts. Enthält die Lösung neben dem Nitrat noch Chlorid, wendet man verdünntere Lösungen an, z.B. 200 bis 300 g Kupfer(II)-nitrat und 200 bis 300 g eines der genannten Chloride, gelöst in 1000 ml Wasser. Buchner empfahl für zinkfreie Bronzen folgende Lösung:

[28]

Kupfer(II)-nitrat:	10 g
Kupfer(II)-chlorid:	10 g
Zinksulfat:	30 g
Quecksilber(II)-chlorid:	15 g
Kaliumchlorat:	26 g
Wasser:	1000 ml



Bild 4 (DKI 4225) Nitratpatina mit schwarzem Untergrund auf Kupfer Cu-DHP (obere Reihe) und Messing CuZn37 (untere Reihe).

Für Sondermessinge enthält die Lösung in 1000 ml Wasser:

<b>[29]</b>	
Kupfer(II)-nitrat:	20 g
Zinksulfat:	30 g
Quecksilber(II)-chlorid:	30 g

Von einem zu hohen Gehalt an Quecksilber(II)-chlorid muss wegen der bereits besprochenen Gefahren einer Korrosion von Messingblech abgeraten werden. Bei nicht mehr als 5 g/l besteht diese Gefahr nicht.

Man kann gleichzeitig die Mengen der anderen Chloride, wenn überhaupt notwendig, erhöhen. Auch ein Zusatz von arseniger Säure und die Verwendung von Essigsäure anstelle des Wassers als Lösungsmittel ist empfohlen worden. Z.B. werden in 1000 ml Wasser 320 g Kupfer(II)-nitrat, 12 g Alaun, 7 g arsenige Säure und 40 g Eisessig gelöst.

Mit sehr gutem Erfolg wird für ein dunkles Grün auch folgende Lösung angewendet:

<b>[30]</b>	
Kupfer(II)-nitrat:	100 g
Ammoniumchlorid:	100 g
Ammoniak (ca. 40 %ig):	etwa 400 ml
Essigsäure 6 %ig:	400 ml
Wasser:	100 ml

Diese Lösung wird auf den Gegenstand bei Raumtemperatur oder nach schwachem Vorwärmen aufgetupft. Man kann das Objekt auch in die Lösung tauchen und die Lösung austrocknen lassen. Die so entstehende schwärzlich-grüne Färbung ist als Pompejanisches Grün bekannt.

Erwähnt sei noch ein Verfahren nach Gladenbeck, der eine mit Salpetersäure versetzte Kaliumdichromatlösung benutzte und die Färbung mit Ammoniak abtönte.

#### 2.4.1.3 Chloridpatina

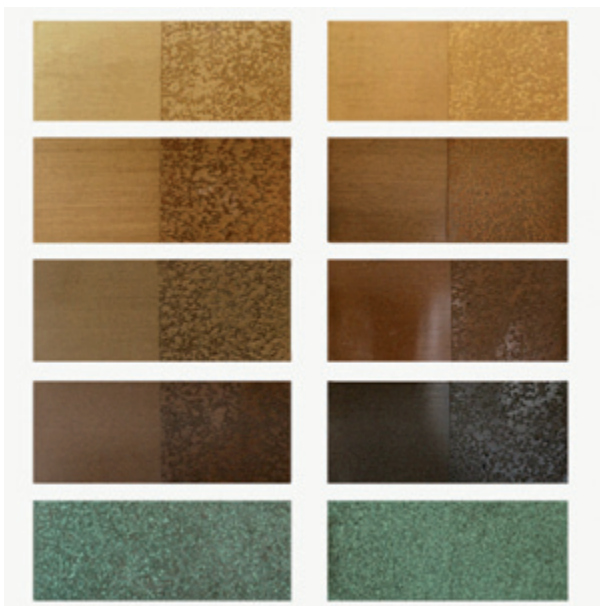
<b>[31]</b>	
Ammoniumchlorid:	250 g
Ammoniumcarbonat:	250 g
Wasser:	1000 ml

#### Arbeitsweise

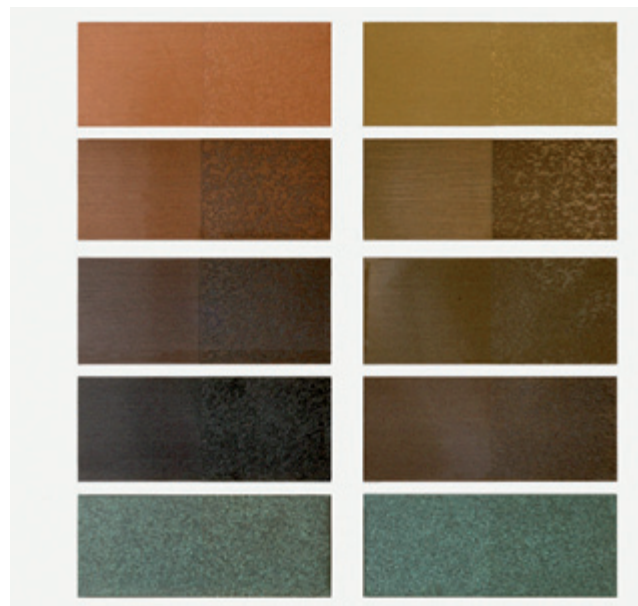
Auch hier ist es angebracht, eine der im Kapitel 3 beschriebenen Oxidfärbungen als Grundfärbung zu verwenden. Gegenstände, bei denen sich Tauchfärbungen nicht anwenden lassen, wird man mit einer Ammoniumnitratlösung vorbehandeln. Werkstücke, die stärkere Erwärmung vertragen, können zunächst mit den Lösungen betupft werden. Dadurch entsteht eine braune Grundfärbung. Auf dieser Grundfärbung wird kalt oder mäßig erwärmt weitergetupft. Zwischen den einzelnen Anfeuchtungen muss die Lösung genügend lange einwirken. Vor erneutem Antupfen sind nicht haftende Rückstände abzuwischen (Bild 5, unten, und 6, unten).

#### 2.4.1.4 Modifizierte Chloridpatina

Bei Änderung des Gewichtsverhältnisses zwischen Ammoniumchlorid und Ammoniumcarbonat ergibt ein höherer Gehalt an Ammoniumchlorid eine mehr gelbgrüne, hingegen ein höherer Ammoniumcarbonatgehalt eine mehr blaugrüne Färbung. Solche Farbtöne erhält man auch durch Nachbehandlung der Patina mit Ammoniumcarbonatlösung. Lösungen, die Chloride neben Nitraten, und Lösungen, die



**Bild 5 (DKI 4227)** Schwefelleberfärbungen (Abschnitt 4.1, Ansatz [67]) auf Kupfer Cu-DHP (linke Reihe, 1. bis 4. Blech) und Messing CuZn37 (rechte Reihe, 1. bis 4. Blech). Die unterschiedlichen Färbungsintensitäten werden durch unterschiedliche Schwefelleberkonzentrationen (zwischen 5 und 25 g/l) erhalten. Die beiden unteren Bleche zeigen Patinierungen mit Chloridlösungen.



**Bild 6 (DKI 4228)** Linke Reihe: Schwefelleberfärbungen auf Messing CuZn40. Das obere Blech zeigt die natürliche Eigenfarbe, die drei weiteren Bleche unterschiedlich intensive Färbungen zwischen dunkelbraun und schwarz (Abschnitt 4.1). Die untersten Bleche sind patiniert nach dem Chloridverfahren. Rechte Reihe: wie linke Reihe, jedoch CuZn15.



Chloride, Nitrate und Acetate enthalten, sind schon im Abschnitt 2.4.1.2 behandelt worden. Man kann anstelle von Ammoniumchlorid auch andere Chloride verwenden, ebenso, wie im folgenden Beispiel angegeben, Chloride und Acetate nebeneinander.

[32]

Ammoniumchlorid:	20 bis 200 g
Kupfer(II)-acetat:	10 bis 200 g
Essigsäure 4 %ig:	1000 ml

Zuweilen empfohlene Zusätze von Ammoniumcarbonat bilden unter Entweichen von Kohlensäure das gleichfalls verwendbare Ammoniumacetat.

Nach einer amerikanischen Empfehlung sollen 170 g Ammoniumcarbonat, 56 g Natriumchlorid, 56 g Kupfer(II)-acetat und 56 g Weinstein in 1000 ml Wasser gelöst werden. Zur Beurteilung dieser und anderer, häufig in der Literatur angegebenen Patinierungslösungen wird auf Abschnitt 2.3 verwiesen.

#### 2.4.1.5 Sulfatpatina

##### 2.4.1.5.1 Verfahren von Freeman und Kirby

Dieses Verfahren wird von der CABRA (Copper and Brass Research Association) empfohlen. Nach der ersten Veröffentlichung werden in 1000 ml Wasser 100 g Ammoniumsulfat gelöst und in diese Lösung 48 Stunden lang Kupferbleche gestellt. Danach wird gut abgeschäumt und die so gewonnene Lösung auf 60 bis 65°C erhitzt.

Später wurde die folgende Modifikation mitgeteilt:

[33]

Ammoniumsulfat:	90 g
Kupfer(II)-sulfat:	3 g
Ammoniak konz.:	1 ml
Wasser:	1000 ml

##### Arbeitsweise

Nach dem älteren Verfahren sollen die gut entfetteten Kupferbleche zunächst in einer Lösung von 150 g Schwefelsäure und 50 g Kalium- oder Natriumchromat in 1000 ml Wasser 15 min gebeizt werden. Danach verbleiben die

Bleche 20 min in dem warmen Färbbad, werden anschließend zum Trocknen aufgehängt oder aufgestellt und der Gesamtvorgang später wiederholt. Dann sollen die Bleche 30 min in kochendes Wasser getaucht und getrocknet werden. Ohne Nachbehandlung in kochendem Wasser wird die Färbung der Bleche tiefblau.

Die Bleche müssen senkrecht eingetaucht werden, damit sich ihre Flächen gleichmäßig mit der Färbelösung benetzen. Um ein gleichmäßiges Abfließen der Färbelösung vom Blech zu erreichen, muss es auch senkrecht wieder herausgezogen werden. An den Rändern der Bleche bildet sich eine andere Färbung aus als in der Blechmitte. Chloride dürfen in der Lösung nicht enthalten sein. Der pH-Wert der Lösung schwankt zwischen 5,5 und 5,7. Vom pH-Wert und der Luftfeuchte hängt der Erfolg dieser Färbung ab.

Nach dem neueren Verfahren wird die Lösung mit einem Zerstäuber aufgesprüht. Für große Dachflächen werden Geräte benutzt, wie sie zur Schädlingsbekämpfung üblich sind. Die Wir-

kung hängt stark vom Ammoniakgehalt der Lösung ab. Bei zu geringem Ammoniakgehalt wirkt die Lösung zu schwach, bei zu hohem haftet die Färbung nicht. Das neuere Verfahren ergab zwar etwas bessere Ergebnisse als das ältere, aber trotz weitgehender Veränderung des Ammoniakgehaltes waren die Ergebnisse für die Praxis nicht voll befriedigend.

##### 2.4.1.5.2 Verfahren mit Ammoniumsulfat nach H. Krause

Von den von H. Krause auf ihre Wirkung geprüften chemischen Stoffen wirkte Ammoniumsulfat am besten (Abschn. 2.3.3). Das Verfahren hat aber ebenfalls die Nachteile der anderen Grünfärbverfahren. Nur durch wiederholtes leichtes Betupfen mit verdünnten Lösungen erhält man eine gut haftende Patina. Auch die Ammoniumsulfatlösung färbt Zinnbronzen am schwersten, Messinge am leichtesten grün. Kupfer lässt sich am besten färben (Bild 7). Bei vergleichenden Arbeiten wurde auch gefunden, dass ein geringer Zusatz von Kobalt(II)-sulfat zur Ammoniumsulfatlösung oder auch eine Zwischenbehandlung mit einer

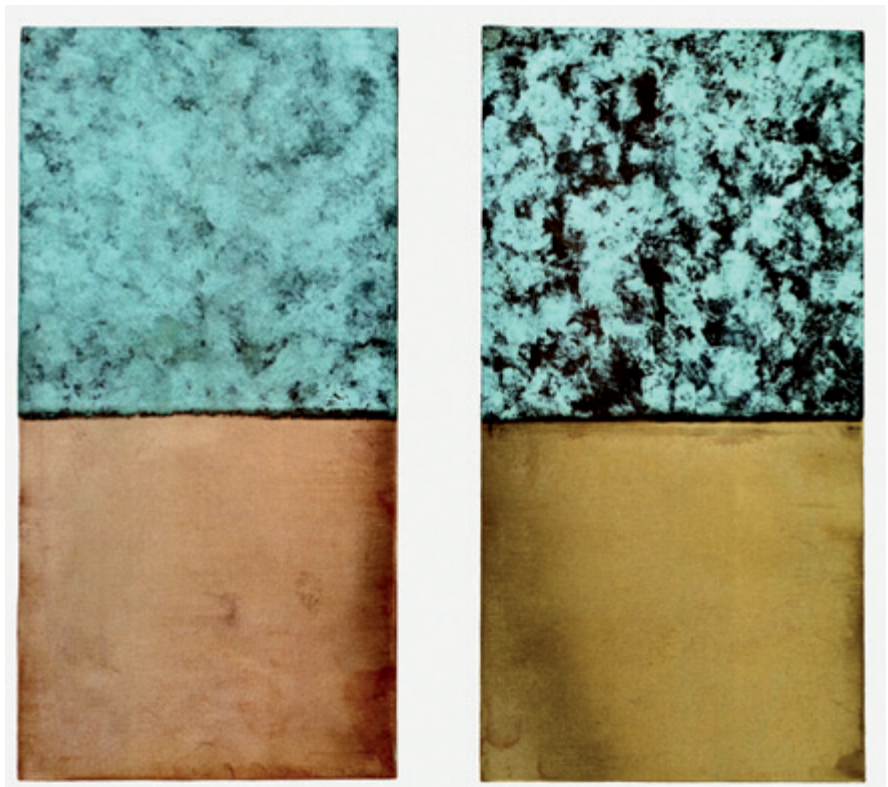


Bild 7 (DKI 4226) Sulfatpatina (Ammoniumsulfat nach Krause) mit braunem Untergrund auf Kupfer Cu-DHP (links) und Messing CuZn37 (rechts).

stark verdünnten Kobalt(II)-sulfatlösung auf die Oxidation des Sulfit zu Sulfat beschleunigend wirkt. Hierbei wurde aber festgestellt, dass ein zu großer Zusatz eine graugrüne Färbung erzeugt.

[34]

Ammoniumsulfidlösung, gesättigt  
Wasser  
Ammoniak  
Kupfer(II)-carbonat

Da Ammoniumsulfid stark hygroskopisch ist, erhält man über den Handel meist ein feuchtes Salz, das sich schlecht wiegen lässt. Deshalb wird zweckmäßig zuerst eine gesättigte Lösung hergestellt, die man danach mit der fünf- bis zehnfachen Menge Wasser verdünnt. Diese Lösung wird unter Zugabe von einigen Tropfen Ammoniak und Kupfer(II)-carbonat geschüttelt, worauf sie gebrauchsfertig ist.

#### Arbeitsweise

Die oxidisch vorgefärbten bzw. die mit einer Ammoniumnitratlösung vorbehandelten Gegenstände werden dünn mit der Lösung betupft und, wenn möglich, zum schnelleren Trocknen erwärmt. Nach mehrmaligem Betupfen wird mit einer verdünnten Wasserstoffperoxidlösung nachbehandelt.

Beim Arbeiten im Freien ist der Erfolg von der Lufttemperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängig. Die Färbungen sind deshalb möglichst an einem warmen, sonnigen Tag auszuführen.

#### 2.4.2 Tauchverfahren

Ein schnell wirkendes, in der Arbeitsweise dem Braunfärbverfahren entsprechendes Tauchverfahren ist für die sog. „Antikpatina“ nicht bekannt. Bestenfalls bekommt man durch Tauchverfahren olivgrüne, der natürlichen Patina nicht gleichende Schichten. Es entstehen auch Färbungen mit dunklem Untergrund und einem schwachen Anflug von lebhaft grüner Farbe. Das im Abschnitt 2.4.1.5.1 beschriebene Verfahren von Freeman und Kirby ist auch in der älteren Ausführung kein eigentliches Tauchverfahren, weil die Färbung sich nicht im

Tauchbad, sondern unter Einwirkung der anhaltenden Lösung an der Luft vollzieht. Grünlichbraune und Olivgrüne Färbungen erhält man in alten Natriumchloratbeizen bzw. in alten erschöpften Kaliumpermanganatbeizen (Abschn. 4.2). Diese Färbungen sind aber nicht mit natürlicher Patina zu vergleichen. Wird kein Anspruch auf Gleichwertigkeit mit der natürlichen Patina erhoben, so kann man sich der folgenden Verfahren bedienen.

#### 2.4.2.1 Grüne Patina auf braunem Grund

Man taucht die Gegenstände in eine siedende Lösung von

[35]

Ammoniumchlorid: 60 g  
Kupfer(II)-acetat: 120 g  
Wasser: 1000 ml

und lässt die Lösung, ohne nachzuspülen, antrocknen.

#### 2.4.2.2 Verfahren von Schering für Messing und vermessingte Teile

Man verwendet eine Vorbeize und ein Färbebad.

[36] Vorbeize

Ammoniumchlorid: 10 g  
Kupfer(II)-sulfat: 10 g  
Wasser: 1000 ml

[37] Färbebad

Wasserstoffperoxid 30 %ig: 500 ml  
Natriumchlorid: 5 g  
Essigsäure 90 %ig: 5 ml  
Wasser: 1000 ml

#### Arbeitsweise

Die Gegenstände werden kurzzeitig in die kalte Vorbeize gelegt, abgespült und in das auf 60 bis 70°C erwärmte Färbebad gebracht. Nach dem Anfärben werden sie leicht gekratzt und erneut gefärbt.

Dieses Färbebad ist wegen der leichten Zersetzung des Wasserstoffperoxids nicht lange haltbar.

#### 2.4.3 Elektrolytische Grünfärbverfahren

Teile aus Reinkupfer und Kupferlegierungen sowie einwandfrei, d.h. porenfrei und dick genug verkupferte, vermessingte oder mit Tombak überzogene Gegenstände können elektrolytisch grün verfärbt werden, soweit sie nicht, wie z.B. Bronzestandbilder oder Dachflächen, für die Badbehandlung zu groß dimensioniert sind.

Für die Durchführung des Verfahrens gelten im Abschnitt 1.3.2 gegebenen allgemeinen Empfehlungen. Von einem kathodischen Verfahren nach Rieder (siehe Abschnitt 2.4.3.1) abgesehen, werden nur anodische Verfahren angewendet.

#### 2.4.3.1 Gelbgrüne Färbung nach Rieder

[38]

Kupfer(II)-sulfat: 23 g  
Kaliumdichromat: 89 g  
Wasser: 1000 ml

#### Arbeitsweise

Der Gegenstand wird als Kathode geschaltet, also an den Minuspol angeschlossen. Die Färbung erfolgt mit 6 V Badspannung. Man erhält eine gelbgrüne, mehr einem aufgetupften Lack gleichende Färbung.

#### 2.4.3.2 Carbonatpatina

Lismann hat das carbonathaltige Münchener Leitungswasser als Elektrolyten benutzt, der durch Zu- und Abfluss ständig erneuert wurde. Für gewerbliche Verwendung kommt dieses Verfahren jedoch kaum in Betracht, weil die Analyse von Leitungswässern ständig schwankt. Craig und Irion empfehlen daher die Anwendung folgender Lösung von gezielter Zusammensetzung bzw. mit einem festen Carbonatgehalt.

[39]

Natriumbicarbonat: 80 bis 100 g  
Wasser: 1000 ml

Auch Sodalösungen sind brauchbar, weniger gut jedoch Ammoniumcarbonatlösungen.

### Arbeitsweise

Aus einem Behälter lässt man den Elektrolyten auf eine mit Kupferblech beschlagene und mehrschichtig mit Textilgewebe überzogene Holzwalze auftropfen. Die Walze ist mit dem Minuspol (kathodisch), das zu färbende Kupferblech mit dem Pluspol (anodisch) verbunden. Die Walze wird langsam über die zu färbende Fläche geführt. Als Betriebstemperatur werden 40 V Gleichstrom benötigt. Die günstigste Stromdichte liegt bei 15 A/dm<sup>2</sup>. Verwendbar sind fünffach verdünnte bis gesättigte Lösungen. Es ist strikt darauf zu achten, dass die Lösung an der Walzenoberfläche nicht durch zu hohe Stromdichte heiß wird.

### 2.4.3.3 Sulfatpatina

[40]

Natriumsulfat, wasserfrei:	20 g
Natriumhydroxid (Ätznatron):	4 g
Natriumcyanid:	1 g
Wasser:	1000 ml

[41]

Magnesiumsulfat:	100 g
Magnesiumhydroxid:	20 g
Kaliumbromid:	20 g
Wasser:	1000 ml

### Arbeitsweise

Die zu färbenden Gegenstände werden in die Lösung [40] als Anode eingehängt und mit 0,03 A/dm<sup>2</sup> Stromdichte und 85°C Elektrolyttemperatur so lange behandelt, bis sich eine genügend deckende Patinaschicht gebildet hat. Dann sind die Gegenstände noch eine halbe Stunde in eine auf 95°C erhitze Lösung von 50g Kupfer(II)-sulfat in 1000 ml Wasser zu tauchen.

Hierauf sollen die Teile in Lösung [41] eine Viertelstunde bei 95°C patiniert werden.

### 2.4.3.4 Andere Färbeverfahren

Es sind noch viele andere Elektrolyte vorgeschlagen worden. So ergibt z.B. eine Lösung mit 40 g Ammoniumchlorid in 1000 ml Wasser bei 2 V Badspan-

nung auf Kupfer, Messing und Bronze anodisch erst eine rote und danach eine grüne Patina. Grünlich-schwarze Patina erhält man nach Buchner in einer Lösung von:

[42]

Kaliumbromid:	20 g
Kaliumchlorid:	10 g
Schwefelsäure konz. chemisch rein:	20 g
Wasser:	1000 ml

Nach dem DRP 500 951 erhält man die bekannten blaugrünen Patinierungen durch Zusatz von Nitriten zum Elektrolyten, der beispielsweise eine Carbonatlösung sein kann. Die Färbung erfolgt besonders rasch und wird sehr gleichmäßig nach einer Vorbehandlung der Gegenstände mit Quecksilbersalzen. Man kann einer Lösung von Alkali- oder Ammoniumcarbonat Kalium-, Natrium- oder Ammoniumnitrit zusetzen, beispielsweise etwa 50 g wasserfreie Soda und 50 bis 75 g Natriumnitrit in 1000 ml Wasser, und mit niedriger Stromdichte, etwa 1 A/dm<sup>2</sup>, und 2 bis 4 V Badspannung etwa 5 bis 10 min elektrolysieren.

### 2.5 Die Edelpatina, auch kalte Patina genannt

Im Gegensatz zu der eingebrannten Patina wird die Edelpatina im kalten Verfahren erzeugt. Dabei verfährt man wie folgt:

	[43]	[44]	[45]	[46]
Kleesalz: (Kaliumoxalat)	4 g	-	-	-
Natriumchlorid:	8 g	-	45 g	10 g
Eisessig:	50 ml	-	60 ml	100 ml
Ammoniumcarbonat:	-	56,7 g	-	30 g
Ammoniumchlorid:	8 g	25,3 g	10 g	-
Weinstein:	-	-	10 g	10 g
Kupfer(II)-nitrat:	-	-	80 g	-
Kupfer(II)-acetat*):	-	-	-	10 g
Wasser:	1000 ml	1000 ml	1000 ml	1000 ml

\*) Salz in 50 ml Wasser lösen, mit Ammoniak neutralisieren und mit Wasser auf 1000 ml auffüllen.

Es wird in Schwefelleber (techn. Kaliumsulfid), Kupfer(II)-sulfat-Lösung oder in Schwarzbeize grundiert. Diese Verfahren sind in den Abschnitten 3.2, 4.1 und 4.6 ausführlich behandelt. Danach wird die Edelpatinalösung aufgetupft und getrocknet. Tupfen und Trocknen werden so lange wiederholt, bis die entstehende Patinaschicht farblich und in der Dichte der geforderten Nuance entspricht. Die Nachbehandlung geschieht wie bei allen anderen Patinierungen. Die Lösungen [43] und [44] ergeben hellgrüne, die Lösungen [45] und [46] blaugüne Patinierungen.

## 2.6 Die Spritzpatinierungen

### 2.6.1 Das CABRA-Verfahren

In den USA hat man seit jeher die europäischen Kirchen bewundert auf deren Kupferdächern sich im Laufe der Jahrzehnte, oftmals der Jahrhunderte, wunderbare Patina gebildet hatte. Es wurden daher sowohl in den USA als auch in anderen Ländern, z.B. in Schweden und Japan, Versuche angestellt mit dem Ziel, solche Verfahren zu entwickeln, die im Kurzzeitzyklus großflächige Stücke, z.B. Kupferdächer, Denkmäler und großflächige Architekturteile, künstlich patinieren.

Nach dem von der CABRA (Copper and Brass Research Association, USA) für diesen Zweck entwickelten Spritzverfahren wird die oxid- und fettfrei gemachte Oberfläche mit einer Lösung aus Ammoniumsulfat, Kupfer(II)-sulfat, Ammoniak und Wasser besprüht. Es bildet sich sehr bald eine schöne und in der Farbe oder echten sehr ähnliche Patina.

Für die verschiedenen Oberflächengrößen, die man patinieren möchte, sind die erforderlichen Formulierungen [47] nachfolgend zusammengestellt.

### 2.6.2 Das Verfahren der Svenska Metallverken

Die Svenska Metallverken haben erkannt, dass die Patinierung von Kupferdächern doch mit zahlreichen Problemen zusammenhängt, wie z.B. die Gefährlichkeit, mit Chemikalien auf hohen Gebäuden zu hantieren, stets einen gleichbleibenden Farbton zu bekommen, Witterungseinflüsse während der Färbung u.ä. Daher geht man in Schweden dazu über, gleich im Walzwerk einseitig die Kupferbleche für Dachdeckungen mit einer künstlichen Patina zu beschichten, die von

der echten Patina nicht unterschieden werden kann. Der Farbton wird so gleichmäßig garantiert, dass bei Nebeneinandermontage von Blechen kein Farbunterschied erkennbar ist.

### 2.6.3 Das JCDA-Verfahren

In Japan wurden zahlreiche Lösungen zum künstlichen Patinieren von Kupferdächern (und anderen Großflächen) untersucht, um festzustellen, welche technischen und wirtschaftlichen Vorteile diese Verfahren haben.

Ein besonderer Ansatz ist

[48]

Salzsäure:	66 ml
Kupfer(II)-acetat:	80 g
basisches Kupfer(II)-carbonat:	26 g
Arsen(III)-oxid:	13 g
Ammoniumchlorid:	80 g
Kupfer(II)-nitrat:	20 g
Quecksilber(II)-chlorat:	2,5 g
Wasser:	1000 ml

Diese Lösung wird auf die Kupferbleche gestrichen oder gesprüht und bildet nach kurzer Zeit eine schöne grünliche Patina.

Die japanische Untersuchung führte zu einer ganzen Reihe von Patinierungslösungen, die zur Erzielung ganz bestimmter Farbnuancen herangezogen werden können. In der vorliegenden Schrift können leider nicht alle diese Lösungen besprochen werden.

### 2.6.4 Das INCRA-Verfahren

Das im Auftrag der INCRA (International Copper Research Association, Inc.) entwickelte Patinierverfahren verwendet unterschiedliche Konzentration von Kupfer(II)-sulfat und Kaliumchlorat in wässrigen Lösungen. Es wird im Tauchverfahren durchgeführt und ist

damit ausschließlich für Blechtafeln geeignet. Es werden unterschiedliche Farbtonungen erzielt, die gut reproduzierbar sind. Wie bei dem Verfahren der Svenska Metallverken ist es auch hier möglich, die verschiedenen Farbtonungen so genau zu erzeugen, dass bei nebeneinandergelegten Blechen aus unterschiedlichen Farbecharen keine Übergänge zu erkennen sind.

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, dass im Auftrag der INCRA organische Beschichtungssysteme entwickelt worden sind, die eine Patinierung nachempfinden, jedoch nicht mit Metallfärbungen im Sinne der vorliegenden Schrift behandelt werden können, weil es sich eher um Lackierungen als um Färbungen handelt.

## 2.7 Nachbehandlung

Die Nachbehandlung von Grünfärbungen gleicht praktisch der im Abschnitt 1.4 angegebenen, jedoch ist Folgendes zu beachten: Die Grünpatinierungen vertragen kein stärkeres Bürsten oder Polieren, sie können aber recht gut mit der Wachsbürste behandelt oder auch lackiert werden.

[47]

Oberfläche m <sup>2</sup>	Ammoniumsulfat kg	Kupfer(II)-sulfat g	Ammoniak ml	Wasser l	Gesamtvolumen l
100	2,5	90	4	25	30
200	5	180	8	50	60
300	7,5	270	12	75	90
400	10	360	16	100	120
500	12,5	450	20	125	150

## 3. Schwarz- und Graufärbeverfahren

### 3.1 Schwarzfärben mit Kupfer(II)-nitrat (Schwarzbrenne)

Schwarzbrenne eignen sich zur Erzeugung tiefschwarzer und sehr haltbarer Färbungen, wie sie u.a. die optische und feinmechanische Industrie braucht. Voraussetzung ist dabei, dass die zu färbenden Gegenstände stärkere Erhitzungen vertragen. Sie dürfen daher nicht weichgelötet sein. Auch muss berücksichtigt werden, dass die Gegenstände ihre durch Kaltbearbeitung erzielte Härte beim Erhitzen verlieren. Dieses Färbeverfahren kann für Kupfer und Messing verwendet werden. Auf reiner Zinnbronze ist eine gut haftende Schwarzfärbung nur schwer zu erzielen; auf diesen Werkstoffen bildet sich jedoch eine gut haftende und dekorative Braunfärbung. Auf nickelreichem Neusilber und auf Aluminiumbronze haftet die Färbung schlecht.

Die ehemalige Physikalisch-technische Reichsanstalt (PTR) hat folgende Empfehlung ausgearbeitet:

[49]

120 g Kupfer(II)-nitrat lässt man mit 40 ml Wasser unter Erwärmen zerfließen und setzt dann eine Lösung von 0,5 g Silbernitrat in wenig Wasser (ca. 10 ml) zu.

Der Silbernitratzusatz ist nicht unbedingt erforderlich, aber zu empfehlen. Zweckmäßig ist aber noch ein Zusatz von Brennspritus oder Netzmittel zwecks besserer und rascherer Benetzung der Metalloberfläche durch die Färbelösung.

#### Arbeitsweise

Die Gegenstände werden entfettet und in verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure einige Minuten gebeizt. Größere Gegenstände bestreicht oder betupft man danach ganz dünn mit der Färbelösung, kleinere Teile kann man auch in die Lösung tauchen. Dabei benutzt man diese weniger konzentriert und erwärmt sie auf 40 bis 50°C.

Die getauchten Gegenstände lässt man an einem warmen Ort trocknen, bis sich ein grüner Überzug gebildet hat,

erhitzt dann langsam und vor allem sehr gleichmäßig im Trockenofen, bis dieser grüne Überzug schwarz geworden ist. Die sich dabei bildende pulverförmige Oberflächenschicht bürstet man ab. Fällt die Färbung nicht tiefschwarz an oder deckt sie nicht gleichmäßig die Metalloberfläche, dann wird der Färbevorgang wiederholt.

Die Färbung kann auf einer Schwabbelzscheibe leicht nachpoliert, mit einer Wachsbürste nachgewachst oder mit einem farblosen Lack überlackiert werden.

#### 3.1.1 Abänderung des Färbeverfahrens

Man verwendet anstelle der vorstehend angeführten konzentrierten auch verdünnte Kupfer(II)-nitrat-Lösungen mit mindestens 1 Teil Kupfer(II)-nitrat in 10 Teilen Wasser. Mit solchen Lösungen muss man aber das Verfahren meist mehrmals wiederholen, um schwarze Färbungen zu erzielen. An Stelle wässriger Lösungen mit einem kleinen Zusatz von Alkohol sind auch alkoholische Lösungen vorgeschlagen worden. Statt Kupfer(II)-nitrat werden auch Kobalt(II)-nitrat, Mangan(II)-nitrat oder Wismut(III)-nitrat verwendet, wie z.B.:

[50]

Wismut(III)-nitrat:	10 g
Salpetersäure 25 %ig:	30 g
Wasser:	60 ml

Weniger zu empfehlen ist das Tauchen oder Bestreichen mit Salpetersäure, weil diese die menschliche Haut und auch den Pinsel angreift.

Um einen tieferen Farbton zu erreichen, wird nachträgliches Tauchen in Schwefelleberlösung (10 g in 1000 ml Wasser) empfohlen. Bei vorheriger Färbung mit Wismut(III)-nitrat entsteht ein schönes Dunkelbraun.

Mit verdünnten Lösungen oder durch nachträgliches starkes Polieren auf der Schwabbelzscheibe kann man ebenfalls tiefbraune Färbungen erzielen. Wird nach dem zweiten und weiteren Auftupfen der Lösung nicht mehr oder nur ganz schwach erhitzt, so bekommt man grüne Patinierungen.

Um mattschwarze Färbungen herzustellen, muss der Gegenstand vorher mattiert werden.

#### 3.1.2 Störungen und Fehler

Um Tropfen- und Pfützenbildung zu vermeiden, ist der Pinsel vor dem Auftragen der Lösung auf einem Lappen oder Filz halbtrocken zu tupfen.



**Bild 8 (DKI 4250)** Aus Messingblech CuZn37 handgetriebene Vasen, nach [51] schwarzgefärbt, von Hand mit Sticheln bearbeitet zwecks Ornamentierung und anschließend mit farblosem Zaponlack beschichtet.

Bei getauchten Gegenständen nimmt man den Überschuss der Lösung von den unteren Rändern mit Fließpapier ab. Ungleichmäßige Erhitzung, besonders über einer offenen Flamme, führt leicht zu Flecken in der Färbung oder zu abblättrenden Stellen.

### 3.1.3 Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbeverfahrens

Die Haltbarkeit dieser Färbungen ist sehr gut. Sie verträgt leichtes Polieren und kann bei der Weiterverarbeitung z.B. von Blechteilen bis zu einem rechten Winkel und nicht zu scharfkantig gebogen werden, ohne hochzugehen. Die in verschlossenen Gefäßen gelagerte Lösung ist unbegrenzt haltbar. Kristallisiert Salz aus, so setzt man Wasser hinzu. Der Chemikalienverbrauch, bezogen auf die Flächeneinheit des Färbegutes, ist nur gering. Zusätzliche Kosten entstehen aber durch das Erhitzen sowie das Bestreichen oder Betupfen von Hand. Der Zeitaufwand ist größer als bei dem Kaliumpersulfatverfahren und bei der ammoniakalischen Messing-Schwarzbeize.

### 3.2 Schwarzbeize für Messing

Diese Beize ist nur für Messing mit 58 bis etwa 65 % Kupfer anwendbar. Ein Anwendungsbeispiel zeigt Bild 8. Bei niedrigerem oder höherem Kupfergehalt erhält man graue oder braune

Färbungen (Bild 9). Auf Reinkupfer entstehen nur sehr schwer braune Farbtöne. Für Zinnbronze und Neusilber ist das Verfahren nicht geeignet.

Die Beize liefert ein glänzendes Schwarz, kann aber auch zu Braunfärbung, wie im Abschnitt 3.2.1 angegeben, und durch Abschattieren mit Bimsmehl zur „Alt“-Messingfärbung verwendet werden. Lästig ist der starke Geruch dieser Beize nach Ammoniak.

[51]

basisches Kupfer(II)-carbonat:	200 g
Ammoniak 25 %ig:	1000 ml

Etwas basisches Kupfer(II)-carbonat bleibt ungelöst, so dass stets eine gesättigte Lösung vorliegt.

Das basische Kupfer(II)-carbonat ist auch als Bergblau und Schwarzoxidpulver im Handel erhältlich. Man kann es aber auch aus heißer Kupfer(II)-sulfatlösung durch Zudosieren von heißer Sodalösung selbst fällen, doch wird während und nach der Fällung nicht weiter erhitzt. Man lässt den erhaltenen Niederschlag am besten über Nacht absetzen, hebt die überstehende Flüssigkeit ab und filtriert den Rest.

### Arbeitsweise

Die zu färbenden Gegenstände werden in der kalten Lösung heftig hin- und herbewegt. Das in amerikanischen Veröffentlichungen vorgeschlagene Erwärmen auf 60 bis 70°C verkürzt zwar die Behandlungsdauer erheblich, beschleunigt andererseits aber auch die Erschöpfung der Beize durch starken Ammoniakverlust und verursacht dadurch wiederum eine erhebliche Geruchsbelästigung. Bei Raumtemperatur beträgt die Färbedauer 1 bis 5 min, bei Erwärmung nur Bruchteile von 1 min. Da als färbendes Mittel schwarzes Kupfer(II)-oxid dient, das sich nur in Gegenwart von Sauerstoff bildet, muss durch Schwenken der Ware in der Beize für eine ausreichende Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr gesorgt werden. Auch eine Verarmung der Beize an Ammoniak muss vermieden werden.

Alte Schwarzbeizen oder verdünnte und evtl. noch durch Zusatz von Zinksulfat gealterte Lösungen können zur Erzeugung brauner Färbungen weiterverwendet werden. Beim Erhitzen der schwarzgefärbten Gegenstände geht die Färbung in Braun über.

### 3.2.1 Abänderungen des Färbeverfahrens

Mylius und v. Lichtenstein haben eine weniger konzentrierte Beize empfohlen:

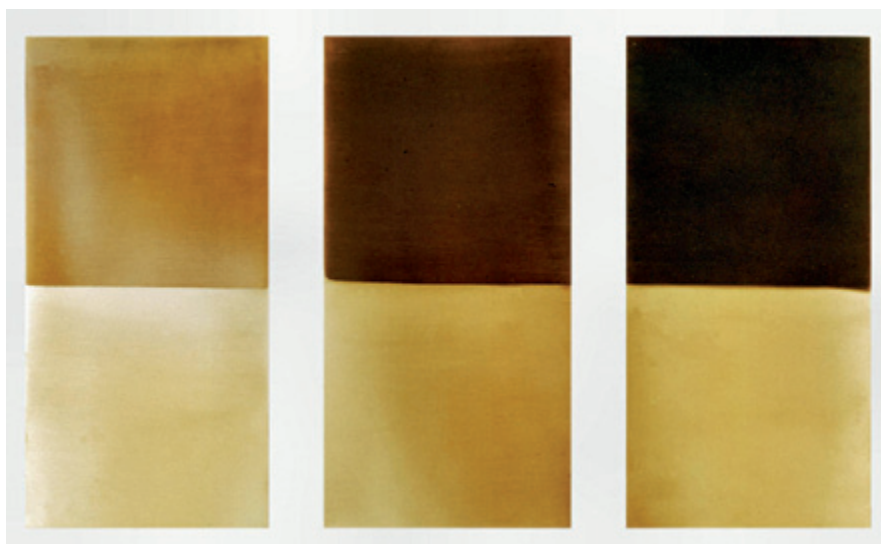
[52]

Kupfer(II)-carbonat:	100 g
Ammoniak 10 %ig:	750 ml
Wasser, destilliert:	150 ml

Die konzentriertere Beizlösung ist jedoch vorzuziehen, weil die schwächere Lösung schneller erschöpft und keine tiefschwarzen Färbungen bringt.

Wirkt der Bodensatz störend, so soll nach Angaben der bereits erwähnten ehemaligen PTR auch eine ungesättigte Beize von 30 g frisch gefälltem Kupfer(II)-carbonat in 1000 ml 10 %igem Ammoniak brauchbar sein.

Der Farbton wird tiefer, wenn man die gefärbten Gegenstände mit 10 %iger Kaliumdichromatlösung kurz nachbehandelt, der etwas Ammoniak oder Schwefelsäure zugesetzt wurde.



**Bild 9 (DKI 4231)** Braunfärbungen mit der „Schwarzbeize für Messing“ (Bergblaubeize). Die Behandlungsdauer beeinflusst die Farbstufungen. Färbezeiten (von links nach rechts) 15 s, 1 min, 3 min

Buchner erreichte durch Leimzusatz eine Verlangsamung der Färbung, die gleichmäßig schön matt und ohne Iri- siereffekt ausfiel. Manche Praktiker setzen je 1000 ml Beizflüssigkeit 2 bis 3 g Graphit zu.

### 3.2.2 Störungen und Fehler

Die zu färbenden Gegenstände dürfen nicht zu stark gebrannt und nicht den Dämpfen von Säuren und Ammoniumsulfid ausgesetzt werden. Bei stark gebeizten und bei zinkarmen Legierungen zeigen sich oft rote Kupferflecken. In solchen Fällen ist die Vorbehandlung der Metalloberfläche nur auf mechanischem Weg vorzunehmen (Abschn. 1.1).

Da die Färbung bei Ammoniakverlust sowie bei mangelhafter Badbewegung braun wird, sind die Gefäße immer gut und möglichst dicht zuzudecken. Bei nicht ausreichend hohem Ammoniakgehalt zeigt sich vor Auftreten der Schwarzfärbung ein blauer Niederschlag, oder es bildet sich eine Schicht aus Kupfer, Kupfer(II)-oxid, Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-hydroxid und Zink(II)-hydroxid, welche eine Färbung verhindert.

So lange die Beize noch nicht durch basische Zinksalze zu sehr verschlamm- t ist, kann sie einige Male durch Zusatz von konzentriertem Ammoniak und Kupfer(II)-carbonat aufgefrischt werden. Trübt sich eine Probe der Beize beim Vermischen mit dem zehnfachen Volumen reinen Wassers, so wird Ammoniakzusatz notwendig. Hilft ein solcher Ammoniakzusatz nicht, so muss eine frische Beize unter Zugabe bis zu einem Viertel der alten Lösung angesetzt werden.

### 3.2.3 Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färb- verfahrens

Verschlossen aufbewahrt ist die Halt- barkeit des Färbebades gut und die Auffrischung leicht auszuführen. Die Haftfestigkeit des Färbungsfilms ist mit der Haftfestigkeit einer durch einfa- ches Auftragen erzeugten Lackschicht vergleichbar. Die Messingoberfläche wird bis zu einer Tiefe von etwa 0,01 mm chemisch angegriffen, auf- geraut und eine Oxidschicht von 0,002 mm Dicke angelagert. Bei Erwärmung oder sehr langer Lagerung,

besonders bei vorher gebeizten Objek- ten, nimmt die tiefschwarze Färbung manchmal eine braune Tönung an.

Dieses Verfahren ist das einfachste und preiswerteste Schwarzfärbverfahren für Messing mit Kupfergehalten zwi- schen 58 und 65 %.

### 3.3 Die Kaliumpersulfatbeize

Das Kaliumpersulfatverfahren wurde von Groschuff in der ehemaligen PTR ausgearbeitet. Es dient zum Schwarz- färben von Kupfer und Kupferlegierun- gen wie Tombak, Rotguss, Bronze oder Manganin <sup>1)</sup>, bei geeigneter Konzentra- tion auch von Messing und Alumini- umbronzee. Neusilber und Hartlote fär- ben sich nicht. Elektrolytische Kupfer- abscheidungen färben sich, müssen jedoch porenfrei, also dicht und dick genug sein. Die Färbung ist tiefschwarz mit mattem Glanz. Am tiefsten schwarz wird Tombak. Gegenüber der Kupfer(II)-nitratbeize (Abschn. 3.1) hat das Verfahren den Vorzug, dass keine starke Erhitzung erforderlich ist. Im Gegensatz zur Schwarzbeize für Messing (Abschn. 3.2) ist sie viel- seitiger verwendbar und die Geruchs- belästigung fällt weg.

Für Messing und Aluminiumbronzee wird eine

#### [53] Natronlauge, 10 %ig

NaOH:	100 g
Wasser:	100 ml

und für Kupfer und die anderen genannten Kupferlegierungen eine

#### [54] Natronlauge, 5 %ig

NaOH:	50 g
Wasser:	1000 ml

bis zum Sieden erhitzt. Gleichzeitig mit dem Eintauchen der zu färbenden Gegenstände werden je 1000 ml Fär- belösung 10 g pulverisiertes Kalium- persulfat zugegeben. Hierdurch tritt Sauerstoffentwicklung ein. Hört die Sauerstoffentwicklung auf, so ist der Kaliumpersulfatzusatz zu erneuern.

<sup>1)</sup> Elektrische Widerstandslegierung aus 86 % Cu, 12 % Mn und 2 % Ni (DIN 17471)

Kaliumpersulfat ( $K_2S_2O_8$ ) darf nicht mit Kaliumsulfat ( $K_2SO_4$ ) verwechselt wer- den!

### Arbeitsweise

Die Beize wird in Glas-, Steingut- oder emaillierten Eisengefäßen erhitzt. Die zu färbenden Gegenstände werden unter gleichzeitiger Zugabe des festen Kaliumpersulfats in der Beize hin- und herbewegt, bis sie sich mit einer schwarzen Oxidschicht überzogen haben. Dann werden sie in kaltem Wasser gut gespült, trockengerieben und schließlich gewachst oder lackiert.

Als Badtemperatur ist die Siedetempe- ratur am besten geeignet. Die Beiz- dauer beträgt dabei selten mehr als 5, höchstens jedoch 10 min. Sie ist bei niedriger Temperatur erheblich länger. Nach Gebrauch ist die Lösung in dicht verschlossenen Gefäßen aufzubewah- ren, weil sie sonst Kohlensäure aus der Luft aufnimmt.

### 3.3.1 Änderungen des Färbe- verfahrens

Bei geringerer Konzentration, niedrige- rer Betriebstemperatur oder kürzerer Behandlungsdauer kann diese Beize auch zum Dunkelbraunfärben dienen. Auch bei Anwendung von 20 %iger Natronlauge färbt sich Kupfer nur braun. Die Beize dient bei Messing in der für Kupfer angegebenen Konzen- tration (5 %ige Natronlauge) zur „Alt“- Messingfärbung. Durch stellenweises Entfernen der Schwarzfärbung und Versilberung der freigelegten Stellen erzielt man besonders dekorative Wirkungen.

### 3.3.2 Störungen und Fehler

Gebrannte Gegenstände färben sich häufig schlecht oder gar nicht. Das gilt auch für Objekte, die beim Löten erhitzt wurden und durch andere Vor- gänge oxidierten. Man reinigt solche Teile am besten vor dem Färben mechanisch oder verkupfert sie. In Entfettungslösungen, insbesondere beim Abkochtentfetten angelaufene Teile, zeigen keine Störungen. Bei Legierungen dauert das Färben länger als bei Reinkupfer. Bei zu langer Tauchdauer und bei zu niedriger Betriebstemperatur entsteht oft ein brauner, auch bläulicher oder grün-

licher Belag, der sich aber leicht abwischen lässt. Im technischen Natriumhydroxid enthaltene Verunreinigungen, z.B. Sulfide und Thiosulfate sowie organische Substanzen, fördern die Zersetzung der alkalischen Kaliumpersulfatlösung. Solches verunreinigtes Natriumhydroxid soll deshalb nicht verwendet werden; das geschmolzene ist brauchbar. Durch Anreicherung mit Carbonat und Sulfat, die sich durch die Zersetzung des Kaliumpersulfats bilden, wird die Lösung unwirksam und muss erneuert werden.

### 3.3.3 Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbverfahrens

Die Färbung ist an der Luft gut haltbar, wird aber von Säuren, Ammoniak und wässrigen Alkalilösungen angegriffen und schließlich gelöst. Die mechanische Haltbarkeit des Überzugs ist gleich der mit Kupfer(II)-nitratbeize (Abschn. 3.1) erzeugten und größer als bei der Messingschwarzbeize (Abschn. 3.2). Bei Kupfer und kupferreichen Messingen ist sie besser als bei hochzinkhaltigem Messing und bei Aluminiumbronze.

Da der Kaliumpersulfatansatz häufig erneuert werden muss und auch die Natronlauge nur begrenzt haltbar ist, ist das Kaliumpersulfatverfahren etwas teurer als andere Schwarzfärbverfahren.

### 3.4 Weitere Schwarzbeizen

Fachfirmen der Oberflächentechnik entwickelten Chemikalienkombinationen, aus denen der chemisch weniger geschulte Praktiker ohne besondere Schwierigkeiten Färbebäder ansetzen kann.

Da diese Lösungen und ihre Handhabung gewisse Vorteile bieten, sollen einige hier besprochen werden. Mit dieser Auswahl und Reihenfolge der Nennung ist kein Werturteil über diese oder andere, hier nicht genannte Präparate, verbunden.

#### 3.4.1

##### [55] Schwarzbeize Rapid

Diese Beize wird gebrauchsfertig geliefert, bietet also keine besonderen Ansetzungsprobleme.

Als Beizgefäße können mit Kunststoff ausgekleidete Wannen oder solche aus emailliertem Eisen, ferner Steingut, Glas und Porzellan verwendet werden.

Die zu färbenden Teile sind zunächst zu entfetten. Schwarze Färbungen auf Kupfer erreicht man durch Eintauchen oder Auftragen innerhalb von 1–2 s. Anschließend wird gründlich abgespült und getrocknet. Durch leichtes Nachbürsten an einer zirkulierenden Messingbürste erhalten die betreffenden Gegenstände ein glänzendes Aussehen.

Da diese Färbelösung bei Raumtemperatur arbeitet, ist sie besonders wirtschaftlich. Misslungene Färbungen werden mit einer auf 70 bis 80°C erwärmten Natriumcyanidlösung oder durch etwa 1 min. dauerndes kathodisches Entfetten entfernt.

#### 3.4.2

##### [56] Oxidbeize Blitz

Diese Beize dient zum Färben von Kupfer, Tombak, Messing und Neusilber und wird ebenfalls gebrauchsfertig geliefert. Sie arbeitet bei Raumtemperatur und sollte bevorzugt in mit Kunststoff ausgekleideten Behältern angewendet werden.

Der erhaltene Farbton variiert je nach dem zu färbenden Werkstoff, der Färbedauer, evtl. Wiederholungen des Färbens oder einem Durchkratzen zwischen mehreren Färbungen zwischen braun, dunkelblau und schwarz.

Kupfer oder Kupferüberzüge werden am besten in der auf 1:4 mit Wasser verdünnten Beize behandelt. Dabei entsteht Tiefschwarz nach bereits 10 s.

Messing und Messingüberzüge werden in zwei Lösungen behandelt, und zwar

- in der mit Wasser 1:10 verdünnten Oxidbeize [56] und
- in einer Lösung aus 5 bis 10 g Kupfer(II)-sulfat/l Wasser und 0,5 bis 1,5 ml Schwefelsäure konz./l Wasser.

Die Teile werden zuerst 5 s in a) getaucht, gespült und danach 5 s in b)

getaucht und gespült. Man wiederholt diesen Wechseltauchprozess so oft, bis der gewünschte Farbton erreicht ist.

Die gespülten und getrockneten Teile werden trocken mit einer Messingzirkularbürste gekratzt und abschließend zaponiert.

### 3.5 Die Arsenbeize

Arsenfärbungen sind heller oder dunkler stahlgrau und unter der Bezeichnung Grauglanzoxid bekannt. Sie können bevorzugt elektrolytisch, aber auch durch Tauchen in die Arsenbeize erzeugt werden, die sich für Kupfer und alle Kupferlegierungen, einschließlich Neusilber, verwenden lässt.

#### [57] Rezeptur nach Beutel

Arsen(III)-oxid:	80 g
Eisen(III)-chlorid:	90 g
Salzsäure (HCl),	
Dichte 1,18 g/ml:	1000 ml

Bei häufigem Umschütteln braucht man zur vollständigen Lösung meist 1 bis 2 Tage. Durch schwaches Erwärmen in einem Heißwasserbad kann man die Lösungsgeschwindigkeit stark erhöhen. Verwendet wird handelsübliche technische Salzsäure.

#### Arbeitsweise

Die zu färbenden Gegenstände sind trocken in die Beize einzutauchen. Genügt einmaliges Tauchen nicht, so sind die Teile vor einem erneuten Eintauchen gut, am besten mit einem weichen Tuch, zu trocknen. Nach erreichter Färbung und Spülung in Wasser taucht man den gefärbten Gegenstand zwecks Neutralisation von Resten der Säure in Sodalösung, spült wieder sehr gründlich und trocknet. Als Endfinish bringt man einen neutralen farblosen Lack auf. Zeigen sich nach längerer Gebrauchsdauer zwischen Metalloberfläche und Lackfilm Ausblühungen in Form von weißen Pünktchen und Flecken, so sind diese in den meisten Fällen auf die Abspaltung von Essigsäure zurückzuführen.

Da die Färbelösung Eisen stark angreift, müssen als Badgefäße Keramik oder Glas benutzt werden. Die Färbedauer überschreitet selten eine



halbe Minute. Man arbeitet bei Raumtemperatur. Die Lösung darf nicht auf mehr als 45°C erwärmt werden.

*Achtung! Beim Herstellen der Beize und während des Färbens muss unter einem Abzug gearbeitet werden. Arsenige Säure ist giftig, auch kann während des Färbeprozesses der ebenfalls giftige Arsenwasserstoff entweichen.*

### 3.5.1 Abänderung des Färbeverfahrens

Bei Versuchen von G. Gross zeigte sich, dass mit einer Zusammensetzung von

[58]

Arsen(III)-oxid:	103 g
Eisen(III)-sulfat:	56 g
Salzsäure,	
Dichte 1,18 g/ml:	1000 g

bei nur einmaligem Tauchen auf poliertem Messingblech der glänzende, stahlgraue Farbton nach nur 10 s zu erreichen ist.

### 3.5.2 Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbeverfahrens

Die Beize ist preiswert und haltbar, wenn sie sorgfältig verschlossen aufbewahrt wird. Die Färbung ist leicht und schnell auszuführen. Nach Gross ist wiederholtes Tauchen nicht erforderlich und die erhaltene Färbung dauerhaft.

Steht Galvanisierstrom zur Verfügung, so ist die kathodische Färbung gemäß Abschnitt 3.6 vorzuziehen.

### 3.6 Elektrolytische Schwarz- und Graufärbungen

Elektrolytisch niedergeschlagene farbige Schichten können auf Kupfer und sämtlichen Kupferlegierungen aufgebracht werden. Der Farbton wird ausschließlich vom Verfahren bestimmt und vom zu färbenden Werkstoff nicht beeinflusst. Bei Schwarzvernickelung empfiehlt es sich, vorher ganz schwach Glanznickel aufzutragen oder zu verzinken.

#### [59] Schwarznickel

Nickel(II)-sulfat:	80 g
Natriumsulfat, wasserfrei:	20 g
Zinksulfat:	20 g
Ammoniumrhodanid:	15 g
Zitronensäure:	2 g
Wasser:	1000 ml
Kathodenstromdichte:	0,2 bis 0,3 A/dm <sup>2</sup>
Badspannung:	1 bis 1,5 V
pH der Lösung:	5,8 bis 6,2
Behandlungsdauer:	bis zum gewünschten Schwarzton
Betriebstemp.:	Raumtemperatur

#### [60] Schwarznickel

Nickelammoniumsulfat:	80 g
Ammoniumrhodanid:	20 g
Arsen(III)-oxid:	15 g
Zinksulfat:	10 g
Wasser:	1000 ml
Betriebstemp.:	Raumtemperatur
Abscheidungsbedingungen:	wie [59]

#### [61] Molybdän

Ammoniummolybdat:	10 g
Ammoniumnitrat:	15 g
Wasser:	1000 ml
Kathodenstromdichte:	0,2 bis 0,3 A/dm <sup>2</sup>
Badspannung:	etwa 2 V
Betriebstemp.:	Raumtemperatur bis 40°C

#### [62] Arsen

Arsen(II)-oxid:	100 g
Natriumcarbonat, wasserfrei:	30 g
Kaliumcyanid:	10 g
Wasser:	1000 ml
Kathodenstromdichte:	etwa 0,4 A/dm <sup>2</sup>
Badspannung:	2,5 bis 3 V
Betriebstemp.:	Raumtemperatur

#### Arbeitsweise

Das zu färbende Gut wird mit dem negativen Pol der Stromquelle (Gleichstrom!) verbunden, also als Kathode eingehängt. Als Anode kann beim Schwarznickel Nickelblech, beim Molybdän Zinkblech, beim Arsen Eisenblech verwendet werden. In den letzten zehn Jahren wurden zum Schwarzfärben auf elektrolyti-

chem Wege zahlreiche weitere Verfahren bekannt. Folgende Verfahren können praktisch genutzt werden:

#### [63] Schwarzchrom

Chromtrioxid:	60 g
Fluorionen: 1 Teil Fluorid (z.B. Natriumfluorid) pro 125 Gew.-Teile CrO <sub>3</sub>	
Kathodenstromdichte:	7,5 bis 45 A/dm <sup>2</sup>

Es wird nach den sonst üblichen Verchromungsbedingungen gearbeitet. Die verwendeten Chemikalien müssen völlig frei sein von Sulfaten und Chloriden, weil diese Ionen die Bildung schwarzer Chromabscheidungen unterbinden.

Bei einem weiteren Schwarzchrom-Verfahren wird das übliche Sulfation gegen Essigsäure, Fluorid- oder Fluoroträger, Natriumfluorid, Harnstoff oder Carbonsäuren ausgetauscht. Der Gehalt an dreiwertigem Chrom darf 7,5 g/l Wasser nicht überschreiten. Die Schwarzverchromung scheidet sich bei etwa 21°C ab. Innerhalb von 1 bis 3 min. werden folgende Schichtdicken einer tiefschwarzen Chromschicht erhalten:

#### [64] Schwarzchrom

A/dm <sup>2</sup>	µm
15,5	0,35
23,2	0,53
31,0	2,00
38,8	2,50
46,6	3,00

Die Spezialfirmen der Galvanotechnik bieten auch gebrauchsfertige Verfahren an.

#### [65] Palladium

Die schwarz zu färbenden Teile werden mit einem 220er Schliiff vorbereitet, 30 s in eine Ammoniumpersulfatlösung (100 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in 1000 ml Wasser) getaucht, gespült, in 50 %ige technische Fluoroborsäure getaucht, gespült, elektrolytisch verzinkt, gespült und in einem wässrigen Bad aus 10 g Palladium(II)-chlorid und 1,5 ml Salzsäure/l Wasser schwarz gefärbt, gespült, getrocknet und bei 230°C warmbehandelt.

Die Färbung ist etwas umständlich und teuer, aber es wird eine ausgezeichnete Schwarzfärbung mit besonders großer Abriebbeständigkeit erzielt.

In einem Bad aus

[66]

Kupfer(II)-sulfat:	70 g
Kalium-Natrium-Tartrat (Seignettesalz):	160 g
Kaliumhydroxid:	300 g
Wasser:	1000 ml

kann auf anodisch geschaltetem Kupfer gegen Kathoden aus nichtrostendem Stahl mit 2 bis 4 A/dm<sup>2</sup> innerhalb von 20 min. eine gut haftende Tief-schwarzfärbung erzielt werden.

### 3.6.1 Abänderungen, Störungen und Fehler

Angaben über Abänderungen, Störungen und Fehler dieser Verfahren sind dem in Abschnitt 10 aufgeführten Schrifttum zu entnehmen.

### 3.6.2 Haltbarkeit der Färbungen und Wirtschaftlichkeit der Färbverfahren

Der Arsenniederschlag ist sehr haltbar. Das elektrolytische Verfahren ist dem Tauchprozess vorzuziehen. Die Haftfestigkeit des Schwarznickels lässt ebenso wie die des Molybdänniederschlags oft zu wünschen übrig. Jedenfalls ist die Haltbarkeit des Schwarznickelniederschlags nicht mit der einer üblichen Normalvernickelung vergleichbar.

Besonders sorgfältige Vorbehandlungszyklen unter Einbeziehung einer guten Enddekupierung führen zu einer verbesserten Haltbarkeit der Abscheidung.

Vor allem soll zwischen der letzten Spülung und dem Einbringen in das Schwarzvernickelungsbad keine längere Zeit vergehen, sondern direkt eingehängt werden, sobald dekapiert und gespült wurde. Die Schwarzchromniederschläge bestehen zu etwa 56 % aus metallischem Chrom. Sie sind hart, abriebfest und auf den Kupferwerkstoffen einigermaßen korrosionsbeständig.

Bei allen besprochenen elektrolytischen Metallfärbungen ist es so, dass der Ausgangszustand der zu färbenden Oberfläche die Färbung bestimmt: auf matten Oberflächen scheidet sich eine matte, auf polierten Oberflächen eine glänzende Färbung ab.

## 4. Braun- und Rotfärbeverfahren

### 4.1 Färben durch Bildung von Kupfer(II)-Sulfid

Die durch Bildung von Kupfer(II)-sulfidfilmen entstehenden Färbungen lassen sich auf Kupfer, Messingen und Zinnbronzen erzeugen. Auf Kupfer, kupferreichen Messingen und Bronzen wird die Färbung mehr rötlich, auf hochzinkhaltigem Messing mehr grünlich-braun. Es lassen sich helle, aber auch tiefdunkelbraune und schließlich auch schwarzblaue Tönungen herstellen (Bilder 5, 6 und 10). Anwendungsbeispiele zeigen die Bilder 3, 11, 12 und 13.

[67]

10 g (5 bis 25 g möglich) Schwefelleber (hepar sulfuris) werden in 1000 ml Wasser gelöst. Das Wasser wird am besten vorher mit etwas Natronlauge, Soda oder Ammoniak schwach alkalisch gemacht, bis rotes Lackmuspapier schwach blau gefärbt wird.

[68]

50 g Schlipp'sches Salz (Natriumthioantimoniat) werden in 1000 ml Wasser gelöst.

[69]

3 Teile Goldschwefel, Antimon(V)-sulfid, und 1 Teil Eisen(III)-oxid werden mit Ammoniak oder Ammoniumsulfid,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , zu einem streichfähigen Brei verrieben.

#### Arbeitsweise

Kleinere Teile werden auf Drähte gebunden oder auf Gestelle geklemmt und in einer dieser Lösungen hin- und herbewegt, größere Teile mit der Lösung übergossen. Die Lösung kann auch mit einer weichen Messingdrahtbürste aufgebürstet werden. Zum Tauchen wird meist die auf etwa 80°C erwärmte Lösung [67] verwendet. Messing taucht man abwechselnd in die Färbelösung und in angesäuertes, am besten etwas kupfersalzhaltiges Wasser. Nach jeder Tauchung ist kurz in Wasser zu spülen. Zum Aufbürsten ist Lösung [68] besser geeignet. Sie riecht nicht so unangenehm wie Lösung [67], kann kalt angewendet werden und

hinterlässt keine Ränder beim Aufbürsten. Verwendet man Lösung [67] zum Aufbürsten, so ist bei Messing auch die Bürste abwechselnd in die Lösung und in angesäuertes Wasser zu tauchen. Zum Ansäuern des Wassers kann man auch alte Gelbbrenne verwenden oder etwas Schwefelsäure und Kupfer(II)-sulfat.

Die Färbungen müssen mit weichen, rotierenden Bürsten nachbehandelt werden. Die Prozessfolge ist u.U. zu wiederholen, um die gewünschte Färbung zu erzielen (Bild 10, untere Reihe). Diese Nach- und Zwischenbehandlungen sind für den gewünschten Erfolg ausschlaggebend. Bei sogenannten „Alt“-Färbungen wird die Färbeschicht mit nassem Bimsmehl von den erhabenen Stellen entfernt, so dass eine Färbung nur noch in den Vertiefungen vorhanden ist. Weichere Übergänge als mit Bimsmehl erreichbar, werden durch Arbeiten mit Schlammkreide oder Wiener Kalk, nass oder trocken, erzielt.



**Bild 10 (DKI 4229)** Schwefelleberfärbungen auf Cu-DHP (obere Reihe) und Messing CuZn37 (untere Reihe). Die unterschiedlichen Farbintensitäten auf Kupfer wurden durch unterschiedliche Tauchzeiten (1 s; 30 s; 2,5 min.) erhalten, die auf Messing CuZn37 durch mehrmaliges Tauchen und Zwischenbürsten\*)

\*) Arbeitsfolge:

Bürsten und 1 x Tauchen;

1 x Tauchen + Bürsten + 1 x Tauchen;

1 x Tauchen + Bürsten + 1 x Tauchen + Bürsten + 1 x Tauchen;

1 x Tauchen + Bürsten + 1 x Tauchen + Bürsten + 1 x Tauchen + Bürsten + 1 x Tauchen



**Bild 11 (DKI 4243)** Bronzeportal am Kloster in Schaffhausen/Schweiz, mit Schwefelfärbung restauriert.

Zur Färbung von Bronzegegenständen (Bronze Barbédienne) benutzt man auch den Brei [69]. Man trägt ihn auf, lässt über Nacht trocknen, erwärmt die Gegenstände in einem Trockenofen und bürstet anschließend mit einer weichen Bürste ab.

#### 4.1.1 Abänderung des Färbeverfahrens

Der Lösung [67] setzen manche Praktiker je 1000 ml Wasser 2 bis 3 ml Ammoniak oder 2 bis 20 g Ammoniumcarbonat oder Ammoniumchlorid zu. An Stelle von Schwefelleber werden auch Ammoniumsulfid, Calciumsulfid oder Bariumsulfid verwendet. Die Alkalimonosulfide, wie Natriummonosulfid, wirken schwach. Sie müssen daher durch Kochen mit Schwefelblume in Polysulfide verwandelt werden. Bei Anwendung von Ammoniumsulfid kann man die zu färbenden Gegenstände auch unter einer Glasglocke den Dämpfen aussetzen. Diese Behandlung darf jedoch nicht zu lange dauern, weil sich sonst die gebildete Färbung filmartig ablöst.

An Stelle von Goldschwefel ( $Sb_2S_5$ ) kann man zur Bereitung des Breies [69] auch frisch gefälltes Arsen(III)-sulfid (Auripigment) benutzen. Für eine Braunfärbung in Beize [67] braucht man 1 bis 3, für eine Schwarzfärbung 4 bis 5 min Behandlungszeit.

#### 4.1.2 Störungen und Fehler

Die Schwefelleber darf nicht zu alt sein. Man erkennt das Alter am Bruch der Stücke; er muss lederfarben braun sein und darf nicht grau aussehen.

Graue Verfärbung der Bruchflächen zeigt eine starke Umwandlung in Thio-sulfat und Sulfat an. Eine Schwefelleberlösung mit starkem Thiosulfatgehalt kann durch Zusatz von etwas Salzsäure wieder wirksam gemacht werden. Die Lösung wird zum Färben erwärmt. Bei frisch bereiteten Lösungen ist zeitweiliges Aufkochen von Vorteil, anhalten-des Kochen ist hingegen zu vermeiden. Um nicht zu verderben, muss die Lösung nach Gebrauch in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, weil das Polysulfid durch den Luftsauerstoff

zu Thiosulfat oxidiert wird. Je kupferärmer eine Legierung ist, um so schwieriger lässt sie sich färben. Färbungen, die in zu stark konzentrierten Lösungen erzeugt werden, haften häufig schlecht.

#### 4.1.3 Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbeverfahrens

Die erhaltenen Färbungen sind sehr haltbar und verändern sich an Luft nur wenig. Setzt man der Schwefelleberlösung Ammoniumchlorid zu, so dunkeln die Färbungen durch Lichteinwirkung etwas nach. Die Färbungen mit Schwefelleber oder Schlipp'schem Salz sind die preiswertesten der bekannten Färbeverfahren und einfach anzuwenden. Deshalb wird auch in allen Metallfärbereien nach diesem Verfahren gearbeitet.

Lösungen aus Schlippe'schem Salz sind lange haltbar. Die Färbungen mit Goldschwefel nach [69] sind schon durch den erforderlichen Arbeitsaufwand teuer und werden deshalb seltener angewendet.



**Bild 12 (DKI 4247)** Messingelemente auf Aufzugsschächten in einem Bankgebäude in Kanada. Die Messingplatten sind mittels Lichtbogenwirkung ornamentiert worden, wobei bereits blaugrüne Anlauffarben entstehen. Die bräunlichen Farbzwi-scheneffekte werden mit Schwefelfärbungen erzielt.



**Bild 13 (DKI 4248)** Zwischenwand aus Einzelelementen aus Messing, die durch Ätztechnik ornamentiert wurden. Die Platten sind gegossen. Die Farbeffekte sind durch Schwefelfärbungen (Ansatz [67]) zu erzielen.

#### 4.2 Die Kaliumpermanganatbeize (Universalbeize, Braunbad)

Mit der aus einer Lösung von Kupfer(II)-sulfat und Kaliumpermanganat bestehenden Beize lassen sich auf Kupfer, Messing und Zinnbronze, je nach Temperatur der Lösung, Behandlungsdauer, Vor- und Nachbehandlung durch Polieren, Mattieren, Kratzen mit rotierenden Bürsten, Abtönen mit Bimsmehl und wiederholtes Färben sehr verschiedenartige Färbewirkungen erzielen (Bild 14). Deshalb wird diese Beize auch als Universalbeize bezeichnet. Tombak und Halbtombak lassen sich am besten tiefbraun färben. Messing mit einem höheren Zinkgehalt bekommt meist einen grünlichen Stich und wird bei kürzerer Behandlungsdauer olivbraun. Kupfer färbt sich etwas schwieriger und wird mager-braun, Zinnbronze am hellsten, bleihaltige Gussbronze lässt sich am schlechtesten färben. Zinnhaltige Gussbronze wird bei längerer Beiz-

dauer zwar auch tiefbraun, die Färbung haftet jedoch schlecht. Aus Cyanid-elektrolyten abgeschiedene Kupferüberzüge färben sich am besten, Kupferabscheidungen aus sauren Elektrolyten und Messingüberzüge etwas schwieriger. Dünne elektrolytische Metallabscheidungen, insbesondere solche auf Stahl als Haftgrund, blättern in der Beize leicht ab.

Die Lösung ist auch zum Färben von Zink anwendbar. Zum Schwarzfärben von Kupfer und Kupferlegierungen ist sie weniger zu empfehlen.

Zur Braunfärbung wird folgende Lösung empfohlen:

[70]

Kaliumpermanganat:	5 g
Kupfer(II)-sulfat:	50 g
Wasser:	1000 ml

Höhere Konzentrationen steigern die Beizgeschwindigkeiten nur noch unmerklich, erhöhen die Spülverluste und vermindern oft die Haltbarkeit der Färbung. Geringere Konzentrationen sind auch noch brauchbar, doch ist die Behandlungsdauer erheblich größer und die Beize zu rasch erschöpft. Außerhalb der Konzentrationsbereiche von 2,5 bis 7,5 g  $\text{KMnO}_4/\text{l}$  Wasser sollte daher nicht gearbeitet werden.

Zur Schwarzfärbung hat Groschuff folgenden Ansatz empfohlen:

[71]

Kaliumpermanganat:	15 g
Kupfer(II)-sulfat:	120 g
Wasser:	1000 ml

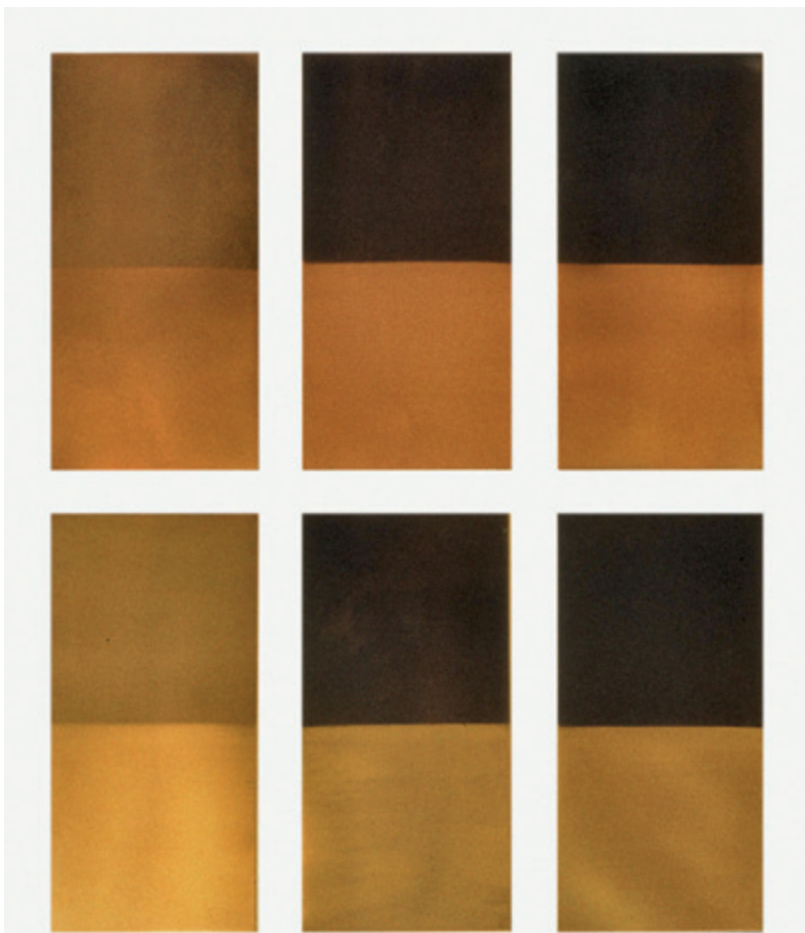
Das Bad wird mit 100°C betrieben.

##### Arbeitsweise

Da diese Beize Email stark angreift und bei beschädigten emaillierten Eisengefäßen das Eisen unter Ausfällung von Kupfer schnell gelöst wird, verwendet man am besten Steingutgefäße, die im Wasserbad erhitzt werden, für kleinere Chargen auch hitzebeständiges Glas oder Quarz. Die Beize muss bis nahe an ihren Siedepunkt erwärmt werden, soll aber **nicht sieden**. Die zu färbenden Gegenstände werden in der Beize hin- und herbewegt, größere Gegenstände damit abgebürstet oder über-gossen. Die Beizdauer wird vom gewünschten Farbton bestimmt. Bei der angegebenen Konzentration sind 2 bis 5 min. bis zu einer satten Braunfärbung erforderlich. Die erhaltenen Färbungen sind bei einmaligem Tauchen häufig unregelmäßig ausgebildet und irisieren. Durch Kratzen mit einer Fiber- oder weichen Drahtbürste und erneutes Tauchen lassen sich gleichmäßigere und auch schönere Färbungen erzielen. Auch kann man Abstufungen zwischen helleren und dunkleren, gelblich-braunen und rötlich-braunen bis schwarz-braunen Farbtönungen erhalten.

##### 4.2.1 Änderung des Färbeverfahrens

Man ersetzt manchmal das Kupfer(II)-sulfat bis zur Hälfte durch Nickel(II)-sulfat und erhält dann besonders auf



**Bild 14 (DKI 4230)** Mit Kaliumpermanganat (Universalbeize) erzielbare Farbabstufungen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer zwischen einigen Sekunden (linkes Blech) und einigen Minuten (rechtes Blech) auf Cu-DHP (obere Reihe) und Messing CuZn37 (untere Reihe).

Messing gut haltbare, etwas mehr grünlich-braune Färbungen. Der Einfluss dieses Zusatzes von Nickel(II)-sulfat auf den Farbton ist aber nur sehr gering. Ersetzt man das Kupfer(II)-sulfat etwa bis 10 % durch Kupfer(II)-nitrat, so wird die Färbung dunkel- bis schwarz-braun, bei Messing reiner braun und weniger grünlich. Bei zu hohem Gehalt an Kupfer(II)-nitrat der Beize verschlechtert sich aber die Haftfestigkeit der Färbung. Ein Zusatz von Kupfer(II)-chlorid verursacht fleckige und schlecht haftende Färbungen. Ein Zusatz von Eisen(II)-sulfat ergibt Färbungen, die man auch in einer alten, erschöpften Färbelösung erhält. Soll der Farbton durch einen Zusatz von Eisen(II)-sulfat ins Gelbgrüne gezogen werden, so darf man, da dieses Salz auf Kaliumpermanganat reduzierend wirkt, nicht mehr als 5 g pro 1000 ml Lösung zusetzen. Salze des dreiwertigen Eisens wirken meist ätzend und geben nur schlecht haftende Färbungen. Ein Zusatz von Eisensalzen ist daher grundsätzlich nicht zu empfehlen. Zusätze von Zinksulfat geben grünlichere Färbungen, die in ihrer Wirkung den erschöpften Beizen entsprechen, Zusätze von Kaliumchlorat (KClO<sub>3</sub>) oder dem preiswerteren Natriumchlorat (NaClO<sub>3</sub>), die nicht mit Kaliumchlorid (KCl) und Natriumchlorid (NaCl) verwechselt werden dürfen, ergeben ein helleres, mehr der Färbung in der Natriumchloratbeize (Abschn. 4.3) sich näherndes Braun, sowie auf manchen Sonderlegierungen besser haftende Färbungen. Man kann sie in Mengen von 5 bis 50 g je 1000 ml Beizlösung zusetzen.

#### 4.2.2 Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbverfahrens

Beim Biegen gefärbter Werkstücke löst sich der sonst recht gut haftende Färbefilm an der Druckseite mehr oder weniger pulverförmig ab, am stärksten von Messing und solchen Färbungen, die in höher konzentrierten Lösungen erzielt worden waren. Die Beize selbst ist, sofern sie nicht unnötig gekocht wird, recht gut haltbar. Bei längerem Gebrauch steigt die Behandlungsdauer bis zu einem gewünschten Farbton. Man kann eine aufgebrauchte Beizlösung durch Aufkochen wieder gebrauchsfähig

machen, den Schlamm abfiltrieren und auch die beiden Bestandteile Kaliumpermanganat und Kupfer(II)-sulfat durch neue Zusätze auffrischen. Da sich jedoch Kaliumsulfat schließlich in der Beize im Laufe der Zeit so stark anreichert, dass es auskristallisiert, setzt man besser eine neue Lösung an, anstatt häufigere Zusätze zu machen; der Weg über den Neuansatz ist wirtschaftlicher als häufigere Korrekturen. Die Beize ist zwar sehr ergiebig und vielseitig anwendbar, das Verfahren selbst aber teurer als die Färbverfahren mit Schwefelleberlösungen

#### 4.3 Die Natriumchloratbeizen

Färbebäder, die neben Kupfersalzen als Hauptbestandteil Kalium- oder Natriumchlorat enthalten, werden zum Braunfärben des Kupfers und seiner Legierungen wie Tombak, Messing und Bronze, daneben auch zum Schwarzfärben von Zink- und Cadmiumüberzügen verwendet. Der erhaltene Farbton unterscheidet sich wesentlich von den in der Kaliumpermanganatbeize und den durch Kupfer(II)-sulfid erzielten Färbungen. Die Beize liefert auf Messing ein leuchtendes Gelbbraun bis Orangerot, auf Kupfer und kupferreichen Tombaklegierungen ein sattes, auf Bronze ein mageres Olivbraun bis Goldbraun. Durch Entwicklung einer Kristallstruktur entsteht oft auch ein marmorartiges Aussehen. Auf matten Oberflächen und nach längerem Gebrauch der Beize wird die Färbung besonders auf zinkreichen Legierungen auch grünlich-braun bis grün-schwarz. Die Beize eignet sich ferner zum Färben dick und porenfrei verkupfelter Waren, ist aber ungeeignet zur Färbung von vermessingten Gegenständen, die meist schwarz werden. Auf Aluminiumbronze und auf anderen Sonderbronzen versagt die Beize häufig. Bei starker Belichtung dunkelt die Färbung schwach nach.

Es sind zwei Alternativen der Beize im Gebrauch.

##### [72] Nach Böttger-Groschuff

Natriumchlorat:	100 g
Ammoniumnitrat:	100 g
Kupfer(II)-nitrat:	10 g
Wasser:	1000 ml

##### [73] Nach Ebermayer-Beutel

Natriumchlorat:	50 g
Kupfer(II)-Sulfat:	100 g
Wasser:	1000 ml

#### Arbeitsweise

Die Beize wird allgemein heiß bis siedend benutzt, kann aber auch kalt verwendet werden. Die heiße Beize färbt in wenigen Minuten, die kalte erst im Verlauf von Stunden. In der heißen Beize werden die zu färbenden Gegenstände hin- und herbewegt, in die kalte Beize hingegen eingehängt. Bei eingehängten Teilen muss darauf geachtet werden, dass die zu färbenden Teile sich nicht durch gegenseitiges Berühren abdecken, denn dies führt zu fleckigen Färbefilmen.

Zum Erwärmen der Beize kann man Glasgefäße oder, für größere Gegenstände, emaillierte Eisentöpfe verwenden. Die kalte Beize kann auch in Steingutgefäßen aufbewahrt werden. Durch mäßiges Erhitzen des gefärbten Gutes erzielt man etwas dunklere Farbtönungen, auch verschwindet dabei der grünliche Hauch, den diese Färbungen manchmal zeigen. Um ein Nachdunkeln der Färbungen zu verhindern, muss, besonders wenn mit einer schon länger gebrauchten Beize gefärbt wurde, kräftig in heißem Wasser gespült werden. Wird helleres Gelbbraun bis olivgrünlisches Braun gewünscht, so ist die Beize nach [72] mit Ammoniumnitrat vorzuziehen. Die Beize [73] mit hohem Gehalt an Kupfer(II)-sulfat ergibt mehr orangebraune bis orangerote Färbungen.

#### 4.3.1 Abänderungen des Färbverfahrens

Ansatz [72] findet man häufig ohne Zusatz von Kupfer(II)-nitrat, jedoch mit der Empfehlung, die Beize in Kupferkesseln zu kochen. Die Beize wirkt erst, nachdem sich etwas Kupfer vom Kessel oder auch vom Färbegut gelöst hat. Einfacher und preiswerter ist es, etwas Kupfer(II)-nitrat zuzudosieren. Sollen besonders große Gegenstände gefärbt werden, so kann man die Beizen auch verdünnt auf etwa 25 g Natriumchloratgehalt je 1000 ml anwenden. Selbst in noch stärker verdünnten Lösungen lassen sich Färbun-

gen erzielen, jedoch sind dabei Färbzeiten bis zu einer halben Stunde notwendig.

Es ist nicht zu empfehlen, dass Kupfer(II)-sulfat in [73] vollständig durch andere Metallsalze zu ersetzen. Mit Nickelammoniumsulfat werden auf Kupfer dunkelviolettblaue, auf Messing dunkelbraune Färbungen erzielt. Durch Ersetzen eines Teiles des Kupfer(II)-sulfates durch andere Salze kann man gleichermaßen den Farbton beeinflussen. Ein Zusatz von Nickel(II)-sulfat oder Nickelammoniumsulfat verändert den Farbton mehr nach gelbbraun bis mittelbraun; er wird also weniger rötlich. Ein geringer Zusatz von Eisen(III)-sulfat verändert die Färbung noch stärker ins Gelbe, bei Messing in Grüngelbe. Bei zu großem Zusatz werden die Färbungen aber fleckig und stärker lichtempfindlich. Besonders bei Messing wird die Färbung durch Licht dunkelgrün. Tiefere rötlichbraune Färbungen erhält man durch Kupfer(II)-nitrat an Stelle von Kupfer(II)-sulfat.

#### 4.3.2 Störungen und Fehler

Die Färbung besteht aus Kupfer(I)-oxid. Da sich das Chlorat aber nach und nach in Chlorid verwandelt, enthält die Färbeschicht auch Kupfer(I)-chlorid, welches lichtempfindlich ist und an der Luft allmählich zu grünen, basischen Chloriden oxidiert. Versuche haben gezeigt, dass die mit [72] erzeugten Färbungen besonders auf Messing stärker nachdunkeln als die mit [73] hergestellten. Durch gründliches Spülen in reinem Wasser, das nahezu siedend heiß sein soll, lässt sich die Lichtempfindlichkeit weitgehend beseitigen. Längeres Auskochen vermindert aber Tiefe und Glanz der Färbung. Man kann in besonderen Fällen nach dem ersten Spülen einige Minuten in eine 1 – 2 %ige Natriumthiosulfatlösung tauchen und muss danach wieder spülen. Stärkere Bäder greifen die Färbung zu sehr an. Beim Färben mit der Natriumchloratbeize bildet sich häufig ein blau- bis gelbgrüner Belag, der besonders oft bei Anwendung der Beize [72] anzutreffen ist und der fest haftet; bei Bronzegegenständen ist dieser Belag, besonders in den tiefer gelegenen Stellen des

Färbegutes erwünscht. Um gleichmäßige, von diesem Belag freie Färbungen zu erzielen, sind eine möglichst glatte Oberfläche, lebhaft bewegte der zu färbenden Gegenstände im Bad und gründliches Spülen notwendig.

#### 4.3.3 Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbverfahrens

Von der schon erwähnten, durch gutes Spülen weitgehend zu beseitigenden Lichtempfindlichkeit abgesehen, liefern die Natriumchloratbeizen satte, sowohl an der Luft als auch gegen mechanische Abnutzung gut haltbare Färbungen. Die Beize selbst ist unbegrenzt haltbar und sehr ergiebig, allerdings teurer als die Schwefelleberlösung [67].

#### 4.4 Die Natriumdichromatbeizen

Mit sauren Natriumdichromatlösungen lassen sich auf Messing hellbraune bis goldgelbe Färbungen erzielen. Diese Färbungen haben sich von den USA aus verbreitet.

##### [74] Goldfärbung

Natriumdichromat:	150 g
Salpetersäure,	
Dichte 1,42 g/ml:	20 ml
Salzsäure,	
Dichte 1,19 g/ml:	6 ml
Schwefelsäure,	
Dichte 1,84 g/ml:	3 ml
Netzmittel:	0,75 g
Wasser:	1000 ml

##### [75] Braunfärbung

Natriumdichromat:	150 g
Salpetersäure,	
Dichte 1,42 g/ml:	20 ml
Salzsäure,	
Dichte 1,19 g/ml:	6 ml
Netzmittel:	0,75 g
Wasser:	1000 ml

#### Arbeitsweise

Die Beizen werden bei Raumtemperatur angewendet. Man benutzt Glasgefäße oder emaillierte Töpfe. Die Goldfärbung wird in 30 s bis 1 min., die Braunfärbung in etwa 1 min. erhalten. Die zu färbenden Gegenstände müssen in der Beize ruhig und vor allem gleichmäßig hin- und herbewegt wer-

den. Wellen- und Wirbelbildungen sind zu vermeiden, da sie zu einer wolkigen Färbung führen. Die Färbung ist im nassen Zustand empfindlich. Man spült zunächst in kaltem, dann in heißem Wasser und trocknet im warmen Luftstrom.

#### 4.4.1 Haltbarkeit der Färbungen und Wirtschaftlichkeit des Färbverfahrens

Nach dem Trocknen haftet die Färbung gut. Die Beize ist stabil und sehr ergiebig. Das Färbverfahren ist teurer als die Färbung mit Schwefelleber, aber nur wenig teurer als die sonstigen Färbverfahren.

#### 4.5 Rotfärben von Kupfer durch Nitrite

Die Einwirkung von Nitrit auf Kupfer ergibt einen leuchtend roten, emailleartigen Überzug. Das Verfahren eignet sich ganz besonders gut zum Färben von Aschern, Uhrengehäusen und anderen kleinen Waren aus getriebenem Kupfer

##### [76]

Technisches Natriumnitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) wird in einer dickwandigen Eisenschale geschmolzen und bis zur Rotglut erhitzt.

#### Arbeitsweise

Die zu färbenden Gegenstände werden mit Hilfe von Draht in das geschmolzene Salz getaucht und verbleiben dort etwa 30 s. Hierauf werden sie in kaltem Wasser angeschreckt und gespült, wobei das noch anhaftende Nitrat entfernt wird. Die Färbung erscheint in der Hitze dunkelgrau bis schwarz. Nach dem Erkalten ist die Färbung, je nach Höhe und Dauer der Erhitzung, braun, leuchtend rot oder violettstichig purpur.

Nach Gebrauch wird das flüssige Salz auf ein Eisenblech geschüttet, von diesem nach dem Erkalten abgehoben, in kleine Stücke zerbrochen und in einem gut verschlossenen Glas gelagert.

#### 4.5.1 Abänderung des Färbeverfahrens

An Stelle von Natriumnitrit kann auch Kaliumnitrit ( $\text{KNO}_2$ ) verwendet werden. Eine tiefere Rotfärbung ist durch kurzes Tauchen in Schwefelleberlösung nach [67] zu erzielen.

#### 4.5.2 Störungen und Fehler, Vorsichtsmaßnahmen

Zur Beherrschung dieses Verfahrens ist eine längere Praxis erforderlich. Das geschmolzene Nitrit wirkt stark oxidierend und darf daher nicht mit organischen Stoffen in Berührung kommen. Holz und andere brennbare Stoffe können sich entzünden, also auch die in Färbereien benutzten trockenen Sägespäne und Holzmehl. Daher muss der Arbeitstisch mit Blech beschlagen sein.

*Es muss feuerhemmende Schutzkleidung getragen werden. Keinesfalls darf Feuchtigkeit vorhanden sein und in die Schmelze gelangen, weil Wasser bei der hohen Temperatur der Schmelze augenblicklich verdampft und dabei das heiße Salz explosionsartig umhergeschleudert wird.*

#### 4.5.3 Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbeverfahrens

Der Überzug haftet fest und ist zäh. Er ist abriebfest und verträgt sogar ein Abstrahlen mit Sand bei den bekanntesten Testverfahren. Die Lichtbeständigkeit ist gut. Das Färbesalz ist preiswert und lange haltbar.

#### 4.6 Färben mit Kupfer(II)-Sulfat und anderen Lösungen

Das Braunfärben mit Lösungen, die Kupfer(II)-sulfat enthalten, ist bereits bei der Kaliumpermanganat- und der Natriumchloratbeize behandelt worden. Von der großen Zahl der im Schrifttum empfohlenen sonstigen Lösungen dieser Art sind zahlreiche für eine gewerbliche Nutzung unbrauchbar, andere zumindest weniger vorteilhaft als die Kaliumpermanganat- und die Natriumchloratbeize. Besonders ist vor Lösungen mit größeren Chloridzusätzen zu warnen, weil diese stark nachdunkelnde Färbungen liefern. Obwohl es fast unbegrenzte Möglichkeiten gibt, andere Braunfärbungen herzustellen, bleiben nur noch

wenige Empfehlungen für besondere Fälle übrig, wenn der gewünschte Farbton mit Kaliumpermanganat-, Natriumchloratbeize oder Alkalisulfiden nicht zu erzielen ist. Die auf Kupfer und den wichtigsten Kupferlegierungen zu erzielenden Färbungen sind nachstehend bei den einzelnen Ansätzen angegeben.

##### [77] nach Groschuff

Kupfer(II)-Sulfat	120 g
Wasser	1000 ml
Tauchzeit	5 min.
Betriebstemp.	100° C

Rezeptur [77] nach Groschuff ergibt

- auf Kupfer mittelbraune bis rötlich-braune,
- auf Messing mehr grünlich-braune und
- auf Zinnbronze gelbrote Färbungen

Auch weniger konzentrierte Lösungen sind brauchbar, jedoch dauert der Färbegang wesentlich länger. Tombak färbt sich in konzentrierteren Lösungen meist noch satter als Kupfer, in verdünnteren Lösungen aber mehr grünlich.

##### [78] Japanische Verfahren

Kupfer(II)-sulfat:	20 g
basisches Kupferacetat:	20 g
Kaliumaluminiumsulfat, krist.:	20 g
Wasser:	1000 ml

Rezeptur [78] ergibt bei Siedetemperatur innerhalb von 5 bis 10 min. auf Messing eine lederbraune bis schokoladenbraune Färbung.

##### [79]

Kupfer(II)-sulfat:	40 g
basisches Kupferacetat:	70 g
Kaliumaluminiumsulfat, krist.:	20 g
Wasser:	1000 ml

Nach Buchner färbt die Lösung [79] Messing schokoladenbraun und Kupfer karmesinrot mit einem Stich ins Grünliche.

Die gleiche Lösung ergibt, mit etwas Essigsäure angesäuert, bei Messing braungrüne und auf Kupfer nur messinggelbe Tönungen.

Die Färbung gelingt am besten, wenn die zu färbenden Metalle frisch gebeizt sind und aus dem schwachsauren Spülwasser unmittelbar in das Färbbad gelangen.

##### [80]

Kupfer(II)-sulfat	100 bis 120 g
Eisen(II)-sulfat	100 bis 125 g
Wasser	1000 ml

Nach einer Empfehlung von Buchner ergibt Ansatz [80] auf Kupfer violettbraune und auf Messing gelbbraune Färbungen.

Bei einem Zusatz von 5 bis 30 g Essigsäure je 1000 ml Lösung waren die Tönungen dunkelbraunrot und violett bis rotviolett. Wird die Essigsäure durch Schwefelblume ersetzt, so lassen sich die gleichen Farben, nur dunkler im Ton, erzielen.

Beim Medaillenfärbeverfahren, das in verschiedenen Abänderungen in staatlichen Münzen angewendet wird, löst man nach Angaben von Priwoznik

##### [81]

Kupferoxydchlorid:	17 g
Essigsäure 80 %ig, chem. rein:	110 ml

unter Erwärmen, treibt durch weiteres Erwärmen den Überschuss von Essigsäure bis zur Entstehung von Grünspankriställchen (Gemenge von basischen Kupfer(II)-acetaten) aus, verdünnt mit 4300 ml Wasser, setzt 12,7 g Ammoniumchlorid zu und filtriert.

#### 4.6.1 Arbeitsweisen und Abänderungen der Färbeverfahren nach Versuchen

##### 4.6.1.1 Kupfer(II)-sulfat-Lösung

Bei Ersatz des Kupfer(II)-sulfates durch Kupfer(II)-nitrat werden die Färbungen im Allgemeinen etwas dunkler und mehr rötlichviolett, sie haften aber schlechter, besonders bei Ausdehnung der Behandlungsdauer auf mehr als 5 min.



#### 4.6.1.2 Japanisches Verfahren

Ein Zusatz von Alaun zu einer verdünnten Lösung aus 50 bis 60 g Kupfer(II)-sulfat je 1000 ml Wasser zieht die Färbungen von Kupfer, Zinnbronze und Tombak mehr ins Violettrote, die von Messing ins Gelblichgrüne. Es genügt meist ein Zusatz von 20 g Alaun je 1000 ml Färbelösung. Der Zusatz von basischem Kupfer(II)-acetat zieht die Farbe ins Olivgrüne. Messing wird am intensivsten olivgrün, Bronze am schwächsten. Satter werden die Färbungen jedoch bei gleichzeitigem Zusatz von Alaun und basischem Kupfer(II)-acetat. Steigerung des Zusatzes von basischem Kupfer(II)-acetat auf mehr als 20 g je 1000 ml Wasser zieht zwar die Färbung noch stärker ins Olivgrüne, jedoch lässt die Wirkung bald nach. Man beginnt deshalb am besten mit nicht über 30 g/1000 ml Wasser und gibt von Zeit zu Zeit nach Abfiltrieren des sich bildenden Schlammes 5 bis 10 g basisches Kupfer(II)-acetat zu. Die Beizen sind siedend oder wenigstens nahezu siedend anzuwenden, kalt wirken sie nicht. Leichte Mattierung der zu färbenden Oberfläche liefert sattere und im Allgemeinen grünlichere Färbungen. Die grünliche Tönung der Färbung nimmt bei Kupfer-Zink-Legierungen mit über 37 % Zn zu. Bei CuZn37 und Legierungen mit geringem Zinkgehalt wird die Färbung wieder rötlichbrauner, der Tombak- und Kupferfärbung ähnlicher. Das emailartige Rot auf Kupfer, das angeblich in Japan mit diesem Bad hergestellt wird, war bei Versuchen nicht nachzuahmen; im günstigsten Fall waren die Färbungen rotbraun. Das schönste und reinste Rot wurde auf Walzbronze in einer Lösung aus 62,5 g Kupfer(II)-sulfat, 10,5 g basischem Kupfer(II)-acetat und 25 g Alaun mit einigen Tropfen Essigsäure je 1000 ml erzielt, jedoch waren die Ergebnisse nicht gleichmäßig reproduzierbar.

#### 4.6.1.3 Gemische aus Kupfer(II)-sulfat und Eisen(II)-sulfatlösung

Zusätze von Eisen(II)-sulfat zur Kupfer(II)-sulfatlösung geben, nachdem sich die Bäder eingearbeitet haben, grünlichere bis hellgrüne Färbungen. Ein Bad, das 125 g Kupfer(II)-sulfat, 100 g Eisen(II)-sulfat und 12,5 g Essigsäure (80 %ig) je 1000 ml Wasser

enthält, führt auf Messing zu einer schönen kastanienbraunen Färbung. Diese Lösungen sind bei Siedetemperatur anzuwenden.

#### 4.6.1.4 Medaillenfärbeverfahren

Die Teile werden unter Bewegung in die siedende Lösung getaucht, bis die gewünschte Färbung erreicht ist. Um eine dunklere Färbung zu erhalten, werden die Teile nach dem Trocknen noch auf einer Stahlblechplatte erhitzt.

Das Verfahren liefert auf Kupfer, Tombak und Zinnbronze hellere Braunfärbungen, ist aber für hochzinkhaltiges Messing wenig geeignet.

#### 4.6.2 Störungen und Fehler

Im Folgenden werden für die vorstehend besprochenen Färbeverfahren einige Störungs- und Fehlerursachen angegeben.

##### 4.6.2.1 Kupfer(II)-sulfatlösung

Die Gegenstände kommen meist mit basischen Kupfersalzen graugrün beschlagen aus der Lösung. Dieser Beschlag verschwindet beim Lackieren oder durch Abreiben mit Wachs bzw. Vaseline. Die Färbung ist bei diesem Verfahren besonders empfindlich gegen Fett- und Oxidspuren sowie gegen Nachwirkungen der zur Reinigung bei der Vorbehandlung verwendeten Laugen und Beizen. Erschöpfte Bäder können durch Eindampfen wieder brauchbar gemacht werden. Frisch angesetzte Lösungen enthalten meist freie Säure und müssen sich erst einarbeiten. Dies kann durch Zusatz von etwas Kupfercarbonat beschleunigt werden.

##### 4.6.2.2 Japanisches Verfahren

Bei diesem Verfahren ist besonders die durch Zersetzung der Kupfer(II)-acetats entstehende Schlammbildung störend, die Verpuffen und Verspritzen beim Sieden der Lösung verursacht. Das Bad muss sich erst einarbeiten. Anfangs gibt es daher etwas magere Färbungen.

##### 4.6.2.3 Gemische von Kupfer(II)-sulfat

Auch dieses Bad muss sich einarbeiten. Neue Bäder geben anfangs meist keine Färbungen.

#### 4.6.2.4 Medaillenfärbeverfahren

Das Ansetzen der Lösungen ist umständlich, sie sind auch nicht lange haltbar. Ist die verwendete Essigsäure nicht rein oder sind Säuredämpfe im Raum, dann gelingen die Färbungen nicht.

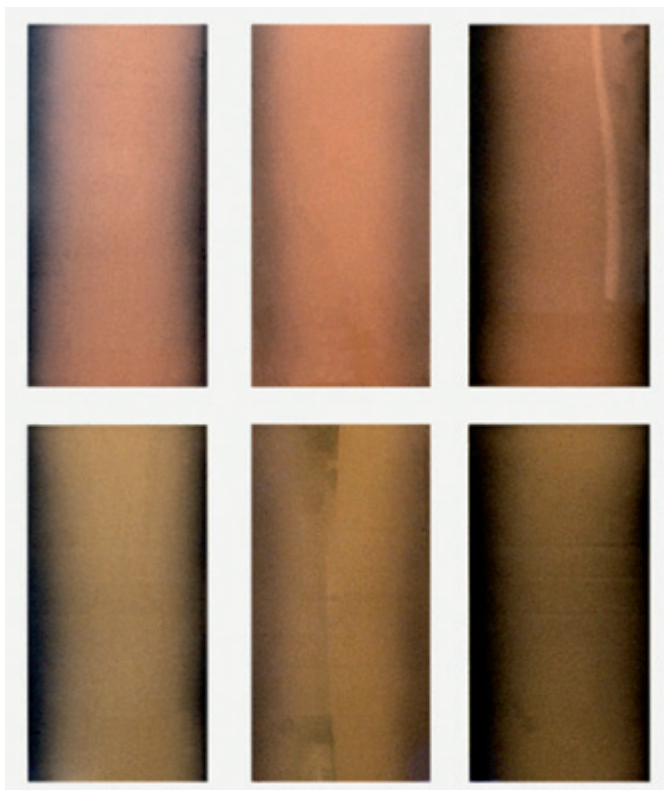
#### 4.6.3 Haltbarkeit der Färbungen und Wirtschaftlichkeit der Färbeverfahren

Die mit der Lösung [81] erzeugten Färbungen dunkeln leicht und rasch nach. Das Verfahren ist nicht zu empfehlen. Die nach den anderen Verfahren erzeugten Färbungen sind besser haltbar. Alle diese Verfahren sind jedoch nicht so wirtschaftlich durchzuführen wie die in den Abschnitten 4.1 bis 4.3 besprochenen.

#### 4.7 Färben mit Färbelacken

In Abschnitt 1.4.2 werden die nachbehandelnden Lackierungen besprochen. Diese haben bevorzugt die Aufgabe, den Färbungen möglichst dauerhaften Schutz zu gewähren, in einigen Fällen beeinflussen sie aber auch die Eigenfärbung von Kupfer und Kupfer-Zink-Legierungen (Messingen).

Durch die bekannten Effekte, die mit Lacken erzielbar sind, und stark beeinflusst durch die erwähnten Umweltschutzmaßnahmen, hat die Lackindustrie Färbelacke entwickelt, mit denen z.B. Braun- und Rotfärbungen möglich sind und die man auch anwendet, um künstliche Grünpatinierungen herbeizuführen. Inzwischen wurde diese Technik des Färbens mit Lacken so weit entwickelt, dass echte und durch Färbelacke erzielte Färbungen oft kaum zu unterscheiden sind (Bilder 15 und 16). Kombinationen von Lackfärbungen mit echten chemischen Färbungen sind möglich, z.B. Lackpatina auf chemischer Braun- oder Schwarzfärbung.



**Bild 15 (DKI 4234)** Braunfärbbeeefekte, erzeugt durch Färbelacke. Obere Reihe Cu-DHP, untere Reihe CuZn37.



**Bild 16 (DKI 4249)** Färbelackierte Teile aus Messingblech CuZn37.

## 5. Lüstersude für Kupfer und Kupferlegierungen

Die sogenannten „Anlauffarben“ entstehen durch Interferenz des Lichts bei dessen Durchgang durch dünne Schichten, wie sie sich z.B. durch Oxidation in Luft bilden. Besonders Schnell treten sie beim Erhitzen auf.

Die Färbung ist in ihrer Tönung abhängig von der Dicke der gebildeten Interferenzschicht.

Den Lüsterfarben liegt die gleiche Erscheinung zugrunde, doch werden diese Anlauffarben in einem chemischen Bad erzeugt. Daher können in ein und demselben Bad in Abhängigkeit von der Entwicklungsdauer verschieden dicke Schichten und damit auch verschiedene Färbungen erzeugt werden (Bild 17).

### 5.1 Lüstersud oder Blausud

Aus diesem Sud, der aus Blei(II)-acetat und Natriumthiosulfat angesetzt wird, scheidet sich Blei(II)-sulfid in Schichten mit zunehmender Dicke in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer ab. In der Praxis haben sich folgende Rahmzusammensetzungen bewährt.

	[82]	[83]	[84]
Blei(II)-acetat:	15 g	18 g	38 g
Natriumthiosulfat:	50 g	65 g	124 g
Wasser:	1000 ml	1000 ml	1000 ml

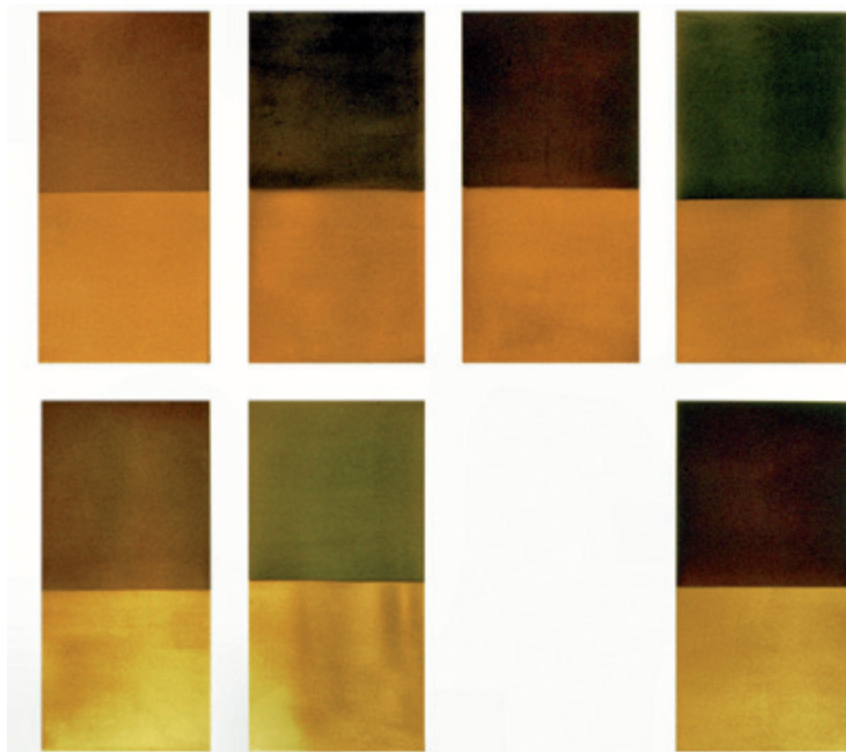
Das Verfahren hat den großen Nachteil, dass die Lösungen bis nahe an ihren Siedepunkt erwärmt werden müssen. Diese relativ hohen Betriebstemperaturen sind aber notwendig, um die verschiedenen Lüsterfarben erzielen zu können, andererseits ist es schwierig, bei diesen hohen Temperaturen einen gewünschten Farbton zu erreichen und noch viel problematischer, ihn zu beherrschen. Wirklich sicher können neben den grauen Endtönungen der Farbenfolge nur die blauen Färbungen festgehalten werden, weshalb die Lösung auch Blausud genannt wird. Bei der erforderlichen Siedetemperatur zerfällt sich die Lösung sehr bald. Auch ist nachteilig, dass bei hohen Badtemperaturen die Blei(II)-sulfidschicht grobkörnig und wenig dicht ausfällt. Daher lässt sich durch dieses Verfahren auch kein nennenswerter Korrosionsschutz für den Basiswerkstoff erreichen.

Alle diese Nachteile können durch systematische Baduntersuchungen von G. Gross beseitigt werden. Dabei zeigte sich zunächst, dass bei Steigerung des Natriumthiosulfatgehaltes bei gleichzeitiger Senkung des Blei(II)-acetatanteiles die Färbegeschwindigkeit verbessert werden kann. Unter Färbegeschwindigkeit ist hier die Zeit in Sekunden zu verstehen, die zur Erreichung des dunkelblauen Farbtons auf CuZn37 bei 80°C Badtemperatur erforderlich ist. Sie beträgt – auch nach Feststellungen von Beutel – bei dem Lüstersud bisheriger Zusammensetzung 50 s. In den durchgeführten Versuchsreihen wurde in frisch bereiteten Lösungen mit

[85]	
Natriumthiosulfat:	240 g
Blei(II)-acetat:	15 g
Wasser, dest.:	1000 ml
Betriebstemperatur:	80°C

eine Färbezeit von nur 29 s ermittelt.

Eine weitere Verbesserung der Färbegeschwindigkeit konnte durch Alterung der Lösung erreicht werden. Umfangreiche Versuche ließen erkennen, dass der Alterungsvorgang bereits nach 4 h abgeschlossen ist. Die Änderung der Gehalte an Natriumthiosulfat und Blei(II)-acetat in Verbindung mit der vierstündigen Alterung der vorher auf 80°C erwärmten Lösung brachte eine weitere Abkürzung der Färbezeit auf 27 s. Allerdings muss dabei der Anteil an Blei(II)-acetat auf 25 g/1000 ml Lösung bemessen werden. Wird der Natriumthiosulfatanteil gegenüber dem Blei(II)-acetat zu klein gewählt, dann ist der blaue Farbton nicht zu erreichen. In solchen Bädern stellt sich anstatt der üblichen dunklen Blei(II)-sulfidabscheidung eine milchige Trübung der Lösung ein. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es sich bei der Trübung um weißes Bleithiosulfat handelt, das durch Blei(II)-acetat aus der Natriumthiosulfatlösung



**Bild 17 (DKI 4232)** Lüstersudfärbungen auf Cu-DHP (obere Reihe) und Messing CuZn37 (untere Reihe). Die unterschiedlichen Farbtönungen werden in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer erhalten (1. Reihe von links 30 s; 2. Reihe 1 min; 3. Reihe 2 min; 4. Reihe 4 min). Bei Messing erfolgt zwischen den Behandlungszeiten 1 min und 4 min kein sichtbarer Farbumschlag.

gefällt und im Überschuss von Natriumthiosulfat zum größten Teil wieder gelöst wird.

Diese Beobachtungen sind für die Praxis sehr bedeutend, weil die Erhöhung der Färbegeschwindigkeit eine Senkung der Betriebstemperatur gestattet. Dies bringt als weiteren Vorteil die Erreichung und Beherrschung reinerer Färbtönungen. Es gelingt ohne Schwierigkeiten, bei 50°C und darunter auf CuZn37 kräftige und leuchtende Nuancen von

goldgelb	hellblau
kupferfarben	chromfarben
violett	nickelfarben
dunkelblau	rotgrau

zu erzeugen. Die Senkung der Betriebstemperatur von 80°C bis 95°C auf nur 50°C bringt auch im praktischen Betrieb erhebliche Vorteile. Die Lösungen zersetzen sich nicht so schnell, ergeben daher eine bessere Ausbeute und erlauben, mehr Gegenstände pro Volumeneinheit zu färben. Bei tieferen Temperaturen vermindert sich außerdem die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungswassers und demzufolge die Belästigung des Färbers durch die sauer riechenden Dämpfe. Daneben wird ein gewisser Gleichgewichtszustand in der Färbelösung begünstigt. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen gelang es G. Gross, die Färbegeschwindigkeit durch eine geringe Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration (pH-Wert) noch weiter zu verbessern. Durch Zusatz von Essigsäure, Weinsäure und deren Salzen, vornehmlich jedoch durch Weinstein, war es möglich, auf CuZn37 in 4 h gealterten Bädern mit 80°C Ausgangstemperatur den dunkelblauen Farbton statt bisher in 50 s bereits in 5 s zu erreichen.

Die von der bekannten Vorschrift abweichenden Badzusammensetzung in Verbindung mit einem Zusatz von Weinstein gestattet eine weitere Senkung der Betriebstemperatur von 50°C auf Raumtemperatur. Damit sind alle Nachteile der bisherigen Verfahrensvarianten überwunden.

#### [86]

Natriumthiosulfat:	240 g
Blei(II)-acetat:	25 g
Weinstein:	30 g
Wasser:	1000 ml

Mit dem Ansatz [86] lässt sich mit Leichtigkeit auf Messing jeder Farbton der vorstehenden Farbenskala erreichen. Kupfer und Kupferlegierungen, ferner auch Nickel-, Silber-, Gold- und Platinüberzüge, können damit bei bisher nicht anwendbaren niedrigen Temperaturen in verschiedenen Farbtönungen gefärbt werden. Nach früherer Auffassung dienten diese Lüstersulfärbungen ausschließlich dekorativen Zwecken und nicht einem gewissen Schutz der gefärbten Oberfläche. Diese Auffassung ist keinesfalls richtig und bedarf einer Ergänzung. Bei niedrigen Betriebstemperaturen fällt das Blei(II)-sulfid feinkörnig und damit der Überzug dichter aus. Er verankert sich inniger mit dem Basiswerkstoff, haftet daher besser und es lassen sich auch dickere Schichten erzielen.

Auf diese Weise blau gefärbte Kupferbleche hatten einen einwandfreien Überzug mit einer Filmdicke von 1,5 µm. Kupferbleche, die während des Schwenkens in der Lösung die ganze Farbenpalette durchliefen und die den blauen Farbton zum zweiten Mal erreichten, hatten sogar eine Filmdicke von 2 µm.

Parallelversuche, die mit Blechen aus CuZn37 unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, ergaben Filmdicken von 2 µm und, wenn die Färbung bis zur Wiederholung des blauen Tons fortgesetzt wurde, sogar von 3,5 µm. Diese Filmdicken sind bei der elektrochemischen Metallfärbung gebräuchlich.

Die Färbegeschwindigkeit lässt sich bei Änderung des Mengenverhältnisses von Natriumthiosulfat und Blei(II)-acetat von 50 bis 27 s und bei Alterung dieser Lösungen durch Zusatz von Weinstein von 27 auf 5 s verbessern. Die Zunahme der Färbegeschwindigkeit gestattet eine Senkung der Betriebstemperatur von 80 bis 95°C auf Raumtemperatur.

Alle Missstände der bisherigen Varianten, die von der Praxis oftmals als störend empfunden wurden, können somit als beseitigt gelten.

Durch die Senkung der Betriebstemperatur wird ein feinkörniger Überzug mit guter Haftfestigkeit und bisher nicht gekannter Schichtdicke erreicht.

#### 5.1.1 Störungen und Fehler

Die zu färbende Oberfläche muss gut entfettet und dekapiert sein, weil selbst auf der Oberfläche vorhandene Oxid- oder ähnliche Schichten nicht nur eine Färbung verhindern, sondern auch den von der Dicke der Schicht abhängigen Farbton beeinflussen. Badbehälter und Badvolumen müssen genügend groß sein, damit die Teile auch gut bewegt werden können.

#### 5.1.2 Haltbarkeit der Färbung und Wirtschaftlichkeit des Färbverfahrens

Die Haltbarkeit der Färbung ist ziemlich gut, besonders die der Blaufärbungen. Durch Reiben verändert sich der Farbton nur wenig. Der Sud ist nicht teuer und, in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, auch einige Zeit haltbar. Das Verfahren ist insgesamt gesehen preiswert.

## 6. Das Electrocolor-Verfahren

Dieses Verfahren ist für Kupfer und Messing anwendbar und liefert Färbungen in violett, blau, grün, gelb, orange und rot. Die Färbung wird durch Elektrolyse erhalten.

[87]

Kupfer(II)-sulfat:	96 g
Milchsäure:	125 bis 150 ml
Natriumhydroxid:	96 bis 108 g
Wasser:	1000 ml

### Arbeitsweise

Die zu färbende Ware wird, mit dem negativen Pol der Stromquelle (Gleichstrom) verbunden, als Kathode eingehängt. Als Anode dient Kupfer. Man arbeitet bei 22 bis 25°C mit 0,15 A/dm<sup>2</sup> Stromdichte. Dabei beträgt die Badspannung etwa 0,25 V. Die Färbungen beruhen auf der Abscheidung von Kupfer(I)-oxid (Cu<sub>2</sub>O) und sind von der Zusammensetzung der Lösung der Betriebstemperatur, der Stromdichte

und der Behandlungsdauer abhängig. Daher ist es nicht ganz leicht, stets mit Sicherheit einen bestimmten Farbton zu erzielen, was als Hauptnachteil dieses Verfahrens angesehen werden muss.

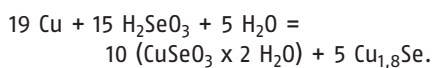
## 7. Interferenzfärbeverfahren der INCRA

Auf Kupfer und allen Kupferwerkstoffen können zahlreiche attraktive Färbungen durch Anwendung eines einfachen Tauchverfahrens erhalten werden.

Es wird selenige Säure bei Raumtemperatur angewendet. Zu überwachen sind lediglich der pH-Wert und die Lösungskonzentration.

Da, abgesehen von einigen wenigen Ausnahmen, diese Färbungen an der Atmosphäre wenig Beständigkeit aufweisen, werden sie farblos überlackiert.

Die Färbungsreaktion verläuft wie folgt:

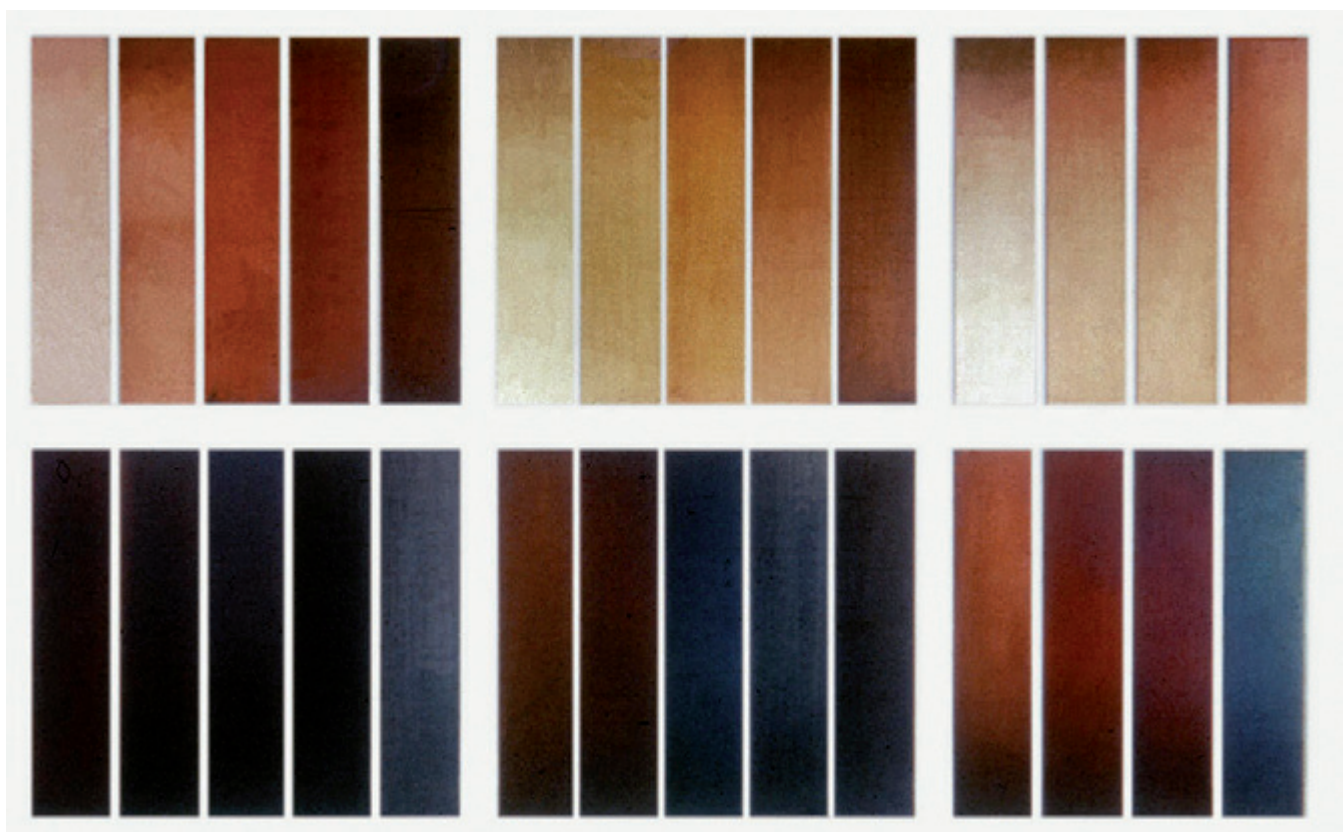


Untersuchungen mit Röntgenstrahlen und Elektronenstrahlbeugung an den farbigen Filmen haben gezeigt, dass sie aus  $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$  und  $\text{CuSeO}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O}$  bestehen, wobei die farbgebende Komponente  $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$  ist.

Nach elektrochemischen Messungen bewegt sich die Dicke der Farbfilme in einem Bereich zwischen  $100$  und  $700 \cdot 10^{-8}$  cm. Diese Werte zeigen, dass die Farbtonungen durch Interferenzwirkungen hervorgerufen werden.

Für dieses Verfahren ist es kennzeichnend, dass vergleichbare Farben durch Schichten aus  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  entstehen. Bei Selenid- und Oxidschichten ist die Filmdicke für ähnliche Farben gleich.

Bild 18 zeigt Farbbeispiele, die aus einer Lösung mit 0,05 ml seleniger Säure bei pH 3 erhalten wurden.



**Bild 18 (DKI 4233)** Verschiedene Färbungen auf Cu-DHP (links) sowie Messing CuZn30 (Mitte) und CuZn40 (rechts), erzeugt durch Anwendung des Interferenzfärbeverfahrens der INCRA.

## 8. Arbeitsschutz und Umweltfragen

In einigen Ansätzen werden z.B. Säuren, Alkalien, Zyan-, Arsen-, Quecksilberverbindungen usw. verwendet. Beim Arbeiten mit diesen Stoffen sind Schutzmaßnahmen zu beachten. Bei vernünftiger Handhabung entstehen durch diese Stoffe jedoch keine Gefahren.

Beim Hantieren mit 30- und mehrprozentigen **Wasserstoffperoxid-Lösungen** sind Schutzhandschuhe und Schutzbrille zu tragen.  $H_2O_2$  in diesen Konzentrationen wirkt schädigend auf die Haut und besonders die Hornhaut des Auges. Auch ist das Einatmen von  $H_2O_2$ -Dämpfen zu vermeiden. Am Arbeitsplatz darf der MAK-Wert von  $0,5 \text{ ppm} = 0,71 \text{ mg/m}^3$  nicht überschritten werden.

**Alkalichlorate** ( $KClO_3$  oder  $NaClO_3$ ) sind in reiner Form weder selbst ersetzlich noch brennbar. Trotzdem sind sie nur in geschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Trocken dürfen sie nicht mit Ammoniumsalzen vermischt werden, damit sich kein selbstentzündliches Ammoniumchlorat bilden kann. Die Chlorate sind giftig. Deshalb ist es zu vermeiden, Chloratstäube einzuatmen. Organische Stoffe wie Textilien oder Holzwolle dürfen auch nicht mit Chloratlösungen durchtränkt werden, weil nach dem Trocknen bereits intensive Sonneneinstrahlung zur Selbstentzündung führen kann.

Allgemein bekannt ist die Giftigkeit der **Arsen-Verbindungen**, wie z.B. Arsenik ( $As_2O_3$ ) das krebserregend ist. Auf der Haut wirken sie gewebschädigend und in Wunden können sie zu langdauernden Entzündungen und Eiterungen führen. Das Einatmen von Stäuben ist zu vermeiden. Arsenverbindungen in saurer Lösung ergeben beim Zusammentreffen von unedlen Metallen (Zink, Eisen, Aluminium usw.) Arsenwasserstoff.

Auch **Quecksilber-Verbindungen**, wie z.B.  $HgCl_2$ , sind giftig und dürfen nicht mit der Haut in Berührung kommen.

**Hochprozentige Ammoniak-Lösungen** wirken auf Haut, Augen und Schleimhäute stark ätzend (spülen mit fließendem Wasser!). Die Erträglichkeitsgrenze, d.h. diejenige Konzentration,

die bei achtstündiger täglicher Arbeit noch keine Schäden verursacht (MAK-Wert), liegt bei  $20 \text{ ppm} = 14 \text{ mg/m}^3$  und wird beim chemischen Färben bei weitem nicht erreicht. Trotzdem ist das Einatmen von  $NH_3$  zu vermeiden.

Besonders vorsichtig ist mit konzentrierter **Salpetersäure** umzugehen. Sie wirkt auf der Haut stark ätzend. Die Haut erhält eine gelbe Färbung (Xantoproteine), die erst nach längerer Zeit von selbst verschwindet. Das Einatmen der braunen, nitrosen Gase, einem Gemisch verschiedener Stickoxide (vor allem  $NO_2$  bzw.  $N_2O_4$ ), ist sehr gefährlich und unbedingt zu vermeiden. Der MAK-Wert für Stickstoffdioxid beträgt  $0,5 \text{ ppm} = 0,95 \text{ mg/m}^3$ . Verschüttete Säure ist mit viel Wasser wegzuspülen und die Haut mit verdünnter Soda- oder Natriumcarbonatlösung nachzuwaschen. Beim Arbeiten mit Salpetersäure ist zum Schutz der Kleidung das Tragen einer säurebeständigen Schürze zu empfehlen. Zum Schutz der Augen gegen Säurespritzer muss eine Schutzbrille getragen werden, die nicht aus Zelluloid bestehen darf.

Ähnliche Vorsichtsmaßnahmen gelten auch für das Arbeiten mit konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure.

Eine 30- bis 37 %ige **Salzsäure** gibt bereits bei Raumtemperatur Chlorwasserstoff ab und raucht deshalb in feuchter Luft unter Bildung von stechend riechenden Salzsäurenebeln, die die Atmungsorgane und Schleimhäute angreifen (MAK-Wert  $2 \text{ ppm} = 3 \text{ mg/m}^3$ ).

Beim Verdünnen von konzentrierter **Schwefelsäure** ist darauf zu achten, dass wegen Verspritzungsgefahr niemals Wasser in die Säure, sondern stets die Säure vorsichtig in das Wasser gegeben wird!

**Chromsäure** selbst als auch ihre Salze sind giftig. Auf Wunden oder feuchten Geweben wirkt sie stark ätzend. Auch der Staub darf nicht eingeatmet werden. Sie ist ein starkes Oxydationsmittel, das z.B. mit Alkohol und anderen organischen Stoffen explosionsartig reagieren kann (Vorsicht!).

**Schwefelwasserstoff** ist ein unangenehm riechendes, giftiges Gas, das sich durch Zugabe von Säuren zu Sulfiden, wie z.B. Natrium- oder Kaliumsulfid (Schwefelleber), bildet. Der MAK-Wert beträgt  $5 \text{ ppm} = 7,1 \text{ mg/m}^3$ . Bei Befolgung der angegebenen Arbeitsanleitungen mit Alkalisulfiden kann sich  $H_2S$  nicht entwickeln.

**Cyanverbindungen**, z.B. Kalium- und Natriumcyanid, sind sehr giftig. Einwirkungen von Säuren bilden die gasförmige, sehr giftige nach bitteren Mandeln riechende Blausäure (MAK-Wert  $1,9 \text{ ppm} = 2,1 \text{ mg/m}^3$ ). Cyanide dürfen nicht in den Mund gelangen und auch nicht auf offene Haut einwirken (Schutzhandschuhe tragen! Hände reinigen, bevor Speisen berührt werden!).

Beim Umgang mit **Fluoriden**, wie z.B. Ammoniumfluorid, sind die gleichen Vorsichtsmaßnahmen geboten wie beim Umgang mit Fluorwasserstoff oder Flusssäure. Fluorionen schädigen, wenn sie auf die Haut gelangen, das Gewebe. Fluorwasserstoff, der sich durch Einwirkung von Säuren auf Fluoride bilden kann, wirkt ätzend, besonders auf die Bindehaut der Augen und die Schleimhäute der Luftwege (MAK-Wert der Flusssäure  $1 \text{ ppm} = 0,83 \text{ mg/m}^3$ ).

**Alkalihydroxide** – Ätznatron ( $NaOH$ ) und Ätzkali ( $KOH$ ) – dürfen nicht mit der bloßen Hand angefasst werden. Die festen Stoffe und ihre Lösungen wirken ätzend auf die Haut durch langsame Zersetzung (Mazeration). Beim Ansetzen von Lösungen muss man sich überzeugen, dass die verwendeten Gefäße irrtümlicherweise nicht noch Säurereste enthalten. Gegen Spritzer sind die Augen sehr empfindlich (Schutzbrille tragen! Lösungen nie mit dem Mund pipettieren; Verätzung von Rachen, Speiseröhre und Magen). Bei Beachtung der oben genannten Vorsichtsmaßnahmen sind Schädigungen ausgeschlossen.

**Giftstoffe enthaltende Abwässer** dürfen ohne Behandlung nicht einfach in den Abfluss geschüttet werden.

**Laugen** müssen mit Säuren (z.B. Salzsäure), Säuren mit Laugen (z.B. Kalilauge) neutralisiert werden (auf einen pH-Wert von 6,5 bis 9,5).

Cyanide in Abwässern werden durch Einleiten von Chlor unter Zusatz von Alkali oder durch Umsetzung mit Alkali und Eisensalzen vernichtet.

Alle Lösungen werden mit viel Wasser stark verdünnt. Erst die so vorbehandelten Lösungen können unter kräftigem Nachspülen ins Abwasser gegeben werden. Die Schrift „Hinweise für das Einleiten von Abwasser aus gewerblichen und industriellen Betrieben in eine öffentliche Abwasseranlage“ (Herausgeber; Abwassertechnische Vereinigung, Bonn) enthält u.a. Tabellen mit zulässigen Grenzwerten der Stoffe in Abwässern.

In Zweifelsfällen und bei allen hier nicht erwähnten Stoffen sind die zuständigen Kommunal- bzw. Entwässerungsbehörden zu befragen.



## 9. Verzeichnis der verwendeten Chemikalien

Ätzkali → Kaliumhydroxid	Fluorborsäure $\text{HBF}_4$	Magnesiumhydroxid $\text{Mg(OH)}_2$
Ätznatron → Natriumhydroxid	Gerbsäure $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$	Mangan(II)-nitrat $\text{Mn(NO}_3)_2$
Alaun → Kaliumaluminiumsulfat	Glycerin $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	Malachit →
Amidosulfonsäure $\text{H}_3\text{SO}_3\text{N}$	Goldschwefel → Antimon(V)-sulfid	Kupfer(II)-carbonate, basische
Ammoniak $\text{NH}_3$	Grünspan = Gemenge basischer	Milchsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$
(wässrige Lösung $\text{NH}_4\text{OH}$ )	Kupferacetate	
Ammoniumacetat $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$	Harnstoff $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Natriumbicarbonat $\text{NaHCO}_3$
Ammoniumborat $(\text{NH}_4)_2\text{B}_5\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Kaliumaluminiumsulfat	Natriumcarbonat $\text{Na}_2\text{CO}_3$
Ammoniumbutyrat $\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2$	$\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Natriumchlorat $\text{NaClO}_3$
Ammoniumcarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Kaliumbitartrat $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$	Natriumchlorid $\text{NaCl}$
Ammoniumchlorid $\text{NH}_4\text{Cl}$	Kaliumbromid $\text{KBr}$	Natriumcyanid $\text{NaCN}$
Ammoniumfluorid $\text{NH}_4\text{F}$	Kaliumcarbonat $\text{K}_2\text{CO}_3$	Natriumdichromat $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Ammoniumlacetat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Kaliumchlorat $\text{KClO}_3$	Natriumfluorid $\text{NaF}$
Ammoniummolybdat	Kaliumchlorid $\text{KCl}$	Natriumgluconat $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Kaliumchromat $\text{K}_2\text{CrO}_4$	Natriumhydroxid $\text{NaOH}$
Ammoniumnitrat $\text{NH}_4\text{NO}_3$	Kaliumcyanid $\text{KCN}$	Natriummetasilicat $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Ammoniumnitrit $\text{NH}_4\text{NO}_2$	Kaliumdichromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Natriumnitrat $\text{NaNO}_3$
Ammoniumoxalat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Kaliumhydroxid $\text{KOH}$	Natriumnitrit $\text{NaNO}_2$
Ammoniumpersulfat $\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$	Kalium-Natrium-Tartrat $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Natriumoxalat $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Ammoniumrhodanid $\text{NH}_4\text{SCN}$	Kaliumnitrit $\text{KNO}_2$	Natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4$
Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Kaliumoxalat $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$	Natriumthioantimoniat
Ammoniumsulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Kaliumpermanganat $\text{KMnO}_4$	$\text{Na}_3[\text{SbS}_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Ammoniumtartrat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Kaliumpersulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Antimon(V)-sulfid $\text{Sb}_2\text{S}_5$	Kaliumsulfid $\text{K}_2\text{S}$	Natronlauge $\text{NaOH}$ (wässrige Lösung)
Arsenige Säure $\text{H}_3\text{AsO}_3$	Kalziumcarbonat → Calciumcarbonat	Nickelammoniumsulfat $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$
Arsenik → Arsen(III)-oxid	Kleesalz → Natriumoxalat	Nickel(II)-sulfat $\text{NiSO}_4$
Arsen(III)-oxid (Arsenik) $\text{As}_2\text{O}_3$	Kobalt(II)-nitrat $\text{Co(NO}_3)_2$	
Arsen(III)-sulfid (Auripigment) $\text{As}_2\text{S}_3$	Kobalt(II)-sulfat $\text{CoSO}_4$	Oxalsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$
Arsenwasserstoff $\text{AsH}_3$	Kochsalz → Natriumchlorid	
Atakamit → Kupferchlorid, basisches	Kupfer(II)-acetat $\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4$	Palladium(II)-chlorid $\text{PdCl}_2$
Auripigment → Arsen(III)-sulfid	Kupferacetat, basisches	Perchloräthylen („Per“) $\text{C}_2\text{Cl}_4$
	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Phosphorsäure $\text{H}_3\text{PO}_4$
basisches Kupferacetat →	Kupfer(II)-carbonate, basische	Propionsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
Kupferacetat, basisches	Malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	Polyglykoläthersulfat $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_5$
basisches Kupfer(II)-carbonat →	Kupferlasur, Bergblau	Pottasche → Kaliumcarbonat
Kupfer(II)-carbonat, basisches	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	
Bergblau (Kupferlasur) →	Kupfer(I)-chlorid $\text{CuCl}$	Quecksilber(II)-chlorid $\text{HgCl}_2$
Kupfer(II)-carbonat, basisches	Kupfer(II)-chlorid $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Blei(II)-acetat $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Pb}$	Kupfer(II)-chlorid, basisches	Salpetersäure $\text{HNO}_3$
	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$	salpetrige Säure $\text{HNO}_2$
Calciumcarbonat (kohlenaurer Kalk)	Kupfer(II)-hydroxid $\text{Cu(OH)}_2$	Salzsäure $\text{HCl}$
$\text{CaCO}_3$ → Dolomit	Kupferlasur → Kupfer(II)-carbonat,	Schlippe'sches Salz →
Carborundum → Siliciumcarbid	basisches	Natriumthioantimoniat
Chromsäure → Chromtrioxid	Kupfer(II)-nitrat $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Schwefelblüte → feines, gelbes
Chromtrioxid (Chrom(VI)-oxid) $\text{CrO}_3$	Kupfer(II)-nitrat, basisches	Schwefelpulver
Citronensäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$\text{CuNO}_3(\text{OH}) \cdot \text{Cu(OH)}_2$	Schwefelleber, hepar sulfuris (durch
	Kupfer(I)-oxid $\text{Cu}_2\text{O}$	Zusammenschmelzen von Pottasche
Diammoniumphosphat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Kupfer(II)-oxid $\text{CuO}$	und Schwefel gewonnen)
Dodecylpyridiniumchlorid $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N-Cl}$	Kupferoxychlorid → Kupfer(II)-chlorid,	Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4$
Dolomit → Calciumcarbonat	basisches	Seesalz = Salz aus eingedampftem
	Kupfer(I)-selenid $\text{Cu}_2\text{Se}$	Meersalz
Eisen(III)-chlorid $\text{FeCl}_3$	Kupfer(II)-selenit $\text{CuSeO}_3$	Seignettesalz →
Eisen(III)-oxid $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Kupfer(II)-sulfat $\text{CuSO}_4$	Kalium-Natrium-Tartrat
Eisen(II)-sulfat $\text{FeSO}_4$	Kupfer(II)-sulfat, basisches	selenige Säure $\text{H}_2\text{SeO}_3$
Eisessig → Essigsäure	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$	Silbernitrat $\text{AgNO}_3$
Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Kupfer(II)-sulfid $\text{CuS}$	Siliciumcarbid $\text{SiC}$

Tannin → Gerbsäure  
Tetrachloräthylen → Perchloräthylen  
Trichloräthylen („Tri“)  $C_2HCl_3$   
Trinatriumphosphat  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$

Wasserstoffperoxid  $H_2O_2$   
Weinsäure  $C_4H_6O_6$   
Weinstein → Kaliumbitartrat  
Wiener Kalk feinst gemahlener  
Dolomit  
Wismut(III)-nitrat  $Bi(NO_3)_3$

Zinkchlorid  $ZnCl_2$   
Zink(II)-hydroxid  $Zn(OH)_2$   
Zinksulfat  $ZnSO_4$

## 10. Schriftumsnachweis

- 1 Beutel, E.: Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung, 3. Aufl., Wien 1939
- 2 Fishlock, D.: Metal Colouring, 1. Aufl., Teddington 1962
- 3 Buchner, G.: Die Metallfärbung, 6. Aufl., Berlin 1920
- 4 Craig, G.L., und Irion, C.E.: Rapid electrolytic patina on copper; *Metals and Alloys* 6 (1935) 2, 35-37
- 5 Kosting, P.R.: A note on copper patina; *ASTM-Bulletin* (1937) 8, 18
- 6 Krause, H.: Metallfärbung, 3. Aufl., München 1951
- 7 Labanukrom, T.: Zur Chemie kristalliner Aggregationsformen – Untersuchungen an basischen Kupferverbindungen; *Kolloidchemische Beihefte* 29 (1929) 80
- 8 Vernon, W.H.L. und Whitby, L.: The open-air corrosion of copper, part 1, a chemical study; *Journal of the Institute of Metals* (1929) 181-194, Diskussion 195-202
- 9 Vernon, W.H.L. und Whitby, L.: The open-air corrosion of copper, part 2, the mineralogical relationship of corrosion products; *Journal of the Institute of Metals* (1930) 389-396, Diskussion 397-408
- 10 Vernon, W.H.L.: Notes on the green patina on copper; *Journal of the Institute of Metals* (1933) 93-100
- 11 Benninghoff, H.: Patinising zinc; *Electroplating* 1 (1948) 14, 782-783
- 12 Krause, H.: Chemische Färbung (Patinierung) der Metalle; *Metaloberfläche* (1951) B1-B22
- 13 Deutsches Kupferinstitut: Kupfer-Zink-Legierungen (Messing und Sondermessing) Berlin 1966
- 14 Becker, W.: Metallfärbung; *Metallwarenindustrie und Galvanotechnik* (1953) 7/8, 260-261
- 15 Schering AG: Taschenbuch der Metall-Oberflächenveredlung, 4. Aufl., 270-275, Berlin 1961
- 16 Copper and Brass Research Association: Copper, brass, bronze – maintenance, finishes, coloring; 2. Aufl., New York 1953
- 17 Freeman, J.R., and Kirby, P.H.: The rapid development of patina on copper; *Metals and Alloys* 3 (1932) 9, 190-195
- 18 Benninghoff, H.: Das Patinieren des Kupfers und seiner Legierungen; *Archiv für Metallveredlung* 3 (1956) 7, 45-46
- 19 Plate: Das Patinieren des Kupfers und seiner Legierungen; *Deutsche Graveur- und Stempelzeitung* 81 (1956) 3, 35-36
- 20 Benninghoff, H.: Das Patinieren des Kupfers und seiner Legierungen; *Galvano-Referate* 7 (1960) 12, 43
- 21 Hilpke, H.: Die Edelpatina oder kalte Patina; *Formenbau und Fertigungstechnik* 85 (1960) 9, 204
- 22 Gross, G.: Untersuchungen über Graufärbungen von Kupferlegierungen durch Arsenikbeize; *Oberflächentechnik* (1933) Nr. 23
- 23 Krause, H.: Untersuchungen über die Kaliumpermanganat-Kupfersulfat-Beize; *Oberflächentechnik* (1933) Nr. 9
- 24 Taguri, J.M. Janjua, M.B.I., und Cooper, W.C.: Development of superior colored finishes for copper and copper alloys; *Electrodeposition and Surface Treatment* 1 (1972/73) 1, 77-102
- 25 Curti-Jung, T.: Wie ist Messing zu färben?; *Metall-Reinigung und -Vorbehandlung* 9 (1960) 11, 191-192
- 26 Branciaroli, J.P., und Stutzman, P.G.: Schwarzverchromung – Anwendung und Niederschlagscharakteristiken eines neuen Galvanisierungsverfahrens; *Plating* 56 (1969) 1, 37-43
- 27 Solvay Allied Chemical Corporation: Galvanische Abscheidung schwarzer Chromüberzüge; *Laboratoriumsbericht PDCC-1 der Solvayabteilung*, 8 S. (1964)
- 28 Missel, L.: Palladiumsschwarz-Überzüge; *Metal Finishing* 63 (1965) 1, 51
- 29 Seth, R.L., Namboodri, P.N. und Mathur, P.B.: Färben von Kupfer und seinen Legierungen; *Metal Finishing* 63 (1965) 1, 45+50
- 30 LPW-Taschenbuch für Galvanotechnik, 12. Aufl., 620-621, Neuss 1970
- 31 Revere Copper and Brass Incorporated und International Copper Development Association: Evaluation of pilot scale operation to produce a basic copper sulfate patina on copper by accelerated process developed under INCRA project No. 94, New York 1969
- 32 Oguchi, H., Ichihashi, T. und Niya-yama, S.: Chemical coloring of copper roofs by spraying; *Japan Copper Development Association, JCDA Report No. 1*, Tokyo 1966
- 33 Mattson, E. und Holm, R.: Grüne Patina auf Kupferdächern; *Metalen* 20 (1964) 1, 17-25
- 34 Mattson, E. und Holm, R.: Eigenschaften und Anwendungen von vorpatiniertem Kupferblech; *Sheet Metal Industries* 46 (1968) 492, 270-274
- 35 NACE: Eine Einführung in die chemische Reinigung; *Materials Protection* 5 (1966) 1, 8-10
- 36 Reynolds, J.R.: Strahlen mit feinsten Glaskugeln; *Vortragstext der General Steel Industries, Inc., Flex-O-Lite Division*, St. Louis 1968
- 37 Benninghoff, H.: Mechanische, chemische und elektrolytische Oberflächenvorbehandlung von Kupfer und Kupferlegierungen – Eine Literaturübersicht zu jüngsten Fortschritten; *Galvanotechnik* 61 (1970) 12, 1009-1018
- 38 Schleifen und Polieren von Kupfer und seinen Legierungen; *Schweizer Maschinenmarkt* 60 (1960) 30, 46-51
- 39 Copper and copper alloys – Coloured sample; *Japan Copper Development Association*, Tokyo 1971
- 40 Safranek, W.H.: Coloured finishes for copper and copper alloys; *Copper Development Association, Technical Report 121/8*, New York 1968
- 41 Bassi, G.: Elektrolyte zum Polieren von Alphaeisen, Zinnbronze und Berylliumbronze; *Zeitschrift für Metallkunde* 51 (1960) 4, 219-220
- 42 Afendik, K.F. und Kritschmar, S.I.: Viskoser Elektrolyt zum Elektropolieren von Kupfer; *Elektrochimija* 6 (1970) 1, 132-133

43 HY-Brite; FMC Chemicals, New York oder Krisch & Ott, Frankfurt. Ausgewertet wurden die Unterlagen von 1972

44 Gowri, S., Indira, K.S. und Sheno, B.A.: Ätzen von Kupfer und Kupferlegierungen; Metal Finishing 64 (1966) 12, 54-59

45 Charpentier, J. und Sinclair, R.: Beizen von Kupfer und Kupferlegierungen unter Einwirkung von Ultraschallschwingungen; Journal of the Institute of Metals 96 (1968) 1, 1-5

46 Technische Merkblätter und private Mitteilung der Riedel-de Haën AG, Seelze 1972

47 Farbwerke Hoechst AG: Amidosulfonsäure – Die feste anorganische Säure; Techn. Mitt. C 1461, 1965

48 Beizen mit Persulfat; Metalworking and Produktion 104 (1960) vom 24. August 56

49 Straschill, M.: Neuzeitliches Beizen von Metallen, 2. Aufl., 122-137, Saulgau 1972

50 Reidt, M.J.: Die Verwendung von Natriumgluconat in alkalischen Entfettungs- und Entrostungs-bädern für die Galvanotechnik; Galvanotechnik 58 (1967) 3, 176-185

51 ASTM: Recommended practice of preparation of Copper and copper-base alloys for electroplating, Designation B 281-58, 1970 Annual Book of ASTM Standards, Band 7, 281-286

52 Haselbach, M.: Oberflächenverhalten von Kupferbauteilen an der Atmosphäre. „IKZ“ 4/1973

53 Merkblätter der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

54 Hinweise für das Einleiten von Abwasser aus gewerblichen und industriellen Betrieben in eine öffentliche Abwasseranlage. Hrsg. Abwassertechnische Vereinigung, Bonn

55 UVV Allg. Vorschriften §§ 35-47: Schutz gegen gefährliche chemische Stoffe, Teil C, Nr. 28. Carl Heymanns Verlag KG, Köln

56 H. Römpp: Chemie-Lexikon. Franckh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart

### Allgemeine Quellen

Dettner, H.W. und Elze, J.: Handbuch der Galvanotechnik, Band 3, 276-314, München 1969

Fishlock, D.: Metal Colouring, 1. Aufl., Teddington 1962

Krämer, O.P.: Metallfärbungen und Metallüberzüge ohne Stromquelle, 4. Aufl. Saulgau 1964

Wiederholt, W. und Elze, J.: Taschenbuch des Metallschutzes, 1. Aufl., Teil 2, Stuttgart 1960

Hilpke, H.: Werkstattrezepte, 1. Aufl., Stuttgart 1958

Pfanhauser, W.: Galvanotechnik, Band 2, Teil 8, Leipzig 1941

BGIA GESTIS Stoffdatenbank, 2009

Die im Folgenden unter den Abschnitten aufgeführten Nummern bezeichnen die jeweils in Betracht kommenden Veröffentlichungen

Abschnitt 1.1 Nr. 37

Abschnitt 1.1.1 Nr. 38

Abschnitt 1.1.4 Nr. 36

Abschnitt 1.2 Nr. 37

Abschnitt 1.2.1 Nr. 35

Abschnitt 1.2.1.2 Nr. 50

Abschnitt 1.2.1.3 Nr. 50, 51

Abschnitt 1.2.2 Nr. 44, 45, 46, 47, 48, 49

Abschnitt 1.2.2.2 Nr. 43

Abschnitt 1.2.4 Nr. 41, 42

Abschnitt 1.4.2 Nr. 40

Abschnitt 2.1.1 Nr. 1, 39, 52

Abschnitt 2.1.2 Nr. 1, 39, 52

Abschnitt 2.2.1 Nr. 3, 6

Abschnitt 2.2.2 Nr. 1, 3, 6, 11

Abschnitt 2.2.3 Nr. 11, 12

Abschnitt 2.2.4 Nr. 1, 6, 11, 13

Abschnitt 2.2.5 Nr. 1, 11, 13

Abschnitt 2.2.6 Nr. 1, 6, 8, 9, 10

Abschnitt 2.2.7 Nr. 6, 8, 9, 10, 11, 13

Abschnitt 2.2.8 Nr. 6, 13

Abschnitt 2.2.9 Nr. 3

Abschnitt 2.3 Nr. 6, 7, 13

Abschnitt 2.3.1 Nr. 8, 9, 10, 12

Abschnitt 2.3.2 Nr. 6, 8, 9, 10, 12, 13

Abschnitt 2.3.3 Nr. 3, 6, 8, 9, 10, 12, 13

Abschnitt 2.3.4 Nr. 3, 6, 13, 14

Abschnitt 2.4.1 Nr. 1, 3, 6

Abschnitt 2.4.1.2 Nr. 6

Abschnitt 2.4.1.3 Nr. 3, 6, 15

Abschnitt 2.4.1.4 Nr. 3, 6, 8, 9, 10, 16, 17

Abschnitt 2.4.1.5.1 Nr. 17, 18

Abschnitt 2.4.1.5.2 Nr. 6, 13

Abschnitt 2.4.2 Nr. 19

Abschnitt 2.4.2.1 Nr. 1

Abschnitt 2.4.2.2 Nr. 16

Abschnitt 2.4.3 Nr. 8, 9, 10, 18

Abschnitt 2.4.3.2 Nr. 1, 3, 4, 6

Abschnitt 2.4.3.3 Nr. 3, 18, 19

Abschnitt 2.5 Nr. 20, 21

Abschnitt 2.6 Nr. 16, 18

Abschnitt 2.6.2 Nr. 33, 34

Abschnitt 2.6.3 Nr. 32

Abschnitt 2.6.4 Nr. 31

Abschnitt 3.2 Nr. 1, 3, 6,

Abschnitt 3.3 Nr. 3, 6,

Abschnitt 3.4.1 Nr. 15

Abschnitt 3.4.2 Nr. 30

Abschnitt 3.5 Nr. 3, 6, 40; 22

Abschnitt 3.6 Nr. 26, 27, 28, 29

Abschnitt 4.1 Nr. 1, 13, 6

Abschnitt 4.2 Nr. 1, 3, 6, 23

Abschnitt 4.3 Nr. 1, 3, 6

Abschnitt 4.4 Nr. 16

Abschnitt 4.5 Nr. 1

Abschnitt 4.6 Nr. 3

Abschnitt 5.1 Nr. 1, 3, 6

Abschnitt 5.2 Nr. 6

Abschnitt 7 Nr. 24

Abschnitt 8 Nr. 53, 54, 55

Abschnitt 9 Nr. 56

### Quellennachweis der Bilder

Bild 1: Senat der Stadt Bremen, Pressestelle

Bilder 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14, 17: Hanns Benninghoff, Neumünster

Bilder 12, 13: Centre d'Information Cuivre, Paris

Bilder 15, 16: Ruhr-Lackwerke, Neheim-Hüsten

Bild 18: Electrodeposition and Surface Treatment 1 (1972/73) 1



**Auskunfts- und Beratungsstelle  
für die Verwendung von  
Kupfer und Kupferlegierungen**

Am Bonneshof 5  
40474 Düsseldorf  
Telefon: (0211) 4 79 63 00  
Telefax: (0211) 4 79 63 10  
info@kupferinstitut.de

**[www.kupferinstitut.de](http://www.kupferinstitut.de)**

┌

┐

└

┘